

# Potentiel central et atome d'hydrogène

*Ce chapitre est consacré au champ central ;  
après le traitement de quelques exemples,  
dont certains généralisent à trois dimensions  
des résultats obtenus dans  $\mathbb{R}$ ,  
l'atome d'hydrogène est décrit en détail,  
avant une discussion approfondie de la symétrie  
dynamique spécifique du champ Coulombien.*

## 19.1 Définition du champ central et exemples

Un champ de force conservatif dérive par définition d'un potentiel  $V$ , fonction qui dépend du rayon-vecteur fixant le point de l'espace où on calcule la force ; la relation est bien connue :

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V(\vec{r}) . \quad (19.1)$$

Lorsque la force  $\vec{F}$  est colinéaire à  $\vec{r}$ , elle est dite centrale ; alors, par le théorème du moment cinétique (voir (18.1)), le vecteur  $\vec{L}$  est une constante du mouvement :

$$\boxed{\text{champ central} \iff \vec{F} \propto \vec{r} \iff \vec{L} \equiv \vec{r} \times \vec{p} = \text{C}^{\text{ste}}} \quad (19.2)$$

Dans ces conditions, seule la composante du gradient  $\vec{\nabla}V$  parallèle à  $\vec{r}$ , égale à<sup>1</sup>  $\partial_r V$ , est non nulle. Il en résulte que l'énergie potentielle  $V$  ne dépend que de  $r \stackrel{\text{déf}}{=} \|\vec{r}\|$ , et se note

<sup>1</sup>On rappelle la convention d'écriture :  $\partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x}$ , etc.

plus simplement  $V(r)$ . Pour un champ central, et pour une particule de masse  $m_p$ , le Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_p} + V(r) \quad (19.3)$$

Sauf mention explicite du contraire, on se place implicitement dans l'espace à trois dimensions  $\mathbb{R}^3$ .

En réalité, le problème se présente rarement d'emblée de cette façon. Souvent, on part de deux particules ponctuelles, sans structure interne, de masses  $m_1$  et  $m_2$  en interaction par une force obéissant à la loi de l'action et de la réaction : la force exercée par la particule 1 sur la particule 2 est opposée (vectoriellement) à la force exercée par la particule 2 sur la particule 1. En l'absence de toute direction privilégiée, notamment pour deux particules constituant un système isolé, l'énergie potentielle dépend alors de la seule distance entre les deux particules ; en outre, le mouvement du centre de masse est une translation uniforme. On peut alors se ramener à un problème plus simple : une fois évacuée la translation uniforme du centre de masse, subsiste un problème à trois degrés de liberté représentant le mouvement *relatif* des deux particules dans le repère de leur centre de masse, formellement identique à celui d'une particule unique de masse  $\mu$  (masse réduite) égale à  $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  et d'énergie potentielle  $V(r)$  ; c'est ce que l'on appelle la "réduction du problème à deux corps en interaction centrale" (voir Tome I, sous-section 3.2.2).

L'exemple sans doute le plus connu est le potentiel Coulombien, d'ailleurs formellement identique au potentiel de gravitation<sup>2</sup>, pour lequel  $V(r)$  a la forme précise :

$$V(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (19.4)$$

Dans le cas d'un atome hydrogénoïde de charge nucléaire<sup>3</sup>  $Z|e|$ , l'énergie potentielle d'interaction entre le noyau et l'électron est :

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \equiv -\frac{Ze'^2}{r} \quad (e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}) \quad (19.5)$$

D'autres cas sont dignes d'intérêt : avec son énergie potentielle constante (en pratique nulle), la particule libre est un exemple de champ central, dont la trivialité n'est qu'apparente et fournit l'occasion d'une belle illustration des théorèmes de développement (on peut développer les ondes planes  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  sur les états propres à variables séparées – qui sont également propres du moment cinétique). Un autre exemple intéressant est celui du puits fini sphérique défini par :

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{si } r < a \\ 0 & \text{si } r > a \end{cases} \quad (19.6)$$

<sup>2</sup>sauf que dans ce dernier cas les scalaires qui apparaissent (les masses) sont des quantités toujours essentiellement positives.

<sup>3</sup> $e$  désigne partout la charge *négative* de l'électron :  $e \simeq -1,6 \times 10^{-19}$  C.

Ces exemples seront abordés en temps utile, après formation explicite du Hamiltonien en coordonnées sphériques – coordonnées adaptées à la symétrie du problème considéré. Bien évidemment, on rencontrera ici et là des applications concrètes de résultats énoncés dans les deux chapitres précédents, à propos de la symétrie en général et du rôle du moment cinétique – il s'agira alors exclusivement du moment cinétique orbital.

### 19.1.1 Hamiltonien du problème central dans $\mathbb{R}^3$

Une fois réduit le problème à deux corps, le Hamiltonien du champ central dans  $\mathbb{R}^3$  est :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) , \quad \vec{r} \in \mathbb{R}^3 \quad (19.7)$$

$\mu$  étant la masse réduite. Conformément à la prescription standard de la représentation- $q$ ,  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla} = -i\hbar(\partial_x, \partial_y, \partial_z)$  ; dès lors, pour obtenir l'expression de l'énergie cinétique en coordonnées sphériques, deux méthodes sont possibles :

- la première consiste à effectuer le changement de variables dans les opérateurs différentiels représentant l'énergie cinétique  $T$ , pour passer des coordonnées cartésiennes  $(x, y, z)$  aux coordonnées sphériques  $(r, \theta, \phi)$ . Un calcul facile mais laborieux donne le résultat suivant :

$$\vec{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) . \quad (19.8)$$

On reconnaît dans la partie angulaire l'expression du carré du moment cinétique obtenue au chapitre 18, éq. (18.58) ; d'où l'expression de l'énergie cinétique  $T$  :

$$T \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\vec{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} . \quad (19.9)$$

Le terme  $\vec{L}^2/(2\mu r^2)$  est appelé terme centrifuge : il apparaît dans l'équation fondamentale de la dynamique pour la variable radiale  $r$  et, reporté au second membre, ressort comme une force d'inertie complémentaire ; comme il s'agit de rotation, c'est bien un terme centrifuge.

- la deuxième méthode part des expressions classiques ; on a :

$$\vec{L}^2 = (\vec{r} \times \vec{p})^2 = r^2 p^2 \sin^2 \Theta = r^2 p^2 (1 - \cos^2 \Theta) \equiv \vec{r}^2 \vec{p}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 , \quad (19.10)$$

$\Theta$  étant l'angle entre  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$ , d'où l'on tire :

$$\vec{p}^2 = \left( \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{r} \right)^2 + \frac{\vec{L}^2}{r^2} . \quad (19.11)$$

Cette expression classique doit être convenablement symétrisée afin d'engendrer *in fine* un opérateur hermitique après la substitution  $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$ . Il n'y a pas

d'ambiguïté pour le rapport  $\vec{L}^2/r^2$  car les deux opérateurs commutent entre eux ( $\vec{L}$  est associé aux rotations, qui ne changent pas  $r$ ). La seule difficulté réside dans le terme  $p_r^2$  :

$$p_r^2 \stackrel{\text{déf}}{=} \left( \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{r} \right)^2 \iff p_r = \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{r} \quad (19.12)$$

dont la symétrisation naturelle est :

$$p_r = \frac{1}{2} \left( \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) . \quad (19.13)$$

En vertu de (19.14), on peut écrire<sup>4</sup> :

$$\vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} = \left[ \vec{p}, \frac{\vec{r}}{r} \right] + \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} = -i\hbar \left( \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) + \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} ; \quad (19.15)$$

l'expression symétrisée (19.13) conduit alors à :

$$p_r = \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} - \frac{i\hbar}{2} \left( \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) = -i\hbar \left[ \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} + \frac{1}{2} \left( \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) \right] . \quad (19.16)$$

Le premier terme entre crochets contient la composante du gradient le long du rayon-vecteur : c'est simplement  $\partial_r$ . Le deuxième terme se calcule facilement à partir de sa définition :

$$\left( \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{r} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{y}{r} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{z}{r} . \quad (19.17)$$

Le terme en  $x$  est  $\partial_x \frac{x}{r} = \frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3}$  ; en additionnant les trois termes en  $x$ ,  $y$  et  $z$ , il vient donc :

$$\left( \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) = \frac{3}{r} - \frac{x^2 + y^2 + z^2}{r^3} = \frac{2}{r} , \quad (19.18)$$

d'où, selon (19.16) :

$$p_r = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \equiv -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \quad (19.19)$$

On remarque au passage que  $p_r$  n'est pas égal à  $-i\hbar\partial_r$  en conséquence du fait que  $r$  n'est pas une coordonnée rectangulaire (cartésienne). Avec l'expression (19.19), on trouve toujours  $[r, p_r] = i\hbar$ , mais cette relation n'a rien d'évident *a priori* puisque précisément les coordonnées ne sont pas cartésiennes<sup>5</sup>.

<sup>4</sup>Pour toute fonction vectorielle  $\vec{f}(\vec{r})$  on a :

$$[\vec{p}, \vec{f}(\vec{r})] = -i\hbar (\vec{\nabla} \cdot \vec{f}(\vec{r})) \mathbf{1} ; \quad (19.14)$$

les parenthèses sont là pour signifier que l'opérateur gradient, au second membre, n'agit que sur  $\vec{f}(\vec{r})$ , pas sur une fonction sous-entendue à droite.

<sup>5</sup>D'ailleurs, toute expression du genre  $\varpi(r) \equiv -i\hbar[\partial_r + \phi(r)]$  conduit elle aussi à la relation de commutation  $[r, \varpi(r)] = i\hbar$ .

Il reste à calculer le carré de  $p_r$  ; en prenant garde à l'ordre des opérateurs dans l'élevation au carré du binôme :

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)^2 = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}, \quad (19.20)$$

on trouve<sup>6</sup> :

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \equiv -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (19.22)$$

En ajoutant  $\vec{L}^2/(2\mu r^2)$ , l'expression (19.9) est retrouvée.

En définitive, le Hamiltonien du problème central dans  $\mathbb{R}^3$  s'écrit :

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \equiv T + V \quad (19.23)$$

où chaque opérateur différentiel agit sur *tout* ce qui se trouve à sa droite.  $T$  est l'opérateur représentant l'énergie cinétique de la particule.

Pour la référence ultérieure, il est utile de préciser les conditions à satisfaire pour que cet opérateur soit hermitique. Le carré du moment cinétique commute avec  $r$ , donc le second terme de (19.23) est visiblement hermitique ;  $V(r)$  l'est aussi. La seule question porte sur le premier terme, qui sera hermitique si  $p_r$  l'est. Comme il s'agit d'un opérateur différentiel, il faut que toutes les fonctions sur lequel il agit se comportent convenablement aux bornes  $r = 0$  et  $r = +\infty$  (la condition d'hermiticité se vérifie par des intégrations par parties et il suffit bien que les termes tout intégrés soient nuls).

Soit  $\psi_1(r)$  et  $\psi_2(r)$  deux fonctions quelconques ; la condition d'hermiticité de  $p_r$  s'écrit par définition :

$$\langle \psi_1 | p_r \psi_2 \rangle = \langle p_r \psi_1 | \psi_2 \rangle, \quad (19.24)$$

soit :

$$\int_0^{+\infty} \psi_1^*(r) [p_r \psi_2(r)] r^2 dr = \int_0^{+\infty} [p_r \psi_1(r)]^* \psi_2(r) r^2 dr. \quad (19.25)$$

Compte tenu de (19.19), cette égalité s'explique en :

$$-i\hbar \int_0^{+\infty} \psi_1^*(r) \left[ \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi_2(r) \right] r^2 dr = +i\hbar \int_0^{+\infty} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi_1^*(r) \right] \psi_2(r) r^2 dr. \quad (19.26)$$

<sup>6</sup>D'une façon générale, dans  $\mathbb{R}^D$ ,  $p_r^2$  est donné par (voir exercice 19.3.1) :

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{D-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{(D-1)(D-3)}{4r^2} \right). \quad (19.21)$$

Noter la spécificité exclusive des dimensions  $D = 1$  et  $D = 3$ , pour lesquelles le terme en  $\frac{1}{r^2}$  est absent. Dans tous les autres cas, ce terme joue le rôle d'une barrière répulsive floue lorsque  $r \rightarrow 0$ , contraignant la fonction radiale à être toujours nulle à l'origine, quel que soit le moment cinétique.

Le premier membre est :

$$-i\hbar \int_0^{+\infty} \psi_1^*(r) [\psi_2'(r) + r^{-1}\psi_2(r)] r^2 dr . \quad (19.27)$$

Le second membre se transforme par intégration par parties ; on trouve :

$$+i\hbar [r^2\psi_1^*(r)\psi_2(r)]_0^{+\infty} - i\hbar \int_0^{+\infty} \psi_1^*(r) [r\psi_2(r) + r^2\psi_2'(r)] dr . \quad (19.28)$$

En comparant (19.27) et (19.28), on voit que la condition d'hermiticité (19.26) s'écrit :

$$[r^2\psi_1^*(r)\psi_2(r)]_0^{+\infty} = 0 ; \quad (19.29)$$

en particulier, pour tout élément diagonal, il faut :

$$[r^2|\psi(r)|^2]_0^{+\infty} = 0 . \quad (19.30)$$

Pour que ces conditions soient satisfaites, il est *suffisant* que toutes les fonctions de l'espace vectoriel satisfassent les égalités suivantes :

$$\boxed{\lim_{r \rightarrow 0} [r|\psi(r)|] = 0 \quad \lim_{r \rightarrow +\infty} [r|\psi(r)|] = 0} \quad (19.31)$$

Ces conditions suffisantes, notamment celle à l'infini, sont en général satisfaites pour les états liés<sup>7</sup>, bien que la condition de normalisabilité, à elle seule, ne suffise pas à assurer l'hermiticité de  $p_r$ . En effet, si par exemple  $\psi$  se comporte comme  $r^{-\alpha}$  à l'origine,  $r^2|\psi|^2$  est sommable en zéro si  $\alpha < \frac{3}{2}$  ; avec cette seule dernière restriction,  $r\psi(r)$  peut violer la condition (19.31).

◆ *Remarque*

L'hermiticité de  $p_r$  assure celle de  $H$ . Toutefois,  $p_r$  n'est pas une observable au sens strict<sup>8</sup> : ses fonctions propres n'appartiennent pas à l'espace de fonctions qui sont à la fois de carré sommable et telles que  $[r\psi(r)]_{r=0} = 0$ . En effet, d'après (19.19) l'équation propre pour  $p_r$  est :

$$-i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [rf(r)] = \lambda f(r) . \quad (19.32)$$

En multipliant membre à membre par  $r$ , on voit que les solutions sont les ondes sphériques :

$$f(r) = \frac{\text{Cste}}{r} e^{\frac{i}{\hbar}\lambda r} . \quad (19.33)$$

Ces fonctions ne sont pas de carré sommable et ne satisfont pas la condition suffisante assurant que  $p_r$  est hermitique. On ne peut donc faire jouer les postulats de

<sup>7</sup>Pour un état lié, donc normalisable, il est *nécessaire* (dans  $\mathbb{R}^3$ ) que  $\lim_{r \rightarrow +\infty} [r^2|\psi(r)|^2] = 0$ .

<sup>8</sup>voir [34], p. 293.

la Mécanique quantique à propos de  $p_r$  puisque ses états propres sont en-dehors de l'espace sur lequel cet opérateur est hermitique<sup>9</sup>. De toute façon, c'est l'hermiticité de  $p_r^2$  qui est nécessaire (et suffisante) ; il n'est d'ailleurs pas évident que l'hermiticité de  $p_r^2$  exige celle de  $p_r$  – étant entendu que si un opérateur est hermitique, son carré l'est aussi. ♦

Le Hamiltonien  $H$  (19.23) possède visiblement la symétrie sphérique ; on est donc assuré d'avance que  $H$  et n'importe laquelle des composantes de  $\vec{L}$  commutent :

$$[H, \vec{L}] = 0 \tag{19.34}$$

Techniquement, ceci résulte d'une part du fait que  $\vec{L}$  et  $T$  commutent, puisque l'ordre des deux opérations : rotation, dérivation par rapport à  $r$ , est sans importance (géométriquement, l'indifférence à l'ordre est évidente). D'autre part,  $\vec{L}$  commute avec  $V(r)$  : quand on fait tourner le système, par définition d'un champ central, l'énergie potentielle ne change pas. L'équation (19.34) assure que l'on peut trouver des états propres communs à  $H$ ,  $\vec{L}^2$  et  $L_z$ . Si l'on note  $\psi(r, \theta, \phi)$  ces derniers, on voit que, compte tenu de la forme<sup>10</sup> de  $H$ , tous les états propres de ce dernier opérateur peuvent s'obtenir comme des combinaisons linéaires<sup>11</sup> de fonctions à variables séparées :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{19.35}$$

où les  $Y_{lm}$  sont les harmoniques sphériques introduites dans la section 18.3 ; reportant une telle forme dans l'équation aux valeurs propres  $H\psi \equiv (T + V)\psi = E\psi$ , il vient :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = ER(r) Y_{lm}(\theta, \phi) . \tag{19.36}$$

La fonction  $R(r)$  est une constante pour l'opérateur différentiel  $\vec{L}^2$  ; en faisant agir celui-ci sur ses états propres  $Y_{lm}$ , et après simplification<sup>12</sup>, il reste l'équation dite radiale pour la seule fonction  $R(r)$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R(r) + V(r) R(r) = ER(r) . \tag{19.37}$$

<sup>9</sup>Cette propriété de  $p_r$  n'est pas si particulière que cela :  $p_x$  présente la même anomalie puisque les ondes planes ne sont pas normalisables. Il n'empêche que la condition d'hermiticité est tout autant requise pour  $p_x$  que pour  $p_r$ .

<sup>10</sup> $H$  est une combinaison linéaire de deux opérateurs – l'un radial, l'autre angulaire – où les coefficients multiplicatifs dépendent au plus des variables autres que celles concernées par l'opérateur.

<sup>11</sup>En raison de la symétrie de rotation autour notamment de  $Oz$ , tous les états propres du type (19.35), de même  $l$  et différant par leur  $m$ , ont la même énergie. Toute combinaison linéaire de ces états est donc encore propre, avec la même énergie.

<sup>12</sup>L'action explicite de  $\vec{L}^2$  fait apparaître le simple produit  $\hbar^2 l(l+1)Y_{lm}$ , de sorte que l'harmonique sphérique se trouve en facteur dans l'équation complète et peut être omise dans la suite.

Il est souvent avantageux d'introduire une autre fonction inconnue<sup>13</sup>  $u(r) \stackrel{\text{def}}{=} rR(r)$  ; par substitution dans (19.37), on voit que  $u(r)$  satisfait l'équation suivante :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) = E u(r)} \quad (19.38)$$

soit :

$$H_{\text{eff}}(r) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \quad , \quad V_{\text{eff}}(r) \stackrel{\text{def}}{=} V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} . \quad (19.39)$$

On voit ainsi apparaître un Hamiltonien effectif  $H_{\text{eff}}$ , paramétré par l'entier  $l$ , dont l'équation aux valeurs et fonctions propres est nettement plus simple que (19.37), et présente de plus l'avantage d'être formellement un problème à une dimension (mais réduit à  $\mathbb{R}_+$ ) avec un potentiel effectif incorporant le terme centrifuge (ce dernier est nul pour un moment cinétique nul, ce qui n'est pas surprenant). Ainsi, le problème pour  $u(r)$  est exactement le même que celui d'une particule à une dimension, d'énergie potentielle  $V_{\text{eff}}(x)$  et en outre confinée sur le demi-axe réel positif par une barrière infranchissable en  $x = 0$ . Tout ce que l'on sait à propos du mouvement à une dimension (réalité des fonctions d'onde, dégénérescence, etc., voir Tome I, chapitre 15) peut ainsi être utilisé, tant que la fonction  $u(r)$  est seule pertinente. En particulier<sup>14</sup>, si  $u_{l,\alpha}(r)$  est une fonction propre de (19.38),  $\alpha$  désignant le(s) nombre(s) quantique(s) complétant la spécification cet état propre, deux fonctions propres  $u_{l,\alpha}(r)$  et  $u_{l,\alpha'}(r)$  sont orthogonales si  $\alpha \neq \alpha'$  ; toutefois, pour deux valeurs distinctes  $l \neq l'$ , aucune propriété d'orthogonalité n'est à attendre puisque deux solutions  $u_{l,\alpha}(r)$  et  $u_{l',\alpha'}(r)$  sont propres de deux Hamiltoniens effectifs *différents*.

Si la limite  $\lim_{r \rightarrow +\infty} V(r) \stackrel{\text{def}}{=} V_\infty$  est infinie (par exemple : oscillateur harmonique à trois dimensions), tous les états sont liés. Si  $V_\infty$  est fini, le seuil en énergie séparant états liés et non-liés est  $E = V_\infty$  – sauf cas exceptionnel : on connaît en effet quelques cas exotiques où il existe des états liés dont l'énergie est noyée dans le *continuum* d'états de diffusion [35], une prévision de von Neumann et Wigner [36] dès 1929. En tout état de cause, la condition d'hermiticité de  $p_r$  – qui assure celle de  $H$  – exige :

$$\lim_{r \rightarrow 0} [rR(r)] = 0 \quad , \quad \lim_{r \rightarrow \infty} [rR(r)] = 0 \quad , \quad (19.40)$$

soit :

$$\boxed{\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0 \quad \lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = 0} \quad (19.41)$$

La sous-section 19.1.2 donne une analyse détaillée du comportement de la fonction radiale en  $r = 0$ ,  $r = +\infty$  et au voisinage d'un saut de potentiel.

<sup>13</sup>Le préfacteur  $r$  entre les fonctions  $R(r)$  et  $u(r)$  est lié à la dimension de l'espace (ici  $D = 3$ ). En effet, à trois dimensions, la condition de normalisation s'écrit  $\int_{\mathbb{R}^3} r^2 |R(r)|^2 dr = 1$ , soit  $\int_0^{+\infty} |u(r)|^2 dr = 1$ . Dans  $\mathbb{R}^D$ , la normalisation est  $\int_{\mathbb{R}^D} r^{D-1} |R(r)|^2 dr = 1$ , de sorte que posant  $u(r) = r^{(D-1)/2} R(r)$  on retrouve la même condition pour  $u(r)$ , soit  $\int_0^{+\infty} |u(r)|^2 dr = 1$ .

<sup>14</sup>Le plus souvent, la dépendance paramétrique des solutions vis-à-vis de  $l$  sera sous-entendue ; elle n'est ici explicite que pour préciser le point en discussion.

La fonction radiale  $R$  est essentiellement réelle, comme le montre d'abord l'analyse de l'équation de conservation :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0, \quad \rho \stackrel{\text{déf}}{=} \Psi^* \Psi, \quad \vec{j} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\hbar}{2i\mu} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*) \quad (19.42)$$

En effet, quand  $\Psi$  est un état stationnaire (donc de la forme  $e^{\frac{i}{\hbar}Et} R Y_{lm}$ ), la densité  $\rho$  est constante en temps et il reste  $\operatorname{div} \vec{j} = 0$ . Comme les angles sont découplés de  $r$  et sans interaction entre eux, les trois composantes du courant,  $j_r$ ,  $j_\theta$  et  $j_\phi$ , sont séparément des constantes dans l'espace ; la valeur de ces constantes dépend de la nature de l'état, lié ou non.

Pour un état lié, seule la composante  $j_\phi$  peut être différente de zéro (elle ne l'est pas forcément). La raison à ceci est d'ordre purement topologique : l'angle  $\phi$  est la seule coordonnée qui se "boucle" dans le système, permettant des courants permanents non nuls. Au contraire, l'angle  $\theta$  (qui varie entre 0 et  $\pi$ ) n'autorise pas de circulation permanente, et il en va de même pour la coordonnée radiale  $r$ , qui va de 0 à  $+\infty$ . En particulier, la composante radiale  $j_r$  a pour expression :

$$j_r(r, \theta, \phi) = \frac{\hbar}{2i\mu} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \left( R^* \frac{dR}{dr} - R \frac{dR^*}{dr} \right); \quad (19.43)$$

comme elle est nulle pour un état lié, on a :

$$R^* \frac{dR}{dr} = R \frac{dR^*}{dr} \iff \ln R = \ln R^* + C^{\text{ste}} \iff R^* \propto R. \quad (19.44)$$

$R$  et  $R^*$  sont deux fonctions proportionnelles et représentent donc le même état physique.

La réalité de  $R$  peut se voir d'une autre façon, en invoquant l'absence de dégénérescence et la symétrie par renversement du temps<sup>15</sup>. La fonction  $u(r)$  introduite ci-dessus satisfait de fait l'équation à une dimension sur  $\mathbb{R}_+$  (19.38) ; partant de là, on peut établir un théorème du Wronskien, comme on le fait pour les problèmes à une dimension sur  $\mathbb{R}$  (voir Tome I, section 15.1). On trouve ainsi :

$$[W(u_1, u_2)]_a^b \equiv [u_1 u_2' - u_2 u_1']_a^b = (E_1 - E_2) \int_a^b u_1(r) u_2(r) dr. \quad (19.45)$$

En particulier, si  $u_1$  et  $u_2$  sont associées à la même valeur propre  $E$  ( $E_1 = E_2 = E$ ), la variation du Wronskien entre  $a$  et  $b$  est nulle :

$$[W(u_1, u_2)]_a^b = 0, \quad (19.46)$$

et puisque les deux valeurs  $a$  et  $b$  sont quelconques, on en déduit :

$$W(u_1, u_2) = C^{\text{ste}}. \quad (19.47)$$

<sup>15</sup>Cette même symétrie permet aussi de se convaincre que  $Y_{lm}$  et  $Y_{l,-m}$  ont la même énergie - indépendamment de la symétrie de rotation autour de Oz.

Ceci permet d'établir que les états discrets (i.e. normalisables)  $u(r)$  sont non-dégénérés. En effet, pour de tels états, les fonctions  $u_i$  et  $u'_i$  sont nécessairement nulles à l'infini, le Wronskien est donc nul à l'infini. Comme il prend la même valeur partout, il est nul partout. Il vient ainsi,  $\forall r$  :

$$u_1(r)u'_2(r) - u_2(r)u'_1(r) = 0 \iff u_2(r) \propto u_1(r) . \quad (19.48)$$

Ainsi, deux fonctions  $u_1$  et  $u_2$  associées à la même valeur propre  $E$  sont proportionnelles : à chaque  $E$  correspond de fait une seule fonction propre<sup>16</sup>  $u$ . Compte tenu de la symétrie par renversement du temps,  $u$  et  $u^*$  correspondent à une et une seule valeur propre ; deux telles fonctions diffèrent donc au plus par une phase globale, dénuée de sens physique : en définitive, la fonction radiale  $R$  peut bien toujours être prise réelle. Dans ces conditions, les  $Y_{lm}$  étant toujours conventionnellement normalisées par rapport aux variables angulaires, la normalisation de la fonction d'onde d'un état lié impose la normalisation à part de  $R(r)$  :

$$\int_0^{+\infty} R^2(r) r^2 dr = 1 \iff \int_0^{+\infty} u^2(r) dr = 1 . \quad (19.49)$$

En ce qui concerne le mouvement radial non-lié, il n'est pas non plus dégénéré (pour un  $l$  donné). Dans  $\mathbb{R}$ , tout mouvement non-lié est dégénéré deux fois, puisque l'inversion de la vitesse ne change pas l'énergie (encore une manifestation de l'invariance par renversement du temps). En revanche, l'introduction d'une barrière parfaitement réfléchissante brise la symétrie gauche-droite, et sur  $\mathbb{R}_+$  le mouvement non-lié perd ainsi sa dégénérescence ; il en va de même ici. La fonction  $u(r)$  doit s'annuler en  $r = 0$ , ce qui montre que même dans le cas libre, on n'a pas la liberté de choisir une combinaison linéaire *arbitraire* de deux solutions linéairement indépendantes (comme ce serait le cas en présence d'une dégénérescence égale à 2) : force est de prendre la seule et unique fonction nulle à l'origine, qui est bien essentiellement réelle (pour plus de détails, voir sous-section 19.1.3). L'identité avec le problème unidimensionnel permet de bien comprendre le rôle de la barrière en  $r = 0$  : comme tout ce qui arrive repart, le courant est forcément nul.

### 19.1.2 Comportements de la fonction radiale

D'après la discussion précédente, la fonction d'onde du champ central peut être recherchée sous la forme ( $R(r) = u(r)/r$ ) :

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (19.50)$$

<sup>16</sup>Le spectre de  $H$  reste bien sûr en général dégénéré :  $n$  et  $l$  étant fixés, tous les états propres distincts de  $L_z$  ont la même énergie en l'absence de direction privilégiée. En outre, le phénomène de dégénérescence "accidentelle" ( $E$  ne dépendant en fait que de  $n$ ) reste toujours possible. Pour le champ Coulombien, cette dégénérescence particulière donne la même énergie à toutes les fonctions radiales de même  $n$  :  $R_{nl}$  et  $R_{n'l}$  ont la même énergie (voir section 19.2.3). Il n'y a pas de théorème du Wronskien pour un tel couple : la démonstration ci-dessus suppose que les deux fonctions  $u_1$  et  $u_2$  sont propres du même Hamiltonien ; or le Hamiltonien central (19.38) dépend de  $l$  par le terme centrifuge.

où la seule fonction encore inconnue  $u(r)$  satisfait l'équation (19.38). Comme  $r$  ne change pas dans l'inversion d'espace, la fonction  $\psi$  a la même parité que  $Y_{lm}$ , soit  $(-1)^l$ . Les états propres sont donc pairs (*resp.* impairs) si  $l$  est un entier pair (*resp.* impair).

Tout état lié doit être normalisable ; les  $Y_{lm}$  étant supposées normalisées à part, il convient seulement d'assurer que  $u(r)$  est une fonction de module carré sommable selon (19.49), ce qui élimine une grande partie des solutions mathématiques de l'équation différentielle (19.39). En outre, cette équation est vraie partout sauf évidemment en  $r = 0$  ; la singularité du point  $r = 0$  doit donc faire l'objet d'une prescription spéciale, qui a déjà été établie en arguant du fait que  $p_r$  est hermitique (voir (19.41)), assurant que le Hamiltonien l'est aussi.

La discussion générale des conditions que doit satisfaire toute solution  $u(r)$  physiquement acceptable est sans intérêt ; pour les potentiels possédant à la fois des états liés et des états non-liés<sup>17</sup>, l'immense majorité des cas pratiques est couverte quand on fait les hypothèses additionnelles suivantes sur la fonction  $V(r)$  :

$$V(r) \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad r \rightarrow +\infty , \tag{19.51}$$

$$V(r) \simeq A r^\alpha \quad \text{si} \quad r \rightarrow 0 , \tag{19.52}$$

où  $\alpha \geq -1$ . La discussion couvre donc des potentiels divergents à l'origine et en particulier le cas du champ coulombien<sup>18</sup>.

Examinons d'abord précisément ce qui se passe à l'origine, lorsque l'hypothèse (19.52) est satisfaite. Partant de l'équation pour  $u$ , l'intégration membre à membre dans un voisinage à droite donne :

$$\int_0^{\delta r} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left( \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right) u(r) \right] dr = E \int_0^{\delta r} u(r) dr . \tag{19.53}$$

Le second membre est nul à la limite  $\delta r \rightarrow 0$  puisque  $\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0$  ; après transformation évidente du premier membre, on doit avoir :

$$\lim_{\delta r \rightarrow 0} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{du}{dr} \right]_0^{\delta r} + \int_0^{\delta r} \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + A r^\alpha \right] u(r) dr \right\} = 0 . \tag{19.54}$$

Faisons maintenant l'hypothèse que  $u$  se comporte comme  $r^\beta$  dans le voisinage de l'origine (comme  $u$  doit tendre vers zéro, ceci impose  $\beta > 0$ ) ; dans cette hypothèse, la quantité entre accolades dans (19.54) se transforme en :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \beta r^{\beta-1} \right]_0^{\delta r} + \int_0^{\delta r} \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} r^{\beta-2} + A r^{\alpha+\beta} \right] dr . \tag{19.55}$$

<sup>17</sup>L'existence d'états non-liés est assurée par le fait que  $V(r)$  a une limite finie quand  $r \rightarrow +\infty$ . Ce n'est pas le cas pour l'oscillateur harmonique à trois dimensions qui, comme son homologue sur  $\mathbb{R}$ , ne possède que des états liés.

<sup>18</sup>Toutefois, la discussion suivante ne considère donc pas le cas où  $V(r)$  contient un terme en  $r^{-2}$ , du même type que le potentiel centrifuge. Ce cas est examiné dans le problème 19.3.15.

À condition que  $\beta$  soit différent de 1, il vient, après intégration et regroupement des termes :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \left( \beta - \frac{l(l+1)}{\beta-1} \right) r^{\beta-1} \right]_0^{\delta r} + \left[ \frac{A}{\alpha+\beta+1} r^{\alpha+\beta+1} \right]_0^{\delta r} . \quad (19.56)$$

Comme  $\alpha + 1 > 0$  et  $\beta > 0$ , le second terme tend vers zéro dans tous les cas : il faut donc  $\beta > 1$ , auquel cas  $R$  est en  $r^{\beta-1}$  et tend vers zéro. Dans le cas où  $\beta = 1$ ,  $u \sim Cr$ , l'intégration dans (19.55) fournit un terme logarithmique et la condition (19.54) s'écrit :

$$\lim_{\delta r \rightarrow 0} \left\{ \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1) \ln r + \frac{A}{\alpha+2} r^{\alpha+2} \right]_0^{\delta r} \right\} = 0 . \quad (19.57)$$

Sauf si  $l = 0$ , cette condition ne peut pas être satisfaite à cause du logarithme ; en conséquence, seuls les états sphériques (notés "s") peuvent se comporter à l'origine comme  $Cr$  (pour  $u$ ) et donc comme une constante (pour  $R$ ).

L'analyse précédente repose sur une intégration locale et est donc sûre ; elle montre bien que  $u$  doit tendre vers zéro à l'origine – mais ne permet pas de trouver l'exposant  $\beta$ . Pour l'obtenir, il suffit de manipuler l'équation différentielle elle-même, avec toujours l'hypothèse  $u \propto r^\beta$ . Il vient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \beta(\beta-1) r^{\beta-2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} r^{\beta-2} + A r^{\alpha+\beta} = E r^\beta ; \quad (19.58)$$

$\beta$  étant positif et  $\alpha \geq -1$ , on a  $\alpha + \beta \geq -1$  ; l'annulation des termes les plus divergents donne :

$$\beta(\beta-1) = l(l+1) \iff \beta = l+1 \quad (19.59)$$

En définitive, en présence d'un potentiel  $V(r) \propto r^\alpha$ , ( $\alpha \geq -1$ ),  $u$  se comporte comme  $r^{l+1}$  à l'origine :  $l$  étant positif ou nul, la fonction  $u$  s'annule bien toujours en  $r = 0$ , conformément à la comparaison faite avec un mouvement sur  $\mathbb{R}_+$  confiné par une barrière parfaitement réfléchissante. En conséquence, la fonction radiale  $R(r)$  varie comme  $r^l$  ; seuls les états s ont une densité de probabilité de présence non nulle en  $r = 0$  ( $R(r) \propto r^0$ ) :

$$r \sim 0 : V(r) \sim r^\alpha, \alpha \geq -1 \implies R(r) \sim r^l \iff u(r) \sim r^{l+1} \quad (19.60)$$

Discutons maintenant brièvement le comportement de  $R(r)$  à l'infini, en se cantonnant aux états liés ( $E < 0$  compte tenu de (19.51)). On voit tout de suite que  $u$  ne peut avoir un comportement en pure loi-puissance ( $u \propto r^{-\lambda}$ ,  $\lambda > 0$ ) à l'infini, car il serait impossible de satisfaire l'équation (19.38) avec les termes dominants. En revanche, ceci devient possible si  $u$  contient un facteur exponentiel ; on a ainsi :

$$r \rightarrow +\infty : R(r) \sim r^\lambda e^{-kr} \quad (k = \sqrt{-2\mu E/\hbar^2}) \quad (19.61)$$

où la valeur précise de l'exposant reste à trouver – comme il dépend du comportement asymptotique précis de  $V(r)$  à l'infini, il ne peut être obtenu par une discussion générale ; le point important à retenir est que, pour un état lié,  $R(r)$  a un comportement essentiellement exponentiel à l'infini.

Examinons enfin ce qui se passe lorsque  $V(r)$  présente un saut fini pour une certaine valeur  $r_0$ . L'intégration de l'équation pour  $u$  de part et d'autre de cette singularité fournit :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} [u'(r_0 + \delta r) - u'(r_0 - \delta r)] + \int_{r_0 - \delta r}^{r_0 + \delta r} \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) dr = E \int_{r_0 - \delta r}^{r_0 + \delta r} u(r) dr \quad (19.62)$$

Comme  $|u|^2$  est une densité de probabilité,  $|u|^2$  doit être partout localement sommable. En admettant (au pire) pour  $u$  une divergence comme  $(r - r_0)^{-\lambda}$ , il faut que  $\lambda < 1/2$  et la limite  $\delta r = 0$  de l'intégrale du second membre est nulle. Dans l'intégrale au premier membre, le terme en  $l(l+1)/r^2$  est constant près de  $r_0$  et  $u(r)$  est sommable. Quant au terme en  $V(r)u(r)$ , il est donc en  $(r - r_0)^{-\lambda} \theta(r - r_0)$ , avec  $\lambda < 1/2$  : son intégrale est nulle. Finalement, on obtient :

$$\lim_{\delta r \rightarrow 0} [u'(r_0 + \delta r) - u'(r_0 - \delta r)] = 0 \quad (19.63)$$

une égalité qui exprime la continuité de la dérivée et, par voie de conséquence, celle de  $u(r)$ . La fonction radiale est continue et à dérivée continue même en présence d'un saut *fini* de potentiel ; ceci n'est pas surprenant puisque, formellement, l'équation aux valeurs propres pour  $u$  est identique à celle d'un mouvement sur  $\mathbb{R}_+$ .

### 19.1.3 La particule libre

Une particule libre possède une énergie potentielle constante, que l'on peut toujours prendre égale à zéro. Ce problème – dépourvu d'états liés pour des raisons physiques évidentes – peut évidemment se résoudre en coordonnées cartésiennes ; alors les états propres de  $H$  sont des ondes planes :

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle \stackrel{\text{déf}}{=} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (19.64)$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur de composantes réelles, faute de quoi  $\psi_{\vec{k}}$  divergerait exponentiellement à l'infini. Ces fonctions ne sont pas normalisables, mais servent de base, au moyen de l'intégrale de Fourier, à la construction de paquets d'ondes normalisables, non-stationnaires mais solutions de l'équation de Schrödinger, un état initial étant prescrit. L'énergie associée à la fonction propre (19.64) est reliée au vecteur d'onde  $\vec{k}$  par la relation habituelle :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{k}^2 \quad (19.65)$$

qui constitue la relation de dispersion. Chaque état est infiniment dégénéré, puisque l'énergie ne dépend que du module  $k$  de  $\vec{k}$ , pas de son orientation (isotropie de l'espace). Il n'y a pas de quantification de l'énergie, toutes les valeurs de  $k \geq 0$  étant autorisées.

Les états propres sont orthogonaux au sens où<sup>19</sup> :

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3r \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = 0 \quad \forall \vec{k}' \neq \vec{k} . \quad (19.69)$$

Si la constante  $C$  dans (19.64) est choisie égale<sup>20</sup> à  $(2\pi)^{-3/2}$ , la relation d'orthonormalisation des états propres s'écrit :

$$\langle \vec{k} | \vec{k}' \rangle \equiv \int_{\mathbb{R}^3} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) d^3r = \delta(\vec{k} - \vec{k}') , \quad (19.70)$$

tandis que la relation de fermeture est :

$$\int_{\mathbb{R}^3} \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \vec{r}' \rangle d^3k \equiv \int_{\mathbb{R}^3} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}') d^3k = \delta(\vec{r} - \vec{r}') . \quad (19.71)$$

Les problèmes de non-normalisabilité des ondes planes peuvent aussi se régler sur la base d'arguments purement physiques. Il est toujours loisible de choisir dans un premier temps une grande boîte cubique de quantification, de côté  $L$ , permettant de manipuler uniquement des états discrets, moyennant le choix judicieux de conditions aux limites ; la longueur  $L$  peut être aussi grande que l'on veut, mais elle est *finie* (la taille de la pièce de manip', la taille de notre galaxie,...). Dès lors, aucun infini ne peut surgir en cours de route. En principe, la limite  $L \rightarrow +\infty$  prise en fin de calcul restitue les mêmes résultats que le calcul direct fait en manipulant des objets quelque peu symboliques<sup>21</sup>. La représentation en ondes planes correspond à un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC) constitué des trois composantes de l'impulsion et de l'énergie.

Bien évidemment, rien n'interdit de résoudre le problème de la particule libre en coordonnées sphériques : le potentiel nul est visiblement un cas particulier de potentiel à symétrie sphérique ; ce choix étant fait, on obtient une autre représentation de l'état

<sup>19</sup>Schématiquement, ces résultats proviennent de :

$$I_L(k) \stackrel{\text{déf}}{=} \int_{-L/2}^{+L/2} e^{ikx} dx = \frac{2}{k} \sin \frac{kL}{2} \quad (19.66)$$

si  $k \neq 0$ , avec trivialement  $I_L(0) = L$ . Connaissant l'intégrale de Dirichlet  $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x}{x} dx = \pi$ , on obtient dans la limite  $L \rightarrow +\infty$  la représentation standard de la fonction de Dirac :

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dx . \quad (19.67)$$

Lorsque l'argument de  $\delta$  est un vecteur, il faut comprendre que,  $x$ ,  $y$  et  $z$  étant les coordonnées *cartésiennes* de  $\vec{r}$ , on a :

$$\delta(\vec{r}) \stackrel{\text{déf}}{=} \delta(x)\delta(y)\delta(z) \quad (19.68)$$

<sup>20</sup>auquel cas  $\psi_{\vec{k}}$  est un nombre (sans dimension physique).

<sup>21</sup>Dans le cas contraire, le problème traité aurait, pour des raisons à élucider, une sensibilité à des conditions aux limites non pertinentes physiquement.

Il convient cependant de garder à l'esprit que l'introduction des bonnes échelles pour éliminer les divergences et régulariser la théorie ne doit pas dispenser de garantir d'un bout à l'autre le respect d'éventuelles contraintes topologiques.

quantique, correspondant *ipso facto* à un ECOOC constitué cette fois de  $(\vec{L}^2, L_z$  et  $H)$ . Comme  $\vec{p}$  et  $\vec{L}$  ne commutent pas, ces deux représentations sont incompatibles, au sens des observables incompatibles. Comme précédemment, et pour les mêmes raisons, on pose la factorisation (19.35) ; la seule fonction inconnue,  $R(r)$ , satisfait :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R(r) = ER(r) . \quad (19.72)$$

En posant :

$$k = \sqrt{2\mu E/\hbar^2} \in \mathbb{R}_+ , \quad \rho = kr , \quad R(r) = v(\rho) , \quad (19.73)$$

on trouve l'équation pour la fonction  $v$  :

$$\frac{d^2 v}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dv}{d\rho} + \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] v(\rho) = 0 . \quad (19.74)$$

À un détail près (le facteur 2 dans le terme en  $\rho^{-1}v'$ ), cette équation est très voisine de celle définissant les fonctions de Bessel  $J_\nu$ , laquelle s'écrit :

$$J_\nu''(z) + \frac{1}{z} J_\nu'(z) + \left( 1 - \frac{\nu^2}{z^2} \right) J_\nu(z) = 0 . \quad (19.75)$$

$J_\nu$  admet le développement en série entière :

$$J_\nu(z) = \left( \frac{z}{2} \right)^\nu \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n! \Gamma(\nu + n + 1)} \left( \frac{z}{2} \right)^{2n} \quad (-\pi < \arg z < \pi) , \quad (19.76)$$

où  $\Gamma(\xi)$  est la fonction d'Euler de deuxième espèce (qui coïncide avec la factorielle pour  $\xi \in \mathbb{N}^*$  :  $\Gamma(n+1) = n!$ ). Ceci s'établit facilement en posant que  $J_\nu(z)$  est de la forme  $z^\beta \sum_{n \in \mathbb{N}} c_n z^n$  et en reportant dans l'équation différentielle (19.75) ; on trouve d'abord  $\beta = \nu$ , puis la relation de récurrence entre les coefficients  $c_n$ , le tout reconstituant le développement (19.76). Pour  $\nu \notin \mathbb{Z}$ ,  $J_\nu(z)$  a un point de branchement à l'origine - d'où la précision nécessaire sur  $\arg z$  dans (19.76) ; dans le cas contraire où  $\nu$  est entier,  $J_\nu$  est une fonction entière pour laquelle cette condition est superflue.

Afin d'obtenir strictement (19.75) à partir de (19.74), posons  $v(\rho) \stackrel{\text{d'ef}}{=} \rho^\alpha f(\rho)$  ; le report dans (19.74) donne :

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \frac{2(\alpha+1)}{\rho} \frac{df}{d\rho} + \left[ 1 - \frac{l(l+1) - \alpha(\alpha+1)}{\rho^2} \right] f(\rho) = 0 ; \quad (19.77)$$

il suffit maintenant de choisir  $\alpha = -\frac{1}{2}$  pour obtenir :

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{df}{d\rho} + \left[ 1 - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{\rho^2} \right] f(\rho) = 0 , \quad (19.78)$$

qui montre par comparaison avec (19.75) que les deux fonctions  $f(\rho)$  et  $J_{\pm(l+\frac{1}{2})}$ , satisfaisant la même équation différentielle homogène, sont proportionnelles l'une à l'autre. Sur le développement (19.76), on voit que  $J_\nu(\rho)$  est le produit de  $(\rho/2)^\nu$  et d'une série

entière représentant une fonction analytique dans  $\mathbb{C}$  (fonction *entière*). Ici, on a *a priori* le choix  $\nu = \pm(l + \frac{1}{2})$ , mais comme il faut physiquement que  $R(r) \sim r^l$  quand  $r \sim 0$ , soit  $\rho^{-1/2} f(\rho) \sim \rho^l$ , la seule possibilité est  $\nu = +(l + \frac{1}{2})$  ; en définitive, la fonction radiale est  $R(r) \propto r^{-1/2} J_{l+1/2}$ . Il est d'usage d'introduire les fonctions de Bessel *sphériques*  $j_l(r)$ , définies à partir des fonctions des  $J_\nu$  ([37], p. 437) :

$$j_l(\rho) \stackrel{\text{déf}}{=} \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho) \tag{19.79}$$

Le préfacteur contenant  $\rho^{-1/2}$  fait de chaque  $j_l$  une fonction entière (alors que  $J_\nu$  est en général branchée à l'origine). En utilisant l'une des représentations intégrales connues pour  $J_\nu$ , on voit que les  $j_l$  peuvent notamment s'exprimer comme suit :

$$j_l(\rho) = \frac{\rho^l}{2^{l+1} l!} \int_{-1}^{+1} e^{i\rho s} (1-s^2)^l ds \tag{19.80}$$

L'intérêt de cette représentation est de mettre en évidence le lien entre les  $j_l$  et les polynômes de Legendre déjà rencontrés (voir chapitre 18, section 18.3). En effet, en effectuant  $l$  intégrations par parties, on trouve :

$$j_l(\rho) = i^{-l} \frac{(-1)^l}{2^{l+1} l!} \int_{-1}^{+1} e^{i\rho s} \frac{d^l}{ds^l} (1-s^2)^l ds \tag{19.81}$$

Si l'on se souvient alors de la définition des polynômes de Legendre obtenus lors de l'étude des harmoniques sphériques, on réalise le lien étroit entre le polynôme de degré  $l$ ,  $P_l$ , et la fonction de Bessel sphérique  $j_l$  ; de fait, compte tenu de la formule de Rodrigues (18.103) et de sa conséquence (18.104), on a :

$$j_l(\rho) = \frac{1}{2^l i^l} \int_{-1}^{+1} e^{i\rho s} P_l(s) ds \tag{19.82}$$

Il est clair sur cette dernière expression que  $j_l(\rho)$  est une fonction à valeurs réelles, conformément aux arguments généraux développés p. 785. Les expressions des premières fonctions  $j_l$  sont :

$$j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho} \quad , \quad j_1(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho} \quad , \quad j_2(\rho) = \left( \frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho} \right) \sin \rho - \frac{3}{\rho^2} \cos \rho \tag{19.83}$$

La solution de l'équation radiale pour la particule libre est donc de la forme :

$$R_{El}(r) = C_{El} j_l(kr) \tag{19.84}$$

où la constante  $C_{El}$  est déterminée par une convention de normalisation, par exemple<sup>22</sup> :

$$C_{El} C_{E'l} \int_0^{+\infty} j_l(kr) j_l(k'r) r^2 dr = \delta(E - E') \tag{19.85}$$

<sup>22</sup>Il n'y a pas lieu d'attendre l'orthogonalité de  $j_l$  et de  $j_{l'}$  ( $l \neq l'$ ) ; en effet, ces deux fonctions sont propres de deux Hamiltoniens *différents*, comme le montre l'équation (19.74), qui est paramétrée par  $l$ .

auquel cas la dimension de  $R_{El}(r)$  est (longueur<sup>3</sup> × énergie)<sup>-1/2</sup>. Une normalisation alternative fréquente est  $R_{kl}(r) = C_{kl} j_l(kr)$ , la constante  $C_{kl}$  étant cette fois fixée par :

$$C_{kl} C_{k'l} \int_0^{+\infty} j_l(kr) j_l(k'r) r^2 dr = \delta(k - k') , \quad (19.86)$$

et alors  $[R_{kl}(r)] = \text{longueur}^{-1}$ .

Au contraire des ondes planes, le module des fonctions  $j_l(kr)$  n'est pas constant et décroît même vers zéro en oscillant ; toutefois, les fonctions ne sont pas non plus normalisables car :

$$\int_0^{+\infty} |j_l(kr)|^2 r^2 dr = +\infty ; \quad (19.87)$$

en effet, une méthode de col [13] permet de montrer que  $J_\nu(\rho) \sim \sqrt{\pi/(2\rho)} \cos(\rho - \nu\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4})$  quand  $|\rho| \gg |\nu|$  ; il en résulte que, à un facteur oscillant près,  $j_l(kr) \sim (kr)^{-1}$  quand  $kr \gg 1$ , et n'est donc pas de module carré sommable. Enfin, avec (19.80) (ou (19.76)), on voit que  $j_l(\rho) \propto \rho^l$  quand  $\rho \ll 1$  (alors, au plus bas ordre en  $\rho$ , l'intégrale est une constante), assurant que  $R_{El}(r)$  est bien en  $r^l$  quand  $r \rightarrow 0$ .

À ce stade, on dispose finalement de deux jeux de fonctions propres pour la particule libre d'énergie donnée  $E$  : les ondes planes (19.64) ayant cette énergie, en nombre infini non-dénombrable (toutes les orientations possibles pour  $\vec{k}$ ), et les fonctions  $j_l(kr)Y_{lm}(\theta, \phi)$ , de même énergie, qui forment au contraire un ensemble infini dénombrable ( $l \in \mathbb{N}$ ,  $-l \leq m \leq +l$ ). Il s'agit toutefois dans les deux cas d'un système complet de fonctions et on peut donc développer n'importe quelle fonction d'un jeu en série des fonctions de l'autre jeu. Évidemment, la première fonction étant choisie et paramétrée par  $k$  – qui représente l'énergie  $E$  –, elle se développe sur tous les états de l'autre jeu ayant la même énergie  $E$  :

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm} j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi) , \quad (19.88)$$

où l'on retrouve le même module  $k$  du vecteur  $\vec{k}$  dans les deux membres. Prenons en particulier le cas où le vecteur  $\vec{k}$  est dirigé le long de  $Oz$  ; alors le premier membre ne dépend que de  $\theta$ , plus de  $\phi$ , et seules les harmoniques sphériques  $Y_{l0}$  apparaissent dans le développement ; on se souvient que l'harmonique sphérique  $Y_{l0}$  est proportionnelle au polynôme de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  (voir (18.122)), de sorte que l'on peut écrire :

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{+\infty} c_l j_l(kr) P_l(\cos \theta) . \quad (19.89)$$

Compte tenu de la relation d'orthogonalité des polynômes  $P_l$  (voir (18.112)), les coefficients  $c_l$  ont une expression simple. En effet, multipliant membre à membre (19.89) par  $P_l(X = \cos \theta)$  et en intégrant sur  $X$ , on obtient :

$$c_l j_l(kr) = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{+1} e^{ikrX} P_l(X) dX ; \quad (19.90)$$

par comparaison avec l'expression intégrale (19.82), on voit que  $c_l = (2l + 1)i^l$ , d'où finalement l'importante égalité suivante, particulièrement utile dans les problèmes de diffusion (voir chapitre 26, tout particulièrement section 26.4) :

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l + 1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (19.91)$$

Évidemment, il est possible d'effectuer les développements inverses et de trouver les coefficients  $d_{lm}(k)$  tels que :

$$j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi) = \int_0^\pi \sin \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\Phi d_{lm}(k) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (19.92)$$

où  $\Theta$  et  $\Phi$  sont les angles fixant la direction des vecteurs  $\vec{k}$  ayant tous le même module  $k$  (paramètre qui est, à nouveau, présent aux deux membres et caractérise l'énergie commune des états tous dégénérés que l'on développe les uns sur les autres). Tout comme la base d'ondes planes, la base propre sphérique  $j_l Y_{lm}$  permet également de représenter n'importe quel paquet d'ondes, en particulier un paquet gaussien (voir problème 19.3.6).

### 19.1.4 Puits "carré" sphérique

Il s'agit ici de résoudre<sup>23</sup> l'équation radiale avec l'énergie potentielle  $V(r)$  :

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{si } r < a \\ 0 & \text{si } r > a \end{cases} \quad (V_0 > 0) \quad (19.93)$$

$V(r)$  a une variation "carrée", mais, physiquement, le puits a évidemment une symétrie sphérique. L'équation aux valeurs propres radiale est :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right] R(r) = \begin{cases} (E + V_0)R(r) & \text{si } r < a \\ ER(r) & \text{si } r > a \end{cases} \quad (19.94)$$

Considérons d'abord les états liés, pour lesquels  $-V_0 < E < 0$ , (voir Tome I, éq. (15.24)). Dans la région  $r < a$ , on a :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) \right] + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R(r) = (E + V_0)R(r) \quad (19.95)$$

Au changement  $E \rightarrow E + V_0 > 0$ , c'est l'équation (19.72) ; posant cette fois  $E + V_0 = \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu}$ ,  $K > 0$ , on peut donc immédiatement écrire (voir (19.84)) :

$$r < a : \quad R_{El}(r) = C_{El} j_l(Kr) \quad (19.96)$$

<sup>23</sup>[34], p. 304.

Dans l'autre région,  $r > a$ , on retrouve à nouveau la même équation (19.72), mais le facteur au second membre, l'énergie  $E$ , est maintenant négatif, ce qui signifie que, pour  $r$  grand, la fonction  $R(r)$  satisfait :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} R''(r) \simeq E R(r) \equiv -|E| R(r) . \quad (19.97)$$

$R$  est donc essentiellement<sup>24</sup> une combinaison d'exponentielles réelles ; comme toujours, seules les solutions non-divergentes sont acceptables. Ce point étant précisé, la résolution de l'équation se fait presque sans calculs ; en effet, rien n'interdit de continuer à poser  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ , mais comme  $E < 0$ ,  $k$  est maintenant imaginaire pur :

$$k = i\kappa , \quad \kappa = \sqrt{\frac{2\mu(-E)}{\hbar^2}} . \quad (19.98)$$

En posant encore  $\rho = kr$  et  $R(r) = v(\rho)$  en guise d'intermédiaire, l'équation pour  $R(r)$  est encore (19.74) ; avec  $v(\rho) = \rho^{-1/2} f(\rho)$ , on retrouve (19.78). Finalement, posant  $\rho = i\sigma$ ,  $f(\rho) = g(\sigma)$ , soit  $\sigma = \kappa r \in \mathbb{R}$ , l'équation pour  $g$  s'écrit :

$$\frac{d^2 g}{d\sigma^2} + \frac{1}{\sigma} \frac{dg}{d\sigma} - \left[ 1 + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{\sigma^2} \right] g(\sigma) = 0 . \quad (19.99)$$

Cette équation possède deux solutions linéairement indépendantes<sup>25</sup> traditionnellement notées [38]  $I_\nu$  et  $K_\nu$  (avec  $\nu = l + \frac{1}{2}$ ) ; la première diverge exponentiellement à l'infini, et doit donc être rejetée. La fonction  $K_\nu$  (fonction de Hankel), au contraire, décroît exponentiellement à l'infini et constitue donc la seule solution acceptable physiquement. En définitive<sup>26</sup> :

$$r > a : \quad R_{El}(r) = C'_{El} r^{-1/2} K_{l+\frac{1}{2}}(\kappa r) , \quad \kappa^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} > 0 . \quad (19.100)$$

Pour les états sphériques ( $l = 0$ ), on obtient la fonction  $K_{1/2}(\sigma) = \sqrt{\frac{\pi}{2\sigma}} e^{-\sigma}$ , soit :

$$r > a : \quad R_{El=0}(r) = C'_{E0} \frac{1}{r} e^{-\kappa r} , \quad (19.101)$$

qui sont des ondes sphériques amorties. Au total, les fonction propres sont oscillantes (les  $j_l$ ) à l'intérieur du puits, et décroissent (en gros) exponentiellement à l'extérieur de celui-ci, ces deux aspects étant typiques des états liés.

À l'instar du problème unidimensionnel, et comme montré plus haut (voir 19.63)), il convient d'écrire les équations de continuité (raccordement) de  $R$  et de sa dérivée<sup>27</sup>

<sup>24</sup>i.e. à un préfacteur algébrique  $r^\lambda$  près.

<sup>25</sup>Ces fonctions appartiennent visiblement à la classe des fonctions de Bessel, mais leur argument est imaginaire pur d'où, pour la clarté (et par usage), des notations spécifiques rappelant cette propriété. Par exemple, on a :  $I_\nu(z) \stackrel{\text{def}}{=} e^{-i\nu\frac{\pi}{2}} J_\nu(iz)$ .

<sup>26</sup>On définit aussi des fonctions (sphériques)  $h_l$  reliées à  $K_{l+1/2}$  tout comme les  $j_l$  sont reliées aux  $J_{l+1/2}$ .

La notation  $K_\nu$  est traditionnelle : ne pas faire de confusion avec  $K \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2\mu(E + V_0)}/\hbar^2$ .

<sup>27</sup>Il est équivalent d'écrire la continuité de la dérivée logarithmique  $R'/R$ .

en  $r = a$  (la condition de normalisabilité, évacuant d'emblée les solutions divergentes à l'infini, est déjà prise en compte), les relations qui en découlent conduisent finalement à une équation dont les zéros fournissent les seules valeurs possibles de  $k$ , donc de l'énergie. Une fois encore, les conditions physiques requises pour la fonction d'onde produisent la quantification spontanée de l'énergie des états liés.

Les conditions de raccordement produisent une équation dépendant de la valeur du moment cinétique orbital<sup>28</sup>, donnée par l'entier  $l$ . Pour les états  $s$  ( $l = 0$ ), ces conditions s'expriment très simplement, puisqu'alors<sup>29</sup> (voir éq. (19.83)) :

$$R_{E l=0}(r) = \begin{cases} C_{E0} \frac{\sin Kr}{r} & \text{si } r < a \\ C'_{E0} \frac{1}{r} e^{-kr} & \text{si } r > a \end{cases} \quad (19.102)$$

Les conditions de continuité de  $u(r)$  et de  $u'(r)$  pour  $l = 0$  sont :

$$u(a-0) = u(a+0) \iff C_{E0} \sin Ka = C'_{E0} e^{-ka} \quad (19.103)$$

et :

$$u'(a-0) = u'(a+0) \iff C_{E0} K \cos Ka = -k C'_{E0} e^{-ka} \quad (19.104)$$

En égalant les deux expressions du rapport  $\frac{C'_{E0}}{C_{E0}}$ , on obtient :

$$ka = -\frac{Ka}{\tan Ka} \iff \sqrt{k_0^2 - K^2} a = -\frac{Ka}{\tan Ka} \quad (k_0^2 = 2\mu V_0/\hbar^2), \quad (19.105)$$

avec  $K \leq k_0$  puisque l'énergie  $E$  est négative mais bornée inférieurement par  $-V_0$  (voir Tome I, éq. (15.24)). Cette équation est réminiscente de ce qui a été obtenu à une dimension d'espace (voir problème 15.6.13) ; ce n'est pas surprenant : pour  $l = 0$ , l'équation pour  $u(r)$  – fonction qui doit être continue et à dérivée continue – est identique à l'équation aux valeurs propres pour le même potentiel à  $D = 1$  (complété avec la barrière en  $r = 0$ ), puisque le terme centrifuge est nul dans le cas considéré ( $l = 0$ ). Pour les états  $s$ , on obtient donc toujours, à trois dimensions, les mêmes résultats (pour l'énergie et la fonction  $u(r)$ ) que pour une particule soumise au même potentiel mais confinée sur le demi-axe réel positif par une barrière infranchissable située à l'origine :  $u(r)$  est donc  $\propto \sin Kr$ , et  $R_0(r) \propto \frac{\sin Kr}{r}$ . Il n'est guère surprenant de retrouver pour les états *sphériques* la même dépendance en  $r$  que pour les états unidimensionnels par rapport à  $x$  : en un sens, un état à symétrie sphérique est quelque peu unidimensionnel.

Le puits carré, qui a toujours au moins un état lié sur tout  $\mathbb{R}$  (voir Tome I, sous-section 15.3.1), perd cette propriété si une telle barrière est présente : celle-ci a un effet répulsif<sup>30</sup>, donc déstabilisant et il n'y a d'état lié que si le puits est assez profond et pas

<sup>28</sup>voir ci-dessous le cas des états non-liés, éqs. (19.115) et (19.113), et aussi [39], problème 63, p. 153.

<sup>29</sup>On note que  $R_{E0}(r=0) \neq 0$ , conformément à ce qui a été dit plus haut pour les états  $s$ .

<sup>30</sup>De la même façon, un puits  $V(x) = g\delta(x-x_0)$ ,  $g < 0$ ,  $x_0 > 0$  offre toujours un et un seul état lié à toute particule de masse  $m_p$  ; si on ajoute une barrière réfléchissante (par exemple en  $x = 0$ ), l'état lié ne subsiste que si  $|g| > \hbar^2/(2m_p x_0)$  : si la barrière est trop proche du puits (voir Tome I, problème 15.6.8 et [40]) et/ou la particule est trop légère, il n'y a plus de piégeage possible (voir aussi le problème 15.6.13).

trop étroit. Il en va de même ici : il est facile de voir que l'équation ci-dessus n'a de solution que si  $k_0 a > \pi/2$ , c'est-à-dire :

$$k_0 a > \frac{\pi}{2} \iff V_0 > \frac{\pi^2 \hbar^2}{8\mu a^2} . \quad (19.106)$$

Sans surprise, le nombre d'états liés  $N_b$  augmente quand  $V_0$  augmente (avec  $a$  constant), très précisément d'une unité à chaque fois que  $k_0$  franchit une valeur du genre  $\frac{\pi}{2} + n\pi$ ,  $n$  entier naturel. Inversement, à  $V_0$  constant,  $N_b$  décroît si la portée  $a$  diminue ; au-dessous de la valeur-seuil déduite de (19.106) :

$$a < \stackrel{\text{d'éf}}{=} \left( \frac{\pi^2 \hbar^2}{8\mu V_0} \right)^{1/2} \quad (19.107)$$

il n'y a plus d'état lié. Un puits sphérique de profondeur donnée mais trop étroit ne peut piéger une particule, et ce d'autant moins que la masse de celle-ci est petite.

À l'inverse, le puits infiniment profond contient une infinité d'états liés. Considérant d'abord les états sphériques  $l = 0$  dont le vecteur d'onde  $K$  est donné par (19.105), il suffit d'examiner la limite de cette équation quand  $k_0 \rightarrow +\infty$ , la quantité  $\frac{\hbar^2 K^2}{2\mu} \equiv E + V_0$  donnant l'énergie des états liés comptée à partir du fond du puits. Géométriquement, cette équation est l'intersection du quart de cercle  $\sqrt{d^2 - x^2}$  ( $d = k_0 a$ ,  $x = Ka$ ) avec le graphe de la courbe  $-\frac{x}{\tan x}$ . On voit immédiatement que si le rayon du quart de cercle augmente indéfiniment, les abscisses des points d'intersection se rapprochent des multiples positifs de  $\pi$ . En définitive, les énergies des états sphériques du puits infiniment profond sont :

$$E_{n,l=0}^{(\infty)} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \quad (n \in \mathbb{N}^*) \quad (19.108)$$

quand l'origine de l'énergie est prise au fond du puits. Ce résultat était prévisible : comme déjà dit, l'équation radiale est, pour les états  $s$ , strictement la même que pour le puits carré unidimensionnel – et il s'agit dans cette limite du puits infiniment profond localisé entre les abscisses 0 et  $a$ . Les fonctions propres sont donc  $u_{n0}(r) \propto \sin n\pi \frac{r}{a}$  pour  $0 \leq r \leq a$  (et nulles ailleurs), soit :

$$R_{n,l=0}^{(\infty)}(r) = \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{1}{r} \sin \frac{n\pi r}{a} \quad (0 \leq r \leq a, n \in \mathbb{N}^*) \quad (19.109)$$

qui sont donc des fonctions sphériques  $j_0(n\pi r/a)$ , convenablement normalisées.

Pour les états  $l > 0$ , et toujours en comptant l'énergie  $E = \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu}$  à partir du fond du puits, les fonctions propres sont à nouveau des  $j_l(Kr)$  (voir (19.96)), mais elles sont maintenant contraintes par  $j_l(Ka) = 0$ , puisque la particule ne peut sortir du puits et que les fonctions propres doivent être continues. Cette condition de raccordement quantifie les valeurs de  $K$ , dont les valeurs possibles, à  $l$  fixé, sont ainsi données par  $K_{nl} = \beta_{nl} a^{-1}$ , où  $\beta_{nl}$  est le  $n^{\text{e}}$  zéro de la fonction de Bessel sphérique  $j_l(\beta)$ .

Pour terminer, et revenant au puits de profondeur finie, déterminons les états non-liés, l'énergie  $E$  étant maintenant positive ; avec la paramétrisation naturelle :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad k > 0, \quad E + V_0 = \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu}, \quad K^2 = k^2 + k_0^2 > 0. \quad (19.110)$$

Lorsque  $r < a$ , la solution est encore donnée par l'expression (19.96) :

$$r < a : \quad R_{El}(r) = C_{El} r^{-1/2} J_{l+\frac{1}{2}}(Kr). \quad (19.111)$$

Pour  $r > a$ ,  $R_l(r)$  satisfait l'équation obtenue pour la particule libre (19.72) ; avec la paramétrisation (19.110), et en introduisant la fonction  $v(\rho) \stackrel{\text{déf}}{=} \rho^{-1/2} f(\rho)$ , on retrouve l'équation différentielle (19.78), dont les solutions sont des fonctions de Bessel  $J_{\pm(l+1/2)}$ . Ici apparaît une différence majeure : il n'y a plus maintenant aucune raison de disqualifier la solution  $J_{-(l+1/2)}(kr)$ , puisque  $r > a$  (pour  $r < a$ , elle avait été rejetée car divergente en  $r = 0$ ) ; exprimée à l'aide des fonctions de Bessel, la solution la plus générale à l'extérieur du puits est donc la combinaison linéaire quelconque :

$$r > a : \quad R_{El}(r) = r^{-1/2} [C_{E+} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) + C_{E-} J_{-(l+\frac{1}{2})}(kr)], \quad (19.112)$$

où les deux constantes  $C_{E\pm}$  sont pour l'instant arbitraires et où, comme on va le voir,  $k$  n'est astreint à aucune condition et peut prendre toutes les valeurs dans  $\mathbb{R}_+$ . Pour déterminer  $C_{E\pm}$ , il faut et suffit d'écrire les conditions de raccordement exprimant la continuité de  $R_l(r)$  et de sa dérivée en  $r = a$ . On doit ainsi avoir :

$$C_{El} J_{l+\frac{1}{2}}(Ka) = C_{E+} J_{l+\frac{1}{2}}(ka) + C_{E-} J_{-(l+\frac{1}{2})}(ka), \quad (19.113)$$

et :

$$C_{El} \left[ -\frac{1}{2a} J_{l+\frac{1}{2}}(Ka) + K J'_{l+\frac{1}{2}}(Ka) \right] = -\frac{1}{2a} [C_{E+} J_{l+\frac{1}{2}}(ka) + C_{E-} J_{-(l+\frac{1}{2})}(ka)] + k [C_{E+} J'_{l+\frac{1}{2}}(ka) + C_{E-} J'_{-(l+\frac{1}{2})}(ka)]; \quad (19.114)$$

compte tenu de (19.113), cette dernière condition se simplifie en :

$$C_{El} \frac{K}{k} J'_{l+\frac{1}{2}}(Ka) = C_{E+} J'_{l+\frac{1}{2}}(ka) + C_{E-} J'_{-(l+\frac{1}{2})}(ka). \quad (19.115)$$

Les équations (19.113) et (19.115) constituent un système linéaire inhomogène permettant (par exemple) d'exprimer  $C_{E+}$  et  $C_{E-}$  en fonction de  $C_{El}$ . Visiblement, ces constantes sont de la forme  $C_{E\pm} = A_{\pm}(E) C_{El}$ , où  $A_{\pm}(E)$  est une fonction déterminée de l'énergie. Le déterminant du système est le Wronskien des deux fonctions de Bessel,  $J_{\nu}(z) J'_{-\nu}(z) - J'_{\nu}(z) J_{-\nu}(z)$  avec  $\nu = l + \frac{1}{2}$ , égal à  $(-1)^{l+1} \frac{2}{\pi ka}$  ([38], § 8.474), et on obtient :

$$C_{E+} = (-1)^{l+1} \frac{\pi}{2} [ka J_{l+\frac{1}{2}}(Ka) J'_{-l-\frac{1}{2}}(ka) - Ka J_{-l-\frac{1}{2}}(ka) J'_{l+\frac{1}{2}}(Ka)] C_{El}; \quad (19.116)$$

$$C_{E-} = (-1)^{l+1} \frac{\pi}{2} [Ka J_{l+\frac{1}{2}}(ka) J'_{l+\frac{1}{2}}(Ka) - ka J_{l+\frac{1}{2}}(Ka) J'_{l+\frac{1}{2}}(ka)] C_{El}. \quad (19.117)$$

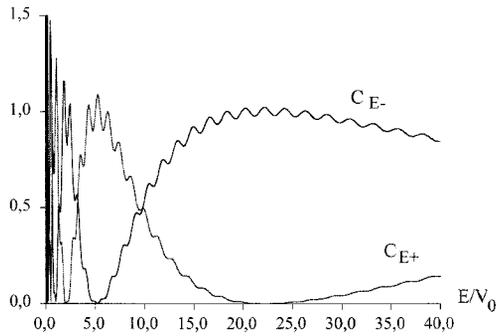


Figure 19.1: Variation générale des coefficients  $C_{E\pm}$  en fonction de l'énergie pour  $l = 0$  (onde "s") et pour un puits moyennement profond ( $k_0a = 15$ ).

Ceci achève de déterminer complètement la solution, à un facteur global  $C_{El}$  près ; cette indétermination n'en est pas une : pour la description physique de la diffusion par le puits, il faudra tôt ou tard former des paquets d'ondes, de sorte que le choix de la normalisation des fonctions de base est une pure affaire de convenance. Par ailleurs, aucune autre condition n'est encore à prendre en compte, le nombre d'onde  $k$  reste quelconque et l'énergie n'est donc pas quantifiée.

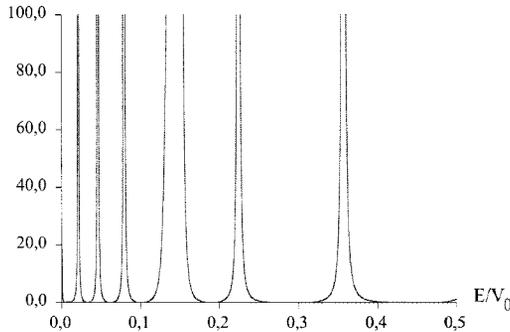


Figure 19.2: Variation du rapport  $\left(\frac{C_{E+}}{C_{E-}}\right)^2$  à basse énergie pour  $l = 1$  (onde "P") pour un puits profond ( $k_0a = 50$ ).

D'une façon générale, la variation des coefficients  $C_{E\pm}$  en fonction de l'énergie est fort complexe, comme en atteste le tracé de la figure 19.1, et présente une grande

variabilité en fonction du paramètre  $k_0a$ , lequel conditionne le nombre d'états liés du puits (voir (19.106)). Pour  $k_0a$  assez grand, les courbes sont fortement structurées et modulées.

On pressent que les coefficients  $C_{E+}$  et  $C_{E-}$  seront intimement liés à certains coefficients de réflexion et de transmission par le puits carré, plus précisément à la section efficace de diffusion (voir chapitre 26). En particulier, leur variation à basse énergie révèle, tout comme dans le cas unidimensionnel, l'existence de résonances à basse énergie donnant une image, à énergie *positive* des états liés du puits (voir Tome I, chapitre 15, sous-section 15.3.1). Ce phénomène est visible sur la figure 19.2 où est tracé le rapport  $(C_{E+}/C_{E-})^2$  pour des petites énergies,  $l = 1$  et pour un puits profond ( $k_0a = 50$ ), et sera discuté plus en détail dans le chapitre 26 (voir en particulier section 26.5 et fig. 26.3, p. 1211). La figure 19.3 donne la variation du même rapport  $(C_{E+}/C_{E-})^2$  en fonction de l'énergie dans le cas d'un puits peu profond ( $k_0a = 3$ ) ; on note les ondulations autour d'une variation moyenne linéaire, provenant des oscillations des fonctions de Bessel.

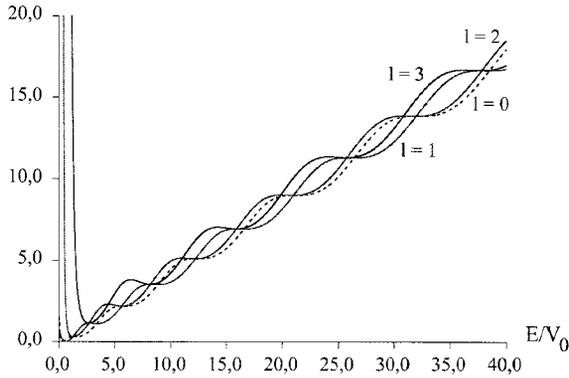


Figure 19.3: Variation du rapport  $\left(\frac{C_{E+}}{C_{E-}}\right)^2$  en fonction de l'énergie pour quelques valeurs de  $l$  (les courbes sont tracées avec  $k_0a = 3$ ).

En utilisant la relation  $zJ'_\nu(z) = \pm zJ_{\nu\mp 1} \mp \nu J_\nu(z)$ , on peut récrire les  $C_{E\pm}$  sous une forme où ne figurent plus les dérivées des fonctions de Bessel, ce qui est utile pour l'analyse à haute énergie :

$$C_{E+} = (-1)^l \frac{\pi}{2} [kaJ_{l+\frac{1}{2}}(Ka)J_{-l+\frac{1}{2}}(ka) + KaJ_{-l-\frac{1}{2}}(ka)J_{l-\frac{1}{2}}(Ka)] C_{El} ; \quad (19.118)$$

$$C_{E-} = (-1)^l \frac{\pi}{2} [kaJ_{l+\frac{1}{2}}(Ka)J_{l-\frac{1}{2}}(ka) - KaJ_{l+\frac{1}{2}}(ka)J_{l-\frac{1}{2}}(Ka)] C_{El} . \quad (19.119)$$

En utilisant les développements asymptotiques des fonctions de Bessel, on trouve tout naturellement, puisque dans ces conditions le puits devient quasi invisible, que  $C_{E+}$  tend

vers  $C_{E+}$ , tandis que  $C_{E-}$  tend vers zéro. Le calcul donne précisément :

$$C_{E+} = \left[ 1 - \mathcal{O}\left(\frac{V_0}{E}\right) \right] C_{El} , \quad C_{E-} = \frac{(-1)^l}{2} k_0 a \sqrt{\frac{V_0}{E}} C_{El} \quad (E \gg V_0) . \quad (19.120)$$

soit :

$$\left( \frac{C_{E+}}{C_{E-}} \right)^2 \simeq \frac{4}{(k_0 a)^2} \frac{E}{V_0} = \frac{2\hbar^2 E}{ma^2 V_0^2} \quad (E \gg V_0) \quad (19.121)$$

La variation quasi-linéaire à haute énergie est visible sur la figure 19.3.

◆ *Remarques*

1. Si la profondeur du puits  $V_0$  est très grande devant toute autre énergie, et si son rayon  $a$  est beaucoup plus petit que toute autre longueur, il est tentant – comme on le fait sans difficulté à une dimension – de modéliser le puits par une fonction de Dirac. Une telle tentative se révèle problématique ([41], [42]) car la réponse dépend du processus de limite. Si on pose :

$$V(r) = A \delta(\vec{r}) , \quad (19.122)$$

la constante  $A$  a pour dimension [énergie]  $\times$  [longueur] <sup>$D$</sup> , où  $D$  est la dimension de l'espace physique ; compte tenu des seules échelles disponibles, il est licite de poser  $A = V_0 a^D$ , de sorte que<sup>31</sup> :

$$V(r) = V_0 a^D \delta(\vec{r}) . \quad (19.124)$$

Formellement, la limite du puits  $\delta$  s'obtient en faisant  $a \rightarrow 0$  et  $V_0 \rightarrow +\infty$  ; pour que la modélisation garde un sens, ces deux limites ne doivent pas être indépendantes : il faut  $V_0 a^D = C^{\text{ste}}$ . En conséquence, la combinaison  $V_0 a^2$  apparaissant dans (19.106) est proportionnelle à  $a^{2-D}$ , montrant que la régularisation est nécessaire dès que  $D \geq 2$ , ce que confirme l'analyse détaillée [43] .

2. Un autre exemple de champ central intéressant est celui de l'oscillateur harmonique à trois dimensions – qui ne possède que des états liés puisque  $V(r \rightarrow \infty) \rightarrow +\infty$ . Ce problème se sépare évidemment en trois oscillateurs indépendants le long de chaque direction cartésienne. Dans le cas où l'oscillateur est isotrope (même constante de raideur suivant les trois directions), la symétrie sphérique donne également lieu à la séparation des variables sphériques<sup>32</sup>, fournissant une nouvelle illustration de deux choix différents d'ensembles d'observables qui commutent : en cartésiennes, les éléments de l'ECOC sont les trois énergies de vibration le long des trois axes, dont

<sup>31</sup>L'expression (19.124) est la première qui vient à l'esprit. En fait, on pourrait tout autant poser :

$$V(r) = V_0 a^D f(\lambda) \delta(\vec{r}) \quad (19.123)$$

où  $f$  est une fonction sans dimension d'un paramètre adimensionné contenant  $a$ , par exemple  $\lambda = Ka$ . L'analyse précise du puits *fini* en dimension  $D = 2$  permet de trouver la fonction  $f$  et de montrer que, dans ce cas, la modélisation régularisée introduit un puits  $\delta$  "ramolli" (pour plus de détails, voir [43]).

<sup>32</sup>Voir [25], complément B<sub>VII</sub>.

la somme est l'énergie totale  $E$  ; en sphériques, l'ECOC est constitué par l'énergie totale  $E$ ,  $\vec{L}^2$  et  $L_z$ . À nouveau, pour une énergie donnée, les deux types d'états propres se déduisent les uns des autres par des combinaisons linéaires exprimant la décomposition des vecteurs propres d'un ECOC sur les états propres de l'autre (voir problème 19.3.10). Tout comme le champ Coulombien, un tel oscillateur possède une dégénérescence *accidentelle* (voir section 19.2.3), phénomène classique quand il existe plusieurs jeux de coordonnées séparables<sup>33</sup>.

3. Les quelques exemples abordés montrent bien que les problèmes à trois dimensions sont nettement plus complexes que ceux à une dimension – notamment, le simple puits carré introduit déjà des fonctions spéciales. En outre, tout ce que l'on sait des propriétés générales du mouvement à une dimension ne se généralise pas forcément à trois dimensions. Par exemple, alors que tout état lié à une dimension<sup>34</sup> est non-dégénéré, ce n'est visiblement pas le cas dans  $\mathbb{R}^3$  (pour un potentiel à symétrie sphérique, il y a déjà la dégénérescence liée à la symétrie sphérique). Autre exemple : le courant de probabilité est nul dans tout état stationnaire à une dimension ; ce n'est plus vrai à trois dimensions : il peut exister des courants permanents (stationnaires) qui "tournent en rond"<sup>35</sup>, ce qui n'est pas possible dans  $\mathbb{R}$  pour des raisons purement topologiques. ♦

## 19.2 Atome d'hydrogène

Pour l'atome d'hydrogène, le potentiel est<sup>36</sup>  $V(r) = -\frac{e'^2}{r}$  ; l'équation radiale (19.38) pour la fonction  $u(r)$  est donc :

$$H_{\text{eff, Coul}}u(r) \stackrel{\text{d'ef}}{=} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e'^2}{r} \right] u(r) = Eu(r) \quad (19.125)$$

où  $l$  est l'entier naturel<sup>37</sup> donnant la valeur propre  $\hbar^2 l(l+1)$  pour le carré du moment cinétique orbital. Le potentiel effectif :

$$V_{\text{eff, Coul}}(r) \stackrel{\text{d'ef}}{=} \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e'^2}{r} \quad (19.126)$$

a deux comportements très tranchés selon que  $l = 0$  ou que  $l > 0$ . Dans le premier cas, il n'y a pas de fait de terme centrifuge et  $\lim_{r \rightarrow 0} V_{\text{eff, Coul}}(r) = -\infty$  ; au contraire,

<sup>33</sup>Pour le champ Coulombien, l'équation aux valeurs propres se sépare tant en coordonnées sphériques qu'en coordonnées paraboliques (voir aussi note 73 p. 826).

<sup>34</sup>sur *tout*  $\mathbb{R}$  ; sur un intervalle fini ou semi-infini, certaines propriétés de dégénérescence sont modifiées, notamment la double dégénérescence de tout état non-lié.

<sup>35</sup>Dans un état de l'atome d'hydrogène où  $L_z$  n'est pas nul, il y a une *boucle de courant* perpendiculaire à  $Oz$  (voir p. 819).

<sup>36</sup>Pour un ion hydrogénoïde de charge nucléaire  $Z$ , il suffit de remplacer partout  $e'^2$  par  $Ze'^2$ .

<sup>37</sup>Rappelons que toute solution  $u(r)$  est paramétrée par l'entier  $l$  apparaissant dans  $H_{\text{eff, Coul}}$  mais, pour la simplicité des notations, cette dépendance est sous-entendue.

$l > 0$  entraîne  $\lim_{r \rightarrow 0} V_{\text{eff, Coul}}(r) = +\infty$ , la composante centrifuge jouant le rôle d'une barrière répulsive floue, d'autant plus raide que le moment cinétique est grand. Cette distinction qualitative est la raison d'une démarcation nette entre les états  $l = 0$  et les états  $l > 0$  : comme il n'existe pas d'effet répulsif pour les premiers, la densité électronique correspondante  $|R_{l=0}(r)|^2$  est non-nulle en  $r = 0$ , alors que, dans tous les autres cas,  $|R_{l>0}(0)|^2 = 0$  ; on verra que  $|R_{l>0}(r)|^2 \propto r^{2l}$  pour  $r$  petit (voir (19.182)) : la densité électronique est d'autant plus *écrasée* près de  $r = 0$  que le moment cinétique est élevé, c'est-à-dire que la barrière centrifuge est violente. Le potentiel effectif  $V_{\text{eff, Coul}}(r)$  est minimum en  $r_{\min} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{\mu e'^2}$  :

$$V_{\text{eff, Coul}}(r) \geq V_{\text{eff, Coul}}(r_{\min}) = -\frac{\mu e'^4}{2l(l+1)\hbar^2} ; \quad (19.127)$$

on sait que ceci constitue une borne inférieure pour toute énergie propre :

$$E > -\frac{\mu e'^4}{2l(l+1)\hbar^2} \quad (19.128)$$

puisque'il doit toujours y avoir une région accessible classiquement, c'est-à-dire qu'il doit exister un intervalle (compact) pour  $r$  où la différence  $E - V_{\text{eff}}(r)$  est positive (voir Tome I, éq. (15.25)).

Lorsque l'énergie  $E$  est positive, le mouvement classique à la Kepler (hyperbole si  $E > 0$ , parabole si  $E = 0$ ) n'est pas borné ; le mouvement quantique correspondant est décrit par une fonction d'onde qui oscille à l'infini et représente un état non-lié. Dans le cas contraire,  $E < 0$ , la particule classique reste confinée entre deux valeurs  $r_-$  et  $r_+$  (ellipse, ou cercle quand  $r_- = r_+$ ) : l'équivalent quantique est un état lié dont la fonction d'onde décroît essentiellement comme une exponentielle quand  $r$  tend vers l'infini.

### 19.2.1 Résolution de l'équation radiale

#### États liés

Comme toujours, les conditions requises pour la fonction d'onde provoquent la quantification spontanée de l'énergie des états liés. Elles ont été vues à l'œuvre à de multiples reprises dans le Tome I (voir en particulier les chapitres 15 et 16), et à propos des harmoniques sphériques (voir section 18.3) ; dans ce dernier cas, c'est le caractère *monovalué* de la fonction d'onde qui engendre la quantification de la composante  $L_z$  du moment cinétique. De même, la condition de normalisabilité de la fonction radiale  $R(r)$ , et la condition aux limites en  $r = 0$ , ne seront satisfaites que si l'énergie prend ses valeurs dans un ensemble discret  $\{E_n\}_n$ , isomorphe à  $\mathbb{N}$  pour le potentiel hydrogénoïde. Il sera en outre un peu surprenant de constater, en bout de course, que la formule donnant l'énergie est exactement la même que celle issue de la théorie de Bohr : si on doit s'attendre à ce que les deux expressions de l'énergie tendent l'une vers l'autre dans la limite des grands

nombres quantiques, différant l'une de l'autre par des corrections tendant vers zéro quand  $n \rightarrow \infty$ , rien ne semble devoir assurer d'avance qu'elles soient identiques  $\forall n$ . C'est pourtant ce que l'on va trouver : les deux expressions de l'énergie coïncident quel que soit  $n$ , petit ou grand.

Pour les états liés, l'énergie  $E$  doit être négative ; de fait, quand  $r$  tend vers l'infini, le terme potentiel est négligeable et il reste :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2u}{dr^2} \simeq E u(r) . \quad (19.129)$$

Pour que la solution  $u$  soit normalisable<sup>38</sup>, il est nécessaire qu'elle tende vers zéro à l'infini : si  $E$  était positif,  $u$  – donc  $|u|^2$  – oscillerait sans s'amortir ; au contraire, avec  $E$  négatif, (19.129) montre que le comportement est essentiellement exponentiel, conformément à ce qui a été montré dans la sous-section 19.1.2.

Pour trouver les bonnes solutions physiques de cette équation, on utilise la méthode polynômiale comme cela a été fait à propos de l'oscillateur harmonique à une dimension<sup>39</sup>. Comme d'habitude, afin de simplifier le plus tôt possible le problème mathématique sur la base de considérations physiques, posons-nous la question du comportement précis à l'infini des solutions ; ceci permet d'écarter d'emblée celles qui ne sont pas acceptables. Reportons dans (19.125) un comportement du type :

$$u(r) \simeq r^\lambda e^{-kr} \quad (r \rightarrow +\infty) ; \quad (19.130)$$

ne retenant que les termes dominants<sup>40</sup>, on obtient :

$$-\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} r^\lambda e^{-kr} \simeq E r^\lambda e^{-kr} . \quad (19.131)$$

$E$  étant négatif, la forme simplifiée (19.130) est donc solution si  $k = \pm \sqrt{-2\mu E/\hbar^2}$  ; les seules solutions physiques se comportent donc comme suit à l'infini :

$$u(r) \simeq r^\lambda e^{-kr} , \quad k = \sqrt{-2\mu E/\hbar^2} > 0 \quad (r \rightarrow +\infty) , \quad (19.132)$$

l'exposant  $\lambda$  étant pour l'instant indéterminé (il peut visiblement être positif ou négatif).

Par ailleurs, on sait d'après (19.60) que le comportement de  $u$  à l'origine est :

$$u(r) \simeq r^{l+1} \quad (r \simeq 0) . \quad (19.133)$$

Toutes ces considérations suggèrent des changements de variable et de fonction inconnue. Outre le changement évident  $\rho = kr$  introduisant une variable radiale adimensionnée, il

<sup>38</sup>La normalisabilité s'exprime par  $\int_0^{+\infty} |u(r)|^2 dr < \infty$  : une condition *nécessaire* pour cela est  $\lim_{r \rightarrow +\infty} |u(r)|^2 = 0$ . Rappelons toutefois qu'il existe des fonctions qui ne tendent pas vers zéro et qui sont (simplement) intégrables, par exemple  $\cos x^2$  (qui conduit à l'intégrale de Fresnel).

<sup>39</sup>voir Tome I, chapitre 16.

<sup>40</sup>Le terme dominant venant de la dérivée seconde est  $r^\lambda e^{-kr}$ . Les termes en  $r^{-1}$  et  $r^{-2}$  venant du potentiel effectif dans (19.125) sont sous-dominants.

est en effet commode d'exhiber les comportements aux limites maintenant déterminés en introduisant une nouvelle fonction  $w(\rho)$  :

$$u(r) = \rho^{l+1} e^{-\rho} w(\rho) , \quad \rho = kr . \quad (19.134)$$

La fonction  $w(\rho)$  peut diverger, mais pas trop vite afin de respecter la condition nécessaire  $\lim_{r \rightarrow +\infty} u(r) = 0$ . En outre, la fonction  $w(\rho)$  doit être finie à l'origine puisque le comportement de  $u$ , connu d'après (19.60), a été mis en exergue : il faut donc  $w(\rho) \sim C^{ste}$  quand  $\rho \rightarrow 0$ . La substitution de  $w$  à  $u$  selon (19.134) dans l'équation complète (19.125) donne :

$$\rho \frac{d^2 w}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dw}{d\rho} + [\lambda - 2(l+1)] w = 0 \quad (19.135)$$

avec :

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\mu e'^4}{-\hbar^2 E}} = \frac{2\mu e'^2}{\hbar^2 k} . \quad (19.136)$$

L'équation (19.135) est un cas particulier de l'équation de Laplace, dont la forme canonique pour une fonction  $L(z)$  est :

$$z \frac{d^2 L}{dz^2} + (\gamma - z) \frac{dL}{dz} - \alpha L = 0 \quad (19.137)$$

où  $\alpha$  et  $\gamma$  sont des constantes complexes quelconques. Il suffit en effet de poser :

$$w(\rho) = L(z = 2\rho) \quad (19.138)$$

pour que l'équation (19.135) devienne :

$$z \frac{d^2 L}{dz^2} + [2(l+1) - z] \frac{dL}{dz} + \left(\frac{\lambda}{2} - l - 1\right) L = 0 ; \quad (19.139)$$

par comparaison avec (19.135), on a  $\alpha = -\frac{\lambda}{2} + l + 1$  et  $\gamma = 2l + 2$ . L'équation de Laplace (19.137) possède une solution analytique à l'origine<sup>41</sup>, qui est une fonction spéciale d'importance première, la fonction hypergéométrique dégénérée<sup>42</sup> ([38], § 9.21), notée  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$ , que l'on retrouvera souvent dans la suite. En tant que fonction analytique dans le voisinage de l'origine,  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$  admet un développement<sup>43</sup> en série entière

<sup>41</sup>L'autre solution linéairement indépendante de (19.137) est la fonction  $z^{1-\gamma} \Phi(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z)$ , qui se comporte comme  $\rho^{-(2l+1)}$  pour  $\rho \ll 1$  et n'est donc pas acceptable. L'équation de Laplace se résout commodément en utilisant la méthode de Laplace ([48], Appendice, §a. [4], chapitre 10, § 7, et problèmes 19.3.12 et 19.3.13).

<sup>42</sup>On dit aussi *confluente*, ou fonction de Kummer ([37], § 13.1.2).

<sup>43</sup>En utilisant la relation fonctionnelle  $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$  de la fonction d'Euler de seconde espèce, on voit que le développement de  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$  s'écrit aussi :

$$\Phi(\alpha, \gamma, z) \stackrel{\text{d'ef}}{=} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\Gamma(\alpha+n)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma+n)} \frac{z^n}{n!} . \quad (19.140)$$

Pour  $\Re z > 0$ , on peut définir  $\Gamma(z)$  comme égale à l'intégrale :

$$\Gamma(z) \stackrel{\text{d'ef}}{=} \int_0^{+\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (\Re z > 0) , \quad (19.141)$$

mais cette fonction peut être prolongée dans  $\mathbb{C}$ . Elle possède des pôles simples pour  $z \in -\mathbb{N}$  ; par ailleurs,  $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ .

de la variable  $z$ , qui s'écrit :

$$\Phi(\alpha, \gamma, z) \stackrel{\text{déf}}{=} 1 + \frac{\alpha z}{\gamma 1!} + \frac{\alpha(\alpha+1) z^2}{\gamma(\gamma+1) 2!} + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2) z^3}{\gamma(\gamma+1)(\gamma+2) 3!} + \dots, \quad (19.142)$$

et converge pour tout  $z$  fini ; noter que si  $\alpha$  est un entier négatif  $-q$ ,  $\Phi$  se réduit à un polynôme de degré  $q$ . Il est facile de vérifier, par substitution directe, que  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$  satisfait bien l'équation (19.137).

Posons donc pour  $w(\rho)$  un développement en série entière ne contenant que des termes de puissance positive ou nulle :

$$w(\rho) = \sum_{p=0}^{+\infty} c_p \rho^p, \quad (19.143)$$

avec  $c_0 \neq 0$  puisque  $r^{l+1}$  étant précisément le comportement de la fonction  $u$  près de  $r = 0$ , la série doit se comporter comme une constante dans ce voisinage. Le report dans l'équation (19.135) fournit la récurrence suivante<sup>44</sup> :

$$(p+1)(p+2l+2)c_{p+1} + [\lambda - 2(l+1+p)]c_p = 0, \quad p \in \mathbb{N}, \quad c_0 \neq 0. \quad (19.144)$$

Ceci permet bien d'exprimer tous les coefficients en fonction du premier  $c_0$  qui, sans autre condition supplémentaire à utiliser en temps utile, est arbitraire puisque l'équation différentielle est homogène. La relation (19.144) définit donc complètement (à un facteur près) l'ensemble des solutions mathématiques qui sont *régulières* à l'origine. Cette régularité (analyticité) n'est toutefois pas suffisante pour élire toutes ces solutions comme physiquement acceptables : on va en effet montrer que la série (19.143) se comporte comme  $e^{+2\rho}$  à l'infini ; elle ne peut donc conduire à une solution convenable que si tous ses coefficients sont nuls à partir d'un certain rang, auquel cas la série se réduit alors à un *polynôme* ; quel que soit le degré de ce polynôme, l'exponentielle décroissante dans (19.134) finit par l'emporter et  $u$ , tendant vers zéro à l'infini, possède le bon comportement nécessaire ; de surcroît, décroissant exponentiellement, cette fonction est visiblement de module carré sommable : la condition nécessaire se révèle ainsi être aussi suffisante.

La divergence exponentielle de la série (19.143) peut être mise en évidence de plusieurs façons. Donnons en premier un argument très intuitif, facile à formaliser d'ailleurs pour en faire apparaître le bien-fondé. À  $l$  et  $E$  fixés, pour  $p$  grand, la récurrence (19.144) s'écrit à peu près :

$$p^2 c_{p+1} - 2p c_p \simeq 0 \iff \frac{c_{p+1}}{c_p} \simeq \frac{2}{p}. \quad (19.145)$$

<sup>44</sup>On peut étendre les valeurs de  $p$  aux valeurs entières négatives à condition de garder en tête que  $c_{-1} = 0$ . Par ailleurs, la présence du facteur  $(p+1)$  pour  $c_{p+1}$  assure le découplage des  $c_{p \geq 0}$  et des éventuels  $c_{p < 0}$  ; ce fait traduit l'existence de deux solutions linéairement indépendantes – comme pour toute équation du second ordre. L'une est régulière à l'origine, c'est celle que l'on retient ici ; l'autre est divergente en  $\rho = 0$ , mise à l'écart par le choix pragmatique (19.134) inspiré par les conditions physiques imposées aux solutions à retenir exclusivement.

On connaît une série dont le rapport de deux termes consécutifs est  $2/p$ , c'est  $e^{2\rho}$  :

$$e^{2\rho} = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{1}{p!} (2\rho)^p \equiv \sum_{p=0}^{+\infty} \gamma_p \rho^p, \quad \frac{\gamma_{p+1}}{\gamma_p} = \frac{2}{p}. \quad (19.146)$$

Pour  $\rho$  tendant vers l'infini, ce sont les grandes valeurs de  $p$  qui comptent ; il en résulte que, tant que  $w$  est donnée par la série entière,  $w$  se comporte à peu près comme  $e^{2\rho}$  quand  $\rho \rightarrow +\infty$ . Une autre façon d'établir ce fait consiste à poser que pour  $\rho$  grand, on a  $w \sim \rho^q e^{\alpha\rho}$ . Le report dans (19.135) donne, après simplification par  $\rho^{q-1} e^{\alpha\rho}$  :

$$q(q-1) + 2q\alpha\rho + \alpha^2\rho^2 + 2(l+1-\rho)(q+\alpha\rho) + (\lambda-2l-2)\rho \sim 0. \quad (19.147)$$

Seuls les termes les plus divergents doivent être considérés<sup>45</sup>, soit le terme en  $\rho^2$  ; son coefficient, égal à  $(\alpha^2 - 2\alpha)$ , doit être nul, ce qui fournit bien la seule valeur acceptable<sup>46</sup>  $\alpha = 2$ , confirmant l'analyse fondée sur la comparaison des séries.

Donnons un dernier argument pour établir définitivement le fait crucial que la série ne doit pas être conservée – crucial puisque c'est ce qui produit spontanément la *quantification* de l'énergie des états liés. La comparaison des équations (19.135) et (19.137) montre que :

$$\frac{1}{c_0} w(\rho) = \Phi\left(l+1 - \frac{\lambda}{2}, 2l+2, 2\rho\right). \quad (19.148)$$

On connaît par ailleurs le développement (asymptotique) à l'infini de  $\Phi(\alpha, \gamma, z)$  ([37], § 13.5.1) :

$$\Phi\left(l+1 - \frac{\lambda}{2}, 2l+2, 2\rho\right) \sim \frac{\Gamma(l+1 + \frac{\lambda}{2})}{\Gamma(l+1 - \frac{\lambda}{2})} (2\rho)^{-(l+1 + \frac{\lambda}{2})} e^{2\rho} \quad (\rho \gg 1), \quad (19.149)$$

d'où l'on déduit précisément que, pour  $r \gg k^{-1}$ ,  $u(r)$  se comporte comme :

$$u(r) \sim (kr)^{-\frac{\lambda}{2}} e^{-kr} e^{+2kr} = (kr)^{-\frac{\lambda}{2}} e^{+kr} \quad (r \gg k^{-1}) \quad (19.150)$$

Ainsi, d'une façon ou d'une autre, on constate que si l'on garde la série (19.143) telle quelle, la fonction  $u(r)$  diverge exponentiellement quand  $r$  tend vers l'infini. La seule et unique façon de soigner cette divergence inacceptable physiquement est d'annuler tous les coefficients  $c_p$  à partir d'un certain rang : alors la série se réduit à un certain *polynôme* ; aussi grand que soit le degré de celui-ci, l'exponentielle finit toujours par l'emporter, entraînant  $\lim_{r \rightarrow +\infty} u(r) = 0$  en conformité avec (19.41). Pour qu'il en soit ainsi, la seule possibilité est qu'il existe un entier  $p_0$  tel que  $\lambda - 2l - 2 - 2p_0 = 0$ , donnant  $c_{p_0+1} = c_{p_0+2} = \dots = 0$ . Dans ces conditions, et selon (19.134), le comportement de  $u(r)$  à l'infini est :

$$u(r) \simeq (kr)^{l+1+p_0} e^{-kr} \quad (r \gg k^{-1}). \quad (19.151)$$

<sup>45</sup>Les autres devraient être comparés avec des termes omis en posant  $w \sim \rho^q e^{\alpha\rho}$ .

<sup>46</sup>L'équation  $\alpha^2 - 2\alpha = 0$  a aussi la solution  $\alpha = 0$ , auquel cas la fonction  $w(\rho)$  se comporte à l'infini comme un polynôme de degré  $q$ , indéterminé à ce stade. Compte tenu de la conclusion qui va suivre, retenir cette solution n'enrichit donc pas l'ensemble des solutions acceptables.

Cela étant acquis, les seules bonnes solutions sont donc celles pour lesquelles :

$$\lambda - 2l - 2 = 2p_0, \quad p_0 \in \mathbb{N}. \quad (19.152)$$

$p_0$  et  $l$  étant des entiers positifs ou nuls, les valeurs possibles de  $\lambda$  sont les entiers pairs strictement positifs<sup>47</sup>, ce qui conduit à poser :

$$\lambda = 2n, \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (19.153)$$

Selon (19.136), les seules valeurs de  $k$  à retenir sont les valeurs *discrètes* :

$$k \in \{k_n\}_n : \quad k_n = \frac{\mu e'^2}{n\hbar^2} \equiv \frac{1}{n\tilde{a}_0} \quad (n \in \mathbb{N}^*) \quad (19.154)$$

où on a défini :

$$\tilde{a}_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\hbar^2}{\mu e'^2} \quad (19.155)$$

Autrement dit, et toujours selon (19.136), on obtient le résultat essentiel attestant de la quantification de l'énergie :

$$E \in \{E_n\}_n : \quad E_n = -\frac{\mu e'^4}{2n^2\hbar^2} \equiv -\frac{e'^2}{2n^2\tilde{a}_0} \quad (n \in \mathbb{N}^*) \quad (19.156)$$

Ainsi, une fois de plus, la condition de normalisabilité des fonctions d'onde des états liés vient faire le tri parmi les solutions mathématiques de l'équation aux valeurs propres. Tout comme la condition de Bohr - Wilson - Sommerfeld  $\oint p dq = \text{entier} \times h$  le faisait parmi toutes les solutions classiques, la condition de normalisabilité passe au peigne fin les solutions mathématiques déjà triées pour en extraire un ensemble dénombrable, ici infini, achevant la démonstration de la quantification de l'énergie des états liés.

Les fonctions radiales  $R(r) = r^{-1}u(r)$ , qui dépendent évidemment de l'entier  $l$  figurant explicitement dans l'équation différentielle (19.125), seront également repérées par l'indice  $n$  associé à la valeur  $E_n$  de l'énergie ; on notera ainsi<sup>48</sup>  $R_{nl}(r)$  la fonction radiale qui, multipliée par  $Y_{lm}$ , constitue un état propre lié normalisé de  $(H, L^2, L_z)$  pour l'atome d'hydrogène<sup>49</sup> :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (19.157)$$

avec :

$$R_{nl}(r) = C_{nl} (2k_n r)^l e^{-k_n r} \Phi(l+1-n, 2l+2, 2k_n r) \quad (19.158)$$

<sup>47</sup> Avec  $\alpha = n - (l + 1)$ , on voit bien sur la série (19.142) et compte tenu de l'identification (19.148), que  $\Phi$ , donc  $w$ , se réduit à un polynôme de degré  $l$ .

<sup>48</sup> Une autre notation, plus naturelle, serait  $R_{E_n l}(r)$  ; on s'en tiendra ici à la notation consacrée par l'usage.

<sup>49</sup> À nouveau, une notation plus naturelle est  $\psi_{k_n l m}(r, \theta, \phi)$ .

et  $n = \frac{1}{k_n a_0}$ . Comme  $l + 1 - n (\equiv \alpha)$  est ici un entier négatif, la fonction  $\Phi$  est bien un certain polynôme de degré  $n - l - 1$ , appelé *polynôme associé de Laguerre*<sup>50</sup>, dont tous les zéros sont réels et faisant l'objet de l'aparté technique p.820. Par ailleurs, les harmoniques sphériques étant normalisées, la fonction  $R_{nl}(r)$  est normalisée à part, satisfaisant :

$$\int_0^{+\infty} [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = 1 , \quad (19.159)$$

ce qui fixe le facteur  $C_{nl}$  (voir (19.182)).

L'expression (19.156) de l'énergie est strictement identique à celle de la théorie de Bohr, dont on sait qu'elle reproduit<sup>51</sup> la formule de Balmer pour les termes spectraux de l'hydrogène, compte tenu de la correction de masse réduite. Comme annoncé, cette coïncidence *quel que soit n*, petit ou grand, a quelque chose de surprenant<sup>52</sup>. Par ailleurs, se souvenir que les fonctions  $R_{nl}(r)$  et  $R_{n'l}(r)$  (ou  $u_{nl}$  et  $u_{n'l}$ ) n'ont nullement à être orthogonales (et d'ailleurs ne le sont pas) ; en revanche, on a (une fois la normalisation effectuée) :

$$\int_0^{+\infty} u_{nl}(r)u_{n'l}(r) dr = \int_0^{+\infty} R_{nl}(r)R_{n'l}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} . \quad (19.160)$$

### États non-liés

Par opposition avec le cas lié, les solutions de (19.125) d'énergie  $E$  *positive* ont un comportement oscillant à l'infini, comme le montre immédiatement la forme asymptotique

<sup>50</sup>Edmond Nicolas Laguerre, (1834-1886), est surtout connu pour l'introduction des polynômes qui portent son nom. Il a aussi inventé un algorithme très rapide pour trouver le zéro d'un polynôme (*Méthode de Laguerre*). On lui doit aussi un théorème exprimant dans le cas réel celui de Gauss - Lucas (*Les zéros de la dérivée  $P'(x)$  d'un polynôme sont situés dans l'enveloppe convexe de l'ensemble des racines de  $P(x)$* ).

<sup>51</sup>On se souvient que Bohr a construit sa théorie pour qu'il en soit ainsi (voir Tome I, chapitre 6).

<sup>52</sup>Cette coïncidence a réellement quelque chose d'énigmatique. L'auteur avoue son ignorance en n'ayant pas connaissance d'une discussion dans la littérature sur ce point.

Par ailleurs, on peut dès à présent noter une propriété remarquable de l'expression de l'énergie (19.156) : elle ne dépend pas du nombre quantique  $l$  associé au module du moment cinétique orbital. Cette propriété est liée à la forme précise du potentiel Coulombien pur et donne lieu à ce qui est appelé souvent – mais incorrectement car elle peut être une source de contre-sens – *dégénérescence accidentelle*. En réalité, cette dégénérescence résulte d'une symétrie remarquable et subtile du potentiel en  $1/r$ , qui donne lieu à la conservation dynamique du vecteur de Lenz - Runge (voir sous-section 19.2.3, et note 73 p.826). Cette symétrie, dans l'espace des impulsions (on peut la mettre en évidence en passant en représentation- $p$ ), a été remarquée par Pauli [44] puis exploitée par Fock en 1935 [45]. Plus récemment elle a été étudiée notamment par McIntosh [46] et par Bander et Itzykson [47]. En outre, cette dégénérescence particulière est liée au fait qu'il existe un autre jeu de coordonnées (les coordonnées paraboliques) pour lequel les variables spatiales se séparent aussi – ces coordonnées sont d'ailleurs particulièrement bien adaptées au traitement exact (non-perturbatif) de l'effet Stark.

Tout écart à la loi en  $1/r$  – par exemple un terme en  $1/r^2$  déstabilisant (parfois utilisé pour représenter un écrantage à longue portée) –, supprime cette propriété et l'énergie devient alors une fonction explicite de  $n$  et de  $l$  (voir problème 19.3.15).

(19.129) : ces solutions correspondent à des états propres non-liés. En posant :

$$\kappa = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar} , \quad \Lambda = \sqrt{\frac{2\mu e'^4}{\hbar^2 E}} , \quad (19.161)$$

et en définissant la fonction  $W(\rho)$  par :

$$u(r) = \rho^{l+1} e^{-i\rho} W(\rho) , \quad \rho = \kappa r , \quad (19.162)$$

on trouve que  $W(\rho)$  satisfait l'équation (comparer avec (19.135)) :

$$\rho \frac{d^2 W}{d\rho^2} + 2(l+1-i\rho) \frac{dW}{d\rho} + [\Lambda - 2i(l+1)] W = 0 . \quad (19.163)$$

Il s'agit encore évidemment d'un avatar de l'équation de Laplace dont la solution analytique<sup>53</sup> en  $\rho = 0$ , admet un développement en série entière  $\sum_{p \in \mathbb{N}} c_p \rho^p$  ; les coefficients satisfont une relation de récurrence analogue à (19.144), qui s'écrit précisément :

$$(p+1)(p+2l+2) c_{p+1} + [\Lambda - 2i(l+1+p)] c_p = 0 , \quad p \in \mathbb{N} , \quad c_0 \neq 0 . \quad (19.164)$$

Posant  $\Lambda = 2\nu$  (par analogie avec la *nécessité*  $\lambda = 2n$  pour les états liés), on voit que cette solution n'est autre que la fonction  $\Phi(l+1+i\nu, 2l+2, 2i\rho)$  définie en (19.142). Par opposition avec le cas des états liés, aucune raison pertinente n'existe conduisant à "briser" la série, la fonction propre n'étant pas tenue de s'annuler à l'infini. Aucun tri n'étant à faire, toutes les valeurs de  $\kappa$  sont acceptables (comparer avec (19.154)) ; selon (19.162), les solutions physiques  $u(r)$  sont de la forme (à un facteur près) :

$$u(r) = (\kappa r)^{l+1} e^{-i\kappa r} \Phi(l+1+i\nu, 2l+2, 2i\kappa r) \quad (\kappa \in \mathbb{R}_+) . \quad (19.165)$$

D'après la discussion p. 786, on sait que, même pour les états non-liés, l'équation aux valeurs propres pour la fonction  $u(r)$  ne possède pas de dégénérescence et que, par conséquent, la fonction radiale peut toujours être prise réelle. S'il ne saute pas aux yeux que la fonction écrite en (19.165) est réelle, c'est bien pourtant le cas en vertu de la transformation de Kummer<sup>54</sup>  $\Phi(\alpha, \gamma, z) = e^z \Phi(\gamma - \alpha, \gamma, -z)$ , qui donne ici :

$$u^*(r) = (\kappa r)^{l+1} e^{+i\kappa r} \Phi(l+1-i\nu, 2l+2, -2i\kappa r) = (\kappa r)^{l+1} e^{+i\kappa r} e^{-2i\kappa r} \Phi(2l+2-(l+1-i\nu), 2l+2, 2i\kappa r) \equiv u(r) . \quad (19.166)$$

En définitive, la solution la plus générale d'énergie positive  $E = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2\mu}$  est :

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) = R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (19.167)$$

avec :

$$R_{El}(r) = C_{El} (2\kappa r)^l e^{-i\kappa r} \Phi(l+1+i\nu, 2l+2, 2i\kappa r) \quad (19.168)$$

<sup>53</sup>Tout comme dans le cas  $E < 0$ , il existe une autre solution linéairement indépendante ([38], § 9.216) ; singulière car se comportant comme  $\rho^{-(2l+1)}$  en  $\rho = 0$ , elle est non recevable physiquement.

<sup>54</sup>Voir [37], § 13.1.27 et problème 19.3.12.

où  $\nu = \frac{1}{\kappa \tilde{a}_0}$ .

À la réflexion et en comparant les deux expressions (19.158) et (19.168), on voit finalement que la solution à énergie positive  $R_{El}(r)$  s'obtient par simple prolongement analytique du nombre d'onde  $k \stackrel{\text{def}}{=} \hbar^{-1} \sqrt{-2\mu E}$  des valeurs négatives de  $E$  vers les valeurs positives, le paramètre  $\lambda$  abandonnant au passage l'obligation d'être discret. Raisonnant avec le "nombre d'onde" complexe  $\tilde{k} \stackrel{\text{def}}{=} -ik$ , on voit que les états liés correspondent à des points d'affixes *discrètes*  $-\frac{i}{n} \tilde{a}_0^{-1}$  ( $n \in \mathbb{N}^*$ ) qui se densifient vers l'origine (point d'accumulation) quand  $n$  augmente, c'est-à-dire quand l'énergie  $E_n$  augmente. À partir de  $E = 0$ ,  $\tilde{k}$  bifurque vers le demi-axe réel positif, et devient une variable *continue*.

Ainsi, l'analyse des états non-liés n'introduit aucune condition de normalisabilité, et donc aucune quantification de l'énergie. Ces états servent de base pour la description en termes de *paquets d'ondes* de la diffusion par le potentiel de Coulomb de particules émises par une source située à l'infini, tout comme dans le cas unidimensionnel, les ondes planes  $e^{\pm ikx}$  (non normalisables) servent de fonctions de base, autorisant l'écriture d'un paquet d'ondes normalisable sous la forme d'une intégrale de Fourier. Ici, un paquet d'ondes pourra toujours s'écrire en combinaison linéaire des états propres, liés et non-liés :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \left( \sum_{n \in \mathbb{N}^*} c_{nlm} e^{\frac{1}{i\hbar} E_n t} R_{nl}(r) + \int_0^{+\infty} c_{Elm} e^{\frac{1}{i\hbar} E t} R_{El}(r) dE \right), \quad (19.169)$$

les coefficients  $c_{nlm}$  et  $c_{Elm}$  étant en principe calculables une fois donné l'état initial  $\Psi(\vec{r}, t = 0) \equiv \langle \vec{r} | \Psi(0) \rangle$  en effectuant tous les produits scalaires  $\langle R_{nl} Y_{lm} | \Psi(0) \rangle$  et  $\langle R_{El} Y_{lm} | \Psi(0) \rangle$ . Les conditions aux limites à satisfaire, qui prendront en compte notamment la valeur du courant de particules émis par la source et la localisation de celle-ci, ne feront que généraliser ce qui a été vu à une dimension d'espace : dans ce dernier cas, on sait bien que c'est la position de la source et ses caractéristiques<sup>55</sup>, qui permettent de déterminer toutes les constantes d'intégration apparaissant dans la résolution de l'équation aux valeurs propres<sup>56</sup>. Il est clair que pour ce calage, le facteur de proportionnalité des fonctions propres non-liées est sans importance, le choix (19.193) n'étant fait (usuellement) que pour la commodité technique. C'est bien l'absence pertinente d'une condition de normalisabilité pour les états propres qui laisse l'énergie des états non-liés à l'écart de la quantification, lui permettant de prendre *toute* valeur  $E$  entre 0 et  $+\infty$ .

Comme expliqué plus haut, l'équation pour la fonction  $u(r)$  est une équation aux valeurs propres formellement identique à celle d'un mouvement confiné sur  $\mathbb{R}_+$  par une barrière totalement réfléchissante située en  $x = 0$ , et soumis au potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(x)$ . Avec la condition aux limites de fonctions nulles en  $x = 0$ ,  $H_{\text{eff}}$  est hermitique et l'ensemble des fonctions propres forme une base complète. Il existe donc une relation de fermeture traduisant cette propriété ; celle-ci contient une sommation sur les états

<sup>55</sup>Par exemple le courant qu'elle émet, voir Tome I, chapitre 15.

<sup>56</sup>Ainsi, pour un potentiel localisé  $V(x) = \text{nul en-dehors d'un intervalle fini } [a, b]$ , la solution pour  $x > b$  est de la forme  $Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ ,  $k > 0$ . Si la source est localisée en  $x = -\infty$ , la constante  $B$  est en fait nulle. Le module de  $A$  sera finalement trouvé, *via* les coefficients de réflexion et de transmission, par calage sur le courant de la source  $j_s = (\hbar k/m)|A|^2$ .

liés *et* sur les états non-liés. Pour une valeur de  $l$  donnée,  $H_{\text{eff}}$  est aussi hermitique, et la relation de fermeture s'écrit :

$$\sum_{n \in \mathbb{N}^*} u_{nl}(r)u_{nl}(r') + \int_0^{+\infty} u_{El}(r)u_{El}(r') dE = \delta(r - r') . \quad (19.170)$$

soit :

$$\boxed{\sum_{n \in \mathbb{N}^*} R_{nl}(r)R_{nl}(r') + \int_0^{+\infty} R_{El}(r)R_{El}(r') dE = rr' \delta(r - r')} \quad (19.171)$$

### 19.2.2 Analyse des états propres

En définitive, le spectre du Hamiltonien coulombien pur se compose donc de deux parties bien distinctes :

1. une partie discrète bornée inférieurement<sup>57</sup> du côté négatif par  $E_{n=1}$ , constituée de niveaux de plus en plus denses quand  $n$  augmente, en nombre infini dénombrable, avec un point d'accumulation en  $E = 0$ . Cette propriété est caractéristique ([34], p.354) des potentiels qui tendent vers zéro moins vite que  $r^{-2}$  ( $r^2V(r) \rightarrow \infty$  si  $r \rightarrow +\infty$ ) ; pour un potentiel  $r^2V(r) \rightarrow 0$  si  $r \rightarrow \infty$ , allant plus rapidement vers zéro que  $r^{-2}$ , le nombre d'états liés est fini (et parfois nul d'ailleurs si le potentiel n'est pas assez attracteur et/ou pas assez étendu dans l'espace) ; le puits carré sphérique appartient à cette catégorie, comme on l'a vu plus haut.
2. une partie continue (dense) s'étendant de 0 à  $+\infty$ , correspondant aux états non-liés (états stationnaires de diffusion).

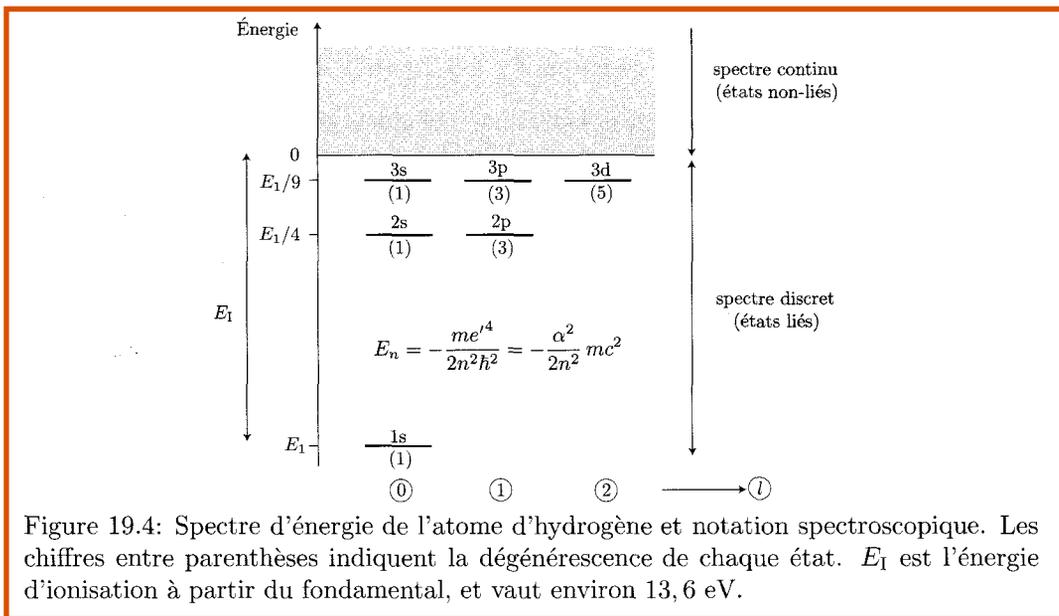
L'énergie de l'état fondamental est  $E_{n=1} \simeq -13,6$  eV. Par ailleurs, le rayon de la première orbite de Bohr (dans l'approximation du noyau infiniment massif) est<sup>58</sup> :

$$\boxed{a_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\hbar^2}{m_e e'^2} \simeq 0,53 \text{ \AA}} \quad (19.172)$$

<sup>57</sup>Le fait que l'énergie  $E$  est bornée inférieurement est déjà en soi un succès majeur de la théorie. En effet, un argument simple de stabilité maximale, développé dans un cadre strictement classique s'appuyant sur le théorème du Viriel montre que l'état d'énergie la plus basse est celui où l'électron est... sur le noyau ! Comme alors l'énergie est infinie négative, c'est bien vrai que l'on ne peut pas faire "mieux". L'atome classique n'a vraiment aucune chance d'exister : outre cette instabilité purement mécanique, il est aussi foncièrement instable électrodynamiquement parlant (l'électron, particule accélérée, rayonne et se précipite sur le noyau, voir Tome I, section 1.5 et problème 1.6.9).

<sup>58</sup> $m_e$  désigne la masse de l'électron,  $m_e \simeq 9 \times 10^{-31}$  kg.

Par ailleurs,  $\tilde{a}_0 = \frac{m_e}{\mu} a_0 \simeq a_0$ .



Une autre expression de l'énergie est souvent utile :

$$E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} \mu c^2 \tag{19.173}$$

où  $\alpha$  est la constante de structure fine<sup>59</sup>, l'*alpha* des constantes de la Physique :

$$\alpha \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{e'^2}{\hbar c} = \frac{1}{137,007\dots} \tag{19.174}$$

Par ailleurs, comme l'entier  $p_0$ , rang où la série (19.143) est tronquée, est positif ou nul, les seules valeurs possibles de  $l$  pour  $n$  fixé satisfont<sup>60</sup> (voir (19.152) et (19.153)) :

$$2n - 2l - 2 \geq 0 \iff l \leq n - 1 . \tag{19.175}$$

On sait déjà que  $l$  est positif ou nul ; au total, à  $n$  fixé, c'est-à-dire à énergie fixée, les seules valeurs possibles de  $l$  sont :

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \tag{19.176}$$

Physiquement, l'existence d'une borne supérieure pour  $l$  se comprend aisément. On sait (Tome I, chapitre 15, éq. (15.24)) qu'il doit toujours exister une région accessible classiquement, avec pour conséquence que toute valeur propre de l'énergie est (strictement)

<sup>59</sup> $\alpha$  contient le produit  $\hbar c$  : dans toute expression où  $\alpha$  figure, l'ordre des limites classique ( $\hbar \rightarrow 0$ ) et non-relativiste ( $c \rightarrow +\infty$ ) est crucial.

<sup>60</sup>Les états  $l = 0$  correspondent aux orbites circulaires de la théorie de Bohr.

supérieure au minimum de potentiel (voir (19.128)) ; en vertu de (19.156) et (19.127), il faut donc  $l(l+1) < n$ , soit  $l < n$ , ou encore  $l \leq n-1$  puisqu'il s'agit d'entiers.

Il apparaît ainsi que l'énergie des états liés de l'atome d'hydrogène ne dépend pas de  $l$  ; comme à  $l$  fixé il y a  $2l+1$  valeurs possibles de  $m$ , la dégénérescence totale<sup>61</sup> est :

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2 . \quad (19.177)$$

L'indépendance de l'énergie par rapport à  $l$  a été brièvement mentionnée plus haut et n'était pas prévisible au vu des seuls arguments de symétrie de rotation ; c'est pourquoi on la qualifie parfois de dégénérescence "accidentelle". Les différents états de l'électron dans l'atome d'hydrogène sont donc entièrement caractérisés par la donnée des trois nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$ , tant que l'on maintient le spin à l'écart. Pour des raisons historiques, tenant à la classification "zoologique" des états construite en une période où même la théorie de Bohr n'était pas faite, l'usage est de représenter ce triplet de nombres, ou plus précisément les deux premiers par un symbole appelé *notation spectroscopique*. On le construit en mettant en tête la valeur de  $n$ , puis on accole une lettre en correspondance avec la valeur de  $l$  :

$$l = 0 \leftrightarrow s , \quad l = 1 \leftrightarrow p , \quad l = 2 \leftrightarrow d , \quad l = 3 \leftrightarrow f , \dots \quad (19.178)$$

$s$  est pour "sharp",  $p$  pour "pure",  $d$  pour "diffuse", etc., autant de qualificatifs attribués aux raies spectrales à l'aube de la spectroscopie atomique. Par ailleurs, la notion historique de *couche atomique* (Tome I, p. 234) se réfère à la valeur de  $n$ , parfois appelé *nombre quantique principal* puisqu'il donne la valeur de l'énergie (pour l'hydrogène, ou un atome hydrogénoïde). La notation spectroscopique est ainsi : 1s (couche K) ; 2s, 2p (couche L) ; 3s, 3p, 3d (couche M), etc.

En définitive, les fonctions radiales des états liés sont les  $R_{nl}(r)$  :

$$R_{nl}(r) = C_{nl} (2k_n r)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2k_n r) e^{-k_n r} , \quad (19.179)$$

où  $C_{nl}$  est la constante de normalisation radiale déduite de :

$$\int_0^{+\infty} r^2 R_{nl}^2(r) dr = 1 , \quad (19.180)$$

sachant que :

$$\int_0^{+\infty} x^q e^{-x} [L_p^q(x)]^2 dx = \frac{[(p+q)!]^3}{p!} ; \quad (19.181)$$

(la partie angulaire est normalisée à part). L'expression normalisée explicite des  $R_{nl}$  est (voir problème 19.3.12) :

$$R_{nl}(r) = \left[ 4k_n^3 \frac{(n-l-1)!}{n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} (2k_n r)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2k_n r) e^{-k_n r} \quad (19.182)$$

<sup>61</sup>Compte non-tenu du spin ; la prise en compte du spin  $S = 1/2$  de l'électron ajoute un facteur 2 : la dégénérescence totale est alors égale à  $2n^2$ , d'où les nombres d'occupation maximaux des couches atomiques K, L, M, ... (2, 8, 18, ...).

Les  $k_n$  sont les nombres d'onde (19.154), que l'on peut récrire en fonction de  $a_0$  :

$$k_n = \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_n}} \frac{1}{na_0} \simeq \frac{1}{na_0} \tag{19.183}$$

$M_n$  désignant la masse du noyau.  $L_{n-l-1}^{2l+1}$  est un polynôme de degré  $n - l - 1$  dont tous les zéros sont simples et réels, en conformité avec le Théorème d'oscillation ([48], § 21 et Tome I, p. 528). Le facteur exponentiel  $e^{-k_n r}$  a une portée  $k_n^{-1} \simeq na_0$ , indiquant que plus l'état est excité, plus la densité de probabilité est diffuse ; toutefois, la variation des  $L_{n-l-1}^{2l+1}$  complique la situation, bien que toutes les fonctions de même nombre quantique principal  $n$  ont la même échelle spatiale  $n\tilde{a}_0$  ; en tout cas, la fonction  $R_{nl}$  s'annule  $n-l-1$  fois en dehors de l'origine. La discussion suivante permet de préciser un peu les choses en la matière (voir aussi la question 3 dans le problème 19.3.11).

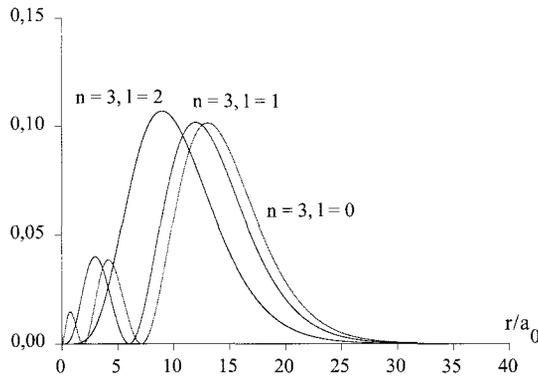


Figure 19.5: Densité radiale  $\rho_{nl}(r) \stackrel{\text{déf}}{=} r^2 [R_{nl}(r)]^2$  pour l'état lié  $n = 3, l = 0, 1, 2$  ; noter que  $R_{3l}$  s'annule  $2 - l$  fois en dehors de l'origine. En ordonnée est porté le produit  $a_0^3 \rho_{nl}$ .

Le cas où  $l$  prend sa valeur maximale  $n - 1$  est simple à analyser puisqu'alors le polynôme associé de Laguerre est de degré zéro, c'est donc une constante, égale à  $(2n - 1)!$  ; dans ces conditions, la fonction radiale est :

$$R_{n-l=n-1}(r) = \frac{2a_0^{-3/2}}{n^2 \sqrt{(2n - 1)!}} (2k_n r)^{n-1} e^{-k_n r} . \tag{19.184}$$

Pour ces états  $l = n - 1$ , la densité de probabilité radiale  $\rho_{nl}(r) \stackrel{\text{déf}}{=} r^2 [R_{nl}(r)]^2$  est proportionnelle à  $r^{2n} e^{-2k_n r}$  ;  $\rho_{nl}(r)$  présente un maximum pour  $r = r_{\text{max}}$  donné par :

$$r_{\text{max}} = \frac{n}{k_n} = \frac{m_e}{\mu} n^2 a_0 \simeq n^2 a_0 . \tag{19.185}$$

Cette distance au noyau où la densité de probabilité est maximale est égale au rayon de l'orbite de l'électron dans le  $n^e$  état prévu par la théorie de Bohr (Tome I, éq. (6.40)). La formule de Stirling<sup>62</sup> montre que  $R_{nn-1}(r_{\max}) \simeq \tilde{a}_0^{-3/2} \pi^{-1/4} n^{-11/4}$  ; le maximum  $\rho_{nn-1}(r_{\max})$  décroît avec  $n$  comme  $n^{-3/2}$  (voir la question 3 dans le problème 19.3.11).

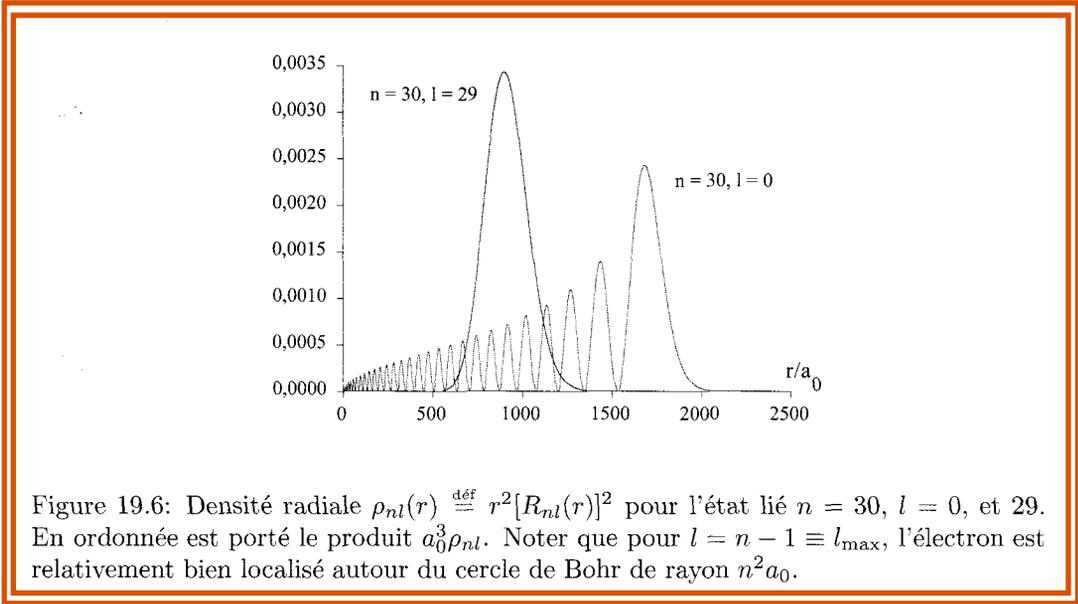


Figure 19.6: Densité radiale  $\rho_{nl}(r) \stackrel{\text{def}}{=} r^2 [R_{nl}(r)]^2$  pour l'état lié  $n = 30, l = 0$ , et 29. En ordonnée est porté le produit  $a_0^3 \rho_{nl}$ . Noter que pour  $l = n - 1 \equiv l_{\max}$ , l'électron est relativement bien localisé autour du cercle de Bohr de rayon  $n^2 a_0$ .

Par ailleurs, comme  $u(r)$  se comporte comme  $r^{l+1}$  près de  $r = 0$ ,  $R_{nl}$  varie comme  $r^l$  : seuls les états s ( $l = 0$ ) ont une densité de probabilité  $[R(r)]^2$  non nulle à l'origine<sup>63</sup>. Pour  $n \gg 1$ , la densité radiale  $r^2 [R_{nl}(r)]^2$  part de  $r = 0$  extrêmement lentement, le coefficient du terme en  $r^{2l+2}$  étant proportionnel à  $n^{-2(l+2)}$  ; ceci traduit le fait que, dans les états fortement excités, la probabilité est quasi-nulle de trouver l'électron près du noyau. Les premières fonctions radiales normalisées selon (19.180) sont ( $\rho = r/a_0$ ) :

$$R_{10}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\rho} , \quad R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2} , \quad R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \rho e^{-\rho/2} , \tag{19.187}$$

$$R_{30}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3a_0^3}} \left(1 - \frac{2\rho}{3} + \frac{2\rho^2}{27}\right) e^{-\rho/3} , \quad R_{31}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \rho \left(1 - \frac{\rho}{6}\right) e^{-\rho/3} \tag{19.188}$$

<sup>62</sup> $N \gg 1$  :  $N! \simeq \sqrt{2\pi N} (N/e)^N$ .

<sup>63</sup>Cette particularité est responsable de la capture K (aussi appelée *désintégration  $\beta$  inverse*), permettant à un noyau d'absorber un électron situé dans la couche la plus interne ; le réarrangement conduit à la formation de l'isotope  ${}_{Z-1}^A X$  avec émission d'un neutrino ; un exemple classique :



$$R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/3} . \quad (19.189)$$

Pour un atome hydrogénoïde de charge nucléaire  $Z|e|$  (en fait un ion  $Z - 1$  fois ionisé), il suffit de remplacer partout  $e'^2$  par  $Ze'^2$  ; l'énergie  $E_n$  devient  $Z^2 E_n$  et la distribution électronique est contractée d'un facteur  $Z$  :

$$|e| \rightarrow Z|e| \quad \Longrightarrow \quad E_n \rightarrow Z^2 E_n , \quad \tilde{a}_0 \rightarrow \frac{\tilde{a}_0}{Z} \quad (19.190)$$

Avec la forme  $E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} mc^2 \rightarrow -\frac{(Z\alpha)^2}{2n^2} mc^2$  et  $\alpha^{-1} \simeq 137$ , on voit que les effets relativistes deviennent vite pertinents pour  $n \gtrsim 1$ , même pour un élément assez léger.

Dans les fonctions d'onde complètes  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ , les  $Y_{lm}$  portent toute la dépendance angulaire ; les états  $l = 0$  sont à symétrie *sphérique* (voir (17.98)) :

$$\mathcal{R}_{\vec{u}, \Theta} \psi_{n00}(\vec{r}) \equiv e^{\frac{1}{i\hbar} \Theta \vec{u} \cdot \vec{L}} \psi_{n00}(\vec{r}) = \psi_{n00}(\vec{r}) . \quad (19.191)$$

Au contraire, les états  $l > 0$  ont seulement une symétrie *axiale* en module, étant invariants en module par rotation autour de  $Oz$ . Plus précisément, et comme tous sont propres de  $L_z$ , toute rotation autour de  $Oz$  donne au plus un facteur de phase à chacun d'entre eux :

$$\mathcal{R}_{Oz, \Theta} \psi_{nlm}(\vec{r}) \equiv e^{\frac{1}{i\hbar} \Theta L_z} \psi_{nlm}(\vec{r}) = e^{-im\Theta} \psi_{nlm}(\vec{r}) , \quad (19.192)$$

tandis qu'une rotation autour d'un axe quelconque mélange entre elles les  $\{\psi_{nlm}(\vec{r})\}_m$ ,  $n$  et  $l$  restant les mêmes. Il ne faut pas être choqué d'obtenir des états propres ayant une symétrie *inférieure* à celle du Hamiltonien : après tout, le choix de l'axe  $Oz$ , axe de quantification du moment cinétique, est totalement arbitraire et n'importe quel autre choix conviendrait tout autant. D'ailleurs, toute combinaison linéaire impliquant les  $2l+1$  harmoniques sphériques  $Y_{lm=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l}$  est tout autant acceptable – puisqu'aucune direction n'est privilégiée, ce qui se traduit par la dégénérescence de l'énergie vis-à-vis de  $m$ , quelle que soit la forme précise du potentiel central  $V(r)$  ; une telle combinaison arbitraire ne possède évidemment pas la symétrie axiale simple de l'une des  $Y_{lm}$ .

En ce qui concerne les états non-liés, la fonction radiale est donnée par l'expression (19.168). Si l'on choisit la normalisation conventionnelle :

$$\int_0^{+\infty} R_{El}(r) R_{E'l}(r) r^2 dr = \delta(E - E') , \quad (19.193)$$

$R_{El}(r)$  a pour dimension (énergie  $\times$  longueur<sup>3</sup>)<sup>-1/2</sup> ; la constante de normalisation  $C_{El}$  est<sup>64</sup> ([48], § 36) :

$$C_{El} = \sqrt{\frac{2\mu\kappa}{\pi\hbar^2}} e^{\pi\nu/2} \frac{|\Gamma(l+1-i\nu)|}{(2l+1)!} , \quad (19.194)$$

<sup>64</sup>Le calcul de  $C_{El}$ , assez technique, est détaillé dans la référence [48], Appendice, § f.

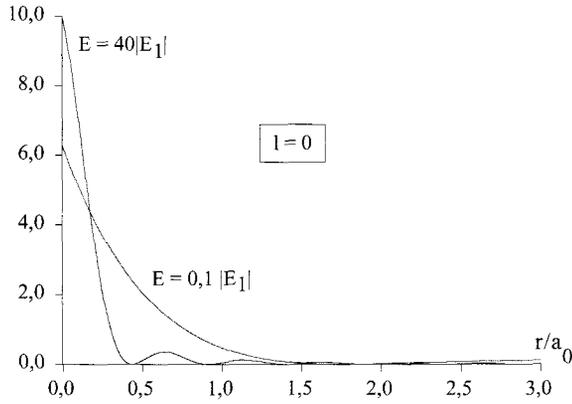


Figure 19.7: Fonction  $|R_{El}(r)|^2$  pour  $l = 0$  et deux états de basse et haute énergie.  $E_1$  désigne l'énergie de l'état fondamental ; l'abscisse est le rapport  $r/a_0$ . En ordonnée est portée la quantité  $\pi a_0^3 |E_{n=1}| (|R_{El}(r)|)^2$ .

d'où :

$$R_{El}(r) = \sqrt{\frac{2\mu\kappa}{\pi\hbar^2}} e^{\pi\nu/2} \frac{|\Gamma(l+1-i\nu)|}{(2l+1)!} (2\kappa r)^l e^{-i\kappa r} \Phi(l+1+i\nu, 2l+2, 2i\kappa r) \quad (19.195)$$

avec  $E = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2\mu} = \frac{e'^2}{2\nu^2 \tilde{a}_0^2} = \frac{\mu e'^4}{2\nu^2 \hbar^2}$ . Il n'y a plus ici aucune contrainte entre  $\nu$  et  $l$  – puisque l'inégalité  $E > \min_r V(r)$  est automatiquement satisfaite quand  $E > 0$  – de sorte que ces états sont infiniment dégénérés : pour chaque valeur de  $E$  (donc de  $\nu$ ), l'entier  $l$  peut prendre toutes les valeurs dans  $\mathbb{N}$ , et pour un  $l$  fixé,  $m$  varie par pas d'une unité entre  $-l$  et  $+l$ . La fonction  $\Phi$  pertinente pour les états non-liés a la représentation intégrale (voir problème 19.3.13, égalité (19.311)) :

$$\Phi(l+1+i\nu, 2l+2, 2i\kappa r) = \frac{(2l+1)!}{\Gamma(l+1+i\nu)\Gamma(l+1-i\nu)} \int_0^1 x^{l+i\nu} (1-x)^{l-i\nu} e^{2i\kappa r x} dx \quad (19.196)$$

L'état non-lié de plus basse énergie,  $E \rightarrow 0_+$ , mérite l'attention ; dans cette limite,  $\nu \rightarrow +\infty$  et  $\kappa \rightarrow 0$ . Sur l'expression en série entière de  $\Phi(l+1+i\nu, 2l+2, 2i\kappa r)$ , (19.142), on voit que chacun des termes de la série a une limite finie ; plus précisément, on obtient :

$$\lim_{E \rightarrow 0_+} \Phi(l+1+i\nu, 2l+2, 2i\kappa r) = \sum_{n \in \mathbb{N}} \frac{(-1)^n}{(2l+2)(2l+3)\dots(2l+n)n!} (2\rho)^n \quad (19.197)$$

avec  $\rho = \mu e'^2 r / \hbar^2 = r/\tilde{a}_0$ . On reconnaît les coefficients du développement<sup>65</sup> en série entière de la fonction de Bessel  $J_{2l+1}$ , au facteur  $(2l+1)!$  près ; très précisément, on a :

$$\lim_{E \rightarrow 0_+} \Phi(l+1+i\nu, 2l+2, 2i\kappa r) = (2l+1)! (2\rho)^{-l-1/2} J_{2l+1}(\sqrt{8\rho}) \quad (19.198)$$

<sup>65</sup>Voir éq. (19.76).

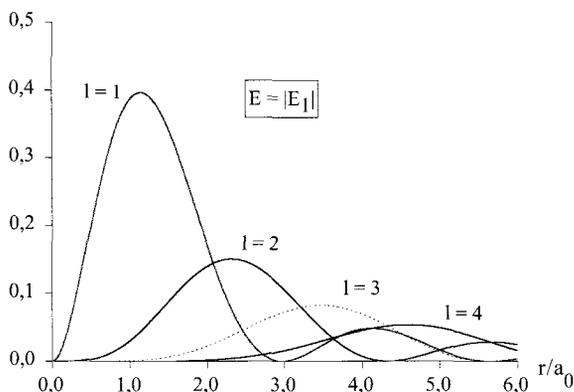


Figure 19.8: Fonction  $|R_{El}(r)|^2$  pour  $E = |E_1|$  et pour  $l = 1, 2, 3, 4$ .  $E_1$  désigne l'énergie de l'état fondamental ; l'abscisse est le rapport  $r/a_0$ . En ordonnée est portée la quantité  $\pi a_0^3 |E_{n=1}| |R_{El}(r)|^2$ .

par ailleurs, la limite du produit  $C_{\kappa l}(2\kappa r)^l$  s'obtient facilement en utilisant la relation fonctionnelle  $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$  et sachant que  $|\Gamma(i\nu)|^2 = \frac{\pi}{\nu \sinh \pi\nu}$ . Finalement, on obtient :

non-lié limite

$$R_{E=0+} l(r) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 r}} J_{2l+1}(\sqrt{8r/\tilde{a}_0}) \quad (19.199)$$

Pour  $r/\tilde{a}_0 \gg 1, l$ , la densité  $|R_{E=0+} l(r)|^2$  décroît donc comme  $r^{-2}$  en oscillant.

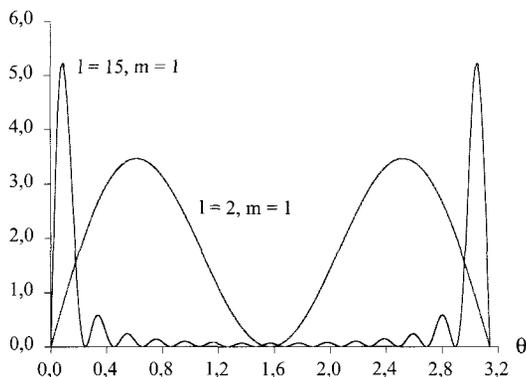


Figure 19.9: Variation en fonction de  $\theta$  du courant azimuthal  $j_\phi(r, \theta)$  pour deux valeurs de  $l$  et pour des petites valeurs de  $\langle L_z \rangle$  (unités arbitraires).

Pour terminer cette analyse, calculons le courant  $\vec{j}$  dans un état stationnaire  $\Psi$  construit avec l'état propre lié  $\psi_{nlm}$ . On se souvient que  $Y_{lm}$  contient le facteur  $e^{im\phi}$

et qu'il s'agit de la seule contribution complexe à la fonction d'onde ; par ailleurs, le gradient a pour composantes sphériques :

$$\vec{\nabla} = \left( \frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) . \quad (19.200)$$

Comme dans l'expression du courant on fait la différence entre un nombre complexe et son conjugué, seuls comptent les termes imaginaires purs – tous les autres se compensent deux à deux ; seule la dérivation en  $\phi$  donne une contribution complexe. Au total,  $j_r$  et  $j_\theta$  sont nuls et le vecteur  $\vec{j}$  a pour seule composante non nulle  $j_\phi$ , indiquant un courant annulaire tournant autour de  $Oz$  ; un calcul simple donne<sup>66</sup> :

$$j_\phi(r, \theta) = \frac{m\hbar}{\mu r \sin \theta} |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 = \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+m)!} \frac{m\hbar}{\mu r \sin \theta} [R_{nl}(r) P_l^{|m|}(\cos \theta)]^2 . \quad (19.201)$$

Le fluide de probabilité tourne donc autour de  $Oz$  ; ce n'est pas une rotation rigide ("en bloc") – caractérisée par le fait que le courant  $j_\phi$  est proportionnel à la distance à l'axe de rotation, soit  $r \sin \theta$ . Le moment cinétique global  $\vec{K}$  lié à la rotation du fluide est visiblement dirigé le long de  $Oz$ , et se réduit à sa seule composante  $K_z$  :

$$d\vec{K} = \mu \vec{r} \times \vec{j} d^3r \quad (19.202)$$

et :

$$K_z = \mu \int_{\mathbb{R}^3} j_\phi \sin \theta d^3r = \mu \int_{\mathbb{R}^3} \frac{m\hbar}{\mu} |\psi_{nlm}|^2 d^3r = m\hbar . \quad (19.203)$$

Autrement dit, le moment cinétique de rotation du courant de probabilité n'est autre que la composante  $L_z$  du moment cinétique orbital. Cet écoulement permanent est visiblement rendu possible parce que le système considéré est plongé dans  $\mathbb{R}^3$ . Il est nul dans un état sphérique (états  $s$ ) et, à  $l$  quelconque, pour l'état ayant  $m = 0$  ( $\langle L_z \rangle = 0$ ). La variation angulaire de  $j_\phi(r, \theta)$  en fonction de  $\theta$  dépend beaucoup de la valeur de  $l$ , puisque  $P_l^{|m|}$  s'annule  $l - m$  fois dans  $]-1, +1[$ , et deux fois aux bornes (aux "pôles"). Si  $l$  est petit,  $j_\phi(r, \theta)$  présente peu d'oscillations ; au contraire, si  $l \gg 1$  et  $m$  petit ( $\langle L_z \rangle$  est alors petit),  $j_\phi(r, \theta)$  est une fonction très structurée de  $\theta$  (voir fig. 19.9), présentant des *maxima* très pointus au voisinage immédiat des pôles Nord et Sud. À l'inverse, pour la valeur maximum de  $m$ , donc de  $\langle L_z \rangle$ ,  $j_\phi(r, \theta)$  a un maximum en  $\theta = \pi/2$ , très fin si  $l \gg 1$  (voir fig 19.10), le courant annulaire ayant essentiellement la forme d'un disque équatorial, dont la densité décroît comme  $|R_{nl}(r)|^2$  en fonction de la distance  $r$  au centre.

### ▼ À propos des polynômes de Laguerre

Il s'agit ici de donner quelques compléments techniques indispensables concernant la partie radiale  $R(r)$  des états propres de l'atome hydrogène. Les polynômes de Laguerre

<sup>66</sup>La composante azimutale ne dépend pas de  $\phi$ .

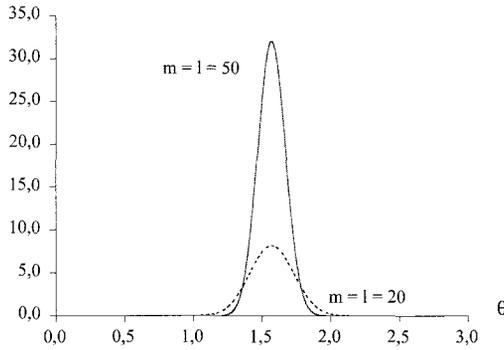


Figure 19.10: Variation en fonction de  $\theta$  du courant azimuthal  $j_\phi(r, \theta)$  pour deux grandes valeurs de  $l$  et pour  $m = l$ , valeur maximale de  $\langle L_z \rangle$  (unités arbitraires).

$L_p(z)$  ( $p \in \mathbb{N}$ ) sont par définition<sup>67</sup>, les solutions analytiques à l'origine de l'équation de Laplace particulière :

$$z \frac{d^2 L_p}{dz^2} + (1 - z) \frac{dL_p}{dz} + p L_p = 0 ; \tag{19.204}$$

on achève de les définir en posant conventionnellement :

$$L_p(z = 0) = p! , \tag{19.205}$$

de sorte que :

$$L_p(z) = p! \Phi(-p, 1, z) \tag{19.206}$$

la fonction  $\Phi$  étant définie en (19.142).  $L_p(z)$  est un polynôme de degré  $p$ , dont on peut montrer que tous les zéros sont réels.

Par ailleurs, en dérivant  $q$  fois (19.204) membre à membre après y avoir remplacé  $p$  par  $p + q$ , il est facile de voir que la  $q^e$  dérivée de  $L_{p+q}$ ,  $L_{p+q}^{(q)}$ , satisfait :

$$z \frac{d^2 L_{p+q}^{(q)}}{dz^2} + (q + 1 - z) \frac{dL_{p+q}^{(q)}}{dz} + p L_{p+q}^{(q)} = 0 ; \tag{19.207}$$

c'est l'équation différentielle (19.139) obtenue plus haut avec l'identification :

$$\lambda = 2n , \quad q + 1 = 2l + 2 , \quad p = n - l - 1 . \tag{19.208}$$

Ceci conduit aux polynômes *associés* de Laguerre, précisément définis comme suit :

$$L_p^q(z) \stackrel{\text{def}}{=} (-1)^q \frac{d^q}{dz^q} L_{p+q}(z) \tag{19.209}$$

<sup>67</sup>Cette définition fixe les polynômes  $L_p$  à un facteur près, évidemment. Le choix conventionnel adopté ici, (19.205), est le plus usité, mais on trouve aussi la définition  $L_p(0) = 1$ .

qui permet d'ailleurs d'identifier  $L_p^{q=0}(z)$  avec  $L_p(z)$ ,  $L_p^q(z)$ , en tant que  $q^e$  dérivée d'un polynôme de degré  $p + q$ , est un polynôme de degré  $p$ , tout comme  $L_p(z)$ . La relation avec la fonction hypergéométrique est :

$$L_p^q(z) = (-1)^q \frac{(p+q)!^2}{p!q!} \Phi(-p, q+1, z) \tag{19.210}$$

Compte tenu de l'identification (19.208), la partie radiale  $R_{nl}(r)$  implique donc le polynôme associé  $L_{n-l-1}^{2l+1}(2k_n r)$ ,  $k_n$  étant défini en (19.154).

Les relations étant précisées entre  $R_{nl}$  et les polynômes  $L_p^q$ , et entre les  $L_p^q$  et les  $\tilde{L}_p$ , il est utile d'en dire un peu plus sur ces derniers. La résolution de l'équation (19.204) peut être entreprise par la méthode de Laplace, qui fonctionne efficacement pour toute équation différentielle dont les coefficients sont au plus des fonctions linéaires de la variable. Cette méthode consiste à poser la fonction inconnue sous la forme :

$$L_p(z) = \int_C ds e^{-sz} f(s) , \tag{19.211}$$

où  $C$  est un contour (éventuellement fermé) dans  $\mathbb{C}$  à préciser ultérieurement,  $f$  devenant la fonction inconnue. Le résultat d'une telle transformation est de *réduire* d'une unité l'ordre de l'équation différentielle ; comme celle-ci est initialement d'ordre deux, on est ramené à une quadrature<sup>68</sup>. La terminologie est évidente : l'intégrale (19.211) ressemble manifestement à une transformation de Laplace ordinaire (pour plus de détails, voir [48], Appendice, § a, et problème 19.3.13 ci-après). C'est ainsi que l'on peut établir l'expression suivante :

$$L_p(z) = \frac{p!}{2i\pi} \oint ds \frac{e^{-sz}}{s^{p+1}} (1+s)^p \tag{19.212}$$

où l'intégrale est prise le long d'une boucle entourant une fois et une seule l'origine du plan de  $s$  et parcourue dans le sens positif. Avec (19.209), on en déduit l'expression intégrale des polynômes associés :

$$L_p^q(z) = \frac{(p+q)!}{2i\pi} \oint ds \frac{e^{-sz}}{s^{p+1}} (1+s)^{p+q} \tag{19.213}$$

Avec la représentation (19.212), on peut écrire :

$$L_p(z) = (-1)^p \frac{p!}{2i\pi} e^z \frac{d^p}{dz^p} \oint ds \frac{e^{-(s+1)z}}{s^{p+1}} = (-1)^p \frac{p!}{2i\pi} e^z \frac{d^p}{dz^p} \oint ds \frac{e^{-sz}}{s^{p+1}} e^{-z} ; \tag{19.214}$$

en développant maintenant l'exponentielle  $e^{-sz}$  sous l'intégrale, et en appliquant le théorème des résidus (la convergence est visiblement uniforme) – ou en appliquant la formule de Cauchy –, il vient simplement :

$$L_p(z) = e^z \frac{d^p}{dz^p} (z^p e^{-z}) \tag{19.215}$$

<sup>68</sup>Un autre cas où la méthode de Laplace est très utile est celui de l'équation d'Airy, que l'on rencontre en tant qu'équation aux valeurs propres pour une particule dans un champ constant (voir Tome I, p. 339).

qui est, pour les polynômes de Laguerre, une formule à la Rodrigues analogue à celle obtenue pour ceux de Legendre (voir chapitre 18, éq. (18.103)). L'exponentielle en facteur assure bien que  $L_p$  est un simple polynôme, de degré  $p$ , dont le coefficient du terme de plus haut degré est d'ailleurs égal à  $(-1)^p$ . Le calcul de la dérivée  $p^e$  par la formule de Leibniz<sup>69, 70</sup> donne sans difficulté l'expression suivante :

$$L_p(z) = \sum_{r=0}^p \frac{(-1)^r p!^2}{(p-r)! r!^2} z^r \tag{19.217}$$

Comme d'habitude, il est utile de définir la fonction génératrice des polynômes d'intérêt ; celle des  $L_p$  s'écrit par définition :

$$F(t, z) \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{p=0}^{+\infty} L_p(z) \frac{t^p}{p!} ; \tag{19.218}$$

le rayon de convergence de cette série entière se déduira ([49], § 7.1) de la forme resommée (voir (19.225)).  $F(t, z)$  est donc la fonction dont les coefficients de la série de Taylor autour de  $t = 0$  sont<sup>71</sup> les  $L_p(z)$  :

$$L_p(z) = \left( \frac{\partial^p}{\partial t^p} F(t, z) \right)_{t=0} . \tag{19.220}$$

$F(t, z)$  s'obtient en partant de l'expression (19.212), où l'on développe le binôme  $(1+s)^p$ . En utilisant la convergence uniforme des doubles séries et le théorème des résidus, on trouve :

$$F(t, z) = \sum_{r=0}^{+\infty} \frac{(-zt)^r}{r!} \sum_{p=0}^{+\infty} C_{p+r}^p t^p . \tag{19.221}$$

La sommation interne s'écrit :

$$\sum_{p=0}^{+\infty} C_{p+r}^p t^p = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{t^p (p+r)!}{p! r!} = \sum_{p=0}^{+\infty} (p+r)(p+r-1) \dots (r+2)(r+1) \frac{t^p}{p!} , \tag{19.222}$$

<sup>69</sup>Gottfried Wilhelm von Leibniz (1646-1716) philosophe, physicien et mathématicien, a apporté des contributions décisives en analyse, notamment en calcul infinitésimal (on lui attribue généralement la paternité de la notion de dérivée et d'intégrale). Vers 1675, une vive controverse éclata entre lui et Newton au sujet de l'invention du calcul infinitésimal.

<sup>70</sup>Pour deux fonctions  $f$  et  $g$ , la dérivée  $n^e$  du produit est :

$$(fg)^{(n)} = \sum_{p=0}^n C_n^p f^{(n-p)} g^{(p)} . \tag{19.216}$$

<sup>71</sup>De ce fait, par la formule de Cauchy, on a :

$$L_p(z) = \frac{p!}{2i\pi} \oint \frac{F(\xi, z)}{\xi^{p+1}} d\xi , \tag{19.219}$$

où le contour est une petite boucle autour de l'origine. En injectant l'expression (19.225) de  $F(t, z)$  et en posant  $\frac{\xi}{1-\xi} = s$ , on retombe bien sur l'expression intégrale (19.212) de  $L_p(z)$ .

qui ressemble à une série de Taylor ; de fait, en observant que :

$$\frac{d^p}{dt^p} \frac{1}{(1-t)^{r+1}} = \frac{(r+1)(r+2)\dots(r+p)}{(1-t)^{r+1+p}} \quad , \quad (19.223)$$

on voit que :

$$(r+1)(r+2)\dots(r+p) = \left( \frac{d^p}{dt^p} \frac{1}{(1-t)^{r+1}} \right)_{t=0} \quad ; \quad (19.224)$$

ainsi, la somme interne n'est autre que la série de Taylor de  $(1-t)^{-(r+1)}$  autour de l'origine. D'où, reportant dans (19.221) :

$$F(t, z) = \sum_{r=0}^{+\infty} \frac{(-zt)^r}{r!} \frac{1}{(1-t)^{r+1}} = \frac{1}{1-t} e^{-zt/(1-t)} \quad . \quad (19.225)$$

La série entière (19.218) ne converge que si  $|t| < 1$ , mais sa somme peut être prolongée analytiquement et devient ainsi une fonction analytique dans le plan complexe ouvert privé du point  $t = 1$ , où elle a une singularité essentielle tant que  $z \neq 0$ . Sur cette dernière expression de  $F(t, z)$ , et par comparaison avec la définition (19.218), on vérifie bien la valeur conventionnelle  $L_p(0) = p!$  :

$$F(t, z = 0) = \frac{1}{1-t} = \sum_{p=0}^{+\infty} t^p = \sum_{r=0}^{+\infty} L_p(0) \frac{t^p}{p!} \quad (|t| < 1) \quad . \quad (19.226)$$

Le polynôme associé,  $L_p^q$ , est la dérivée  $q^e$  d'un polynôme de degré  $p+q$ , c'est donc encore un polynôme de degré  $p$ . En raison de la définition (19.209) des  $L_p^q$ , leur fonction génératrice est  $F_q(t, z)$  :

$$F_q(t, z) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{p=0}^{+\infty} L_p^q(z) \frac{t^p}{(p+q)!} = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{d^q}{dz^q} L_{p+q}(z) \frac{(-1)^q t^p}{(p+q)!} = (-t)^{-q} \frac{d^q}{dz^q} \sum_{p=q}^{+\infty} L_p(z) \frac{t^p}{p!} \quad . \quad (19.227)$$

La somme n'est pas exactement  $F(t, z)$ , mais comme les termes manquants sont des monômes en  $z$  de degré variant de 0 à  $q-1$ , leur  $q^e$  dérivée est nulle, et on peut de fait commencer la sommation à  $p = 0$ . Au total :

$$F_q(t, z) = (-t)^{-q} \frac{d^q}{dz^q} \sum_{p=0}^{+\infty} L_p(z) \frac{t^p}{p!} = (-t)^{-q} \frac{\partial^q}{\partial z^q} F(t, z) \quad . \quad (19.228)$$

soit :

$$F_q(t, z) = \frac{1}{(1-t)^{q+1}} e^{-zt/(1-t)} \quad (19.229)$$

Faisant  $z = 0$ , on en déduit :

$$F_q(t, z = 0) = \sum_{p=0}^{+\infty} L_p^q(0) \frac{t^p}{(p+q)!} = \frac{1}{(1-t)^{q+1}} \quad ; \quad (19.230)$$

reprenant alors le développement de Taylor de  $(1 - t)^{-(q+1)}$  (voir (19.224)), on voit que :

$$L_p^q(z = 0) = \frac{[(p + q)!]^2}{p!q!} \quad (19.231)$$

Bien sûr, à  $l$  donné, les polynômes associés doivent satisfaire des relations d'orthogonalité puisqu'ils entrent dans l'expression des fonctions propres du Hamiltonien radial  $H_{\text{eff}}$ . De fait, on doit avoir :

$$\int_0^{+\infty} r^{2l+2} L_{n-l-1}^{2l+1}(2k_n r) L_{n'-l-1}^{2l+1}(2k_{n'} r) e^{-(k_n+k_{n'})r} dr = 0 \quad \text{si } n \neq n' . \quad (19.232)$$

En revanche, deux fonctions  $R_{nl}$  et  $R_{n'l'}$  n'ont nullement à être orthogonales<sup>72</sup> (et ne le sont pas). Le problème 19.3.12 reprend et complète ces éléments techniques. ▲

### 19.2.3 Symétrie dynamique du potentiel Coulombien

La section 17.6 a présenté brièvement le lien indissoluble entre symétrie et dégénérescence, imposé par une évidence physique : l'énergie d'un système ne saurait varier quand on effectue une opération de symétrie (géométrique ou abstraite) qui, par nature, laisse le système totalement indifférent. Dans le cas précis de l'atome d'hydrogène, la symétrie sphérique dans  $\mathbb{R}^3$  permet de prévoir avec certitude que l'énergie ne dépend pas du nombre quantique magnétique  $m$ , puisque l'axe de quantification  $Oz$  est complètement arbitraire, et que l'atome se moque de savoir quel axe est conventionnellement choisi pour conduire les calculs. À nouveau, cette symétrie propre est induite par la symétrie galiléenne affirmant l'isotropie de l'espace.

Le calcul de l'expression de l'énergie de l'atome, produisant l'expression (19.156), provoque inévitablement la surprise, puisque le nombre quantique  $l$  n'y figure pas : s'il était d'avance acquis que l'énergie ne peut dépendre de  $m$ , il apparaît qu'elle ne dépend pas non plus de la valeur du module du moment cinétique. Aucun argument de symétrie *évidente* ne permet de prévoir cette propriété, et ce fait est sans doute à l'origine de la terminologie (historique) ayant consacré l'expression *dégénérescence accidentelle*. Comme on va le voir, il n'y a en fait aucun *accident* dans tout cela, grâce à l'existence d'une symétrie fort subtile dont la mise en évidence a été quelque peu tardive.

Avant d'expliquer les fondements de cette symétrie, il est bon d'ajouter que l'atome d'hydrogène – c'est-à-dire en fait le champ coulombien nu – n'est pas un cas unique [46], même si les systèmes ayant une telle singularité sont relativement exception-

<sup>72</sup>En revanche, les deux fonctions propres complètes  $\psi_{nlm}$  et  $\psi_{n'l'm}$  sont bien sûr orthogonales, grâce à  $\langle Y_{lm} | Y_{l'm} \rangle = \delta_{ll'}$ .

nels. Un autre exemple est l'oscillateur harmonique isotrope<sup>73,74</sup> dans  $\mathbb{R}^D$ , où  $D \geq 2$  ; en effet, il s'agit à nouveau d'un système ayant la symétrie (propre) sphérique, et l'on peut à nouveau prévoir que les niveaux d'énergie ne dépendront pas de la valeur de la projection du moment cinétique attachée à  $m$ . En réalité, la dégénérescence révélée par le calcul est bien plus grande, ce dont on peut être convaincu en quelques mots.

Prenons le cas d'un oscillateur bidimensionnel ( $D = 2$ ), le plan étant fixé par des contraintes physiques bien définies (la valeur initiale du moment cinétique, par exemple) ; un tel système possède dès lors la seule symétrie de rotation autour de l'axe perpendiculaire au plan (noté  $O_z$ ). Traité en coordonnées polaires du plan ( $r, \theta$ ), un ECOC est formé par  $(H, L_z = -i\hbar\partial_\theta)$  et la symétrie conduit inévitablement à une dégénérescence d'ordre *deux*, correspondant aux deux sens de rotation possibles n'affectant pas l'énergie ; les états propres seront des fonctions  $\psi_{n_r, \pm \text{pol}}(r, \theta)$  de la forme  $f_{n_r}(r)e^{\pm i\theta}$ , l'énergie<sup>75</sup> étant une fonction du seul nombre quantique  $n_r$ , les  $f_{n_r}(r)$  apparaissant naturellement lors de la résolution de l'équation radiale associée au Hamiltonien bidimensionnel :

$$H_{2 \text{ pol}}(r, \theta) \stackrel{\text{d'éf}}{=} \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2, \quad (19.233)$$

avec l'opérateur  $\vec{p}^2$  exprimé en polaires dans  $\mathbb{R}^2$ . Nantie des bonnes conditions aux limites, la résolution complète de cette équation révèle la quantification spontanée des états propres acceptables physiquement suivant le scénario habituel.

En fait, le même problème peut tout autant être résolu en coordonnées cartésiennes  $(x, y)$  du plan, en écrivant cette fois le Hamiltonien :

$$H_{2 \text{ cart}}(x, y) \stackrel{\text{d'éf}}{=} \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2); \quad (19.234)$$

avec  $\vec{p}^2 = p_x^2 + p_y^2$  ; la séparabilité des variables saute à nouveau aux yeux, puisque  $H_{2 \text{ cart}}(x, y)$  est de la forme  $H_1(x) + H_1(y)$ ,  $H_1(u)$  étant le Hamiltonien d'un oscillateur-1d

<sup>73</sup>À ce propos, il convient de faire le rapprochement avec un théorème dû à Bertrand, concernant l'existence d'orbites *fermées* pour un système dynamique classique. Bertrand (1873) a montré que, pour un point matériel ayant l'énergie potentielle  $V(r)$  dérivable jusqu'au troisième ordre inclus, la condition nécessaire et suffisante pour que les orbites soient fermées est que le potentiel soit en  $r^2$  ou en  $-r^{-1}$  ([50], p. 247, [51]) – si on abandonne l'hypothèse du champ *central*, il existe d'autres formes de  $V(\vec{r})$ , plus ou moins exotiques, donnant également des orbites fermées. Il est intéressant de savoir que le cas harmonique bidimensionnel et le problème de Kepler se correspondent l'un dans l'autre par la transformation conforme  $z \rightarrow z^2$  accompagnée d'un *scaling* du temps (Goursat).

On se souvient que le traitement relativiste de Sommerfeld (Tome I, section 7.3.3) lève une certaine dégénérescence et produit la structure fine de la raie  $H_\alpha$  ; or, dans ce cas précisément, les orbites ne sont plus fermées mais sont des *rosettes*, que l'on peut se représenter approximativement comme des ellipses tournant très lentement autour de l'un des foyers (voir Tome I, fig. 7.4 et fig. 32 dans le corrigé du problème 7.4.13).

<sup>74</sup>Joseph Louis François Bertrand (1822-1900) est connu pour ses travaux en analyse (par exemple, les séries de Bertrand) et en théorie des nombres. Il formula en 1845 une fameuse conjecture (*Postulat de Bertrand*) – démontrée cinq ans plus tard par Tchebychev –, affirmant qu'il existe au moins un nombre entier entre  $N$  et  $2N - 2$  quel que soit  $N > 3$ . Bertrand est aussi connu pour le *Paradoxe de Bertrand* en théorie des probabilités, tendant à montrer qu'une même question peut recevoir plusieurs réponses différentes (en réalité, il n'y a pas de paradoxe : les différentes formulations ne sont pas équivalentes, mais correspondent à des protocoles expérimentaux différents, d'où des réponses différentes). Bertrand fut le traducteur en français d'une partie des travaux de Gauss.

<sup>75</sup>Il n'y a ici que des états liés puisque  $V(r \rightarrow \infty) \rightarrow +\infty$ .

le long de l'axe  $Ou$ . En conséquence, ses fonctions propres  $\psi_{n_x n_y \text{ cart}}(x, y)$  sont le simple produit  $\psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)$  où  $\psi_{n_u}(u)$  est la fonction propre (connue) de l'oscillateur linéaire le long de  $Ou$  ; la fonction  $\psi_{n_x n_y \text{ cart}}(x, y)$  est associée à l'énergie propre  $E_{n_x n_y} = E_{n_x} + E_{n_y}$  avec  $E_{n_u} = (n_u + \frac{1}{2})\hbar\omega$ . La dégénérescence est évidente : il y a un certain nombre de façons distinctes de choisir  $n_x$  et  $n_y$  de sorte que leur somme soit égale à un entier  $N \geq 0$  donné, nombre visiblement égal à  $N + 1$ . Ainsi, dans le traitement en coordonnées cartésiennes, il saute aux yeux que la dégénérescence de l'oscillateur à  $D = 2$  est *supérieure* à celle que prévoit un argument basé sur la seule symétrie sphérique quand on décide de décrire le même système en coordonnées polaires. La conclusion première est de dire que, dans cette dernière description, il existe une dégénérescence *accidentelle*. En fait, là encore, il existe une autre symétrie *cachée* à première vue, et qu'elle soit tout autant présente pour un oscillateur dans  $\mathbb{R}^{D>2}$  ne fait pas l'ombre d'un doute : l'argument ci-dessus a été donné dans le cas simple  $D = 2$  mais, visiblement, n'est nullement tributaire de ce choix particulier. On connaît encore d'autres cas de dégénérescence additionnelle : la particule dans une boîte plongée dans  $\mathbb{R}^D$ , le rotateur rigide, ... En suivant le même argument que celui déployé à propos de la particule libre (section 19.1.3, notamment ce qui justifie d'écrire le développement (19.88), p. 793), on voit que l'un quelconque des  $N_\alpha$  états propres dégénérés  $\psi_{n_\alpha}$  obtenus dans une représentation admet un développement sur les  $N_\alpha$  états propres dégénérés  $\psi_{\nu_\alpha}$  de l'autre représentation, ces états ayant tous une seule et même énergie.

On en vient d'ailleurs à soupçonner que la dégénérescence additionnelle est étroitement liée au fait qu'il existe plusieurs jeux de coordonnées dans lesquelles le problème est séparable : pour l'oscillateur à  $D = 2$ , il s'agit des coordonnées polaires vs. cartésiennes ; pour l'atome d'hydrogène, la séparabilité se produit en coordonnées polaires *et* en coordonnées paraboliques. Cette suspicion est légitime, comme l'a montré Bargmann [52].

Ayant en tête le lien indissoluble entre symétrie et dégénérescence, l'apparition d'une dégénérescence *accidentelle* fait pressentir l'existence d'un groupe de symétrie plus vaste – au sens de l'inclusion des ensembles – que celui imposé de prime abord par l'évidence<sup>76</sup>. Pauli [44] semble être le premier à avoir réellement exploré cette voie, poursuivie peu après par Fock<sup>77</sup> [45]. C'est cette idée qui est maintenant développée pour le cas du champ Coulombien.

Classiquement, on sait que le potentiel Coulombien donne lieu à une constante du

<sup>76</sup>Cette symétrie est aussi parfois appelée *symétrie dynamique* car elle résulte d'une forme très particulière de l'énergie potentielle, et disparaît au moindre écart par rapport à cette loi : pour le potentiel Coulombien pur, en  $1/r$ , tout terme additif (effet d'écran – même à longue portée –, répulsion à courte distance, etc.) supprime la dégénérescence accidentelle (voir problème 19.3.15).

<sup>77</sup>Vladimir Aleksandrovich Fock (1898-1974) est l'auteur de contributions magistrales en Théorie quantique. On lui doit notamment la notion d'*espace de Fock*, essentielle pour le traitement des assemblées de particules identiques dont le nombre n'est pas fixé, et espace fondamental de la Théorie quantique des champs ; on peut se représenter cet espace comme un mille-feuilles, chaque feuillet étant un secteur correspondant à un nombre donné de particules, la variation de ce nombre traduisant des transitions entre les différents "plans" (voir chapitre 22, section 22.5). En collaboration avec Douglas Rayner Hartree (1897-1958), mathématicien et physicien, il inventa la méthode dite de *Hartree - Fock* pour le traitement des particules en interaction (voir chapitre 22, sous-section 23.1.3). Cette méthode est d'usage universel en théorie du Problème à  $N$ -corps, à toute échelle d'énergie, pour la détermination (approchée) de l'état fondamental d'un système.

mouvement remarquable, le vecteur dit de Lenz<sup>78</sup> - Runge<sup>79</sup>  $\vec{R}$  dont la définition est :

$$\vec{R}_{cl} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\mu} \vec{p} \times \vec{L} - e'^2 \frac{\vec{r}}{r} \quad (19.235)$$

En effet, il n'est pas difficile de montrer que les crochets de Poisson de n'importe laquelle des composantes de ce vecteur avec  $H \stackrel{\text{def}}{=} \frac{p^2}{2m} - \frac{e'^2}{r}$  sont nuls. Un calcul simple permet en outre d'établir l'égalité (voir exercice 19.3.14) :

$$\vec{R}_{cl}^2 = e'^4 + \frac{2}{\mu} H \vec{L}^2 . \quad (19.236)$$

Classiquement, la constance de ce vecteur a une interprétation géométrique simple : dirigé le long de l'axe principal de l'ellipse (pour un mouvement lié), sa longueur est égale à  $[e'^4 + (2/\mu)E\vec{L}^2]^{1/2}$ ,  $E$  désignant l'énergie (négative) du mouvement lié. Par comparaison avec l'expression (7.122) du Tome I, on voit que  $\|\vec{R}\| = \varepsilon e'^2$ , où  $\varepsilon$  est l'excentricité de l'ellipse. En définitive, dire que ce vecteur est constant c'est dire que l'axe focal ne varie pas au cours du temps, pas plus que l'excentricité. De toute évidence, on a aussi :

$$\vec{R}_{cl} \cdot \vec{L} = 0 , \quad (19.237)$$

puisque le premier membre est la somme de produits mixtes du genre  $(\vec{A} \times \vec{B}) \cdot \vec{C}$  avec à chaque fois  $\vec{C} = \vec{A}$  ou  $\vec{B}$ . L'orthogonalité de  $\vec{R}_{cl}$  et  $\vec{L}$  est une évidence physique, puisque la trajectoire est dans le plan orthogonal à  $\vec{L}$ .

L'opérateur quantique  $\vec{R}$  se forme en symétrisant comme d'habitude à partir des grandeurs fondamentales  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$  :  $\vec{p} \times (\vec{r} \times \vec{p}) \rightarrow \frac{1}{2}(\vec{p} \times (\vec{r} \times \vec{p}) + (\vec{p} \times \vec{r}) \times \vec{p})$ , soit :

$$\vec{R} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2\mu} (\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p}) - e'^2 \frac{\vec{r}}{r} \quad (19.238)$$

puisque l'égalité  $\vec{r} \times \vec{p} = -\vec{p} \times \vec{r}$  reste vraie pour les deux opérateurs  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$ , quelle que soit la représentation ( $-q$  ou  $-p$ ) choisie (voir la note 1 p. 718). Les opérateurs  $\vec{R}$  et  $\vec{L}$  ne commutent pas entre eux ; les commutateurs correspondants s'expriment commodément à l'aide du tenseur complètement antisymétrique  $\varepsilon_{uvw}$  qui, par définition, permet d'écrire commodément les relations caractéristiques de commutation d'un moment cinétique :  $[L_u, L_v] = i\hbar \varepsilon_{uvw} L_w$  (voir (18.4)) ; on trouve :

$$[L_u, R_v] = i\hbar \varepsilon_{uvw} R_w , \quad [R_u, R_v] = -2 \frac{i\hbar}{\mu} \varepsilon_{uvw} L_w H . \quad (19.239)$$

$$[L_u^2, R_v] = i\hbar \varepsilon_{uvw} (L_u R_w + R_w L_u) , \quad \vec{L} \cdot \vec{R} = \vec{R} \cdot \vec{L} = 0 . \quad (19.240)$$

<sup>78</sup>Heinrich Friedrich Emil Lenz (1804-1865) est surtout connu pour la formulation de la célèbre loi de l'Électromagnétisme portant son nom (1833). Il découvrit indépendamment (1842) la loi de Joule.

<sup>79</sup>Carl David Tolmé Runge (1856-1927) était mathématicien et physicien, et a aussi beaucoup contribué au développement de la spectroscopie. En collaboration avec Kutta (1867-1944), il est l'auteur de la méthode dite de *Runge - Kutta* pour la résolution approchée d'équations différentielles, universellement employée dans les traitements numériques. Un cratère de la Lune porte son nom.

En outre, bien sûr :

$$[H, \vec{R}] = 0 \tag{19.241}$$

puisque  $\vec{R}$  est une constante du mouvement. La première égalité (19.239) est une illustration du fait que si  $K_1$  et  $K_2$  sont des constantes du mouvement, leur commutateur  $[K_1, K_2]$  en est aussi une, en raison de l'identité de Jacobi (voir Tome I, éq. (13.188)). Par ailleurs, puisque  $[R_u, L_u] = 0$ , l'égalité (19.237) se transcrit à l'identique en termes d'opérateurs,  $\vec{R} \cdot \vec{L} = \vec{L} \cdot \vec{R} = 0$  ; enfin, un calcul un peu laborieux permet d'établir l'égalité<sup>80</sup> :

$$\vec{R}^2 = e'^4 + \frac{2}{\mu} H(\vec{L}^2 + \hbar^2) \tag{19.242}$$

Avant de continuer, un commentaire s'impose au vu de cette expression. En effet, si elle ne coïncide pas avec l'expression classique (19.236) hâtivement symétrisée en tirant profit du fait que  $H$  et  $\vec{L}^2$  commutent, il ne s'agit nullement d'une mise en défaut de la prescription de Schrödinger pour former les opérateurs quantiques à partir de leurs expressions classiques. La règle de Schrödinger concerne les deux grandeurs fondamentales  $\vec{r}$  et  $\vec{p}$  ; c'est sur les expressions classiques *explicitées* à l'aide de ces dernières qu'il convient d'effectuer les symétrisations adéquates<sup>81</sup>. Cette procédure conduit bien à la forme (19.242) qui, comparée à sa version classique (19.236), contient le terme additionnel  $\hbar^2 \dots$  lequel est bien nul à la limite classique.

Cela étant, on peut voir immédiatement que l'existence de cette constante du mouvement propre au champ Coulombien conduit à une dégénérescence de l'énergie vis-à-vis de  $l$ . En effet, par (19.241), on a :

$$\langle n l m | [H, R_z] | n l' m \rangle = 0 \tag{19.244}$$

Appelons provisoirement  $E_{nl}$  l'énergie d'un état propre de  $H$  : (19.244) donne :

$$(E_{nl} - E_{n l'}) \langle n l m | R_z | n l' m \rangle = 0 \tag{19.245}$$

Comme les deux opérateurs  $R_z$  et  $\vec{L}^2$  ne commutent pas, on peut affirmer que sur la base propre de  $(H, \vec{L}^2, L_z)$  – où notamment  $\vec{L}^2$  est représenté par une matrice diagonale –, la matrice de  $R_z$  n'est pas diagonale ; ses éléments non-diagonaux sont donc, en général, non nuls. Il résulte alors nécessairement de (19.245) que :

$$E_{nl} = E_{n l'} \tag{19.246}$$

ce qui établit l'indépendance de l'énergie vis-à-vis de  $l$ . En définitive, la dégénérescence particulière vient du fait qu'il existe une constante du mouvement,  $\vec{R}$ , qui ne commute pas<sup>82</sup> avec  $\vec{L}^2, L_z$ . Deux ECOC sont ainsi disponibles :  $(H, \vec{L}^2, L_z)$  ou  $(H, \vec{R}^2, R_z)$ ,

<sup>80</sup>Dans ces écritures, on omet l'opérateur identité  $\mathbf{1}$  en facteur des scalaires, afin d'alléger la notation.

<sup>81</sup>Par exemple, avec des opérateurs on a :

$$\vec{p} \times \vec{L} \equiv \vec{p} \times (\vec{r} \times \vec{p}) = \vec{p}^2 \vec{r} - \vec{p}(\vec{p} \cdot \vec{r}) \tag{19.243}$$

de sorte que l'opérateur hermitique  $\vec{p} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{p}$  est égal à  $\vec{p}^2 \vec{r} - \vec{p}(\vec{p} \cdot \vec{r}) + \vec{r} \vec{p}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p}) \vec{p}$ .

<sup>82</sup>Tout comme la dégénérescence de rotation est liée à l'existence de deux autres constantes du mouvement,  $L_x$  et  $L_y$ , qui ne commutent pas avec  $L_z$ , lequel est membre de l'ECOC  $(H, \vec{L}^2, L_z)$ .

correspondant aux deux jeux de coordonnées (sphériques ou paraboliques) pour lesquelles les coordonnées (variables) se séparent, i.e. permettent de factoriser les états propres.

Les trois composantes de  $\vec{L}$  sont les générateurs infinitésimaux des rotations dans  $\mathbb{R}^3$  et forment une algèbre<sup>83</sup> fermée ; l'existence d'une plus grande dégénérescence conduit tout naturellement à se poser la question de l'identification d'une algèbre "plus grande", incluant les composantes de  $\vec{R}$ , associée à un groupe de transformations à identifier. Dans ce but, et en se restreignant désormais à un sous-espace engendré par des états liés ayant tous la même énergie  $E < 0$ , il se révèle utile de définir un autre vecteur  $\vec{R}'$  par :

$$\vec{R}' \stackrel{\text{déf}}{=} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}} \vec{R} \tag{19.247}$$

Commençons par une analyse un peu formelle (voir [53], p. 234). Les différentes grandeurs dynamiques peuvent être renumérotées comme suit :

$$\vec{r} = (r_1, r_2, r_3) , \quad \vec{p} = (p_1, p_2, p_3) , \tag{19.248}$$

$$\vec{L} = (L_x, L_y, L_z) \equiv (L_{23}, L_{31}, L_{12}) . \tag{19.249}$$

Dans ces notations, on a les relations compactes :

$$L_{ij} = r_i p_j - r_j p_i , \quad [r_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij} , \tag{19.250}$$

avec  $i, j = 1, 2, 3$ . Prolongeons maintenant ces deux dernières équations en "inventant" une quatrième dimension (coordonnée)  $r_4$  et le moment correspondant  $p_4$ , et posons :

$$R'_x = L_{14} , \quad R'_y = L_{24} , \quad R'_z = L_{34} . \tag{19.251}$$

Il est alors facile de vérifier que les 6 quantités  $L_{ij}$  satisfont :

$$[L_{ij}, L_{kl}] = i\hbar (L_{li}\delta_{jk} + L_{kj}\delta_{il} + L_{ik}\delta_{jl} + L_{jl}\delta_{ik}) , \tag{19.252}$$

montrant que les  $L_{ij}$  forment une algèbre fermée. Cette équation constitue aussi une écriture compacte, pour ces 6 générateurs, des relations de commutation des composantes du moment cinétique et du vecteur de Lenz-Runge. On peut alors concevoir que, tout comme  $L_x, L_y$  et  $L_z$  sont des générateurs des rotations dans  $\mathbb{R}^3$ , groupe désigné par  $SO(3)$ , les 6 générateurs ainsi définis constituent ceux d'un groupe d'opérations dans un espace plus vaste ; il s'agit en fait du groupe des rotations dans  $\mathbb{R}^4$ , noté<sup>84</sup>  $SO(4)$ . Bien sûr, la symétrie correspondante n'est pas de nature géométrique puisque  $r_4$  et  $p_4$  n'ont

<sup>83</sup>Une algèbre est une structure d'ensemble très riche puisqu'elle contient deux lois de composition internes (addition et multiplication).

<sup>84</sup>Le "S" de  $SO(n)$  est pour *special*, le "O" est pour *orthogonal* (*special orthogonal group*), dont les représentations de dimension  $N$  sont formées par les matrices  $N \times N$  orthogonales de déterminant égal à  $+1$  ; ces matrices sont réelles. On définit aussi le groupe  $O(n)$ , qui est l'ensemble des transformations ponctuelles - c'est-à-dire ayant des points fixes - ne modifiant pas les longueurs ; ce groupe est le produit direct de  $SO(n)$  avec le groupe  $Z_2$ , formé de l'identité et de l'inversion (parité), d'où par exemple l'écriture :  $O(3) = SO(3) \times Z_2$ . Une translation n'est pas une transformation ponctuelle.

pas le sens physique d'une coordonnée et d'un moment conjugué. Il s'agit cependant bel et bien d'une symétrie au sens général, symétrie induisant la dégénérescence sur le nombre  $l$ .

Il est utile de compléter cette explication un peu formelle en reprenant une partie de la belle analyse de Bander et Itzykson [47]. Dans toute la suite, on se place dans un certain sous-espace dégénéré d'énergie  $E$ ,  $\mathcal{E}_E$  ; en vertu des relations de commutation de  $\vec{R}$  et  $\vec{L}$ , ces deux opérateurs ont tous leurs éléments de matrice nuls entre ce sous-espace et un autre sous-espace dégénéré  $\mathcal{E}_{E'}$  d'énergie  $E' \neq E$ , ce qui autorise bien, tant que seuls ces opérateurs sont pertinents, à raisonner exclusivement dans  $\mathcal{E}_E$ . En ce sens, ce sous-espace est isolé, complètement indépendant de tous les autres  $\mathcal{E}_{E' \neq E}$ .

Compte tenu de la définition (19.247), on a maintenant :

$$\vec{L}^2 + \vec{R}'^2 + \hbar^2 = -\frac{\mu e'^4}{2E}, \quad \vec{R}' \cdot \vec{L} = 0 ; \quad (19.253)$$

par ailleurs, on vérifie sans peine que :

$$[L_u \pm R'_u, L_v \pm R'_v] = 2i\hbar \varepsilon_{uvw} (L_w \pm R'_w), \quad (19.254)$$

égalités qui prouvent que chacun des deux vecteurs  $\vec{J}_\pm \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(\vec{L} \pm \vec{R}')$  satisfait les relations *caractéristiques* d'un moment cinétique, et se révèle ainsi être un authentique moment cinétique (abstrait). De la théorie du moment cinétique (chapitre 18, section 18.2), on peut dès lors affirmer<sup>85</sup> que les valeurs propres de  $\vec{J}_\pm^2$  sont de la forme  $\hbar^2 \iota_\pm (\iota_\pm + 1)$  ; mais comme  $\vec{R}' \cdot \vec{L} = \vec{L} \cdot \vec{R}' = 0$ , on a  $\iota_+ = \iota_- \equiv \iota$ , le nombre  $2\iota$  étant forcément un entier (on ne peut pas trancher à ce stade si  $\iota$  est restreint à des valeurs entières). Dans un sous-espace  $\mathcal{E}_E$ ,  $\vec{J}_\pm^2$  est un opérateur scalaire, égal à  $\iota(\iota + 1)\mathbf{1}_{\mathcal{E}_E}$ . En utilisant maintenant  $\vec{R}'^2 + \vec{L}^2 = 2(\vec{J}_+^2 + \vec{J}_-^2)$ , dont la valeur propre est  $2\hbar^2[\iota(\iota + 1) + \iota(\iota + 1)]$ , de (19.253) on déduit :

$$-\frac{\mu e'^4}{2E} = 4\hbar^2 \iota(\iota + 1) + \hbar^2 \equiv \hbar^2 (2\iota + 1)^2, \quad (19.255)$$

soit :

$$E = -\frac{\mu e'^4}{2(2\iota + 1)^2 \hbar^2} \quad (19.256)$$

On reconnaît l'expression de l'énergie (19.156), à condition d'identifier  $2\iota + 1$  et  $n$  ; cela étant fait, et comme  $n \in \mathbb{N}^*$ , on voit que le nombre  $\iota$  peut prendre toutes les valeurs entières et demi-entières  $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ . Écrivant enfin  $\vec{L} = \frac{1}{2}(\vec{J}_+ + \vec{J}_-)$ , le théorème d'addition de deux moments cinétiques montre que pour un  $\iota$  donné (donc un  $n$  donné), les valeurs possibles de  $l$  sont  $0, 1, 2, \dots, 2\iota \equiv n - 1$ , donnant une dégénérescence totale  $\sum_{l=0}^{2\iota} (2l + 1) = n^2$ .

Une autre méthode est due à Fock [45], qui écrit l'équation aux valeurs propres :

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{e'^2}{r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (19.257)$$

<sup>85</sup>On se souvient que la forme des valeurs propres d'un moment cinétique est une conséquence directe des seules relations de commutation caractéristiques (18.3).

en représentation- $p$ . En introduisant la transformée de Fourier (régularisée<sup>86</sup> par un facteur exponentiel) du potentiel Coulombien, le théorème de convolution permet d'écrire l'équation suivante pour la fonction propre  $\phi(\vec{p})$  en représentation- $p$  :

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2\mu} - E\right)\phi(\vec{p}) = \frac{e'^2}{2\pi^2\hbar} \int \frac{1}{\|\vec{p}' - \vec{p}\|^2} \phi(\vec{p}') d^3p' . \quad (19.259)$$

Comme on va le voir, il est utile de récrire cette équation en dimension entière quelconque  $D$  dans  $\mathbb{R}^D$ . Dans cette situation, on a (toujours après régularisation) :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\pi\Omega(D)} \int_{\mathbb{R}^D} \frac{1}{\|\vec{k}\|^{D-1}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^Dk , \quad (19.260)$$

où<sup>87</sup>  $\Omega(D)$  est la surface de la sphère de rayon unité (angle solide) dans  $\mathbb{R}^D$ . En posant  $E = -\frac{p_0^2}{2\mu}$ , l'équation (19.259) se généralise comme suit dans  $\mathbb{R}^D$  :

$$(\vec{p}^2 + p_0^2)\phi(\vec{p}) = \frac{\mu e'^2}{\hbar} \frac{\Gamma(\frac{D-1}{2})}{\pi^{(D+1)/2}} \int_{\mathbb{R}^D} \frac{1}{\|\vec{p}' - \vec{p}\|^{D-1}} \phi(\vec{p}') d^Dp' . \quad (19.261)$$

À ce stade, l'équation ne semble présenter que l'invariance par rotation dans  $\mathbb{R}^D$ , rien de plus. En réalité, l'invariance est encore respectée dans un espace de dimension  $D + 1$ . L'idée de Fock est d'utiliser une transformation stéréographique  $\mathcal{S}$  associant un point de  $\mathbb{R}^D$  à un point de  $\mathbb{R}^{D+1}$  ; géométriquement, pour  $D = 2$ , la transformation se définit comme suit. On considère la sphère unité dans  $\mathbb{R}^{2+1}$ , et son plan équatorial isomorphe à  $\mathbb{R}^2$ . À un point quelconque du plan  $\mathbb{R}^2$ , défini par le vecteur  $\vec{p}/p_0$ , on associe le point de la sphère (dans  $\mathbb{R}^3$ ) qui est l'intersection de celle-ci avec le segment joignant l'extrémité de  $\vec{p}/p_0$  au pôle nord de la sphère<sup>88</sup> ; le point de la sphère est l'extrémité d'un vecteur  $\vec{\omega}$  de  $\mathbb{R}^3$ . Tous les points du plan ayant  $\|\vec{p}\| > p_0$  sont envoyés dans l'hémisphère nord, ceux ayant  $\|\vec{p}\| < p_0$  dans l'hémisphère sud. Cette transformation se définit de façon analogue dans  $\mathbb{R}^D$  ; il n'est pas difficile de voir que si  $\vec{n}$  est le vecteur (unitaire) associé au pôle nord, le vecteur  $\vec{\omega}$  fixant l'image de  $\vec{p}$  est :

$$\vec{p} \xrightarrow{\mathcal{S}} \vec{\omega} \stackrel{\text{déf}}{=} \mathcal{S}(\vec{p}) \iff \vec{\omega} = \frac{p^2 - p_0^2}{p^2 + p_0^2} \vec{n} + \frac{2p_0}{p^2 + p_0^2} \vec{p} . \quad (19.262)$$

On en déduit d'abord :

$$\|\vec{p}' - \vec{p}\|^2 = \frac{1}{4p_0^2} (p^2 + p_0^2)(p'^2 + p_0^2) \|\vec{\omega}' - \vec{\omega}\|^2 ; \quad (19.263)$$

<sup>86</sup>On définit précisément la transformée de Fourier de  $\frac{1}{r}$  comme :

$$\mathcal{F}\left[\frac{1}{r}\right] \stackrel{\text{déf}}{=} \lim_{\lambda \rightarrow 0^+} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-\lambda r}}{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3r = \lim_{\lambda \rightarrow 0^+} \frac{4\pi}{k^2 + \lambda^2} = \frac{4\pi}{k^2} . \quad (19.258)$$

<sup>87</sup>Suivant un résultat classique [54],  $\Omega(D) = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)}$  ;  $\Gamma$  est la fonction d'Euler de deuxième espèce (voir note 43, p. 805).

<sup>88</sup>C'est exactement la même transformation qui permet de définir le point à l'infini du plan complexe  $\mathbb{C}$ , la sphère étant appelée dans ce contexte *sphère de Riemann* ([55], § 1.5). Le point à l'infini de  $\mathbb{C}$  est l'antécédent par  $\mathcal{S}$  du pôle nord.

par ailleurs, on a :

$$\int_{\mathbb{R}^D} f(\vec{p}) \left( \frac{2p_0}{p^2 + p_0^2} \right)^D d^D p = \int_{\text{sphère} \subset \mathbb{R}^{D+1}} F(\vec{\omega}) d^{D+1} \omega \quad (19.264)$$

où  $F(\vec{\omega}) \stackrel{\text{déf}}{=} f(\vec{p} = S^{-1}\vec{\omega})$ . Posons maintenant  $\Phi(\vec{\omega}) \stackrel{\text{déf}}{=} p_0^{-1/2} \left( \frac{p^2 + p_0^2}{2p_0} \right)^{(D+1)/2} \phi(\vec{p})$  ; le report de toutes ces expressions dans l'équation intégrale (19.261) conduit à :

$$\Phi(\vec{\omega}) = \frac{\mu e'^2}{2p_0 \hbar} \frac{\Gamma(\frac{D-1}{2})}{\pi^{(D+1)/2}} \int_{\text{sphère} \subset \mathbb{R}^{D+1}} \frac{1}{\|\vec{\omega}' - \vec{\omega}\|^{D-1}} \Phi(\vec{\omega}') d^{D+1} \omega' . \quad (19.265)$$

Cette équation montre que le problème possède la symétrie sphérique dans l'espace de dimension  $D + 1$ . Revenant à  $D = 3$ , ceci signifie qu'il y a invariance par rapport au groupe  $SO(4)$  des rotations dans  $\mathbb{R}^4$ , l'équation (19.265) étant :

$$\Phi(\vec{\omega}) = \frac{\mu}{m_e} \frac{\hbar}{4\pi^{\frac{3}{2}} a_0 p_0} \int_{\text{sphère} \subset \mathbb{R}^4} \frac{1}{\|\vec{\omega}' - \vec{\omega}\|^2} \Phi(\vec{\omega}') d^4 \omega' . \quad (19.266)$$

Il y a donc une correspondance biunivoque entre les fonctions propres  $\phi(\vec{p})$  satisfaisant l'équation aux valeurs propres (19.259), et les fonctions  $\Phi(\vec{\omega})$  satisfaisant (19.266) ; cette transformation est unitaire [47], et permet ainsi de relier les fonctions propres de carré sommable dans  $\mathbb{R}^3$  (associées aux états liés du potentiel Coulombien) et les fonctions  $\Phi(\vec{\omega})$  définies sur la sphère dans  $\mathbb{R}^4$ , solutions de (19.266), également de carré sommable puisque la transformation conserve tout produit scalaire.

L'existence de la symétrie dynamique du champ coulombien est une propriété remarquable, dont la conséquence certainement la plus spectaculaire est l'indépendance de l'énergie par rapport au nombre  $l$  attaché à la valeur du module du moment cinétique. Clairement, l'existence d'une grande symétrie contraint fortement les degrés de liberté d'un système en *verrouillant* sa dynamique ; il est d'ailleurs loisible de se demander si la coïncidence énigmatique entre les formules de Bohr et de Schrödinger (voir note 52 p. 809) n'est pas une autre conséquence de ce verrouillage. Aucune discussion établissant un lien précis entre ces deux spécificités ne semble disponible dans la littérature.