Les Moments de Rotation et le Magnetisme dans la Mécanique ondulatoire

par M. L. Brillouin (Journ. de Phys. VIII p.74 1927)

1. Introduction — La mécanique ondulatoire ne suffit pas à expliquer les formules expérimentales relative à l'effet Zeeman; ainsi que Schrödinger l'a déjà noté, il faudra, pour arriver à une théorie satisfaisante, introduire ~~l'équation~~ l'équivalent de l'électron tournant. Je veux préciser ici ces difficultés, et montrer que la théorie sous sa forme actuelle, se rapproche déjà autant que possible des faits observés.

Considérons le mouvement d'une particule chargée dans un champ de force central, et prenons des coordonnées sphériques r, θ, φ.

$$x = r \sin\theta \cos\varphi, \quad y = r\sin\theta \sin\varphi, \quad z = r\cos\theta \tag{1}$$

L'équation fondamentale de Schrödinger admet des solutions de la forme

$$u(n, l, m) = R_{nl}(r)\, \Theta_{lm}(\theta)\, \Phi_m(\varphi) \tag{2}$$

Schrödinger et Fues prennent pour u une expression réelle; les conditions de normalité sont alors

$$\int u(n, l, m)\, u(n', l', m')\, dx\, dy\, dz = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \tag{3}$$

la valeur 1 est obtenue pour $n = n'$, $l = l'$, $m = m'$; pour tout autre jeu de nombres, l'intégrale est nulle.

Ces conditions se traduisent par

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^2\, d\varphi = 1 \quad \text{et} \quad \int_0^{\pi} \Theta_{lm}^2 \sin\theta\, d\theta = 1 \tag{4}$$

et conduisent aux expressions(1)

$$\Phi_m = a_\varphi \begin{cases} \cos \\ \sin \end{cases} m\varphi \quad \text{avec} \quad a_\varphi = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} & \text{si } m \neq 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & \text{si } m = 0 \end{cases} \tag{5}$$

$$\Theta_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\; P_{lm}(\cos\theta) \tag{6}$$

---

(1) E. Fues, Ann der Phys, t. 81 (1926) p. 287; éq. 19 à 22. Cet auteur appelle l, n, m les trois nombres entiers de quanta; j'ai préféré reprendre les notations n, l, m, qui correspondent à l'usage ordinaire, n étant le nombre totale de quanta; l, le nombre total de quanta de rotation, et m, ~~est~~ le nombre de quanta de rotation autour de l'axe Oz.

Dans ces formules, m est un entier positif inférieur ou égal à l et P_{lm} représente un polynôme de Legendre. Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène, le nombre entier l peut prendre les valeurs $0, 1, 2, 3$ etc.; l'état normal correspond à $l=0$, donc $m=0$, ce qui signifiera un état sans moment magnetique ni moment de rotation résultant.

Il nous sera plus commode de prendre des expressions un peu différentes, en choisissant pour u une fonction imaginaire, de manière à remplacer les $\cos m\varphi$ ou $\sin m\varphi$ par une exponentielle $e^{im\varphi}$; c'est ce qu'a déjà fait Manneback[1] pour un problème différent. Les conditions de normalité et d'orthogonalité doivent alors être écrites

$$\int u(n,l,m)\,\tilde{u}(n',l',m')\,dx\,dy\,dz = \left\{ \begin{matrix} 1 \\ 0 \end{matrix} \right. \qquad (3\text{ bis})$$

ce qui donne

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m \tilde{\Phi}_m \, d\varphi = 1 \qquad (4\text{ bis})$$

$\tilde{u}$ et $\tilde{\Phi}$ représentant les imaginaires conjuguées de u et Φ.

Il s'agit là d'une modification évidente, analogue à celle que l'on emploie couramment en optique; si l'on a une amplitude imaginaire A, l'intensité est donnée par le produit $A\tilde{A}$.

On obtient alors, très simplement

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \qquad (5\text{ bis})$$

quelle que soit la valeur de m; il faut, en outre, admettre que m peut prendre des valeurs négatives ou positives

$$-l \leq m \leq l. \qquad (7)$$

avec la convention supplementaire,

$$\Theta_{l,-m} = \Theta_{l,m} \qquad (8)$$

On aura donc, pour m positif, la formule (6); pour un indice negatif $m' = -m$, ceci donne l'expression

$$\Theta_{l,m'} = \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l+m')!}{(l-m')!}}\, P_{l,-m'}(\cos\theta).$$

2. Les moments de quantité de mouvement. — En mécanique ondulatoire[2], le moment p_x correspondant à une coordonnée x, dans l'état n, l, m, s'obtient en prenant l'expression $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u(n,l,m)}{\partial x}$; et en opérant ensuite

(1) Manneback, Phys. Zts. t. 27 (1926) p. 563, et aussi Heisenberg, Zs. 39 p. 499

(2) L. de Broglie, J. Phys. 7 (1926) p. 321, L. Brillouin, J. Phys. 7 (1926) p. 353 ces articles contiennent la bibliographie antérieure à octobre 1926.

la décomposition par rapport aux fonction propres $u(n', l', m')$ les coefficients de décomposition $p_x(n, l, m; n', l' m')$ donnent les composantes de la matrice P_x:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} u(n,l,m) = \sum_{n'l'm'} p_x(n,l,m;n',l',m')\,u(n',l',m') \qquad (9)$$

En tenant compte des relations (3 bis), ceci s'écrit

$$p_x(n,l,m;n',l',m') = \frac{h}{2\pi i}\int \tilde{u}(n',l',m')\frac{\partial}{\partial x}u(n,l,m)\,dx\,dy\,dz, \qquad (9\text{ bis})$$

Je veux étudier les moments de quantité de mouvement

$$\mathfrak{M}_x = y p_z - z p_y \qquad \mathfrak{M}_y = z p_x - x p_z \qquad \mathfrak{M}_z = x p_y - y p_x \qquad (10)$$

Je suis donc conduit à former les expressions

$$\mu_x = \frac{h}{2\pi i}\left(y\frac{\partial u}{\partial z} - z\frac{\partial u}{\partial y}\right), \quad \mu_y = \frac{h}{2\pi i}\left(z\frac{\partial u}{\partial x} - x\frac{\partial u}{\partial z}\right)$$

$$\mu_z = \frac{h}{2\pi i}\left(x\frac{\partial u}{\partial y} - y\frac{\partial u}{\partial x}\right); \qquad (11)$$

le calcul est tout à fait élémentaire; il suffit de servir de formules telles que la suivante:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial s} + \frac{\partial u}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial x} \qquad (12)$$

en notant les valeurs:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi && \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r} && \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta} \\ &\frac{\partial r}{\partial y} = \sin\theta\sin\varphi && \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r} && \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta} \qquad (13) \\ &\frac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta && \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin\theta}{r} && \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \end{aligned}$$

Les résultats peuvent être présentés sous une forme simple:

$$\mu_z(n,l,m) = \frac{mh}{2\pi} u(n,l,m) \qquad (14)$$

$$\left.\begin{aligned} \mu_x(n\,l\,m) + i\mu_y(n\,l\,m) &= \frac{h}{2\pi} u(n,l,m)\, e^{i\varphi}\left[\frac{1}{\Theta}\frac{\partial\Theta}{\partial\theta} - \frac{m}{\operatorname{tg}\theta}\right] \\ \mu_x(n\,l\,m) - i\mu_y(n\,l\,m) &= -\frac{h}{2\pi} u(n\,l\,m)\, e^{-i\varphi}\left[\frac{1}{\Theta}\frac{\partial\Theta}{\partial\theta} + \frac{m}{\operatorname{tg}\theta}\right] \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Le moment de quantité de mouvement autour de l'axe Oz a donc une expression très simple; la formule (14) nous montre qu'il se compose d'un seul terme, de mêmes indices n, l, m que la fonction u considérée; la matrice $\mathfrak{M}_z$ sera diagonale, les seuls termes non nuls étant:

$$\mathfrak{M}_z(n,l,m;n,l,m) = \frac{mh}{2\pi} \qquad (14\text{ bis})$$

Pour les moments $\mathfrak{M}_x$ et $\mathfrak{M}_y$, les résultats sont un peu moins simples, au premier abord; on les transforme pourtant aisément, en utilisant les formules qui relient entre eux les polynômes de Legendre(1) de divers ordres

$$P_{l,m+1}(\cos\theta) = -\frac{d}{d\theta}P_{lm} + \frac{m}{tg\,\theta}P_{lm} \qquad m\geq 0 \qquad (16)$$

$$(l+1-m)(l+m)\,P_{l,m-1}(\cos\theta) = \frac{d}{d\theta}P_{lm} + \frac{m}{tg\,\theta}P_{lm} \qquad m>0 \qquad (17)$$

Passons des polynômes de Legendre aux fonctions propres Θ_{lm} (éq. 6), et nous obtenons, pour $m>0$,

$$+\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\;\Theta_{l,m+1} = -\frac{d}{d\theta}\Theta_{lm} + \frac{m}{tg}\Theta_{lm} \qquad m\geq 0 \qquad (16\ bis)$$

$$+\sqrt{(l-m+1)(l+m)}\;\Theta_{l,m-1} = \frac{d}{d\theta}\Theta_{lm} + \frac{m}{tg\,\theta}\Theta_{l,m} \qquad m>0 \qquad (17\ bis)$$

Lorsque l'on prend un nombre m négatif, ces deux relations s'intervertissent et fournissent des relations semblables, mais avec le signe − devant le radical.

La convention faite dans l'équation (6) assure la continuité des formules pour $m=0$.

Les équations 15 étant valables, quel que soit le signe de m, nous pouvons les transcrire sous la forme suivante:

$$(\mu_x+i\mu_y)_{n,l,m} = \pm\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\cdot u(n,l,m+1) \qquad \text{signes}\begin{cases}-\text{si } m\geq 0\\ +\text{si } m<0\end{cases} \qquad (18)$$

$$(\mu_x-i\mu_y)_{n,l,m} = \pm\sqrt{(l-m+1)(l+m)}\cdot u(n,l,m-1) \qquad \text{signes}\begin{cases}-\text{si } m>0\\ +\text{si } m\leq 0\end{cases} \qquad (19)$$

Le signe − devant le radical correspond au cas $m>0$, et le signe + est valable pour $m<0$. Dans ces deux expressions, le développement par rapport aux fonctions propres u se réduit donc à un seul terme, où figure une fonction immédiatement voisine de celle d'où l'on est parti. Il en résulte que les matrices ont tous leurs termes nuls, sauf les suivants, qui forment une ligne parallèle à la diagonale principale:

$$(\mathfrak{M}_x+i\mathfrak{M}_y)(n,l,m;\,n,l,m+1) = (\mathfrak{M}_x-i\mathfrak{M}_y)(n,l,m+1;\,n,l,m)$$
$$= \pm\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)-m(m+1)} \qquad (20)$$

car $\qquad (l+m+1)(l-m) = l(l+1)-m(m+1)$

(1) La formule (16) est classique; la formule (17) s'obtient en dérivant m fois les formules de récurrence entre polynômes d'ordre $m=0$, et combinant convenablement ces expressions.

Pour $m=l$, ces expressions s'annulent, puisque l'état $m+1$ est alors interdit par les conditions (7)(1). Le signe − correspond au cas où m est ≥ 0; le signe +, au cas où m est <0.

3. La signification des nombres l et m de quanta de rotation.— La formule 14 bis, obtenue au paragraphe précédent, est identique à celle que fournissait l'ancienne mécanique quantifiée; nous sommes donc fondés à dire que l'entier m représente le nombre de quanta de rotation autour de l'axe des z. Pour le nombre l, sa signification est moins évidente; elle nous apparaîtra si nous procédons au calcul du carré $\mathfrak{M}^2$ du moment total de quantité de mouvement. Ce calcul peut se faire directement, mais il est assez pénible(2); il est préférable de partir des expressions (14 bis) et (20), et d'opérer suivant les règles du calcul des matrices.

$$\mathfrak{M}^2 = \mathfrak{M}_x^2+\mathfrak{M}_y^2+\mathfrak{M}_z^2 = \mathfrak{M}_z^2+\frac{1}{2}\left[(\mathfrak{M}_x+i\mathfrak{M}_y)(\mathfrak{M}_x-i\mathfrak{M}_y) + (\mathfrak{M}_x-i\mathfrak{M}_y)(\mathfrak{M}_x+i\mathfrak{M}_y)\right]$$

Dans le produit $(\mathfrak{M}_x+i\mathfrak{M}_y)\cdot(\mathfrak{M}_x-i\mathfrak{M}_y)$, par exemple, nous n'obtiendrons un terme différent de zéro que si nous prenons les indices m, m+1 dans la première matrice, et m+1, m dans la seconde; nous voyons ainsi que $\mathfrak{M}^2$ est une matrice diagonale, dont les termes ont les valeurs:

$$\mathfrak{M}^2(n,l,m;\,n,l,m) = \frac{h^2}{4\pi^2}\left[m^2+\frac{1}{2}\{(l+m+1)(l-m)+(l+m)(l-m+1)\}\right]$$
$$= \frac{h^2}{4\pi^2}\,l(l+1) \qquad (21)$$

Cette formule est valable quel que soit m (entre $-l$ et $+l$); le nombre entier l caractérise donc le nombre total de quanta de rotation.

Les formules (14 bis), (20) et (21) auxquelles j'aboutis ainsi sont ident-

(1) Il résulte immédiatement, de ces équations, que l'on a:
$$(\mathfrak{M}_x+i\mathfrak{M}_y)(n,l,m;\,n,l,m+1) = -(\mathfrak{M}_x-i\mathfrak{M}_y)(n,l,-(m-1);\,n,l,-m)$$

(2) Il est indispensable de se rappeler, dans ce cas, que μ_x correspond à l'opérateur $y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}$, de sorte que μ^2 est donné par
$$(x^2+y^2)\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}+(y^2+z^2)\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+(z^2+x^2)\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}-2xy\frac{\partial^2 u}{\partial x\partial y}-2yz\frac{\partial^2 u}{\partial y\partial z}-2zx\frac{\partial^2 u}{\partial z\partial x}-2x\frac{\partial u}{\partial x}-2y\frac{\partial u}{\partial y}-2z\frac{\partial u}{\partial z}$$

*

* Il y a pour-tant un point un point essentiel à signaler : ces auteurs trouvaient que les nombres

liques à celles que Born, Heisenberg et Jordan(1) avaient calculées d'après la Theorie des matrices.* l et m pouvaient être entiers ou demi-entiers ; la mécanique ondulatoire précise que seules les valeurs entières de l et m sont admissibles.

Nous pouvons préciser les conditions de quantification dans l'espace ainsi obtenues ; formons le rapport $\mathfrak{M}_z^2 : \mathfrak{M}^2$, que l'on appelle ordinairement $\cos^2\theta$; θ est, dans l'ancienne mécanique quantifiée, l'angle de la normale au plan de l'orbite avec l'axe Oz. Nous obtenons :

$$\cancel{\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{2l+1}\,\frac{1}{l(l+1)}\sum_{-l}^{+l} m^2 = \frac{1}{3}.}$$

$$\cos^2\theta = \frac{m^2}{l(l+1)} \quad \text{au lieu de la valeur ancienne } \frac{m^2}{l^2}. \qquad (22)$$

Le nombre m ne figure pas dans l'expression du niveau d'énergie E, qui ne dépend que des nombre n et l ; admettons que les $2l+1$ valeurs de m (de $-l$ à $+l$) sont également probable à priori, et prenons la moyenne de $\cos^2\theta$

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{2l+1}\,\frac{1}{l(l+1)}\sum_{-l}^{+l} m^2 = \frac{1}{3} \qquad (23)$$

on sait l'importance de cette valeur moyenne dans la théorie du magnetisme.

Nous retrouvons la valeur classique 1/3, tandis que l'ancienne mécanique quantifiée aboutissait au résultat paradoxial $\frac{1}{3}\frac{l+1}{l}$; notre formule signifie qu'en l'absence d'action orientant le mouvement on n'a, pour le moment total, aucune direction privilégiée

$$\overline{\mathfrak{M}_x^2} = \overline{\mathfrak{M}_y^2} = \overline{\mathfrak{M}_z^2} = \frac{1}{3}\mathfrak{M}^2.$$

On a insisté, à plusieurs reprises, sur ce fait que la mécanique ondulatoire justifie l'emploi des demi-quanta, introduits empiriquement dans les formules anciennes. Il faut bien préciser en quoi consiste cette justification.

Les nombres de quanta de rotation l et m sont toujours entiers ; mais le carré du nombre total de quanta de rotation est représenté par $l(l+1)$ au lieu de l^2 ; c'est ce carré qui figure dans la valeur du niveau d'énergie, et en vertu de la relation

$$l(l+1) = \left(l+\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}$$

la modification des niveaux d'énergie est très voisine de celle que donne l'introduction de demi-quanta. Il s'agit donc seulement de demi-quanta apparents.

4. Effet d'un champ magnétique. — Louis de Broglie, Kleine et Schrödinger (2) ont donné, indépendamment les uns des autre, l'équation fondamentale de la mécanique ondulatoire, pour les cas où le champ électromagnétique ne se réduit pas à un champ électrostatique pur, mais exige l'introduction du potential vecteur A_x A_y A_z, en plus du potentiel électrique V. Voici cette équation, pour un électron de charge e, et de masse m_0 :

$$\Delta\Psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} - \frac{4\pi i e}{hc}\left[-\frac{V}{c}\frac{\partial\Psi}{\partial t} + A_x\frac{\partial\Psi}{\partial x} + A_y\frac{\partial\Psi}{\partial y} + A_z\frac{\partial\Psi}{\partial z}\right] + \frac{4\pi^2e^2}{h^2c^2}\left[V^2 - A^2 - \frac{m_0^2c^4}{e^2}\right]\Psi = 0 \qquad (24)$$

Supposons un champ magnétique constant H dirigé suivant Oz ; je dois poser :

$$A_x = -\frac{1}{2}Hy ; \qquad A_y = \frac{1}{2}Hx \qquad A_z = 0 \qquad (25)$$

Le problème étant statique, je pourrai chercher pour Ψ une expression de la forme

$$\Psi = u(x\,y\,z)\,e^{\frac{2\pi i}{h}\mathcal{E}t} \qquad (26)$$

$\mathcal{E}$ étant l'énergie relativiste, de sorte que l'équation (24) se réduit à :

$$\Delta u - \frac{2\pi i}{h}\frac{eH}{c}\left(x\frac{\partial u}{\partial y} - y\frac{\partial u}{\partial x}\right) + \frac{4\pi^2}{h^2c^2}u\left[(\mathcal{E}-eV)^2 - A^2e^2 - m_0^2c^4\right] = 0 \qquad (27)$$

Je trouverai l'équation approchée relative à la mécanique ordinaire,

---

* Tous calcul faits, on obtient

$$-\frac{4\pi^2}{h^2}\mu^2 = u\left[\frac{1}{\Theta}\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\frac{\cos\theta}{\sin\theta} + \frac{1}{\Theta}\frac{\partial^2\Theta}{\partial\theta^2} - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]$$

et d'après l'équation fondamental des polynome de Legendre, la parenthèse vaut $-l(l+1)$

(1) Zs. 35 p. 603. formules 24 et 25.

(2) Broglie : C. R. 183 (1926) p. 272 ; J. phys 7 (1926) p. 332 ; Schröd 81 p. 133. eq 36 ; Kudar 27 (Phys. Zt) p. 724 ; Klein 37 ; Fock 38, 39 p. 226. ; Iwanenko et Landau 40 ~~p. 164~~ Gordon 40 p. 117. ; De Donder 182 p. 1512. 183 p. 594 Donder et Dungen 183 p. 22.

en remplaçant E par $E + m_0c^2$ et négligeant les termes qui contiennent c^2 au dénominateur ; j'obtiens ainsi :

$$\Delta u - \frac{2\pi i}{h}\frac{eH}{c}\left(x\frac{\partial u}{\partial y} - y\frac{\partial u}{\partial x}\right) + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - eV)\,u = 0 \qquad (28)$$

La résolution de cette équation est extrêmement simple ; je prends pour u la fonction des coordonnées qui donne la solution pour le cas $H = 0$; il suffit de modifier la valeur du niveau d'énergie E ; j'ai, en effet

$$x\frac{\partial u}{\partial y} - y\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{2\pi i}{h}\mathfrak{M}_{oz}\,u = \frac{2\pi i}{h}\frac{mh}{2\pi}\,u \qquad (29)$$

d'après les calculs explicites au second paragraphe ; en portant cette valeur dans l'équation 28, je trouve

$$\Delta u + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left[E - eV + \frac{e}{2m_0c}\mathfrak{M}_{oz}H\right]u = 0 \qquad (28 \text{ bis})$$

La fonction $u(n, l, m)$ donnait, en l'absence de champ magnétique, un niveau d'énergie $E_0(n, l)$; en présence du champ H, la même fonction est encore une solution, à la condition de prendre pour le niveau d'énergie la valeur :

$$E_H(n, l, m) = E_0(n, l) - \frac{e}{2m_0c}\mathfrak{M}_{oz}H = E_0(n, l) - \frac{eH}{2m_0c}\frac{mh}{2\pi} \qquad (30)$$

Je retrouve ainsi un résultat identique à celui de l'électromagnétisme classique. Au moment de quantité de mouvement $\mathfrak{M}_{oz}$ correspond un moment magnétique

$$M_{oz} = \frac{e}{2m_0c}\mathfrak{M}_{oz} \qquad (30 \text{ bis})$$

En présence d'un champ magnétique, nous voyons que l'énergie est diminuée de M_zH, la quantification dans l'espace restant inchangée.

Au point de vue optique, la formule (30) nous donne un effet Zeeman normal, en vertu des règles de sélection sur m (Schrödinger). Pour retrouver les multiplets et les effets Zeeman anormaux, il faudra de toute nécessité introduire la rotation de l'électron sur lui-même, ainsi que l'on montré les travaux récents ; mais cette rotation de l'électron n'a pu, jusqu'à présent, être formulée correctement dans le langage de la mécanique ondulatoire.

5. Paramagnétisme. — En l'absence de champ magnétique, tous les états où n, l sont fixes, et m variable (de $-l$ à $+l$) sont également probables ; il n'en est plus de même lorsque le champ H est établi ; la probabilité de l'état m, à une température T, est proportionnelle à : $e^{\beta m}$ avec

$$\beta = \frac{e}{2m_0c}\frac{h}{2\pi}\frac{H}{kT} = \mu_B\frac{H}{RT} \qquad (31)$$

μ_B représentant le magnéton de Bohr ; j'ai changé de signe devant e, pour tenir compte de ce que la charge de l'électron est négative.

La composante suivant Oz du moment magnétique moyen, pour toutes les valeurs de m, prend la valeur :

$$\sigma = \mu_B\frac{\sum_{-l}^{+l} m\,e^{\beta m}}{\sum_{-l}^{+l} e^{\beta m}} = \mu_B\frac{\frac{\partial}{\partial\beta}\sum e^{\beta m}}{\sum e^{\beta m}} \qquad (32)$$

Or, nous avons

$$\sum_{-l}^{+l} e^{\beta m} = e^{l\beta}\left[1 + e^{-\beta} + \cdots + e^{-2l\beta}\right] = e^{l\beta}\left(1 - e^{-(2l+1)\beta}\right)\sum_0^\infty e^{-m\beta} = \frac{e^{l\beta} - e^{-(l+1)\beta}}{1 - e^{-\beta}}$$

Nous en tirons ;

$$\sigma = \mu_\beta\left[\frac{l e^{l\beta} + (l+1)e^{-(l+1)\beta}}{e^{l\beta} - e^{-(l+1)\beta}} - \frac{1}{e^\beta - 1}\right] \qquad (32 \text{ bis})$$

Cette formule nous donne une saturation $l\mu_B$ aux champs très forts (β grand) et une tangente à l'origine (1)

$$\sigma = \mu_B\beta\frac{l(l+1)}{3} = \mu_B\frac{H}{3RT}l(l+1) = \sigma^2_{max}\frac{H}{3RT}\frac{l+1}{l} \qquad (33)$$

Par rapport à la formule classique de Langevin, la tangente à l'origine est relevée dans le rapport $(l+1)/l$: la seule vérification expérimentale complète, relative au sulfate de gadolinium, s'accorde aussi bien avec la formule ci-dessus qu'avec la formule classique, si l'on prend l de l'ordre de 7, ainsi qu'il semble admis.

A la limite, pour les grands nombres de quanta l, on retrouve la formule de Langevin, si l'on admet que β est assez petit (température assez élevée) pour que l'on puisse confondre $e^\beta - 1$ avec β. La formule 32 bis se réduit alors à :

$$\sigma = l\mu_B\left[\frac{\mathrm{ch}\,l\beta}{\mathrm{sh}\,l\beta} - \frac{1}{l\beta}\right] = \sigma_{max}\left[\mathrm{cotg\,hyp.}\,l\beta - \frac{1}{l\beta}\right] \qquad (34)$$

J'avais noté (formule 22) la différance entre les valeurs de $\overline{\cos^2\theta}$ dans l'ancienne mécanique quantifiée et la mécanique ondulatoire. Il n'est donc pas

(1) Cette valeur s'obtient le plus aisément en partant de l'équation (32) ; on dévelloppe les exponontielles en série et obtient $\beta(2l+1)^{-1}\sum_{-l}^{+l} m^2 = \frac{\beta}{3}l(l+1)$; si l'on part de (32) bis ; il faut pousser les développements jusqu'en β^3.

sans intérêt de remarquer que nous retrouvons, au point de vue des propriétés magnétique, des résultats identique à ceux de l'ancienne théorie.

En résumé, nous voyons que la mécanique ondulatoire redonne, pour les moments de rotation, les formules de la mécanique des matrices, mais avec cette précision supplémentaire que les nombres l et m sont nécessairement entiers, et jamais demi-entiers. Pour l'effet Zeeman, on l'obtient ainsi normal. Les effets Zeeman anormaux et les nombres de quanta demi-entiers sont dus à la rotation de l'électron, comme le montrent les calculs de Heisenberg et Jordan en mécanique des matrices(1). L'introduction de cette donnée supplémentaire dans la mécanique ondulatoire serait donc extrêmement intéressante.

Manuscrit reçu le 17 décembre 1926.

Note annexe (25 janvier 1927). — Depuis la rédaction de cet article, un travail de Gordon(2) est venu apporter quelques retouches aux équations fondamentales; je veux en faire l'application au problème du magnétisme, et montrer que les nouvelles définitions ne changent rien aux résultats que j'ai précédement établis, mais permettent, en outre, de retrouver correctement la rotation de Larmor.

Gordon admet franchement que, dans l'atome, l'électron perd toute personnalité et se répand dans l'espace qui entoure le noyau; en un endroit où la fonction d'onde est $\Psi(x,y,z,t)$, nous pourrons définir un vecteur donnant la densité de flux matériel.

$$S_\alpha(n,n') = \frac{h}{4\pi i}\left[\tilde{\Psi}_{n'} \frac{\partial \Psi_n}{\partial x^\alpha} - \Psi_n \frac{\partial \tilde{\Psi}_{n'}}{\partial x^\alpha}\right] - \frac{e}{c}\varphi_\alpha \Psi_n \tilde{\Psi}_{n'} \qquad (35)$$

Dans cette formule, φ_α est le potentiel vecteur à 4 dimensions ($A_x\ A_y\ A_z$ et V); Ψ_n est une fonction propre correspondant à une série n des indices; $\tilde{\Psi}_{n'}$ représente l'imaginaire conjuguée, pour une autre séries n' des indices. Chacune des composante S_α est une matrice dépendant des deux séries n et n'. La quatrième composante représente la densité de matière ρ multipliée par c; nous allons vérifier, tout d'abord, que l'intégrale de S_4 nous redonne la masse matérielle m_0, augmentée de $1/c^2$ fois l'énergie cinétique du mouvement. En effet:

$$S_4(n,n') = c\rho(n,n') = \frac{\mathcal{E}_n + \mathcal{E}_{n'}}{2c}\Psi_n\tilde{\Psi}_{n'} - \frac{e}{c}V\Psi_n\tilde{\Psi}_{n'} \qquad (36)$$

car on a:

$$\Psi_n = u_n e^{\frac{2\pi i}{h}\mathcal{E}_n t} \qquad \tilde{\Psi}_{n'} = \tilde{u}_{n'} e^{-\frac{2\pi i}{h}\mathcal{E}_{n'} t} \qquad \text{et} \quad x_4 = ct.$$

Pour $n = n'$, nous obtenons:

$$m = \int \rho(n,n)\,dx\,dy\,dz = \frac{\mathcal{E}_n}{c^2}\int \Psi_n\tilde{\Psi}_n\,dx\,dy\,dz - \frac{e}{c^2}\int V\Psi_n\tilde{\Psi}_n\,dx\,dy\,dz \qquad (36\ bis)$$

Tenons compte de la relation entre l'énergie relativiste $\mathcal{E}$ et l'énergie courante E:

$$\mathcal{E}_n = m_0c^2 + E_n$$

et nous trouvons, en utilisant la relation (8 bis):

$$m = \int \rho(n,n)\,dx\,dy\,dz = m_0 + \frac{E_n}{c^2} - \frac{e}{c^2}\int V\Psi_n\tilde{\Psi}_n\,dx\,dy\,dz \qquad (37)$$

Cette intégrale est bien égale à la masse au repos m_0, augmentée de $1/c^2$ fois l'énergie cinetique, si nous convenons de ~~ro~~ définir celle-ci comme égale à l'énergie totale E_n diminuée de l'intégra~~tion~~le en V, représentant l'énergie potentielle.

Si nous négligeons, dans (36) ou (37), les termes où c^2 figure au dénominateur, nous voyons que la densité matérielle se réduit à:

$$\rho = m_0\Psi_n\tilde{\Psi}_{n'} \qquad (38)$$

de sorte que nous pouvons prendre $\Psi_n\tilde{\Psi}_{n'}$ comme représentant la probabilité pour que l'électron se trouve en un endroit de coordonnées x, y, z; cette remarque justifie le sens donné à la dernière intégrale de (37).

Il faut noter qu'à côté des termes diagonaux (37), nous trouverons des termes très petits, mais non nuls

$$\int \rho(n\,n')\,dx\,dy\,dz = -\frac{e}{c}\int V\Psi_n\tilde{\Psi}_{n'}\,dx\,dy\,dz. \qquad (39)$$

Revenons aux équations (35) et problème du magnétisme. Les fonctions Ψ ne diffèrent de zéro que dans un petit volume entourant le noyau et dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur le la

(1) Zts. 37 p. 263.

(2) W. Gordon: 40 p. 117-133.
Gordon emploie les imaginaires ($x_4 = ict$ et $\varphi_4 = iV$), ce qui prête à confusion avec les Ψ et $\tilde{\Psi}$ imaginaires, et peut, en outre, conduire à des erreurs dans le passage des composantes covariantes aux contrevariantes. Je préfère utiliser ces grandeurs réelles, quitte à introduire x les g_{ik} là où ce serait utile. Dans la formule (35), ci dessus, Gordon omet le facteur numérique $\frac{h}{4\pi}$.

trajectoire classique. La fonction Ψ satisfait à l'équation fondamentale (24), et l'on vérifie alors que les composantes s_α ont une divergence nulle, ainsi qu'il est nécessaire logiquement ;

$$\sum \frac{\partial s^\alpha}{\partial x^\alpha} = 0 \qquad \alpha = 1, 2, 3, 4 \qquad (40)$$

A un flux matériel s_α correspond une densité de courant $\frac{e}{m_0} s_\alpha$.
Adoptons la formule (35) et intégrons pour tout l'espace, nous obtiendrons la quantité de mouvement résultante ; lorsque l'atome n'est soumis à aucun champ magnétique les composantes $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ sont nulles, et l'on a :

$$S'_k(n,l,m;n',l',m') = \frac{h}{4\pi i}\int\left[\bar u(n'l'm')\frac{\partial u(n l m)}{\partial x^k} - u(n l m)\frac{\partial \bar u(n'l'm')}{\partial x^k}\right] \times dx\,dy\,dz. \qquad (41)$$

Cette expression vient remplacer celle que j'avais admise (k=1,2,3 éq. 9 bis) :

$$S_k(n,l,m;n',l',m') = \frac{h}{2\pi i}\int \bar u(n',l',m')\frac{\partial u(n,l,m)}{\partial x^k}\,dx\,dy\,dz \qquad (42)$$

entre ces deux expressions, nous avons la relation évidente :

$$S'_k(n,l,m;n',l',m') = \frac{1}{2}\left[S_k(n,l,m;n',l',m') + \bar S_k(n',l',m';n,l,m)\right], \qquad (43)$$

car, dans le second terme de l'intégrale (41), i est remplacé par −i, à la fois en facteur et dans les fonctions u ; on a, en outre, interverti les deux séries d'indices.
Au lieu de calculer la quantité de mouvement résultante S_k, je puis former les combinaisons qui donnent les moments de quantité de mouvement. Soit F(n,l,m, n',l',m') l'une de ces grandeurs, calculée dans mes hypothèses, et F' la même grandeur, d'après Gordon ; j'aurai toujours :

$$F'(n,l,m;n',l',m') = \frac{1}{2}\left[F(n,l,m;n',l',m') + \bar F(n',l',m';n,l,m)\right] \qquad (44)$$

Or j'ai calculé les expressions F, et je puis facilement constater que les F' leur sont identiques.
Pour le moments de quantité de mouvement suivant Oz (formule 14), ce résultat est évident, car les seuls termes non ~~plus~~ nuls sont diagonaux (n=n'; l=l'; m=m') et réels. Voyons maintenant les combinaisons $\mathfrak{M}_x \pm i\mathfrak{M}_y$ (éq. 20) ; nous devons former :

$$(\mathfrak{M}'_x+i\mathfrak{M}'_y)(n,l,m;n,l,m+1) = \frac{1}{2}\left[(\mathfrak{M}_x+i\mathfrak{M}_y)(n,l,m;n,l,m+1) + (\mathfrak{M}_x-i\mathfrak{M}_y)(n,l,m+1;n,l,m)\right]$$

l'égalité des deux termes du second membre nous montre aussitôt que ceci n'introduit aucune modification.
Ces résultats s'appliquent au cas où le champ magnétique est nul ; je veux maintenant calculer le moment de quantité de mouvement $\mathfrak{M}_z$ en présence d'un champ magnétique ; j'ai montré, au §6, que les fonctions propres Ψ (ou u) étaient les mêmes qu'en l'absence de champ. Je formerai la combinaison :

$$\mathfrak{M}_z(n,l,m;n',l',m') = \int (x s_y - y s_x)\,dx\,dy\,dz \qquad (45)$$

en prenant pour les s les expressions de Gordon (35). J'obtiendrai tout d'abord, par les deux premiers termes des s, le même résultat qu'en l'absence de champ ; mais les termes en φ_α viendront modifier ce résultat. Ils s'écrivent, si l'on tient compte des valeurs (25) :

$$-\frac{e}{c}\int(x\varphi_y - y\varphi_x)\Psi_n\bar\Psi_{n'}\,dx\,dy\,dz = -\frac{eH}{2c}\int(x^2+y^2)\Psi_n\bar\Psi_{n'}\,dx\,dy\,dz.$$

Nous trouvons donc, finalement

$$\mathfrak{M}_z(n,l,m;n',l',m') = \begin{cases} \frac{mh}{2\pi} - \frac{eH}{2c}\int(x^2+y^2)\Psi_n\bar\Psi_{n'}\,dx\,dy\,dz & n=n';\ l=l';\ m=m' \\ -\frac{eH}{2c}\int(x^2+y^2)\Psi_n\bar\Psi_{n'}\,dx\,dy\,dz & \text{dans les autres cas} \end{cases} \qquad (46)$$

$\cancel{\mathfrak{M}_z(n,l,m;n',l',m') = \{}$

Quel sens devons-nous attribuer à ces formules ? Le produit $\Psi\bar\Psi$ est en relation directe, nous venons de le voir (formule 38), avec la densité de matière en chaque point ; si nous introduisons celle-ci dans nos intégrales, elles s'écrivent :

$$-\frac{eH}{2c}\int(x^2+y^2)\Psi_n\bar\Psi_{n'}\,dx\,dy\,dz = -\frac{eH}{2m_0c}\int(x^2+y^2)\rho(n,n')\,dx\,dy\,dz \qquad (47)$$

La correction ainsi apportée au moment de quantité de mouvement $\mathfrak{M}_z$ correspond donc à l'effet d'une rotation de Larmor, dans le langage de la mécanique ondulatoire.
Ces résultats complètent ceux trouvés par Epstein [1], suivant

(1) P. Epstein, Proc. nat. acad. Sc. 12 (1926) p. 629.

une méthode très différente ; Epstein montre qu'en passant d'un système d'axes fixes à un système d'axes en présence du champ H, à la forme ordinaire sans champ.