

**BORDAS**

É D I T E U R

14 bis et 16, rue Mouton-Duvernet, PARIS (14<sup>e</sup>) - Tél. SUF. 63-61

---

ELEMENTS DE  
PHYSIQUE MODERNE  
THEORIQUE

par G. GUINIER

TOME I

Mécanique ondulatoire

TOME II

Structure de l'atome et du noyau

TOME III

Statistiques quantiques

DANS LA MEME COLLECTION

JEAN BARBOTTE

LE CALCUL TENSORIEL

A. FASANI

ELEMENTS DE PEINTURE MURALE

COLLECTION

« POUR CONNAITRE LA PENSÉE... »

Tous les ouvrages de cette collection sont rédigés par des spécialistes de l'Université. Ils ne constituent pas une tentative de vulgarisation, mais bien une série d'études précises, introduction à la connaissance approfondie des grands maîtres.

ALBERT RANC. — *Marcelin Berthelot.*

FRANÇOIS MEYER. — *Bergson.*

MAURICE WEILER. — *Renan.*

MAURICE WEILER. — *Montaigne.*

LOUIS JUGNET. — *Saint Thomas d'Aquin.*

M. SÉMÉNOFF. — *Bouddha.*

CHARLES LE CŒUR. — *Victor Hugo.*

M. SCHUHL. — *Bacon.*

HENRI LEFEBVRE. — *Marx.*

G. GUY-GRAND. — *Proudhon.*

GEORGES PASCAL. — *Kant.*

ALBERT SPAETH. — *Heine.*

JEAN BOYER. — *Gæthe.*

FERNAND ROSSIGNOL. — *G. Sorel.*

Y. BELAVAL. — *Leibniz*

LITTÉRATURES ET HISTOIRE

LÉONIE VILLARD. — *La poésie américaine.*

EMMANUEL RAIS et J. ROBERT. — *Anthologie de la Poésie russe.*

JACQUES CHESNAIS. — *Histoire des Marionnettes.*

JACQUES GODECHOT. — *Histoire de l'Atlantique.*

JEAN DEMANGEOT. — *Les Etats-Unis.*

ANDRÉ DUCASSE. — *Les Mémoires du XVII<sup>e</sup> siècle.*

GEORGES SIX. — *Les Généraux de la Révolution et de l'Empire.*

MANUELS DE SCIENCES PHYSIQUES

sous la direction de G. GUINIER

ROGER GUIMBAL. — *Physique, classes de 1<sup>re</sup>*

ROGER GUIMBAL. — *Chimie, classes de 1<sup>re</sup>.*

GEORGES GUINIER. — *Sciences Physiques, classe de Philosophie.*

Dans la même collection des GUIDES PRATIQUES

PIERRE SERRYN. — *Histoire, cl. de 1<sup>re</sup> et de Philo. Géographie, cl. de 1<sup>re</sup> et de Philo.*

RENÉ DURET. — *La Philosophie du Baccalauréat.*

HENRI ROUX. — *Les Sciences Naturelles du Baccalauréat.*

*BIBLIOTHÈQUE DE LA SCIENCE MODERNE*

---

ÉLÉMENTS DE  
PHYSIQUE MODERNE  
THÉORIQUE

PAR

GEORGES GUINIER

*PRÉFACE DE*  
LOUIS DE BROGLIE



I

MÉCANIQUE ONDULATOIRE

*BORDAS*

1949

BIBLIOTHEQUE DE LA SCIENCE MODERNE

COLLECTION DIRIGÉE PAR ALBERT MERCIER  
Chargé d'enseignement à l'Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud

ÉLÉMENTS  
DE  
PHYSIQUE MODERNE  
THÉORIQUE

PAR

GEORGES GUINIER

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure  
Professeur au Lycée Janson de Sailly

*PRÉFACE DE*

LOUIS DE BROGLIE

de l'Académie française  
Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences

I

Jan 969 851

INVENTAIRE 1934

**BORDAS**

1949

Tous droits réservés pour tous pays  
COPYRIGHT BORDAS 1949  
Dépôt légal : 2<sup>e</sup> trimestre 1949  
N<sup>o</sup> d'éditeur : 198

## PREFACE

*Les théories de la Physique quantique, et notamment la Mécanique ondulatoire, ont introduit dans la science des idées tout à fait nouvelles que tous les physiciens doivent aujourd'hui connaître. Elles sont ainsi parvenues à prévoir et à interpréter d'une façon remarquable des phénomènes dont auparavant on ne soupçonnait pas l'existence ou dont on méconnaissait la véritable nature : c'est le cas, pour ne citer que deux exemples, de la diffraction des électrons par les cristaux et de la structure du spectre de l'Hélium.*

*Assurément il existait déjà chez nous quelques livres sur ces questions : les uns émanaient d'auteurs français, d'autres étaient dus à d'éminents savants étrangers et avaient été traduits dans notre langue. Mais certains de ces ouvrages étaient consacrés à quelques chapitres particuliers de la Physique quantique et n'en fournissaient pas une vue d'ensemble tandis que d'autres d'un niveau très élevé étaient peu accessibles à des lecteurs non spécialisés au préalable dans l'étude de ces problèmes. Il nous manquait donc en France un ouvrage où les principes de la Physique quantique fussent exposés d'une façon claire et complète tout en restant à la portée d'étudiants encore un peu débutants.*

*C'est cette lacune que Monsieur Georges Guinier a fort opportunément entrepris de combler et le présent volume contient le début d'un exposé d'ensemble de la Mécanique ondulatoire et de ses applications. L'auteur s'est inspiré des méthodes que nous avons nous-même employées dans nos cours ou nos monographies et qui sont, pensons-nous, plus conformes au tour d'esprit et aux habitudes de pensée des physiciens français que certains autres modes d'exposition peut-être plus rigoureux, mais certainement plus abstraits. Présenter les principes de la Mécanique quantique est une tâche difficile parce que ces principes reposent sur des conceptions assez éloignées des idées traditionnelles de la Physique classique et des données usuelles de notre intuition. De cette tâche, M. Guinier s'est acquitté avec beaucoup d'intelligence et d'habileté. Son exposé est clair et précis ; il a fait appel à l'intuition autant qu'on peut le faire en pareille matière sans cesser d'être exact. Evitant d'entrer dans la discussion détaillée de problèmes difficiles qui risquerait de dérouter le lecteur novice, il a su cependant bien dégager toutes les idées essentielles et souligner ce qu'il y a de vraiment neuf et original dans l'apport de la nouvelle*

*Physique. Il s'est montré un guide très sûr pour parcourir des chemins qui sont pleins d'attraits à bien des points de vue, mais où l'on peut aisément s'égarer et qui parfois longent des précipices.*

*L'un des principaux mérites du livre de M. Guinier est d'avoir fait une large place aux applications de la Mécanique ondulatoire et à la prévision qu'elle permet de nombreux faits observables. Dans tous les chapitres, les formules sont développées très complètement en vue des comparaisons expérimentales possibles et les calculs ont toujours été poussés jusqu'aux applications numériques. C'est là une manière de procéder qui, en rendant l'exposé plus concret, contribuera certainement à mieux montrer au lecteur le sens et la valeur des théories nouvelles et à lui prouver qu'elles ne sont pas de purs jeux d'esprit, mais bien au contraire de puissantes méthodes conformes à la réalité physique profonde et susceptibles de guider la recherche expérimentale dans le domaine atomique et d'interpréter ses résultats.*

*On ne peut donc que féliciter M. Georges Guinier d'avoir si pleinement atteint le but qu'il visait. Son livre fournit aux étudiants un instrument de travail et d'étude qui leur sera précieux ; ils pourront s'en servir en toute sécurité pour s'initier sans trop de peine aux délicats problèmes de la Physique quantique.*

LOUIS DE BROGLIE.

## AVANT-PROPOS

Pour suivre les calculs de ce livre, où je tente d'exposer les principes et les résultats essentiels de la Physique quantique, il suffit des connaissances mathématiques depuis longtemps exigées d'un ingénieur ou d'un licencié de physique. Les théories sont donc développées d'une façon élémentaire. Le lecteur qui voudrait en approfondir l'étude, devra se reporter aux ouvrages dont je me suis servi, et où l'on utilise parfois le formalisme mathématique qui a permis l'essor des théories quantiques. En ce qui concerne la Mécanique ondulatoire, je ne citerai que :

LOUIS DE BROGLIE, *Introduction à l'étude de la Mécanique ondulatoire*, Hermann.

LOUIS DE BROGLIE, *La théorie de la quantification dans la nouvelle Mécanique*, Hermann.

LOUIS DE BROGLIE, *La Mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules*, Gauthier-Villars.

LOUIS DE BROGLIE, *De la Mécanique ondulatoire à la Théorie du noyau*, Hermann.

EUGÈNE BLOCH, *L'ancienne et la nouvelle Théorie des Quanta*, Hermann.

W. HEISENBERG, *Les principes physiques de la Théorie des Quanta*. Traduction Champion et Hochard, Gauthier-Villars.

On trouvera une étude du passage de la Mécanique newtonienne à celle de Schrödinger et l'exposé de la théorie du solide dans :

LÉON BRILLOUIN, *Les Tenseurs en Mécanique et en Elasticité*, Masson.

Pour les Mécaniques statistiques, il faut se reporter à :

LÉON BRILLOUIN, *Les Statistiques quantiques et leurs applications*, P.U.F.

et pour la théorie électronique des métaux, à :

MOTT and JONES, *Metals and Alloys*.

En ce qui concerne les applications, je n'ai pas cherché à être complet ; j'ai choisi quelques exemples relativement simples. Ainsi, je fais la théorie de l'effet Zeeman normal et anomal, mais je ne parle pas de l'effet Stark, bien que leur importance pratique soit comparable. De même, les théories quantiques du Magnétisme ne sont pas abordées.

Monsieur Louis de Broglie m'a guidé pour la rédaction de certaines questions délicates et m'a fait le grand honneur d'écrire la préface. Je lui présente ici l'hommage de ma respectueuse reconnaissance. J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Kastler qui m'a donné de précieux conseils pour le chapitre relatif aux applications spectroscopiques. Je remercie tous ceux qui m'ont aidé et encouragé, M. Robert Courtel et M. Emile Ostenc, ainsi que M. André Guinier, avec qui j'ai discuté de la théorie électronique des métaux.

Le présent volume ne comprend que les trois premiers chapitres, qui sont consacrés à la Mécanique ondulatoire. A la fin, le lecteur trouvera dans des Notes des développements mathématiques qui auraient alourdi l'exposé et un rappel des propriétés des séries de Fourier.

# PREMIÈRE PARTIE

## CHAPITRE I

### ONDES ET CORPUSCULES

#### 1. — *Rappel de quelques notions de Relativité restreinte.*

Nous aurons parfois à nous servir de quelques formules de Relativité restreinte. Deux principes énoncés par Einstein en 1905, sont à la base de cette théorie :

1° les lois des phénomènes physiques et en particulier les lois fondamentales de l'électromagnétisme sont les mêmes dans tous les référentiels galiléens ;

2° pour tous les référentiels galiléens, la vitesse de la lumière est la même dans toutes les directions.

Un système de référence est galiléen lorsqu'il est animé d'un mouvement rectiligne uniforme par rapport au référentiel de Copernic, c'est-à-dire par rapport à l'ensemble des étoiles fixes.

Le deuxième principe rend compte du résultat toujours négatif de la célèbre expérience de Michelson par laquelle on a cherché à déceler le mouvement absolu de la Terre dans l'espace. Il en résulte que la célérité de la lumière est une constante universelle :

$$c = 299\,776 \text{ km/s} = 2,99776 \times 10^{10} \text{ C.G.S.}$$

Soit 2 référentiels rapportés à des axes trirectangles  $Oxyz$ ,  $O'x'y'z'$ , en mouvement rectiligne uniforme de vitesse  $u$  l'un par rapport à l'autre ; on peut choisir les axes  $Ox$  et  $O'x'$  dans la direction du mouvement, glissant l'un sur l'autre de façon à ce qu'à l'instant  $t = 0$ ,  $O$  coïncide avec  $O'$  ;  $O'y'$  et  $O'z'$  sont respectivement parallèles à  $Oy$  et à  $Oz$  (fig. 1). Seul le groupe de transformation de Lorentz

$$\left\{ \begin{array}{l} x' = \frac{x - ut}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \\ y' = y \\ z' = z \\ t' = \frac{t - \frac{ux}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \end{array} \right. \quad \text{I-1} \quad \text{ou} \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{x' + ut'}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \\ y = y' \\ z = z' \\ t = \frac{t' + \frac{ux'}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \end{array} \right. \quad \text{I-1 bis}$$

permet de passer des coordonnées d'espace et de temps du premier système aux coordonnées du second en conservant la même forme aux équations de Maxwell et en assurant l'invariance de la charge électrique. Les équations I-1 n'ont de sens que si  $|u| < c$ , c'est-à-dire qu'il est impossible de considérer deux référentiels se déplaçant l'un par rapport à l'autre à une vitesse supérieure à celle de la lumière dans le vide.

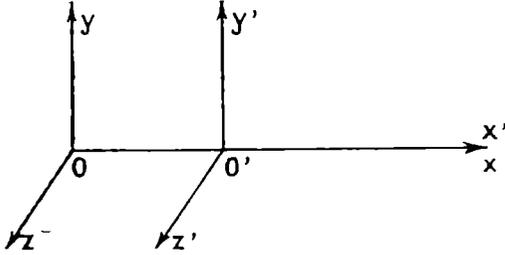


Fig. 1

Si la vitesse  $u$  est assez petite pour que  $\frac{u^2}{c^2}$  soit négligeable devant 1, le groupe de transformation de Lorentz équivaut à celui de Galilée :

$$\begin{cases} x' = x - ut \\ y' = y \\ z' = z \\ t' = t \end{cases} \quad \text{I-2}$$

Les lois de la mécanique sont invariantes vis-à-vis du groupe de transformation de Galilée ; il faut les modifier pour les rendre invariantes vis-à-vis de celui de Lorentz : la mécanique relativiste ainsi créée redonne d'ailleurs la mécanique newtonienne si toutes les vitesses considérées sont petites vis-à-vis de  $c$ .

En Mécanique relativiste, il n'y a plus addition des vitesses. Soit un mobile se déplaçant sur  $Ox$  ; ses vitesses  $v$  et  $v'$  par rapport aux deux référentiels sont liées par la relation :

$$v' = \frac{dx'}{dt'} = \frac{dx - u dt}{dt - \frac{u}{c^2} dx} = \frac{v - u}{1 - \frac{uv}{c^2}} \quad \text{I-3}$$

En particulier si  $v = c$ ,  $v' = c$ , ce qui est une hypothèse de base de la Relativité.

L'équation fondamentale de la dynamique newtonienne  $\vec{f} = m\vec{\gamma}$  peut s'écrire :

$$\vec{f} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad \text{I-4}$$

en désignant par  $\vec{p}$  le vecteur quantité de mouvement :

$$\vec{p} = m \vec{v} \quad \text{I-5}$$

Cette dernière forme est valable en mécanique relativiste, à condition de désigner par  $m$  la **masse relativiste**, fonction croissante de la vitesse donnée par la formule :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{I-6}$$

$m_0$  étant la **masse propre** du point matériel, c'est-à-dire sa masse dans un référentiel où il est immobile.

La masse relativiste et la quantité de mouvement :

$$p = mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{I-7}$$

deviennent infinies pour  $v = c$  : la vitesse de la lumière est une vitesse limite qui ne peut jamais être atteinte et *a fortiori* dépassée par une particule matérielle de masse propre non nulle.

Les formules de la mécanique de la Relativité ont été expérimentalement vérifiées sur les électrons, d'une part par les expériences de Guye sur la variation avec la vitesse de la charge spécifique  $e/\mu$  des rayons cathodiques, d'autre part par F. Joliot et Leprince-Ringuet sur quelques clichés de chocs d'électron contre électron dans la chambre de Wilson.

Une conséquence extrêmement importante des principes de la Relativité restreinte est l'inertie de l'énergie (1). Toute augmentation  $\Delta E$  de l'énergie d'un corps augmente sa masse de

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} . \quad \text{I-8}$$

Dans ces conditions, le principe de la conservation de la masse et celui de la conservation de l'énergie ne sont pas deux principes indépendants donnant deux relations, mais un seul et même principe ne permettant d'écrire qu'une seule relation qui peut revêtir deux formes différentes suivant que l'unité choisie est l'erg ou le gramme. Telle est bien la forme que prennent les bilans énergétiques des réactions nucléaires soit naturelles dans la radioactivité, soit artificielles comme dans la fission de l'uranium 235 par exemple. Nous verrons, au chapitre VI, que le *défaut de masse* mesure la stabilité d'un noyau atomique.

En Chimie, la loi de Lavoisier reste valable, car les énergies dégagées étant un million de fois plus faibles que celles mises en jeu par les réactions nucléaires, les variations de masses sont inaccessibles à l'expérience ; ainsi pour la réaction :



$$\Delta m = \frac{94\,000 \cdot 4,185 \cdot 10^7}{9 \cdot 10^{20}} \sim 44 \cdot 10^{-10} \text{ g}$$

La variation relative de masse  $\frac{\Delta m}{m} \sim 10^{-10}$  est donc inférieure au

millième de la précision des meilleures balances ( $10^{-7}$ ). On attribue donc au système  $C + O_2$  une *énergie chimique* qui représente en unités énergétiques cette inappréciable variation de masse et on peut ainsi écrire séparément : 1° la conservation de la masse, et 2° la conservation de l'énergie.

---

(1) Voir Jean PERRIN. *A la surface des choses*, tom. VI: L'énergie, (Herman 1941) pages 54 et suivantes.

Tandis qu'en Mécanique et en Physique classiques, l'énergie potentielle ou interne n'est déterminée qu'à une constante additive près, en Relativité l'énergie est, comme la masse, parfaitement déterminée sans aucune ambiguïté, ces deux grandeurs étant reliées par la relation :

$$E = mc^2 \quad \text{I-9}$$

Un point matériel de masse propre  $m_0$  a donc au repos l'énergie :

$$E_0 = m_0 c^2 \quad \text{I-10}$$

Lorsqu'il est animé de la vitesse  $v$ , il possède l'énergie :

$$E = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{I-11}$$

Son énergie cinétique est donc :

$$W = E - E_0 = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) \quad \text{I-12}$$

Pour  $v \ll c$ , on retrouve bien la formule classique :

$$W \sim m_0 c^2 \left[ \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} \right) - 1 \right] = \frac{1}{2} m_0 v^2$$

Des formules I-7 et I-11, il résulte que l'énergie  $E$  et la quantité de mouvement  $p$  d'un point matériel sont liées par les relations :

$$p = E \frac{v}{c^2} \quad \text{I-13}$$

$$E^2 = c^2 (p^2 + m_0^2 c^2) \quad \text{I-14}$$

Dans la suite, nous désignerons toujours par  $m$  la masse propre d'une particule désignée ici par  $m_0$  et nous expliciterons toujours la masse relative :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

## LES PARTICULES MATERIELLES ELEMENTAIRES

Nous allons rapidement rappeler les caractéristiques des particules dont nous aurons constamment à nous occuper \* :

### 2. — L'électron ordinaire ou négaton.

C'est l'étude des rayons cathodiques qui a conduit, dès la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, à la notion d'électron : leurs propriétés s'expliquent très bien en admettant qu'ils sont constitués par des particules identiques entre

\* Nous parlerons du *mésion* au chapitre VI et du *neutrino* au chap. III § 68.

elles, chargées d'électricité négative et animées d'assez grandes vitesses. La déviation par un champ magnétique et par un champ électrique permet la mesure de la vitesse et de la charge spécifique  $\epsilon'/\mu$ , c'est-à-dire du rapport de la charge électrique à la masse. Les expériences de Millikan sur le mouvement d'une goutte d'huile électrisée et pesante, soumise ou non à l'action d'un champ électrique, ont montré que toute charge électrique est un multiple entier d'une charge élémentaire qu'il est ainsi possible de déterminer ; il est naturel d'identifier cette charge élémentaire à celle de l'électron. Actuellement les valeurs admises sont, pour la charge (2):

$$- \epsilon = - (4,802\ 5 \pm 0,001) 10^{-10} \text{ u.e.s.C.G.S.}$$

$$\text{ou } - \epsilon' = - \frac{\epsilon}{c} = - (1,602\ 03 \pm 0,000\ 34) 10^{-20} \text{ u.e.m.C.G.S.}$$

et pour la masse :

$$\mu = (0,910\ 7 \pm 0,000\ 3) 10^{-27} \text{ g.}$$

La facilité avec laquelle il est possible d'extraire des électrons de corps de natures très diverses, montre que ceux-ci sont un constituant universel de la matière et dès 1908 Rutherford conçut l'atome comme formé d'un noyau chargé positivement autour duquel gravitent des électrons. Depuis la découverte de l'électron positif, on a donné à l'électron ordinaire le nom de **néгатон** ; dans la suite, nous n'emploierons ce terme que lorsqu'il y aura risque de confusion avec le positon.

### 3. — **Le positon ou électron positif.**

C'est en 1932 que l'étude des rayons cosmiques amena la découverte par Anderson d'une particule chargée positivement et dont la masse est de l'ordre de celle de l'électron ; l'existence d'une telle particule fut confirmée par les recherches de F. Joliot et I. Curie sur les isotopes artificiels radioactifs. On admet actuellement que l'**électron positif** ou **positon** a la même masse  $\mu = 0,910\ 7 \times 10^{-27} \text{ g}$  que le néгатон, et une charge positive  $\epsilon = 4,802\ 5 \times 10^{-10} \text{ u.e.s.}$  égale à la charge élémentaire. Le positon est une particule assez rare et son observation est difficile, car il disparaît facilement.

### 4. — **Le proton.**

C'est, après l'électron, la plus anciennement connue des particules élémentaires. Dès la découverte des isotopes dont la masse atomique est toujours très voisine d'un nombre entier, il était naturel de penser que le **noyau de l'atome d'hydrogène** ou **proton** était un constituant de tous les noyaux atomiques. Sa charge positive est égale à la charge élémentaire  $\epsilon = 4,802\ 5 \times 10^{-10} \text{ u.e.s.}$  et sa masse relativement importante,  $m = 1,672\ 5 \times 10^{-24} \text{ g}$  vaut 1 836,5 fois celle de l'électron, soit 1,007 6 unité de masse (3).

(2) Voir la détermination de ces grandeurs dans l'Appendice.

(3) 1 unité de masse = 1/16 de la masse de l'atome  $^{16}\text{O}$ , voir chapitre VI.

**5. — Le neutron.** C'est en 1932, que Chadwick démontra l'existence d'une particule non ionisante, donc non chargée, et de masse sensiblement égale à celle du proton : le **neutron**. Les neutrons peuvent par chocs projeter des protons et même des noyaux plus lourds comme ceux d'hélium ou d'azote. La masse du neutron

$$m = 1,0089 \text{ unité de masse} = 1,6749 \times 10^{-24} \text{ g}$$

est légèrement supérieure à celle du proton. Le proton et le neutron sont deux particules élémentaires ; il n'est pas possible d'admettre que le neutron est formé par l'union d'un proton et d'un négaton, ni que le proton résulte de la fusion d'un neutron et d'un positon. Protons et neutrons sont les constituants des noyaux atomiques (4).

## LE PHOTON

**6. — Le quantum d'énergie lumineuse.** Au cours du XIX<sup>e</sup> siècle la théorie ondulatoire de la lumière, grâce surtout à Fresnel et à Maxwell, l'avait emporté, définitivement semblait-il, sur la théorie corpusculaire défendue par Newton. Cependant l'émission de la lumière restait inexplicée. Dans les spectres de raies des éléments, on avait acquis la certitude que les harmoniques n'intervenaient pas et Balmer, en 1885, avait pu représenter les fréquences des principales raies de l'hydrogène par la formule :

$$\nu = R \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{I-15}$$

$n$  étant un entier supérieur à 2 ; cette formule est d'une forme totalement différente de celles qui donnent les fréquences des phénomènes vibratoires, par exemple :

$$N = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{Mga}{I}} \quad \text{pour le pendule pesant}$$

$$N = \frac{1}{2\pi} \times \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \text{pour les oscillations électriques}$$

$$N = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{F}{\mu}} \quad \text{pour les cordes vibrantes.}$$

Par ailleurs, les théories de Lord Rayleigh et de Jeans, qui, à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle cherchaient à expliquer l'émission du « corps noir » aboutissaient à un résultat presque absurde, l'énergie dissipée étant infinie à toute température (5).

(4) Voir chapitre VI.

(5) Voir chapitre X.

C'est en 1901 que Planck réussit à trouver pour le corps noir une formule expérimentalement vérifiée en admettant que l'émission de la lumière avait lieu d'une façon discontinue, par **quanta**, l'énergie d'un quantum étant proportionnelle à la fréquence :

$$E = h\nu$$

I-16

Les données expérimentales lui permirent de déterminer  $h$  ; il trouva :  $h = 6,55 \times 10^{-27}$  C.G.S., valeur très voisine de celle actuellement admise pour la **constante de Planck** (6) :

$$h = (6,624 \pm 0,0025) 10^{-27} \text{ C.G.S.}$$

Les dimensions de  $h$  sont celles d'une action, c'est-à-dire d'une énergie multipliée par un temps :  $M L^2 T^{-1}$  ; d'où le nom de **quantum d'action** pour désigner  $h$ .

Henri Poincaré montra que l'hypothèse de l'émission discontinue de la lumière est absolument nécessaire pour trouver la formule de Planck, la seule représentant correctement le rayonnement du corps noir. Nous allons maintenant voir deux phénomènes, l'effet photoélectrique et l'effet Compton, inexplicables dans la théorie ondulatoire, et montrant l'existence de grains d'énergie lumineuse.

**7. — L'effet photoélectrique.**

Pour l'étudier on place, dans une ampoule en silice où règne un vide aussi parfait que possible, une grille  $G$  à large maille et une plaque métallique  $M$  pouvant être éclairée par une lumière ultra-violette (fig. 2). Si  $M$  est éclairé et si  $G$  est porté à un potentiel positif par rapport à  $M$ , on constate le passage d'un courant ; des expériences de déviation par des champs électriques et magnétiques ont montré que, dans l'ampoule, ce courant est dû à des particules électrisées négativement de même charge spécifique  $e/\mu$  que celles des rayons cathodiques, donc à des électrons.

Pour un éclairage donné, lorsqu'on augmente la différence de potentiel entre  $M$  et  $G$ , le courant d'abord croissant, devient constant : c'est le *courant de saturation* (fig. 3) ; tous les électrons émis par le métal  $M$  sont alors captés par la grille  $G$ . En lumière monochromatique et pour un métal donné, le courant de saturation,

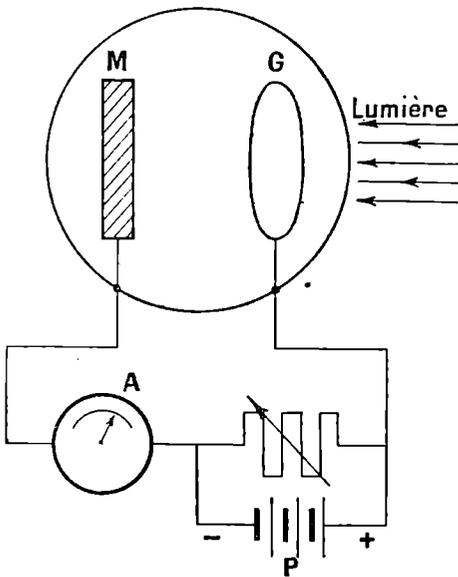


Fig. 2

donc le nombre d'électrons émis, est proportionnel à l'intensité lumineuse absorbée, quelles que soient l'incidence et la polarisation, qui n'in-

(6) Voir Appendice.

fluent que sur le rapport de l'énergie absorbée à l'énergie reçue. La proportionnalité du courant de saturation à l'énergie lumineuse incidente, pour une polarisation et une incidence données, a été vérifiée à une précision de quelques millièmes et jusqu'à des valeurs très faibles du flux lumineux :  $3 \times 10^{-9}$  erg/s/cm<sup>2</sup>. L'effet photoélectrique est instantané ; même pour des flux faibles, il commence moins de  $10^{-9}$  s après le début de l'éclairement.

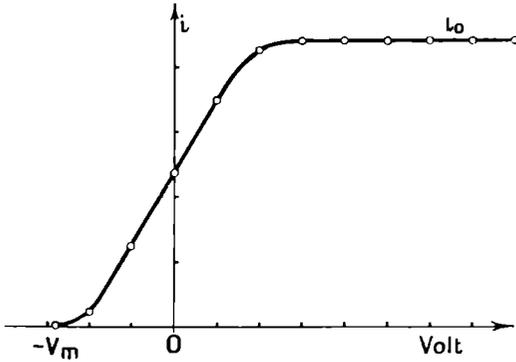


Fig. 3

Si le métal est éclairé par une lumière monochromatique, les électrons en sortent avec une énergie cinétique variable, mais inférieure à une valeur maximum  $W_m$  : Cette énergie  $W_m$  est indépendante de l'énergie lumineuse incidente, et pour un métal donné, elle est une fonction linéaire de la fréquence de la lumière. Cette loi a été très soigneusement vérifiée par Millikan. Dans une ampoule parfaitement vidée, il plaçait des cylindres de métaux (Li, Na, K) et un couteau C lui permettant d'obtenir avant chaque mesure une surface fraîche (fig. 4) ; devant la surface éclairée en lumière monochromatique, était placé un cylindre de Faraday ; on déterminait la tension négative  $-V_m$  juste nécessaire pour annuler le courant photoélectrique c'est-à-dire, pour que le travail effectué par l'électron allant du métal photoélectrique au cylindre de Faraday soit juste égal à l'énergie cinétique maximum. On a

Si le métal est éclairé par une lumière monochromatique, les électrons en sortent avec une énergie cinétique variable, mais inférieure à une valeur maximum  $W_m$  : Cette énergie  $W_m$  est indépendante de l'énergie lumineuse incidente, et pour un métal donné, elle est une fonction linéaire de la fréquence de la lumière. Cette loi a été très soigneusement vérifiée par Millikan. Dans une ampoule parfaitement vidée, il plaçait des cylindres de métaux (Li, Na, K) et un couteau C lui permettant d'obtenir avant chaque mesure une surface fraîche (fig. 4) ; devant la surface éclairée en lumière monochromatique, était placé un cylindre de Faraday ; on déterminait la tension négative  $-V_m$  juste nécessaire pour annuler le courant photoélectrique c'est-à-dire, pour que le travail effectué par l'électron allant du métal photoélectrique au cylindre de Faraday soit juste égal à l'énergie cinétique maximum. On a

Si le métal est éclairé par une lumière monochromatique, les électrons en sortent avec une énergie cinétique variable, mais inférieure à une valeur maximum  $W_m$  : Cette énergie  $W_m$  est indépendante de l'énergie lumineuse incidente, et pour un métal donné, elle est une fonction linéaire de la fréquence de la lumière. Cette loi a été très soigneusement vérifiée par Millikan. Dans une ampoule parfaitement vidée, il plaçait des cylindres de métaux (Li, Na, K) et un couteau C lui permettant d'obtenir avant chaque mesure une surface fraîche (fig. 4) ; devant la surface éclairée en lumière monochromatique, était placé un cylindre de Faraday ; on déterminait la tension négative  $-V_m$  juste nécessaire pour annuler le courant photoélectrique c'est-à-dire, pour que le travail effectué par l'électron allant du métal photoélectrique au cylindre de Faraday soit juste égal à l'énergie cinétique maximum. On a

Si le métal est éclairé par une lumière monochromatique, les électrons en sortent avec une énergie cinétique variable, mais inférieure à une valeur maximum  $W_m$  : Cette énergie  $W_m$  est indépendante de l'énergie lumineuse incidente, et pour un métal donné, elle est une fonction linéaire de la fréquence de la lumière. Cette loi a été très soigneusement vérifiée par Millikan. Dans une ampoule parfaitement vidée, il plaçait des cylindres de métaux (Li, Na, K) et un couteau C lui permettant d'obtenir avant chaque mesure une surface fraîche (fig. 4) ; devant la surface éclairée en lumière monochromatique, était placé un cylindre de Faraday ; on déterminait la tension négative  $-V_m$  juste nécessaire pour annuler le courant photoélectrique c'est-à-dire, pour que le travail effectué par l'électron allant du métal photoélectrique au cylindre de Faraday soit juste égal à l'énergie cinétique maximum. On a

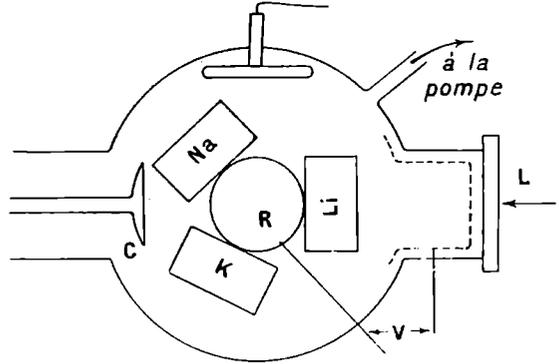


Fig. 4. — Schéma du montage de Millikan

$$W_m = \varepsilon (V_m + V_1) \tag{I-17}$$

$V_1$  désignant la différence de potentiel de contact entre le métal alcalin et le métal du cylindre. La courbe de la figure 5 montre que  $V_m$ , et par suite  $W_m$ , sont bien des fonctions linéaires de la fréquence  $\nu$  de la lumière. On a donc :

$$W_m = \varepsilon (V_m + V_1) = C \nu - W_0 \tag{I-18}$$

La pente  $C/\varepsilon$  de la droite représentant  $V_m$  en fonction de  $\nu$  permet de calculer  $C$  ; Millikan a trouvé  $C = 6,57 \times 10^{-27}$  C.G.S., ce qui prouve que cette constante est identique à la constante de Planck :  $h$ . La formule précédente I-18 implique que l'effet photoélectrique n'existe que pour les

radiations de fréquence  $\nu$  supérieure au seuil photoélectrique  $\nu_0$  tel que :

$$\nu_0 = \frac{W_0}{h} \tag{I-19}$$

L'existence d'un seuil photoélectrique indépendant de l'énergie lumineuse incidente a été directement vérifiée par l'expérience ; pour les métaux ordinaires le seuil est dans l'ultra-violet :  $0,37\mu$  pour Zn,  $0,26\mu$  pour Fe et Ag ; il est dans le visible pour les métaux alcalins :

$0,50\mu$  pour Na,  $0,55\mu$  pour K,  $0,66\mu$  pour Cs.

Toutes ces lois expérimentales (7) sont expliquées par la théorie donnée en 1905 par Einstein, où l'on admet que l'énergie lumineuse est absorbée par quanta

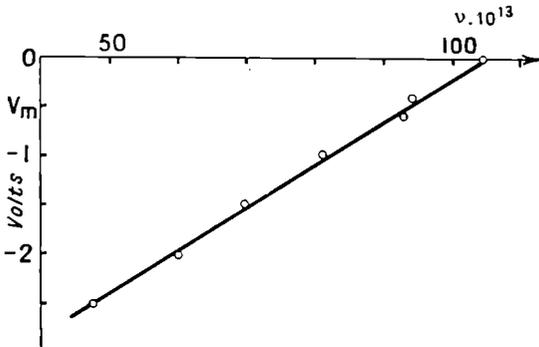


Fig. 5

de valeur  $h\nu$ . Nous verrons au chapitre X que pour faire sortir un électron d'un métal, il faut lui fournir une énergie au moins égale au travail d'extraction  $W_0$  ; une lumière ne peut provoquer une émission photoélectrique que si le quantum  $h\nu$  est supérieur à  $W_0$ , et l'énergie cinétique maximum de l'électron sortant est :

$$W_m = h\nu - W_0.$$

On rend compte ainsi du fait que le seuil  $\nu_0 = \frac{W_0}{h}$  et l'énergie  $W_m$

sont indépendants de l'intensité de la lumière incidente. Par contre, le nombre d'électrons émis doit être proportionnel au nombre de quanta disponibles, c'est-à-dire à l'énergie lumineuse absorbée : on justifie donc la proportionnalité du courant photoélectrique à l'intensité de la lumière incidente, pour une polarisation et une incidence données.

Il est impossible d'admettre que l'énergie lumineuse est uniformément répartie sur la surface éclairée, car l'effet photoélectrique commençant au bout d'une fraction de seconde, même pour des éclairagements si faibles qu'ils ne correspondent qu'à quelques quanta par  $cm^2$  et par seconde, il est absurde de penser qu'un électron puisse disposer à lui seul de toute l'énergie répartie sur une surface dépassant le  $mm^2$ . Il faut donc qu'un quantum d'énergie soit strictement localisable : on a le rayonnement en aiguilles d'Einstein.

Pour mieux saisir l'impossibilité d'expliquer l'effet photoélectrique dans la théorie ondulatoire, traduisons avec Léon Brillouin (8), les faits

(7) Pour une étude plus complète de l'effet photoélectrique, voir : BOUTRY. *Phénomènes photoélectriques*, tome I, Hermann.

(8) Voir : LÉON BRILLOUIN. *Les Statistiques quantiques*, tome I, 2<sup>e</sup> édition P.U.F. chapitre III, page 48.

expérimentaux dans le domaine des ondes à la surface de l'eau. Des vagues de faible fréquence, de grande longueur d'onde, ne pourraient quelle que soit leur intensité, arracher les pierres d'une digue, tandis que des rides de courte longueur d'onde seraient capables de détacher ces pierres et de les projeter au loin avec grande puissance. Pour comprendre l'effet photoélectrique, il faut admettre que l'énergie lumineuse se propage sous forme de grains, de grandeur  $h\nu$ , c'est-à-dire que la lumière est constituée par des particules : les **photons**.

Remarquons que Bragg étudiant l'ionisation produite dans un gaz par un faisceau de rayons X, avait conclu à la nature corpusculaire de ces radiations ; l'ionisation est en réalité produite par des électrons arrachés par effet photoélectrique aux molécules gazeuses et projetés avec une grande énergie cinétique par suite de la grande valeur du quantum  $h\nu$  des rayons X (fig. 6).

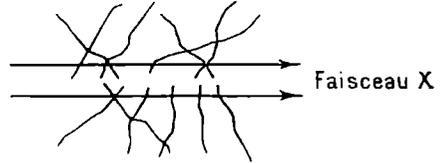


Fig. 6

On retrouve des lois analogues à celles de l'effet photoélectrique dans un phénomène en quelque sorte inverse, l'émission des rayons X par l'anticathode d'une ampoule Coolidge ; la longueur d'onde dépend de la tension  $V$ , c'est-à-dire de l'énergie cinétique des électrons, tandis que l'intensité dépend du chauffage du filament, c'est-à-dire du nombre d'électrons. La longueur d'onde minimum s'obtient en écrivant que l'énergie du photon émis est égale à l'énergie cinétique d'un électron :

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \varepsilon V \quad \text{I-20}$$

Cette formule donne une des meilleures déterminations actuelles de la constante de Planck (9).

### 8. — L'effet Compton.

C'est en 1923 que Compton découvrait la diffusion des rayons X avec changement de longueur d'onde, et en fit la théorie en admettant que ce phénomène correspond à un choc élastique entre un photon et un électron.

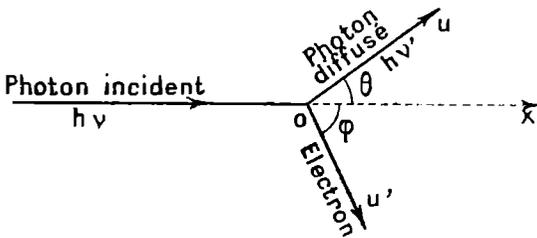


Fig. 7

D'après la formule I-13, la Relativité attribue au photon, particule d'énergie  $E = h\nu$  et de vitesse  $c$ , la quantité de mouvement :

$$p = \frac{h\nu}{c} \quad \text{I-21}$$

Le photon incident de fréquence  $\nu$ , de direction  $Ox$  est diffusé en  $O$  suivant  $Ou$  ( $Ox, Ou = \theta$ ) avec la fréquence  $\nu'$ , par un électron libre et

(9) Voir chapitre V et Appendice.

immobile qui est projeté avec la vitesse  $v$  dans la direction  $Ou'$  ( $Ox, Ou' = \varphi$ ) (fig. 7). Ecrivons les lois du choc élastique, c'est-à-dire :

1° la conservation de l'énergie en prenant la formule relativiste I-12 pour l'énergie cinétique de l'électron :

$$h\nu = h\nu' + \mu c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) \quad \text{I-22}$$

2° la conservation de la quantité de mouvement : elle implique que les 3 directions  $Ox, Ou, Ou'$  soient dans un même plan et, avec la formule relativiste I-7, donne :

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \theta + \frac{\mu v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cos \varphi \quad \text{I-23}$$

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \theta + \frac{\mu v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \sin \varphi \quad \text{I-24}$$

Eliminons  $\varphi$  ; les formules I-23 et I-24 donnent :

$$\frac{\mu^2 v^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{h^2}{c^2} (\nu^2 + \nu'^2 - 2 \nu \nu' \cos \theta) \quad \text{I-25}$$

d'où

$$\frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = 1 + \frac{h^2}{\mu^2 c^4} (\nu^2 + \nu'^2 - 2 \nu \nu' \cos \theta) \quad \text{I-26}$$

Or I-22 donne :

$$\frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \left[ 1 + \frac{h(\nu - \nu')}{\mu c^2} \right]^2 \quad \text{I-27}$$

Donc, d'après I-26 et I-27 :

$$\nu - \nu' = \frac{h}{\mu c^2} \nu \nu' (1 - \cos \theta) \quad \text{I-28}$$

En introduisant les longueurs d'onde :  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  et  $\lambda' = \frac{c}{\nu'}$  on a :

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{\mu c} (1 - \cos \theta) \quad \text{I-29}$$

ou 
$$\lambda' - \lambda = 2,43 \cdot 10^{-10} (1 - \cos \theta) \text{ cm} \quad \text{I-30}$$

$$= 0,0243 (1 - \cos \theta) \text{ \AA}$$

En pratique, il n'existe pas d'électrons libres et immobiles, mais il suffit de prendre des électrons presque libres, et animés de faibles vitesses ; tel est le cas des électrons périphériques des atomes légers, car leur énergie cinétique et leur énergie de liaison sont négligeables vis-à-vis du quantum  $h\nu$  d'une radiation X assez dure. La formule I-30 a été vérifiée par Compton, en faisant tomber un faisceau X monochromatique (raie  $K_\alpha$  de Mo,  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ) sur un diffuseur comme Li, Al, C ou la calcite ; le faisceau diffusé sous l'angle  $\theta$  est analysé par un spectrographe à cristal et la différence  $\lambda' - \lambda$  est facile à mesurer, car ce faisceau contient toujours la radiation incidente diffusée sans changement de longueur d'onde à côté de la radiation Compton. La figure 8 montre que cette vérification est excellente.

Les formules I-23 et I-21 permettent de calculer  $\varphi$  :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\nu' \sin \theta}{\nu - \nu' \cos \theta}$$

ou en vertu de I-28 :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{-1}{\left(1 + \frac{h\nu}{\mu c^2}\right) \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}} = \frac{-1}{\left(1 + \frac{h}{\mu c \lambda}\right) \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}} \quad \text{I-31}$$

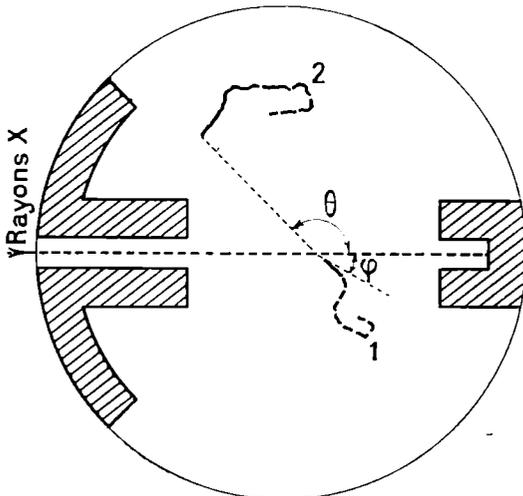


Fig. 9

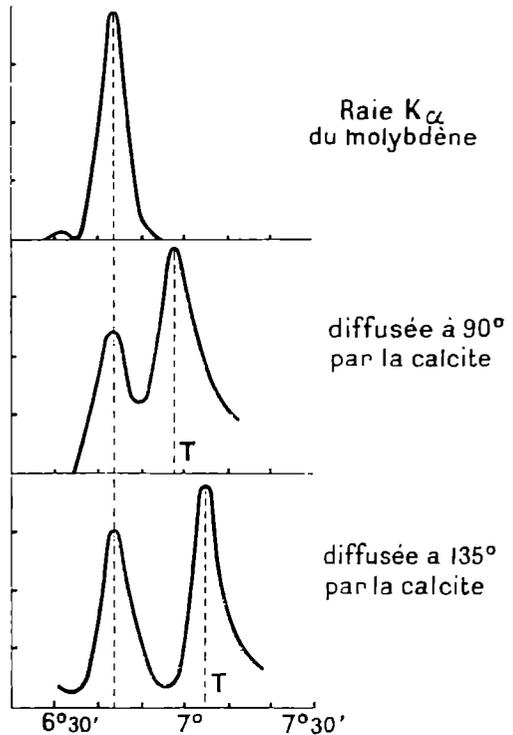


Fig. 8. — La droite T indique l'emplacement théorique de la composante Compton.

Quand  $\theta$  varie de  $0^\circ$  à  $180^\circ$ ,  $\varphi$  varie de  $-90^\circ$  à  $0^\circ$  ; l'électron est donc toujours projeté vers l'avant. On a réussi à photographier dans la chambre de Wilson, à la fois l'électron de recul et un électron projeté par effet photo-électrique par le photon diffusé (fig. 9) ; des clichés stéréoscopiques ont permis de vérifier que les angles  $\theta$  et  $\varphi$  étaient dans un même plan et qu'ils étaient liés par la relation I-31.

**9. — Le photon, particule unique.**

Les phénomènes précédents nous ont obligés à attribuer au photon une énergie et une quantité de mouvement :

$$\begin{aligned} E &= h\nu \\ p &= \frac{h\nu}{c} \end{aligned} \tag{I-32}$$

Comme il se déplace à la vitesse limite  $c$ , sa **masse propre est nulle** ; mais il a une masse relativiste qui, d'après les formules I-9 et I-7 vaut :

$$\frac{E}{c^2} = \frac{p}{c} = \frac{h\nu}{c^2}$$

La relation entre l'énergie du photon et la longueur d'onde lumineuse est donc :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Si  $\lambda$  est exprimée en microns et  $E$  en électron-volts (10) :

$$E = \frac{6,624 \times 10^{-27} \times 2,997\,76 \times 10^{10}}{1,60203 \times 10^{-12} \times 10^{-4}\lambda} = \frac{1,2395}{\lambda} \tag{I-33}$$

Le fait que les grandeurs ainsi définies soient proportionnelles à la fréquence ne doit pas faire croire qu'il existe une infinité de sortes de photons correspondant aux différentes radiations électro-magnétiques ; la fréquence d'un photon n'est pas, en effet, une caractéristique intrinsèque, comme la charge ou la masse propre d'un électron, mais elle dépend du système de référence de l'observateur.

Pour le montrer, considérons deux systèmes d'axes  $Oxyz$ ,  $O'x'y'z'$  (fig. 1) animés l'un par rapport à l'autre d'un mouvement rectiligne uniforme de vitesse  $u$ , et un corpuscule de masse propre  $m$  se déplaçant sur l'axe commun  $Ox$ ,  $O'x'$  avec la vitesse  $v$  par rapport au premier référentiel et  $v'$  par rapport au second. D'après I-11 et I-7, l'énergie et la quantité de mouvement du corpuscule sont, pour le premier système :

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{et} \quad p = \frac{mv}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \tag{I-34}$$

et pour le second

$$E' = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v'^2}{c^2}}} \quad \text{et} \quad p' = \frac{mv'}{\sqrt{1 - \frac{v'^2}{c^2}}} \tag{I-35}$$

---

(10) Un électron-volt est l'énergie d'une charge élémentaire  $e' = 1,602\,03 \cdot 10^{-20}$  u.e.m. pour une différence de potentiel de 1 volt =  $10^8$  u.e.m.  
 1 électron-volt = 1 eV =  $1,60203 \cdot 10^{-12}$  erg.  
 1 MeV =  $10^6$  eV =  $1,60203 \cdot 10^{-6}$  erg.

D'après la formule I-3, on a :

$$1 - \frac{v'^2}{c^2} = \frac{\left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right) \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)}{\left(1 - \frac{uv}{c^2}\right)^2} \quad \text{I-36}$$

Donc :

$$p' = \frac{m(v-u)}{\sqrt{\left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right) \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)}} = p \frac{1 - \frac{u}{v}}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \quad \text{I-37}$$

et

$$E' = \frac{mc^2 \left(1 - \frac{uv}{c^2}\right)}{\sqrt{\left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right) \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)}} = E \frac{1 - \frac{uv}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \quad \text{I-38}$$

Pour une particule de vitesse  $v = c$ , les formules I-37 et 38 deviennent :

$$p' = p \sqrt{\frac{1 - \frac{u}{c}}{1 + \frac{u}{c}}} \quad \text{I-39}$$

et

$$E' = E \sqrt{\frac{1 - \frac{u}{c}}{1 + \frac{u}{c}}}$$

Pour un photon, elles se résument dans la formule unique :

$$v' = v \sqrt{\frac{1 - \frac{u}{c}}{1 + \frac{u}{c}}} \quad \text{I-40}$$

qui est la formule relativiste de l'effet Döppler-Fizeau.

Si la vitesse  $u$  est faible, nous retrouvons la formule classique :

$$v' \sim v \left(1 - \frac{u}{c}\right)$$

car si  $u > 0$ , l'observateur lié aux axes  $O'x'y'z'$  s'éloigne de la source fixe dans le référentiel  $Oxyz$ .

Pour un photon, un changement de la fréquence associée correspond à un changement de vitesse pour un électron, ce qui se traduit dans les deux cas par une variation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique. Il n'y a pas plus de différence entre un photon X et un photon de lumière jaune qu'entre un électron de 100 000 km/s et un électron de 1 000 km/s. De même que le négaton ou le proton, le photon est une particule unique ; ses caractéristiques sont les suivantes : sa charge électrique et sa masse propre sont nulles, il est toujours animé de la vitesse limite  $c = 2,99776 \times 10^{10}$  cm/s.

### 10. — Le double aspect ondulatoire et corpusculaire de la lumière.

Si les effets photoélectriques et Compton sont inexplicables dans une théorie purement ondulatoire de la lumière, la diffraction et les interférences ne sont pas moins incompréhensibles dans une théorie purement corpusculaire.

Considérons une expérience d'interférences comme celle des trous d'Young : une source ponctuelle S, 2 trous A et B et un écran E (fig. 10). Si le trou A était seul ouvert, on aurait sur l'écran E, une tache et des anneaux de diffraction qu'on pourrait tenter d'expliquer par l'attraction des photons par les bords du diaphragme ; mais pour expliquer les franges d'interférences observées lorsque le trou B est aussi ouvert, il faudrait admettre que cette attraction est modifiée par l'ouverture de B située très loin de A ; il est même inutile de chercher si le flot des photons passant par B pourrait perturber celui passant par A ; en effet, on constate que l'aspect de la photographie d'un phénomène d'interférences n'est pas modifié, si on diminue l'intensité de la lumière en augmentant corrélativement le temps de pose, et on est parvenu à photographier des interférences produites par une lumière si faible que les photons se présentent un à un dans le plan des trous A et B ; il faudrait donc admettre qu'un photon passant par A puisse « savoir » si B est ouvert ou fermé ; cela est tout à fait inconcevable. Il est donc absolument impossible de renoncer à la théorie ondulatoire, qui fait si simplement comprendre comment « de la lumière ajoutée à de la lumière peut donner de l'obscurité », dont on sait depuis Fresnel qu'elle explique complètement la diffraction, puisque ses conséquences, *a priori* les plus paradoxales, sont parfaitement vérifiées par l'expérience ; d'ailleurs seule la théorie électromagnétique, donc ondulatoire, de Maxwell permet d'expliquer la liaison expérimentalement vérifiée de la lumière et des ondes hertziennes.

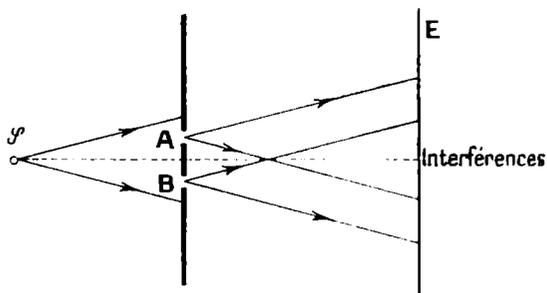


FIG. 10.

Dans ces conditions, pour expliquer l'ensemble des phénomènes lumineux, il faut associer ondes électromagnétiques et photons. Cette association d'ondes et de corpuscules peut se faire *a priori* de deux façons différentes. Dans la première, le corpuscule est considéré comme un « paquet

d'ondes » de fréquences voisines s'annulant par interférences dans tout l'espace, sauf dans une petite région définissant ainsi sa position : cette conception est actuellement abandonnée (11).

Dans la seconde, l'onde guide les particules. L'intensité de la lumière étant proportionnelle d'une part au nombre de photons, d'autre part au carré de l'amplitude de l'onde, on doit associer à une onde électromagnétique un flot de photons répartis de telle façon qu'en chaque point leur nombre soit proportionnel au carré de l'amplitude du champ électrique. Mais l'expérience des interférences en lumière très faible nous montre qu'il faut pouvoir associer une onde à un photon isolé : on admet alors que la probabilité de présence du photon en un point est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde en ce point.

Il est facile de voir, en reprenant l'exemple des trous d'Young, que cela nous permet d'expliquer l'aspect des franges d'interférence. Soit un photon partant de S ; il est impossible de prévoir le point de l'écran E où il arrivera ; tout ce qu'on peut prédire, c'est qu'on n'a aucune chance de l'observer en un point  $M_1$  où l'amplitude de l'onde est nulle, et que cette chance est maximum en  $M_2$  où cette amplitude est maximum. Considérons un très grand nombre de photons partant de S et tombant sur le système ; ils se répartissent sur l'écran E de telle sorte qu'aucun d'eux ne vienne aux points tels que  $M_1$  où on a une frange noire, tandis que les points tels que  $M_2$  en reçoivent plus que leurs voisins et sont les points d'intensité maximum des franges brillantes.

Nous sommes ainsi conduits à utiliser, suivant le phénomène lumineux étudié, l'une ou l'autre de deux conceptions qui semblent s'exclure : la théorie ondulatoire pour les interférences, la diffraction et, d'une façon générale, chaque fois que l'énergie lumineuse se conserve ; la théorie corpusculaire ou quantique lorsqu'il y a échange d'énergie entre la matière et la lumière, pour l'émission et l'absorption en particulier. Toutefois certaines propriétés s'interprètent également bien dans l'une et l'autre théorie : nous avons donné au paragraphe précédent la théorie corpusculaire de l'effet Doppler-Fizeau qui apparut d'abord comme une extension à la lumière d'une propriété des ondes sonores ; la pression de radiation s'explique très simplement par le choc, élastique ou non, des photons contre une paroi, mais elle a été prévue par Maxwell, comme conséquence de sa théorie électromagnétique.

Cette méthode, qui emploie, tantôt les photons, tantôt les ondes électromagnétiques, paraît tout à fait illogique, mais elle est justifiée par son succès pratique. On peut cependant craindre qu'elle n'aboutisse à de graves contradictions, s'il est possible que les aspects ondulatoire et corpusculaire se manifestent simultanément dans une expérience ; il

---

(11) Elle a été, en particulier, développée par Schrödinger à propos des particules matérielles et des ondes de de Broglie ; l'échec est dû à ce qu'elle ne peut expliquer l'existence de particules stables et durables, car les différentes ondes constituant le « paquet » ne peuvent rester groupées, mais tendent au bout d'un temps suffisamment long à se disperser dans tout l'espace. Le calcul du paragraphe 11 fait comprendre ce phénomène, puisqu'un « signal », considéré comme un « paquet d'ondes », ne se propage sans déformation qu'en première approximation ; l'existence des « précurseurs » indique la tendance à la dispersion.

semble qu'il suffise, pour cela, de former des franges d'interférences sur un écran photoélectrique, ou plus simplement sur une plaque photographique, car on sait aujourd'hui que l'impression de la plaque est due à une action photoélectrique. Des photons sont émis par la source S ; ils sont reçus par l'écran E ; mais il est impossible de parler de la trajectoire d'un photon allant de S en un point M de E, car on ne peut absolument pas savoir s'il est passé par le trou A ou par le trou B. Pour répondre à cette question, il faudrait obliger le photon à se manifester soit en A, soit en B, c'est-à-dire placer sur l'un des trous un dispositif qui perturberait la marche des photons passant à travers lui ; cela reviendrait à l'obturer et par conséquent à supprimer les franges d'interférences. Quand nous cherchions à faire une théorie corpusculaire des interférences, nous étions arrivés à nous demander comment l'ouverture ou la fermeture de B pouvait modifier la trajectoire d'un photon passant par A. Nous voyons que c'est une question complètement dépourvue de sens, que le problème était très mal posé. En réalité, il faut montrer que la probabilité pour qu'un photon, parti de S, atteigne le point M de l'écran E lorsque A et B sont ouverts tous les deux n'est pas égale à la somme des 2 probabilités correspondant l'une à l'ouverture de A seul et l'autre à celle de B seul : problème très facile à résoudre en considérant l'onde électromagnétique associée.

Le photon est strictement localisé au moment de son émission en S et lorsqu'il impressionne la plaque photographique en M, mais son trajet entre S et M est largement indéterminé ; il n'est donc pas du tout analogue à un point matériel décrivant une trajectoire et ayant à chaque instant une position et une vitesse parfaitement déterminées.

Nous dirons, avec Bohr, qu'ondes électromagnétiques et photons sont deux **représentations complémentaires** de la lumière, deux « images » incomplètes mais contenant chacune une part de vérité. Bien qu'en principe contradictoires, elles ne se heurtent jamais de front, l'une devenant floue lorsque l'autre se précise : dans l'effet photoélectrique qui met les photons en évidence, l'onde semble un artifice permettant de calculer leur répartition ; dans une expérience d'interférences au contraire, les ondes semblent beaucoup plus réelles que les photons dont il est impossible de préciser la trajectoire. Toutefois la conciliation de ces deux conceptions est très facile, si on se contente de l'approximation de l'Optique géométrique : les rayons lumineux sont les trajectoires des photons (12).

Nous allons voir que ce double aspect corpusculaire et ondulatoire n'est pas une singularité spéciale à la lumière, mais qu'il se retrouve pour un faisceau de particules matérielles.

---

(12) Remarquons à ce propos qu'au XIX<sup>e</sup> siècle la mesure, par Foucault, de la vitesse de la lumière dans l'eau a été considérée comme une expérience cruciale condamnant la théorie de l'émission ; mais elle ne condamne, en réalité, que l'hypothèse faite par Newton pour expliquer la réfraction, c'est-à-dire, l'invariance de la projection de la vitesse de la particule lumineuse sur le plan tangent à la surface de la séparation des 2 milieux.

## LES ONDES DE LOUIS DE BROGLIE

En 1924, Louis de Broglie a montré qu'il était possible d'associer des ondes à une particule matérielle et que si on applique les lois de l'Optique géométrique à ces ondes, on retrouve celles de la Mécanique classique pour la particule. Avant d'aborder l'exposé de ces idées, nous allons rappeler l'existence de la **vitesse de groupe** d'un phénomène vibratoire et l'énoncé du **principe de moindre action de Maupertuis** pour le point matériel.

**11. — Vitesse de groupe.**

Considérons deux ondes planes de même amplitude de fréquences voisines  $\nu + \delta\nu$  et  $\nu - \delta\nu$ , se propageant suivant l'axe,  $Ox$  (fig. 11) ; le milieu étant dispersif les vitesses de propagation sont  $u + \delta u$  et  $u - \delta u$  ; l'ensemble est représenté par :

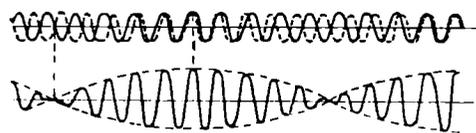


FIG. 11.

$$s = A \sin 2\pi (\nu + \delta\nu) \left( t - \frac{x}{u + \delta u} \right) + A \sin 2\pi (\nu - \delta\nu) \left( t - \frac{x}{u - \delta u} \right) \quad \text{I-43}$$

$$\text{ou } s = 2A \cos 2\pi \left( t \delta\nu - \frac{x \delta\nu}{u} + \frac{x \nu \delta u}{u^2} \right) \sin 2\pi \nu \left( t - \frac{x}{u} \right) \quad \text{I-44}$$

$$\text{soit : } s = 2A \cos 2\pi \delta\nu \left( t - \frac{x}{U} \right) \sin 2\pi \nu \left( t - \frac{x}{u} \right) \quad \text{I-45}$$

$$\text{en posant : } \frac{1}{U} = \frac{1}{u} - \frac{\nu \delta u}{u^2 \delta\nu} \quad \text{I-46}$$

L'onde résultante a la fréquence  $\nu$ , mais son amplitude vibre à la fréquence  $\delta\nu$ . Nous retrouvons un résultat classique en T.S.F. : moduler une onde porteuse de fréquence  $N$  par un son de fréquence  $n$ , revient à superposer à celle-ci des ondes de fréquences  $N + n$  et  $N - n$ .

Dans le cas présent, l'onde est formée d'une série de train d'ondes. Si on impose à l'argument du cosinus d'être compris entre  $-\frac{\pi}{2}$  et  $+\frac{\pi}{2}$ , l'équation I-45 ne représente qu'un seul train d'ondes.

$$\text{Or } -\frac{\pi}{2} \leq 2\pi \delta\nu \left( t - \frac{x}{U} \right) \leq \frac{\pi}{2} \quad \text{I-47}$$

$$\text{ou } -\frac{U}{4 \delta\nu} \leq U t - x \leq \frac{U}{4 \delta\nu} \quad \text{I-18}$$

entraîne, si on pose :

$$a = \frac{U}{4 \delta\nu} \quad \text{I-49}$$

la relation :

$$-a + Ut \leq x \leq a + Ut \tag{I-50}$$

Le train d'onde de longueur  $2a$  reste donc compris entre les points d'abscisse  $Ut - a$  et  $Ut + a$  ; l'amplitude est maximum au point d'abscisse  $x = Ut$ . Il se propage sans déformation à la **vitesse de groupe  $U$**  : c'est la **vitesse de propagation de l'amplitude, de l'énergie** ; au contraire la **phase du phénomène vibratoire se propage à la vitesse de phase  $u$** .

La propagation des ondes à la surface de l'eau illustre ce phénomène. Quand on fait « des ronds » dans l'eau en y jetant une pierre, il se produit un train d'onde circulaire à l'intérieur duquel les ondes individuelles vont plus vite que l'ensemble du train de sorte qu'elles viennent mourir à l'avant, tandis que d'autres naissent à l'arrière.

L'expression I-46 donnant la vitesse de groupe peut se transformer en introduisant la longueur d'onde  $\lambda = \frac{u}{\nu}$  :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{u} - \frac{\nu}{u^2} \frac{du}{d\nu} = \frac{d}{d\nu} \left( \frac{\nu}{u} \right) = \frac{d \left( \frac{1}{\lambda} \right)}{d\nu}$$

ou :

$$U = \frac{d\nu}{d \left( \frac{1}{\lambda} \right)} \tag{I-51}$$

Bien entendu, dans un milieu non dispersif  $\frac{du}{d\nu} = 0$  et la vitesse de groupe est identique à la vitesse de phase : c'est le cas pour la lumière dans le vide.

Le calcul précédent n'est justifié que si  $\delta\nu$  est très petit par rapport à  $\nu$ . Or, d'après I-49 et I-51

$$a = \frac{U}{4\delta\nu} = \frac{1}{4\delta \left( \frac{1}{\lambda} \right)} = - \frac{\lambda^2}{4\delta\lambda}$$

Donc :

$$\frac{a}{\lambda} = - \frac{\lambda}{4\delta\lambda} = \frac{\nu}{4\delta\nu} \quad 1$$

c'est-à-dire que la longueur du train doit être grande vis-à-vis de la longueur d'onde.

Un train, dont l'amplitude varie sinusoidalement, se propage sans déformation, à condition de comporter un assez grand nombre d'ondes. Envisageons maintenant un train d'ondes pour lequel la loi de variation de l'amplitude n'est pas sinusoidale ; s'il est symétrique et occupe à l'instant  $t = 0$ , l'intervalle  $(-a, +a)$ , il peut à ce moment être représenté par :

$$s = \varphi(x) \sin 2\pi\nu \left( t - \frac{x}{u} \right) \tag{I-52}$$

$\varphi(x)$  étant une fonction paire et nulle en dehors de l'intervalle  $(-a, +a)$  ; elle peut donc être développée en série de Fourier suivant (voir Note D) :

$$\varphi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos (2n + 1) \frac{\pi x}{2a} \quad \text{I-53}$$

$$\text{avec : } A_n = \frac{1}{a} \int_{-a}^{+a} \varphi(x) \cos (2n + 1) \frac{\pi x}{2a} dx \quad \text{I-54}$$

les coefficients  $A_n$  tendant vers zéro quand  $n$  croît indéfiniment.

$$\text{En posant : } a = \frac{U}{4\delta\nu} \quad \text{I-55}$$

on a :

$$s = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos 2\pi(2n + 1) \delta\nu \frac{x}{U} \sin 2\pi\nu \left( t - \frac{x}{u} \right) \quad \text{I-56}$$

La comparaison des équations I-56 et I-45, nous permet de considérer que le train est formé de la superposition d'ondes de fréquences

$$\nu \pm (2n + 1) \delta\nu = \nu \pm (2n + 1) \frac{U}{4a}$$

Si le train est assez long, c'est-à-dire si  $\frac{a}{\lambda}$  est suffisamment grand, les seules ondes n'ayant pas une amplitude  $\frac{1}{2} A_n$  négligeable, ont une fréquence assez voisine de  $\nu$  pour que  $U$  puisse être effectivement égal à la vitesse de groupe : un tel train se propage pratiquement sans déformation, mais en première approximation seulement (13).

Pour mesurer la célérité d'un phénomène vibratoire, on utilise un *signal* dont on détermine la vitesse de propagation ; si le signal est formé d'un nombre suffisant de vibrations, la mesure donne la vitesse de groupe.

Pour les ondes lumineuses, il est commode d'introduire l'indice  $n$  du milieu dispersif pour la radiation de longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0$  ; donc, en vertu de I-51

$$U = \frac{d \frac{c}{\lambda_0}}{d \frac{n}{\lambda_0}} = \frac{cd\lambda_0}{n d\lambda_0 - \lambda_0 dn} \sim \frac{c}{n} \left( 1 + \frac{\lambda_0}{n} \frac{dn}{d\lambda_0} \right) \quad \text{I-57}$$

(13) On peut montrer qu'un signal formé d'une vibration d'amplitude constante et commençant brusquement, est, après un certain temps de propagation, précédé de quelques oscillations de très faible amplitude, les *précurseurs* : voir BRUHAT, *Mécanique physique*, Masson, 2<sup>e</sup> éd., 1940, § 410, page 574.

On sait que dans un milieu très dispersif, comme le sulfure de carbone, le résultat de la mesure de la célérité de la lumière vérifie bien la formule précédente I-57.

**12. — Principe de moindre action de Maupertuis.**

Soit, en Mécanique newtonienne classique, un point matériel de masse  $m$ , ayant à l'instant  $t$  les coordonnées  $x, y, z$  et la vitesse  $v$  de composantes :

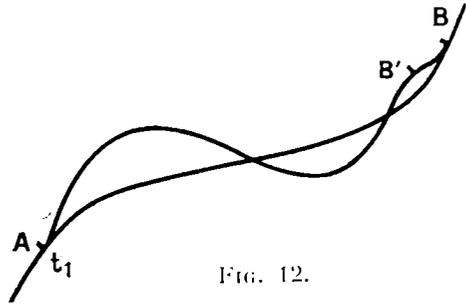
$$\dot{x} = \frac{dx}{dt}, \quad \dot{y} = \frac{dy}{dt}, \quad \dot{z} = \frac{dz}{dt};$$

il se déplace dans un champ dont le potentiel est  $V(x, y, z)$ ; pendant tout le mouvement, l'énergie :

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + V(x, y, z) \tag{I-58}$$

reste constante.

Soient 2 points de la trajectoire, A atteint à l'instant  $t_1$  et B à l'instant  $t_2$  (fig. 12). Considérons des trajectoires fictives, voisines de la trajectoire réelle, qui ont toutes mêmes extrémités A et B, et sont parcourues avec la même énergie constante E.



Évaluons la variation  $\delta S$  de l'intégrale :

$$S = \int_A^B m v ds \tag{I-59}$$

où  $ds$  désigne l'élément d'arc, lorsqu'on passe de la trajectoire réelle à une trajectoire fictive infiniment voisine. Dans un mouvement varié, le mobile part de A à l'instant  $t_1$  et n'arrive en B qu'à l'instant  $t_2 + \delta t_2$ : à l'instant  $t$ , ses coordonnées sont  $x + \delta x, y + \delta y, z + \delta z$ : les grandeurs  $\delta x, \delta y, \delta z$  étant arbitraires, à condition de rester petites, d'être nulles pour  $t = t_1$  et de satisfaire à la relation :

$$\delta E = m(\dot{x} \delta \dot{x} + \dot{y} \delta \dot{y} + \dot{z} \delta \dot{z}) + \frac{\partial V}{\partial x} \delta x + \frac{\partial V}{\partial y} \delta y + \frac{\partial V}{\partial z} \delta z = 0 \tag{I-60}$$

On a :

$$\delta S = \delta \int_A^B m v ds = \delta \int_{t_1}^{t_2} m v^2 dt = \delta \int_{t_1}^{t_2} m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) dt \tag{I-61}$$

la variation portant aussi sur la limite supérieure de l'intégrale ; par suite, en désignant par  $v_2$  la vitesse du mobile au point B et par  $\dot{x}_2, \dot{y}_2, \dot{z}_2$  ses composantes, on a :

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} m \dot{x}^2 dt = m \dot{x}_2^2 \delta t_2 + \int_{t_1}^{t_2} \delta(m \dot{x}^2) dt = m \dot{x}_2^2 \delta t_2 + \int_{t_1}^{t_2} 2 m \dot{x} \delta \dot{x} dt \quad \text{I-62}$$

I-62 et les relations analogues pour  $y$  et  $z$ , donnent :

$$\delta S = m v_2^2 \delta t_2 + \int_{t_1}^{t_2} 2 m (\dot{x} \delta \dot{x} + \dot{y} \delta \dot{y} + \dot{z} \delta \dot{z}) dt \quad \text{I-63}$$

En tenant compte de I-60, on a :

$$\delta S = m v_2^2 \delta t_2 + \int_{t_1}^{t_2} \left[ m (\dot{x} \delta \dot{x} + \dot{y} \delta \dot{y} + \dot{z} \delta \dot{z}) - \frac{\partial V}{\partial x} \delta x - \frac{\partial V}{\partial y} \delta y - \frac{\partial V}{\partial z} \delta z \right] dt \quad \text{I-64}$$

$$\text{Or :} \quad \delta \dot{x} = \frac{d(x + \delta x)}{dt} - \frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \delta x$$

Donc, en intégrant par parties :

$$\int_{t_1}^{t_2} m \dot{x} \delta \dot{x} dt = \int_{t_1}^{t_2} m \dot{x} \frac{d}{dt} \delta x \cdot dt = \left( m \dot{x} \delta x \right)_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} m \ddot{x} \delta x dt \quad \text{I-65}$$

$$\text{avec} \quad \ddot{x} = \frac{d^2 x}{dt^2}$$

Sur la trajectoire variée, à l'instant  $t_2$ , le mobile est en  $B'$  (figure 12) ; il met le temps  $\delta t_2$  pour aller de  $B'$  en  $B$  ; la projection sur  $Ox$  de  $B'B$  vaut donc :

$$- \delta x_2 = \dot{x}_2 \delta t_2$$

Par suite :

$$(m \dot{x} \delta x)_{t_1}^{t_2} = m \dot{x}_2 \delta x_2 = - m \dot{x}_2^2 \delta t_2$$

$$\text{et} \quad \int_{t_1}^{t_2} m \dot{x} \delta \dot{x} dt = - m \dot{x}_2^2 \delta t_2 - \int_{t_1}^{t_2} m \ddot{x} \delta x dt \quad \text{I-66}$$

En vertu de I-66 et des relations analogues pour les coordonnées  $y$  et  $z$ , l'équation I-64 devient, les termes en  $\delta t_2$  s'annulant :

$$\delta S = - \int_{t_1}^{t_2} \left[ \left( m \ddot{x} + \frac{\partial V}{\partial x} \right) \delta x + \left( m \ddot{y} + \frac{\partial V}{\partial y} \right) \delta y + \left( m \ddot{z} + \frac{\partial V}{\partial z} \right) \delta z \right] dt \quad \text{I-67}$$

Par définition du potentiel, la force  $\vec{f}$  s'exerçant sur le point matériel lorsqu'il a les coordonnées  $x, y, z$ , a les composantes :

$$- \frac{\partial V}{\partial x}, \quad - \frac{\partial V}{\partial y}, \quad - \frac{\partial V}{\partial z}.$$

La relation fondamentale de la dynamique  $\vec{f} = m \vec{\gamma}$  entraîne la nullité des 3 parenthèses et par suite celle de la variation :  $\delta S = 0$ .

Donc, l'intégrale  $S$  est stationnaire, en général minimum, pour la trajectoire réelle.

Réciproquement, si  $\delta S$  est nulle pour toutes les trajectoires variées, c'est-à-dire si la relation I-67 est satisfaite quelles que soient les valeurs de  $\delta x$ ,  $\delta y$ ,  $\delta z$ , il faut que les 3 parenthèses soient nulles et que la relation  $\vec{f} = m\vec{\gamma}$  soit vérifiée. Il y a donc équivalence entre les lois de la mécanique et le **principe de Maupertuis**, qui s'énonce :

**Parmi toutes les trajectoires qui, allant du point A au point B, sont parcourues avec la même valeur de l'énergie, la trajectoire réellement suivie par un point matériel est celle qui rend stationnaire, généralement minimum, l'intégrale**

$$S = \int_A^B m v ds.$$

Les dimensions de  $S$  étant celles d'une action  $ML^2T^{-1}$ , ce principe a reçu le nom de **Principe de moindre action**.

Nous avons considéré ici un point matériel libre ; le principe de Maupertuis s'applique aussi à un point lié à condition de considérer des trajectoires variées compatibles avec les liaisons.

Prenons un exemple simple. Soit un point matériel assujéti à se déplacer sur une surface en l'absence de champ,  $V = 0$  ; l'énergie  $E = 1/2 mv^2$  étant constante, la vitesse est aussi constante. Donc :

$$S = \int_A^B mv ds = m v \int_A^B ds$$

La condition  $\delta S = 0$ , entraîne  $\delta \int_A^B ds = 0$  ; la trajectoire est une géodésique de la surface, qui est parcourue à vitesse constante. Pour un point matériel libre, nous trouvons un mouvement rectiligne uniforme, conformément au principe d'inertie.

On voit que la détermination d'une trajectoire en utilisant le Principe de Maupertuis, rappelle celle d'un rayon lumineux par le Principe de Fermat. D'ailleurs une série de points matériels, ayant la même énergie totale soumis au même champ, partant de points différents mais voisins, décrivent un faisceau de trajectoires qui sont orthogonales à une famille de surfaces, de même qu'en Optique géométrique les rayons lumineux sont normaux aux surfaces d'onde. Remarquons qu'en Mécanique relativiste, il est aussi possible de trouver un principe de moindre action pour le point matériel. Nous allons maintenant montrer qu'il est possible d'associer des ondes à une particule en mouvement.

### 13. — Les ondes de L. de Broglie.

Soit une particule de masse  $m$ , animée d'une vitesse  $v$  suivant  $Ox$  ; nous utiliserons les formules de la Relativité restreinte. Pour déterminer la fréquence des ondes associées, il est naturel d'utiliser la formule fondamentale de la théorie de quanta :

$$E = h\nu$$

L'énergie étant donnée par I-11, on a :

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{mc^2}{h \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{I-69}$$

Si  $u$  est la vitesse de phase, l'équation d'une onde plane de fréquence  $\nu$  se propageant suivant  $Ox$  est :

$$s = \psi_1(x, y, z, t) \sin 2\pi \nu \left( t - \frac{x}{u} \right) \quad \text{I-70}$$

Considérons l'équation de cette onde par rapport au référentiel  $O'x'y'z'$  lié à la particule, se déplaçant donc à la vitesse  $v$  par rapport au premier ; la transformation de Lorentz I-1 bis donne :

$$s' = \psi_1 \left( \frac{x' + vt'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, y', z', \frac{t' + \frac{vx'}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right) \sin \frac{2\pi \nu}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \left( t' + \frac{vx'}{c^2} - \frac{x' + vt'}{u} \right) \quad \text{I-71}$$

ou

$$s' = \psi_1(x', y', z', t') \sin 2\pi \frac{\nu}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \left[ \left( 1 - \frac{v}{u} \right) t' + \left( \frac{v}{c^2} - \frac{1}{u} \right) x' \right] \quad \text{I-72}$$

Dans ce système de référence par rapport auquel la particule est immobile, il est naturel d'admettre que les ondes doivent être stationnaires, c'est-à-dire de la forme :

$$s' = \varphi(x', y', z') \sin 2\pi \nu' t' \quad \text{I-73}$$

Il faut donc que :  $\frac{v}{c^2} - \frac{1}{u} = 0$

ou 
$$u = \frac{c^2}{v} \quad \text{I-74}$$

ce qui détermine la vitesse de phase dans le référentiel  $Oxyz$ .

D'autre part, la fréquence  $\nu'$  est donnée par :

$$\nu' = \nu \frac{1 - \frac{v}{u}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \nu \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{mc^2}{h} \quad \text{I-75}$$

en tenant compte de I-74 et de I-69.

La fréquence est bien donnée par la relation fondamentale puisque par rapport à ce système l'énergie de la particule immobile est  $mc^2$  ; les hypothèses faites sont cohérentes.

Les relations I-69 et I-74 permettent de calculer la longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{c^2}{v} \cdot \frac{h \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{mc^2} = h \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{mv} = \frac{h}{p} \quad \text{I-76}$$

$p$  désignant la quantité de mouvement (I-7). Cette formule fondamentale :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{I-77}$$

est généralement appelée **relation de Louis de Broglie**.

Cherchons à calculer la vitesse de groupe de l'onde, donnée par la relation I-51. D'après I-69 :

$$d\nu = \frac{mc^2}{h} \frac{\frac{v dv}{c^2}}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{3/2}} = \frac{m v dv}{h \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{3/2}} \quad \text{I-78}$$

et d'après I-76 :

$$d \left( \frac{1}{\lambda} \right) = \frac{m}{h} \left[ \frac{dv}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} + \frac{\frac{v^2}{c^2} dv}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{3/2}} \right] = \frac{m dv}{h \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{3/2}} \quad \text{I-79}$$

Donc :

$$U = \frac{dv}{d \left( \frac{1}{\lambda} \right)} = v \quad \text{I-80}$$

Il est évidemment très satisfaisant de trouver que l'énergie se propage à la vitesse de la particule. Bien entendu, le principe de Relativité impose à cette vitesse  $v = U$  d'être inférieure à la limite  $c$  ; mais il n'en est pas de même pour la vitesse de phase, qui ne correspond à aucun transport d'énergie, à aucun signal ; la relation I-74, montre que pour les ondes de Louis de Broglie, la vitesse de phase  $u = \frac{c^2}{v}$  est toujours supérieure à  $c$ .

Il est donc possible, sans risquer des contradictions, d'associer à une particule d'énergie  $E$  et de quantité de mouvement  $p$ , une onde de fréquence et de longueur d'onde données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu = \frac{E}{h} \\ \lambda = \frac{h}{p} \end{array} \right. \quad \text{I-81}$$

Remarquons que ces formules I-81 ne sont que la généralisation de celles I-32 qui définissent l'énergie et la quantité de mouvement du photon ;

$$E = h\nu \qquad p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Soit un mouvement assez lent pour que la mécanique newtonienne soit applicable ; d'après le Principe de Maupertuis, la trajectoire correspond à une valeur stationnaire de l'intégrale

$$S = \int_A^B m v ds = mc^2 \int_A^B \frac{ds}{u}$$

en remplaçant  $v$  par sa valeur  $\frac{c^2}{u}$ , tirée de la relation I-74.

L'intégrale  $\int_A^B \frac{ds}{u}$  représente le temps mis par la phase pour aller de

A en B ; dire que ce temps est stationnaire pour le trajet réel des ondes revient à dire que les ondes de de Broglie obéissent au Principe de Fermat. En effet, pour la lumière, le Principe de Fermat énonce que le chemin optique entre deux points A et B d'un rayon lumineux, c'est-à-dire l'intégrale

$L = \int_A^B n ds$  est stationnaire ; or l'indice  $n = \frac{c}{u}$ ,  $u$  étant la vitesse

de phase des ondes lumineuses ; donc  $L = c \int_A^B \frac{ds}{u}$

La trajectoire du point matériel est donc le rayon de l'onde associée. Louis de Broglie a d'ailleurs montré que, sous sa forme relativiste, le Principe de Maupertuis équivaut aussi au principe de Fermat. Le principe de Fermat est la base de l'Optique géométrique qui n'est qu'une première approximation. Puisqu'il faut l'appliquer à l'onde associée à une particule pour retrouver les lois de la Mécanique newtonienne ou celles de la Relativité, il est naturel de penser que ces deux mécaniques ne constituent, comme l'Optique géométrique, que des approximations. Elles sont expérimentalement vérifiées pour les corps matériels assez gros ; mais depuis que Bohr avait fait, en 1913, la théorie de l'atome d'hydrogène, on savait qu'il fallait modifier les lois de la mécanique pour expliquer la structure de l'atome. C'est Schrödinger qui, en 1926, constitua la première **mécanique ondulatoire** où on ne considère plus une particule comme un point matériel, mais où on étudie la propagation des ondes de de Broglie.

La preuve expérimentale de l'existence de ces ondes, fut apportée, en 1927, par Davisson et Germer qui montrèrent qu'un faisceau d'électrons se diffracte comme un faisceau de rayons X (14).

---

(14) Ce résultat fut un peu l'effet du hasard ; Davisson et Germer étudiaient la diffusion des électrons par une lame de nickel ; une rentrée d'air accidentelle les obligea à chauffer cette lame ce qui provoqua sa recristallisation et la formation d'un monocristal.

**14. — Les expériences de diffraction des électrons.**

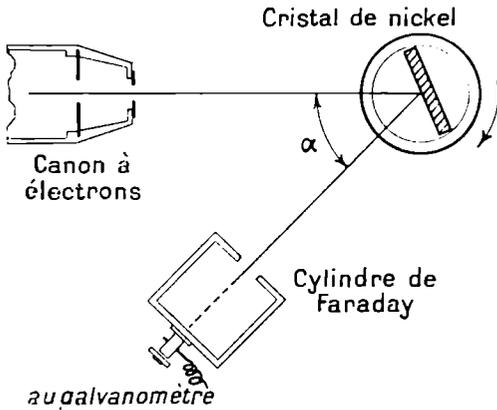


FIG. 13. — Schéma de l'expérience de Davisson et Germer.

Dans les expériences de Davisson et Germer, un faisceau d'électrons accélérés par une tension inférieure à 100 V, tombait sur un monocristal de nickel pouvant tourner autour d'un axe perpendiculaire au faisceau ; on recueillait dans un cylindre de Faraday les électrons diffusés dans la direction  $\alpha$  (fig. 13). La réflexion ne devient importante que pour certaines orientations privilégiées ; ainsi la courbe de la figure 14, tracée pour un angle  $\alpha = 50^\circ$  et une tension  $V = 54$  volts, présente 3 maxima, ce qui s'interprète en admettant qu'il existe 3 positions du cristal pour lesquelles les électrons subissent sur les plans

réticulaires la réflexion sélective de Bragg.

Nous allons justifier cette interprétation en montrant que la relation de de Broglie (I-77), attribuée à l'onde associée une longueur d'onde de l'ordre de l'angström. Considérons un faisceau d'électrons monocinétiques accélérés par la différence de potentiel  $V$  ; admettons d'abord que la tension  $V$  est assez faible, et que la mécanique classique est applicable ; on a :

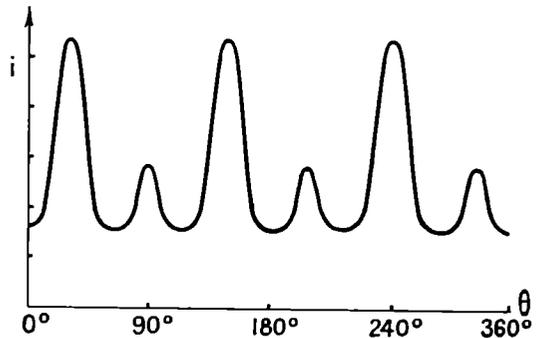


FIG. 14.

$$\epsilon V = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{p^2}{2\mu}$$

Donc : 
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2\mu\epsilon V}} = \frac{h}{\sqrt{2\mu\epsilon}} \times \frac{1}{\sqrt{V}} \tag{I-82}$$

Si  $V$  est mesuré en volts :

$$\frac{h}{\sqrt{2\mu\epsilon}} = \frac{6,624 \times 10^{-27}}{\sqrt{2 \times 0,910 \times 10^{-27} \times 1,602 \times 10^{-12}}} = 1,226 \times 10^{-7} \text{ cm} = 12,26 \text{ \AA}$$

Donc : 
$$\lambda = \frac{12,26}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \tag{I-83}$$

Si la tension  $V$  atteint 10 000 volts, il faut utiliser la mécanique de la Relativité ; d'après I-12, l'énergie cinétique vaut :

$$\varepsilon V = \mu c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right)$$

$$\text{d'où : } v = \frac{\sqrt{\frac{\varepsilon V}{\mu} \left( 2 + \frac{\varepsilon V}{\mu c^2} \right)}}{1 + \frac{\varepsilon V}{\mu c^2}}$$

$$\text{et d'après I-7 : } p = \frac{\mu v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \sqrt{\varepsilon \mu V \left( 2 + \frac{\varepsilon V}{\mu c^2} \right)}$$

Donc :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{\varepsilon \mu V \left( 2 + \frac{\varepsilon V}{\mu c^2} \right)}} = \frac{12,26}{\sqrt{V (1 + 0,98 \times 10^{-6} V)}} \text{ \AA} \quad \text{I-84}$$

la tension  $V$  étant exprimée en volts. Si cette tension est de l'ordre de  $10^4$  volts, on peut utiliser les formules approchées :

$$\lambda \sim \frac{12,26}{\sqrt{V (1 + 0,49 \times 10^{-6} V)}} \sim \frac{12,26}{\sqrt{V}} (1 - 0,49 \times 10^{-6} V) \quad \text{I-85}$$

Les expériences de diffraction des électrons sont actuellement très nombreuses ; parmi celles qui permettent de vérifier quantitativement la formule de de Broglie, les plus précises sont celles de Ponte. Des électrons accélérés par des tensions de 7 à 20 KV, constantes à 0,05 % près, sont diffractés par des « tissus » très minces d'oxydes ZnO, MgO, CdO ; on obtient des anneaux semblables à ceux d'un diagramme Debye-Scherrer. La distance

des plans réticulaires étant connue grâce aux rayons X, la mesure du diamètre de l'anneau permet de calculer la longueur d'onde par la formule de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{I-86}$$

$d$  étant la distance des plans réticulaires,  $\theta$  l'angle des faisceaux incident et réfléchi avec ces plans,  $n$  un nombre entier

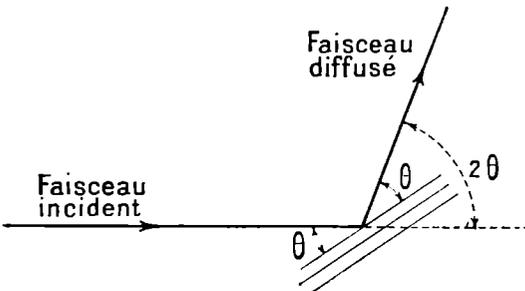


FIG. 15.

indiquant l'ordre de la réflexion (schéma fig. 15). Ponte a d'abord vérifié que, pour un potentiel accélérateur donné, tous les anneaux donnent la même longueur d'onde. Pour  $V = 15\,710$  V, il trouve suivant l'anneau donné par ZnO, des valeurs variant entre

$$\lambda = 97,60 \text{ U.X.} \quad \text{et} \quad \lambda = 96,91 \text{ U.X.} \quad (1 \text{ U.X.} = 10^{-3} \text{ \AA})$$

Puis il calcule, pour différentes tensions, la quantité

$$A = \lambda \sqrt{V} (1 + 0,49 \times 10^{-6} V)$$

qui, d'après I-85, doit valoir 12,26. Les résultats du tableau I montrent que, dans ces expériences, la relation de de Broglie est vérifiée à  $\frac{3}{1000}$  près.

TABLEAU I

V volts	$\lambda$ e	A
15 710	0,097 2	12,28
13 480	0,104 6	12,23
11 150	0,115	12,21
10 190	0,121	12,27

Résultats des expériences de Ponte sur la diffusion des électrons par ZnO.

La valeur théorique de A est 12,26.

Dans les expériences de G.-P. Thomson, les électrons accélérés par des tensions de 20 à 60 KV sont diffractés par traversée des pellicules métalliques (Au, Pt ou Al) de  $0,1\mu$  à  $0,01\mu$  d'épaisseur. Le tableau II montre que le diamètre D d'un anneau, proportionnel à  $\lambda$  d'après la formule de Bragg I-86, est bien inversement proportionnel à

$$\sqrt{V} (1 + 0,49 \times 10^{-6} V) \text{ suivant la formule I-85.}$$

Kikuchi fait traverser des feuilles de mica très minces ( $0,1\mu$ ) par des électrons de 14 à 78 KeV ; admettant la formule de de Broglie, il calcule la constante du réseau du mica ; les valeurs trouvées varient de  $5,10$  à  $5,23 \text{ \AA}$ , la moyenne étant  $5,18 \text{ \AA}$ , tandis que les rayons X donnent  $5,17 \text{ \AA}$ .

Rupp a diffracté par des films d'or des électrons accélérés par des tensions de 100 à 250 KV, dont la vitesse atteint les  $3/4$  de celle de la lumière ; la formule relativiste I-84 est vérifiée à 1% près.

TABLEAU II

Métal	Tension V en volts	Diamètre de l'anneau D en cm.	$D\sqrt{V}(1 + 0,49.10^{-6}V)$
Al	64 000	1,47	384
	57 000	1,62	398
	45 000	1,78	388
	34 500	2,00	378
Au	58 000	1,50	371
	55 000	1,58	381
	44 000	1,75	376
	33 700	2,00	374

Résultats d'expériences de G. P. Thomson.

Pour les électrons lents, accélérés par des différences de potentiel inférieures à 100 V, comme dans les expériences de Davisson et Germer, il apparaît une divergence entre la valeur de la longueur d'onde calculée par la formule de de Broglie I-83 et celle donnée par la formule de Bragg I-86, divergence d'autant plus importante que le potentiel accélérateur V est plus faible. On peut l'expliquer en admettant qu'il y a réfraction des ondes électroniques à l'intérieur du cristal, l'indice de réfraction étant donné par :

$$\eta = \sqrt{1 + \frac{V_0}{V}} \tag{I-87}$$

$V_0$  étant caractéristique du métal ; dans le cas du nickel,  $V_0$  vaut 17 volts.

Les expériences de Rupp sur la diffraction par des métaux comme Al, Au, Ag, Cu, Cr, Zn, Ni, d'électrons de 10 à 500 eV ont confirmé l'existence d'un indice de réfraction supérieur à 1 et tendant vers 1 quand la vitesse augmente. Nous verrons que la détermination de cet indice permet une vérification importante de la théorie électronique des métaux. (Chapitre XI).

Ces magnifiques expériences forment un ensemble qui ne permet pas de douter de la validité de la formule de de Broglie. On peut donc utiliser des électrons, au lieu de rayons X, pour obtenir des « diagrammes » ; la technique est beaucoup plus délicate, mais les électrons pénétrant beaucoup moins profondément que les rayons X, ils sont utilisés pour l'étude des couches superficielles, comme les couches de lubrifiants, et les « voiles d'oxydes » influençant l'effet thermoionique.

Signalons enfin deux très belles expériences qui constituent pour la théorie de de Broglie des vérifications ayant l'avantage d'être indépendantes de toute hypothèse sur la structure de la matière.

Utilisant la méthode du réseau tangent mise au point par J. Thibaud pour les rayons X, on a même pu faire diffracter des faisceaux d'électrons de 70 à 300 eV tombant avec une incidence de  $3'$  à  $10'$  sur un réseau optique dont les traits étaient distants de  $7,7\mu$ .

En 1940, Börsch a observé dans un microscope électronique la diffraction d'un faisceau d'électrons par le bord d'un écran. L'écran, une mince lame de platine par exemple, est mis à la place de l'objet ; en plaçant la plaque photographique en dehors du plan de mise au point, on observe des franges de Fresnel bordant l'ombre géométrique. La source utilisée doit être très fine, de largeur inférieure à  $0,01\mu$  ; elle est constituée par l'image électronique d'un filament incandescent.

### 15. — Diffraction de protons, d'atomes et de molécules.

Ces expériences mettent en évidence l'onde associée à des particules lourdes ou à des corpuscules aussi complexes que des atomes.

Dans les expériences de Rupp, les protons, produits par une décharge dans  $H_2$ , sont accélérés par une tension de 200 KV et passent par un colimateur de 20 cm de long percé d'un trou de 0,1 mm. ; ce très fin faisceau monocinétique traverse une mince feuille d'or polycristalline. La longueur d'onde étant très petite :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon V}} = \frac{6,624 \times 10^{-27}}{\sqrt{2 \times 1,672 \times 10^{-24} \times 1,602 \times 10^{-12} \times 2 \times 10^5}} = 0,64 \times 10^{-11} \text{ cm} = 0,64 \text{ UX} \quad \text{I-88}$$

les angles de diffraction sont très faibles et il faut placer la plaque à 3,50 m pour observer des anneaux de quelques millimètres de diamètre. Les valeurs expérimentales de  $\lambda$  ont varié de 0,632 UX à 0,640 UX, vérifiant à près de 1% la formule de de Broglie.

D'autres expérimentateurs utilisent des « rayons moléculaires » c'est-à-dire les molécules s'échappant d'un four par un orifice étroit avec la vitesse d'agitation thermique ; le faisceau n'est pas monocinétique, mais on peut

calculer la longueur d'onde correspondant à l'intensité maximum : on trouve qu'elle est de l'ordre de l'angström.

Stern et Estermann font tomber des molécules  $H_2$  ou He sur une face de clivage d'un cristal de Cl Na ou FLi ; la courbe de la figure 16 montre que le maximum principal correspondant à la réflexion régulière est entouré de deux taches de diffraction.

Zahel a obtenu des résultats semblables avec des atomes He, Ne, A. Ellet et Olson font tomber un faisceau primaire d'atomes Cd sur un cristal

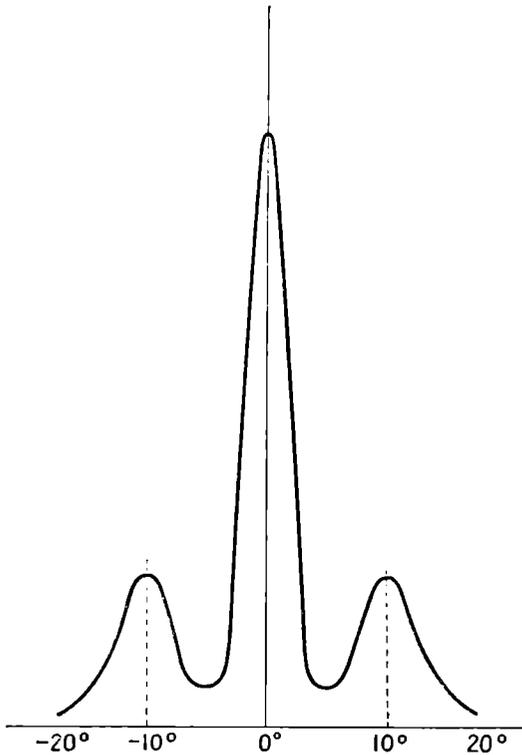


FIG. 16. — Réflexion des molécules  $H_2$  sortant d'un four à  $259^\circ C$  sur un cristal de FLi.

de ClNa, sous une incidence  $\theta$  ; il existe un faisceau ayant subi la réflexion régulière et formé d'atomes qui ont tous la même vitesse qui dépend de l'incidence  $\theta$  ; ce faisceau réfléchi monocinétique ne subit de réflexion régulière sur un autre cristal de Cl Na que si l'incidence est égale à  $\theta$ , ce qui met en évidence la réflexion sélective de Bragg (15).

Bien que beaucoup moins nettes que celles sur la diffraction des électrons, ces expériences prouvent la nécessité de guider par une onde un faisceau de particules matérielles ; la mécanique classique ne permet pas plus de comprendre qu'un atome subisse une réflexion régulière sur la face d'un cristal, qu'elle n'expliquerait comment une bille d'enfant pourrait être réfléchi régulièrement par un empilement de ces billes.

### 16. — Réflexion sélective des neutrons.

Récemment, on a réfléchi sélectivement sur des cristaux de quartz, de calcite, de sel gemme ou de fluorure de lithium, des *neutrons thermiques*, dont l'énergie cinétique est celle des molécules gazeuses à la température ordinaire. Le faisceau incident, formé de neutrons sortant d'une *pile atomique*, est diaphragmé par un collimateur de quelques dixièmes de millimètres de large et dont la longueur est de l'ordre du mètre ; les parois sont en cadmium ou en carbure de bore, car les noyaux de cadmium et de bore absorbent très fortement les neutrons thermiques. Le faisceau réfléchi est monocinétique ; en changeant l'angle d'incidence, on fait varier la vitesse des neutrons réfléchis. Les longueurs d'onde de de Broglie sont relativement

(15) Pour la description de toutes ces expériences voir : J.-J. TRILLAT. *Les Preuves expérimentales de la Mécanique ondulatoire : La diffraction des électrons et des particules matérielles*. Hermann 1934.

grandes, puisque celle qui correspond à la valeur la plus probable de la vitesse (16),  $v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ , vaut :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} \sim \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{\sqrt{2 \cdot 1,675 \cdot 10^{-24} \cdot 1,38 \cdot 10^{-10} \cdot 300}} \sim 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1,8 \text{ \AA}$$

D'autre part, contrairement aux autres particules matérielles, les neutrons pénètrent profondément dans le cristal réflecteur. L'obtention d'un faisceau de neutrons monocinétiques est donc un problème assez analogue à l'isolement d'une raie X : en particulier, on a déjà employé un *crystal courbé*, ce qui permet de focaliser un faisceau assez ouvert (17). On prévoit que la diffraction des neutrons doit fournir des diagrammes analogues à ceux donnés par les rayons X. Toutefois, tandis que les rayons X sont diffusés par les électrons périphériques, la diffusion des neutrons dépend de la nature des noyaux : on peut donc espérer que leur emploi permettra de localiser les atomes d'hydrogène et de distinguer deux éléments voisins dans la classification périodique comme le fer et le nickel, choses impossibles avec les rayons X.

### 17. — Les ondes de L. de Broglie et les ondes lumineuses.

Nous pourrions discuter la diffraction des électrons par un cristal, comme nous avons analysé une expérience d'interférences lumineuses et montrer que les taches de diffraction n'existent que parce qu'il est impossible de déterminer le plan réticulaire sur lequel un électron donné s'est réfléchi. L'électron ne se comporte pas comme un point matériel : on ne peut pas parler de sa trajectoire, lui attribuer à chaque instant une position et une vitesse parfaitement définies. Pour expliquer l'ensemble des propriétés d'un faisceau de rayons cathodiques, il faut utiliser tantôt l'*image corpusculaire*, tantôt l'*image ondulatoire* constituant les deux *représentations complémentaires* au sens de Bohr.

Lorsqu'on fait diffracter des électrons, les ondes de de Broglie semblent aussi réelles que les ondes lumineuses dans les expériences d'interférences et de diffraction ; mais en fait il existe entre ces deux sortes d'ondes des différences notables. La théorie électromagnétique de la lumière donne une signification physique précise au vecteur lumineux qu'elle permet d'identifier avec le vecteur champ électrique. Aucune interprétation analogue n'existe pour l'amplitude d'une onde de de Broglie, qui est généralement un nombre complexe. A la suite de l'échec de la tentative de Schrödinger, où la particule matérielle était considérée comme un paquet d'ondes, on a admis que le carré du module de l'amplitude représentait la probabilité de présence de la particule (18). C'est ce fait qu'on exprime en disant que les ondes associées aux particules matérielles sont des **ondes de probabilité**. Cela ne les oppose d'ailleurs pas aux ondes lumineuses, qui, nous l'avons vu, donnent aussi la probabilité de présence des photons.

(16) Cf. Chapitre VII.

(17) Voir J. THIBAUD, *Les Rayons X*, 3<sup>e</sup> édition, A. Colin, page 156.

(18) Voir chapitre II, § 23.

Nous verrons (19), que dans le cas d'un système de particules, on ne peut écrire l'équation de propagation des ondes de de Broglie que dans un espace abstrait, l'espace de configuration et qu'il est impossible de les représenter dans l'espace physique ; elles apparaissent alors plutôt comme un artifice de calcul que comme une réalité physique.

Une autre différence entre les ondes lumineuses et celles de de Broglie apparaît lorsqu'on considère la détermination expérimentale de la fréquence. Pour tout phénomène vibratoire, seules sont directement mesurables la longueur d'onde et la vitesse de groupe, qui est celle de l'énergie ou d'un signal. Mais, la mesure de la célérité de la lumière dans le vide, qui est un milieu non dispersif, donne en fait la vitesse de phase identique à celle de groupe. Pour les ondes lumineuses, les mesures des indices de réfraction, faciles et précises, permettent de connaître les vitesses de phase dans tous les milieux, tandis qu'à cause des difficultés expérimentales, les mesures directes des vitesses de groupe sont très rares et peu précises (20). En Optique, il est donc toujours très facile de passer de la longueur d'onde à la fréquence. Celle-ci devient directement mesurable pour les ondes hertziennes et seul son emploi permet d'obtenir des lois simples en spectroscopie. Donc la fréquence, mieux que la longueur d'onde, permet de caractériser une radiation électromagnétique.

Pour les ondes de de Broglie au contraire, ni la vitesse de phase, ni la fréquence ne sont facilement accessibles à l'expérience. Certes la Relativité fixe une valeur bien déterminée pour l'énergie et par suite pour la fréquence donnée par la formule fondamentale I-81,  $\nu = \frac{E}{h}$ . Mais en mécanique non relativiste, l'énergie n'est déterminée qu'à une constante additive près ; il en est de même de la fréquence des ondes associées à une particule dans une mécanique ondulatoire non relativiste ; mais cela n'est pas gênant puisque la seule relation expérimentalement vérifiable est la relation différentielle I-51 donnant la vitesse de groupe :

$$v = U = \frac{d\nu}{d\left(\frac{1}{\lambda}\right)} \quad \text{I-89}$$

Ainsi se trouve justifié l'emploi *a priori* paradoxal d'énergies négatives pour traiter certains problèmes dans la mécanique ondulatoire de Schrödinger, en particulier dans le cas de l'atome d'hydrogène.

(19) Chapitre II, § 39.

(20) Les mesures de célérité de la lumière n'ont actuellement permis de mettre en évidence une vitesse de groupe inférieure à celle de phase que pour les milieux très dispersifs comme  $\text{CS}_2$ . Pour l'eau, milieu peu dispersif, la différence est inférieure aux erreurs des expériences actuellement faites. Dans tous les cas, le calcul de la vitesse de groupe par la formule I-57 est plus précis que la mesure directe.

## ANNIHILATION DES ELECTRONS ET MATERIALISATION DE L'ENERGIE

**18.** — L'existence du positon ne fit plus de doute lorsque Blackett et Occhialini purent photographier dans la chambre de Wilson deux trajectoires de courbures inverses et ayant la même origine située en un point d'un écran (fig. 17) : sous l'action d'un « rayon cosmique », il y avait eu création simultanée d'un négaton et d'un positon. Des rayons  $\gamma$  très pénétrants comme ceux du thorium C'' ( $\lambda = 0,00475 \text{ \AA}$  ou  $h\nu = 2,6 \text{ Me V}$ )

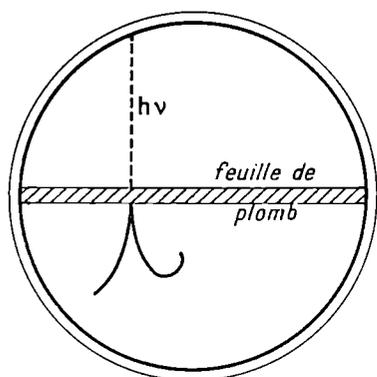


FIG. 17.

peuvent produire le même phénomène. On a montré que seules les radiations de longueur d'onde inférieure à  $0,012 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire, que seuls les photons d'énergie supérieure à  $10^6$  électronvolts peuvent créer une paire de positon-négaton. On admet que cette création est accompagnée de la disparition du photon et que les principes de conservation de l'électricité et de l'énergie sont respectés. L'énergie du photon doit donc être égale à la somme des énergies de masse et des énergies cinétiques  $W_1$  et  $W_2$  des électrons créés :

$$h\nu = 2\mu c^2 + W_1 + W_2 \quad \text{I-90}$$

Le photon doit donc avoir au minimum l'énergie :

$$2\mu c^2 = 2 \times 0,91 \times 10^{-27} \times 9 \times 10^{20} = 1,64 \times 10^{-6} \text{ erg} = 1,02 \times 10^6 \text{ eV.}$$

On a pu vérifier la relation précédente I-90 en mesurant la courbure des trajectoires, donc l'énergie cinétique des électrons créés par la matérialisation, dans la chambre de Wilson, d'un photon d'énergie connue. Par contre, dans un tel processus le principe de la conservation de la quantité de mouvement ne semble pas vérifié ; en réalité, la matérialisation du photon se fait au voisinage d'un noyau atomique qui est projeté ; par suite de sa grande masse, de l'ordre de  $10^4$  fois celle d'un électron, si sa quantité de mouvement est importante, son énergie cinétique est négligeable.

Comme l'a montré J. Thibaud, le phénomène inverse existe. Utilisant la *méthode de la trochoïde*, il concentre sur une cible matérielle un faisceau de positons obtenus par matérialisation de rayons  $\gamma$  (21) ; la cible émet des rayons X très pénétrants d'environ  $500\,000 \text{ eV}$ , beaucoup plus durs que ceux émis par une anticathode bombardée par des négatons de même énergie cinétique ; d'autre part les rendements de ces deux phénomènes sont très différents : 2 photons pour 1 positon au lieu de quelques

(21) Voir Jean THIBAUD. *Vie et transmutation des atomes*. A. Michel, 1<sup>e</sup> éd., 1937, chap. II, pages 45 à 57.

photons pour 100 négatons. Il faut donc admettre que, si un positon rencontre un négaton, il y a disparition de ces deux électrons et création de deux photons ce qui permet d'assurer la conservation de l'électricité, de la quantité de mouve-

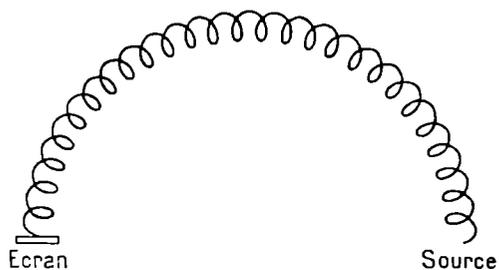


FIG. 18. — Concentration des positons par un champ magnétique non uniforme perpendiculaire au plan de la figure : Méthode de la trochoïde.

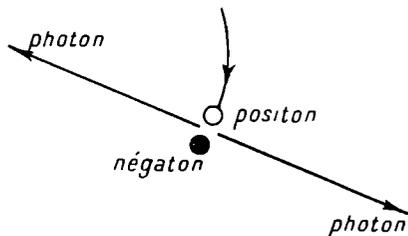


FIG. 19.

ment et de l'énergie (fig. 19). Si les énergies cinétiques des électrons sont faibles, les deux photons ont à peu près la même énergie d'environ 500 000 eV.

Cette annihilation mutuelle des deux électrons explique que les positons soient rares et difficilement observables dans un monde où les négatons sont abondants.

On a même pu observer la création d'une paire de positon-négaton aux dépens de l'énergie cinétique d'un électron ; le processus toujours indirect est le suivant. Lorsqu'un électron de grande énergie cinétique passe dans le champ électrique intense existant au voisinage d'un noyau, il est freiné et émet un photon ; ce *freinage nucléaire*, qui explique le spectre X continu d'une anticathode, devient relativement très important pour les électrons d'énergie supérieure à  $10^7$  eV ; ultérieurement le photon d'énergie supérieure à  $10^6$  eV se matérialise. Ces phénomènes expliquent les grandes *gerbes cascades* des rayons cosmiques. Un négaton, ayant une énergie de l'ordre de  $10^9$  eV, crée par freinage nucléaire des photons qui se matérialisent en donnant des positons et des négatons d'énergie suffisante pour pouvoir subir à leur tour le freinage nucléaire ; d'autre part un photon peut, avant de s'annihiler, projeter un négaton par effet Compton. On obtient ainsi une gerbe très complexe pouvant comporter une centaine de particules, photons, positons et négatons, ces derniers étant un peu plus nombreux que les positons à cause de l'effet Compton (fig. 20) (22).

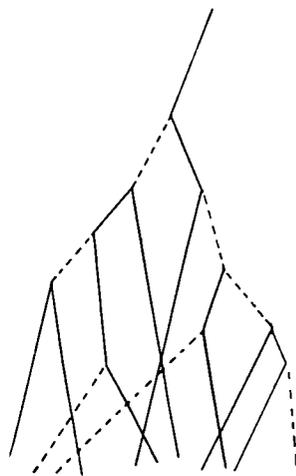


FIG. 20.

(22) Voir LEPRINCE-RINGUET. *Les Rayons cosmiques*. A. Michel, 2<sup>e</sup> éd., 1945, chap. VIII, pages 159 à 188.

## CHAPITRE II

# LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE DE SCHRÖDINGER

**19. — L'équation de Schrödinger.** Guidé par les idées de Louis de Broglie, Schrödinger a établi l'équation de l'onde associée à une particule. En Optique, l'équation de propagation des ondes est, si  $u$  désigne la vitesse de phase :

$$\Delta s - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = 0 \quad \text{II-1}$$

en désignant le **laplacien** par :

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

Dans un milieu homogène, isotrope et non dispersif, comme le vide,  $u$  est une constante  $c$ . Dans un milieu isotrope en chaque point, mais non homogène et dispersif,  $u$  est une fonction des coordonnées  $x, y, z$  et de la fréquence  $\nu$ .

Pour une onde monochromatique, si on utilise les exponentielles imaginaires,  $s$  est de la forme :

$$s = A(x, y, z) e^{2\pi i \nu t} \quad \text{II-2}$$

l'amplitude  $A$  pouvant être complexe.

Donc :

$$\Delta s = \Delta A \cdot e^{2\pi i \nu t} \quad \text{II-3}$$

et

$$\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = -4\pi^2 \nu^2 A e^{2\pi i \nu t} \quad \text{II-4}$$

L'équation de propagation (II-1) devient :

$$e^{2\pi i \nu t} \left( \Delta A + 4\pi^2 \frac{\nu^2}{u^2} A \right) = 0 \quad \text{II-5}$$

ou, en introduisant la longueur d'onde :  $\lambda = \frac{h}{mv}$  qui, pour la fréquence considérée, est une fonction des coordonnées  $x, y, z$  :

$$\Delta A + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} A = 0 \quad \text{II-6}$$

Soit maintenant une particule de masse  $m$ , se déplaçant dans un champ ne variant pas avec le temps et dépendant du potentiel  $V(x, y, z)$ . L'énergie du mouvement :

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + V \quad \text{II-7}$$

est une constante ; la vitesse vaut :

$$v = \sqrt{\frac{2(E - V)}{m}} \quad \text{II-8}$$

elle ne dépend que de la position de la particule, des coordonnées  $x, y, z$  et non de la direction de cette vitesse. L'onde de de Broglie associée à la particule a une fréquence constante et égale à :

$$\nu = \frac{E}{h} \quad \text{II-9}$$

Elle peut donc être représentée par une fonction de la forme :

$$\Psi(x, y, z) e^{2\pi i \frac{E}{h} t}$$

Avec Schrödinger, nous admettons que la **fonction d'onde**  $\Psi$ , généralement complexe, vérifie une équation analogue à II-6 où la longueur d'onde est donnée par la relation de de Broglie I-77 :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - V)}} \quad \text{II-10}$$

en tenant compte de II-8. Pour la fréquence considérée,  $\lambda$  dépend de la position du point, mais non de la direction de propagation.

Nous avons donc l'équation de Schrödinger :

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad \text{II-11}$$

Ceci ne constitue pas, bien entendu, une démonstration de l'équation de Schrödinger, mais a seulement pour but de montrer comment elle a été suggérée. Logiquement, il faut poser *a priori* cette équation, l'hypothèse ainsi faite, devant être justifiée *a posteriori* par ses conséquences.

Remarquons que nous avons utilisé pour l'énergie  $E$  et la quantité de mouvement  $p$  les formules de la mécanique classique. **La mécanique de**

**Schrödinger n'est pas relativiste ;** elle n'est pas applicable aux particules rapides.

Si le potentiel  $V$  varie avec le temps, l'énergie  $E$  et la fréquence  $\nu$  de l'onde associée ne sont plus constantes. Schrödinger a alors défini une fonction d'onde  $\Phi(x, y, z, t)$  des coordonnées d'espace et du temps et a montré qu'elle devait vérifier l'équation :

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta \Phi + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Phi}{\partial t} - V \Phi = 0 \quad \text{II-12}$$

Il est facile de voir, que si on suppose  $V$  indépendant du temps, ce qui permet, l'énergie  $E$  étant constante, de poser :

$$\Phi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) e^{2\pi i \frac{E}{\hbar} t}$$

l'équation II-12 se ramène à II-11. On a, en effet :

$$\Delta \Phi = \Delta \Psi \times e^{2\pi i \frac{E}{\hbar} t}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = 2\pi i \frac{E}{\hbar} \Psi e^{2\pi i \frac{E}{\hbar} t}$$

Dans le cas d'un champ ne variant pas avec le temps, il est possible d'attribuer à chaque point de l'espace un indice pour les ondes de de Broglie. La vitesse de phase vaut, en effet, d'après II-9 et II-10

$$u = \lambda \nu = \frac{E}{\sqrt{2m(E - V)}} \quad \text{II-13}$$

En l'absence de champ, pour  $V = 0$ , on a :

$$\lambda_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}} \quad \text{II-14}$$

et 
$$u_0 = \frac{E}{\sqrt{2mE}} \quad \text{II-15}$$

L'indice  $\eta$  vaut donc :

$$\eta = \frac{u_0}{u} = \frac{\lambda_0}{\lambda} = \sqrt{\frac{E - V}{E}} \quad \text{II-16}$$

Il dépend de  $V$ , donc des coordonnées du point, et de l'énergie  $E$ , c'est-à-dire de la fréquence : pour les ondes de de Broglie, le milieu est isotrope en chaque point, non homogène et dispersif.

## 20. — Validité de la mécanique classique.

Par suite de l'équivalence des principes de Maupertuis et de Fermat, si les hypothèses de l'Optique géométrique sont valables pour les ondes de de Broglie, les lois de la mécanique newtonienne sont applicables à la particule. Pour préciser les conditions de validité, nous allons prendre

un problème à deux dimensions. Associons à une particule, un *pinceau d'onde* limité par 2 rayons  $PP'$  et  $QQ'$ , de largeur  $PQ = \sigma$  (fig. 21).  $PQ$  et  $P'Q'$  sont 2 « surfaces d'onde » successives dont les points vibrent en phase ; si l'indice varie très lentement, on peut définir la longueur d'onde  $\lambda$  au voisinage de  $P$  et on a :

$$PP' = \lambda$$

$$QQ' = \lambda + \sigma \frac{\partial \lambda}{\partial n}$$

$\frac{\partial}{\partial n}$  désignant la dérivée suivant la normale au rayon  $PP'$ .

Soit  $O$  le point d'intersection de  $PQ$  et de  $P'Q'$ . Si  $OP = R$  est grand vis-à-vis de  $\lambda$  et de  $\sigma$ ,  $O$  est le centre de courbure des rayons  $PP'$  et  $QQ'$ . On a :

$$\frac{OQ}{OP} = \frac{QQ'}{PP'}$$

ou

$$\frac{R + \sigma}{R} = \frac{\lambda + \sigma \frac{\partial \lambda}{\partial n}}{\lambda}$$

d'où

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial n} \quad \text{II-17}$$

La relation de de Broglie, sous la forme II-10 donne :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n} = \frac{hm \frac{\partial V}{\partial n}}{[2m(E - V)]^{3/2}}$$

Donc II-17 devient, en tenant compte de II-7

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2(E - V)} \frac{\partial V}{\partial n} = \frac{1}{mv^2} \frac{\partial V}{\partial n} \quad \text{II-18}$$

Si  $\sigma$  est assez petit pour que le pinceau puisse représenter la trajectoire de la particule, l'expression II-18 donne la valeur de la force normale à celle-ci :

$$\frac{\partial V}{\partial n} = \frac{mv^2}{R}$$

ce qui est bien l'expression classique de la force centripète.

Nous vérifions, dans ce cas particulier, que les conventions de l'Optique géométrique appliquées aux ondes de de Broglie permettent de retrouver

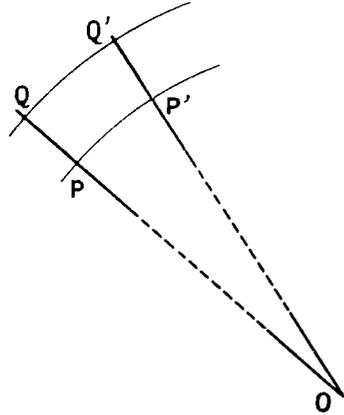


FIG. 21.

les lois de la mécanique classique. Mais nous voyons surtout que pour que l'Optique géométrique soit valable dans un milieu non homogène, il faut que l'indice ne varie que d'une quantité infiniment petite sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde et que le rayon de courbure des rayons soit très grand par rapport à cette longueur d'onde.

**Pour que la Mécanique classique soit valable, il faut que le potentiel soit lentement variable et que la courbure de la trajectoire soit faible, la longueur de comparaison étant la longueur d'onde de Broglie.**

Ces hypothèses sont vérifiées pour les rayons cathodiques, dans l'oscillographe cathodique et dans le microscope électronique ; la longueur d'onde associée est, en général, inférieure à l'angström, tandis que les champs électriques ou magnétiques agissant sur les électrons, sont à notre échelle : dans ces conditions l'électron peut être assimilé à un point matériel. Il en est *a fortiori* de même pour les corpuscules lourds, tels que protons, ions, etc., dans des appareils comme le spectroscope de masse et le cyclotron.

Par contre, dans un atome dont le diamètre est d'environ 1 Å, les électrons ont une énergie parfois inférieure à une dizaine de volts à laquelle correspond une longueur d'onde de plusieurs angströms : les conditions de l'Optique géométrique ne sont certainement plus valables. Si la Mécanique ondulatoire est indispensable, celle non relativiste de Schrödinger est suffisante, au moins en première approximation, car la vitesse des électrons ne dépasse pas quelques milliers de km/s.

## 21. — Intégration des équations aux dérivées partielles et conditions aux limites.

Mathématiquement, la Mécanique rationnelle du point matériel donne une équation différentielle dont la solution est déterminée par les conditions initiales. La Mécanique ondulatoire conduit à une équation aux dérivées partielles. En prenant comme exemples des problèmes de mécanique classique, nous allons montrer que l'intégration d'une équation aux dérivées partielles dépend beaucoup des **conditions aux limites** imposées : elles ne permettent de garder que quelques solutions dépendant d'un ou de plusieurs paramètres ne pouvant prendre que des valeurs entières.

L'exemple le plus simple est celui des cordes vibrantes. Soit une corde sans raideur, de masse par unité de longueur  $\mu$ , tendue par la force  $F$ , dont la position d'équilibre est l'axe  $Ox$ . Si  $y$  est le déplacement transversal du point d'abscisse  $x$  à l'instant  $t$ , l'équation fondamentale de la dynamique donne (1)

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{\mu}{F} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0 \quad \text{II-20}$$

En comparant cette équation II-20 à l'équation générale II-1, on voit qu'elle est l'équation de propagation, dans un milieu à une dimension, d'ondes transversales de célérité :

$$u = \sqrt{\frac{F}{\mu}} \quad \text{II-21}$$

(1) Voir BRUHAT. *Mécanique physique*, Masson, 2<sup>e</sup> éd., page 661.

Considérons les ondes stationnaires, c'est-à-dire les solutions de la forme :

$$y = A(x) \sin 2\pi N t$$

On a donc :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{d^2 A}{dx^2} \sin 2\pi N t$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -4\pi^2 N^2 A \sin 2\pi N t$$

L'équation II-20 devient :

$$\frac{d^2 A}{dx^2} + 4\pi^2 \frac{N^2}{u^2} A = 0 \quad \text{II-22}$$

ou en introduisant la longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{u}{N} = \frac{1}{N} \sqrt{\frac{F}{\mu}} \quad \text{II-23}$$

$$\frac{d^2 A}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} A = 0 \quad \text{II-24}$$

qui est bien la forme qui prend l'équation générale II-6 pour un problème à une seule dimension.

La solution générale de l'équation II-24 est :

$$A(x) = C \sin \left( 2\pi \frac{x}{\lambda} + \alpha \right)$$

Mais la corde est fixée à ses deux extrémités, c'est-à-dire aux points  $x = 0$  et  $x = a$ ; en ces points,  $A$  doit être nul : telles sont ici les **conditions aux limites**.

Donc :  $\sin \alpha = 0$

$$\sin \left( 2\pi \frac{a}{\lambda} + \alpha \right) = 0$$

c'est-à-dire :  $\alpha = 0$  et  $2\pi \frac{a}{\lambda} = k\pi$

$k$  étant entier,

$$\text{ou} \quad a = k \frac{\lambda}{2} \quad \text{II-25}$$

Parmi toutes les solutions de l'équation II-24, seules sont physiquement acceptables, celles pour lesquelles la longueur de la corde est un multiple entier de la demi-longueur d'onde. Elles sont données par la formule :

$A(x) = C \sin k\pi \frac{x}{a}$ . En remplaçant  $\lambda$  par sa valeur (II-23), on trouve les seules fréquences émises par la corde :

$$N = \frac{k}{2a} \sqrt{\frac{F}{\mu}}$$

Telle est la *formule des cordes vibrantes* donnant le son fondamental et les harmoniques.

Nous avons un problème à 2 dimensions, en considérant une membrane vibrant transversalement. L'amplitude  $A(x, y)$  de vibrations stationnaires de fréquences  $\nu$ , de longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par l'équation II-6 qui devient :

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} A = 0 \quad \text{II-26}$$

Considérons d'abord une membrane rectangulaire fixée sur ses bords.  $A$  est nul sur les droites  $x = 0$ ,  $x = a$  et  $y = 0$ ,  $y = b$ . Pour intégrer l'équation II-26, posons :

$$A(x, y) = f(x) g(y) \quad \text{II-27}$$

On a

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = g \frac{d^2 f}{dx^2}$$

et

$$\frac{\partial^2 A}{\partial y^2} = f \frac{d^2 g}{dy^2}$$

On peut donc écrire II-26, en divisant par  $A = fg$  :

$$\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} = - \frac{1}{g} \frac{d^2 g}{dy^2} - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \quad \text{II-28}$$

Le premier membre ne dépend que de  $x$ , le second que de  $y$  ; ils ne peuvent être égaux, que s'ils sont constants : soit  $-\omega^2$  la valeur commune de ces 2 membres. L'équation II-28 donne donc les 2 équations :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \omega^2 f = 0 \quad \text{II-29}$$

$$\frac{d^2 g}{dy^2} + \left( \frac{4\pi^2}{\lambda^2} - \omega^2 \right) g = 0 \quad \text{II-30}$$

L'équation II-29 n'est autre que II-24 avec les mêmes conditions aux limites ; elle n'admet que les solutions :

$$f(x) = \sin k \pi \frac{x}{a} \quad \text{II-31}$$

$k$  étant entier.

Il faut donc que  $\omega^2 = k^2 \frac{\pi^2}{a^2}$  et l'équation II-30 deviennent

$$\frac{d^2 g}{dy^2} + \pi^2 \left( \frac{4}{\lambda^2} - \frac{k^2}{a^2} \right) g = 0 \quad \text{II-32}$$

de même forme que II-24. Comme  $g$  doit être nul pour  $y = 0$  et  $y = b$  ; les seules solutions acceptables sont :

$$g = \sin l \pi \frac{y}{b} \quad (l \text{ étant entier}) \quad \text{II-33}$$

ce qui nécessite :

$$\pi^2 \left( \frac{4}{\lambda^2} - \frac{k^2}{a^2} \right) = l^2 \frac{\pi^2}{b^2}$$

Donc les vibrations transversales d'une membrane rectangulaire de côté  $a$  et  $b$  ont des longueurs d'onde données par la formule :

$$\frac{4}{\lambda^2} = \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2} \quad \text{II-34}$$

$k$  et  $l$  étant des entiers. L'amplitude des vibrations est, à une constante multiplicative près, donnée par :

$$A(x, y) = f(x) g(y) = \sin k\pi \frac{x}{a} \sin l\pi \frac{y}{b}$$

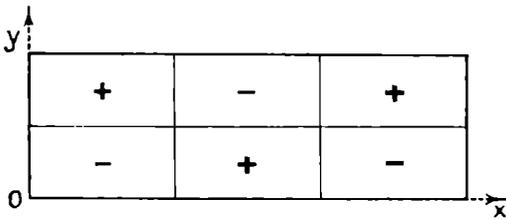


FIG. 22.

La figure 22 schématise les lignes nodales de la membrane dans le cas où  $k = 3$  et  $l = 2$ .

Nous donnons dans la Note C l'intégration de l'équation II-26 dans le cas d'une membrane circulaire, qui nécessite l'emploi des fonctions de Bessel. On constate que les solutions de la

même équation aux dérivées partielles sont de formes très différentes suivant les conditions aux limites imposées ; de plus, **ce sont les conditions aux limites qui introduisent dans les solutions des équations différentielles des nombres entiers.** On peut donc prévoir leur importance capitale en Mécanique ondulatoire : ce sont elles qui vont introduire naturellement les **nombres quantiques entiers**, alors que dans la première mécanique quantique ils provenaient de conditions de quantification assez artificiellement surajoutées aux principes de la mécanique classique considérés comme encore valables.

**22. — L'intégration de l'équation de Schrödinger : valeurs propres de l'énergie et fonctions propres.**

Pour être physiquement acceptable, la solution d'une équation de Schrödinger doit être **continue, uniforme**, c'est-à-dire n'avoir qu'une seule valeur en chaque point de l'espace, **partout finie et nulle à l'infini**. On ne trouve de telles solutions que pour certaines valeurs des coefficients, ce qui permet de définir les **valeurs propres de l'énergie**. Ces valeurs propres peuvent former, soit une suite continue, soit une suite discontinue, généralement numérotable. Considérons ce dernier cas, le seul vraiment intéressant en mécanique quantique, bien que le problème de l'atome d'hydrogène nous fournisse un exemple du premier (2).

Pour toute valeur propre  $E_n$  de l'énergie, l'équation de Schrödinger admet au moins une solution continue uniforme, partout finie et nulle à l'infini : **la fonction propre  $\Psi_n$** . S'il existe plusieurs fonctions propres pour la même valeur propre de l'énergie, le problème est dit *dégénéré*.

Dans le cas où il n'y a pas dégénérescence, les **fonctions propres forment un système orthogonal**, c'est-à-dire que :

$$\int \Psi_n \Psi_l^* d\tau = 0 \quad \text{II-35}$$

$\Psi^*$  désignant l'imaginaire conjuguée de  $\Psi$ ,  $d\tau$  l'élément de volume  $dx dy dz$  et l'intégrale étant étendue à tout l'espace.

Les fonctions d'onde  $\Psi$  ne sont déterminées qu'à une constante multiplicative près ; on dit qu'elles sont **normées** ou **normalisées**, si, l'intégrale étant étendue à tout l'espace :

$$\int |\Psi_n|^2 d\tau = \int \Psi_n \Psi_n^* d\tau = 1 \quad \text{II-36}$$

Des fonctions vérifiant les deux relations précédentes II-35 et II-36 sont dites **orthonormales**. Les fonctions propres forment une **suite complète**, c'est-à-dire qu'il est impossible de trouver une fonction  $\varphi$  vérifiant, quel que soit  $n$  la relation :

$$\int \Psi_n \varphi d\tau = 0$$

qui ne soit pas une fonction propre, solution de l'équation de Schrödinger.

On montre que toute fonction  $f(x, y, z)$  peut se développer par rapport aux fonctions orthonormales  $\Psi_n$ . On a :

$$f(x, y, z) = \sum_n a_n \Psi_n \quad \text{II-37}$$

avec

$$a_n = \int \Psi_n^* f d\tau \quad \text{II-38}$$

Si on admet la possibilité du développement II-37, la valeur de  $a_n$  se justifie immédiatement en remplaçant dans l'intégrale  $f$  par son déve-

(2) Voir § 31.

loppement et en tenant compte des relations d'orthogonalité II-35 et de normalisation II-36. Un tel développement constitue la généralisation des séries de Fourier (Note D.)

Si le problème est dégénéré, il est encore possible de trouver des fonctions  $\Psi$  formant une suite orthonormale. Nous vérifierons et utiliserons ces propriétés particulières dans certains cas, notamment au § 24.

**23. — Interprétation physique de la fonction  $\Psi$ .**

Nous avons vu au paragraphe 10 (chapitre I), que la probabilité de présence d'un photon en un point est proportionnelle au carré de l'amplitude en ce point de l'onde électromagnétique associée. Or, la façon dont nous avons introduit l'équation de Schrödinger II-11, montre que la fonction d'onde  $\Psi$  représente l'amplitude de l'onde de L. de Broglie associée à la particule. Mais il faut tenir compte du fait que  $\Psi$  est complexe. Si la fonction  $\Psi$  est normée, nous admettrons que **la probabilité de présence de la particule dans l'élément de volume  $d\tau = dx dy dz$  entourant le point  $(x, y, z)$  est égale à  $|\Psi|^2 d\tau = \Psi\Psi^* d\tau$ .** En effet, en ce cas  $\int \Psi\Psi^* d\tau = 1$ , et 1 est bien la probabilité de trouver la particule dans tout l'espace. Si on ne prend pas la précaution de normer  $\Psi$ , on peut seulement dire que la probabilité de présence est proportionnelle à

$$|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*.$$

## EXEMPLES D'INTEGRATION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER

**24. — Le rotateur à axe fixe.**

Soit, en l'absence de champ, un corpuscule pouvant tourner autour de Oz en restant dans le plan  $xOy$  à une distance fixe R de l'origine. Les coordonnées polaires étant R,  $\frac{\pi}{2}$ ,  $\varphi$ , le laplacien vaut (Note A) :

$$\Delta\Psi = \frac{1}{R^2} \frac{d^2\Psi}{d\varphi^2}$$

et le potentiel :  $V = 0$ .

L'équation de Schrödinger II-11 devient :

$$\frac{1}{R^2} \frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Psi = 0 \quad \text{II-39}$$

ou, en introduisant le moment d'inertie,  $I = mR^2$  :

$$\frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} E \Psi = 0 \quad \text{II-40}$$

Cette équation II-40 s'applique à la rotation de tout système de moment d'inertie  $I$  pouvant tourner autour d'un axe fixe  $Oz$  en l'absence de toute force extérieure.

$$\text{Posons :} \quad \frac{8\pi^2 I E}{h^2} = n^2 \quad \text{II-41}$$

A une constante multiplicative près, la solution de l'équation II-40 est :

$$\Psi = e^{\pm in\varphi} \quad \text{II-42}$$

Pour qu'elle soit physiquement acceptable, il faut qu'elle soit uniforme c'est-à-dire qu'elle ait la même valeur pour  $\varphi$  et pour  $\varphi + 2\pi$ ,  $\varphi + 4\pi$ , .....  $\varphi + 2k\pi$  ; il faut donc que  $n$  soit entier.

Les valeurs propres de l'énergie, données par II-41, sont :

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad \text{II-43}$$

Le mouvement est une rotation uniforme à la vitesse angulaire  $\dot{\varphi}$  telle que :

$$E = \frac{1}{2} I \dot{\varphi}^2 \quad \text{II-44}$$

Le moment de quantité de mouvement ou moment cinétique dirigé ici suivant  $Oz$  vaut :

$$\bar{\mathcal{L}} = I \dot{\varphi} = \sqrt{2EI} = \pm n \frac{h}{2\pi}$$

le double signe correspond aux 2 sens de rotation possibles ; mathématiquement, le problème est dégénéré, puisqu'à la valeur propre de l'énergie correspondent 2 fonctions d'onde.

Donc, seuls certains mouvements de rotation sont possibles et la vitesse de rotation ne peut varier d'une façon continue, mais doit sauter brusquement d'une valeur à l'autre. Les sauts du moment cinétique valent :

$$\frac{h}{2\pi} = 1,054 \times 10^{-27} \text{ C G S}$$

Pour les corps à notre échelle, cette quantité est très inférieure à la limite observable ; tout se passe comme si tous les mouvements étaient possibles et on a la sensation d'une variation continue.

Il n'en est plus de même si le moment d'inertie devient très petit. Envisageons la rotation d'une molécule monoatomique autour d'un axe fixe passant par son centre de gravité ; pour l'argon, la masse vaut  $m \sim 7 \times 10^{-23} \text{ g}$  et le diamètre du noyau est inférieur à  $10^{-12} \text{ cm}$  ; même en tenant compte des électrons périphériques très légers, le moment d'inertie de la molécule est de l'ordre de :  $I \sim 10^{-46} \text{ C G S}$  ; l'énergie minima de rotation est donnée par II-43, pour  $n = 1$  :

$$E_1 = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \sim 5 \times 10^{-9} \text{ erg}$$

Or, pour que l'énergie probable d'une molécule atteigne cette valeur, il faut que la température dépasse  $10\,000\,000^\circ$  (3). Une molécule monoatomique ne peut pas tourner autour d'un axe passant par son centre de gravité : il est donc légitime de l'assimiler à un point matériel dans la théorie cinétique des gaz.

De même une molécule linéaire, comme  $\text{CO}_2$  et comme toute molécule biatomique, ne peut avoir de mouvement de rotation autour de l'axe passant par les noyaux.

Si  $n$  est maintenant un entier positif ou négatif, les fonctions d'onde sont représentées par :

$$\Psi_n = A_n e^{in\varphi}$$

$A_n$  étant une constante. Vérifions qu'elles sont orthogonales ; on a :

$$A_n A_m \int_0^{2\pi} e^{in\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = A_n A_m \int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\varphi} d\varphi = 0$$

sauf si  $m = n$ .

Si elles sont normées, on doit avoir :

$$1 = \int_0^{2\pi} \Psi_n \Psi_n^* d\varphi = A_n^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi A_n^2$$

Les fonctions normées valent donc :

$$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\varphi} \quad \text{II-46}$$

Pour être définie et uniforme dans l'espace, toute fonction  $f(\varphi)$  doit admettre la période  $2\pi$  ; elle est donc développable en série de Fourier

(3) D'après la formule de Boltzmann, chapitre VII, l'énergie moyenne du rotateur à axe fixe vaut :

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}}} = \frac{8\pi^2 I \sum_{n=0}^{\infty} n^2 e^{-n^2 \frac{\Theta}{T}}}{h^2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n^2 \frac{\Theta}{T}}}$$

$$\text{en posant : } \Theta = \frac{E_1}{k} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

Mais la température  $\Theta$  est tellement grande que cette énergie moyenne est pratiquement nulle à toutes les températures. Pour l'argon :

$$\Theta \sim \frac{5 \times 10^{-9}}{1,38 \times 10^{-16}} \sim 36 \times 10^6$$

et à la température ordinaire,  $T \sim 300^\circ \text{ K}$

$$\bar{E} \sim E_1 e^{-10^5}$$

(Note D) ce qui vérifie, dans ce cas particulier, la propriété générale des solutions de l'équation de Schrödinger :

$$f(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{-\infty}^{+\infty} a_n e^{in\varphi}$$

avec

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} f(\varphi) e^{-in\varphi} d\varphi.$$

### 25. — Oscillateur linéaire harmonique.

La particule de masse  $m$  se déplace sur l'axe  $Ox$  ; la position d'équilibre étant l'origine, elle est soumise à une force de rappel  $f = -kx$ , le potentiel est donc :

$$V = k \frac{x^2}{2}$$

En mécanique classique, le mouvement est pendulaire de fréquence :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{II-47}$$

L'équation de Schrödinger II-11 s'écrit ici :

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E - k \frac{x^2}{2} \right) \Psi = 0 \quad \text{II-48}$$

Pour l'intégrer, posons :

$$x = a q \quad \text{II-49}$$

$a$  étant une constante qui sera ultérieurement déterminée de façon à simplifier l'équation obtenue ; comme :

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = \frac{1}{a^2} \frac{d^2 \Psi}{dq^2}$$

l'équation II-48 devient :

$$\frac{d^2 \Psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2 m a^2}{h^2} \left( E - \frac{ka^2}{2} q^2 \right) \Psi = 0 \quad \text{II-50}$$

Déterminons  $a$  pour que :

$$\frac{4\pi^2 m k a^4}{h^2} = 1$$

ce qui revient à poser :

$$a^2 = \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{mk}} = \frac{h\nu_0}{k} \quad \text{II-51}$$

et posons :

$$C = \frac{8\pi^2 m a^2 E}{h^2} = \frac{2E}{h\nu_0} \quad \text{II-52}$$

L'équation à intégrer devient :

$$\frac{d^2 \Psi}{dq^2} + (C - q^2) \Psi = 0 \quad \text{II-53}$$

Cherchons une solution de la forme :

$$\Psi = e^{-\frac{q^2}{2}} H(q)$$

on a :

$$\frac{d^2 \Psi}{dq^2} = e^{-\frac{q^2}{2}} \left[ \frac{d^2 H}{dq^2} - 2q \frac{dH}{dq} + (q^2 - 1) H \right]$$

En divisant par  $e^{-\frac{q^2}{2}}$ , l'équation II-53 donne l'équation différentielle en H :

$$\frac{d^2 H}{dq^2} - 2q \frac{dH}{dq} + (C - 1) H = 0 \quad \text{II-54}$$

Développons H en série, ce qui revient à poser :

$$H = \sum a_p q^p$$

Donc :

$$\frac{dH}{dq} = \sum p a_p q^{p-1}$$

$$\frac{d^2 H}{dq^2} = \sum p(p-1) a_p q^{p-2}$$

Remplaçons dans l'équation II-54, H et ses dérivées par leurs développements et annulons le terme  $q^p$  ; on a :

$$(p+2)(p+1) a_{p+2} - 2p a_p + (C-1) a_p = 0$$

$$\text{ou} \quad a_{p+2} = -a_p \frac{C-2p-1}{(p+1)(p+2)} \quad \text{II-55}$$

Ce qui donne la relation de récurrence que doivent vérifier les coefficients  $a$ . Mais la fonction  $\Psi$  doit s'annuler à l'infini ; ce n'est possible que si H ne comporte qu'un nombre fini de termes, c'est-à-dire est un polynôme. Il faut donc que  $C-2p-1$  puisse s'annuler, ce qui nécessite que C soit un nombre impair :

$$C = 2n + 1 \quad \text{II-56}$$

Dans ces conditions,  $a_{n+2}$  est nul, ce qui entraîne la nullité de tous les coefficients  $a_{n+2r}$  ; H est un polynôme de degré  $n$ , ne comportant que des termes de la parité de  $n$ .

En considérant II-52 et II-56, on trouve pour les valeurs propres de l'énergie :

$$C = \frac{2E}{h\nu_0} = 2n + 1$$

ou 
$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad \text{II-57}$$

Nous trouvons que l'énergie de l'oscillateur ne peut varier que d'une quantité égale à  $h\nu_0$ , ce qui est conforme à l'hypothèse primitive de Planck. Mais dans la première théorie des quanta, on admettrait que cette énergie était un multiple entier de  $h\nu_0$  tandis que la Mécanique ondulatoire montre qu'elle est un multiple impair de  $\frac{h\nu_0}{2}$ . Nous verrons que l'expérience a tou-

jours confirmé la formule (II-57) de la Mécanique ondulatoire, lorsqu'elle conduit à des résultats différents de ceux obtenus avec celle de l'ancienne mécanique quantique  $E_n = nh\nu_0$ . En particulier l'énergie minima correspondant à  $n = 0$  n'est pas nulle, mais vaut :

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad \text{II-58}$$

L'oscillateur n'est jamais immobile ; même à la température de 0°K, il subsiste un mouvement résiduel. Nous verrons que ce fait a, en particulier, permis d'expliquer les forces de cohésion de Van der Waals (chapitre IV).

La loi de récurrence II-55 permet de calculer tous les coefficients des termes du polynôme  $H$ , sauf le premier, qui constitue une constante arbitraire pouvant être déterminée par la normalisation. Au facteur de normalisation près, ces polynômes  $H$  sont les **polynômes d'Hermite**. Les premiers d'entre eux sont :

$$\begin{aligned} H_0 &= 1 \\ H_1 &= 2q \\ H_2 &= 4q^2 - 2 \\ H_3 &= 8q^3 - 12q \\ H_4 &= 16q^4 - 48q^2 + 12 \end{aligned}$$

On peut montrer qu'ils vérifient les relations :

$$\frac{dH_n(q)}{dq} = 2n H_{n-1}(q) \quad \text{II-59}$$

et 
$$H_n(q) = (-1)^n e^{q^2} \frac{d^n e^{-q^2}}{dq^n} \quad \text{II-59 bis}$$

A un facteur de normalisation près, les fonctions propres sont, en tenant compte de la définition de  $q$  (II-49) :

$$\Psi_n = e^{-\frac{x^2}{2a^2}} H_n \left( \frac{x}{a} \right) \quad \text{II-60}$$

où  $a$  est l'amplitude du mouvement classique d'énergie minimum

$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0$ , puisque la relation II-51, définissant  $a$ , peut s'écrire :

$$\frac{1}{2} k a^2 = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad \text{II-61}$$

Le problème n'est pas dégénéré : à chaque valeur propre de l'énergie correspond une seule fonction propre.

Considérons le mouvement correspondant à  $n = 0$ . La fonction d'onde normée est :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{a}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} \quad \text{II-62}$$

puisque en vertu de B-9 :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0^2 dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx = 1$$

En Mécanique classique, la particule oscillerait entre les points d'abscisse  $+a$  et  $-a$  et ne pourrait pas sortir de cet intervalle. En Mécanique ondulatoire, puisque la fonction d'onde ne s'annule qu'à l'infini, il est possible d'observer la particule en tout point de l'axe  $Ox$  ; d'une façon précise la probabilité de l'observer dans un segment élémentaire de longueur  $dx$  entourant le point d'abscisse  $x$  est :

$$\Psi_0^2 dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx$$

Cette probabilité diminue donc très rapidement dès qu'on s'écarte notablement de l'intervalle  $(-a, +a)$  ; ainsi il est environ 3 000 fois moins probable de trouver la particule au point d'abscisse  $3a$  qu'à celui d'abscisse  $a$  car

$$\frac{e^{-\frac{9a^2}{a^2}}}{e^{-\frac{a^2}{a^2}}} = e^{-8} \sim \frac{1}{3000}$$

Notons qu'au point considéré,  $x = 3a$ , l'énergie potentielle est 9 fois plus grande que l'énergie de la particule : en effet, par suite de II-61 :

$$\frac{1}{2} k (3a)^2 = 9 \frac{1}{2} h\nu_0$$

Donc, au cours du mouvement, la particule peut passer en des points où l'énergie potentielle est supérieure à son énergie propre ; ce phénomène est général en Mécanique ondulatoire. (1).

Pour les mouvements d'énergie plus grande, l'influence du polynôme II ralentit la décroissance de  $|\Psi|^2$  et augmente les chances qu'à la parti-

(4) Voir § 36 et 37.

cule d'atteindre des points éloignés de l'origine. Prenons le mouvement correspondant à  $n = 4$ , d'énergie  $E_4 = \frac{9}{2} h\nu_0$  ; en Mécanique classique, l'amplitude d'un mouvement ayant cette énergie serait  $3a$ . En Mécanique ondulatoire, la fonction d'onde normée est :

$$\Psi_4 = \frac{1}{2\pi^{1/4} \sqrt{6a}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} \left( 4 \frac{x^4}{a^4} - 12 \frac{x^2}{a^2} + 3 \right)$$

La probabilité de trouver la particule sur le segment  $dx$  d'abscisse  $x$  est :

$$\Psi_4^2 dx = \frac{1}{24a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{a^2}} \left( 4 \frac{x^4}{a^4} - 12 \frac{x^2}{a^2} + 3 \right)^2 dx$$

La probabilité de présence de la particule au point  $x = 3a$  est donc 2 000 fois plus grande pour le mouvement correspondant à  $n = 4$  que pour celui où  $n = 0$ . En effet :

$$\frac{1}{24a\sqrt{\pi}} e^{-9} [4 \times 81 - 12 \times 9 + 3]^2 = \frac{1}{24} (219)^2 \sim 2\,000$$

$$\frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-9}$$

On peut encore dire, en Mécanique ondulatoire, que l'amplitude du mouvement d'un oscillateur augmente quand l'énergie augmente, mais cette expression n'a plus le sens précis qu'elle a en Mécanique classique.

Par ailleurs, remarquons, que, comme en Mécanique classique, l'énergie potentielle moyenne est la moitié de l'énergie totale. Vérifions-le pour le mouvement de quantum  $n = 0$  ; la particule a la probabilité  $\frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx$  d'être à la distance  $x$ , et par suite d'avoir l'énergie potentielle  $\frac{1}{2} kx^2$  ;

$$\text{donc : } W = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} kx^2 \times \frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx = \frac{k}{2a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx$$

et, par suite de B-10 :

$$W = \frac{k}{2a\sqrt{\pi}} \frac{a^3 \sqrt{\pi}}{2} = \frac{1}{4} ka^2 = \frac{1}{2} E_0$$

**26. — L'oscillateur harmonique spatial isotrope.**

Soit une particule de masse  $m$  qui, écartée de sa position d'équilibre prise comme origine, est soumise à une force

de rappel proportionnelle à l'écart  $\vec{f} = -k \vec{r}$ , donc à un potentiel :

$$V = \frac{1}{2} k r^2 = \frac{k}{2} (x^2 + y^2 + z^2) \qquad \text{II-63}$$

En mécanique classique, les équations différentielles du mouvement sont :

$$\begin{cases} m \ddot{x} = - kx \\ m \ddot{y} = - ky \\ m \ddot{z} = - kz \end{cases}$$

En introduisant la fréquence :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{II-64}$$

les équations du mouvement sont :

$$\begin{cases} x = x_0 \sin (2\pi\nu_0 t - \alpha_1) \\ y = y_0 \sin (2\pi\nu_0 t - \alpha_2) \\ z = z_0 \sin (2\pi\nu_0 t - \alpha_3) \end{cases}$$

La trajectoire est une ellipse, située dans le plan passant par l'origine et défini par la position initiale et la vitesse initiale. L'énergie peut s'écrire :

$$\begin{aligned} E &= \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{k}{2} (x^2 + y^2 + z^2) \\ &= \left( \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{kx^2}{2} \right) + \left( \frac{m\dot{y}^2}{2} + \frac{ky^2}{2} \right) + \left( \frac{m\dot{z}^2}{2} + \frac{kz^2}{2} \right) \end{aligned}$$

Cette expression montre qu'un oscillateur spatial isotrope peut être considéré comme la somme de 3 oscillateurs linéaires de même fréquence  $\nu_0$ .

En Mécanique ondulatoire, l'équation de Schrödinger (II-11) s'écrit :

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[ E - \frac{k}{2} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \Psi = 0 \quad \text{II-65}$$

Pour l'intégrer, cherchons à séparer les variables et posons :

$$\Psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$$

En divisant l'équation II-65 par  $\Psi$ , on a :

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[ E - \frac{k}{2} (x^2 + y^2 + z^2) \right] = 0 \quad \text{II-66}$$

Un raisonnement analogue à celui fait au § 21, à propos des vibrations d'une membrane, permet de décomposer l'équation II-66 en 3 équations à une seule variable à condition de poser :

$$E = A + B + C$$

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( A - \frac{kx^2}{2} \right) = 0$$

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( B - \frac{ky^2}{2} \right) = 0$$

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( C - \frac{kz^2}{2} \right) = 0$$

Toutes les 3 sont de la forme de l'équation de Schrödinger II-48 pour un oscillateur linéaire de fréquence :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

elles n'ont de solutions physiquement acceptables que si  $n_1, n_2, n_3$  étant des entiers positifs ou nuls :

$$A = \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) h\nu_0$$

$$B = \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) h\nu_0$$

$$C = \left( n_3 + \frac{1}{2} \right) h\nu_0$$

Donc l'énergie E de l'oscillateur spatial vaut :

$$E = \left( n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) h\nu_0 = \left( n + \frac{5}{2} \right) h\nu_0 \quad \text{II-67}$$

$n$  étant un entier positif ou nul.

Comme en Mécanique classique, l'oscillateur spatial isotrope équivaut à 3 oscillateurs linéaires de même fréquence.

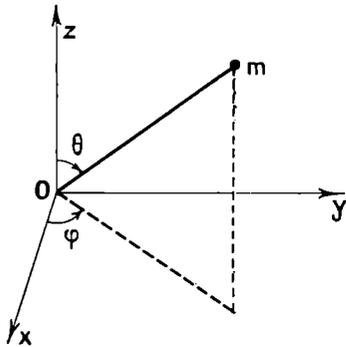


FIG. 23.

### 27. — Le rotateur sphérique.

Soit un corpuscule de masse  $m$  assujéti à rester à une distance fixe  $R$  d'un point fixe  $O$  pris comme origine ; les coordonnées polaires  $\theta$  et  $\varphi$  définissent sa position (fig. 23). Il n'y a aucun champ, le potentiel est nul ; l'équation de Schrödinger (II-11) s'écrit :

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Psi = 0 \quad \text{II-68}$$

Remplaçons  $\Delta \Psi$  par sa valeur donnée par A-3, où  $r = R$  est constant, et introduisons le moment d'inertie  $I = mR^2$  :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} E \Psi = 0 \quad \text{II-69}$$

Au point de vue physique, ce problème est celui de la rotation d'une molécule linéaire autour de son centre de gravité ; la rotation autour de l'axe de la molécule étant impossible, il suffit des coordonnées  $\theta$  et  $\varphi$  pour définir la position de cet axe et par suite celle de la molécule ;  $I$  désigne le moment d'inertie de la molécule.

Pour intégrer l'équation II-69, il faut séparer les variables ; posons :

$$\Psi = f(\cos \theta) g(\varphi)$$

$$\text{On a : } \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = -\sin \theta f'(\cos \theta) g(\varphi)$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) = g(\varphi) \sin \theta (\sin^2 \theta f'' - 2 \cos \theta f')$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} = \frac{d^2 g}{d\varphi^2} f(\cos \theta)$$

L'équation II-69 devient, en divisant par  $\Psi = fg$ :

$$\frac{\sin^2 \theta}{f} (\sin^2 \theta f'' - 2 \cos \theta f') + \frac{8\pi^2 EI}{h^2} \sin^2 \theta = -\frac{1}{g} \frac{d^2 g}{d\varphi^2} \quad \text{II-70}$$

Le premier membre ne dépendant que de  $\theta$ , le second que de  $\varphi$ , ils ne peuvent être égaux que s'ils sont constants ; soit  $m^2$  la valeur commune de ces deux membres (5). L'équation II-70 donne les 2 équations :

$$\frac{d^2 g}{d\varphi^2} + m^2 g = 0 \quad \text{II-71}$$

$$\sin^2 \theta f'' - 2 \cos \theta f' + \left( \frac{8\pi^2 EI}{h^2} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) f = 0 \quad \text{II-72}$$

En choisissant convenablement l'origine des angles  $\varphi$ , l'équation (II-71) donne à une constante multiplicative près :

$$g = e^{\pm im\varphi}$$

Pour que cette solution soit acceptable, il faut que  $g$  ait la période  $2\pi$ , c'est-à-dire que  $m$  soit un entier positif ou nul.

Si nous posons :

$$\cos \theta = q \quad \text{II-73}$$

et

$$\frac{8\pi^2 EI}{h^2} = C \quad \text{II-74}$$

l'équation II-72 devient :

$$(1 - q^2) \frac{d^2 f}{dq^2} - 2q \frac{df}{dq} + \left( C - \frac{m^2}{1 - q^2} \right) f = 0 \quad \text{II-75}$$

Elle admet des solutions de la forme :

$$f = (1 - q^2)^{\frac{m}{2}} P(q)$$

---

(5) Il ne peut y avoir aucune confusion entre la masse du corpuscule primitivement considéré et cette constante  $m$ .

si P est solution de l'équation :

$$(1 - q^2) \frac{d^2 P}{dq^2} - 2(m + 1)q \frac{dP}{dq} + [C - m(m + 1)] P = 0 \quad \text{II-76}$$

Développons P en série :  $P = \sum a_p q^p$ . Pour que P soit une solution de l'équation II-76, il faut que les coefficients  $a_p$  soient liés par la relation de récurrence :

$$a_{p+2} = -a_p \frac{C - m(m + 1) - 2p(m + 1) - p(p - 1)}{(p + 1)(p + 2)}$$

ou 
$$a_{p+2} = -a_p \frac{C - (m + p)(m + p + 1)}{(p + 1)(p + 2)} \quad \text{II-77}$$

La fonction P doit être uniforme et finie pour toutes les valeurs de q dans l'intervalle  $-1 \leq q \leq +1$ . Or si C est quelconque, la série a un nombre infini de termes dont les coefficients ne tendent pas vers zéro et P devient infini lorsque q tend vers  $\pm 1$ . Il faut donc que P soit un polynôme à nombre fini de termes, ce qui nécessite :

$$C = l(l + 1) \quad \text{II-78}$$

l étant un entier, supérieur ou égal à m. En ce cas, en effet, la relation de récurrence (II-77) donne zéro pour  $a_{l-m+2}$  et par suite pour tous les coefficients  $a_{l-m+2r}$ . P est un polynôme de degré  $l - m$ , dont tous les termes ont la même parité. Il peut être considéré comme la dérivée d'ordre m d'un polynôme  $P_l$  à termes de même parité et de degré l.

Si on pose :

$$P_l = \sum A_j^l q^j$$

on a : 
$$\frac{d^m}{dq^m} P_l = \sum j(j - 1) \dots (j - m + 1) A_j^l q^{j-m} = \sum_p a_p q^p$$

La relation de récurrence II-77 donne une relation de récurrence permettant de calculer les coefficients des polynômes  $P_l$  :

$$A_{j+2}^l = - \frac{l(l + 1) - j(j + 1)}{(j + 1)(j + 2)} A_j^l \quad \text{II-79}$$

Les polynômes  $P_l$  sont des **polynômes de Legendre** ; ils sont donnés par :

$$P_l(q) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{dq^l} (1 - q^2)^l$$

Les premiers de ces polynômes sont :

$$\begin{aligned} P_0 &= 1 \\ P_1 &= q \\ P_2 &= \frac{1}{2} (3q^2 - 1) \end{aligned}$$

Les valeurs propres de l'énergie sont données par les relations II-74 et II-78.

$$C = \frac{8\pi^2 IE}{h^2} = l(l+1)$$

ou

$$E_l = l(l+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad \text{II-80}$$

$l$  étant entier positif ou nul.

A tout entier  $m$ , tel que  $0 \leq m \leq l$  correspond la fonction

$$f(q) = (1 - q^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dq^m} P_l(q) = \sin^m \theta \frac{d^m}{dq^m} P_l(\cos \theta)$$

et par conséquent les 2 fonctions d'onde :

$$\Psi = \sin^m \theta \frac{d^m}{dq^m} P_l(\cos \theta). e^{\pm im\varphi} \quad \text{II-81}$$

En Mécanique classique, le mouvement est une rotation uniforme de vitesse  $\omega$  autour d'un axe fixe dans l'espace et perpendiculaire à l'axe de la molécule. L'énergie vaut :  $E = \frac{1}{2} I\omega^2$  et le moment cinétique  $\mathcal{L} = I\omega$ . On a donc la relation :

$$\mathcal{L}^2 = 2 E I \quad \text{II-82}$$

qui reste valable en Mécanique ondulatoire. Le moment cinétique vaut donc

$$\mathcal{L} = \sqrt{2 E I} = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad \text{II-83}$$

La théorie primitive des quanta donnait pour l'énergie :

$$E = l^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

et pour le moment cinétique :

$$\mathcal{L} = l \frac{h}{2\pi}$$

Les données expérimentales déduites des spectres de bandes ont confirmé les valeurs trouvées par la Mécanique ondulatoire (voir chapitre V).

Une formule, qu'il est impossible de justifier ici, donne le moment cinétique par rapport à Oz :

$$\mathcal{L}_z = \pm m \frac{h}{2\pi} \quad \text{II-84}$$

A chaque sens de rotation correspond une des deux fonctions d'onde de la formule II-81 et une des deux valeurs de  $\mathcal{Q}_z$ . Il est donc plus commode de considérer que  $m$  peut être négatif aussi bien que positif et qu'à une valeur de  $m$  correspond une fonction d'onde et un état de système. Les nombres entiers  $l$  et  $m$  ont reçu les noms de : **quantum azimutal pour  $l$**  et **quantum magnétique pour  $m$** . A chaque valeur du quantum azimutal  $l$ ,  $l$  étant entier  $\geq 0$ , correspondent  $(2l + 1)$  valeurs du quantum magnétique  $m$ , qui peut valoir :

$$-l, -l + 1, \dots, -1, 0, +1, \dots, l - 1, l.$$

A un couple  $l, m$ , correspond la fonction d'onde :

$$\Psi_{l,m}(\theta, \varphi) = \sin^{|m|} \theta \frac{d^{|m|}}{d\varphi^{|m|}} P_l(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \text{II-85}$$

l'énergie : 
$$E_l = l(l + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad \text{II-86}$$

le moment cinétique total : 
$$\mathcal{P} = \sqrt{l(l + 1)} \frac{h}{2\pi} \quad \text{II-87}$$

le moment cinétique par rapport à Oz :

$$\mathcal{P}_z = m \frac{h}{2\pi} \quad \text{II-88}$$

L'énergie ne dépendant que du quantum azimutal  $l$ , le problème est dégénéré, puisqu'à 1 valeur de l'énergie correspondent  $2l + 1$  fonctions d'onde.

Nous voyons que l'axe Oz joue ici un rôle particulier, qui est dû au choix des constantes d'intégration : on prend  $\theta$  et non  $(\theta - \theta_0)$ . Nous discuterons au chapitre III, § 54 et 55, la définition et la mesure des moments cinétiques. Disons seulement maintenant qu'il serait possible de faire cesser la dégénérescence en faisant agir un champ magnétique suivant Oz ; en ce cas à chaque fonction d'onde  $\Psi_{l,m}$  correspondrait une valeur propre de l'énergie. Le problème qui vient d'être résolu est, à ce point de vue, celui de la rotation d'une molécule linéaire dans un champ magnétique évanescant dirigé suivant Oz (6).

## L'ATOME D'HYDROGENE ET LE SPECTRE DES ATOMES HYDROGENOÏDES

**28. — L'atome d'hydrogène.** Il est constitué par un proton très lourd que nous supposons immobile à l'origine de charge  $+\epsilon = 4,8025 \cdot 10^{-10}$  u.e.s., et par un électron de charge  $-\epsilon$ , de masse  $\mu = 0,9107 \cdot 10^{-27}$ g et ayant les coordonnées polaires  $r, \theta, \varphi$

(6) Telle est l'origine du nom de quantum magnétique donné à  $m$ .

(fig. 23) ; cet électron est soumis au potentiel dû à l'attraction électrostatique :  $V = -\frac{\epsilon^2}{r}$ .

L'équation de Schrödinger II-11, s'écrit ici :

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E + \frac{\epsilon^2}{r} \right) \Psi = 0 \quad \text{II-89}$$

et en tenant compte de A-3 :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2} \left( E + \frac{\epsilon^2}{r} \right) \Psi = 0$$

### 29. — Approximation des « orbites circulaires ». (7)

Admettons que l'électron reste dans le plan  $xOy$  à une distance fixe de l'origine : on a  $r = a$  et  $\theta = \frac{\pi}{2}$  ; l'équation II-89 devient :

$$\frac{d^2\Psi}{d\phi^2} + \frac{8\pi^2\mu a^2}{h^2} \left( E + \frac{\epsilon^2}{a} \right) \Psi = 0 \quad \text{II-90}$$

Dans ce mouvement l'attraction électrostatique est égale à la force centrifuge (fig. 24) :

$$\frac{\epsilon^2}{a^2} = \mu a \dot{\phi}^2 \quad \text{II-91}$$

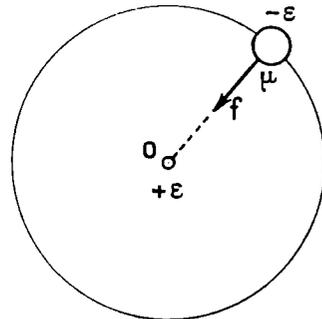


FIG. 24.

L'énergie  $E$ , somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, vaut donc :

$$E = \frac{1}{2} \mu a^2 \dot{\phi}^2 - \frac{\epsilon^2}{a} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon^2}{a} - \frac{\epsilon^2}{a} = -\frac{\epsilon^2}{2a} \quad \text{II-92}$$

L'équation II-90 devient :

$$\frac{d^2\Psi}{d\phi^2} + n^2 \Psi = 0 \quad \text{II-93}$$

(7) La seule méthode correcte est l'intégration de l'équation II-89 développée au § 31. La méthode employée ici n'est pas rigoureuse, car elle utilise des formules de la mécanique classique, comme II-91, qui sont combinées à celles de la mécanique ondulatoire ; l'expression « orbites circulaires » elle-même n'est qu'une image commode, mais inexacte. Cette approximation, qui correspond en quelque sorte à la théorie primitive de Bohr, a l'avantage de fournir exactement les valeurs propres de l'énergie et de pouvoir être assez facilement mise à la portée d'un élève de Mathématiques élémentaires.

$$\text{en posant :} \quad n^2 = \frac{4\pi^2 \mu \varepsilon^2 a}{h^2} \quad \text{II-94}$$

$$\text{L'intégrale :} \quad \Psi = e^{\pm in\varphi} \quad \text{II-95}$$

$n$ 'est physiquement acceptable que si  $n$  est entier. Donc les orbites sont des cercles dont le rayon est donné par la formule, déduite de II-94 :

$$a_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 \mu \varepsilon^2} = n^2 r_0 \quad \text{II-96}$$

Les énergies correspondantes valent, d'après II-92 :

$$E_n = - \frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 \mu \varepsilon^4}{h^2} \quad \text{II-97}$$

Elles sont négatives, car nous avons admis que l'énergie est nulle quand l'électron est infiniment éloigné du proton ; quand il s'en rapproche l'énergie diminue et devient négative, ce qui assure la stabilité de l'atome d'hydrogène.

Nous trouvons ici le schéma de l'atome d'hydrogène obtenu par Bohr en 1913. L'état normal, d'énergie minimum, correspond à  $n = 1$  et à une orbite de rayon :

$$r_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu \varepsilon^2} = 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,53 \text{ \AA}$$

On sait que la détermination expérimentale du diamètre des atomes donne bien des nombres de l'ordre de 1  $\text{\AA}$ .

Calculons le moment cinétique par rapport à l'origine, qui d'après II-91 vaut :

$$\mathcal{R} = \mu a^2 \dot{\varphi} = \varepsilon \sqrt{a\mu}$$

En tenant compte de II-96, on voit que les seules valeurs possibles sont :

$$\mathcal{R} = \varepsilon \sqrt{\mu} \cdot n \frac{h}{2\pi \varepsilon \sqrt{\mu}} = n \frac{h}{2\pi} \quad \text{II-98}$$

Telle est la condition primitivement admise par Bohr et qui lui permettait de choisir les orbites stables parmi toutes les orbites possibles données par la Mécanique rationnelle ; si on impose, en effet, au moment cinétique d'être un multiple entier de  $\frac{h}{2\pi}$ , on en déduit facilement que les rayons des orbites circulaires et les énergies sont données par les formules II-96 et II-97.

Calculons la longueur d'onde de l'onde de Broglie associée : d'après I-77 et II-91 :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\mu a \dot{\varphi}} = n \frac{h^2}{2\pi \mu \varepsilon^2} \quad \text{II-99}$$

Les relations II-96 et II-99 donnent :

$$n^2 \frac{h^2}{2\pi\mu\varepsilon^2} = n\lambda = 2\pi a \quad \text{II-100}$$

c'est-à-dire que la longueur de l'orbite est un multiple entier de la longueur d'onde, ce qui est évidemment la condition nécessaire et suffisante pour avoir des ondes stationnaires.

Cette condition permet de retrouver, d'une façon simple et imagée, la théorie de Bohr pour l'atome d'hydrogène ; si on admet que l'électron décrit d'un mouvement uniforme le cercle de rayon  $a$ , la vitesse est déterminée par (II-91) ou par :

$$\frac{\mu v^2}{a} = \frac{\varepsilon^2}{a^2}$$

La longueur d'onde de L. de Broglie vaut :

$$\lambda = \frac{h}{\mu v} = \frac{h}{\varepsilon} \sqrt{\frac{a}{\mu}}$$

Il faut donc que :

$$n\lambda = n \frac{h}{\varepsilon} \sqrt{\frac{a}{\mu}} = 2\pi a$$

d'où :

$$a_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 \mu \varepsilon^2}$$

Les énergies correspondantes sont données par les formules II-92 et II-97. Mais il ne faut pas oublier que nous n'obtenons ici qu'une image assez grossière de la réalité.

### 30. — *Le spectre de l'hydrogène.*

Avec Bohr, nous allons admettre que lorsque l'électron passe d'une orbite d'énergie  $E_k$  à une autre orbite d'énergie inférieure  $E_n$ , il y a émission d'un photon et que la fréquence de la radiation est donnée par la formule fondamentale :

$$h\nu_{n,k} = E_k - E_n$$

Dans ces conditions, la formule II-97 montre que l'atome d'hydrogène peut émettre les raies de fréquences :

$$\nu_{n,k} = \frac{2\pi^2\mu\varepsilon^4}{h^3} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad \text{II-101}$$

En fait, les mesures spectroscopiques donnent les longueurs d'onde. Pour passer aux fréquences, il faut utiliser la vitesse de la lumière  $c$ , qui n'est pas connue avec la précision très grande des mesures spectroscopiques.

(Sa valeur la plus probable a varié de 100 km/s. soit de  $\frac{1}{3\ 000}$  en 30 ans). On préfère donc employer les **nombre d'ondes**, c'est-à-dire les inverses des longueurs d'onde. La formule II-101 devient donc :

$$\tau_{n,k} = \frac{v_{n,k}}{c} = \frac{1}{\lambda_{n,k}} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad \text{II-102}$$

en désignant par R la **constante de Rydberg** qui vaut :

$$R = \frac{2 \pi^2 \mu \epsilon^4}{h^3 c} \quad \text{II-103}$$

La formule II-102 est la **formule de Balmer généralisée** où  $n$  et  $k$  sont deux entiers, avec  $k > n$ .

Nous avons déjà signalé que Balmer avait, en 1885, représenté les raies de l'hydrogène du spectre visible et du proche ultra-violet par la formule :

$$\tau = R \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{k^2} \right) \quad \text{avec } k > 2$$

Pour  $k = 3$ , on a la raie  $H_\alpha$  ou raie C :  $\lambda = 0,656\mu$ .

Pour  $k = 4$ , on a la raie  $H_\beta$  ou raie F :  $\lambda = 0,486\mu$ .

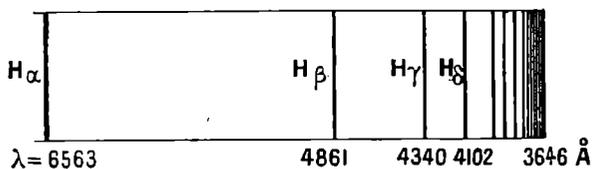


FIG. 25. — Schéma de la série de Balmer.

On a observé au laboratoire, les raies jusqu'à la valeur  $k = 20$  et dans certains spectres stellaires jusqu'à  $k = 33$ . Elles sont de plus en plus voisines les unes des autres et tendent

vers une longueur d'onde limite  $\lambda = 3\ 646 \text{ \AA}$ , correspondant au nombre d'ondes :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{4}$$

Ces raies forment la **série de Balmer** ; elle est obtenue quand l'électron passe d'une orbite extérieure à l'orbite correspondant à  $n = 2$ .

En 1906, Lyman découvrit dans l'ultra-violet lointain des raies ( $\lambda = 1215 \text{ \AA}$ ,  $1025 \text{ \AA}$ ,...) dont les nombres d'ondes sont donnés par :

$$\tau = R \left( 1 - \frac{1}{k^2} \right)$$

La **série de Lyman** correspond au retour de l'électron sur l'orbite fondamentale  $n = 1$ .

En 1908, Paschen découvrit dans l'infra-rouge les deux premières raies ( $\lambda = 1,87\mu$  et  $1,28\mu$ ) de la **série de Paschen** correspondant à  $n = 3$ .

On connaît actuellement dans l'infra-rouge lointain les premières raies de la **série de Brackett**  $n = 4$  et de la **série de Pfundt**  $n = 5$ .

Toutes ces raies de l'hydrogène sont représentées avec la précision remarquable de  $10^{-6}$  par la formule de Balmer généralisée (II-102) avec :

$$R = 109\,677,58 \text{ cm}^{-1}$$

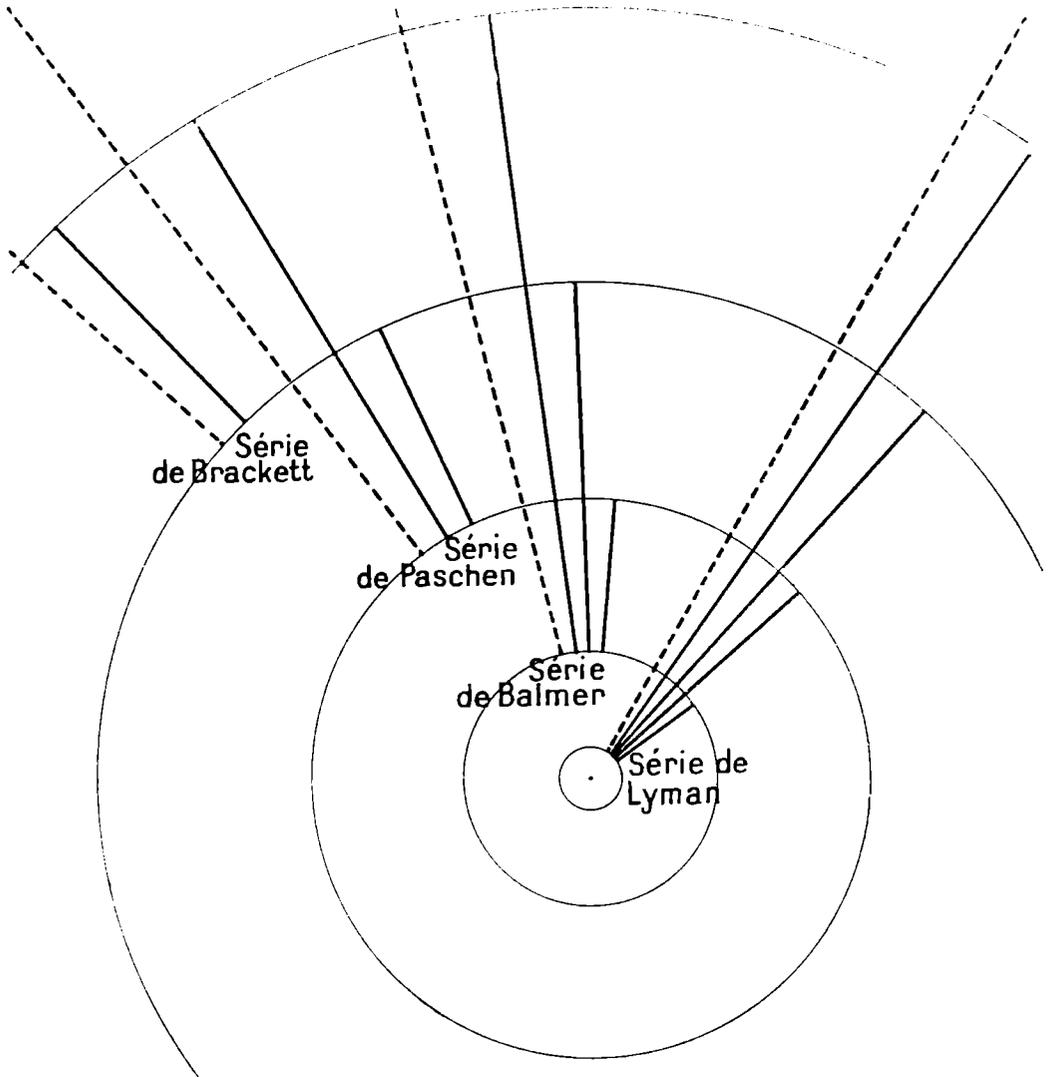


FIG. 26. — Schéma de l'émission des raies de l'Hydrogène dans la théorie de Bohr.

On comprend alors le retentissant succès de la théorie de Bohr. Nous allons voir que la théorie correcte donne pour l'atome d'hydrogène les mêmes niveaux d'énergie et par suite le même spectre.

### 31. — Les fonctions d'ondes de l'atome d'hydrogène.

Pour intégrer l'équation générale II-89, nous allons chercher à séparer les variables en posant :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) S(\theta, \varphi)$$

L'équation II-89 devient, en divisant par  $\Psi$  :

$$\frac{r^2}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} + 2 \frac{r}{R} \frac{dR}{dr} + \frac{8\pi^2 \mu r^2}{h^2} \left( E + \frac{\varepsilon^2}{r} \right) = - \frac{1}{S} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} \right] \quad \text{II-104}$$

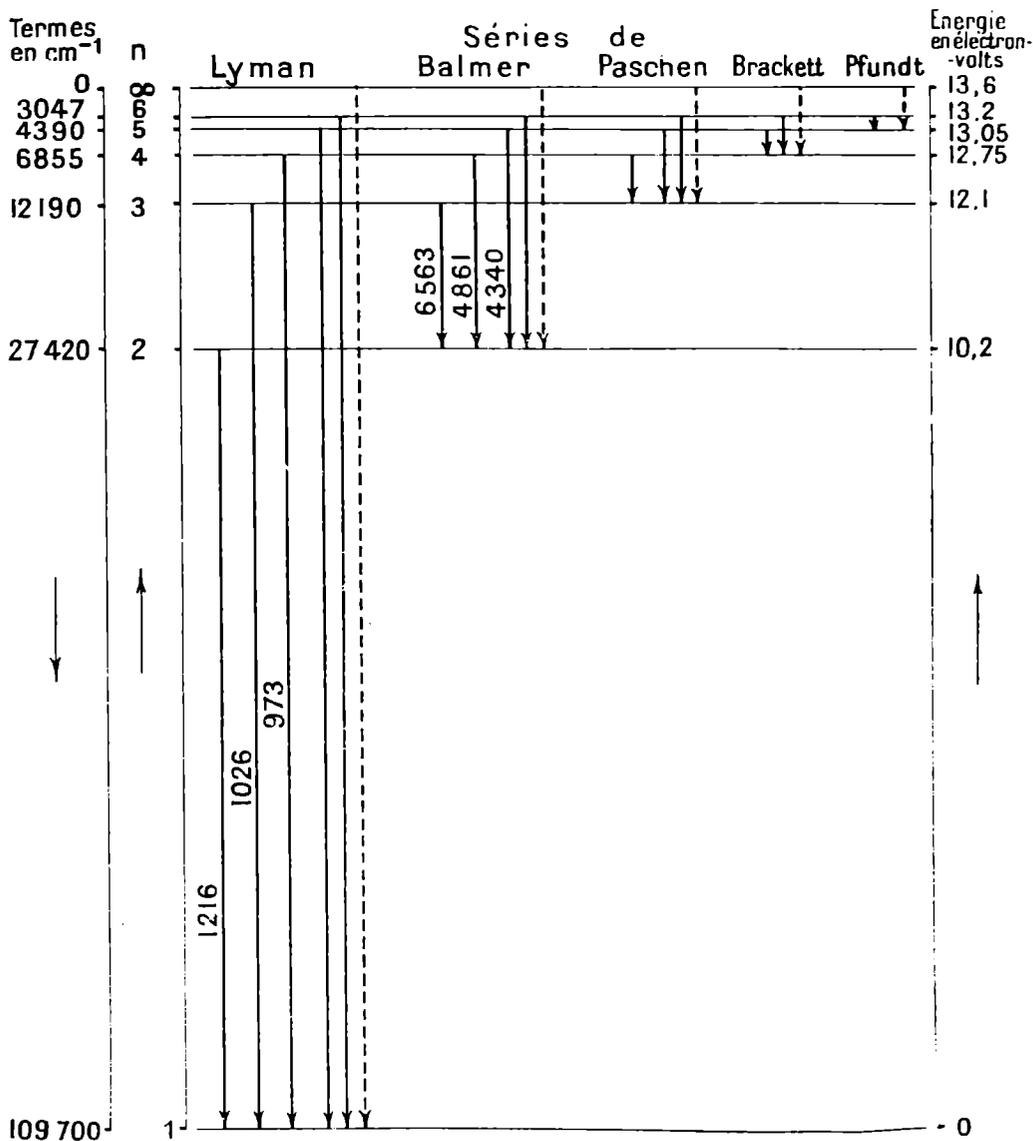


FIG. 27. — Diagramme des termes de l'Hydrogene.

Le premier membre ne dépend que de  $r$ , le second que de  $\theta$  et de  $\varphi$  ; ils ne peuvent être égaux que s'ils sont constants. Or le problème précédent du rotateur sphérique, nous a montré que l'équation :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} + C S = 0$$

analogue à II-69, n'a de solutions physiquement acceptables que si,  $l$  étant un entier positif ou nul, la constante vaut :

$$C = l(l + 1)$$

Si cette condition est remplie,  $S$  est donnée par la formule II-85 soit :

$$S(0, \varphi) = \sin^{|m|} \theta \frac{d^{|m|}}{d\theta^{|m|}} P_l(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \text{II-105}$$

$m$  étant un entier ayant l'une des valeurs :  $-l, -l + 1, \dots, l$  et  $P_l$  étant un polynôme de Legendre. Il nous reste donc à intégrer l'équation différentielle donnée par le premier membre de II-104 soit :

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + \left[ \frac{8\pi^2 \mu r^2}{h^2} \left( E + \frac{\varepsilon^2}{r} \right) - l(l + 1) \right] R = 0 \quad \text{II-106}$$

Posons pour cela :

$$R(r) = r^l e^{-\frac{r}{nr_0}} L\left(\frac{2r}{nr_0}\right) \quad \text{II-107}$$

$r_0$  étant le rayon de l'orbite circulaire fondamentale dans l'approximation précédente, défini par II-96 :

$$r_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu \varepsilon^2} \quad \text{II-108}$$

et  $n$  étant une constante arbitraire qui sera déterminée ultérieurement de façon à simplifier l'équation à intégrer. L'équation II-106 devient, en divisant par  $r^l e^{-\frac{r}{nr_0}}$

$$\frac{4r^2}{n^2 r_0^2} L'' + \left[ \frac{4(l+1)r}{nr_0} - \frac{4r^2}{n^2 r_0^2} \right] L' + \left[ \frac{r^2}{n^2 r_0^2} - 2(l+1) \frac{r}{nr_0} + \frac{2r^2}{\varepsilon^2 r_0} \left( E + \frac{\varepsilon^2}{r} \right) \right] L = 0$$

Posons  $q = \frac{2r}{nr_0}$  et divisons par  $q$  ; on a :

$$q \frac{d^2 L}{dq^2} + \left[ 2(l+1) - q \right] \frac{dL}{dq} + \left[ q \left( \frac{1}{4} + \frac{n^2 r_0 E}{2\varepsilon^2} \right) + n - l - 1 \right] L = 0 \quad \text{II-109}$$

Considérons d'abord le cas de  $E < 0$ , qui correspond à celui des orbites elliptiques en mécanique classique ; il est possible de déterminer  $n$  de façon à faire disparaître le terme en  $qL$  de l'équation II-109 :

$$\frac{1}{4} + \frac{n^2 r_0 E}{2\varepsilon^2} = 0 \quad \text{II-110}$$

$L$  vérifie alors l'équation différentielle :

$$q \frac{d^2 L}{dq^2} + \left[ 2(l+1) - q \right] \frac{dL}{dq} + (n - l - 1) L = 0 \quad \text{II-111}$$

Développons  $L$  en série, en posant :

$$L = \sum B_j q^j$$

L'équation différentielle II-111 donne la relation de récurrence

$$B_{j+1} = -B_j \frac{n-l-j-1}{(j+1)(2l+j+2)} \quad \text{II-112}$$

Or, pour que la fonction d'onde soit physiquement acceptable, il faut qu'elle s'annule à l'infini ; il doit en être de même de  $R(r)$ , ce qui n'est possible que si  $L$  est un polynôme et non une série à nombre infini de termes, dont les coefficients ne tendent pas vers zéro. Il faut donc que  $n$  soit un **entier**, supérieur à  $l$ , ce qui entraîne la nullité de  $B_{n-l}$  et des coefficients des termes supérieurs.  $L$  est alors un **polynôme de Laguerre**, de degré  $n-l-1$

$$L_{n,l} = \sum_{j=0}^{n-l-1} B_j^{n,l} q^j$$

dont les coefficients vérifient la relation de récurrence (II-112). Les premiers de ces polynomes sont :

$$\begin{array}{ll} L_{1,0} = 1 & L_{3,0} = q^2 - 6q + 6 \\ L_{2,0} = q - 2 & L_{3,1} = q - 4 \\ L_{2,1} = 1 & L_{3,2} = 1 \end{array}$$

Les valeurs propres de l'énergie sont donc données par la formule II-110, ou, en tenant compte de II-108 :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\varepsilon^2}{2r_0} = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 \mu \varepsilon^4}{h^2}$$

ce qui est exactement la formule de Bohr (II-97) ; nous retrouvons donc exactement le spectre de l'hydrogène précédemment prévu par la théorie approchée des « orbites circulaires ».

Le problème est **dégénéré**, car, à une valeur de l'énergie, correspondent plusieurs fonctions d'onde. A un nombre **entier et positif**, le **quantum total** ou **principal**  $n$ , on peut associer deux autres entiers : le **quantum azimutal**  $l$ , pouvant prendre les valeurs  $0, 1, \dots, n-1$  et le **quantum magnétique**  $m$  ayant l'une des valeurs  $-l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$ . A ces nombres  $n, l, m$  correspondent, d'après II-105 et II-107, la fonction d'onde :

$$\Psi_{n,l,m} = r^l e^{-\frac{r}{nr_0}} L_{n,l} \left( \frac{2r}{nr_0} \right) \sin^{|m|} \theta \frac{d^{|m|}}{dq^{|m|}} P_l(\cos \theta) \cdot e^{im\varphi} \quad \text{II-113}$$

$L_{n,l}$  étant un polynôme de Laguerre et  $P_l$  un polynôme de Legendre.

Si  $l$  est fixé,  $m$  peut prendre  $2l+1$  valeurs ; donc à la valeur  $n$  du quantum total correspondent  $n^2$  fonctions d'onde, car :

$$1 + 3 + \dots + [2(n-1) + 1] = 1 + 3 + \dots + (2n-1) = n^2$$

Comme les fonctions d'onde ont la même forme en  $\theta$  et en  $\varphi$  que dans le problème du rotateur sphérique, on peut montrer que le moment cinétique de l'électron par rapport à l'origine est constant et vaut :

$$\mathfrak{L} = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad \text{II-114}$$

et que le moment cinétique par rapport à Oz vaut :

$$\mathfrak{L}_z = m \frac{h}{2\pi} \quad \text{II-115}$$

On voit que le **quantum total**  $n$  fixe la valeur de l'énergie, le **quantum azimutal**  $l$  celle du moment cinétique total, et le **quantum magnétique**  $m$  celle du moment cinétique par rapport à Oz.

Nous allons maintenant montrer que si l'énergie  $E$  est positive, ce qui correspondrait en mécanique classique à une orbite hyperbolique, l'équation II-106 admet toujours une solution physiquement acceptable, tendant vers zéro quand  $r$  croît indéfiniment. En divisant par  $r^2$ , elle s'écrit :

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left( \frac{8\pi^2\mu E}{h^2} + \frac{8\pi^2\mu \varepsilon^2}{h^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0$$

Lorsque  $r$  tend vers l'infini, la solution doit tendre asymptotiquement vers celle de l'équation obtenue en négligeant les termes en  $\frac{1}{r}$  et en  $\frac{1}{r^2}$ , soit

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{8\pi^2\mu E}{h^2} R = 0$$

dont la solution générale est :

$$C e^{i\alpha r} + C^* e^{-i\alpha r}$$

avec

$$\alpha = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2\mu E}$$

Cette solution reste toujours finie quand  $r \rightarrow \infty$ . Pour trouver la solution de l'équation complète, posons :

$$R = e^{\pm i\alpha r} v(r)$$

$v(r)$  doit vérifier l'équation :

$$\frac{d^2v}{dr^2} + 2 \left( \frac{1}{r} \pm \frac{2\pi i}{h} \sqrt{2\mu E} \right) \frac{dv}{dr} + \left[ \frac{8\pi^2\mu \varepsilon^2}{h^2 r} \pm \frac{4\pi i \sqrt{2\mu E}}{hr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] v(r) = 0$$

qui admet toujours une solution uniforme et partout finie.

Pour avoir le comportement de  $R(r)$  à l'infini, nous pourrions négliger les

termes en  $\frac{d^2v}{dr^2}$ ,  $\frac{1}{r} \frac{dv}{dr}$  et  $\frac{1}{r^2}$ , puisque  $v(r)$  est une fonction lentement variable ; on a alors en divisant par  $\pm \frac{4\pi i}{h} \sqrt{2\mu E}$  :

$$\frac{dv}{dr} + \left( 1 \mp \frac{i\pi \epsilon^2}{h} \sqrt{\frac{2\mu}{E}} \right) \frac{v}{r} = 0$$

Si on pose  $\beta = \frac{\pi \epsilon^2}{h} \sqrt{\frac{2\mu}{E}}$ , la solution générale réelle est, C et  $\gamma$  étant deux constantes arbitraires réelles :

$$v = \frac{C}{r} \left[ e^{i(\beta \text{Log} r + \gamma)} + e^{-i(\beta \text{Log} r + \gamma)} \right]$$

Donc les solutions de l'équation II-106 sont, pour  $r$  infiniment grand, asymptotiques de :

$$\begin{aligned} R &\sim \frac{C}{r} \left[ e^{i(\alpha r + \beta \text{Log} r + \gamma)} + e^{-i(\alpha r + \beta \text{Log} r + \gamma)} \right] \\ &\sim \frac{2C}{r} \cos(\alpha r + \beta \text{Log} r + \gamma) \end{aligned}$$

Elles tendent vers zéro comme  $\frac{1}{r}$  (8).

(8) Si  $E < 0$ , la méthode précédente montre que pour  $r \rightarrow \infty$ , les solutions de l'équation II-106 sont asymptotiques de :

$$\begin{aligned} R &\rightarrow C_1 e^{-\frac{r}{nr_0}} + C_2 e^{\frac{r}{nr_0}} \\ \text{en posant comme en II-108 } \frac{1}{nr_0} &= \frac{2\pi}{h} \sqrt{-2\mu E} \end{aligned}$$

Elles tendent donc en général vers l'infini, il n'y a exception que pour les fonctions propres précédemment déterminées qui sont asymptotiques de  $C e^{-\frac{r}{nr_0}}$ . Pour l'approximation suivante, on pose  $R = e^{-\frac{r}{nr_0}} v(r)$  et on néglige dans l'équation différentielle donnant  $v$  les termes en  $\frac{dv^2}{dr^2}$ ,  $\frac{1}{r} \frac{dv}{dr}$ ,  $\frac{1}{r^2}$  ; en remplaçant  $E$  par une valeur propre II-97, on a :

$$\frac{dv}{dr} - (n-1) \frac{v}{r} = 0$$

On en conclut que  $R(r)$  tend vers zéro quand  $r$  croît indéfiniment comme  $r^{n-1} e^{-\frac{r}{nr_0}}$ , ce qui est bien le cas de la fonction II-107, puisque le polynôme  $L_{n,l}$  est de degré  $n-l-1$ .

Donc si  $E > 0$ , on trouve toujours une fonction d'onde uniforme, partout finie et tendant vers zéro à l'infini ; cela pourrait se traduire d'une façon imagée en disant que les orbites hyperboliques ne sont pas soumises à des conditions de quantification. Ce fait permet d'expliquer les spectres continus qui commencent, l'un à la limite de la série de Balmer ( $\lambda = 3\,646 \text{ \AA}$ ), l'autre à celle de la série de Lyman ( $\lambda = 912 \text{ \AA}$ ). Un noyau, provenant d'un atome ionisé, peut capter un électron venant de l'infini avec une énergie cinétique positive  $E$  ; si l'électron se fixe par exemple si le niveau de quantum  $n = 2$ , il y a émission d'un photon d'énergie :

$$h\nu = E - E_2.$$

En vertu de II-97 et de II-103 :

$$E_2 = -\frac{1}{4} \frac{2\pi^2\mu\varepsilon^4}{h^2} = -\frac{Rch}{4}$$

et le nombre d'ondes de la radiation émise est :

$$\tau = \frac{R}{4} + \frac{E}{hc}$$

Les bandes continues se dégradent vers les courtes longueurs d'onde, car la probabilité de capture de l'électron diminue quand l'énergie  $E$  augmente. Elles sont aussi observées à l'absorption, le photon ionisant l'atome et projetant l'électron avec l'énergie  $E$ .

### 32. — Le spectre des atomes hydrogénéoïdes : l'entraînement du noyau.

Le deutérium, isotope de masse 2, devrait, dans cette théorie, avoir exactement le même spectre que l'hydrogène ordinaire. Or les deux spectres ont bien la même constitution, mais il existe entre les raies homologues une légère différence de longueur d'onde, qui est d'environ  $1,8 \text{ \AA}$  pour la raie  $H_\alpha$  ; elle ne peut être due qu'à la différence de masse du noyau. Nous avons supposé le noyau immobile, alors qu'en réalité c'est le centre de gravité du système qui est fixe, et qu'il y a un entraînement du noyau d'autant plus important qu'il est moins lourd. Pour étudier en même temps, l'atome d'hélium une fois ionisé  $\text{He}^+$ , de lithium deux fois ionisé  $\text{Li}^{++}$ , etc., nous allons considérer un atome formé d'un électron  $\mu$ , de charge  $-\varepsilon$ , de coordonnées  $\rho, \theta, \varphi$  et d'un noyau de masse  $m$ , de charge  $Z\varepsilon$ , de coordonnées  $\rho', \theta, \varphi$  (fig. 28) ; le centre de gravité étant à l'origine, on a :

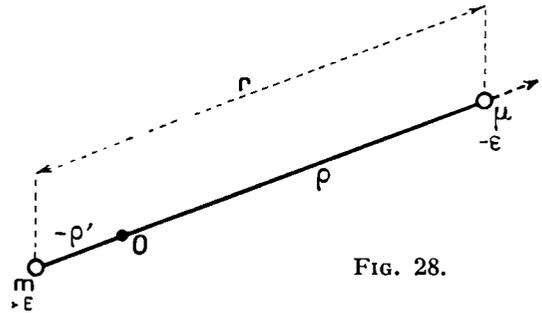


FIG. 28.

$$\mu\rho + m\rho' = 0$$

Soit  $r = \rho - \rho'$ , la distance de l'électron au noyau, et posons :

$$\frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{m} \quad \text{II-116}$$

On a :  $\mu\rho = -m\rho' = \mu_1 r$

L'énergie cinétique du système s'écrit :

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \mu (\dot{\rho}^2 + \rho^2 \dot{\theta}^2 + \rho^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) + \frac{1}{2} m (\dot{\rho}'^2 + \rho'^2 \dot{\theta}^2 + \rho'^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{\mu^2}{\mu} + \frac{\mu^2}{m} \right) (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) \\ &= \frac{1}{2} \mu_1 (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) \end{aligned}$$

C'est exactement l'expression de l'énergie cinétique d'une masse  $\mu_1$ , de coordonnées  $r, \theta, \phi$ . Quant à l'énergie potentielle, elle vaut  $V = -\frac{Z\varepsilon^2}{r}$ .

Nous sommes donc ramenés au problème précédent à condition de remplacer  $\mu$  par  $\mu_1$ , et  $\varepsilon^2$  par  $Z\varepsilon^2$ . Les niveaux d'énergie de l'atome sont donc d'après II-97 :

$$\bar{E}_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 \mu_1 Z^2 \varepsilon^4}{h^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 \mu Z^2 \varepsilon^4}{h^2} \frac{m}{m + \mu} \quad \text{II-117}$$

Les nombres d'ondes des raies du spectre sont donnés par :

$$\tau = \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \frac{2\pi^2 \mu Z^2 \varepsilon^4}{h^3 c} \frac{m}{m + \mu}$$

ou 
$$\tau = Z^2 R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad \text{II-118}$$

en posant maintenant :

$$R = \frac{2\pi^2 \mu \varepsilon^4}{h^3 c} \frac{m}{m + \mu} = R_\infty \frac{m}{m + \mu} \quad \text{II-119}$$

$R$  est la constante de Rydberg pour l'atome considéré, et  $R_\infty$  celle pour un atome dont le noyau aurait une masse infinie ;  $R_\infty$  a été obtenue par la théorie précédente où le noyau reste immobile à l'origine, (formule II-103).

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 \mu \varepsilon^4}{h^3 c} \quad \text{II-120}$$

Pour les deux isotopes de l'hydrogène, si  $a = m + \mu$  désigne la masse de l'atome, on a :

$$R = R_{\infty} \left( 1 - \frac{\mu}{a} \right) \quad \text{II-121}$$

La vérification expérimentale est excellente, ou plutôt ce sont ces formules II-121 et II-120 qui donnent les déterminations actuellement les plus précises de la masse de l'électron  $\mu$  et de la constante de Planck  $h$  (9).

Les nombres d'ondes des raies de l'hélium ionisé  $\text{He}^+$  sont :

$$\tau = 4 R_{\text{He}} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

Les raies les plus importantes situées dans le visible et le proche ultra-violet sont représentées par :

$$\tau = 4 R_{\text{He}} \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

pour la série de Rydberg ou de Fowler ;

$$\tau = 4 R_{\text{He}} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

pour la série de Pickering.

Quand Pickering découvrit en 1896 les raies de cette série dans certains spectres stellaires, il confondit les raies correspondant aux valeurs paires de  $k$  avec celles de la série de Balmer et représenta celles données par les valeurs impaires de  $k$  par  $R \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{(k' + 0,5)^2} \right]$  ; l'analogie de cette formule et de celle de Balmer les fit attribuer à l'hydrogène. La théorie de Bohr ne peut les expliquer qu'en les attribuant à l'atome d'hélium ionisé, ce qui fut expérimentalement confirmé en 1916 lorsqu'on obtint toutes les raies de la série de Pickering dans de l'hélium pur dépourvu d'hydrogène. D'ailleurs, à cause de l'entraînement du noyau, les raies de  $\text{He}^+$  correspondant à  $n$  et  $k$  pairs sont seulement voisines des raies de H. L'expérience donne  $R_{\text{He}} = 109\,722,26 \text{ cm}^{-1}$  et cette valeur combinée avec  $R_{\text{H}}$  permet aussi de déterminer  $\mu$  et  $h$ . Cette méthode a été utilisée avant la découverte du deutérium et les résultats obtenus concordent parfaitement avec ceux qui viennent d'être mentionnés.

On a aussi trouvé, dans l'ultra-violet extrême, les raies du lithium deux fois ionisé et du glucinium trois fois ionisé, raies très bien représentées par les formules :

$$\tau = 9 R_{\text{Li}} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad \text{pour Li}^{++}$$

---

(9) Voir *Appendice*.

$$\text{et} \quad \tau = 16 R_{\text{Be}} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad \text{pour Be}^{+++}$$

### 33. — Les différents aspects de l'atome d'hydrogène.

Il ne peut être question de se représenter, de dessiner la trajectoire de l'électron puisqu'en Mécanique ondulatoire cette notion perd toute signification. Pour essayer d'obtenir une représentation concrète de l'atome d'hydrogène, nous allons utiliser le fait que la probabilité de présence de l'électron dans un élément de volume  $d\tau$  est égale à  $|\Psi|^2 d\tau$ , si la fonction d'onde  $\Psi$  est normée ; on peut donc considérer que la charge électrique de cet élément de volume est  $-\varepsilon |\Psi|^2 d\tau$ . L'atome apparaît comme formé d'un noyau ponctuel positif, entouré d'un **nuage électronique** dont la densité est proportionnelle à  $|\Psi|^2$ . Toutefois pour une étude qualitative, on peut se dispenser de normer les fonctions d'onde.

D'après la formule II-113, la fonction d'onde peut s'écrire

$$\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot e^{im\varphi} \quad \text{II-122}$$

$$\text{avec} \quad R(r) = r^l e^{-\frac{r}{nr_0}} L\left(\frac{2r}{nr_0}\right) \quad \text{II-123}$$

$$\text{et} \quad \Theta(\theta) = \sin^{|m|}\theta \frac{d^{|m|}}{d\theta^{|m|}} P_l(\cos \theta) \quad \text{II-124}$$

La densité électronique du nuage qui vaut :

$$|\Psi|^2 = \Psi \Psi^* = R^2 \Theta^2 \quad \text{II-125}$$

ne dépend pas de  $\varphi$  : **Oz est donc toujours un axe de révolution pour le nuage électronique.** Soulignons que le rôle particulier de l'axe Oz tient au choix des constantes d'intégration : physiquement, cela revient à supposer le système dans un champ évanescent dirigé suivant Oz. Nous verrons d'ailleurs que dans un espace isotrope, tout état de l'atome d'hydrogène est, par rapport à n'importe quel axe, la superposition d'états propres dont les nuages électroniques sont de révolution autour de cet axe (10) L'étude de la fonction  $\rho = \Theta^2$  permet de connaître la variation de la densité avec l'angle polaire  $\theta$  ;  $\rho$  est, comme  $\Theta$ , indépendante du quantum total  $n$  et ne dépend que de  $l$  et de la valeur absolue de  $m$  ; le signe de  $m$  fixe le sens de rotation de l'électron, mais ne modifie pas la configuration du nuage. Pour connaître la variation de la densité avec la distance  $r$ , il faut étudier la fonction  $R^2$ , qui ne dépend que des nombres quantiques  $n$  et  $l$ . Ces considérations nous permettent de prévoir que l'aspect du nuage dépend essentiellement de la valeur du quantum azimutal  $l$ , qui fixe l'état de l'électron ; on dit en effet que l'électron est dans un *état s* si  $l = 0$ , dans un *état p* si  $l = 1$ , dans un *état d* si  $l = 2$ , dans un *état f* si  $l = 3$  (11).

(10) Voir chapitre III, § 57.

(11) Cette notation *s, p, d, f* est d'origine spectroscopique ; voir chapitre V.

Nous allons maintenant déterminer l'aspect du nuage pour les différents états.

**Electron s.**  $l = 0$  et par suite  $m = 0$ . La fonction d'onde vaut :

$$\Psi = R(r) = e^{-\frac{r}{nr_0}} L_{n,0} \left( \frac{2r}{nr_0} \right)$$

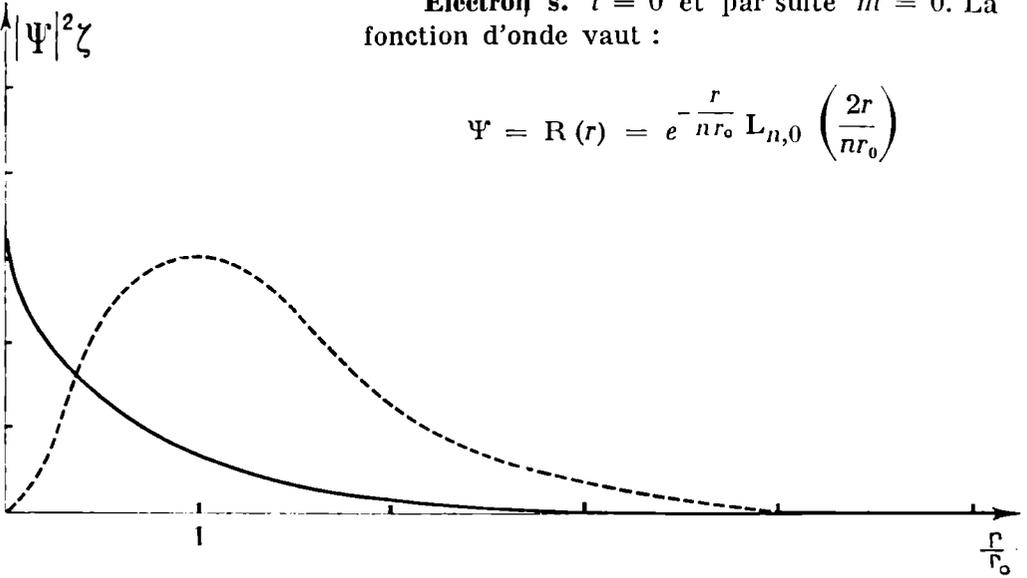
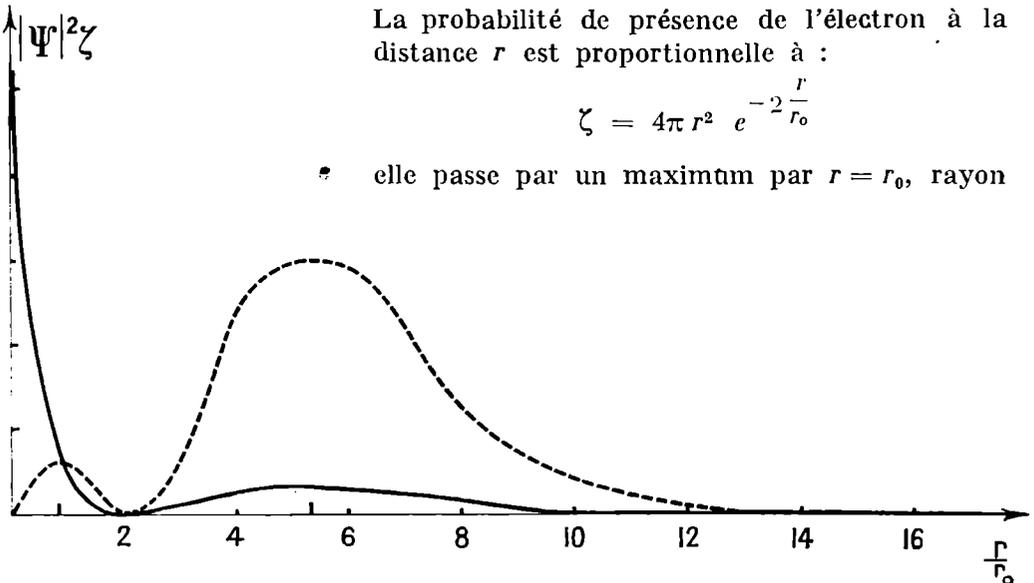


FIG. 29. — Electron 1 s ;  $n = 1$ ,  $l = 0$ .

$L_{n,0}$  étant un polynôme de Laguerre de degré  $n$ .

La densité  $|\Psi|^2$  du nuage ne dépend ni de  $\theta$  ni de  $\varphi$  : dans l'état s, le nuage présente la symétrie sphérique. Pour  $n = 1$ ,  $\Psi = e^{-\frac{r}{r_0}}$

La densité en un point est proportionnelle à  $\Psi^2 = e^{-\frac{2r}{r_0}}$ , elle décroît donc quand  $r$  augmente.



La probabilité de présence de l'électron à la distance  $r$  est proportionnelle à :

$$\zeta = 4\pi r^2 e^{-2\frac{r}{r_0}}$$

• elle passe par un maximum par  $r = r_0$ , rayon

FIG. 30. — Electron 2 s ;  $n = 2$ ,  $l = 0$ .

de l'orbite fondamentale dans l'approximation de Bohr.

Pour  $n = 2$ ,  $\Psi = e^{-\frac{r}{2r_0}} \left( \frac{r}{r_0} - 2 \right)$

La densité est nulle si  $r = 2r_0$ . Le nuage électronique est donc séparé

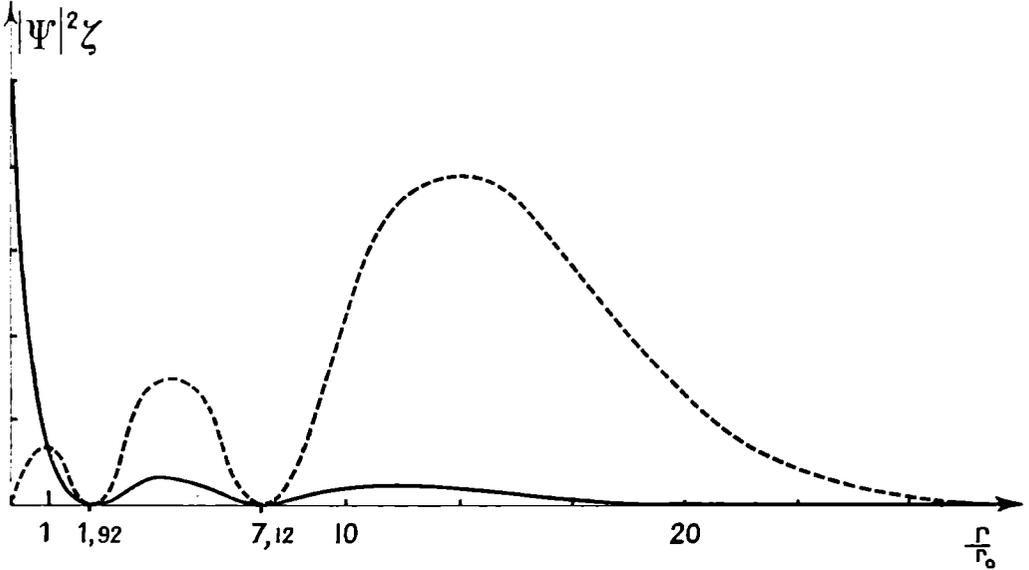


FIG. 31. — Electron 3 s ;  $n = 3, l = 0$ .

en deux parties par la sphère de rayon  $2r_0$ . La probabilité de présence à la distance  $r$ , proportionnelle à :

$$\zeta = 4\pi r^2 e^{-\frac{r}{r_0}} \left( \frac{r}{r_0} - 2 \right)^2$$

présente 2 maxima, pour  $r = r_0 (3 \pm \sqrt{5})$  soit  $0,76 r_0$  et  $5,24 r_0$ , le second étant le plus important.

Pour  $n = 3$ ,  $\Psi = e^{-\frac{r}{3r_0}} \left( \frac{4}{9} \frac{r^2}{r_0^2} - 4 \frac{r}{r_0} + 6 \right)$

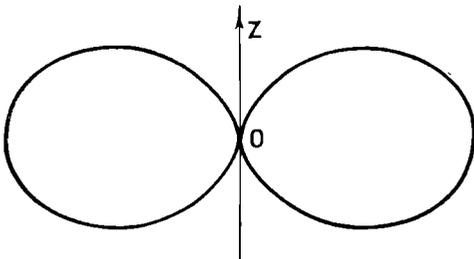


FIG. 32. — Electron p ;  $l = 1, m = \pm 1$

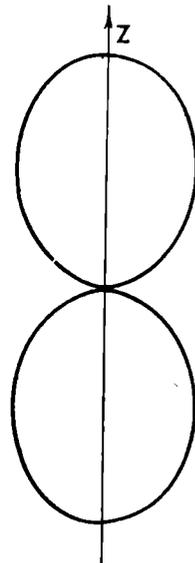


FIG. 33. — Electron p ;  $l = 1, m = 0$

$\Psi$  s'annule pour  $r = \frac{3}{2} (3 \pm \sqrt{3}) r_0$ , soit  $1,9 r_0$  et  $7,1 r_0$ . Le nuage est partagé en trois parties par les sphères de rayon  $1,9 r_0$  et  $7,1 r_0$ .

On voit que lorsque  $n$  augmente, le nuage électronique s'étend, c'est-à-dire que l'électron tend à s'éloigner du noyau. Mais même pour des valeurs assez grandes de  $n$  la probabilité de présence de l'électron au voisinage immédiat du noyau reste notable.

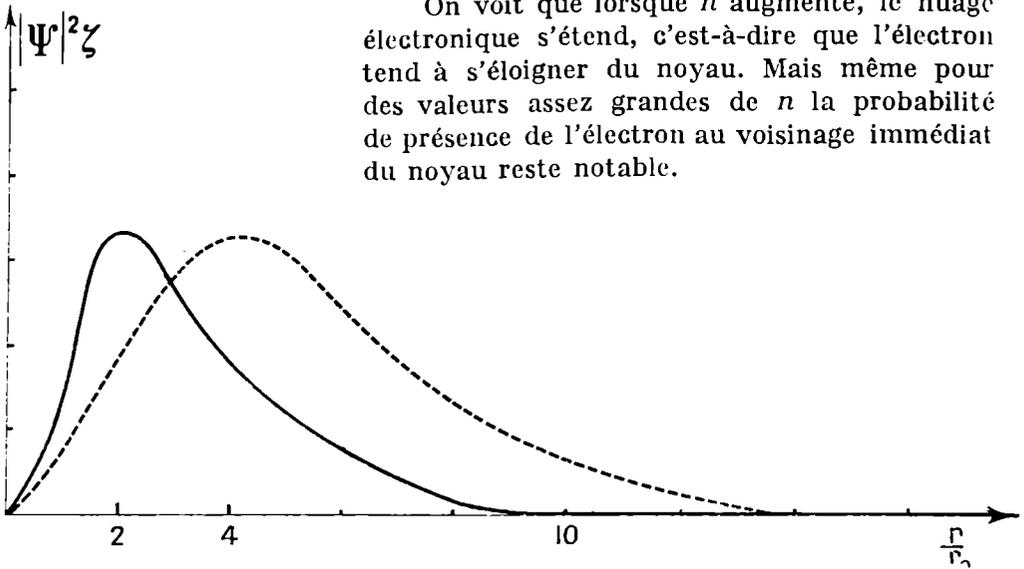


FIG. 34. — Electron 2 p ;  $n = 2$ ,  $l = 0$ .

Les figures 29, 30, 31 donnent les formes des courbes  $\zeta$  en fonction de  $r$  et les aspects du nuage électronique.

**Electrons p ;  $l = 1$ .**

Si  $m = \pm 1$ ,  $\Theta(0) = \sin 0$  ; la densité électronique est proportionnelle à  $\rho = \sin^2 \theta$ , représentée en coordonnées polaires par la courbe de la figure 32 le nuage a la forme d'un tore d'axe Oz.

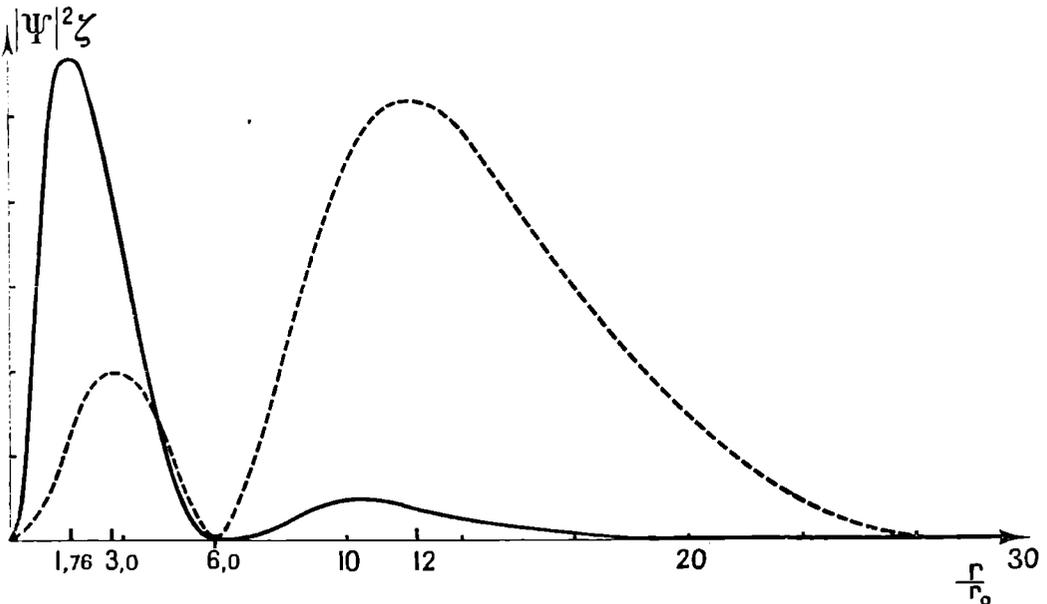


FIG. 35. — Electron 3 p ;  $n = 3$ ,  $l = 1$ .

Si  $m = 0$ ,  $\Theta(\theta) = \cos \theta$  et la densité varie comme  $\rho = \cos^2 \theta$  (fig. 33) : le nuage a la forme d'un haltère d'axe  $Oz$ .

Dans l'étude de la variation de la densité avec la distance  $r$ , on trouve des résultats analogues à ceux obtenus pour les électrons  $s$ .

Pour la valeur minimum  $n = 2$ ,  $R(r) = r e^{-\frac{r}{2r_0}}$ , la densité proportionnelle à  $R^2 = r^2 e^{-\frac{r}{r_0}}$  est maximum pour  $r = 2r_0$ , la probabilité de présence à la distance  $r$  proportionnelle à  $\zeta = 4\pi r^4 e^{-\frac{r}{r_0}}$  est maximum pour  $r = 4r_0$ .

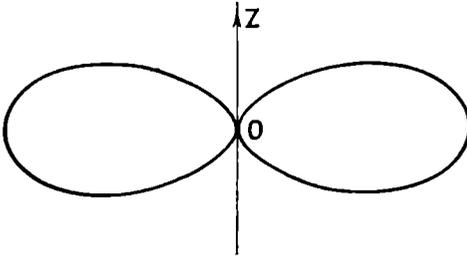


FIG. 36. — Electron  $d$  ;  $l = 2, m = \pm 2$

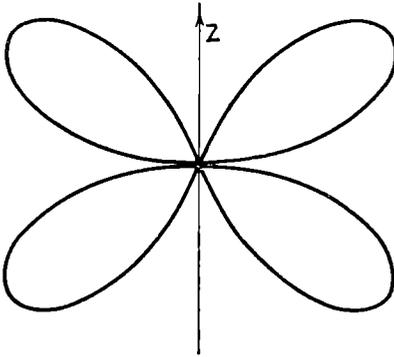


FIG. 37. — Electron  $d$  ;  $l = 2, m = \pm 1$

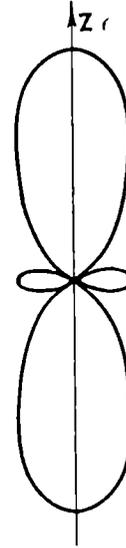


FIG. 38. — Electron  $d$  ;  
 $l = 2, m = 0$

Pour  $n = 3$ ,  $R = r e^{-\frac{r}{3r_0}} \left( \frac{2r}{3r_0} - 4 \right)$  ; la densité est nulle sur la sphère de rayon  $r = 6r_0$ , cette sphère partage en deux parties le nuage, qu'il ait la forme d'un tore ou celle d'un haltère.

De même pour  $n = 4$ , il y a deux sphères de rayons  $5,53 r_0$  et  $14,47 r_0$  de densité nulle.

#### Electron $d$ : $l = 2$ .

Pour  $m = \pm 2$ ,  $\Theta(\theta) = 6 \sin^2 \theta$  ; la densité est proportionnelle à  $\rho = \sin^4 \theta$  ; le nuage a la forme d'un tore plus aplati que celui du cas précédent (fig. 36).

Pour  $m = \pm 1$ ,  $\Theta(\theta) = 6 \sin \theta \cos \theta = 3 \sin 2 \theta$  ; la densité propor-

tionnelle à :  $\rho = \sin^2 2\theta$  est maximum pour  $\theta = \frac{\pi}{4}$  et  $\frac{3\pi}{4}$  ; le nuage a la forme d'un cône épaissi d'axe Oz et de demi-angle au sommet  $\frac{\pi}{4}$  (fig. 37).

Pour  $m = 0$ ,  $\Theta = 3 \cos^2 \theta - 1$  ; la densité proportionnelle à :  $\rho = (3 \cos^2 \theta - 1)^2$  s'annule pour  $\cos \theta = \pm \frac{\sqrt{3}}{3}$ , c'est-à-dire pour  $\theta = 55^\circ$  et  $\theta = 125^\circ$  ; pour  $\theta = 0$ ,  $\rho = 9$  et pour  $\theta = 90^\circ$ ,  $\rho = 1$ . Le nuage a la forme d'un haltère assez allongé d'axe Oz à laquelle s'ajoute un petit tore de même axe (fig. 38).

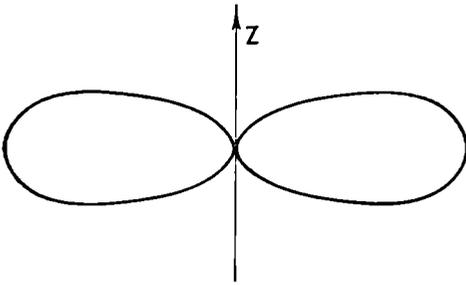


FIG. 39. — Electron f ;  $l = 3$ ,  $m = \pm 3$

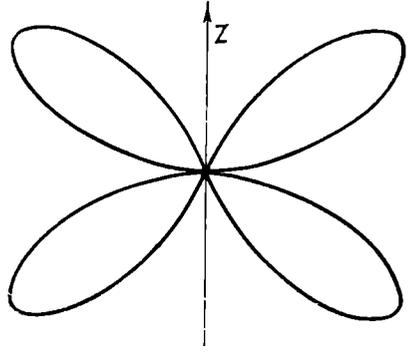


FIG. 40. — Electron f ;  $l = 3$ ,  $m = \pm 2$

Si  $n \geq 4$ , il existe des sphères de densité nulle, ce qui donne au nuage des formes compliquées.

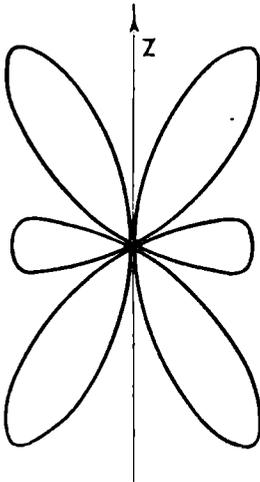


FIG. 41. — Electron f ;  $l = 3$ ,  $m = \pm 1$



FIG. 42. — Electron f ;  $l = 3$ ,  $m = 0$

On peut, de façon analogue, étudier l'aspect de l'atome d'hydrogène lorsque l'électron est dans un état f,  $l = 3$  ; les figures 39 à 42 donnent la forme des nuages obtenus.

**34. — Electrons pour lesquels**

$$l = n - 1, |m| = l = n - 1$$

Les deux polynômes  $L_{n,n-1}$  et  $\frac{d^l}{dq^l} P_l$  se réduisent à des constantes.

La fonction d'onde est donc :

$$\Psi = r^{n-1} e^{-\frac{r}{nr_0}} \cdot \sin^{(n-1)} \theta \cdot e^{\pm i(n-1)\varphi}$$

Pour étudier la variation de la densité avec l'angle  $\theta$ , il faut considérer la courbe :

$$\rho = (\sin \theta)^{2(n-1)}$$

Sauf pour  $n = 1$ , où il a la symétrie sphérique, le nuage a la forme d'un tore d'axe  $Oz$ , d'autant plus aplati sur le plan  $xOy$  que  $n$  est plus grand. La probabilité de présence à la distance  $r$ , proportionnelle à

$$\zeta = 4\pi r^{2n} e^{-\frac{2r}{nr_0}}$$

passé par un maximum pour :  $r = n^2 r_0$ . Ce sont donc ces états qui sont représentés dans le schéma primitif de Bohr par des orbites circulaires de rayon  $n^2 r_0$  ; mais la distance de l'électron au noyau n'est plus parfaitement déterminée comme dans la théorie encore semi-classique de Bohr ; on ne peut parler que de la distance la plus probable  $n^2 r_0$  ou de la distance moyenne qui vaut :

$$\bar{r} = \frac{\int_0^\infty \zeta r dr}{\int_0^\infty \zeta dr} = \frac{\int_0^\infty r^{2n+1} e^{-\frac{2r}{nr_0}} dr}{\int_0^\infty r^{2n} e^{-\frac{2r}{nr_0}} dr} = \frac{n(2n+1)}{2} r_0 \quad \text{II-126}$$

Quelle que soit la valeur de  $n$ , donc celle de l'énergie, la densité du nuage électronique ne s'annule qu'à l'infini et il est toujours possible d'observer l'électron à une distance donnée du noyau. Si on utilise des fonctions d'onde normalisées, la probabilité de présence à la distance  $r$  est égale à :

$$\zeta = \frac{1}{(2n)!} \left( \frac{2}{nr_0} \right)^{2n+1} r^{2n} e^{-\frac{2r}{nr_0}}$$

Dans l'état fondamental  $n = 1$ , l'énergie vaut, d'après II-96 et II-97 :

$$E_1 = -\frac{2\pi^2 \mu \epsilon^4}{h^2} = -\frac{\epsilon^2}{2r_0} \quad \text{II-127}$$

elle est égale à l'énergie potentielle de l'électron situé à la distance  $2r_0$  ; en Mécanique classique, dans un mouvement d'énergie  $E_1$ , l'électron ne pourrait pas être à une distance du noyau supérieure à  $2r_0$  ; en Mécanique ondulatoire, il peut se trouver bien plus loin, par exemple à la distance  $25r_0$ , qui est le rayon de l'orbite de quantum  $n = 5$  dans le schéma de Bohr ;

seulement on a  $10^{19}$  fois plus de chances de l'observer à la distance  $r_0$  qu'à celle de  $25r_0$  ; en effet, pour  $n = 1$

$$\zeta = \frac{4}{r_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{r_0}}$$

et

$$\frac{\frac{4}{r_0} e^{-2}}{\frac{4}{25} \frac{r_0^2}{r_0^3} e^{-50}} \sim 10^{18}$$

Bien entendu, la probabilité de trouver l'électron loin du noyau, croît très rapidement quand  $n$ , et par suite l'énergie, augmente. Ainsi l'électron a  $10^{17}$  fois plus de chances d'atteindre la distance  $25r_0$  dans le mouvement de quantum  $n = 5$  que dans celui de quantum  $n = 1$ .

En effet pour  $n = 5$ ,

$$\zeta = \frac{1}{10!} \left( \frac{2}{5r_0} \right)^{11} r^{10} e^{-\frac{2r}{5r_0}}$$

et

$$\frac{\frac{1}{10!} \cdot \frac{2^{11}}{5^{11} r_0} \cdot \frac{r_0^{10}}{25^{10}} \cdot e^{-10}}{\frac{4}{r_0} \cdot \frac{r_0^2}{25} \cdot e^{-50}} \sim 10^{17}$$

### 35. — Comparaison des différents états de même quantum principal « $n$ ».

La distance moyenne de l'électron au noyau est à peu près la même pour tous les états de même quantum total  $n$  et elle augmente très rapidement avec  $n$ .

Pour  $n = 1$ , elle vaut, en vertu de II-126,  $\frac{3}{2} r_0 = 1,5r_0$ .

Soit  $n = 2$ , pour l'état s,  $l = 0$ , on a :  $R(r) = e^{-\frac{r}{2r_0}} \left( \frac{r}{r_0} - 2 \right)$  et la distance moyenne vaut :

$$\bar{r} = \frac{\int_0^\infty r^3 e^{-\frac{r}{r_0}} \left( \frac{r}{r_0} - 2 \right)^2 dr}{\int_0^\infty r^2 e^{-\frac{r}{r_0}} \left( \frac{r}{r_0} - 2 \right)^2 dr} = 6 r_0 ;$$

pour l'état p,  $l = 1$ , la formule II-126 donne :  $\bar{r} = 5r_0$ .

On trouverait de même pour  $n = 3$ , les distances moyennes

13,5  $r_0$  pour l'électron s

12,5  $r_0$  pour l'électron p

10,5  $r_0$  pour l'électron d.

Donc, quand  $l$  croît, la distance moyenne diminue légèrement. Par contre la probabilité de présence au voisinage immédiat du noyau, par exemple à l'intérieur de la sphère de rayon  $r_0$  diminue rapidement (voir courbe fig. 43). Considérons le cas de  $n = 2$  ; l'électron s a la probabilité

$$\frac{1}{8r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 e^{-\frac{r}{r_0}} \left(\frac{r}{r_0} - 2\right)^2 dr = 1 - \frac{19}{8e} = 0,126 = 12,6 \%$$

d'être à une distance du noyau inférieure à  $r_0$ , tandis que pour l'électron p cette probabilité n'est que de :

$$\frac{1}{24r_0^5} \int_0^{r_0} r^4 e^{-\frac{r}{r_0}} dr = 1 - \frac{65}{24e} = 0,0053 = 0,53 \%$$

De même, les probabilités d'observer l'électron de quantum principal  $n = 3$  à une distance du noyau inférieure à  $r_0$ , sont :

$$1 - \frac{9953}{6561 e^{2/3}} = 9,85 \times 10^{-3} \sim 1\% \quad \text{pour l'état s}$$

$$1 - \frac{12\,763}{6561 e^{2/3}} = 1,25 \times 10^{-3} \quad \text{pour l'état p}$$

$$1 - \frac{63\,895}{32805 e^{2/3}} \sim 10^{-5} \quad \text{pour l'état d.}$$

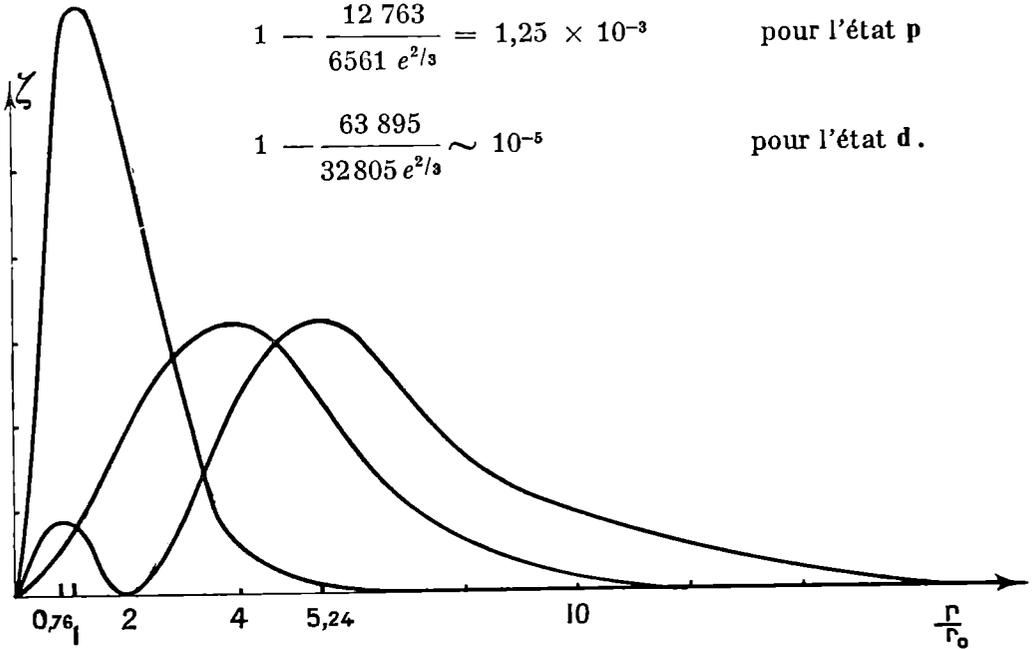


FIG. 43. — Probabilité de présence à la distance  $r$  des électrons 1 s, 2 s, 2 p

Il peut sembler paradoxal que l'électron s, en moyenne plus éloigné du noyau que l'électron d, ait cependant mille fois plus de chances que ce dernier d'être à l'intérieur de la sphère de rayon  $r_0$  ; cela n'est pourtant nullement contradictoire et la théorie quantique primitive de Sommerfeld le fait très bien comprendre ; dans cette théorie, encore « semi-classique » l'électron décrivait une ellipse képlérienne autour du noyau qui occupait

l'un des foyers ; si  $n = 3$ , on avait un cercle pour l'état  $d$  et une ellipse de très forte excentricité pour l'état  $s$  : l'électron passait très près du noyau bien que sa distance moyenne fût supérieure au rayon du cercle (schéma de la figure 44).

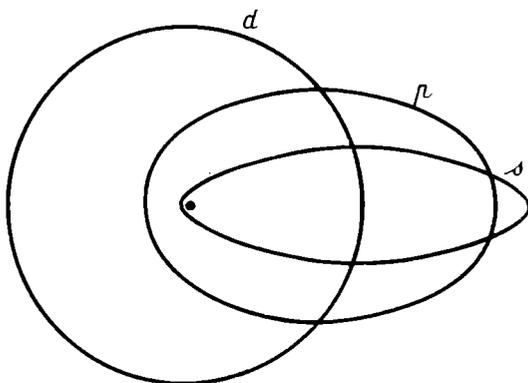


FIG. 44.

## PASSAGE DES PARTICULES A TRAVERS LES BARRIERES DE POTENTIEL

### 36. — *Franchissement d'une discontinuité de potentiel.*

Nous avons montré à propos de l'oscillateur linéaire (12) et de l'atome d'hydrogène (13) que la probabilité de présence d'une particule n'est pas nulle en un point où l'énergie potentielle  $V$  est supérieure à l'énergie totale  $E$ . Nous allons retrouver ici cette propriété ; elle permet de comprendre qu'une particule puisse traverser un *mur de potentiel* qui serait absolument infranchissable à un point matériel de la Mécanique classique.

Considérons un flot de particules identiques animées d'un mouvement rectiligne uniforme parallèle à  $Ox$ , de vitesse  $v$ , d'énergie cinétique  $E = \frac{1}{2} mv^2$

Supposons que ces particules arrivent sur une discontinuité de potentiel dans le plan  $x = 0$ , c'est-à-dire admettons que l'énergie potentielle d'une particule soit nulle dans la région I pour  $x < 0$  et, pour  $x > 0$ , dans la région II, soit égale à  $U$ , qui est constant, mais peut prendre toutes les valeurs de  $-\infty$  à  $+\infty$ .

Physiquement, on pourrait réaliser une telle discontinuité de potentiel avec des particules électrisées en plaçant au voisinage immédiat du plan  $x = 0$ , deux grilles planes parallèles entre lesquelles il existe une différence de potentiel ; toutefois la théorie que nous allons développer ne s'appliquerait que si la distance des deux électrodes était très petite par rapport à la longueur d'onde de de Broglie ; une telle discontinuité de potentiel est donc absolument irréalisable en pratique puisque, même pour des électrons, les électrodes devraient être à moins de  $1 \text{ \AA}$  l'une de l'autre. Le problème traité n'a pourtant pas seulement un intérêt théorique, car on

(12) Voir § 25.

(13) Voir § 34.

trouve de telles barrières de potentiel à la surface d'un métal et dans les noyaux atomiques.

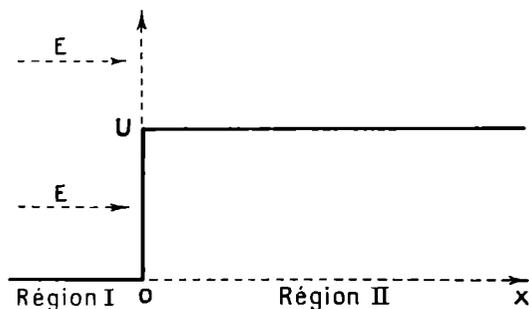


FIG. 45.

Traisons d'abord le problème en Mécanique classique. Si  $U < E$ , toutes les particules franchissent la discontinuité et sont dans la région II animées d'un mouvement uniforme de vitesse :

$$v' = \sqrt{\frac{2(E-U)}{m}}$$

Si  $U > E$ , elles sont toutes réfléchies sur le plan  $x = 0$  et repartent dans la région I avec la vitesse  $v$ .

Passons maintenant en Mécanique ondulatoire. L'onde associée aux particules incidentes a la fréquence :  $\nu = \frac{E}{h}$ , et la longueur d'onde (formule II-10) :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \tag{II-128}$$

Elle a l'équation :

$$\Psi_i e^{2\pi i \nu t} = e^{2\pi i \left( \nu t - \frac{x}{\lambda} \right)} \tag{II-129}$$

Il est, en effet, commode de prendre 1 comme valeur arbitraire de l'amplitude et la fonction d'onde  $\Psi$  doit vérifier l'équation de Schrödinger :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \Psi = 0 \tag{II-130}$$

Considérons d'abord le cas :  $U < E$ . En arrivant sur le plan de discontinuité  $x = 0$ , cette onde incidente donne une onde réfléchie dans la région I et une onde transmise dans la région II ; toutes deux ont la fréquence  $\nu$ , l'énergie totale des particules restant égale à  $E$ . L'onde réfléchie a l'équation

$$\Psi_r e^{2\pi i \nu t} = A e^{2\pi i \left( \nu t + \frac{x}{\lambda} \right)} \tag{II-131}$$

car, comme elle est dans la région I,  $\Psi_r$  doit vérifier II-130. L'onde résultante dans la première région a donc l'équation :

$$\Psi_I e^{2\pi i \nu t} = \left( e^{-2\pi i \frac{x}{\lambda}} + A e^{2\pi i \frac{x}{\lambda}} \right) e^{2\pi i \nu t} \tag{II-132}$$

La fonction d'onde  $\Psi$  de l'onde transmise doit vérifier l'équation de Schrödinger :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m(E-U)}{h^2}\Psi = 0 \quad \text{II-133}$$

Si on désigne par  $\lambda'$  la longueur d'onde dans la région II :

$$\lambda' = \frac{h}{mv'} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-U)}} \quad \text{II-134}$$

l'équation de cette onde transmise est :

$$\Psi_{\text{II}} e^{2\pi i \nu t} = \Psi_I e^{2\pi i \nu t} = B e^{2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda'}\right)}$$

Pour calculer les amplitudes A et B, il faut connaître les **conditions aux limites**. Nous admettrons que la fonction d'onde  $\Psi$  et sa dérivée normale  $\frac{d\Psi}{dx}$  sont continues pour le plan de discontinuité,  $x = 0$  (14).

Nous devons donc avoir, pour  $x = 0$  :

$$\Psi_{\text{I}}(0) = \Psi_{\text{II}}(0) \quad \text{et} \quad \frac{d\Psi_{\text{I}}}{dx}(0) = \frac{d\Psi_{\text{II}}}{dx}(0) \quad \text{II-136}$$

ce qui entraîne :

$$\begin{cases} 1 + A = B \\ \frac{1 - A}{\lambda} = \frac{B}{\lambda'} \end{cases} \quad \text{II-137}$$

d'où

$$\begin{cases} A = \frac{\lambda' - \lambda}{\lambda + \lambda'} = \frac{1 - \eta}{1 + \eta} \\ B = \frac{2\lambda'}{\lambda + \lambda'} = \frac{2}{1 + \eta} \end{cases} \quad \text{II-138}$$

Si on désigne par  $\eta$ , l'indice du deuxième milieu par rapport au premier

$$\eta = \frac{\lambda}{\lambda'} = \sqrt{\frac{E-U}{E}} \quad \text{II-139}$$

Sauf pour  $\eta = 1$  ou  $U = 0$ , ce qui supprime la discontinuité, on a toujours  $A \neq 0$ . Nous retrouvons un résultat bien connu en Optique : il existe toujours une onde réfléchie, que le second milieu soit plus ou moins réfringent que le premier.

Il est facile de vérifier que pour toutes les ondes considérées la vitesse des particules est donnée par l'expression :

---

(14) L'onde de la mécanique ondulatoire est une onde scalaire, il est donc assez naturel d'avoir les mêmes conditions aux limites que pour une onde de pression, grandeur scalaire, passant d'un fluide à un autre. Il est d'ailleurs possible de justifier ces conditions. Voir Louis de BROGLIE. *Passage des corpuscules électrisés à travers les barrières de potentiel*. Annales de l'Institut H. Poincaré, 1932-33, pages 369 et suivantes.

$$v = \frac{1}{\Psi\Psi^*} \frac{h}{4\pi im} \left( \Psi \frac{d\Psi^*}{dx} - \Psi^* \frac{d\Psi}{dx} \right)$$

Nous savons d'autre part que le nombre de particules par  $\text{cm}^3$  est  $\Psi\Psi^*$  ; les particules traversant en 1 seconde une surface de  $1 \text{ cm}^2$  perpendiculaire à  $Ox$  sont situées dans un cylindre de section  $1 \text{ cm}^2$  et de hauteur  $v$  ; leur nombre est :

$$f = v \Psi\Psi^* = \frac{h}{4\pi im} \left( \Psi \frac{d\Psi^*}{dx} - \Psi^* \frac{d\Psi}{dx} \right) \quad \text{II-140}$$

L'application de la formule II-140 aux ondes incidente, réfléchie et transmise montre qu'en une seconde il arrive sur  $1 \text{ cm}^2$  du plan  $x = 0$ ,  $v$  particules que  $vA^2$  sont réfléchies et  $v'B^2$  transmises. Autrement dit, la probabilité pour qu'une particule arrivant sur le plan de discontinuité soit réfléchi, est donnée par :

$$A^2 = \left( \frac{1 - \eta}{1 + \eta} \right)^2 = \left( \frac{\sqrt{E} - \sqrt{E - U}}{\sqrt{E} + \sqrt{E - U}} \right)^2 \quad \text{II-141}$$

et celle pour qu'elle soit transmise par :

$$\frac{v'}{v} B^2 = \frac{\lambda}{\lambda'} B^2 = \frac{4\eta}{(1 + \eta)^2} = \frac{4 \sqrt{E} (E - U)}{(\sqrt{E} + \sqrt{E - U})^2} \quad \text{II-142}$$

On vérifie que la somme de ces probabilités est bien égale à 1. Par ailleurs, la probabilité de transmission n'est égale à 1 que si  $U = 0$  ; elle tend vers zéro lorsque  $U$  tend vers  $-\infty$  ou vers  $E$ .

Considérons maintenant les cas de  $U > E$ . La fonction d'onde dans la région II est encore une solution de l'équation de Schrödinger II-133, mais les exposants des exponentielles sont maintenant réels. Si on introduit la longueur :

$$\lambda'' = \frac{h}{\sqrt{2m(U - E)}} \quad \text{II-143}$$

la solution générale de II-133 est ici :

$$\Psi = B e^{-2\pi \frac{x}{\lambda''}} + B' e^{2\pi \frac{x}{\lambda''}}$$

Mais  $B'$  doit être nul, sinon  $\Psi$  croîtrait indéfiniment lorsque  $x$  tendrait vers  $+\infty$ , ce qui est physiquement inacceptable. Donc dans la région II l'onde a l'équation :

$$\Psi_{\text{II}} e^{-2\pi i v t} = B e^{-\frac{2\pi x}{\lambda''}} e^{2\pi i v t} \quad \text{II-144}$$

L'onde réfléchi est encore dans ce cas représentée par la formule II-131

et l'onde résultante dans la région I par II-132. Les conditions aux limites II-136 donnent les relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 + A = B \\ \frac{i(1 - A)}{\lambda} = \frac{B}{\lambda''} \end{array} \right.$$

$$\text{d'où} \left\{ \begin{array}{l} A = \frac{\lambda'' + i\lambda}{\lambda'' - i\lambda} \\ B = \frac{2\lambda''}{\lambda'' - i\lambda} \end{array} \right. \quad \text{II-145}$$

II-146

L'amplitude de l'onde réfléchie vaut 1, car :

$$|A|^2 = AA^* = \frac{(\lambda'' + i\lambda)(\lambda'' - i\lambda)}{(\lambda'' - i\lambda)(\lambda'' + i\lambda)} = 1$$

Il y a donc réflexion totale de l'onde incidente, mais il existe une onde amortie dans la région II. Dans cette région, la densité des particules n'est jamais nulle, puisqu'elle vaut :

$$\Psi_{II} \Psi_{II}^* = B B^* e^{-4\pi \frac{x}{\lambda''}} = \frac{4\lambda''^2}{\lambda^2 + \lambda''^2} e^{-4\pi \frac{x}{\lambda''}} = \frac{4E}{U} e^{-\frac{4\pi x}{h} \sqrt{2m(U-E)}} \quad \text{II-147}$$

Mais le flux de ces particules à travers une surface perpendiculaire à  $Ox$  est nul ; en effet la formule II-140 donne (15) :

$$\begin{aligned} f &= \frac{h}{4\pi im} \left( \Psi_{II} \frac{d\Psi_{II}^*}{dx} - \Psi_{II}^* \frac{d\Psi_{II}}{dx} \right) \\ &= \frac{h}{4\pi im} \left( -\frac{2\pi}{\lambda''} B B^* e^{-4\pi \frac{x}{\lambda''}} + \frac{2\pi}{\lambda''} B B^* e^{-4\pi \frac{x}{\lambda''}} \right) = 0 \end{aligned}$$

Ces propriétés rappellent celles de l'onde évanescente que l'on trouve en Optique chaque fois qu'il y a réflexion totale (16).

(15) Ce calcul qui emploie une onde monochromatique suppose l'état stationnaire établi : les particules se dirigeant vers les  $x$  positifs sont en nombre égal à celles qui vont vers les  $x$  négatifs. Au moment de l'arrivée d'un flot de particules sur le plan de discontinuité, il y a évidemment pénétration des particules dans la région II, mais mathématiquement le front de l'onde résulte de la superposition d'ondes de fréquences différentes.

(16) Pour obtenir exactement l'analogie de l'onde évanescente de l'Optique, il faudrait considérer la réflexion totale d'une onde oblique tombant sous une forte incidence sur un plan de discontinuité de potentiel avec  $0 < U < E$ , c'est-à-dire sur un milieu d'indice  $\eta < 1$ . Ici nous avons la réflexion totale d'une onde normale tombant sur un milieu d'indice purement imaginaire puisque  $\eta^2 = \frac{E-U}{E} < 0$ .

Comme en Mécanique classique, toutes les particules sont réfléchies par la discontinuité de potentiel si  $U > E$  ; mais au lieu de l'être sur le plan de la discontinuité  $x = 0$ , elles pénètrent plus ou moins profondément dans la région II avant que la réflexion se produise. Cette pénétration n'est notable que jusqu'à une profondeur de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde de de Broglie ; en effet, la formule II-147 montre que pour  $x = \lambda''$

la densité est multipliée par  $e^{-4\pi} \sim 3.10^{-6}$ , et  $\lambda''$ , bien qu'elle ne soit pas une longueur d'onde, est donnée par une expression analogue. Pour des électrons et pour une discontinuité de quelques volts, la pénétration est donc de l'ordre de l'angström. Elle est plus faible pour des particules plus lourdes. Pour un grain matériel de  $1\mu$  de diamètre, de masse  $m \sim 6.10^{-13}g$  (densité  $\sim 1$ ),  $\lambda'' \sim 10^{-14} \text{ cm} = 10^{-6} \text{ \AA}$  ; la pénétration est absolument négligeable et la mécanique rationnelle est valable.

**37. — Franchissement d'un « mur de potentiel ».**

Supposons maintenant que la région II où l'énergie potentielle est  $U$  ne s'étende plus indéfiniment, mais soit limitée par un autre plan de discontinuité d'abscisse  $x = l$  au-delà duquel l'énergie potentielle redevient nulle (fig. 46). En Mécanique classique, ce **mur de potentiel** est parfaitement transparent pour les particules incidentes d'énergie cinétique  $E > U$  ; il est absolument infranchissable, si au contraire  $E < U$ .

En Mécanique ondulatoire, si  $U < E$ , il y a réflexion partielle sur les deux plans de discontinuité et il se produit des phénomènes d'interférences analogues aux franges de lames minces en Optique ; en particulier, le

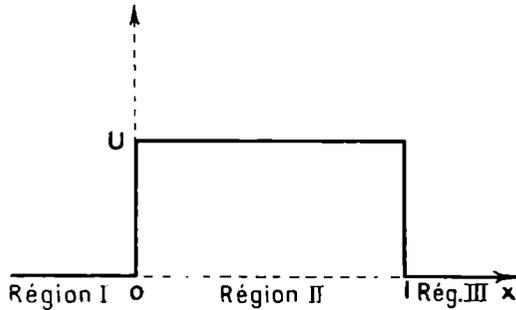


FIG. 46.

« mur » n'est parfaitement transparent que si l'épaisseur  $l$  est un multiple entier de la demi-longueur d'onde  $\lambda'$  de la région II, c'est-à-dire si  $l = p \frac{\lambda'}{2}$ .

Nous n'étudierons avec quelques détails que le cas, plus intéressant en pratique, de  $U > E$ . Dans la région I, les ondes incidente et réfléchie sont encore représentées par les expressions

II-129 et II-131 ; l'onde résultante a donc l'équation II-132. Dans la région II,  $0 < x < l$  il faut prendre pour fonction d'onde la solution générale de l'équation II-133, puisque  $x$  ne peut devenir infini ; l'onde a donc l'équation :

$$\Psi_{II} e^{2\pi i \nu t} = \left[ B e^{-2\pi \frac{x}{\lambda''}} + B' e^{2\pi \frac{x}{\lambda''}} \right] e^{2\pi i \nu t} \tag{II-149}$$

Enfin dans la région III,  $x > l$  où l'énergie potentielle est nulle, la fonction d'onde est une solution de l'équation II-130 et l'équation de l'onde est :

$$\Psi_{III} e^{2\pi i \nu t} = C e^{2\pi i (\nu t - \frac{x}{\lambda})} \tag{II-150}$$

Ecrivons maintenant les relations assurant la continuité de  $\Psi$  et de  $\frac{d\Psi}{dx}$  pour les plans de discontinuité de potentiel  $x = 0$  et  $x = l$ . On a :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 + A = B + B' \\ \frac{i}{\lambda} (1 - A) = \frac{1}{\lambda''} (B - B') \end{array} \right. \quad \text{II-151}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} B e^{-2\pi \frac{l}{\lambda''}} + B' e^{2\pi \frac{l}{\lambda''}} = C e^{-2\pi i \frac{l}{\lambda}} \\ \frac{1}{\lambda''} (B e^{-2\pi \frac{l}{\lambda''}} - B' e^{2\pi \frac{l}{\lambda''}}) = \frac{iC}{\lambda} e^{-2\pi i \frac{l}{\lambda}} \end{array} \right. \quad \text{II-152}$$

Les équations II-152 donnent :

$$B = \frac{\lambda + i\lambda''}{2\lambda} C e^{2\pi \frac{l}{\lambda''}} e^{-2\pi i \frac{l}{\lambda}} \quad \text{II-153}$$

$$B' = \frac{\lambda - i\lambda''}{2\lambda} C e^{-2\pi \frac{l}{\lambda''}} e^{-2\pi i \frac{l}{\lambda}}$$

Ces valeurs portées dans II-151 donnent :

$$C = \frac{2 e^{2\pi i \frac{l}{\lambda}}}{2 \operatorname{ch} 2\pi \frac{l}{\lambda''} + i \left( \frac{\lambda''}{\lambda} - \frac{\lambda}{\lambda''} \right) \operatorname{sh} 2\pi \frac{l}{\lambda''}} \quad \text{II-154}$$

$$A = \frac{i \left( \frac{\lambda''}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda''} \right) \operatorname{sh} 2\pi \frac{l}{\lambda''}}{2 \operatorname{ch} 2\pi \frac{l}{\lambda''} + i \left( \frac{\lambda''}{\lambda} - \frac{\lambda}{\lambda''} \right) \operatorname{sh} 2\pi \frac{l}{\lambda''}} \quad \text{II-155}$$

La formule II-140 montre que par seconde et par  $\text{cm}^2$  de surface perpendiculaire à  $Ox$ , l'onde incidente transporte  $v$  particules, l'onde réfléchie  $v |A|^2 = v AA^*$ , et l'onde transmise dans la région III  $v |C|^2 = v CC^*$ .

Autrement dit, la probabilité pour qu'une particule arrivant sur le mur soit réfléchie est :

$$R = AA^* = \frac{\left( \frac{\lambda''}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda''} \right)^2 \operatorname{sh}^2 2\pi \frac{l}{\lambda''}}{4 \operatorname{ch}^2 2\pi \frac{l}{\lambda''} + \left( \frac{\lambda''}{\lambda} - \frac{\lambda}{\lambda''} \right)^2 \operatorname{sh}^2 2\pi \frac{l}{\lambda''}} \quad \text{II-156}$$

La probabilité pour qu'elle traverse le mur, c'est-à-dire le *coefficient de transparence* du mur est :

$$\begin{aligned}
 T = CC^* &= \frac{4}{4 \operatorname{ch}^2 2\pi \frac{l}{\lambda''} + \left(\frac{\lambda''}{\lambda} - \frac{\lambda}{\lambda''}\right)^2 \operatorname{sh}^2 2\pi \frac{l}{\lambda''}} \\
 &= \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda''}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda''}\right)^2 \operatorname{sh}^2 2\pi \frac{l}{\lambda''}}
 \end{aligned}
 \tag{II-157}$$

Bien entendu, la somme de ces deux probabilités est égale à 1. D'après II-128 et II-143 on a :

$$\frac{\lambda''}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda''} = \frac{U}{\sqrt{E(U-E)}}
 \tag{II-158}$$

Le coefficient de transparence s'écrit donc :

$$T = \frac{1}{1 + \frac{U^2}{4E(U-E)} \operatorname{sh}^2 2\pi \frac{l}{\lambda''}}
 \tag{II-159}$$

L'expression II-159 montre que  $T \rightarrow 1$ , si  $l \rightarrow 0$ ;  $T$  est grand et la barrière facilement franchissable tant que  $l < \frac{\lambda''}{2\pi}$ . Soit en électron d'énergie

cinétique  $E = 1\text{eV}$  tombant sur une discontinuité de potentiel  $U = 2\text{eV}$ ; on a  $\lambda'' = 12,2 \text{ \AA}$  d'après II-143 et I-83; si l'épaisseur du mur est  $l = 1 \text{ \AA}$ , le coefficient de transparence vaut :  $T \sim 0,77$  et si  $l = 2 \text{ \AA}$ ,  $T \sim 0,4$ .

Si au contraire le mur est épais  $l > \lambda''$ , on peut pratiquement prendre :  $\operatorname{sh} 2\pi \frac{l}{\lambda''} \sim \frac{1}{2} e^{2\pi \frac{l}{\lambda''}}$  et négliger 1 devant l'exponentielle.

L'expression II-159 donnant  $T$  devient :

$$\begin{aligned}
 T &\sim \frac{16 E (U - E)}{U^2} e^{-4\pi \frac{l}{\lambda''}} \\
 \text{ou} \quad T &\sim \frac{16 E (U - E)}{U^2} e^{-\frac{4\pi l}{h} \sqrt{2m(U-E)}}
 \end{aligned}
 \tag{II-160}$$

Remarquons que dans ce cas, l'expression II-154 donnant  $C$  s'écrit :

$$C \sim \frac{4 e^{2\pi i \frac{l}{\lambda}} e^{-2\pi \frac{l}{\lambda''}}}{2 + i \left(\frac{\lambda''}{\lambda} - \frac{\lambda}{\lambda''}\right)}$$

En portant ces valeurs dans les expressions II-153, on a :

$$B \sim \frac{\lambda + i\lambda''}{2\lambda} \cdot \frac{4}{2 + i \left(\frac{\lambda''}{\lambda} - \frac{\lambda}{\lambda''}\right)} = \frac{2\lambda''}{\lambda'' - i\lambda}$$

$$B' \sim \frac{\lambda - i\lambda''}{2\lambda} \cdot \frac{4}{2 + i \left( \frac{\lambda''}{\lambda} - \frac{\lambda}{\lambda''} \right)} e^{-4\pi \frac{l}{\lambda''}} \sim 0$$

Pratiquement, l'onde est la même que si la région II était indéfinie ; elle a l'équation :

$$\Psi_{II} e^{2\pi i v t} \sim \frac{2\lambda''}{\lambda'' - i\lambda} e^{-2\pi \frac{x}{\lambda''}} e^{2\pi i v t}$$

identique à II-144 où B est donné par II-146.

Dans l'expression II-160 donnant le coefficient de transparence, le terme de beaucoup le plus important est l'exponentielle  $e^{-4\pi \frac{l}{\lambda''}}$  ; il est égal au rapport des carrés des amplitudes de l'onde amortie dans les plans  $x = 0$  et  $x = l$ .

### 38. — Franchissement d'une montagne de potentiel de forme quelconque.

Supposons que les particules d'énergie cinétique E arrivent dans une région où le potentiel est donné par la fonction  $V(x)$  (fig. 47). Nous allons considérer l'onde dans la région où  $V(x) > E$ , c'est-à-dire entre les points I et J d'abscisses  $x_1$  et  $x_2$  définis par :  $V(x_1) = V(x_2) = E$ . La fonction d'onde vérifie l'équation de Schrödinger :

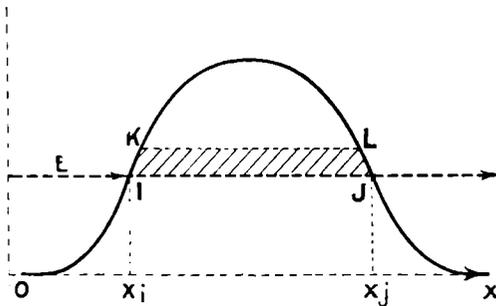


FIG. 47.

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} - \frac{8\pi^2 m(V-E)}{h^2} \Psi = 0 \quad \text{II-163}$$

Cherchons une solution de la forme :

$$\Psi = B e^{\frac{2\pi}{h} y(x)} \quad \text{II-164}$$

B étant une constante. On a :

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = B \left( \frac{2\pi}{h} y'' + \frac{4\pi^2}{h^2} y'^2 \right) e^{\frac{2\pi}{h} y}$$

L'équation II-163 donne donc :

$$\frac{h}{2\pi} y'' + y'^2 - 2m(V-E) = 0 \quad \text{II-165}$$

$\frac{h}{2\pi}$  étant très petit, nous pourrions en première approximation négliger

le premier terme ; cette approximation est celle de l'« Optique géométrique » ; elle n'est valable que si  $V - E > h$ , ce qui est réalisé dans toute la

région considérée, sauf aux voisinages immédiats des points I et J. Ainsi simplifiée, II-165 donne :

$$y' = \pm \sqrt{2m(V-E)} \quad \text{II-166}$$

Il faut choisir le signe —, car nous venons de voir que seule l'onde amortie est intéressante :

Donc :

$$\Psi = B e^{-\frac{2\pi}{h} \int \sqrt{2m(V-E)} dx} \quad \text{II-167}$$

Cette expression n'est valable qu'entre les points K et L d'abscisses  $x_1 + \alpha$  et  $x_2 - \beta$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  étant deux quantités très petites. Si la « montagne de potentiel » est assez haute et assez épaisse, le coefficient de transparence est approximativement donné par le rapport des carrés des amplitudes en K et en L soit :

$$T \sim \frac{|\Psi(x_2 - \beta)|^2}{|\Psi(x_1 + \alpha)|^2}$$

La fonction  $\Psi$  donnée par l'expression II-167 étant continue aux points I et J, cette expression ne diffère pratiquement pas de :

$$T \sim \frac{|\Psi(x_2)|^2}{|\Psi(x_1)|^2} \sim e^{-\frac{4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(V-E)} dx} \quad \text{II-168}$$

Dans le cas précédent du mur :  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = l$ ,  $V(x) = U$  ; on retrouve bien l'expression :  $T \sim e^{-\frac{4\pi l}{h} \sqrt{2m(U-E)}}$

On utilise parfois le mot, qui fait image, d'**effet-tunnel** pour désigner ce passage des particules à travers une montagne de potentiel infranchissable en Mécanique classique. L'existence d'une onde amortie dans la région où l'énergie potentielle  $V$  est supérieure à l'énergie totale  $E$  explique cette traversée, de même qu'en Optique l'« onde évanescente » permet de comprendre que la lumière tombant avec une incidence supérieure à l'angle limite ne subisse pas la réflexion totale, si l'épaisseur de la lame d'air n'est pas au moins de l'ordre de la longueur d'onde : les photons traversent aussi facilement une lame d'air de quelques dixièmes de microns que les électrons un « mur de potentiel » de quelques angströms.

Après avoir traversé une « montagne de potentiel » une particule a exactement l'énergie qu'elle avait avant la traversée : il y a conservation de l'énergie. Par contre, le principe de la conservation de l'énergie n'est pas respecté au cours de cette traversée, puisqu'il faut admettre que la particule passe en des points où l'énergie potentielle est bien supérieure à son énergie propre. Remarquons toutefois qu'il est impossible de constater effectivement ce passage, c'est-à-dire d'obliger la particule à se mani-

fester en l'un de ces points sans « creuser à cet endroit un trou dans la montagne de potentiel » et lui permettre d'y avoir son énergie propre. **La Mécanique ondulatoire admet donc l'existence d'états virtuels qui n'observent pas la conservation de l'énergie ; mais ce principe est toujours vérifié pour tous les états physiquement observables.**

## LA MECANIQUE ONDULATOIRE DES SYSTEMES

**39.** Nous ne pourrions ici qu'indiquer sommairement comment on peut poser les équations de la Mécanique ondulatoire d'un système de particules. Soit  $N$  particules, dont les positions sont définies par  $3 N$  coordonnées :  $x_1, y_1, z_1 ; x_2, y_2, z_2 ; \dots ; x_n, y_n, z_n$ .

Admettons qu'il existe des liaisons indépendantes du temps, c'est-à-dire des relations où ne figure pas le temps et que doivent obligatoirement satisfaire ces coordonnées. Si  $j$  est le nombre de ces liaisons, on démontre qu'il est possible d'exprimer les  $3 N$  coordonnées en fonction de  $r = 3N - j$  variables indépendantes :  $q_1, q_2, \dots, q_r$ . Un état du système est représenté par 1 point de coordonnées  $q_1, q_2, \dots, q_r$  d'un espace à  $r$  dimensions qui n'est pas forcément euclidien : **l'espace de configuration.**

Pour prendre un exemple simple, considérons l'étude de la rotation de la molécule biatomique ; les 6 coordonnées fixant la position des 2 atomes, ou plutôt des 2 noyaux, sont liées par 4 relations : 3 exprimant que le centre de gravité est fixé à l'origine et 1 que la distance des atomes est constante ; les 2 variables indépendantes sont ici les angles  $\theta$  et  $\varphi$  (coordonnées polaires) et l'espace de configuration non euclidien est la surface d'une sphère.

On peut généraliser, pour un système, le principe de moindre action de Maupertuis, que nous avons énoncé pour le point matériel. Dans l'espace de configuration, le point représentatif décrit une trajectoire qui représente l'évolution du système ; la vitesse de ce point sur sa trajectoire est  $v = \sqrt{2(E - V)}$ , si  $E$  est l'énergie qui reste constante pendant le mouvement et  $V$  le potentiel exprimé en fonction des variables  $q$ .

**Le principe de Maupertuis énonce que, dans l'espace de configuration, la trajectoire du point représentatif est telle que l'intégrale**

$$\int v \, ds = \int \sqrt{2(E - V)} \, ds$$

**soit stationnaire, généralement minimum, par rapport à ses valeurs calculées pour toutes les courbes voisines, de mêmes extrémités, et de même énergie.**

En particulier, si le potentiel est nul,  $V = 0$ , la vitesse  $v = \sqrt{2E}$  est constante et la trajectoire du point représentatif est une géodésique de l'espace de configuration parcourue d'un mouvement uniforme. Dans l'exemple de la molécule biatomique, le point représentatif décrit à vitesse

constante un grand cercle de la sphère ; on sait que le mouvement est bien une rotation uniforme autour d'un axe fixe dans l'espace et perpendiculaire à l'axe de la molécule.

Dans l'espace de configuration, il est possible d'associer des ondes au point représentatif du système, grâce à des considérations analogues à celles qui ont permis à de Broglie d'associer des ondes à une particule matérielle isolée. Il y a équivalence entre le principe de Fermat appliqué aux ondes et le principe de Maupertuis : la trajectoire du point représentatif est l'analogie du rayon lumineux. Schrödinger, grâce à des considérations analogues à celles faites à propos d'une seule particule, a pu trouver l'équation de propagation des ondes dans l'espace de configuration ; si les conditions de l'Optique géométrique sont remplies, l'équation de Schrödinger redonne l'équation de Hamilton-Jacobi de la Mécanique rationnelle.

Signalons que les ondes ne peuvent être considérées que dans l'espace de configuration ; ainsi pour un système de 2 électrons, comme l'atome d'hélium ou la molécule d'hydrogène, les ondes se propagent dans un espace à 6 dimensions et il est impossible de les décrire dans l'espace réel. Comme nous l'avons déjà remarqué, cela donne dans ce cas aux ondes de Louis de Broglie le caractère d'un artifice de calcul. Mais la connaissance de la fonction d'onde résoud complètement le problème : en effet, si on prend la précaution de la normer, le carré de son module donne la probabilité de présence du point figuratif en un point de l'espace de configuration, c'est-à-dire la probabilité qu'a le système de se trouver dans l'état représenté par le point considéré ; ces résultats sont aussi complets que ceux qu'obtient la Mécanique ondulatoire pour un point matériel.

Même en Mécanique rationnelle, on ne peut traiter que par approximations bien des problèmes relatifs à un système de points matériels : tel est le cas du fameux problème des trois corps. Il n'est donc pas étonnant qu'en Mécanique ondulatoire on ne sache pas intégrer l'équation aux dérivées partielles donnée par un système et qu'il faille recourir à des méthodes d'approximations successives. Nous en verrons des exemples à propos des problèmes de l'atome d'hélium et de la molécule d'hydrogène ; nous signalerons d'autre part la méthode du champ *self-consistent* d'Hartree.

## LES PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE

### *LE PRINCIPE DE CORRESPONDANCE DE BOHR*

**40. — *Énoncé du principe.*** Les postulats de la Mécanique ondulatoire sont très différents de ceux de la Mécanique rationnelle classique ; les résultats sont généralement opposés et nous avons vu, notamment dans le cas de l'atome d'hydrogène et de la diffraction des électrons par les cristaux, que l'expérience se prononce pour la Mécanique ondulatoire. Cependant la Mécanique rationnelle est une théorie physique dont les vérifications expérimentales sont très nombreuses et souvent extraordinairement précises ; il est donc absolument obligatoire que la Mécanique ondulatoire redonne les formules de la mécanique classique lorsque celle-ci est applicable, c'est-à-dire pour les corps de grandes dimensions et de grande masse vis-à-vis d'un atome, de même que la mécanique de la Relativité tend vers la mécanique classique lorsque les vitesses deviennent petites vis-à-vis de celle de la lumière. Nous avons d'ailleurs vu que la mécanique rationnelle joue vis-à-vis de la Mécanique ondulatoire le rôle que joue l'Optique géométrique vis-à-vis de la théorie des vibrations lumineuses.

**Le principe de correspondance, énoncé par Bohr, affirme la nécessité de la convergence, pour les mouvements à nombres quantiques extrêmement grands, de la Mécanique ondulatoire et de la Mécanique classique. De même, il postule la convergence de la théorie quantique et de la théorie électromagnétique classique, bien que les explications de l'émission d'une radiation lumineuse soient, dans ces deux théories, totalement différentes, on pourrait dire contradictoires.**

On pourra en déduire des indications intéressantes même pour les mouvements à nombres quantiques petits, pour lesquels les théories classiques sont inapplicables et établir, même dans ce cas, une certaine **correspondance**. Pour montrer cela, nous allons prendre l'exemple de l'atome d'hydrogène dans l'approximation des "orbites circulaires".

Les nombres d'ondes des radiations émises sont donnés par la formule II-102 :

$$\tau_{n,k} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

Si le nombre quantique  $n$  est très grand, le « saut »  $k - n = j$  restant petit, on a :

$$\tau = R \frac{k^2 - n^2}{n^2 k^2} = \frac{(k - n)(k + n)}{n^2 k^2} R \sim j \frac{2R}{n^3} \quad \text{III-1}$$

Dans ce cas, l'atome émet les harmoniques d'une radiation fondamentale de nombre d'ondes :

$$\tau_1 = \frac{2R}{n^3} \quad \text{III-2}$$

Le fait de trouver des harmoniques nous montre que nous nous rapprochons de la théorie classique. Si nous introduisons la fréquence  $\nu_1 = c\tau_1$  et l'énergie du niveau de quantum  $n$  qui vaut, d'après II-97 et II-103 :

$$E = - \frac{Rhc}{n^2}$$

on trouve la relation :

$$\nu_1^2 = - \frac{4E^3}{h^3 R c} \quad \text{III-3}$$

Considérons maintenant, dans la théorie classique, un électron tournant d'un mouvement circulaire uniforme autour du noyau ; si  $a$  est le rayon de l'orbite et  $\omega$  la vitesse angulaire, on a (II-91 et II-92) :

$$\mu \omega^2 a = \frac{\varepsilon^2}{a^2}$$

$$E = \frac{1}{2} \mu \omega^2 a^2 = \frac{\varepsilon^2}{a} = - \frac{\varepsilon^2}{2a}$$

d'où :

$$\omega^2 = - \frac{8E^3}{\mu \varepsilon^4} \quad \text{III-4}$$

Dans la théorie électromagnétique classique, un tel électron émet une radiation dont la fréquence est celle du mouvement ou un multiple entier de cette dernière. La radiation fondamentale a la fréquence  $\nu_1 = \frac{\omega}{2\pi}$  donnée par :

$$\nu_1^2 = - \frac{2E^3}{\pi^2 \mu \varepsilon^4} \quad \text{III-5}$$

Si on identifie les deux expressions III-3 et III-5 de  $\nu_1^2$ , on trouve :

$$R = \frac{2\pi^2 \mu \varepsilon^4}{h^3 c}$$

qui est l'expression de la constante de Rydberg (II-103).

Donc, si nous posons *a priori* que les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont de la forme :

$$E_n = - \frac{Rhc}{n^2},$$

le principe de correspondance permet de calculer R ; mais il ne permet nullement de justifier la formule elle-même. Cet exemple montre bien le genre de services qu'il rend en même temps que ses limites. On comprend ainsi qu'il permette d'établir les **règles de sélection** des spectres optiques (1).

A titre d'exemples nous allons appliquer ce principe à l'oscillateur linéaire et au rotateur sphérique.

#### 41. — Application à l'oscillateur linéaire.

Les valeurs propres de l'énergie d'un oscillateur linéaire de fréquence  $\nu_0$  sont (II-57) :

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0.$$

Le passage de l'énergie  $E_n$  à l'énergie  $E_m$  correspond à l'émission (ou à l'absorption) d'une radiation de fréquence.

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h} = (n - m) \nu_0$$

Si l'oscillateur est sinusoïdal et ne peut, en Physique classique, émettre que la fréquence  $\nu_0$  et non ses harmoniques,  $n - m$  ne peut qu'être égal à 1 et nous trouvons la règle suivante :

**Pour un oscillateur linéaire harmonique, le nombre quantique  $n$  ne varie que d'une unité :**  $\Delta n = \pm 1$ .

Imposer en théorie quantique la règle de sélection  $\Delta n = \pm 1$ , correspond donc à considérer un oscillateur sinusoïdal dépourvu d'harmoniques en Physique classique (2).

#### 42. — Application au rotateur sphérique.

Pour le rotateur sphérique, les valeurs propres de l'énergie sont (II-86) :

$$E = l(l+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}.$$

(1) Voir chapitre V.

(2) Voir chapitre V.

Le passage du quantum  $l$  au quantum  $l + j$  correspond à l'absorption (ou à l'émission) de la fréquence :

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{h} (E_{l+j} - E) = \left[ (l+j)(l+j+1) - l(l+1) \right] \frac{h}{8\pi^2 I} \\ &= j(2l+j+1) \frac{h}{8\pi^2 I} \end{aligned}$$

Si  $l$  est grand,  $j$  restant petit, cette fréquence tend vers :

$$\nu \rightarrow jl \frac{h}{4\pi^2 I}$$

On sait que le mouvement de quantum azimutal  $l$  correspond à une rotation uniforme de vitesse angulaire  $\omega$  donnée par (II-83) :

$$\omega = \frac{\mathcal{L}}{I} = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi I}$$

La fréquence de la rotation  $\nu_r = \frac{\omega}{2\pi}$  vaut donc :

$$\nu_r = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{4\pi^2 I}$$

si  $l$  est grand, elle tend vers :

$$\nu_r \rightarrow l \frac{h}{4\pi^2 I}$$

En Physique classique, la radiation émise a la fréquence  $\nu_r$  de la rotation ; il faut donc que  $\nu \sim \nu_r$  pour  $l$  très grand, ce qui impose  $j = 1$ .

**Dans la rotation d'une molécule linéaire, le quantum azimutal ne peut varier que d'une unité :**

$$\Delta l = \pm 1.$$

Toutefois cette règle présente une exception lorsque le rotateur est symétrique, s'il s'agit par exemple d'une molécule formée de deux atomes identiques(3) ; une rotation de  $\pi$  ramène alors la molécule à sa position initiale ou, si l'on veut, à une position indiscernable de celle-ci : la fréquence du mouvement est  $\frac{\omega}{\pi} = 2\nu_r$ , il faut donc prendre  $j = 2$ .

**Pour une molécule linéaire symétrique, le quantum azimutal varie de deux unités :**

$$\Delta l = \pm 2$$

On peut retrouver cette règle par des considérations purement quantiques. En laissant de côté les électrons très légers, la molécule est formée

(3) Dans ce qui suit, nous admettons que sont connues les conséquences du Principe d'indiscernabilité, voir § 50 à 52.

de deux noyaux identiques : d'après le principe d'indiscernabilité, les fonctions d'onde sont, soit symétriques, soit antisymétriques. Vérifions qu'il en est bien ainsi ; si  $r, \theta$  et  $\varphi$  sont les coordonnées d'un noyau, celles de l'autre sont  $-r, \theta$  et  $\varphi$  ou  $r, \pi - \theta, \pi + \varphi$  ; changeons dans la fonction d'onde (II-85) :

$$\Psi_{l,m}(\theta, \varphi) = \sin |m| \theta \frac{d^{|m|}}{dq^{|m|}} P_l(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

$\theta$  en  $\pi - \theta$  et  $\varphi$  en  $\pi + \varphi$  ; on a :

$$e^{im(\pi + \varphi)} = (-1)^m e^{im\varphi} = (-1)^{|m|} e^{im\varphi}$$

$$\sin(\pi - \theta) = \sin \theta$$

$$\cos(\pi - \theta) = -\cos \theta$$

Or  $\frac{d^{|m|}}{dq^{|m|}} P_l$  est un polynome de degré  $l - |m|$ , dont tous les termes ont la

même parité (4). Donc

$$\frac{d^{|m|}}{dq^{|m|}} P_l(\cos(\pi - \theta)) = (-1)^{l - |m|} \frac{d^{|m|}}{dq^{|m|}} P_l(\cos \theta)$$

et par suite

$$\Psi_{l,m}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \Psi_{l,m}(\theta, \varphi)$$

La fonction d'onde est symétrique si  $l$  est pair, antisymétrique si  $l$  est impair. Or nous savons que le passage d'un état symétrique à un état antisymétrique est prohibé,  $l$  ne peut pas changer de parité ; le « saut » minimum est donc bien :  $\Delta l = \pm 2$ .

Nous avons ici un exemple de *correspondance* établie par le principe de Bohr.

## LE PRINCIPE D'INCERTITUDE DE HEISENBERG

### 43. — Le principe d'indétermination pour une particule.

Heisenberg a, le premier, montré qu'une conséquence de la mécanique quantique est l'impossibilité de connaître à un même instant la position exacte et la quantité de mouvement d'une particule. Si  $x$  est l'abscisse d'une particule,  $p_x$  la projection de la quantité de mouvement sur l'axe  $Ox$ , ces deux grandeurs sont affectées,

(4) Voir chapitre II, § 27.

dans une mesure simultanée, des incertitudes  $\Delta x$  et  $\Delta p_x$  dont le produit est de l'ordre de la constante de Planck :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h \quad \text{III-6}$$

Nous allons voir comment se présente ce **principe d'indétermination** dans quelques cas particuliers.

Soit une particule de masse  $m$ , animée d'un mouvement rectiligne uniforme de vitesse  $v$ , parallèlement à l'axe  $Ox$ . L'onde associée, de longueur d'onde (I-77)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

a l'équation :

$$\Psi = Ae^{2\pi i \left( vt - \frac{x}{\lambda} \right)}$$

Si l'amplitude est constante, la probabilité de trouver la particule est la même en tous les points de l'espace : cette onde représente plutôt un flot de particules également réparties dans tout l'espace, animées d'un mouvement rectiligne uniforme de vitesse  $v$ . La quantité de mouvement, de composantes  $p = mv, 0, 0$ , est parfaitement déterminée, mais la position de la particule est complètement inconnue, tout à fait indéterminée.

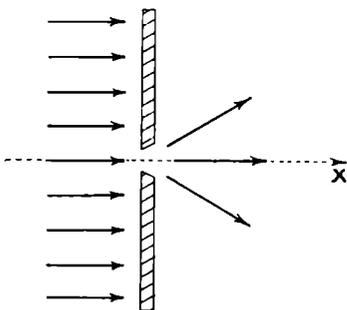


FIG. 48.

Pour fixer l'ordonnée  $y$  de la particule, il faut l'obliger à passer à travers une fente parallèle à  $Oz$  de largeur  $d$ , dans un écran perpendiculaire à  $Ox$  ;  $y$  est alors connu avec une incertitude  $\Delta y = d$ . Mais cette fente, qui diaphragme le faisceau, diffracte l'onde et le mouvement ultérieur pourra ne plus être parallèle à  $Ox$  (fig. 48). La diffraction ne change pas la longueur d'onde, donc la quantité de mouvement ; si la trajectoire ultérieure fait l'angle  $\alpha$  avec  $Ox$ , la composante de la quantité de mouvement suivant  $Oy$  est :

$$p_y = p \sin \alpha$$

Les calculs classiques de l'Optique montrent que presque toute l'énergie de l'onde est concentrée dans la tache centrale dont les bords correspondent à des angles tels que :

$$\sin \alpha = \pm \frac{\lambda}{d}$$

Il est donc assez logique d'admettre que l'incertitude sur  $p_y$  est voisine de :

$$\Delta p_y \sim 2p \sin \alpha = 2p \frac{\lambda}{d} = 2 \frac{h}{d}$$

Par suite :

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \sim d \cdot 2 \frac{h}{d} = 2 h$$

Pour bien préciser l'ordonnée  $y$ , la fente doit être très étroite ; mais si sa largeur est inférieure à la longueur d'onde, elle diffracte l'onde isotropiquement, de sorte que  $p_y$  peut avoir toutes les valeurs comprises entre  $+p$  et  $-p$ .

Dire que la particule a l'abscisse  $x$  à l'instant  $t$ , revient à assurer qu'elle peut traverser un diaphragme placé dans le plan d'abscisse  $x$  ouvert à l'instant  $t$  pendant une durée très courte  $\Delta t$ . Il faut donc associer à la particule un *train d'onde* limité qui met le temps  $\Delta t$  à passer au point d'abscisse  $x$  ou qui, à l'instant  $t$ , a la longueur  $\Delta x$ , c'est-à-dire est compris dans l'intervalle  $x - \frac{\Delta x}{2}$  et  $x + \frac{\Delta x}{2}$ .

Si l'amplitude de ce train d'onde varie sinusoidalement, nous avons vu qu'il peut être considéré comme résultant de la superposition de deux ondes de fréquences  $\nu + \delta\nu$  et  $\nu - \delta\nu$ ,  $\delta\nu$  étant donnée par la formule I-49 qui s'écrit ici :

$$\frac{\Delta x}{2} = \frac{U}{4\delta\nu} \quad \text{III-7}$$

Donc, en tenant compte de la formule I-51, donnant la vitesse de groupe  $U$ , on a :

$$\Delta x = \frac{1}{2\delta \left( \frac{1}{\lambda} \right)}$$

La relation fondamentale de de Broglie (I-77) indique que  $p_x$  peut avoir l'une des deux valeurs :

$$p_x = h \left[ \frac{1}{\lambda} \pm \delta \left( \frac{1}{\lambda} \right) \right]$$

Donc :

$$\Delta p_x = 2h \delta \left( \frac{1}{\lambda} \right)$$

On a donc bien :

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = 2h \delta \left( \frac{1}{\lambda} \right) \cdot \frac{1}{2 \delta \left( \frac{1}{\lambda} \right)} = h$$

Si la loi de variation de l'amplitude n'est pas sinusoidale, mais si la longueur  $\Delta x$  du train d'onde est grande vis-à-vis de la longueur d'onde  $\lambda$ , le train peut être considéré comme formé de la superposition d'ondes de fréquences :  $\nu \pm (2n + 1) \delta\nu$  ( $\delta\nu$  étant toujours donné par III-7) dont l'amplitude décroît rapidement quand  $n$  augmente ; le produit  $\Delta x \cdot \Delta p_x$  reste encore de l'ordre de  $h$ . En tout cas, la constante de Planck apparaît ici comme la limite inférieure du produit des incertitudes.

Si la longueur  $\Delta x$  du train d'onde devient inférieure à la longueur d'onde  $\lambda$ , il faut superposer des ondes de toutes fréquences, de toutes lon-

guez d'onde, ce qui revient à dire que la quantité de mouvement de la particule tend à devenir tout à fait indéterminée.

Connaitre avec précision la position d'une particule à l'instant  $t$ , c'est assurer qu'il est possible de lui faire traverser à cet instant, un tout petit diaphragme ouvert pendant un temps extrêmement court ; le vecteur quantité de mouvement est parfaitement indéterminé puisque l'onde associée est diffractée isotropiquement et n'a plus de longueur d'onde déterminée. Nous avons ici le cas extrême, inverse de celui étudié au début.

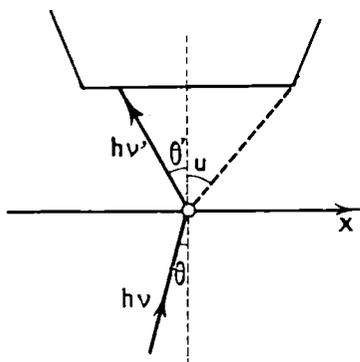


FIG. 49.

Il est possible de donner à ces remarques un caractère plus expérimental. On sait que le pouvoir séparateur d'un microscope est limité par la diffraction ; pour « voir » un électron, il faudrait imaginer un « microscope à rayons X » ou mieux « à rayons  $\gamma$  », que d'ailleurs nous ne pouvons construire puisqu'il n'y a pas de lentilles pour ces rayons. Dans un tel microscope, l'incertitude sur la position de l'électron serait donnée par la formule classique du pouvoir séparateur

$$\Delta x \sim \frac{1,2\lambda}{2 \sin u}$$

$u$  désignant l'angle d'ouverture. Mais, pour que les rayons  $\gamma$  puissent révéler la présence de l'électron, il faut que celui-ci perturbe leur marche, c'est-à-dire les diffuse. Pour ces fréquences élevées, l'effet Compton est très important ; le photon incident de fréquence  $\nu$  faisant l'angle  $\theta$  avec l'axe du microscope  $a$ , après le choc, la fréquence  $\nu'$  et fait avec l'axe l'angle  $\theta'$ . La variation de quantité de mouvement  $\delta p$  de l'électron est égale et opposée à celle du photon ; en projetant sur  $Ox$  perpendiculaire à l'axe du microscope on a :

$$\delta p_x = \frac{h\nu'}{c} \sin \theta' - \frac{h\nu}{c} \sin \theta.$$

$\delta p_x$  est évidemment inconnu, mais il est possible d'évaluer une valeur maximum ; les angles  $\theta$  et  $\theta'$  sont inférieurs à  $u$  et  $\nu' < \nu$  ; donc :

$$|\delta p_x| < \left| \frac{h\nu'}{c} \sin \theta' \right| + \left| \frac{h\nu}{c} \sin \theta \right| < 2 \frac{h\nu}{c} \sin u$$

Si nous prenons cette valeur comme mesure de l'incertitude, on a :

$$\Delta p_x \sim \frac{2h\nu}{\lambda} \sin u$$

et par suite :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim \frac{1,2\lambda}{2 \sin u} \cdot \frac{2h\nu \sin u}{\lambda} = 1,2 h$$

Examinons les conséquences du principe d'incertitude, d'abord pour un très petit corps matériel, ensuite pour un électron.

**44. — Le principe d'indétermination pour un corps matériel.**

Soit un grain matériel de  $1\mu$  de diamètre, c'est-à-dire de masse  $m \sim 6 \cdot 10^{-13}$  g, si sa densité est de

l'ordre de 1, et animé d'un mouvement rectiligne de vitesse  $v$  suivant  $Ox$ . Le principe d'incertitude donne :

$$\Delta x \cdot \Delta v \sim \frac{h}{m} = \frac{6,624 \cdot 10^{-27}}{6 \cdot 10^{-13}} \sim 10^{-14} \text{ CGS}$$

Donc si on mesure la position avec une incertitude :  $\Delta x \sim 10 \text{ \AA} \sim 10^{-7} \text{ cm}$ , la vitesse peut être connue à :  $\Delta v = 10^{-7} \text{ cm/s} = 10 \text{ \AA/s}$ .

Si le corps est animé d'un mouvement uniforme, une telle mesure permet de connaître à  $20 \text{ \AA}$  près sa position 1 seconde plus tard, c'est-à-dire avec une incertitude égale à  $\frac{2}{1000}$  du diamètre du grain. Si on se contente de

$\Delta x \sim 0,1\mu = 10^{-5} \text{ cm}$ , incertitude un peu inférieure à celle qui correspond au pouvoir séparateur des meilleurs microscopes, la vitesse peut être déterminée à  $\Delta v = 10^{-9} \text{ cm/s}$ , c'est-à-dire qu'il faudrait  $10^4 \text{ s} \sim 3 \text{ heures}$  pour que double l'incertitude sur la position.

Donc pour une masse, dont les dimensions sont de l'ordre du micron, les erreurs expérimentales sont très supérieures aux limites qu'impose le principe de Heisenberg. La Mécanique classique est applicable, on peut attribuer un à tel « point matériel » une position et une vitesse parfaitement déterminées à chaque instant.

**45. — L'électron et le principe d'indétermination.**

Pour un électron de masse  $\mu = 0,910 \cdot 10^{-27}$ g, le principe d'incertitude donne :

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \sim \frac{h}{\mu} = \frac{6,624 \cdot 10^{-27}}{0,910 \cdot 10^{-27}} \sim 7,3 \text{ CGS} \quad \text{III-8}$$

Il est facile de voir que cela rend impossible toute détermination simultanée de la position et de la vitesse d'un électron faisant partie d'un atome. Le diamètre d'un atome de l'ordre étant de  $1 \text{ \AA}$ , imposons  $\Delta x \sim 0,1 \text{ \AA} \sim 10^{-9} \text{ cm}$ . On en déduit que l'incertitude sur la vitesse est d'au moins  $\Delta v \sim 7 \times 10^9 \text{ cm/s}$ , c'est-à-dire atteint 10 fois environ la valeur probable de cette vitesse. La Mécanique ondulatoire d'ailleurs nous a montré que parler d'orbites électroniques, c'est utiliser une image qui ne correspond pas à la réalité.

Par contre, on justifie aisément la possibilité de photographier la trajectoire d'un électron dans la chambre de Wilson. Si  $\Delta x \sim \frac{1}{100} \text{ mm} = 10^{-3} \text{ cm}$ , on peut déterminer la vitesse à  $\Delta v \sim 7 \cdot 10^3 \text{ cm/s} = 70 \text{ m/s}$ , incertitude bien faible, puisque les plus lents des électrons ont une vitesse de l'ordre de  $1000 \text{ km/s} = 10^6 \text{ m/s}$ . L'électron étant, dans ce cas, assimilable à un

point matériel, on explique le succès de la Mécanique classique ou de celle de la Relativité appliquée aux rayons cathodiques. Nous avons déjà rencontré une telle idée, mais sous une forme différente, lorsque nous avons précisé les conditions d'application des approximations de l'Optique géométrique aux ondes de de Broglie (5).

**46. — La forme précise du principe d'indétermination.** Si on mesure simultanément l'abscisse  $x$  d'une particule, et la projection  $p_x$  de sa quantité de mouvement sur  $Ox$ , le produit

des incertitudes quadratiques moyennes est supérieur ou égal à  $\frac{h}{4\pi}$  :

$$\sqrt{\overline{\Delta x^2}} \cdot \sqrt{\overline{\Delta p_x^2}} \geq \frac{h}{4\pi} \quad \text{III-9}$$

Rappelons que l'écart quadratique moyen est un nombre dont le carré est égal à la moyenne arithmétique des carrés des écarts.

La démonstration de cette proposition nécessite l'emploi du formalisme mathématique de la Mécanique quantique. Nous allons seulement montrer qu'on obtient la valeur minimum  $h/4\pi$  en associant à la particule un train d'ondes dont l'amplitude varie suivant la loi de Gauss.

Au voisinage de l'instant  $t = 0$ , ce train d'onde est représenté par la formule, analogue à I-52 :

$$\frac{1}{\sqrt{a}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{x^2}{a^2}} e^{2\pi i \left(\nu_0 t - \frac{x}{\lambda_0}\right)} \quad \text{III-10}$$

le facteur numérique étant un facteur de normalisation puisque, d'après B-9 :

$$\frac{1}{a} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\frac{x^2}{a^2}} dx = 1.$$

A cet instant  $t = 0$ , on a donc la probabilité  $\frac{1}{a} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-2\frac{x^2}{a^2}} dx$  d'observer la particule dans le segment élémentaire  $dx$  d'abscisse  $x$ . La valeur moyenne de l'abscisse est  $x = 0$ , puisque d'après B-13 :

$$\frac{1}{a} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-2\frac{x^2}{a^2}} dx = 0$$

Elle coïncide avec la valeur la plus probable. Si on trouve la particule à l'abscisse  $x$ , l'écart est  $\delta x = x$  et il correspond à la probabilité :

$$\frac{1}{a} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-2\frac{x^2}{a^2}}$$

(5) Voir chapitre II, § 20.

Par définition, l'incertitude quadratique moyenne est telle que :

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-2\frac{x^2}{a^2}} dx = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi} a^3}{2\sqrt{2}} = \frac{a^2}{4}$$

à cause de B-10.

Donc :  $\sqrt{\overline{\Delta x^2}} = \frac{a}{2}$  III-11

Si on remplace la fonction  $e^{-\frac{x^2}{a^2}}$  par son développement en série de Fourier D-33 :

$$e^{-\frac{x^2}{a^2}} = a \sqrt{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi^2 a^2 \tau^2 + 2\pi i \tau x} d\tau$$
 III-12

l'équation III-10 du train d'onde à l'instant  $t = 0$  s'écrit :

$$(2\pi)^{1/4} \sqrt{a} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi^2 a^2 \tau^2} e^{2\pi i \tau x} \cdot e^{2\pi i \left(\nu_0 t - \frac{x}{\lambda}\right)} d\tau$$
 III-13

Or une onde de fréquence  $\nu$  et de longueur d'onde  $\lambda$  peut s'écrire :

$$e^{2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)} = e^{2\pi i \left[ (\nu - \nu_0) t - \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right) x \right]} \cdot e^{2\pi i \left(\nu_0 t - \frac{x}{\lambda_0}\right)}$$

Si  $\nu$  est voisin de  $\nu_0$ , elle a, au voisinage de l'instant  $t = 0$  l'équation :

$$e^{2\pi i \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda}\right) x} \cdot e^{2\pi i \left(\nu_0 t - \frac{x}{\lambda_0}\right)}$$

Le train d'ondes peut donc être considéré comme formé par la superposition d'ondes élémentaires ; celle de longueur d'onde  $\lambda$  donnée par :

$$\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} = \tau$$
 III-14

ayant l'amplitude  $(2\pi)^{1/4} \sqrt{a} e^{-\pi^2 a^2 \tau^2}$

D'après la relation fondamentale de de Broglie, à la longueur d'onde  $\lambda$ , correspond la quantité de mouvement  $p$ , qui, en tenant compte de III-14, vaut

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{\lambda_0} - h\tau = p_0 - h\tau$$

Il est très logique d'admettre que, dans une mesure de cette quantité de mouvement, la probabilité de trouver la valeur  $p$  soit proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde correspondante : ceci est, en somme, une

généralisation de l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde. (6) Ici, l'amplitude est normée, car :

$$a \sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\pi^2 a^2 \tau^2} d\tau = 1$$

la probabilité de trouver la valeur  $p = p_0 - h\tau$  est égale à :  $a\sqrt{2\pi} e^{-2\pi^2 a^2 \tau^2}$  ; on trouve aussi une distribution de Gauss. La valeur moyenne, identique à la valeur la plus probable, est  $p_0$  ; l'incertitude quadratique moyenne vaut :

$$\overline{\Delta p_x^2} = a \sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} h^2 \tau^2 e^{-2\pi^2 a^2 \tau^2} d\tau = \frac{h^2}{4\pi^2 a^2}$$

Donc : 
$$\sqrt{\overline{\Delta p_x^2}} = \frac{h}{2\pi a} \quad \text{III-15}$$

et le produit des deux incertitudes quadratiques moyennes vaut :

$$\sqrt{\overline{\Delta x^2}} \cdot \sqrt{\overline{\Delta p_x^2}} = \frac{a}{2} \cdot \frac{h}{2\pi a} = \frac{h}{4\pi}$$

Il est naturel de trouver ici la valeur minimum, car l'abscisse et la quantité de mouvement sont données par des fonctions de Gauss.

#### 47. — *Le principe d'incertitude et l'oscillateur linéaire.*

Les hypothèses de la première théorie des quanta conduisaient à attribuer à un oscillateur linéaire de fréquence  $\nu_0$ , les énergies  $n h\nu_0$  ; au niveau d'énergie minimum, correspondant à  $n = 0$ , l'oscillateur était immobile ; ce résultat est en contradiction avec le principe de Heisenberg, car il serait possible, au 0°K en particulier, de connaître exactement et simultanément la position et la vitesse, nulle d'ailleurs, de la particule.

La Mécanique ondulatoire donne, au contraire, pour valeurs propres de l'énergie  $E_n = (n + \frac{1}{2}) h\nu_0$  ; nous allons montrer que l'énergie minimum  $1/2 h\nu_0$  correspond au mouvement minimum compatible avec le principe d'indétermination.

La fonction d'onde normée est (II-62) :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{a}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} \quad \text{III-16}$$

$a$  étant donné par II-51.

$$a = \sqrt{\frac{h\nu_0}{k}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{h}{m\nu_0}} \quad \text{III-17}$$

(6) Cf. le principe de décomposition spectrale, § 57.

Calculons l'incertitude quadratique moyenne sur l'abscisse, qui est l'écart moyen par rapport à la position d'équilibre :

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx = \frac{a^2}{2}$$

Donc :

$$\sqrt{\overline{\Delta x^2}} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{2h}{m\nu_0}} \tag{III-18}$$

Nous avons vérifié au chapitre II § 25, que l'énergie potentielle moyenne est la moitié de l'énergie totale ; il en est de même de l'énergie cinétique moyenne. Donc, en désignant par la lettre surmontée d'une barre la valeur moyenne de la grandeur :

$$\overline{E_c} = \frac{\overline{p^2}}{2m} = \frac{1}{4} h\nu_0$$

d'où :

$$\overline{p^2} = \frac{hm\nu_0}{2}$$

Or, la valeur moyenne de la quantité de mouvement  $p$  étant évidemment nulle,  $\overline{p^2}$  n'est autre que le carré de l'écart quadratique moyen ; donc :

$$\sqrt{\overline{\Delta p^2}} = \sqrt{\overline{p^2}} = \sqrt{\frac{hm\nu_0}{2}} \tag{III-19}$$

On a bien :

$$\sqrt{\overline{\Delta x^2}} \cdot \sqrt{\overline{\Delta p^2}} = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{2h}{m\nu_0}} \cdot \sqrt{\frac{hm\nu_0}{2}} = \frac{h}{4\pi}$$

**48. — Généralisation du principe d'indétermination.**

Nous venons de voir qu'il est impossible de déterminer exactement et simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule, ou plus exactement  $x$  et  $p_x$ ,  $y$  et  $p_y$ ,  $z$  et  $p_z$ . Par contre, rien n'empêche de mesurer à un même instant avec une précision aussi grande qu'on veut  $x$  et  $p_y$ ,  $y$  et  $p_x$  ; pour déterminer l'abscisse, il faut obliger la particule à traverser un diaphragme placé dans le plan d'abscisse  $x$  et ouvert pendant une durée extrêmement courte, mais le diaphragme peut être très large, ce qui rend négligeable la diffraction et par suite la variation de  $p_y$ .

Le formalisme de la Mécanique quantique permet de distinguer deux cas, lorsqu'on considère un couple de grandeurs : si ces deux grandeurs **commutent**, comme  $x$  et  $p_y$ , leur mesure simultanée est possible ; si elles **ne commutent pas**, comme  $x$  et  $p_x$  le principe d'indétermination s'applique et leur mesure simultanée n'est pas possible.

La manière de présenter le principe d'Heisenberg peut laisser croire qu'il est possible de partager entre les deux variables non commutables

l'incertitude fondamentale, de façon à obtenir une mesure acceptable. C'est le cas lorsqu'on considère un électron dans la chambre de Wilson ; mais cela n'est possible que si les grandeurs mesurées sont grandes vis-à-vis de la constante de Planck  $h$ . Dans un atome, les grandeurs qui interviennent sont de l'ordre de  $h$  et par conséquent, si on mesure une grandeur, celles qui ne commutent pas avec elle, sont complètement indéterminées. Nous l'avons vu directement, lorsque nous avons voulu préciser la position d'un électron dans un atome. Prenons un autre exemple : on sait que le moment cinétique par rapport à un axe est un multiple entier (et petit) de  $h/2\pi$  ; dire que sur un tel moment, il y a une incertitude de l'ordre de  $h$ , revient évidemment à dire qu'il est totalement inconnu.

La discussion précédente nous montre qu'il est impossible de faire une mesure sur un système sans le perturber. On peut conduire l'expérience de façon à ne pas altérer la grandeur qu'on cherche à mesurer, mais il en résulte une altération d'autres grandeurs. Le principe d'incertitude affirme que la perturbation est de l'ordre de  $h$ . Etant donné la très petite valeur de  $h$ , cette perturbation est, pour les corps matériels à notre échelle, négligeable vis-à-vis des erreurs accidentelles de l'observation : celles-ci masquent complètement l'incertitude fondamentale. Par contre, dans un système atomique, la perturbation due à une mesure est de l'ordre des grandeurs considérées.

On comprend facilement que la théorie des quanta et la Mécanique ondulatoire aient provoqué une grave crise du déterminisme. Cette crise apparaît comme la conséquence logique et probablement inévitable du bouleversement des postulats fondamentaux de la mécanique, car la forme la plus précise du déterminisme est un théorème de la Mécanique rationnelle : l'évolution d'un système de points matériels est déterminée, si on connaît d'une part les lois physiques donnant les forces s'exerçant entre ses points matériels et d'autre part les positions et les vitesses des mobiles à un instant donné ; la connaissance des forces permet d'écrire un système d'équations différentielles, dont la solution générale comporte des constantes arbitraires que les conditions initiales déterminent. Il n'est pas possible de discuter ici du principe de causalité en Physique quantique, mais soulignons que le déterminisme classique reste au moins intégralement valable pour les phénomènes à notre échelle, c'est-à-dire lorsqu'on considère des systèmes formés d'un nombre énorme de particules élémentaires. En effet, d'une part il est possible de lui donner la valeur d'une loi statistique (7), et d'autre part la Mécanique rationnelle est valable pour les mouvements à nombres quantiques excessivement grands (8).

#### 49. — *Le photon et le principe d'incertitude.*

La théorie de la Relativité nous a habitués à considérer le temps comme une coordonnée pour laquelle l'énergie joue un rôle analogue à celui joué par la quantité de mouvement vis-à-vis des

(7) Voir l'exemple du paragraphe 56.

(8) A ce sujet, le lecteur pourra consulter les ouvrages suivants : Louis de BROGLIE, *Continu et Discontinu*, Albin Michel, 1941, Chap. II, § 1. Louis de BROGLIE, *Physique et Microphysique*, Albin Michel, 1947, Chapitre VII, page 123. SIR A. EDDINGTON. *Sur le Problème du déterminisme*, Hermann 1934.

coordonnées spatiales. Il n'est pas étonnant qu'en Mécanique quantique nous trouvions la relation d'incertitude :

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim h \quad \text{III-20}$$

Dans cette relation  $\Delta t$  est la durée de l'expérience qui permet d'attribuer au système considéré une énergie affectée d'une incertitude minimum  $\Delta E$ .

Il est intéressant d'appliquer au photon cette relation d'incertitude. Si le photon se manifeste en un point entre les époques  $t$  et  $t + \Delta t$ , c'est qu'il est possible de lui associer un train d'ondes mettant le temps  $\Delta t$  à passer au point considéré ; si  $\Delta t$  est très petit, le train qui ne comporte qu'une ou deux oscillations, peut être considéré comme formé d'ondes de fréquences très différentes et l'énergie  $E = h\nu$  est largement indéterminée.

D'une façon plus précise considérons le train d'ondes d'équation :

$$s = 2a \cos 2\pi\delta\nu \left( t - \frac{x}{c} \right) \sin 2\pi\nu \left( t - \frac{x}{c} \right)$$

qui est l'équation I.45 dans laquelle les vitesses de phase et de groupe sont toutes deux égales à  $c$ . Au point d'abscisse  $x$ , l'amplitude ne diffère de zéro qu'entre les instants

$$\frac{x}{c} - \frac{1}{4\delta\nu} \leq t \leq \frac{x}{c} + \frac{1}{4\delta\nu}$$

La durée de l'expérience décelant le photon est donc :

$$\Delta t = \frac{1}{2\delta\nu}$$

On sait, d'autre part, que ce train est formé par la superposition des deux ondes de fréquences  $\nu + \delta\nu$  et  $\nu - \delta\nu$ . L'énergie du photon a l'une des deux valeurs :  $E = h(\nu \pm \delta\nu)$  ce qui entraîne une incertitude :  $\Delta E = 2h\delta\nu$ . Nous avons donc bien :  $\Delta E \cdot \Delta t = h$ .

Cette relation d'incertitude peut prendre pour les trains d'ondes électromagnétiques la forme :  $\Delta\nu \cdot \Delta t \sim 1$ .

Si elle n'est pas directement accessible à l'expérience pour les ondes lumineuses de fréquences trop élevées, elle a une grande importance technique en T.S.F. Depuis longtemps les postes d'émission à ondes amorties sont interdits parce qu'ils « encombraient trop l'éther » et les ingénieurs radioélectriciens savent bien que la recherche d'un système de modulation n'altérant pas la fréquence de l'onde porteuse est un problème aussi vain que celui du mouvement perpétuel.

## LE PRINCIPE D'INDISCERNABILITE DES PARTICULES DE MEME NATURE PHYSIQUE

**50. — Énoncé du principe.** Il est toujours possible de distinguer deux particules de nature physique différente ; un proton et un électron, par exemple, se reconnaissent à leurs masses et à leurs charges. En Mécanique classique, il en est de même pour deux particules identiques, c'est-à-dire de même nature physique, comme deux électrons, car elles peuvent constamment être exactement localisées et suivies sur leurs trajectoires. Cela permet de les numéroter : affirmer que l'électron n° 1 d'un système est à l'instant  $t$  au point  $M$  est, en effet, une façon rapide d'affirmer que se trouve en  $M$  l'électron qui à l'instant initial était en  $M_1$  et non celui qui était primitivement en  $M_2$ . En Mécanique ondulatoire, on ne peut plus parler de trajectoire ; il n'y a plus de stricte localisation et il est en général impossible de suivre une particule. Si

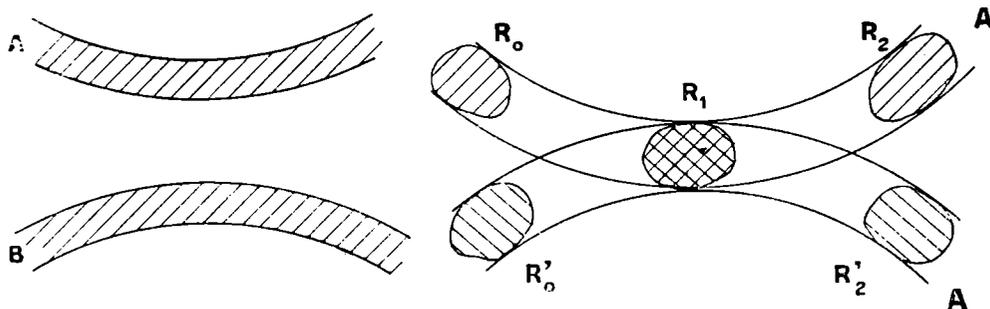


FIG. 50.

Schéma A.

Les deux électrons A et B peuvent être suivis, donc distingués.

Schéma B

Il est impossible de suivre, donc de numéroter les deux électrons.

les régions de localisation de deux électrons sont constamment distinctes, c'est-à-dire si la probabilité de présence de l'un n'est différente de zéro qu'en des points où celle de l'autre est nulle, on peut les distinguer, les numéroter. Il n'est plus possible de le faire si ces régions ont une partie commune, s'il existe des points où la présence simultanée des deux électrons est possible (fig. 50). En d'autres termes, si à l'instant  $t = 0$ , un électron se trouve dans la région  $R_0$  et un autre dans la région  $R'_0$ , si à l'instant  $t_1$ , ils sont tous deux dans la même région  $R_1$ , il est impossible de savoir si l'électron qui, à l'instant ultérieur  $t_2$  se trouve en  $R_2$  est celui qui était à l'instant  $t = 0$  dans  $R_0$  ou celui qui était dans  $R'_0$  (9).

(9) Si un observateur suit constamment des yeux deux jumeaux absolument identiques, il peut sans ambiguïté décrire les faits et gestes de l'un et de l'autre et il lui est commode pour cela de leur donner un nom, ou un numéro. Mais cela devient impossible si les jumeaux passent de temps en temps quelques instants ensemble dans une maison dont l'accès est interdit à l'observateur.

Nous pouvons donc énoncer le principe suivant, appelé **Principe d'indiscernabilité des particules identiques**.

**Des particules de même nature physique sont tellement identiques qu'en dehors des cas où il est possible de suivre constamment leur localisation dans des régions distinctes de l'espace, il est interdit de leur attribuer une individualité permanente permettant de les distinguer constamment les unes des autres, c'est-à-dire de les numéroter d'une façon univoque.**

### 51. — États symétriques et antisymétriques.

Pour écrire les équations d'un système de deux particules identiques soumises à un champ, il faut obligatoirement les numéroter, ce qui est contraire au principe d'indiscernabilité. Il en résulte que toutes les solutions de ces équations ne sont pas acceptables et qu'il faut choisir parmi elles, celles dont les conséquences observables sont indépendantes de la numérotation, c'est-à-dire conformes au principe précédent qui s'applique toujours, car il y a coïncidence de domaines de localisation.

Considérons un système comportant deux particules identiques et représentons symboliquement par 1 l'ensemble des coordonnées de la première  $x_1, y_1, z_1$  et par 2 celui  $x_2, y_2, z_2$  de la seconde. La fonction d'onde  $\Psi(1,2)$ , solution des équations du problème, décrit un état où la probabilité de trouver la première particule dans l'élément de volume  $d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$  autour du point  $x_1, y_1, z_1$  et la deuxième dans l'élément  $d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2$  autour du point  $x_2, y_2, z_2$  est égale à  $|\Psi(1,2)|^2 d\tau_1 d\tau_2$ . Mais cet énoncé ne correspond pas à une observation possible puisqu'il suppose la numérotation. La seule chose accessible à l'expérience est la présence d'une particule dans  $d\tau_1$  et de l'autre dans  $d\tau_2$  : elle correspond à une probabilité qui doit pouvoir être représentée par  $|\Psi(2,1)|^2 d\tau_1, d\tau_2$  aussi bien que par  $|\Psi(1,2)|^2 d\tau_1 d\tau_2$ . Remarquons que les deux particules étant identiques, les équations donnant  $\Psi$  sont symétriques et que, si  $\Psi(1,2)$  est une solution,  $\Psi(2,1)$  en est une autre. Donc les seules fonctions d'onde physiquement acceptables sont telles que  $|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2$ .

Ce sont donc :

1° les fonctions d'onde symétriques, qui ne changent pas par permutation des particules

$$\Psi_s(1,2) = \Psi_s(2,1)$$

2° les fonctions d'onde antisymétriques qui changent de signe par permutation :

$$\Psi_a(1,2) = -\Psi_a(2,1)$$

On peut généraliser ce résultat à un système formé de N particules identiques, qui est, soit dans un état symétrique décrit par une fonction d'onde symétrique, ne changeant pas par permutation du rôle de deux particules quelconques :

$$\Psi_s(1,2,\dots, i, \dots, k,\dots N) = \Psi_s(1,2,\dots, k,\dots, i,\dots N)$$

soit dans un état antisymétrique correspondant à une fonction d'onde antisymétrique changeant de signe par permutation de deux particules quelconques.

$$\Psi_a(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) = -\Psi_a(1,2,\dots,k,\dots,i,\dots,N)$$

**52. — Autonomie des états symétriques et antisymétriques.** Nous n'avons considéré jusqu'à présent que les états stables du système dont l'énergie reste constante, et pour lesquels la fonction d'onde est de la forme :

$$\Psi = e^{2\pi i \frac{E}{h} t}$$

$\Psi$  ne dépendant que des coordonnées des particules et non du temps. On peut décrire un système qui évolue et dont l'énergie varie, par une fonction d'onde  $\Phi$ , fonction des coordonnées d'espace et du temps, solution d'une équation de Schrödinger généralisée. Ecrite dans l'espace de configuration, cette équation est analogue à II-12 ; elle montre que si, à l'instant  $t_0$ ,  $\Phi(t_0)$  est symétrique ou antisymétrique par rapport aux coordonnées d'espace, il en est de même de  $\frac{\partial \Phi}{\partial t}(t_0)$ . Il en résulte que :

$$\Phi(t_0 + dt) = \Phi(t_0) + \frac{\partial \Phi}{\partial t}(t_0) \cdot dt$$

est symétrique ou antisymétrique. Par récurrence, on voit que la fonction d'onde  $\Phi(t)$  reste toujours soit symétrique, soit antisymétrique. Au cours de son évolution, le système ne passera que par des états symétriques ou que par des états antisymétriques : le passage d'un état symétrique à un état antisymétrique est prohibé, ainsi que le passage inverse.

Pour illustrer cette théorie générale et pour montrer l'emploi des méthodes d'approximations, nous allons traiter le problème de l'atome d'hélium.

**53. — L'atome d'hélium.** Le système comporte deux électrons de masse  $\mu$  de charge  $-\varepsilon$  et un noyau de charge  $+2\varepsilon$  immobile à l'origine : nous négligerons, en effet, l'entraînement du noyau. Soient :  $x_1, y_1, z_1$  ou  $r_1, \theta_1, \varphi_1$  les coordonnées du premier électron que nous symboliserons souvent par (1) ;  $x_2, y_2, z_2$  ou  $r_2, \theta_2, \varphi_2$  ou plus simplement (2) sont celles du second :

$$r_{1,2} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

est la distance de deux électrons.

On montre que l'équation Schrödinger s'écrit :

$$\Delta_1 \Psi + \Delta_2 \Psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad \text{III-21}$$

avec

$$\Delta_1 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2}$$

$$\Delta_2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_2^2}$$

Le potentiel :

$$V = -\frac{2\varepsilon^2}{r_1} - \frac{2\varepsilon^2}{r_2} + \frac{\varepsilon^2}{r_{12}} \tag{III-22}$$

est dû aux actions électrostatiques du noyau sur les électrons et des électrons entre eux.

Remarquons, d'une part la nécessité de numérotter les électrons pour écrire l'équation III-21, et d'autre part la symétrie de cette équation vis-à-vis d'une permutation des deux électrons.

Dans l'approximation d'ordre 0, négligeons l'interaction des deux électrons, c'est-à-dire le terme  $\frac{\varepsilon^2}{r_{12}}$  du potentiel. L'équation III-21 donne :

$$\Delta_1 \Psi^0 + \Delta_2 \Psi^0 + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E^0 + \frac{2\varepsilon^2}{r_1} + \frac{2\varepsilon^2}{r_2} \right) \Psi^0 = 0 \tag{III-23}$$

Posons, pour la résoudre :

$$\Psi^0 = \Phi^I (1) \Phi^{II} (2)$$

L'équation III-23 devient :

$$\Phi^{II}(2) \Delta_1 \Phi^I(1) + \Phi^I(1) \Delta_2 \Phi^{II}(2) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E^0 + \frac{2\varepsilon^2}{r_1} + \frac{2\varepsilon^2}{r_2} \right) \Phi^I(1) \Phi^{II}(2) = 0 \tag{III-24}$$

si nous posons  $E^0 = E_1 + E_2$ , elle se sépare en 2 équations, chaque électron vérifiant l'équation de l'ion  $He^+$

$$\Delta \Phi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E + \frac{2\varepsilon^2}{r} \right) \Phi = 0 \tag{III-25}$$

qui ne diffère de l'équation II-89 de l'atome H que par le remplacement de  $\varepsilon^2$  par  $2\varepsilon^2$ .

En désignant par  $j$ , l'ensemble des 3 nombres quantiques  $n_1, l_1, m_1$ , du premier électron, la fonction d'onde est :  $\Phi_j (1)$  et son énergie :

$$E_j = -\frac{1}{n_1^2} \frac{8\pi^2\mu\varepsilon^4}{h^2}$$

De même pour le second électron,  $k$  symbolisant les 3 nombres quantiques  $n_2, l_2, m_2$ , la fonction d'onde est :  $\Phi_k(2)$  et l'énergie :

$$E_k = - \frac{1}{n_2^2} \frac{8 \pi^2 \mu \varepsilon^4}{h^2}$$

Donc pour le système, à l'énergie  $E_{jk}^0 = E_j + E_k$ , correspond la fonction d'onde  $\Phi_j(1) \Phi_k(2)$ . Mais, par suite de la symétrie de l'équation III-24, la fonction  $\Phi_j(2) \Phi_k(1)$  est aussi une solution d'approximation d'ordre 0, l'électron 1 étant dans l'état  $k$  et l'électron 2 dans l'état  $j$ .

Dans ces conditions,  $a$  et  $b$  étant deux constantes complexes quelconques, la fonction :

$$\Psi^0 = a \Phi_j(1) \Phi_k(2) + b \Phi_j(2) \Phi_k(1) \quad \text{III-26}$$

est la solution générale de l'équation III-23 pour la valeur de l'énergie

$$E_{jk}^0 = - \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \frac{8 \pi^2 \mu \varepsilon^4}{h^2}$$

En vertu du principe d'indiscernabilité des électrons, la fonction  $\Psi^0$  n'est acceptable que si :

$$\begin{aligned} & | \Psi^0(1,2) |^2 \equiv | \Psi^0(2,1) |^2 \\ & [ a \Phi_j(1) \Phi_k(2) + b \Phi_k(1) \Phi_j(2) ] [ a^* \Phi_j^*(1) \Phi_k^*(2) + b^* \Phi_k^*(1) \Phi_j^*(2) ] \equiv \\ & \equiv [ a \Phi_j(2) \Phi_k(1) + b \Phi_k(2) \Phi_j(1) ] [ a^* \Phi_j^*(2) \Phi_k^*(1) + b^* \Phi_k^*(2) \Phi_j^*(1) ] \\ & ( | a |^2 - | b |^2 ) [ | \Phi_j(1) |^2 | \Phi_k(2) |^2 - | \Phi_k(1) |^2 | \Phi_j(2) |^2 ] \equiv \\ & \equiv ( ab^* - ba^* ) [ \Phi_j^*(1) \Phi_k^*(2) \Phi_j(2) \Phi_k(1) - \Phi_j(1) \Phi_k(2) \Phi_j^*(2) \Phi_k^*(1) ] \end{aligned} \quad \text{III-27}$$

Cette identité III-27 devant être satisfaite quelles que soient les coordonnées (1) et (2), il faut que :

$$| a |^2 = | b |^2 \quad \text{III-28}$$

$$\text{et} \quad , \quad ab^* - a^*b = 0 \quad \text{III-29}$$

L'équation III-28 permet de poser :  $\begin{cases} a = \alpha e^{i\gamma} \\ b = \alpha e^{i\delta} \end{cases}$

La relation III-29 s'écrit :

$$\alpha^2 [ e^{i(\gamma-\delta)} - e^{-i(\gamma-\delta)} ] = 0$$

ce qui entraîne  $\gamma - \delta = 0$  ou  $\pi$

d'où  $b = \pm a$

Conformément à la théorie générale, il n'y a que deux fonctions d'onde possible : la fonction symétrique

$$\Psi_s^0 = a [ \Phi_j(1) \Phi_k(2) + \Phi_j(2) \Phi_k(1) ] \quad \text{III-30}$$

et la fonction antisymétrique

$$\Psi_a^0 = a [\Phi_j(1) \Phi_k(2) - \Phi_j(2) \Phi_k(1)] \quad \text{III-31}$$

On peut normer ces deux fonctions d'onde. On sait que les fonctions  $\Phi_j$  et  $\Phi_k$  sont orthogonales, c'est-à-dire que  $\int \Phi_j \Phi_k^* d\tau = 0$  et admettons qu'elles sont normées, c'est-à-dire que  $\int \Phi_j \Phi_j^* d\tau = 1$ .

On doit avoir, l'intégrale étant étendue à tout l'espace de configuration :

$$\int \Psi^0 \Psi^{*0} d\tau_1 d\tau_2 = 1$$

Si on remplace  $\Psi^0$  par l'une des expressions III-30 ou III-31, on a :

$$|a|^2 \left[ \int |\Phi_j(1)|^2 d\tau_1 \cdot \int |\Phi_k(2)|^2 d\tau_2 + \int |\Phi_j(2)|^2 d\tau_2 \cdot \int |\Phi_k(1)|^2 d\tau_1 \right. \\ \left. \pm \int \Phi_j(1) \Phi_k^*(1) d\tau_1 \cdot \int \Phi_j^*(2) \Phi_k(2) d\tau_2 \pm \int \Phi_j^*(1) \Phi_k(1) d\tau_1 \cdot \int \Phi_j(2) \Phi_k^*(2) d\tau_2 \right] = 1$$

ou  $2|a|^2 = 1$ .

donc 
$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Dans l'approximation d'ordre 0, pour la valeur  $E_{jk}^0$  de l'énergie, on a l'une des 2 fonctions d'onde normées :

$$\Psi_{j,k}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_j(1) \Phi_k(2) \pm \Phi_j(2) \Phi_k(1)] \quad \text{III-32}$$

le signe + correspondant à l'état symétrique, le signe - à l'état antisymétrique.

Tenons compte maintenant de l'interaction des 2 électrons et posons

$$E = E_{j,k}^0 + E^I$$

$$\Psi = \Psi^0 + \Psi^I$$

L'équation III-21 s'écrit :

$$\Delta_1 \Psi^0 + \Delta_2 \Psi^0 + \Delta_1 \Psi^I + \Delta_2 \Psi^I +$$

$$\frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left[ E_{j,k}^0 + E^I + \frac{2\varepsilon^2}{r_1} + \frac{2\varepsilon^2}{r_2} - \frac{\varepsilon^2}{r_{1,2}} \right] (\Psi^0 + \Psi^I) = 0 \quad \text{III-33}$$

Mais  $\Psi^0$  est solution de l'équation III-23 et négligeons le terme  $(E^I - \frac{\varepsilon^2}{r_{12}}) \Psi^I$ , qui est du second ordre.

L'équation définissant l'approximation d'ordre 1 s'écrit :

$$\Delta_1 \Psi^I + \Delta_2 \Psi^I + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E^0 + \frac{2\varepsilon^2}{r_1} + \frac{2\varepsilon^2}{r_2} \right) \Psi^I + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E^I - \frac{\varepsilon^2}{r_{1,2}} \right) \Psi^0 = 0 \quad \text{III-34}$$

Pour calculer  $E^I$ , multiplions III-34 par  $\Psi^{*0}$  et intégrons pour tout l'espace de configuration. Montrons que l'intégrale B est nulle :

$$B = \int \Psi^{*0} \left[ \Delta_1 \Psi^I + \Delta_2 \Psi^I + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E^0 + \frac{2\varepsilon^2}{r_1} + \frac{2\varepsilon^2}{r_2} \right) \Psi^I \right] d\tau_1 d\tau_2 = 0$$

En effet, on a en intégrant par parties et étant donné que  $\Psi^0$ ,  $\Psi^{*0}$  et  $\Psi^I$  sont nulles à l'infini :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^{*0} \frac{\partial^2 \Psi^I}{\partial x_1^2} dx_1 = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \Psi^{*0}}{\partial x_1} \frac{\partial \Psi^I}{\partial x_1} dx_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^I \frac{\partial^2 \Psi^{*0}}{\partial x_1^2} dx_1$$

En tenant compte des relations analogues avec les coordonnées  $y_1$  et  $z_1$ , on trouve :

$$\int \Psi^{*0} \cdot \Delta_1 \Psi^I \cdot d\tau_1 = \int \Psi^I \cdot \Delta_1 \Psi^{*0} \cdot d\tau_1$$

L'intégrale B peut donc s'écrire :

$$B = \int \Psi^I \left[ \Delta_1 \Psi^{*0} + \Delta_2 \Psi^{*0} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E^0 + \frac{2\varepsilon^2}{r_1} + \frac{2\varepsilon^2}{r_2} \right) \Psi^{*0} \right] d\tau_1 d\tau_2$$

Or l'équation III-23 ayant ses coefficients réels, admet la solution  $\Psi^{*0}$  puisqu'elle admet  $\Psi^0$  : la quantité entre crochets est nulle, ce qui entraîne la nullité de B.

Il ne reste donc, après multiplication de III-34 par  $\Psi^{*0}$  et intégration, que :

$$\int \Psi^{*0} \left( E^I - \frac{\varepsilon^2}{r_{1,2}} \right) \Psi^0 d\tau_1 d\tau_2 = 0$$

ou  $\Psi^0$  étant normée :

$$E^I = \int \frac{\varepsilon^2}{r_{1,2}} \Psi^0 \Psi^{*0} d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{III-35}$$

Si on remplace  $\Psi^0$  par sa valeur III-32, on a :

$$E^I = C_{jk} \pm A_{jk} \quad \text{III-36}$$

en posant

$$C_{jk} = \frac{1}{2} \int \frac{\varepsilon^2}{r_{1,2}} \left[ |\Phi_j(1)|^2 |\Phi_k(2)|^2 + |\Phi_j(2)|^2 |\Phi_k(1)|^2 \right] d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{III-37}$$

$$A_{j,k} = \frac{1}{2} \int \frac{\varepsilon^2}{r_{1,2}} \left[ \Phi_j(1) \Phi_k(2) \Phi_j^*(2) \Phi_k^*(1) + \Phi_j^*(1) \Phi_k^*(2) \Phi_j(2) \Phi_k(1) \right] d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{III-38}$$

Si on tient compte de la symétrie des électrons 1 et 2, C peut s'écrire

$$C = \int \frac{1}{r_{12}} \cdot \varepsilon |\Phi_j(1)|^2 d\tau_1 \cdot \varepsilon |\Phi_k(2)|^2 d\tau_2 \quad \text{III-39}$$

$\varepsilon |\Phi_j(1)|^2$  est la densité électrique au point  $x_1 y_1 z_1$  du nuage électronique dû au premier électron ;  $\varepsilon |\Phi_k(2)|^2$  est la densité électrique au point  $x_2 y_2 z_2$  du nuage dû au second électron. L'élément de l'intégrale est égal à l'énergie potentielle des charges des éléments de volumes  $d\tau_1$  et  $d\tau_2$  situés à la distance  $r_{12}$ . C'est donc l'énergie potentielle due aux forces de Coulomb s'exerçant entre les deux électrons : comme ils se repoussent, C est positif.

L'interprétation de A est plus délicate : A n'est pas nul parce qu'il existe des points où  $\Phi_j$  et  $\Phi_k$  sont tous deux différents de zéro, c'est-à-dire parce que les régions de localisation des électrons d'états  $j$  ( $n_1, l_1, m_1$ ) et  $k$  ( $n_2, l_2, m_2$ ) ont une partie commune. Dans ces conditions, le principe d'indiscernabilité interdit d'attribuer constamment l'énergie  $E_j$  à un électron et l'énergie  $E_k$  à l'autre ; l'un des électrons peut passer de l'état  $j$  à l'état  $k$ , tandis que l'autre passe de l'état  $k$  à l'état  $j$ . L'énergie A qui n'existe que lorsque les électrons peuvent ainsi échanger leurs états et leurs énergies, a reçu le nom d'**énergie d'échange**. Cette énergie d'échange, qui n'a aucune équivalence en Physique classique, est très importante en Physique quantique : nous verrons qu'elle intervient dans l'explication de la liaison covalente et dans les théories actuelles du noyau.

Donc, si les états  $j$  et  $k$  des 2 électrons sont donnés, l'atome d'hélium peut être, soit dans l'état symétrique d'énergie :

$$E_{j,k}^s = E_j + E_k + C_{jk} + A_{jk} \quad \text{III-40}$$

soit dans l'état antisymétrique d'énergie :

$$E_{j,k}^a = E_j + E_k + C_{jk} - A_{jk} \quad \text{III-41}$$

Pour expliquer le spectre de l'hélium, il faut admettre que l'un des électrons reste au niveau inférieur  $n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0$  tandis que l'autre est à l'état  $k$  ( $n, l, m$ ). Remarquons que les énergies C et A dépendent de  $\Phi_k$  et par conséquent non seulement de  $n$ , mais aussi de  $l$  et de  $m$ . Par suite de l'impossibilité du passage d'un état symétrique à un état antisymétrique, le spectre de l'hélium est formé de deux groupes de raies, formant deux spectres si distincts qu'on les a initialement attribués à deux sortes d'atomes. Le spectre du **Parhélium** est obtenu en considérant les états symétriques

$$E^s = - \left( 1 + \frac{1}{n^2} \right) \frac{8\pi^2 \mu \varepsilon^4}{h^2} + C_k + A_k$$

celui de l'Orthohélium avec les états antisymétriques :

$$E^a = - \left( 1 + \frac{1}{n^2} \right) \frac{8 \pi^2 \mu \epsilon^4}{h^2} + C_k - A_k$$

Considérons le cas où les 2 électrons sont au niveau le plus bas de nombres quantiques 1, 0, 0. En approximation d'ordre 0, la fonction d'onde antisymétrique s'annule :

$$\Psi_u^0 = a [\Phi_1(1) \Phi_1(2) - \Phi_1(2) \Phi_1(1)] = 0$$

il en est de même du terme correctif de l'énergie  $E^I = C - A$ , car d'après III-38 et III-39

$$A = \int \frac{\epsilon^2}{r_{12}} \Phi_1(1) \Phi_1(2) \Phi_1^*(1) \Phi_1^*(2) d\tau_1 d\tau_2 = C$$

ce qui entraîne la nullité de  $\Psi^I$ . L'absence de fonction d'onde entraîne l'inexistence de cet état antisymétrique : ce fait très important a été expérimentalement confirmé par l'absence dans le spectre de l'orthohélium de toute raie pouvant impliquer l'existence de cet état.

L'état normal de l'atome d'hélium est donc le niveau du parhélium d'énergie :

$$E = 2 E_1 + 2C,$$

avec

$$E_1 = - \frac{8 \pi^2 \mu \epsilon^4}{h^2} \quad \text{et} \quad C = \int \frac{\epsilon^2}{r_{12}} |\Phi_1(1)|^2 |\Phi_2(1)|^2 d\tau_1 d\tau_2.$$

A tout autre niveau du parhélium, correspond un niveau de l'orthohélium d'énergie un peu inférieure, la différence valant  $2A$ . Le calcul complet des intégrales  $C$  et  $A$  est possible et donne d'une façon satisfaisante les niveaux de l'atome He expérimentalement déterminés. Nous donnerons au chapitre V le schéma complet de ces termes spectroscopiques.

Terminons par deux remarques d'ordre général. Nous avons montré sur un cas particulier comment on « symétrise » et « antisymétrise » les fonctions d'onde. Si  $\Psi(1, 2)$  est une solution normée de l'équation du problème, les deux seules solutions physiquement acceptables sont :

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi(1,2) + \Psi(2,1) \right]$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi(1,2) - \Psi(2,1) \right]$$

En approximation d'ordre 0, lorsqu'on néglige l'interaction des deux électrons, il est possible de décomposer en deux la fonction d'onde du système : on obtient les fonctions  $\Phi_j$  et  $\Phi_k$  auxquelles correspondent des ondes se propageant dans l'espace ordinaire. Cela est impossible pour la fonction  $\Psi$  : on ne peut donc écrire la fonction d'onde totale  $\Psi$  que dans l'espace de configuration à 6 dimensions.

*LES MOMENTS CINETIQUES  
EN MECANIQUE ONDULATOIRE*

**54. — Définition du moment cinétique.** En Mécanique classique, si un point matériel décrit autour de l'origine une ellipse képlérienne, le moment de la quantité de mouvement ou **moment cinétique** par rapport à l'origine est constant ; il peut être représenté par un vecteur, normal au plan de l'ellipse et dont la projection sur un axe passant par l'origine est égale au moment de la quantité de mouvement par rapport à cet axe. Une telle représentation est aussi valable dans le cas de la rotation d'un solide autour de son centre de gravité.

En Mécanique ondulatoire, dans les problèmes « correspondants » de l'atome d'hydrogène et de la molécule linéaire, on définit deux nombres quantiques entiers, le quantum azimutal  $l$  et le quantum magnétique  $m$ , ce dernier pouvant prendre les valeurs

$$-l, -l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l - 1, l.$$

On peut alors définir un vecteur moment cinétique  $\vec{\mathcal{L}}$  de longueur

$$|\vec{\mathcal{L}}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}, \text{ et dont la projection sur Oz vaut } \mathcal{L}_z = m \frac{h}{2\pi};$$

l'angle de  $\vec{\mathcal{L}}$  et de Oz est donc déterminé :

$$\cos(\vec{\mathcal{L}}, \text{Oz}) = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}} \quad \text{III-55}$$

Cette formule III-55 montre que, pour une valeur donnée du quantum azimutal  $l$ , l'angle de  $\vec{\mathcal{L}}$  et de Oz ne peut prendre que  $(2l + 1)$  valeurs : on dit qu'il y a **quantification dans l'espace**. Les schémas de la figure 51 sont relatifs au cas de  $l = 1$  et de  $l = 3$ .

Mais une difficulté se présente. Nous avons signalé qu'un champ magnétique extérieur, dirigé suivant Oz, fait cesser la dégénérescence et permet de distinguer les états correspondants aux différentes valeurs possibles de  $m$  ; il est alors naturel d'admettre que le vecteur  $\vec{\mathcal{L}}$  s'oriente par rapport à cette direction privilégiée. Mais en l'absence de champ, l'espace est isotrope et toute propriété de l'axe Oz doit appartenir aux deux autres axes des coordonnées et même à toute droite passant par l'origine ; or il est évidemment impossible de définir un vecteur dont la projection sur n'importe quel axe soit un multiple entier de  $h/2\pi$ . Les principes de la Mécanique ondulatoire et en particulier le principe d'indétermination permettent de lever cette contradiction apparente. On peut, en effet, montrer que le moment

cinétique par rapport à un axe et le moment cinétique total, ou plutôt le carré de sa longueur, commutent, ce qui permet de les connaître simultanément. Par contre, les moments cinétiques par rapport à deux axes rectangulaires ne commutent pas, et leur mesure simultanée est impossible.

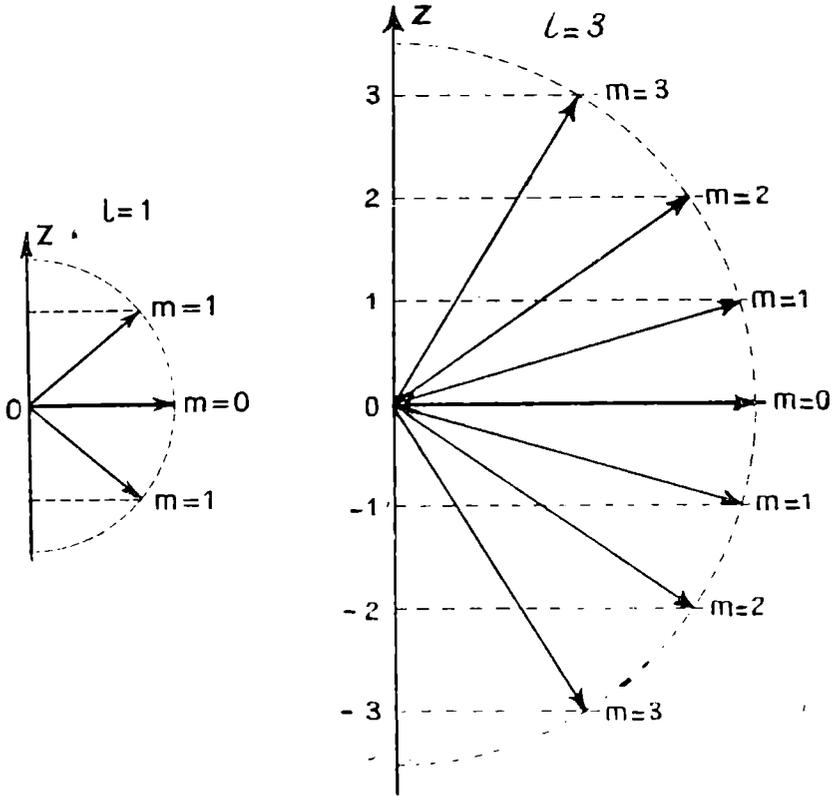


FIG. 51.

A un instant donné, on ne peut connaître, donc définir, que le moment cinétique total et le moment par rapport à un seul axe ; mais le choix de cet axe est absolument arbitraire, et quel que soit l'axe choisi, le résultat d'une mesure du moment cinétique par rapport à lui est un multiple entier de  $h/2\pi$ . Ainsi se trouvent conciliées l'isotropie de l'espace et la propriété précédente.

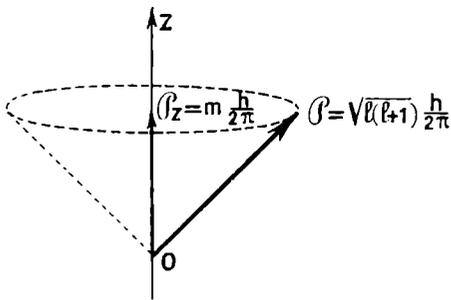


FIG. 52.

D'ailleurs, le vecteur moment cinétique dont on ne connaît que la longueur et la projection sur un axe,  $Oz$  dans les exemples cités, n'est pas complètement déterminé ; il peut écrire un cône de révolution d'axe  $Oz$  (fig. 52).

**55. — La détermination du moment cinétique par rapport à un axe.**

Dans les exemples précédents, nous avons choisi l'axe Oz en choisissant les constantes d'intégration ; on peut dans les fonctions d'onde de la molécule linéaire (II-85) et de l'atome d'hydrogène (II-113) remplacer l'angle  $\theta$  par  $\theta - \theta_0$  ce qui reviendrait à définir le moment cinétique par rapport à un axe faisant avec Oz l'angle  $\theta_0$ .

Considérons une molécule linéaire dont le moment cinétique total est  $\mathcal{P} = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$ , et pour laquelle une mesure du moment cinétique par rapport à Oz a donné la valeur  $m \frac{h}{2\pi}$ . Supposons qu'on cherche ultérieurement à déterminer le moment cinétique par rapport à Ox ; on sait qu'on doit trouver  $k \frac{h}{2\pi}$ ,  $k$  étant un entier positif, négatif ou nul tel que  $|k| \leq l$  ; nous allons montrer, sur un exemple, qu'il est possible de déterminer les probabilités correspondant aux différentes valeurs possibles de  $k$ .

Prenons  $l = 1$ . Remarquons d'abord qu'à cette valeur correspondent d'après II-85, les trois fonctions d'onde normées :

$$\Psi = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{6}{\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad \text{pour } m = \pm 1$$

$$\Psi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta \quad \text{pour } m = 0$$

Soit une molécule dont le moment cinétique par rapport à Oz est  $\mathcal{P}_z = \frac{h}{2\pi}$ , c'est-à-dire de fonction d'onde :

$$\Psi = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{6}{\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \tag{III-56}$$

Pour déterminer le moment  $\mathcal{P}_x$  par rapport à Ox, introduisons les coordonnées polaires relatives à cet axe,  $\theta'$  et  $\varphi'$ , puisque les coordonnées relatives à Oz,  $\theta$  et  $\varphi$ , permettent de déterminer  $\mathcal{P}_z$ . En projetant sur les 3 axes, le vecteur unité de coordonnées  $\theta$  et  $\varphi$ ,  $\theta'$  et  $\varphi'$ , on a (fig. 53):

$$\begin{cases} \sin \theta \cos \varphi = \cos \theta' \\ \sin \theta \sin \varphi = \sin \theta' \cos \varphi' \\ \cos \theta = \sin \theta' \sin \varphi' \end{cases} \tag{III-57}$$

La fonction d'onde III-56 s'écrit alors :

$$\Psi = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{6}{\pi}} (\cos \theta' + i \sin \theta' \cos \varphi')$$

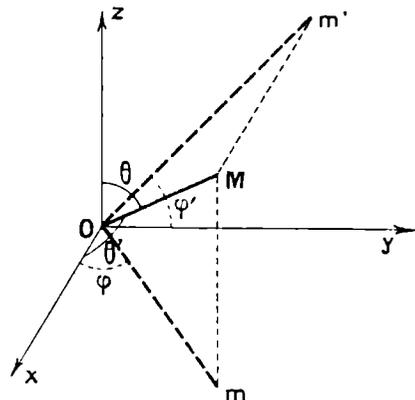


FIG. 53.

$$\Psi = \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta' \right] + \frac{i}{2} \left[ \frac{1}{4} \sqrt{\frac{6}{\pi}} \sin \theta' e^{i\varphi'} \right] + \frac{i}{2} \left[ \frac{1}{4} \sqrt{\frac{6}{\pi}} \sin \theta' e^{-i\varphi'} \right]$$

L'axe  $Ox$  jouant maintenant le rôle antérieurement dévolu à  $Oz$ , les 3 fonctions propres sont :

$$\Psi_{\pm 1} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{6}{\pi}} \sin \theta' e^{\pm i\varphi'} \quad \text{pour } k = \pm 1$$

$$\Psi_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta' \quad \text{pour } k = 0$$

Nous avons donc développé  $\Psi(\theta', \varphi')$  par rapport aux fonctions propres  $\Psi_k$  :

$$\Psi = \sum c_k \Psi_k$$

et nous vérifions ainsi, dans un cas particulier, la propriété générale énoncée au Chapitre II, § 22. Nous allons admettre que la probabilité pour que ce système soit représenté par la fonction d'onde normée  $\Psi_k$  est égale à  $|c_k|^2$  (10) ; ici  $|c_k|^2$  est donc la probabilité pour que le moment par rapport à  $Ox$  soit  $k \frac{h}{2\pi}$ .

Si nous mesurons le moment  $\mathcal{P}_x$  d'une molécule pour laquelle une mesure précédente a donné les résultats  $l = 1, m = 1$  ou  $\mathcal{P} = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$  et  $\mathcal{P}_z = \frac{h}{2\pi}$ , nous avons la probabilité 1/2 de trouver  $k = 0$  ou  $\mathcal{P}_x = 0$ , et la probabilité 1/4 pour chacune des deux valeurs  $k = \pm 1$ , soit  $\mathcal{P}_x = \pm \frac{h}{2\pi}$ .

De même, une mesure de  $\mathcal{P}_x$  pour une molécule de nombres quantiques  $l = 1, m = 0$ , c'est-à-dire de moments  $\mathcal{P} = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$  et  $\mathcal{P}_z = 0$ , donnerait  $k = \pm 1$  soit  $\mathcal{P}_x = \pm \frac{h}{2\pi}$ , la probabilité étant 1/2 pour chacune des deux valeurs ; on a, en effet :

$$\Psi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos 0 = \frac{\sqrt{2}}{2i} \left[ \frac{1}{4} \sqrt{\frac{6}{\pi}} \sin \theta' e^{i\varphi'} \right] - \frac{\sqrt{2}}{2i} \left[ \frac{1}{4} \sqrt{\frac{6}{\pi}} \sin \theta' e^{-i\varphi'} \right]$$

On voit que, pour une molécule de quantum azimutal  $l = 1$ , deux mesures successives de moments par rapport à deux axes rectangulaires ne peuvent donner zéro toutes les deux.

---

(10) Ceci est une application du principe de décomposition spectrale ; cf le paragraphe 57.

Remarquons qu'au moment de la deuxième mesure qui détermine  $\mathcal{L}_x$ ,  $\mathcal{L}_z$  ne conserve pas la valeur donnée par la première mesure et n'est plus déterminé. Soit une molécule de quantum  $l = 1$  sur laquelle on a effectué, d'abord une mesure de  $\mathcal{L}_z$  qui a donné  $m = 1$ , puis une mesure de  $\mathcal{L}_x$  ayant donné  $k = 1$ ; la probabilité n'est que  $1/4$  pour qu'une mesure ultérieure de  $\mathcal{L}_z$  redonne la valeur primitivement trouvée  $m = 1$ : la mesure de  $\mathcal{L}_x$  a changé la valeur de  $\mathcal{L}_z$ . Nous retrouvons ici l'idée qui est en somme à la base du principe d'indétermination de Heisenberg, à savoir que toute mesure perturbe le système et altère, en particulier, les grandeurs ne commutant pas avec celle qui est l'objet de la mesure.

Bien entendu, deux mesures immédiatement successives d'une même grandeur donnent toujours le même résultat. Ainsi on retrouve obligatoirement le premier résultat, si on recommence une mesure de  $\mathcal{L}_z$ , sans avoir tenté de déterminer le moment cinétique par rapport à un axe autre que Oz. Il est même possible de déterminer entre les deux mesures une grandeur commutant avec  $\mathcal{L}_z$ , comme le moment cinétique total  $\mathcal{L}$ , sans altérer le résultat de la seconde.

**56. — Moments cinétiques et probabilités.**

Il est absolument impossible de prédire le résultat d'une mesure de  $\mathcal{L}_x$  effectuée sur une molécule isolée dont on connaît, par une mesure antérieure, les moments  $\mathcal{L}$  et  $\mathcal{L}_z$ . Par contre, la prédiction est aisée pour un très grand nombre de molécules identiques, c'est-à-dire ayant mêmes moments  $\mathcal{L}$  et  $\mathcal{L}_z$ ; ainsi si  $\mathcal{L} = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$  ( $l = 1$ ) et si  $\mathcal{L}_z = 0$  ( $m = 0$ ) nous savons que nous trouverons  $\mathcal{L}_x = \frac{h}{2\pi}$  ( $k = 1$ ) pour la moitié d'entre elles et  $\mathcal{L}_x = -\frac{h}{2\pi}$  ( $k = -1$ ) pour l'autre moitié. Comme nous l'avions

annoncé, nous retrouvons le déterminisme comme une loi statistique valable pour un nombre énorme de molécules. Dans les théories quantiques, les probabilités jouent un rôle considérable, comme dans la théorie cinétique des gaz; mais il faut souligner qu'elles ne s'introduisent pas pour la même raison.

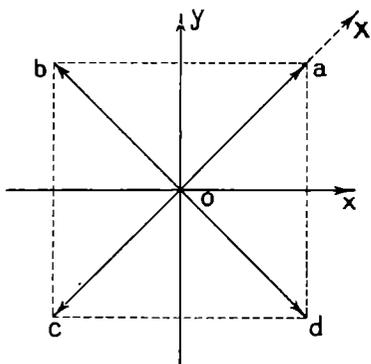


FIG. 54.

Considérons une collection de corpuscules dont le vecteur moment cinétique aurait pour extrémité l'un des sommets du carré  $a, b, c, d$  de coordonnées  $\pm \frac{h}{2\pi}, \pm \frac{h}{2\pi}, 0$  (fig. 54). Pour tous ces corpuscules, le moment cinétique total vaut  $\mathcal{L} = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$  et le moment par

rapport à Oz :  $\mathcal{L}_z = 0$ . D'autre part, s'ils sont également répartis entre les quatre points  $a, b, c, d$ , une mesure de  $\mathcal{L}_x$  donnerait  $+\frac{h}{2\pi}$  pour la

moitié d'entre eux et  $-\frac{h}{2\pi}$  pour l'autre moitié : c'est-à-dire le résultat

donné par une collection de molécules de nombres quantiques  $l = 1, m = 0$ . Mais ces deux collections donneraient des résultats tout à fait différents si on effectuait une mesure du moment autour d'un axe du plan  $xOy$  qui n'est ni  $Ox$ , ni  $Oy$  ; si on choisit, par exemple, l'axe  $OX$  faisant  $45^\circ$  avec  $Ox$ , les molécules réelles se partageraient en deux groupes égaux de moment

$\mathcal{Q}_X = \pm \frac{h}{2\pi}$ , puisque  $OX$  est perpendiculaire à  $Oz$  ; les corpuscules se

partageraient en trois groupes : pour la moitié  $\mathcal{Q}_X = 0$ , pour un quart

$\mathcal{Q}_X = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$  et pour le dernier quart  $\mathcal{Q}_X = -\sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$ .

Le schéma de la collection de corpuscules est donc essentiellement différent de la réalité, de la collection de molécules. Chaque corpuscule a un

vecteur moment cinétique  $\vec{\mathcal{Q}}$  parfaitement bien déterminé, mais nous ne le connaissons pas, ou plutôt nous savons seulement que c'est l'un des 4 vec-

teurs « également probables »  $\vec{Oa}, \vec{Ob}, \vec{Oc}, \vec{Od}$ . C'est cette ignorance, ou mieux cette connaissance imparfaite, qui nous oblige, dans le schéma précédent comme dans la théorie cinétique des gaz, à recourir au calcul des probabilités. Au contraire notre connaissance de l'état de mouvement de chaque molécule réelle est aussi complète que possible ; les deux nombres quantiques  $l$  et  $m$  sont connus et ils déterminent sans ambiguïté la fonction d'onde du système ; mais le vecteur moment cinétique est largement indéterminé d'une façon essentielle et fondamentale. **En Mécanique ondulatoire, les probabilités s'introduisent, parce qu'il y a réellement indétermination et bien que la connaissance soit aussi parfaite que possible.**

### 57. — *Notion de superposition et principe de décomposition spectrale.*

Pour résumer cette longue discussion, considérons un système, rotateur sphérique ou atome d'hydrogène, de quantum azimutal  $l$  ; son moment cinétique a la valeur :

$$\mathcal{Q} = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad \text{III-59}$$

S'il existe un champ électrique ou magnétique, le vecteur moment cinétique  $\mathcal{Q}$  s'oriente par rapport à la direction privilégiée de ce champ et peut prendre  $(2l+1)$  positions, chacune d'elles correspondant à une valeur du quantum magnétique  $m$  et à une fonction d'onde.

Mais si l'espace est isotrope, le système est dégénéré. A chaque valeur propre  $E_l$  de l'énergie correspondent  $2l+1$  solutions linéairement indépendantes de l'équation de Schrödinger. En fait, seul le nombre de ces solutions est fixé, mais il y a une infinité de systèmes possibles ; chacun d'eux est formé des fonctions d'onde propres relatives à un axe, c'est-à-dire de celles qui décrivent des états dans lesquels le moment cinétique par

rapport à cet axe est un multiple entier de  $h/2\pi$ . Dans le chapitre précédent, nous avons toujours considéré les fonctions propres  $\Psi_{lm}$  relatives à l'axe Oz ; par suite, dans les états ainsi définis, le moment  $\mathcal{T}_z$  a une valeur parfaitement déterminée. Mais la solution générale est une combinaison linéaire des  $2l + 1$  fonctions propres :

$$\Psi = \sum_{m=-l}^{+l} C_m \Psi_{lm}$$

où les coefficients  $C_m$  sont arbitraires, mais vérifient la condition de normalisation :

$$\sum_{m=-l}^{+l} |C_m|^2 = 1$$

Il est impossible d'attribuer un moment cinétique  $\mathcal{T}_z$  défini à l'état représenté par une telle fonction d'onde ; en effet, une mesure donnerait l'une quelconque des  $2l + 1$  valeurs possibles, la probabilité de trouver précisément la valeur  $mh/2\pi$  étant  $|C_m|^2$  : cette dernière affirmation constitue, pour ce cas particulier, l'énoncé du **Principe de décomposition spectrale**. Comme le fait remarquer Louis de Broglie (11), on peut à la rigueur dire (mais cela n'est sans doute qu'une simple manière de parler) que le système est partiellement dans l'état propre  $m = 0$ , partiellement dans l'état propre  $m = 1$ , etc... ; on peut dire aussi que le système est d'une façon en quelque sorte potentielle dans tous ces états à la fois ; on s'exprime plus correctement en disant qu'il y a **superposition de tous les états simples**.

Bien entendu, si on considère un autre axe arbitraire Oz', le même état se trouve être la superposition d'états propres relatifs à ce nouvel axe puisque la même fonction  $\Psi$  peut aussi être développée par rapport aux fonctions propres  $\Psi_{lk}$  de cet axe :

$$\Psi = \sum_{m=-l}^{+l} C_m \Psi_{lm} = \sum_{k=-l}^{+l} D_k \Psi_{lk}$$

Les exemples précédents nous ont montré qu'un état propre relatif à Oz est, par rapport à un autre axe, la superposition d'états simples.

Ces considérations justifient l'étude, faite au Chapitre II § 33, des diverses formes du nuage électronique de l'atome d'hydrogène. Pour le rotateur sphérique, un état dégénéré défini par la valeur  $l$  du quantum azimutal correspond donc à  $2l + 1$  états simples de même probabilité : son « poids statistique » est égal à  $2l + 1$  ; ce poids statistique est le nombre de fonctions propres linéairement indépendantes ou le nombre de « positions » du vecteur moment cinétique par rapport à un axe arbitrairement choisi.

La notion de superposition, que nous venons d'introduire sur un exemple, n'a pas d'équivalent en Physique classique ; elle est tout à fait

---

(11) L. DE BROGLIE. *Théorie de la Quantification dans la nouvelle mécanique*. Hermann 1932, page 244.

caractéristique des théories quantiques. Nous ne pouvons qu'en signaler l'importance et la généralité, et nous nous contenterons de montrer comment elle permet d'interpréter d'une façon nouvelle des phénomènes lumineux très classiques (12).

**58. — La notion de la superposition et la lumière.**

Un prisme, ou un réseau, qui décompose une lumière complexe en radiations simples, est en somme un appareil qui mesure l'énergie des photons. Soit un faisceau de lumière blanche, résultant de la superposition d'ondes monochromatiques, symboliquement représenté par la fonction (13) :

$$\Phi = \sum C_k e^{2\pi i \nu_k t} \quad \text{avec} \quad \sum |C_k|^2 = 1$$

Du point de vue corpusculaire, on pourrait tenter d'admettre que les photons de ce faisceau se répartissent en groupes qui correspondent chacun à une valeur de l'énergie, le nombre des photons d'énergie  $E_k = h\nu_k$  étant proportionnel à  $|C_k|^2$ . Mais cette interprétation, acceptable à la rigueur pour un faisceau très intense, ne l'est plus si l'intensité de la lumière est assez faible pour que les photons arrivent un à un sur le prisme. On doit donc considérer qu'un photon de lumière complexe n'a pas une énergie définie, mais que son état est la superposition d'états simples. Une mesure de l'énergie d'un tel photon peut donner l'un quelconque des résultats possibles  $E_k = h\nu_k$ , la probabilité de trouver  $E_k$  étant  $|C_k|^2$  : cet énoncé fait comprendre le nom donné au principe de décomposition spectrale. Au contraire, à la sortie du prisme, le photon est dans un état simple ; son énergie est parfaitement connue ; toute mesure ultérieure redonne obligatoirement la première valeur obtenue, ce qui traduit le fait qu'un nouveau prisme ne décompose pas une lumière monochromatique isolée par le premier.

La notion de superposition est surtout utile dans l'étude de la polarisation lumineuse, car elle permet de comprendre des faits difficilement interprétables en Physique classique, comme la possibilité de partager d'une infinité de manières un faisceau de lumière naturelle en deux faisceaux d'égale intensité et de plans de polarisation rectangulaires. Vérifions d'abord que, conformément aux idées de Heisenberg, une détermination de la polarisation d'un photon perturbe l'état de ce dernier.

Un polariseur est un appareil mesurant l'état de polarisation d'un photon par rapport à un plan P contenant la direction de propagation ; il n'y a que deux résultats possibles : la polarisation est parallèle ou perpendiculaire à P ; dans le premier cas, le photon passe, il est arrêté dans le second. Comme il est évidemment impossible de placer deux nicols au même point, on ne peut connaître simultanément l'état de polarisation par rap-

(12) Le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage déjà cité de L. DE BROGLIE : *La Théorie de la Quantification*.

(13) Nous considérons ici une lumière formée d'un nombre fini de radiations monochromatiques ; le cas d'une lumière donnant un spectre continu conduit aux mêmes conclusions, mais est mathématiquement un peu plus délicat. Cf L. DE BROGLIE : *La Théorie de la Quantification*.

port à deux plans P et P' faisant entre eux un angle  $\theta$ , différent de  $\pi/2$  ; mais on peut faire deux mesures successives en plaçant un analyseur B à la suite du polariseur A. A la sortie du polariseur A, l'état de polarisation par rapport à P est connu, mais celui par rapport à P' est largement indéterminé : on sait cependant qu'on a la probabilité  $\cos^2 \theta$  de trouver une polarisation parallèle à P', c'est-à-dire de voir le photon traverser l'analyseur B. Après cette mesure, c'est-à-dire à la sortie de B, la polarisation par rapport à P est redevenue indéterminée, et le photon sortant de B n'a que la probabilité  $\cos^2 \theta$  de pouvoir traverser un troisième nicol C dont le plan de polarisation est parallèle à celui du polariseur A (fig. 55).

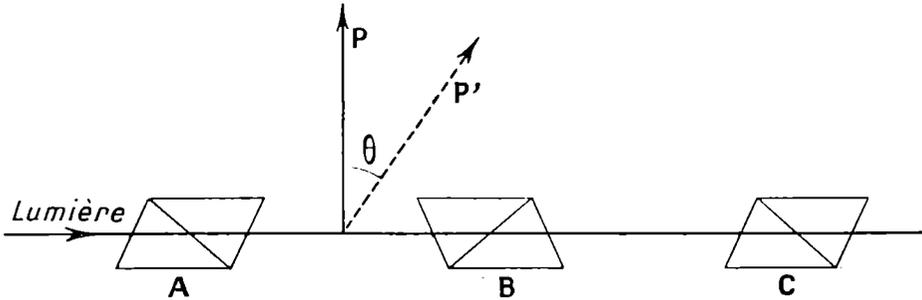


FIG. 55.

On voit la perturbation que cause au système la mesure de la polarisation par rapport au plan P' : en l'absence de B, tout photon sortant de A traverse C ; si on interpose le nicol B entre A et C, un photon sortant de A n'a que la probabilité  $\cos^4 \theta$  de pouvoir sortir de C après avoir traversé B.

On peut présenter ces faits d'une manière un peu différente. A la sortie du nicol A, l'état de polarisation du photon par rapport au plan P est un état simple ; mais par rapport à un autre plan P', il est la superposition de deux états propres, l'un parallèle à P' de probabilité  $\cos^2 \theta$ , l'autre perpendiculaire à P' de probabilité  $\sin^2 \theta$ .

La polarisation de la lumière naturelle est parfaitement indéterminée : la probabilité de la trouver parallèle à un plan P absolument arbitraire est toujours égale à  $1/2$  ; autrement dit, l'état de polarisation d'un photon de lumière naturelle est par rapport à tout plan la superposition de deux états propres également probables.

Nous venons de raisonner sur la polarisation rectiligne ; on peut interpréter d'une façon analogue la polarisation circulaire.

**59. — Moment magnétique : le magneton de Bohr.**

Signalons enfin que le moment cinétique d'un électron est toujours associé à un moment magnétique. Dans la théorie élec-

tromagnétique classique, un électron de charge  $-\epsilon' = -\frac{e}{c}$  en u.e.m. décrivant une orbite képlérienne autour de l'origine équivaut à un petit aimant de moment magnétique  $\vec{\mathcal{M}}$  perpendiculaire au plan de l'ellipse et de valeur :

$$\mathcal{M} = -\frac{\varepsilon'}{T} S$$

S étant la surface de l'orbite et T la durée d'une révolution,  $\frac{S}{T}$  est la vitesse aréolaire qui est liée au moment cinétique par rapport à l'origine par la relation :

$$v_{\vec{r}} = 2\mu \cdot \frac{S}{T}$$

Nous avons donc la relation vectorielle :

$$\vec{\mathcal{M}} = -\frac{\varepsilon'}{2\mu} \vec{v}_{\vec{r}} \quad \text{III-60}$$

Cette relation est encore valable en Physique quantique. A l'unité de moment cinétique  $\frac{h}{2\pi}$  correspond le **magnéton de Bohr** :

$$\frac{\varepsilon' h}{4\pi\mu} = \frac{\varepsilon h}{4\pi\mu c} = 0,9273 \cdot 10^{-20} \text{ u.c.m.} \quad \text{III-61}$$

Par suite de la quantification dans l'espace, le moment magnétique de valeur  $\sqrt{l(l+1)} \frac{\varepsilon' h}{4\pi\mu}$  s'oriente dans un champ magnétique de direction Oz de façon que sa projection soit un multiple entier, positif, négatif ou nul, du magnéton de Bohr :

$$\mathcal{M}_z = m \frac{\varepsilon' h}{4\pi\mu} = m \frac{\varepsilon h}{4\pi\mu c} \quad \text{III-62}$$

## LE SPIN ET LE PRINCIPE D'EXCLUSION DE PAULI

**60. — Le spin de l'électron.** De nombreux faits expérimentaux sont inexplicables, si on considère l'électron comme une particule uniquement caractérisée par sa charge et sa masse. En 1925, Uhlenbeck et Goudsmit montrèrent qu'il suffit pour les interpréter de lui attribuer une grandeur analogue à un moment cinétique, le **spin** (to spin = pivoter comme une toupie).

Le spin de l'électron a les mêmes propriétés qu'un moment cinétique, mais il correspond au nombre quantique  $s = 1/2$ . Le moment cinétique de spin est un vecteur de valeur :

$$\sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{h}{2\pi} \quad \text{III-63}$$

Il a  $2s \div 1 = 2$  « positions » possibles, sa projection sur un axe privilégié pouvant avoir l'une des 2 valeurs :

$$\pm s \frac{h}{2\pi} = \pm \frac{h}{4\pi} \quad \text{III-64}$$

Avec Pauli, nous admettrons qu'il est possible de caractériser un électron par 4 coordonnées : sa coordonnée de spin et les 3 coordonnées d'espace qui fixent sa position. Ceci montre l'inexactitude de l'image très commode suggérée par l'analogie du spin et du moment cinétique, et faisant de l'électron un petit solide pivotant autour d'un axe passant par son centre de gravité : pour définir la position d'un tel solide, il faut non 4, mais 6 coordonnées.

L'introduction du spin de l'électron apparaît ici comme une hypothèse qui ne peut être justifiée qu'*a posteriori* par ses conséquences : elles sont nombreuses et importantes et le spin intervient constamment dans les problèmes tels que la structure de l'atome, la théorie des spectres, la théorie électronique des métaux. Cependant, il importe de remarquer que le spin est une conséquence des équations de la Mécanique ondulatoire relativiste de Dirac.

En électromagnétisme classique, un « électron tournant » possède un moment magnétique ; il en est de même en Physique quantique. Pour pouvoir expliquer l'effet Zeeman anomal (chapitre V), on a été empiriquement conduit à admettre que pour le spin le rapport du moment magnétique au moment cinétique vaut  $-\frac{\varepsilon'}{\mu}$ , valeur double de celle donnée par la formule III-60 dans le cas d'un moment orbital ; cette valeur a d'ailleurs été justifiée par la théorie de Dirac et par l'expérience de Stern et Gerlach ; la projection, sur un axe privilégié, du moment magnétique de spin de l'électron vaut donc 1 magnéton de Bohr :

$$\mp \frac{\varepsilon' h}{4\pi\mu} = \mp \frac{\varepsilon h}{4\pi\mu c}$$

### 61. — Le principe d'exclusion de Pauli.

Soit un système de  $N$  électrons : 1, 2, ...,  $k$ , ...,  $N$  ; nous symboliserons par ( $k$ ) l'ensemble de 4 coordonnées d'espace et de spin du  $k^{\text{ième}}$  électron. Nous pouvons généraliser les résultats précédemment obtenus en ne considérant que les coordonnées d'espace ; en vertu du principe d'indiscernabilité, les seules fonctions d'onde physiquement acceptables sont symétriques ou antisymétriques par rapport à l'ensemble des coordonnées d'espace et de spin ; le passage d'un état symétrique à un état antisymétrique ou réciproquement est impossible ; il y a **autonomie des états symétriques et antisymétriques**. Dans ces conditions, on peut très bien concevoir qu'une seule sorte d'états existe réellement. C'est ce que fait le **principe de Pauli** en affirmant que les **fonctions d'onde d'un système d'électrons sont antisymétriques par rapport à l'ensemble des coordonnées d'espace et de spin**.

Soit un système de deux électrons : si l'interaction est faible on peut, en première approximation, écrire la fonction d'onde antisymétrique en généralisant le résultat obtenu dans le cas de l'atome d'hélium (14).

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_x(1) \Phi_\beta(2) - \Phi_x(2) \Phi_\beta(1)] \quad \text{III-65}$$

Si  $\Phi_x = \Phi_\beta$ ,  $\Psi \equiv 0$ .

Pour que la fonction d'onde existe, il faut que, compte tenu du spin, les 2 électrons soient dans des états différents. Prenons l'exemple de l'atome d'hélium ; si nous considérons à part le spin, un état, ou mieux une *case*, est défini pour les 3 nombres quantiques  $n, l, m$  ; 2 électrons de même spin ne peuvent pas être dans la même case ; comme il n'y a que deux « positions » possibles pour le vecteur spin, une case contient au maximum 2 électrons dont les spins sont différents : ils forment **une paire à spins antiparallèles** :  $\uparrow\downarrow$ . C'est en particulier le cas correspondant à l'état stable de l'atome d'hélium : au niveau fondamental du parhélium, la paire d'électrons  $\uparrow\downarrow$  a les nombres quantiques  $n = 1, l = 0, m = 0$ .

Il est facile de généraliser cette démonstration, si on admet qu'à un facteur de normalisation près, la fonction d'onde antisymétrique d'un système de N électrons, dont les interactions sont faibles, est en première approximation le déterminant :

$$\Psi = \begin{vmatrix} \Phi_x(1) & \Phi_x(2) & \dots & \Phi_x(N) \\ \Phi_\beta(1) & \Phi_\beta(2) & \dots & \Phi_\beta(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_\gamma(1) & \Phi_\gamma(2) & \dots & \Phi_\gamma(N) \end{vmatrix} \quad \text{III-66}$$

En effet, d'après les hypothèses énoncées la fonction d'onde  $\Phi_x(1) \Phi_\beta(2) \dots \Phi_\gamma(N)$  convient. Toute fonction obtenue en permutant des électrons entre eux est aussi une solution. Pour « antisymétriser » la fonction d'onde, il faut prendre toutes les permutations précédentes, en affectant du signe + les permutations paires (échange d'un nombre pair d'électrons) et du signe — les permutations impaires : nous obtenons bien le déterminant écrit plus haut. Il est nul si deux lignes sont identiques. Pour que la fonction  $\Psi$  ne soit pas identiquement nulle, il faut que toutes les fonctions  $\Phi$  soient différentes.

Nous avons ainsi justifié les deux énoncés habituels du Principe d'exclusion.

**Il ne peut y avoir plus d'un électron par état défini en tenant compte du spin.**

**Une case, c'est-à-dire un état uniquement défini à l'aide des coordonnées d'espace, est saturée, si elle contient deux électrons à spins antiparallèles.**

Ce dernier énoncé nous fait prévoir le rôle capital du Principe d'exclusion : il explique l'existence de paires d'électrons et la saturation de niveaux d'énergie dans un atome.

(14) Voir chapitre III, § 53.

**62. — Composition des moments cinétiques et de spin.**

Considérons un système, un atome par exemple, comportant plusieurs électrons ; chacun d'eux a un moment cinétique orbital correspondant à son quantum azimutal  $l$  et un moment de spin. Ces divers moments s'orientent les uns par rapport aux autres à cause de la quantification dans l'espace et admettent une résultante. On constate l'existence de deux modes principaux de quantification dans l'espace : le **couplage normal de Russell-Saunders** ou **couplage  $l-s$**  et le **couplage  $j-j$** . Dans le **couplage normal** ou  $l-s$ , on obtient, d'une part la résultante des moments orbitaux, d'autre part celle des moments de spin, ces deux résultantes se composant ultérieurement. Considérons le cas de 2 électrons de nombres quantiques azimutaux  $l_1$  et  $l_2$  avec  $l_1 > l_2$ , de spins  $s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}$ . La résultante des moments orbitaux est un vecteur de

valeur  $\sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi}$ ,  $L$  étant un entier positif tel que  $l_1 - l_2 \leq L \leq l_1 + l_2$ .

La résultante des moments de spin soit est nulle, si  $S = s_1 - s_2 = 0$ , soit vaut  $\sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$ , si  $S = s_1 + s_2 = 1$ .

Dans le premier cas,  $S = 0$ , on dit que **les spins sont anti-parallèles**  $\uparrow\downarrow$  et la résultante totale n'est autre que la résultante des moments orbitaux ; dans le second cas  $S = 1$ , les **spins sont parallèles**  $\uparrow\uparrow$  et le moment résultant vaut

$\sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi}$ ,  $j$  appelé **quantum interne**, ayant l'une des

3 valeurs  $L - 1, L, L + 1$  (schéma de la figure 56).

Cependant si  $L = 0$ , le moment résultant est égal à la résultante des moments de spins.

Plus généralement, on peut définir pour les résultantes des moments orbitaux et de spins, deux nombres quantiques positifs  $L$  entier et  $S$  entier pour un nombre pair d'électrons et demi-entier pour un nombre impair ; le quantum interne  $J$  est, soit entier, soit demi-entier et peut prendre l'une des valeurs :  $|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S$ . Il définit le moment résultant qui vaut :

$$\mathcal{P} = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi}$$

Dans le couplage  $j-j$ , on peut définir pour chaque électron un quantum interne  $j$  ayant l'une des 2 valeurs  $l + \frac{1}{2}$  et  $l - \frac{1}{2}$  et donnant la résultante du moment orbital et du moment de spin  $\sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi}$  ; bien en-

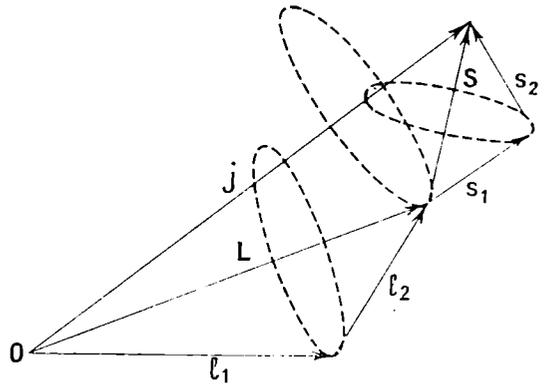


FIG. 56.

tendu si  $l = 0$ ,  $j$  vaut  $1/2$  et la résultante est le moment de spin. On compose alors ces différentes résultantes pour obtenir un moment résultant  $\sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi}$  correspondant à un nombre quantique  $J$  entier ou demi-entier.

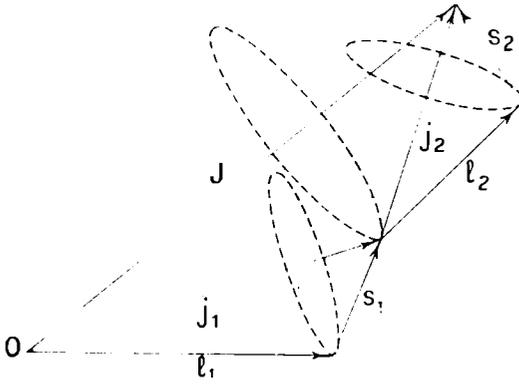


FIG. 57.

Dans les deux cas, un champ magnétique pas trop fort oriente le moment résultant correspondant au nombre quantique  $J$ ; sa projection sur la direction du champ vaut  $m_J \frac{h}{2\pi}$ ,  $m_J$  étant un nombre entier ou demi-entier pouvant prendre l'une des valeurs :  $-J, -J+1, \dots, J-1, J$ . Mais dans un champ extérieur très intense, les différents moments orbitaux et

de spin ne se composent plus entre eux, mais s'orientent indépendamment les uns des autres par rapport au champ, ce qui constitue un troisième mode de couplage.

Remarquons enfin, qu'il est possible d'observer le passage graduel d'un mode de couplage à l'autre : nous en verrons un exemple à propos de l'effet Paschen-Back (15).

### 63. — L'expérience de Stern et Gerlach.

Il nous est maintenant possible de comprendre la très belle expérience de Stern et Gerlach, qui a directement prouvé la quantification dans l'espace. Elle consiste à montrer le dédoublement d'un rayon moléculaire d'atomes d'argent ou de lithium par un champ magnétique intense et non uniforme. Nous verrons au chapitre IV, que ces deux sortes d'atomes sont formés de « couches complètes » d'électrons pour lesquelles la résultante des moments orbitaux et de spin est nulle et d'un électron  $s$ , l'électron de valence, de moment orbital nul ( $l = 0$ ) ; le moment résultant qui est le moment de spin de cet électron correspond au quantum  $j = s = 1/2$ , et s'oriente par rapport au champ parallèle à  $Oz$  ; sa projection sur  $Oz$  vaut donc  $\pm \frac{h}{4\pi}$ . Le moment magnétique correspondant est aussi situé sur un cône de révolution d'axe  $Oz$  ; seule intervient sa valeur moyenne égale à sa projection sur cet axe (fig. 59). L'atome équivaut donc à un petit aimant dont le moment magnétique a la direction du champ et vaut 1 magnéton de Bohr :

$$\mathcal{M}_z = \mp \frac{\epsilon' h}{4\pi\mu}$$

(15) Voir chapitre V.

Le champ  $\vec{H}$  n'étant pas uniforme, l'atome est soumis à une force  $F = \mathcal{M}_z \frac{dH}{dz}$ , qui a soit le sens du champ, soit le sens opposé ; l'atome est donc dévié, les deux déviations de sens opposés ayant la même valeur et la même probabilité. Pour que l'expérience réussisse, il faut que  $\frac{dH}{dz}$  soit très grand, car il doit y avoir une variation sensible du champ sur une

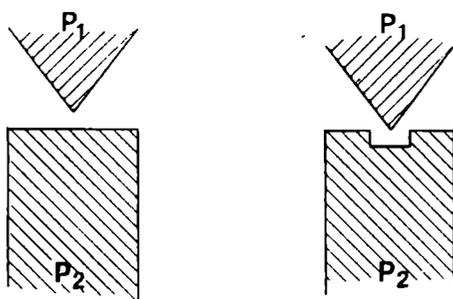
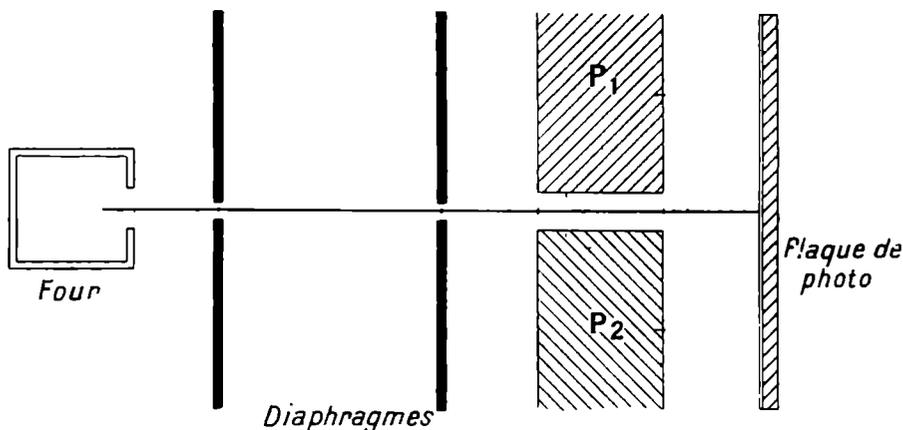


FIG. 58. — Schéma du montage de l'expérience de Stern et Gerlach.  
Les coupes transversales donnent les deux formes possibles de la pièce polaire  $P_2$ .

longueur ne dépassant pas le diamètre de l'atome, soit  $1 \text{ \AA}$ . On y parvient en donnant des formes très différentes aux deux pièces polaires du puissant électro-aimant utilisé, l'une étant aiguisée comme un rasoir, l'autre étant plane ou présentant une rainure (fig. 58).

L'appareil est placé dans un vide aussi poussé que possible. Les atomes d'argent sortant d'un four forment un faisceau limité par 2 diaphragmes ; en l'absence de champ, ils forment une tache sur une plaque photographique ; sous l'action du champ, les atomes viennent former deux taches d'égale intensité, placées symétriquement par rapport à la précédente, la déviation étant parallèle au champ ; aucun atome ne vient frapper la plaque à l'emplacement primitif.

Ce résultat est absolument incompréhensible en théorie classique : ou bien les moments magnétiques s'orienteraient tous dans le sens du champ et la tache aurait dû se déplacer dans ce sens, ou bien ils resteraient

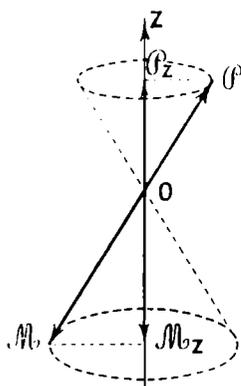


FIG. 59.

orientés dans toutes les directions, ce qui provoquerait l'étalement de la tache ; l'effet le plus probable serait une combinaison des deux, résultant d'une tendance à l'orientation incomplètement réalisée, la tache se serait étalée et son centre de gravité se serait déplacé dans le sens du champ. Comme nous l'avons déjà dit l'expérience montre qu'au contraire on obtient deux taches bien définies, c'est-à-dire qu'il y a orientation parfaite, soit dans le sens du champ, soit dans le sens opposé. les deux sens étant également probables. Ce fait constitue une très remarquable et très directe vérification de la théorie de la quantification dans l'espace.

Signalons que l'expérience permet la mesure du moment magnétique qui a été trouvé égal à 1 magnéton de Bohr ; on vérifie ainsi directement la valeur du moment magnétique associé à un moment de spin.

#### 64. — Le spin et la théorie de l'atome d'hélium.

un moment magnétique, l'interaction des deux électrons comporte, outre la répulsion électrostatique, une force d'origine magnétique, d'ailleurs très faible par rapport à la première. Si nous représentons chacun des 2 électrons par ses 4 coordonnées d'espace et de spin,  $x_1, y_1, z_1, \sigma_1$  pour le premier,  $x_2, y_2, z_2, \sigma_2$  pour le second, toute fonction d'onde,

Nous avons fait la théorie de l'atome d'hélium sans tenir compte des spins des électrons. L'électron doué de spin ayant

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2)$$

représentant un état de l'atome d'hélium doit être antisymétrique par rapport à l'ensemble des coordonnées.

L'interaction due aux spins étant très faible vis-à-vis de la force coulombienne, on montre qu'au moins en première approximation, la fonction d'onde est de la forme :

$$\Psi = \varphi(\sigma_1, \sigma_2) \cdot \Psi_r(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

la fonction d'onde des coordonnées d'espace  $\Psi_r$ , étant donnée par la théorie faite au paragraphe 53. La fonction  $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$  est, soit symétrique, si :  $\varphi(\sigma_1, \sigma_2) = \varphi(\sigma_2, \sigma_1)$ , soit antisymétrique, si :  $\varphi(\sigma_1, \sigma_2) = -\varphi(\sigma_2, \sigma_1)$ .

Il existe une seule fonction  $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$  antisymétrique : c'est le cas où les spins sont antiparallèles, c'est-à-dire où la résultante des moments de spin est nulle, car le nombre quantique  $S = 0$ . La fonction  $\varphi$  étant antisym-

métrique, pour que la fonction d'onde totale  $\Psi$  le soit, il faut que  $\Psi_e$  soit symétrique, c'est-à-dire soit une fonction d'onde du parhélium. **On obtient donc les niveaux du parhélium, lorsque les spins des deux électrons sont anti-parallèles.** En particulier le niveau fondamental, qui est l'état stable de l'atome He, correspond à une paire d'électrons à spins antiparallèles et de nombres quantiques  $n = 1, l = 0, m = 0$ .

Par contre, il existe 3 fonctions  $\varphi$  symétriques : en ce cas, les spins sont « parallèles » et la résultante des moments de spin correspond au nombre quantique  $S = 1$  ; nous savons que cette résultante a, par rapport à tout axe 3 « positions » possibles. Si  $\varphi$  est symétrique, il faut que  $\Psi_e$  soit une fonction d'onde antisymétrique de l'orthohélium. Si on tient compte de l'interaction due aux spins, pour une fonction d'onde  $\Psi_e$ , il y a 3 niveaux d'énergie, d'ailleurs très voisins. Donc, **si les spins des électrons sont parallèles, on obtient les niveaux de l'orthohélium qui sont triples.**

L'étude du spectre de l'hélium a permis de vérifier ces prévisions théoriques ; tandis que les raies du parhélium sont toujours simples, celles de l'orthohélium sont des triplets qui ont été d'abord pris pour des doublets, deux des composantes étant si voisines que leur séparation est très difficile.

Les spins étant parallèles, le principe d'exclusion de Pauli interdit aux deux électrons d'être simultanément dans l'état fondamental  $n = 1, l = 0, m = 0$ . Or nous avons directement montré que la fonction d'onde correspondante est identiquement nulle et nous savons que l'expérience a confirmé l'inexistence de cet état. Nous avons donc ici une vérification directe, à la fois théorique et expérimentale, du principe d'exclusion de Pauli. On en comprend le très grand intérêt, vu l'importance de ce principe.

Remarquons que le passage d'un état antisymétrique de l'orthohélium à un état symétrique du parhélium n'est impossible que si on néglige l'interaction due aux spins. Celle-ci étant très faible, un tel passage, bien que possible, n'est que très peu probable et Jacquinet a effectivement mis en évidence dans le spectre de l'hélium, des raies très faibles provenant d'une combinaison des termes du parhélium et de ceux de l'orthohélium.

Soulignons enfin que l'expression « spins parallèles » ne doit pas être interprétée d'une façon stricte voulant dire que les deux vecteurs moments de spin sont équipollents ; cela signifie seulement que la fonction  $\varphi(\sigma_1, \sigma_2)$  est symétrique et que le nombre quantique du spin résultant est  $S = 1$ .

### 65. — *Extension de la notion de spin. Particules soumises au principe d'exclusion de Pauli.*

On a été amené à attribuer un spin à tous les corpuscules et en particulier aux noyaux atomiques ; le nombre quantique  $s$  pouvant avoir une valeur demi-entière, entière ou nulle ; le vecteur moment de spin a la valeur  $\sqrt{s(s+1)} h/2\pi$  et  $(2s+1)$  « positions » ; sa projection sur un axe privilégié peut prendre, en unités  $\frac{h}{2\pi}$ , l'une des valeurs  $-s, -s+1, \dots, s-1, s$ , toutes entières ou demi-entières suivant la nature de  $s$ .

Comme l'électron, le **proton** et le **neutron** ont un **spin**  $s = \frac{1}{2}$  ; leurs **fonctions d'onde** sont **antisymétriques** par rapport aux coordonnées d'espace et de spin et ils sont soumis au **Principe d'exclusion de Pauli**.

Au contraire, l'expérience a montré que des noyaux atomiques de spin entier ou nul admettent des fonctions d'onde symétriques. Un théorème fondamental dont la démonstration rigoureuse est due à Ehrenfest et Oppenheimer permet de comprendre ce fait : nous ne donnerons ici qu'une démonstration sommaire proposée par L. de Broglie.

Admettons que **toutes les particules élémentaires ont un spin 1/2 et des fonctions d'onde antisymétriques**.

Un corpuscule formé par la fusion de  $p$  particules élémentaires pouvant être de nature différente (un noyau atomique est formé de protons et de neutrons) a un spin  $S$ , somme algébrique de nombres tous égaux à  $1/2$  ;  $S$  est entier ou nul, si  $p$  est pair ; demi-entier, si  $p$  est impair.

Soit un système de deux corpuscules de même espèce, formés de  $p$  particules élémentaires  $\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1$  pour le premier,  $\alpha_2, \beta_2, \dots, \lambda_2$  pour le second ; les particules  $\alpha_1$  et  $\alpha_2, \beta_1$  et  $\beta_2, \dots$  etc..., étant respectivement de même nature. En utilisant la notation symbolique précédente pour représenter les 4 coordonnées d'une particule, la fonction d'onde du système s'écrit :

$$\Psi(1,2) = \Psi(\alpha_1, \beta_1, \dots, \lambda_1, \alpha_2, \beta_2, \dots, \lambda_2)$$

Echangeons les corpuscules ; il faut permuter les  $p$  particules  $\alpha_1$  et  $\alpha_2, \beta_1$  et  $\beta_2, \dots, \lambda_1$  et  $\lambda_2$  ; la fonction d'onde étant antisymétrique par rapport à toutes ces particules, elle change  $p$  fois de signe.

$$\text{Donc : } \Psi(1,2) = (-1)^p \Psi(2,1).$$

Si  $p$  est pair,  $\Psi$  est symétrique par rapport aux coordonnées d'espace et de spin des deux corpuscules ; si  $p$  est impair,  $\Psi$  est antisymétrique.

Ce théorème peut se généraliser facilement à un système de  $N$  corpuscules complexes identiques, à condition que ceux-ci soient dans le même état interne et qu'ils n'exercent entre eux que des actions assez faibles pour qu'on puisse les considérer comme autonomes. Il existe donc deux catégories de particules.

La première comprend les **particules à spin demi-entier, à fonctions d'onde antisymétriques, soumises au principe d'exclusion** ; les plus importantes sont les **particules élémentaires à spin 1/2, notamment le négaton, le proton et le neutron**.

La seconde comprend les **particules à spin entier ou nul, à fonctions d'onde symétriques, non soumises au principe d'exclusion** ; citons parmi les corpuscules à spin nul,  $S = 0$ , le noyau de l'oxygène  ${}^{16}_8\text{O}$  et la particule  $\alpha$  ou  ${}^4_2\text{He}$  ; parmi ceux à spin  $S = 1$ , le noyau de l'azote  ${}^{14}_7\text{N}$  et le deuton  ${}^2_1\text{H}$ .

En Physique quantique, le spin est, pour une particule, une caractéristique aussi fondamentale que sa charge électrique et sa masse propre.

**66. — Le spin du photon.**

Pour rendre compte de la polarisation, il faut attribuer au photon une propriété caractéristique qui permette de distinguer les différentes directions normales à celle de la propagation : il est naturel de penser au spin.

Actuellement, on admet que le spin du photon est  $S = 1$ , ce qui est d'accord avec le fait que le principe d'exclusion de Pauli ne s'applique pas aux photons, comme le montre la théorie du corps noir (17).

Louis de Broglie a montré qu'il est possible d'associer une onde lumineuse polarisée circulairement à un photon dont le moment de spin a la projection  $\pm \frac{h}{2\pi}$  sur la direction de propagation, le double signe correspondant au double sens de rotation du vecteur lumineux, le champ électrique. En superposant ces deux états de spin, on peut représenter toute onde polarisée rectilignement ou elliptiquement, toujours décomposable en deux ondes polarisées circulairement.

**67. — La mécanique ondulatoire relativiste de Dirac.**

Dans la Mécanique ondulatoire de Schrödinger, qui n'est pas relativiste, la fonction d'onde  $\Psi$  est scalaire. Dirac a obtenu les équations d'une mécanique ondulatoire relativiste de l'électron, en considérant  $\Psi$  comme une grandeur à 4 composantes, le temps jouant en Relativité un rôle analogue aux trois coordonnées d'espace.

Une des conséquences des équations de Dirac est l'existence pour l'électron d'un moment cinétique et d'un moment magnétique : le spin de l'électron est ainsi justifié par les hypothèses admises, relativistes et quantiques, mais au demeurant très générales ; comme nous l'avons déjà signalé, ceci constitue le grand succès de cette théorie.

Le problème de l'atome hydrogénoïde a pu être traité : les valeurs propres de l'énergie dépendent non seulement du quantum principal  $n$ , mais aussi du quantum interne  $j = l \pm 1/2$ . La formule fait intervenir la « constante de structure fine » :

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{hc}{2\pi\epsilon^2} = 137,03 \pm 0,016 \quad \text{III-69}$$

Avec les notations du paragraphe 32, l'expression de l'énergie est, en limitant le développement au terme en  $\alpha^2$  :

$$E_{nj} = - \frac{RZ^2hc}{n^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad \text{III-70}$$

Cette formule permet d'expliquer la structure hyperfine des raies de H et de  $\text{He}^+$ , et de rendre compte des doublets réguliers des spectres X (18).

(17) Voir chapitre X.

(18) Voir chapitre V.

On vérifie facilement que la constante  $\alpha$  est un nombre sans dimension ; c'est d'ailleurs la seule combinaison des trois constantes physiques fondamentales  $h$ ,  $\varepsilon$ ,  $c$  jouissant de cette propriété. Signalons que Eddington lui attribue une signification profonde et admet que  $\frac{1}{\alpha}$  est entier et vaut

exactement 137, hypothèse admissible étant donné la valeur expérimentale la plus probable ; il fait intervenir ce nombre dans une équation permettant de déterminer la masse de l'électron à partir du nombre total de particules élémentaires existant dans l'Univers et du rayon de courbure de l'Univers (19).

Les nuages électroniques sont assez différents de ceux donnés par la théorie de Schrödinger ; en particulier ils présentent la symétrie sphérique, non seulement pour les électrons  $s$ , mais aussi pour les électrons  $p$  de quantum  $j = \frac{1}{2}$ .

Un autre intérêt de cette théorie est de justifier l'existence du positon, d'expliquer la création et l'annihilation d'une paire d'électrons ; il vaudrait mieux dire d'avoir prévu ces phénomènes, puisqu'elle est antérieure à leur découverte expérimentale.

En Relativité, l'énergie d'une particule de masse propre  $\mu$  et de quantité de mouvement  $p$  est donnée par (I-14)

$$E = \pm c \sqrt{\mu^2 c^2 + p^2}$$

Elle pourrait donc être positive et supérieure à  $\mu c^2$  ou négative et inférieure à  $-\mu c^2$ . En Physique classique, où l'énergie varie d'une façon continue, il est impossible de franchir la discontinuité et on peut refuser toute signification physique à l'énergie négative. Mais en Physique quantique, il n'existe que des niveaux discrets d'énergie et la particule « saute » de l'un à l'autre ; rien n'empêche donc de concevoir le « saut », très important d'ailleurs, d'un niveau d'énergie positive à un niveau d'énergie négative et réciproquement ; il est impossible de négliger *a priori* les états à énergie négative (20).

Pour lever cette difficulté, Dirac a admis que, normalement, tous les états à énergie négative sont occupés par des électrons et sont par suite inobservables ; le principe d'exclusion de Pauli justifie cette occupation totale, cette saturation des états à énergie négative. Une « lacune » dans cette distribution apparaît à l'observateur comme une particule à charge positive et à énergie positive, donc comme un positon. Si on fournit à un électron à énergie négative une énergie suffisante, nécessairement supérieure à  $2\mu c^2 \sim 10^6$  électron-volts, on le rend observable et on crée une « lacune » : expérimentalement, il y a eu création simultanée d'un négaton

(19) Voir Sir A. EDDINGTON. *L'Univers en expansion*, (traduction Rossignol) Hermann 1934.

(20) En mécanique classique, l'énergie n'est déterminée qu'à une constante additive près : on est souvent amené à choisir le zéro de telle sorte qu'il intervienne des énergies négatives qui n'ont aucune signification particulière. En Relativité au contraire, les énergies étant déterminées d'une façon absolue, à une énergie négative correspond une masse relativiste négative : dans un tel état, la vitesse et la quantité de mouvement du corpuscule augmenteraient, quand son énergie diminuerait.

et d'un positon. Inversement l'annihilation mutuelle d'un positon et d'un négaton, apparaît dans la théorie de Dirac comme le « saut » dans une « lacune » d'un négaton à énergie positive et s'accompagne de la libération d'une énergie au moins égale à  $2\mu c^2$ .

Si dans notre univers, le négaton est très facile à observer et le positon très rare, c'est qu'il y a excès de négatons, c'est-à-dire plus de négatons qu'il n'en faut pour remplir tous les états à énergie négative.

Signalons que jusqu'à présent il n'a pas été possible de généraliser la théorie de Dirac à un système d'électrons, de constituer une mécanique ondulatoire relativiste des systèmes de corpuscules.

Par contre, on peut appliquer ces équations à toutes les particules élémentaires de spin  $1/2$ . A chacune d'elle, doit donc correspondre une « antiparticule », comme le positon est la « particule complémentaire » du négaton. Toutefois aucun fait expérimental n'a jusqu'à présent fait soupçonner l'existence d'un « proton négatif », c'est-à-dire d'une particule de spin  $1/2$ , de charge élémentaire négative et ayant la masse du proton.

### 68. — La théorie de la lumière de Louis de Broglie.

Une particule, de charge électrique nulle, de masse propre nulle ou mieux évanescence, se propageant à la vitesse de la lumière  $c$  et obéissant aux équations de la Mécanique ondulatoire relativiste de Dirac n'a pas les propriétés du photon, parce qu'ayant le spin  $\frac{1}{2}$ , elle est soumise au principe d'exclusion et qu'il n'est pas possible de lui associer une onde électromagnétique. Les théoriciens la prévoient inobservable ; en effet, elle ne crée pas de champ électromagnétique, n'étant pas chargée elle n'ionise pas, et sa masse propre étant nulle, elle ne peut projeter un corpuscule. Cependant pour expliquer les singularités de la radioactivité  $\beta$ , on a été amené à faire intervenir une particule, qui a reçu le nom de **neutrino** et qui peut avoir les caractéristiques précédentes (21). La particule complémentaire au sens de la théorie de Dirac a d'ailleurs exactement les mêmes caractéristiques : spin  $\frac{1}{2}$ , charge nulle, masse évanescence ou nulle.

Louis de Broglie a montré que le photon peut être assimilé au corpuscule de spin  $S = 1$ , résultant de la *fusion* de deux particules complémentaires précédentes. Il a, en effet, constitué la première *Mécanique ondulatoire du photon* en déduisant les équations classiques de Maxwell de celles de Dirac appliquées à deux particules complémentaires, dont les masses propres  $m$  sont nulles ou tout au moins assez petites pour que les termes en  $m^2$  soient tout à fait négligeables. Il est d'ailleurs séduisant d'admettre que ces particules sont un neutrino et un antineutrino, c'est-à-dire de la nature de celles qui sont émises par radioactivité  $\beta$ .

Si la projection du moment de spin du photon sur la direction de propagation est  $\pm h/2\pi$ , l'onde électromagnétique associée est transversale, polarisée circulairement, lévogyre ou dextrogyre. Toute vibration rectiligne ou elliptique pouvant être considérée comme la résultante de deux

(21) Voir chapitre VI.

vibrations circulaires de sens inverse, tout photon peut être représenté par une fonction d'onde de la forme :

$$\Phi = C_1 \Phi_d + C_2 \Phi_l$$

$C_1$  et  $C_2$  étant deux constantes complexes,  $\Phi_l$  et  $\Phi_d$  étant les fonctions d'onde du photon dont le moment de spin a la projection  $\pm h/2\pi$ . En particulier, si les modules de  $C_1$  et de  $C_2$  sont égaux, l'onde est polarisée rectilignement et l'azimut de la vibration est déterminé par la différence des arguments. Les diverses combinaisons de ces deux « positions » du vecteur moment de spin suffisent donc pour représenter toutes les ondes lumineuses.

Pour la troisième « position » possible, c'est-à-dire si la projection du moment de spin sur la direction de propagation est nulle, l'onde associée serait longitudinale. Ces potentiels longitudinaux, connus depuis longtemps comme solutions analytiquement possibles des équations de Maxwell, semblaient dépourvus d'intérêt, car les champs correspondants sont nuls ; cependant ils jouent un rôle important dans la théorie quantique des champs électromagnétiques : on interprète la force électrostatique s'exerçant entre deux corpuscules électrisés comme étant due à l'« échange virtuel » entre eux de photons associés à des ondes longitudinales.

Louis de Broglie montre qu'il est avantageux d'admettre que la masse propre du photon n'est pas nulle, mais qu'elle est seulement extrêmement petite ; on évite ainsi de nombreuses difficultés de la théorie quantique des champs. Mais cette hypothèse n'est acceptable que si, dans tout référentiel où le photon a une énergie suffisante pour pouvoir être décelé, sa vitesse est indiscernable de la vitesse limite  $c$ . Dans l'état actuel de la technique, cette condition est certainement réalisée si la masse propre du photon est inférieure à  $10^{-45}g$ , c'est-à-dire inférieure à la fraction  $10^{-18}$  de celle de l'électron. Cette hypothèse entraînerait une modification, d'ailleurs inaccessible à l'expérience, des lois de l'électrostatique ; le potentiel coulombien devrait être multiplié par l'exponentielle  $e^{-\frac{r}{r_0}}$ , pratiquement toujours égale à 1, la distance  $r_0 = \frac{h}{2\pi mc}$ , étant de l'ordre de 100 km à 1000 km, si la masse propre du photon  $m \sim 10^{-45} g$ .

Signalons pour terminer qu'on pourrait imaginer un corpuscule obtenu par « fusion » d'un neutrino et d'un antineutrino et de spin  $S = 0$ , mais qu'il ne semble pas exister.

# NOTES

## NOTE A

### *Expression du Laplacien en coordonnées polaires.*

Il est facile, mais fastidieux, d'établir cette expression en faisant un changement de coordonnées. Il est plus rapide de partir de la formule d'Ostrogradsky (1) :

$$\iiint \left( \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right) d\tau \equiv \iint (X\alpha + Y\beta + Z\gamma) d\sigma \quad \text{A-1}$$

l'intégrale étant étendue à un volume quelconque convenablement régulier,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  étant les cosinus directeurs de la normale externe,  $d\tau$  l'élément de volume,  $d\sigma$  l'élément d'aire. En prenant :

$$X = \frac{\partial \Psi}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial \Psi}{\partial z}$$

on obtient :

$$\iiint \Delta \Psi \, d\tau \equiv \iint \frac{\partial \Psi}{\partial n} \, d\sigma \quad \text{A-2}$$

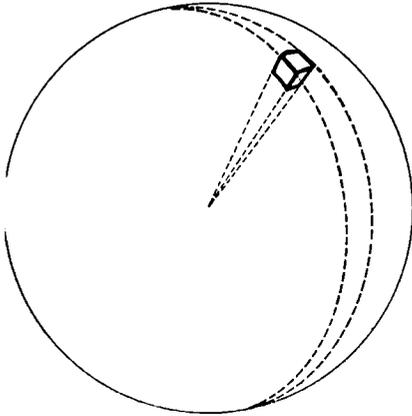


FIG. 60.

les dérivées  $\frac{\partial}{\partial n}$  étant prises suivant la normale extérieure. Nous intégrerons dans un volume élémentaire d'arêtes  $dr$ ,  $rd\theta$ ,  $r \sin\theta d\phi$  (fig. 60). Le premier membre vaut :

$$\Delta \Psi \cdot r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

Pour le second membre, il convient de grouper deux à deux les faces parallèles ; pour la portion de sphère de rayon  $r$ , de côtés  $rd\theta$  et  $r \sin\theta d\phi$ , on obtient :

$$-\frac{\partial \Psi}{\partial r} \cdot r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

(1) Je dois cette démonstration à mon collègue M. Pierre THÉROUX.

et pour la face parallèle, située à la distance  $dr$  :

$$\left[ r^2 \frac{\partial \Psi'}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi'}{\partial r} \right) dr \right] \sin \theta d\theta d\varphi ;$$

la somme donne :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi'}{\partial r} \right) \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

Pour la face de côtés  $dr$  et  $r \sin \theta d\varphi$ , on a :

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial \Psi'}{\partial \theta} \cdot r \sin \theta dr d\varphi = -\frac{\partial \Psi'}{\partial \theta} \sin \theta dr d\varphi$$

la somme pour cette face et la face parallèle située à la distance  $r d\theta$  vaut :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\partial \Psi'}{\partial \theta} \sin \theta \right) dr d\theta d\varphi$$

Pour la face de côtés  $dr$  et  $r d\theta$ , on a :

$$-\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi'}{\partial \varphi} \cdot r dr d\theta = -\frac{\partial \Psi'}{\partial \varphi} \frac{1}{\sin \theta} dr d\theta$$

ce qui entraîne pour la somme relative à cette face et à la face parallèle, située à la distance  $r \sin \theta d\varphi$ , la valeur :

$$\frac{\partial^2 \Psi'}{\partial \varphi^2} \frac{1}{\sin \theta} dr d\theta d\varphi$$

En faisant la somme de ces trois expressions et en identifiant avec le premier membre, on trouve :

$$\Delta \Psi' = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi'}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi'}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi'}{\partial \varphi^2} \quad \text{A-3}$$

On vérifie facilement que dans le plan  $xOy$ , on a en fonction des coordonnées polaires  $r$  et  $\varphi$  :

$$\frac{\partial^2 \Psi'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi'}{\partial y^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi'}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Psi'}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi'}{\partial \varphi^2} \quad \text{A-4}$$

## NOTE B

Soit l'intégrale 
$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-\lambda x^2} dx$$

Pour trouver la loi de récurrence, intégrons par parties :

$$I_n = \left[ -\frac{1}{2\lambda} x^{n-1} e^{-\lambda x^2} \right]_0^\infty + \frac{n-1}{2\lambda} \int_0^\infty x^{n-2} e^{-\lambda x^2} dx$$

Donc :

$$I_n = \frac{n-1}{2\lambda} I_{n-2} \quad \text{B-1}$$

L'intégration de  $I_1$  est élémentaire :

$$I_1 = \int_0^\infty x e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\lambda y} dy = \frac{1}{2\lambda} \quad \text{B-2}$$

La loi de récurrence donne :

$$I_3 = \int_0^\infty x^3 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2\lambda^2} \quad \text{B-3}$$

$$I_{2p+1} = \int_0^\infty x^{2p+1} e^{-\lambda x^2} dx = \frac{p!}{2\lambda^{p+1}} \quad \text{B-4}$$

Pour trouver la valeur de  $I_0$ , considérons le produit :

$$I_0^2 = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\lambda x^2} e^{-\lambda y^2} dx dy = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\lambda(x^2+y^2)} dx dy$$

Passons en coordonnées polaires,  $r$  et  $\varphi$  ; l'intégrale double s'écrit :

$$I_0^2 = \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-\lambda r^2} r dr d\varphi = \frac{1}{2\lambda} \int_0^\infty e^{-u} du \cdot \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\varphi = \frac{\pi}{4\lambda}$$

Donc :

$$I_0 = \int_0^\infty e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \quad \text{B-5}$$

et par récurrence :

$$I_2 = \int_0^\infty x^2 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} \quad \text{B-6}$$

$$I_4 = \int_0^\infty x^4 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}} \quad \text{B-7}$$

$$I_{2p} = \int_0^\infty x^{2p} e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1.3 \dots (2p-1)}{2^{p+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^{2p+1}}} \quad \text{B-8}$$

D'autre part :

$$\int_0^\infty x^{2p+1} e^{-\lambda x^2} dx = - \int_0^\infty x^{2p+1} e^{-\lambda x^2} dx$$

$$\int_{-\infty}^0 x^{2p} e^{-\lambda x^2} dx = \int_0^\infty x^{2p} e^{-\lambda x^2} dx$$

Donc :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \quad \text{B-9}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} \quad \text{B-10}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2p} e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1.3 \dots (2p-1)}{2^p} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^{2p+1}}} \quad \text{B-11}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2p+1} e^{-\lambda x^2} dx = 0 \quad \text{B-12}$$

Nous avons aussi utilisé l'intégrale élémentaire :

$$\int_{x_0}^{+\infty} x e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \int_{x_0^2}^{+\infty} e^{-\lambda y} dy = \frac{1}{2\lambda} e^{-\lambda x_0^2} \quad \text{B-13}$$

### NOTE C

#### *Vibrations d'une membrane circulaire.*

Soit une membrane circulaire de rayon  $\rho$  fixée sur ses bords. Pour intégrer l'équation II-26

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} A = 0$$

donnant l'amplitude  $A(x, y)$  des ondes stationnaires, passons en coordonnées polaires  $r$  et  $\varphi$ . La formule A-4 donne :

$$\frac{\partial^2 A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial A}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 A}{\partial \varphi^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} A = 0 \quad \text{C-1}$$

Posons :  $A = R(r) \cdot \Phi(\varphi)$  C-2

En divisant l'équation C-1 par  $\frac{A}{r^2}$ , elle s'écrit :

$$\frac{r^2}{R} \left( \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} \right) + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} r^2 = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \quad \text{C-3}$$

Les variables se séparent et les deux membres de l'équation C-3 ne peuvent être égaux entre eux que s'ils sont égaux à une constante  $n^2$ . On obtient donc les 2 équations :

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + n^2 \Phi = 0 \quad \text{C-4}$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \left( \frac{4\pi^2}{\lambda^2} - \frac{n^2}{r^2} \right) R = 0 \quad \text{C-5}$$

L'équation C-4 donne, en choisissant convenablement l'origine des angles  $\varphi$  :

$$\Phi = \cos (\pm n\varphi) \quad \text{C-6}$$

solution qui n'est acceptable que si  $n$  est entier, car  $\Phi$  doit admettre la période  $2\pi$ .

Si on pose :

$$z = 2\pi \frac{r}{\lambda} \quad \text{C-7}$$

l'équation C-5 donne l'équation de Bessel (1) :

$$\frac{d^2R}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{dR}{dz} + \left( 1 - \frac{n^2}{z^2} \right) R = 0 \quad \text{C-8}$$

La solution, qui doit rester finie pour  $z = 0$ , est la fonction de Bessel d'ordre  $n$  :

$$J_n(z) = \left( \frac{z}{2} \right)^n \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \frac{\left( \frac{z}{2} \right)^{2p}}{p! (n+p)!} \quad \text{C-9}$$

$$\text{Donc : } R(r) = J_n \left( 2\pi \frac{r}{\lambda} \right) \quad \text{C-10}$$

Pour qu'elle soit acceptable, il faut qu'elle soit nulle sur le contour de la membrane, c'est-à-dire pour  $r = \rho$ .  $J_n(z)$  possède une infinité de zéros numérotés comme la suite des nombres entiers :  $z_{n,0}, z_{n,1}, \dots, z_{n,m}, \dots$  ; quand  $m \rightarrow \infty$ ,  $z_{n,m} \rightarrow (2n+3) \frac{\pi}{4} + m\pi$ . Donc,  $n$  et  $m$  étant deux entiers

positifs ou nuls, et  $z_{n,m}$  désignant la  $(m+1)^{\text{ième}}$  racine de la fonction de Bessel d'ordre  $n$ , les longueurs d'onde des vibrations propres d'une membrane circulaire de rayon  $\rho$  sont données par :

$$\lambda = \frac{2\pi}{z_{n,m}} \rho \quad \text{C-11}$$

et l'amplitude vaut à une constante multiplicative près :

$$A = \cos (\pm n\varphi) J_n \left( z_{n,m} \frac{r}{\rho} \right) \quad \text{C-12}$$

---

(1) Voir : Georges GONDET, *Les Fonctions de Bessel et leurs applications en Physique*, Masson, 1913.

La figure 61, représentent les lignes nodales pour quelques valeurs de  $n$  et de  $m$  : ce sont des cercles et des diamètres.

Considérons en particulier le cas où  $n=0$  :  $\Phi=1$  et la déformation de la membrane est de révolution ; si on introduit la vitesse de propagation  $u$ ,

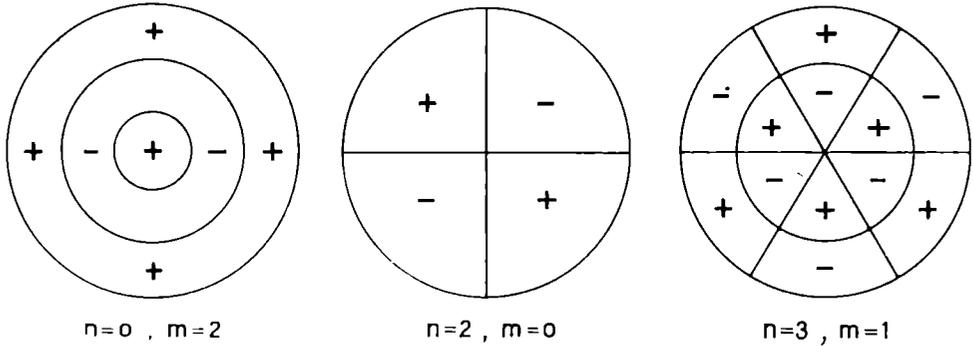


FIG. 61.

la formule C-11 permet d'obtenir les fréquences du son fondamental et des partiels :

$$N_0 = 0,383 \frac{u}{\rho}, \quad N_1 = 0,879 \frac{u}{\rho}, \quad N_2 = 1,376 \frac{u}{\rho};$$

les fréquences des partiels d'ordres plus élevés valent pratiquement :

$$N_m \sim 0,375 + \frac{m^2}{2} \frac{u}{\rho}.$$

## NOTE D

### *Séries de Fourier ou trigonométriques*

Si  $f(x)$  est une fonction intégrable de période  $2\pi$ , on peut écrire,  $m$  étant entier positif :

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} a_m \cos mx + b_m \sin mx \quad \text{D-1}$$

Pour calculer les coefficients, multiplions par  $\cos nx$  ou  $\sin nx$  et intégrons de 0 à  $2\pi$ . Remarquons que

$$\int_0^{2\pi} \cos mx \cos nx \, dx = \begin{cases} 0 & \text{si } m \neq n \\ \pi & \text{si } m = n \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} \cos mx \sin nx \, dx = 0$$

$$\int_0^{2\pi} \sin mx \sin nx \, dx = \begin{cases} 0 & \text{si } m \neq n \\ \pi & \text{si } m = n \end{cases}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} f(x) \cos nx \, dx &= \frac{a_0}{2} \int_0^{2\pi} \cos nx \, dx + \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} a_m \int_0^{2\pi} \cos mx \cos nx \, dx + \sum_{m=1}^{\infty} b_m \int_0^{2\pi} \sin mx \cos nx \, dx \\ &= \pi a_n \end{aligned}$$

On en déduit :

$$a_m = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \cos mx \, dx \quad \text{D-2}$$

formule valable même pour  $m = 0$ , puisque :

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \, dx \quad \text{D-3}$$

Un calcul analogue donne :

$$b_m = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \sin mx \, dx \quad \text{D-4}$$

On montre que les coefficients  $a_m$  et  $b_m$  tendent vers zéro quand  $m$  croît indéfiniment. D'ailleurs, par suite de la périodicité de  $f(x)$ , on peut prendre d'autres limites d'intégration ; il suffit qu'elles diffèrent de  $2\pi$ . En considérant les limites  $-\pi$  et  $+\pi$ , on voit que :

si  $f(x)$  est paire, c'est-à-dire si  $f(-x) = f(x)$ ,  $b_m = 0$  : le développement ne comporte que des termes en cosinus ;

si  $f(x)$  est impaire, c'est-à-dire si  $f(-x) = -f(x)$ ,  $a_m = 0$ , le développement ne contient que des termes en sinus.

Il est possible de développer en série de Fourier une fonction non périodique  $F(x)$  définie et intégrable dans un intervalle d'amplitude  $a$ , c'est-à-dire de trouver une série qui dans l'intervalle considéré équivaut à  $F(x)$ . Pour cela, il suffit de considérer la fonction  $f(x)$  de période  $a$ ,  $f(x+a) = f(x)$ , qui dans l'intervalle choisi est identique à  $F(x)$ . Ainsi, dans l'intervalle  $(0, a)$ ,  $F(x)$  équivaut à :

$$F(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} a_m \cos 2\pi m \frac{x}{a} + b_m \sin 2\pi m \frac{x}{a} \quad \text{D-5}$$

$$\text{avec} \quad a_m = \frac{2}{a} \int_0^a F(x) \cos 2\pi m \frac{x}{a} dx \quad \text{D-6}$$

$$b_m = \frac{2}{a} \int_0^a F(x) \sin 2\pi m \frac{x}{a} dx \quad \text{D-7}$$

Ce développement est valable pour les limites 0 et  $a$ , si  $F(a) = F(0)$  c'est-à-dire si  $f(x)$  ne présente pas de discontinuités pour  $x = 0$  et  $x = a$ .

On peut obtenir dans le même intervalle  $(0, a)$  deux autres développements de  $F(x)$  ne contenant, l'un que des termes en cosinus et l'autre que des termes en sinus, en considérant les fonctions  $\varphi(x)$  et  $\varphi_1(x)$  de période  $2a$ , l'une paire  $\varphi(-x) = \varphi(x)$ , l'autre impaire  $\varphi_1(-x) = -\varphi_1(x)$  et identiques à  $F(x)$  entre 0 et  $a$  :  $\varphi(x) = \varphi_1(x) = F(x)$ , si  $0 < x < a$ . On a donc :

$$F(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} a_m \cos m \frac{\pi x}{a} \quad \text{D-8}$$

$$\text{avec} \quad a_m = \frac{2}{a} \int_0^a F(x) \cos m \frac{\pi x}{a} dx \quad \text{D-9}$$

développement valable pour les limites 0 et  $a$  ; mais on a aussi le développement :

$$F(x) = \sum_{m=1}^{\infty} b_m \sin m \frac{\pi x}{a} \quad \text{D-10}$$

$$\text{avec} \quad b_m = \frac{2}{a} \int_0^a F(x) \sin m \frac{\pi x}{a} dx \quad \text{D-11}$$

qui n'est valable pour la limite  $x = 0$  que si  $F(0) = 0$ , et pour  $x = a$  que si  $F(a) = 0$ . Les coefficients  $a_m$  et  $b_m$  tendent vers zéro quand  $m$  croît indéfiniment. Ainsi, si la fonction est constante dans l'intervalle  $(0, a)$  :  $F(x) = A$ , le seul développement intéressant est obtenu en considérant la fonction impaire de période  $2a$  :

$$\begin{aligned} \varphi_1(x) &= A && \text{pour } 2ka < x < (2k + 1)a \\ \varphi_1(x) &= -A && \text{pour } (2k + 1)a < x < 2(k + 1)a \end{aligned}$$

$k$  étant un entier  $\leq 0$ . On a alors :

$$b_m = \frac{2}{a} A \int_0^a \sin m \frac{\pi x}{a} dx = \frac{2A}{m\pi} (1 - \cos m\pi)$$

$$\text{ou} \quad b_{2p} = 0 \quad \text{et} \quad b_{2p+1} = \frac{4A}{(2p+1)\pi}$$

Donc :

$$A = \frac{4A}{\pi} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{2p+1} \sin (2p+1) \frac{\pi x}{a} \quad \text{D-12}$$

développement valable pour  $0 < x < a$ , limites exclues.

Si  $F(x)$  est une fonction paire, définie et intégrable dans l'intervalle  $-a < x < +a$ , elle peut être développée de deux façons différentes :

$$F(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} a_m \cos m \frac{\pi x}{a} \quad \text{D-13}$$

avec

$$a_m = \frac{1}{a} \int_{-a}^{+a} F(x) \cos m \frac{\pi x}{a} dx = \frac{2}{a} \int_0^a F(x) \cos m \frac{\pi x}{a} dx \quad \text{D-14}$$

développement valable pour  $-a \leq x \leq a$ , limites comprises ;

$$F(x) = \sum_{m=0}^{\infty} b_m \cos (2m+1) \frac{\pi x}{2a} \quad \text{D-15}$$

avec 
$$b_m = \frac{1}{a} \int_{-a}^{+a} F(x) \cos (2m+1) \frac{\pi x}{2a} dx \quad \text{D-16}$$

développement valable entre  $-a < x < a$ , limites exclues. En particulier, les fonctions  $\frac{x^2}{4}$  et  $\frac{x^4}{8}$  ont dans l'intervalle  $(-\pi, +\pi)$  les développements valables pour les limites :

$$\frac{x^2}{4} = \frac{\pi^2}{12} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \cos mx \quad \text{D-17}$$

$$\frac{x^4}{8} = \frac{\pi^4}{40} + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \left( \frac{\pi^2}{m^2} - \frac{6}{m^4} \right) \cos mx \quad \text{D-18}$$

Le premier (D-17) donne pour  $x = \pi$

$$\frac{\pi^2}{4} = \frac{\pi^2}{12} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2}$$

d'où : 
$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} = 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{9} + \dots = \frac{\pi^2}{6} \quad \text{D-19}$$

Pour  $x = 0$ , ce développement donne :

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{m^2} = 1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{9} - \frac{1}{16} + \dots = \frac{\pi^2}{12} \quad \text{D-20}$$

Le second développement D-18 donne pour  $x = \pi$  :

$$\frac{\pi^4}{8} = \frac{\pi^4}{40} + \pi^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} - 6 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^4}$$

d'où :

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^4} = 1 + \frac{1}{16} + \frac{1}{81} + \dots = \frac{\pi^4}{90} \quad \text{D-21}$$

Au lieu d'utiliser les fonctions trigonométriques, on peut employer les puissances imaginaires de  $e$  ; une fonction  $f(x)$  intégrable de période  $2\pi$ , peut se développer suivant :

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{a_m}{2} (e^{imx} + e^{-imx}) + \frac{b_m}{2i} (e^{imx} - e^{-imx})$$

$$\text{ou} \quad f(x) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} c_k e^{ikx} \quad \text{D-22}$$

$k$  étant un entier positif, négatif ou nul et  $c_k$  un nombre complexe donné par :

$$c_k = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(x) e^{-ikx} dx \quad \text{D-23}$$

De même, pour une fonction  $\varphi(x)$  intégrable de période  $a$ , on a le développement :

$$\varphi(x) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} c_m e^{2\pi im \frac{x}{a}} \quad \text{D-24}$$

$$\text{avec} \quad c_m = \frac{1}{a} \int_0^a \varphi(x) e^{-2\pi im \frac{x}{a}} dx \quad \text{D-25}$$

On peut aussi bien prendre :

$$\varphi(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} d_n e^{-2\pi in \frac{x}{a}} \quad \text{D-26}$$

avec 
$$d_n = \frac{1}{a} \int_0^a \varphi(x) e^{2\pi i n \frac{x}{a}} dx \quad \text{D-27}$$

Il résulte des formules D-24 et D-25 qu'une fonction  $F(x)$  définie et intégrable dans l'intervalle  $(-a, +a)$  est, dans cet intervalle, identique au développement :

$$F(x) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} c_k e^{ik \frac{\pi x}{a}} \quad \text{D-28}$$

avec 
$$c_k = \frac{1}{2a} \int_{-a}^{+a} F(x) e^{-ik \frac{\pi x}{a}} dx \quad \text{D-29}$$

Si l'intervalle considéré croît indéfiniment les différentes valeurs possibles de  $k \frac{\pi}{a}$  deviennent extrêmement voisines ; à la limite, on peut considérer une variable  $\tau$  susceptible de prendre toutes les valeurs et remplacer le signe  $\Sigma$  par une intégrale. Une fonction  $F(x)$  définie et intégrable de  $-\infty$  à  $+\infty$  peut donc se développer suivant :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\tau) e^{2\pi i \tau x} d\tau \quad \text{D-30}$$

avec 
$$\varphi(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) e^{-2\pi i \tau x} dx \quad \text{D-31}$$

Cherchons le développement de  $F(x) = e^{-\frac{x^2}{a^2}}$  ; on a :

$$\varphi(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{a^2} - 2\pi i \tau x} dx = e^{-\pi^2 a^2 \tau^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{x}{a} + \pi i a \tau\right)^2} dx$$

La formule B-9 donne :

$$\varphi(\tau) = a \sqrt{\pi} e^{-\pi^2 a^2 \tau^2} \quad \text{D-32}$$

On a donc le développement valable de  $-\infty$  à  $+\infty$  :

$$e^{-\frac{x^2}{a^2}} = a \sqrt{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi^2 a^2 \tau^2 + 2\pi i \tau x} d\tau \quad \text{D-33}$$

On peut facilement vérifier cette égalité D-33 en intégrant par la méthode utilisée dans le calcul de  $\varphi(\tau)$ .