

ANNALES DE L'I. H. P.

W. HEITLER

Le principe du bilan détaillé

Annales de l'I. H. P., tome 15, n° 2 (1956), p. 67-80

http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1956__15_2_67_0

© Gauthier-Villars, 1956, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'I. H. P. » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

Le principe du bilan détaillé

par

W. HEITLER.

1. Introduction. — Le principe du bilan détaillé est souvent employé pour démontrer la deuxième loi de la Thermodynamique. Il est aussi très utile dans la physique des particules élémentaires. Il s'agit de comparer les probabilités de deux processus inverses $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow A$, ou A caractérise complètement un état quantique à deux particules (particules élémentaires ou molécules); par exemple A décrit la quantité de mouvement des deux particules \vec{p}_1 et \vec{p}_2 , les directions des spins et des moments cinétiques de chaque particule, etc. B est un autre état caractérisé de la même manière. Le principe du bilan détaillé est valable si les probabilités pour les transitions $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow A$ sont égales :

$$(1) \quad w_{BA} = w_{AB}.$$

En Mécanique quantique, ce principe est valable s'il est fait usage de ce qu'on appelle l'approximation de Born. Cette approximation est très bonne dans beaucoup de cas et c'est la raison pour laquelle on emploie si largement notre principe en Thermodynamique.

Hamilton et Peng [1] ont été les premiers à montrer que le principe du bilan détaillé n'est pas toujours valable en Mécanique quantique ⁽¹⁾. Dans un travail ardu concernant le processus mésique $h\nu + P \rightarrow N + \pi^+$, ils ont montré que le principe est violé à cause des effets de freinage. Cette violation ne concerne que le spin du nucléon, mais non les quantités de mouvement des particules. Cependant, si l'on prend la moyenne

⁽¹⁾ Boltzmann avait déjà montré que ce principe n'était pas valable en Mécanique classique dans le cas d'une collision de deux molécules dissymétriques.

sur les différentes directions du spin, un certain bilan, qui n'est plus entièrement détaillé, est rétabli. Le fait que le principe du bilan détaillé n'est pas toujours exactement valable, nous oblige à reconsidérer le problème de l'équilibre statique. Il importe de savoir dans quel cas il est possible de déduire la probabilité d'un processus $B \rightarrow A$, si la probabilité ω_{BA} du processus inverse $A \rightarrow B$ est connue.

Envisageons tout d'abord un modèle très élémentaire, à partir duquel on puisse entrevoir tous les théorèmes que nous démontrerons par la suite. (Je crois qu'un exemple semblable a été déjà considéré par Ehrenfest.) Il s'agit d'un modèle à deux dimensions. Nous supposons que des particules, qui ne peuvent se déplacer que dans un plan, ne possèdent que quatre directions différentes de quantités de mouvement, à savoir les directions $+x$, $-x$, $+y$, $-y$. Toutes les quantités de mouvement sont supposées de même grandeur. En outre, nous supposons qu'un certain nombre d'obstacles fixes, parfaitement élastiques, ayant tous la forme d'un triangle rectangle isocèle, sont répartis dans le plan en conservant tous une même orientation :

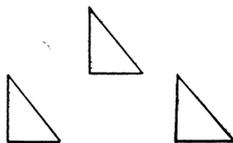


Fig. A.

Les collisions élastiques produisent les transitions suivantes ,

$$+x \rightarrow -x, \quad +y \rightarrow +x, \quad +y \rightarrow -y, \quad -x \rightarrow +y.$$

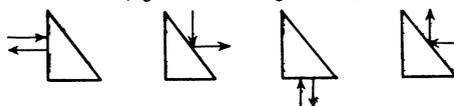


Fig. B.

Les probabilités de ces transitions sont proportionnelles aux sections efficaces correspondantes de l'obstacle, qui sont ici toutes égales. Aucune autre transition n'est possible, leur probabilité est donc zéro. Nous pouvons immédiatement constater que le principe du bilan détaillé n'est pas satisfait. Par exemple, la probabilité $\omega_{-x|x}$ est une grandeur finie (égale à une constante α), mais $\omega_{x|-x} = 0$:

(2)

$$\omega_{-x|x} \neq \omega_{x|-x}.$$

Néanmoins, il est facile de voir qu'un équilibre statistique est réalisable. Supposons que nous n'ayons tout d'abord que des particules $+x$. Par suite des collisions, nous aurons, au cours du temps, des particules $-x$, puis des particules $+y$, et enfin $-y$. Si les nombres de particules de chaque impulsion sont à un instant donné égaux (équilibre statistique), l'équilibre sera maintenu, parce que, par exemple dans le cas des particules $+x$, une diminution du nombre de ces particules, qui correspond aux collisions $x \rightarrow -x$, est exactement compensée par l'augmentation du nombre des particules effectuant les collisions $-y \rightarrow +x$. Plus généralement, si l'on a un équilibre où les nombres des particules dans chaque état A, B, sont égaux, il est évident qu'il suffit, pour maintenir cet équilibre, que la somme des probabilités des transitions d'un état déterminé A à tous les autres états B, soit égale à la somme des probabilités des transitions de tous les états B à l'état A :

$$(3) \quad \sum_B \omega_{BA} = \sum_B \omega_{AB} \quad (\text{pour chaque A}).$$

Dans notre exemple ci-dessus, un seul terme de chaque somme est différent de zéro ($\omega_{-x|x} = \omega_{x|-y}$). Nous verrons par la suite, que les conditions (3), qui sont beaucoup moins restrictives que le bilan détaillé (1), sont généralement une condition suffisante pour l'augmentation de l'entropie et la permanence de l'équilibre statistique. Puis nous démontrerons que les conditions (3) sont toujours exactement satisfaites en Mécanique quantique et dans la théorie des champs quantifiés. Les conditions (3) ont tout d'abord été établies par Stückelberg [2].

Il est évident que dans notre exemple, la non-validité du bilan détaillé résulte de la dissymétrie des obstacles. Pour un obstacle symétrique, par exemple, de forme carrée \square , le bilan détaillé est valable. Mais nous pouvons déduire encore un autre théorème, valable aussi généralement, si nous considérons des obstacles dissymétriques orientés de différentes façons :

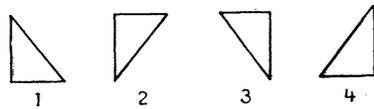


Fig. C.

Pour une certaine orientation déterminée, la condition du bilan détaillé n'est pas satisfaite. Considérons alors la *moyenne* sur les quatre

types d'obstacles des probabilités de passage entre deux états bien définis des particules, par exemple

$$\bar{w}_{-x|x} = \frac{1}{4} (w_{-x|x}^1 + w_{-x|x}^2 + w_{-x|x}^3 + w_{-x|x}^4),$$

où l'indice $k = 1, 2, \dots, 4$ désigne les différents obstacles. On a

$$\bar{w}_{-x|x} = \frac{1}{4} (w_{-x|x}^1 + w_{-x|x}^2) = \frac{1}{2} \alpha.$$

Pour le processus inverse :

$$\bar{w}_{x|x} = \frac{1}{4} \sum_k w_{x|x}^k = \frac{1}{4} (w_{x|x}^1 + w_{x|x}^2) = \frac{1}{2} \alpha,$$

nous avons donc ici

$$(4) \quad \bar{w}_{BA} = \bar{w}_{AB}.$$

C'est un *bilan semi-détaillé*. Si l'on prend certaines moyennes sur les directions des quantités non symétriques, on peut donc rétablir un certain bilan.

Dans leur travail, Hamilton et Peng ont démontré que le bilan détaillé — il s'agit en réalité d'un bilan semi-détaillé — est rétabli si l'on prend la moyenne des différentes directions du spin du nucléon. Nous verrons ci-dessous que ce bilan semi-détaillé correspond à un théorème très général.

2. Démonstration des conditions de Stückelberg en Mécanique quantique. — Nous allons démontrer maintenant que les conditions de Stückelberg sont toujours valables dans le cas de collisions entre deux particules libres. La probabilité des transitions tend ici vers zéro, si le volume dans lequel les particules sont renfermées tend vers l'infini. Le cas des transitions entre niveaux d'atome, où les raies ont une largeur finie, est beaucoup plus compliqué et le problème de la deuxième loi de la thermodynamique n'a pas encore reçu une solution définitive. La démonstration des conditions de Stückelberg découle directement de la théorie exacte des collisions. Considérons l'équation d'onde

$$i\hbar\dot{\psi} = (H_0 + H')\psi,$$

où H_0 est l'énergie des particules libres, H' leur interaction produisant

les collisions. Il n'y a collision, entre des particules libres, que si les énergies des particules avant et après le choc sont les mêmes. On peut alors transformer l'hamiltonien de telle sorte que le nouvel hamiltonien ne possède plus que des éléments de matrice sur la couche d'énergie :

$$(5) \quad \begin{cases} T^{-1}(H_0 + H')T = H'_0 + K, \\ \psi' = T^{-1}\psi, \quad i\hbar\dot{\psi}' = (H'_0 + K)\psi', \end{cases}$$

H'_0 diffère de H_0 par l'énergie propre de chaque particule. K est donné d'habitude par une série de matrices composées, développée selon la constante de couplage. K a des éléments de transitions K_{AB} sur la couche d'énergie, où A, B , sont des états propres de H'_0 , et de même énergie H'_0 . K est une matrice hermitienne, T une transformation unitaire. Il s'agit de trouver une solution de (5) telle, que le système des deux particules soit dans un état initial O si $t = -\infty$. $\psi'(+\infty)$ est alors la matrice unitaire S . Les carrés des éléments de S donnent la probabilité des transitions. On peut expliciter S en fonction de K de la manière suivante. Il est bien connu que la partie non diagonale de S , c'est-à-dire l'amplitude de la probabilité, découle de l'équation intégrale

$$U = K - i\pi K \rho U$$

ou, comme équation de matrice :

$$U_{AO} = K_{AO} - i\pi \sum_B K_{AB} \rho_B U_{BO},$$

où ρ est la densité des états d'énergie, c'est-à-dire que ρdE est le nombre des états quantiques dans l'intervalle d'énergie dE . (ρ est une quantité différentielle et contient, par exemple, l'élément d'angle solide $d\Omega$ dans la direction de la quantité de mouvement.) Avec la définition

$$\sqrt{\rho} K \sqrt{\rho} = \tilde{K}, \quad \sqrt{\rho} U \sqrt{\rho} = \tilde{U},$$

nous obtenons

$$(6) \quad \tilde{U} = \tilde{K} - i\pi \tilde{K} \tilde{U},$$

S est définie par

$$(7) \quad S = 1 - 2\pi i \tilde{U}$$

et à partir de (6) nous obtenons

$$(8) \quad \tilde{U} = \frac{\tilde{K}}{1 + i\pi \tilde{K}}$$

et

$$(9) \quad S = \frac{1 - i\pi \tilde{K}}{1 + i\pi \tilde{K}}.$$

La probabilité pour la transition $O \rightarrow A$ est donnée par

$$\rho_A \omega_{AO} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_A |U_{AO}|^2.$$

(Ici $\rho_A \omega_{AO}$ est la probabilité de transition d'un seul état O dans tous les états A contenus dans l'élément différentiel ρ_A . ω_{AO} est la moyenne des probabilités dans un seul de ces états A). Si l'on peut négliger le terme $i\pi \tilde{K}$ au dénominateur de (9) (ce terme décrit souvent les effets de freinage), nous avons $U = K$, et puisque K et \tilde{K} sont hermitiens, nous obtenons

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} |U_{AO}|^2 = |K_{AO}|^2 = |K_{OA}|^2 = |U_{OA}|^2, \\ \omega_{AO} = \omega_{OA}. \end{array} \right.$$

Le bilan détaillé est donc valable ici. C'est toujours le cas à l'approximation de Born ⁽²⁾. Mais ceci n'est pas vrai en général. Montrons maintenant que les conditions moins restrictives de Stückelberg sont généralement valables.

S est une matrice unitaire, d'où

$$SS^+ = S^+S = 1,$$

c'est-à-dire

$$\sum_A S_{0A} S_{A0}^+ = \sum_A S_{0A}^+ S_{A0},$$

ou

$$(11) \quad \sum_A |S_{0A}|^2 = \sum_A |S_{A0}|^2.$$

Si nous faisons usage de (7), (11) devient

$$\sum_{A \neq 0} |\tilde{U}_{0A}|^2 = \sum_{A \neq 0} |\tilde{U}_{A0}|^2,$$

d'où

$$\sum_{A \neq 0} |U_{0A}|^2 \rho_A = \sum_{A \neq 0} \rho_A |U_{A0}|^2$$

⁽²⁾ A l'approximation de Born on ne considère que le premier ordre dans le développement de K et les effets de freinage sont toujours négligés.

(ρ_0 est un facteur commun), nous obtenons donc

$$(12) \quad \sum_A \varpi_{\Lambda 0} = \sum_A \varpi_{0\Lambda},$$

car le terme ϖ_{00} est le même à droite et à gauche.

L'équation (12) exprime les conditions de Stükelberg.

3. La deuxième loi de la thermodynamique. — Nous avons déjà vu dans un cas très spécial, que les conditions de Stükelberg sont suffisantes pour qu'un équilibre statistique puisse s'établir. Démontrons maintenant qu'elles sont aussi suffisantes pour une augmentation de l'entropie dans le cas le plus général. Stükelberg [3], dans sa démonstration, utilise un cycle fermé de processus $O \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow \dots \rightarrow O$ (retournant à l'état initial) et démontre que l'entropie augmente toujours si les conditions (12) sont satisfaites. Il s'agit d'une généralisation des considérations bien connues dans le cas du bilan détaillé, où l'on ne considère que le cycle fermé $O \rightarrow A \rightarrow O$. Pauli a donné une seconde démonstration qui a l'avantage d'être plus directe et plus simple, et c'est ce chemin que nous allons suivre.

Considérons un gaz de particules libres enfermées dans un volume V . Appelons n, m, \dots les états quantiques possibles d'une de ces particules, n, m, \dots décrivant complètement les différents états, et soit encore N_n le nombre des particules dans l'état n . Supposons qu'il y ait des collisions entre les particules et appelons $\varpi_{n'm'|nm}$ la probabilité pour la transition $n, m \rightarrow n', m'$. La variation du nombre des particules N_n est alors donnée par

$$(13) \quad \frac{dN_n}{dt} = - \sum_{mn'm'} \varpi_{n'm'|nm} N_n N_m + \sum_{mn'm'} \varpi_{nm|n'm'} N_{n'} N_{m'}.$$

Le premier terme du membre de droite correspond à la diminution de N_n par les collisions des particules dans l'état n , avec toutes les autres particules dans m , le deuxième terme exprime l'augmentation de N_n due aux collisions des particules dans les états n', m' quand l'une des particules, après le choc, se trouve dans l'état n . Naturellement

$$\sum_n N_n = \text{const.} \quad \text{et} \quad \sum_n \frac{dN_n}{dt} = 0.$$

L'entropie est donnée par

$$(14) \quad S = -k \sum_n N_n \log N_n$$

et sa dérivée

$$(15) \quad \frac{dS}{dt} = -k \sum_n \frac{dN_n}{dt} \log N_n - k \sum_n \frac{dN_n}{dt}$$

(Le deuxième terme de droite est zéro.)

Si nous substituons (13) dans (15) nous obtenons

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_{nmn'm'} (\omega_{n'm'|nm} N_n N_m \log N_n - \omega_{nm|n'm'} N_n' N_m' \log N_n),$$

ce qu'on peut écrire

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_{nmn'm'} (\omega_{n'm'|nm} N_n N_m \log N_m - \omega_{nm|n'm'} N_n' N_m' \log N_m)$$

puisqu'on somme sur tous les n et m et que $\omega_{n'm'|nm}$ ne dépend pas de l'ordre des indices n, m :

$$\omega_{n'm'|nm} = \omega_{n'm'|mn}$$

Ajoutons ces deux équations

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2} k \sum_{nmn'm'} (\omega_{n'm'|nm} N_n N_m \log N_n N_m - \omega_{nm|n'm'} N_n' N_m' \log N_n N_m).$$

Nous voyons qu'il intervient toujours des produits $N_n N_m$.

Désignons par A les différentes paires d'états n, m . $N_n N_m \equiv N_A$,

$$(16) \quad \frac{dS}{dt} = \frac{1}{2} k \sum_{A,B} (\omega_{B|A} N_A \log N_A - \omega_{A|B} N_B \log N_A).$$

On peut permuter les indices du second terme de droite $A \rightleftharpoons B$ (on somme sur tous les A et B)

$$(17) \quad \frac{dS}{dt} = \frac{1}{2} k \sum_{A,B} \omega_{B|A} (N_A \log N_A - N_A \log N_B).$$

Supposons maintenant valables les conditions de Stückelberg :

$$(18) \quad \sum_B \omega_{B|A} = \sum_B \omega_{A|B}.$$

Il s'ensuit que

$$\sum_{A,B} \omega_{B|A} N_B \equiv \sum_{A,B} \omega_{A|B} N_A = \sum_{A,B} \omega_{B|A} N_A,$$

ainsi

$$(19) \quad \sum_{A,B} \omega_{B|A} (N_A - N_B) = 0.$$

Retranchons cette équation de $\frac{dS}{dt}$ (17). La dérivée de l'entropie s'écrit alors

$$(20) \quad \frac{dS}{dt} = \frac{1}{2} k \sum_{A,B} \omega_{B|A} (N_A \log N_A - N_A \log N_B - N_A + N_B),$$

$\omega_{B|A}$ est toujours positif, et il est facile de voir que

$$(21) \quad N_A \log N_A - N_A \log N_B - N_A + N_B \geq 0.$$

En effet, cette expression est de la forme

$$L(x, y) = x \log x - x \log y - (x - y),$$

ce qui peut s'exprimer à l'aide de l'intégrale

$$L(x, y) = \int_y^x d\xi (\log \xi - \log y).$$

Si $x > y$, ξ est toujours $> y$ et l'intégrale est positive. Si $x \leq y$, $\log \xi - \log y \leq 0$, mais l'intégrale est aussi positive, puisque la limite supérieure d'intégration est plus petite que la limite inférieure. Ainsi la fonction $L(x, y)$ est toujours positive. Le membre de droite de l'équation (20) est donc toujours positif (ou zéro), d'où

$$(22) \quad \frac{dS}{dt} \geq 0.$$

Les conditions de Stükelberg sont donc suffisantes pour assurer la validité de la deuxième loi de thermodynamique. La preuve est un peu plus compliquée que dans le cas habituel, où le principe du bilan détaillé est admis.

4. Théorèmes du bilan semi-détaillé. — Dans notre exemple (§ 1), nous avons vu qu'un bilan « semi-détaillé » peut être rétabli si l'on considère la moyenne sur toutes les orientations des obstacles non

symétriques, bien qu'un bilan détaillé ne soit pas valable. En général, un bilan détaillé ne sera pas valable si les particules considérées ne sont pas symétriques. En Mécanique quantique, cette dissymétrie correspond au moment cinétique propre ou spin des particules. Dans leur investigation, Hamilton et Peng ont montré que les probabilités des deux processus inverses $h\nu + P \rightleftharpoons N + \pi^+$ ne sont pas égales mais diffèrent par un terme qui dépend du spin du nucléon. Cependant, si l'on prend les moyennes sur le spin avant et après la collision, on trouve que les probabilités \bar{w} sont égales

$$\bar{w}_{h\nu|\pi^+} = \bar{w}_{\pi^+|h\nu}.$$

On peut s'attendre à ce que cette propriété soit générale. Nous voulons démontrer qu'un tel bilan semi-détaillé est toujours valable si l'on prend la moyenne des différentes directions du moment cinétique des particules. En outre, nous déduirons une nouvelle relation entre un processus et son inverse [éq. (39)]. Dans ce but, nous utiliserons, suivant Coester [3], l'invariance des lois de la Mécanique quantique par rapport aux inversions simultanées du temps $t \rightarrow -t$ et des coordonnées spatiales, $x \rightarrow -x$, etc. Le cas simple non relativiste est tout à fait suffisant pour démontrer les propriétés d'invariance. Considérons le cas de plusieurs particules, et l'hamiltonien correspondant, sous la forme la plus générale :

$$(23) \quad H = \sum_i \left\{ \frac{1}{m_i} (\vec{p}_i - e \vec{A}(r_i))^2 + e_i \Phi(r_i) \right\} + \sum_{i \neq k} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_k|)$$

ainsi que l'équation d'onde

$$(24) \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi.$$

(nous envisagerons ensuite le cas des particules avec spin). Lors de la transformation

$$(25) \quad t' = -t, \quad x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z,$$

$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ change de signe, $A'_x = A_x$ ne se renverse pas (A_x change de signe lors de l'inversion du temps, parce que \vec{A} est produit par le courant, et change de nouveau de signe lors de l'inversion des coordonnées spatiales). $\Phi' = \Phi$ et $V' = V$ (V ne dépend que du carré des

distances des particules). $\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\partial \Psi}{\partial t'}$ change de signe. Pour rétablir la forme (24) de l'équation d'onde, il nous faut considérer l'équation complexe conjuguée. p_x change alors de nouveau de signe. Nous obtenons une équation d'onde de la forme (24) si nous posons

$$(26) \quad \begin{cases} \Psi'(t', x', \dots) = \Psi^*(t, x, \dots), \\ i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t'} = H'(x', p'_x, \dots) \Psi'; \end{cases}$$

où

$$(26') \quad p'_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'}, \quad H'(x', p'_x, \dots) = H(x, p, \dots),$$

H' est la même fonction de x', p'_x , que H de x, p . Les solutions de cette nouvelle équation d'onde dans le système des coordonnées t', x' sont identiques aux solutions de l'équation originale dans le système t, x, \dots . Considérons alors une solution correspondant à une impulsion totale p' , et à un moment cinétique orbital, dont la projection dans la direction de l'axe z' soit m' ,

$$(27) \quad \begin{cases} M'_{opz} \Psi'_{p' m'} = m' \Psi'_{p' m'}, \\ p'_{opx} \Psi'_{p' m'} = p'_x \Psi'_{p' m'}; \end{cases}$$

où

$$(28) \quad p'_{opx} = -i\hbar \sum_i \frac{\partial}{\partial x'_i}, \quad M'_{opz} = \sum_i [\vec{r}'_i \cdot \vec{p}'_{op}].$$

Si nous remplaçons $p'_{opx} = -p_{opx}$ et $M'_{op} = +M_{op}$, $\Psi' = \Psi^*$, les équations (27) sont les complexes conjuguées de

$$\begin{aligned} M_{opz} \Psi &= -m' \Psi = m \Psi, \\ p_{opx} \Psi &= +p'_x \Psi = +p_x \Psi, \end{aligned}$$

ce qui veut dire que les solutions Ψ' (27) sont liées aux solutions Ψ par la relation

$$(29) \quad \Psi'_{+p, -m} = \Psi^*_{+p, +m}.$$

L'impulsion totale est la même, mais le moment cinétique orbital a changé de signe.

Une légère généralisation de cette relation est nécessaire si la particule possède un spin $\vec{\sigma}$. Il suffit de considérer le cas simple non relativiste

d'une seule particule. Il intervient alors un hamiltonien additionnel

$$(30) \quad H_1 = -\frac{e\hbar}{2mc} (\vec{\sigma} \cdot \vec{H}),$$

où \vec{H} est le champ magnétique. $\vec{H} = \text{rot } \vec{A}$, il s'ensuit que \vec{H} change de signe lors de l'inversion des coordonnées ($\vec{H}' = -\vec{H}$). $\vec{\sigma}$ a des éléments réels et complexes. En formant l'expression complexe conjuguée, il faut remplacer $\vec{\sigma}$ par $\vec{\sigma}^*$. On rétablit l'équation d'onde et l'hamiltonien H_1 si l'on pose

$$(31) \quad \psi'(t', x') = \tau \psi^*(t, x),$$

où τ est l'opérateur déterminé par

$$(32) \quad \vec{\sigma} \tau = -\tau \vec{\sigma}^*.$$

On obtient alors de nouveau l'équation

$$i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t'} = (H' + H'_1) \Psi',$$

où

$$H'_1 = -\frac{e\hbar}{2mc} (\vec{\sigma} \cdot \vec{H}').$$

S'il est fait usage de la représentation habituelle

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

on trouve

$$\tau = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Ceci veut dire, pour les solutions où $\sigma_z = +1, -1$,

$$(33) \quad \begin{cases} \psi'_{+1} = \tau \psi_{+1}^* = +\psi_{-1}^*, \\ \psi'_{-1} = \tau \psi_{-1}^* = -\psi_{+1}^*. \end{cases}$$

On voit donc que ψ'_m est de nouveau lié à ψ_{-m}^* (comme dans le cas du moment cinétique orbital) mais le signe de ψ peut être changé. Ce dualisme n'influence en rien ce qui suit. En général nous pouvons poser

$$(34) \quad \psi'_{p,-m} = \varepsilon_m \psi_{p,+m}^*,$$

où

$$\varepsilon_m = +1 \quad \text{ou} \quad -1.$$

Une relation de la forme (34) est valable pour tout système composé de plusieurs particules (molécules) ou pour un ensemble de tels systèmes. Considérons maintenant une collision de deux particules possédant respectivement les quantités de mouvement p_1, p_2 , et les moments cinétiques m_1, m_2 . Nous écrirons simplement p pour p_1, p_2 , et m pour m_1, m_2 . Soit $\omega_{p,m|p_0,m_0} \simeq |U|^2$ la probabilité pour le processus $p_0, m_0 \rightarrow p, m$. Par la transformation envisagée ci-dessus, le processus $p_0, m_0 \rightarrow p, m$ sera lié au processus « inverse », mais où les moments cinétiques seront inversés. Considérons d'abord la collision dans le système des coordonnées primées. U' est déterminé par l'équation

$$(35) \quad U' = K' - i\pi K' U'$$

[la fonction ρ est déjà incluse dans la définition de K' et U' , voir (6). Nous omettons le signe \sim sur K, U .] K' a les mêmes propriétés de transformation qu'un élément de matrice de la forme

$$(36) \quad K'_{p,m|p_0,m_0} \simeq \int \psi'_{pm}{}^* H' \psi'_{p_0 m_0}.$$

En réalité K' est donné par une série de matrices composées, de différents ordres, et qui ont toutes les mêmes propriétés de transformation. Cet élément de matrice est identique à un élément de matrice K dans le système non primé. A partir de $H' = H$ et $\psi'_{p,m} = \varepsilon_m \psi_{p,-m}^*$ nous trouvons

$$(37) \quad K'_{p,m|p_0,m_0} = \varepsilon_m \varepsilon_{m_0} K_{p_0,-m_0|p,-m}.$$

Définissons une amplitude U par une relation similaire

$$(37') \quad U'_{p,m|p_0,m_0} = \varepsilon_m \varepsilon_{m_0} U_{p_0,-m_0|p,-m}.$$

Nous obtenons alors à partir de (35), après division par $\varepsilon_{m_0} \varepsilon_m$,

$$U_{p_0,-m_0|p,-m} = K_{p_0,-m_0|p,-m} - i\pi \sum_{p_1 m_1} U_{p_0,-m_0|p_1,-m_1} K_{p_1,-m_1|p,-m}.$$

ou sous la forme de matrices :

$$(38) \quad U = K - i\pi UK.$$

Bien que l'ordre du deuxième membre semble inversé, (38) est identique à l'équation ordinaire pour U , car U est une fonction de K seul et peut être commuté avec K . [La solution de (38) est donc $U = \frac{K}{1 + i\pi K}$, de

même forme que la solution de (35).] Il s'ensuit que U est l'amplitude de la probabilité d'une collision dans le système des coordonnées non primées. Puis, à partir de (37'), nous voyons que les probabilités des deux processus sont égales (puisque $\varepsilon_m^2 = 1$) :

$$(39) \quad \omega_{p,m|p_0,m_0} = \omega_{p_0,-m_0|p,-m}$$

(39) est une nouvelle relation importante. Mais cette équation ne correspond pas au bilan détaillé, parce que les signes des moments cinétiques sont inversés dans le processus « inverse ». *Le bilan détaillé ne sera valable exactement que dans le cas où la probabilité ne dépend pas du moment cinétique.* En outre, si nous formons la moyenne sur les différentes valeurs de m ,

$$\bar{\omega}_{p|p_0} = \sum_{m,m_0} \omega_{p,m|p_0,m_0}$$

nous voyons que ce que nous avons appelé le bilan semi-détaillé est valable

$$\bar{\omega}_{p|p_0} = \bar{\omega}_{p_0|p}$$

C'est le théorème que nous avons cité plus haut par anticipation.

En résumé, nous voyons sur l'équation (39), que l'égalité des probabilités relatives à un processus et au processus inverse, où les *moments cinétiques sont renversés*, est satisfaite exactement. Cette loi est très utile en physique des particules élémentaires, où elle est souvent appliquée. Mais ceci ne correspond pas au bilan détaillé qui n'est valable que si les probabilités des processus ne dépendent pas du spin, ou si l'on ne considère que les moyennes sur les différentes directions du spin.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] J. HAMILTON et H. W. PENG, *Proc. Roy. Ir. Acad.*, t. 49, 1944, p. 197.
 [2] E. C. G. STÜCKELBERG, *Helv. Phys. Act.*, t. 25, 1952, p. 577.
 [3] F. COESTER, *Phys. Rev.*, t. 84, 1951, p. 1259; ces considérations sur les transformations par l'inversion du temps et des coordonnées ont été généralisées par S. WATANABE, *Rev. Mod. Phys.*, t. 27, 1955, p. 40, 179.