

Partie I

Physique atomique

Chapitre 1

Atome d'hydrogène et compléments

1.1 Hamiltonien électrostatique

En première approximation, l'électron de l'atome d'hydrogène est soumis au seul champ électrostatique du noyau, à symétrie sphérique et dérivant du potentiel¹ $U(r) = \frac{|e|}{(4\pi\epsilon_0 r)}$. Une fois effectuée la réduction du problème à deux corps, le Hamiltonien décrivant le mouvement relatif est celui d'une particule de masse réduite μ et d'énergie potentielle $V(r) = eU(r)$:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \equiv \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} \quad (e^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}) . \quad (1.1)$$

En représentation- q , $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$, de sorte que le terme cinétique T fait intervenir l'opérateur Laplacien Δ . Compte tenu de la symétrie, le choix naturel consiste à adopter les coordonnées sphériques² (r, θ, ϕ) . L'expression correspondante de T peut s'obtenir en effectuant le changement de variables, facile mais laborieux, dans le Laplacien. Le résultat est le suivant :

$$T \equiv \frac{\vec{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} , \quad (1.2)$$

où³ $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Le terme $\frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2}$ 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 un terme centrifuge. L'expression (1.2) de l'énergie cinétique n'est pas surprenante et peut d'ailleurs être retrouvée par des moyens moins lourds. En effet, classiquement, on peut écrire :

$$\vec{L}^2 = (\vec{r} \times \vec{p})^2 = r^2 p^2 \sin^2 \Theta = r^2 p^2 (1 - \cos^2 \Theta) \equiv r^2 \vec{p}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 , \quad (1.3)$$

Θ étant l'angle entre \vec{r} et \vec{p} . Il en résulte :

$$\vec{p}^2 = \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{r} \right)^2 + \frac{\vec{L}^2}{r^2} . \quad (1.4)$$

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 $\frac{\vec{L}^2}{r^2}$ car les deux opérateurs commutent

¹On désignera partout par e la charge de l'électron ($e = -1.6 \times 10^{-19}$ C).

² $0 \leq r < +\infty$, $0 \leq \theta < \pi$, $0 \leq \phi < 2\pi$.

³On vérifie facilement, à partir de $[q_u, p_v] = i\hbar\delta_{uv}$, que $\vec{r} \times \vec{p} = -\vec{p} \times \vec{r}$; il est donc inutile de symétriser l'expression classique avant de passer aux opérateurs.

entre eux. La seule difficulté réside dans le terme p_r^2 :

$$p_r^2 \equiv \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{r} \right)^2 \iff p_r = \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{r} , \quad (1.5)$$

dont la symétrisation “naturelle” est :

$$p_r = \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) . \quad (1.6)$$

En vertu de (1.7), on peut écrire⁴ :

$$\vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} = [p, \frac{\vec{r}}{r}] + \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} = -i\hbar \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) + \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} . \quad (1.8)$$

L'expression symétrisée (1.6) conduit alors à :

$$p_r = \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p} - \frac{i\hbar}{2} \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) = -i\hbar \left[\frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} + \frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) \right] . \quad (1.9)$$

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

$$\left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{r} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{y}{r} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{z}{r} . \quad (1.10)$$

Le terme en x est :

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{x}{r} = \frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} . \quad (1.11)$$

En additionnant les trois termes en x , y et z , il vient donc :

$$\left(\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right) = \frac{3}{r} - \frac{x^2 + y^2 + z^2}{r^3} = \frac{2}{r} , \quad (1.12)$$

d'où, selon (1.9) :

$$p_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \equiv -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r . \quad (1.13)$$

On remarque au passage que p_r n'est pas égal à $-i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$ en conséquence du fait que r n'est pas une coordonnée rectangulaire. Avec l'expression (1.13), 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 cartésiennes⁵.

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

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)^2 \bullet = \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \right) \bullet , \quad (1.14)$$

on trouve⁶ :

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \equiv -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) . \quad (1.16)$$

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

$$[p, \vec{f}(r)] = -i\hbar \left(\nabla \cdot f(r) \right) \mathbf{1} ; \quad (1.7)$$

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

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

⁶D'une façon générale, dans \mathbb{R}^d , p_r^2 est donné par :

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{d-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{(d-1)(d-3)}{4r^2} \right) \quad (1.15)$$

En ajoutant $\frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2}$, l'expression (1.2) est retrouvée.

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

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \equiv T + V , \quad (1.17)$$

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 (1.17) est visiblement hermitique ; $V(r)$ l'est aussi. La seule question porte sur le premier terme, qui sera hermitique si p_r l'est. Il s'agit d'un opérateur différentiel, il faut donc 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 faut 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 :

$$\langle \psi_1 | p_r \psi_2 \rangle = \langle p_r \psi_1 | \psi_2 \rangle \iff \int_0^{+\infty} r^2 dr \psi_1^*(r) [p_r \psi_2(r)] = \int_0^{+\infty} r^2 dr [p_r \psi_1(r)]^* \psi_2(r) \quad (1.18)$$

soit, explicitement compte tenu de (1.13) :

$$-i\hbar \int_0^{+\infty} r^2 dr \psi_1^*(r) \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi_2(r) \right] = +i\hbar \int_0^{+\infty} r^2 dr \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi_1^*(r) \right] \psi_2(r) . \quad (1.19)$$

Le premier membre est :

$$-i\hbar \int_0^{+\infty} r^2 dr \psi_1^*(r) [\psi_2(r) + r^{-1} \psi_2(r)] . \quad (1.20)$$

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

$$+i\hbar [r^2 \psi_1^*(r) \psi_2(r)]_0^{+\infty} - i\hbar \int_0^{+\infty} dr \psi_1^*(r) [r \psi_2(r) + r^2 \psi_2'(r)] . \quad (1.21)$$

En comparant (1.20) et (1.21), on voit que la condition d'hermiticité (1.19) s'écrit :

$$[r^2 \psi_1^*(r) \psi_2(r)]_0^{+\infty} = 0 . \quad (1.22)$$

En particulier, pour tout élément diagonal, il faut :

$$[r^2 |\psi(r)|^2]_0^{+\infty} = 0 . \quad (1.23)$$

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} [r |\psi(r)|] = 0 , \quad \lim_{r \rightarrow +\infty} [r |\psi(r)|] = 0 . \quad (1.24)$$

Ces conditions suffisantes, notamment celle à l'infini, sont en général satisfaites pour les états liés⁷, bien que la condition de normalisabilité, à elle seule, ne suffise pas à assurer l'hermiticité de p_r . En effet, si ψ se comporte comme $\frac{1}{r}$ à l'origine, $r^2 |\psi|^2$ est sommable en zéro et pourtant dans ce cas $r\psi(r)$ tend vers une constante *finie* à l'origine, en violation de (1.24)

Remarque

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

L'hermiticité de p_r assure celle de H . Toutefois, p_r n'est pas une observable au sens strict⁸ : 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 (1.13) l'équation propre pour p_r est :

$$-i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r f(r)] = \lambda f(r) . \quad (1.25)$$

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

$$f(r) = \frac{C^{\text{ste}}}{r} e^{\frac{i}{\hbar} \lambda r} . \quad (1.26)$$

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 la Mécanique Quantique à propos de p_r , qui n'est pas une observable puisque ses états propres sont en-dehors de l'espace sur lequel cet opérateur est hermitique⁹. 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.

1.2 États propres liés

Comme $\lim_{r \rightarrow +\infty} V(r) = 0$, les états liés ont une énergie négative. Classiquement, la particule reste confinée entre deux valeurs r_- et r_+ (la trajectoire est alors plus précisément une ellipse) ; quantiquement, cet état lié est représenté par une fonction d'onde qui décroît essentiellement comme une exponentielle quand r tend vers l'infini.

La résolution du problème aux valeurs et fonctions propres consiste donc à trouver les fonctions $\psi(r)$ satisfaisant l'équation aux dérivées partielles résultant de (1.1) et (1.2) :

$$H \psi(r) = E \psi(r) , \quad (1.27)$$

avec la condition $E < 0$. Comme on le verra, cette condition d'apparence banale contient en germe la quantification spontanée de l'énergie des états liés.

H possède la symétrie sphérique et de ce fait commute avec n'importe laquelle des composantes du moment cinétique orbital :

$$[H, \vec{L}] = 0 , \quad (1.28)$$

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 indifférent (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 (1.28) assure que l'on peut trouver des états propres communs à (H, \vec{L}^2, L_z) . Si l'on note $\psi(r, \theta, \phi)$ ces derniers, on voit que, compte tenu de la forme¹⁰ de H , tous les états propres de ce dernier opérateur peuvent s'obtenir comme des combinaisons linéaires¹¹ de fonctions à variables séparées :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) , \quad (1.29)$$

où les Y_{lm} sont les harmoniques sphériques introduites antérieurement, lors de l'exposé de la théorie du moment cinétique (orbital), telles que $\vec{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$, $L_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$. En effet, reportons une telle forme dans $H\psi \equiv [T + V]\psi = E\psi$; il vient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = E R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) . \quad (1.30)$$

⁸voir [1], p. 293.

⁹Cette propriété de p_r n'est pas si particulière que cela : p_x n'est pas non plus de ce point de vue une observable 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 .

¹⁰ 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.

¹¹En raison de la symétrie de rotation autour notamment de Oz , tous les états propres du type (1.29), 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.

En faisant agir le carré du moment cinétique \vec{L}^2 sur ses états propres Y_{lm} , et après simplification¹², il reste l'équation dite radiale pour la seule fonction $R(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R(r) + V(r) R(r) = E R(r) . \quad (1.31)$$

Il est souvent avantageux d'introduire une autre fonction inconnue $u(r) = rR(r)$. On voit sans peine à partir de (1.31) que $u(r)$ satisfait l'équation suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) u(r) = E u(r) . \quad (1.32)$$

Cette équation, nettement plus simple que (1.31), présente de plus l'avantage d'être formellement un problème à une dimension (mais réduite à \mathbb{R}_+) avec un potentiel effectif incorporant le terme centrifuge (ce dernier est nul pour un moment cinétique nul¹³, 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.*) peut ainsi être utilisé, tant que la fonction $u(r)$ est seule pertinente.

Lorsque l'énergie E est positive¹⁴, le mouvement classique à la Kepler (hyperbole – 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. Toutefois, les conditions aux limites pour la fonction radiale sont différentes de celles rencontrées dans les problèmes à une dimension, et peuvent dépendre du potentiel $V(r)$ considéré. Elles seront précisées au coup par coup, dans chaque cas particulier étudié dans la suite. En tout état de cause, la condition d'hermiticité de p_r – qui assure celle de H – s'écrit :

$$\lim_{r \rightarrow 0} [rR(r)] = 0 \iff \lim_{r \rightarrow 0} [u(r)] = 0 , \quad \lim_{r \rightarrow \infty} [rR(r)] = 0 \iff \lim_{r \rightarrow \infty} [u(r)] = 0 . \quad (1.33)$$

La sous-section 1.2.1 donne une analyse détaillée du comportement de la fonction radiale en $r = 0$, $r = +\infty$ et au voisinage d'un saut de potentiel.

Notons enfin que les Y_{lm} étant toujours conventionnellement normalisées par rapport aux variables angulaires, la normalisation de la fonction d'onde d'un état lié impose :

$$\int_0^{+\infty} r^2 dr R^2(r) = 1 \iff \int_0^{+\infty} dr u^2(r) = 1 . \quad (1.34)$$

L'analyse de l'équation de conservation :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0 , \quad \rho = \Psi^* \Psi , \quad \vec{j} = \frac{\hbar}{2i\mu} [\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*] \quad (1.35)$$

permet de réaliser que la fonction radiale R est essentiellement réelle. En effet, quand Ψ est un état stationnaire (donc de la forme $e^{\frac{i}{\hbar} Et} R Y_{lm}$), la densité ρ est constante en temps et il reste $\text{div } \vec{j} = 0$. Comme les angles sont découplés de r et sans interaction entre eux, les trois composantes j_r , j_θ et j_ϕ 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_ϕ peut être différente de zéro (elle ne l'est pas forcément). La raison à ceci est d'ordre purement topologique : l'angle ϕ est la seule coordonnée qui se "boucle" dans le système,

¹²L'action explicite de \vec{L}^2 fait apparaître le simple produit dans l'équation complète et peut être omise dans la suite.

¹³Les états $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ sont traditionnellement notés s, p, d, f, ...

¹⁴On suppose que $\lim_{r \rightarrow +\infty} V(r) = 0$. Plus généralement – sauf cas exceptionnel –, le seul en énergie séparant états liés et non-liés est la valeur de cette limite ; si elle est infinie (par exemple : oscillateur harmonique à trois dimensions), tous les états sont liés. On connaît quelques cas exotiques où il existe des états liés dont l'énergie est noyée dans le *continuum* d'états de diffusion./2005

permettant des courants permanents non nuls. Au contraire, l'angle θ (qui varie entre 0 et π) 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 , nulle pour un état lié, a pour expression :

$$j_r = \frac{\hbar}{2i\mu} |Y_{lm}|^2 \left[R^* \frac{dR}{dr} - R \frac{dR^*}{dr} \right] \quad (1.36)$$

et il en résulte que :

$$R^* \frac{dR}{dr} = R \frac{dR^*}{dr} \iff \ln R = \ln R^* + C^{\text{ste}} \iff R^* \propto R . \quad (1.37)$$

R et R^* sont deux fonctions proportionnelles et représentent donc le même état physique. La partie radiale d'un état propre lié peut en conséquence toujours être prise réelle.

La réalité de R peut se voir d'une autre façon, en invoquant l'absence de dégénérescence et la symétrie par renversement du temps¹⁵. La fonction $u(r)$ introduite ci-dessus satisfait de fait l'équation à une dimension sur \mathbb{R}_+ (1.32) ; partant de là, on peut établir un théorème du Wronskien, comme on le fait pour les problèmes à une dimension sur \mathbb{R} . On trouve ainsi :

$$[W(u_1, u_2)]_a^b \equiv [u_1 u_2' - u_2 u_1']_a^b = (E_1 - E_2) \int_a^b dr u_1(r) u_2(r) . \quad (1.38)$$

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 :

$$[W(u_1, u_2)]_a^b = 0 , \quad (1.39)$$

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

$$W(u_1, u_2) = C^{\text{ste}} . \quad (1.40)$$

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, $\forall r$:

$$u_1(r) u_2'(r) - u_2(r) u_1'(r) = 0 \iff u_2(r) \propto u_1(r) . \quad (1.41)$$

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 u ¹⁶. 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.

1.2.1 Comportements de la fonction radiale

La discussion précédente montre que la fonction d'onde du champ central peut être recherchée sous la forme ($R(r) = \frac{u(r)}{r}$) :

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) , \quad (1.42)$$

¹⁵Cette 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 . L'application d'un champ magnétique brise l'invariance par renversement du temps (les ampériens changent de sens).

¹⁶ 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, la dégénérescence "accidentelle" donne la même énergie à toutes les fonctions radiales de même n : R_{nl} et $R_{n'l'}$ ont la même énergie. 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 (1.32) dépend de l par le terme centrifuge.

où la seule fonction encore inconnue $u(r)$ satisfait l'équation différentielle :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) = E u(r) . \quad (1.43)$$

Comme r ne change pas dans l'inversion d'espace, la fonction ψ 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 (1.34), ce qui élimine une grande partie des solutions mathématiques de l'équation différentielle (1.43). 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 (1.33)), ce qui assure 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-liés¹⁷, l'immense majorité des cas pratiques est couverte quand on fait les hypothèses additionnelles suivantes sur la fonction $V(r)$:

$$V(r) \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad r \rightarrow +\infty , \quad (1.44)$$

$$V(r) \simeq A r^\alpha \quad \text{si} \quad r \rightarrow 0 , \quad (1.45)$$

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

Examinons d'abord précisément ce qui se passe à l'origine, lorsque l'hypothèse (1.45) est satisfaite. Partant de l'équation pour u , on l'intègre dans un voisinage à droite :

$$\int_0^{\delta r} dr \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) \right] = E \int_0^{\delta r} dr u(r) . \quad (1.46)$$

Le second membre sera nul à la limite $\delta r \rightarrow 0$ et on peut d'ores et déjà l'annuler :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{du}{dr} \right]_0^{\delta r} + \int_0^{\delta r} dr \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + A r^\alpha \right] u(r) = 0 . \quad (1.47)$$

Faisons maintenant l'hypothèse que u se comporte comme r^β dans le voisinage de l'origine (comme u doit tendre vers zéro, ceci impose $\beta > 0$). Il en résulte :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} [\beta r^{\beta-1}]_0^{\delta r} + \int_0^{\delta r} dr \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} r^{\beta-2} + A r^{\alpha+\beta} \right] = 0 . \quad (1.48)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\left(\beta - \frac{l(l+1)}{\beta-1} \right) r^{\beta-1} \right]_0^{\delta r} + \left[\frac{A}{\alpha+\beta+1} r^{\alpha+\beta+1} \right]_0^{\delta r} = 0 . \quad (1.49)$$

Comme $\alpha + 1 \geq 0$ 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 (1.49) fournit un terme logarithmique ; en effet, (1.48) donne alors :

$$\int_0^{\delta r} dr \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1) r^{-1} + A r^{\alpha+1} \right] = 0 \iff \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1) \ln r + \frac{A}{\alpha+2} r^{\alpha+2} \right]_0^{\delta r} = 0 . \quad (1.50)$$

Il est toujours impossible de satisfaire ceci, à cause du terme divergeant logarithmiquement, sauf si $l = 0$. Donc, seuls les états s peuvent se comporter comme Cr (pour u) et comme une constante (pour R).

¹⁷L'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.

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 β . Pour l'obtenir, il suffit de manipuler l'équation différentielle elle-même, avec toujours l'hypothèse $u \propto r^\beta$. Il vient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \beta(\beta-1) r^{\beta-2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} r^{\beta-2} + A r^{\alpha+\beta} = E r^\beta ; \quad (1.51)$$

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

$$\beta(\beta-1) = l(l+1) \iff \beta = l+1 . \quad (1.52)$$

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 ; la fonction radiale $R(r)$ varie donc comme r^l ; seuls les états s ont une densité de probabilité de présence non nulle en $r = 0$ ($R(r) \propto r^0$) :

$$V(r) \propto r^\alpha \quad (r \sim 0, \alpha \geq -1) \implies R(r) \propto r^l \iff u(r) \propto r^{l+1} \quad (r \sim 0) . \quad (1.53)$$

Discutons maintenant brièvement le comportement de $R(r)$ à l'infini, en se cantonnant aux états liés ($E < 0$ compte tenu de (1.44)). 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 (1.32) avec les termes dominants. En revanche, ceci devient possible si u contient un facteur exponentiel ; il en résulte :

$$R(r) \propto r^\lambda e^{-kr} \quad (r \rightarrow +\infty, k = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}}) \quad (1.54)$$

où la valeur précise de l'exposant – positive ou négative, peu importe – reste à trouver ; le point important à retenir est que R a alors un comportement essentiellement exponentiel.

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 :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} [u'(r_0+0) - u'(r_0-0)] + \int_{r_0-0}^{r_0+0} dr \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) = E \int_{r_0-0}^{r_0+0} dr u(r) . \quad (1.55)$$

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 $\lambda < \frac{1}{2}$ et alors l'intégrale du second membre donne zéro. Dans l'intégrale au premier membre, le terme en $\frac{l(l+1)}{r^2}$ 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 $\lambda < \frac{1}{2}$: son intégrale est nulle. Il reste finalement :

$$u'(r_0+0) - u'(r_0-0) = 0 ; \quad (1.56)$$

cette égalité exprime la continuité de la dérivée et, par voie de conséquence, celle de $u(r)$. Tout comme la fonction d'onde en dimension 1, la fonction radiale est continue et à dérivée continue même en présence d'un saut *fini* de potentiel.

Remarque

Les problèmes à trois dimensions sont nettement plus complexes que ceux à une dimension – notamment, le simple puits carré introduit 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 dimension¹⁸ 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”¹⁹, ce qui n'est pas possible dans \mathbb{R} pour des raisons purement topologiques.

¹⁸sur *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.

¹⁹Dans un état de l'atome d'hydrogène où L_z n'est pas nul, il y a une “boucle de courant” perpendiculaire à Oz .

1.2.2 Résolution de l'équation radiale

Comme toujours, les conditions requises par le sens physique attribué à la fonction d'onde provoquent la quantification spontanée de l'énergie des états liés. Elles ont été vues à l'œuvre à propos des harmoniques sphériques : c'est le caractère monovalué de la fonction d'onde (purement spatiale) qui engendre la quantification de la composante L_z du moment cinétique (et l'obligation pour le nombre quantique l d'être entier²⁰ – ce qui a d'ailleurs comme conséquence que $2l + 1$ est un nombre *impair*, un détail (!) qui a son importance). De même, la condition de normalisabilité de la fonction radiale $R(r)$ ne sera satisfaite que si l'énergie prend ses valeurs dans un ensemble discret $\{E_n\}$, 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 coïncident dans la limite des grands nombres quantiques, différant l'une de l'autre par des corrections tendant vers zéro quand $n \rightarrow +\infty$, rien n'assure d'avance qu'elles soient identiques $\forall n$. C'est pourtant ce que l'on trouve : les deux expressions de l'énergie coïncident quel que soit n .

L'équation à résoudre pour la fonction $u(r)$ est²¹ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e'^2}{r} \right] u(r) = E u(r) . \quad (1.57)$$

Pour les états liés, l'énergie E est négative ; en effet, quand r tend vers l'infini, le terme potentiel est négligeable et il reste :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} \simeq E u(r) . \quad (1.58)$$

Pour que la solution u soit normalisable, il est nécessaire qu'elle tende vers zéro à l'infini : si E était positif, u oscillerait sans cesse ; au contraire, avec $E < 0$, on devine un comportement essentiellement exponentiel, conformément à ce qui a été montré dans la sous-section 1.2.1.

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 dimension²². 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'écartier d'emblée celles qui ne sont certainement pas acceptables. Quand on reporte dans (1.57) un comportement du type :

$$u(r) \simeq r^\lambda e^{-kr} \quad (r \rightarrow +\infty) , \quad (1.59)$$

et ne retenant que les termes dominants²³, on obtient :

$$-\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} r^\lambda e^{-kr} \simeq E r^\lambda e^{-kr} . \quad (1.60)$$

E étant négatif, la forme simplifiée (1.59) est donc solution si $k = \pm \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}}$; les seules solutions physiques se comportent donc comme suit à l'infini :

$$u(r) \simeq r^\lambda e^{-kr} , \quad k = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}} > 0 \quad (r \rightarrow +\infty) , \quad (1.61)$$

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

Par ailleurs, on sait d'après (1.53) que le comportement de u à l'origine est :

$$u(r) \simeq r^{l+1} , \quad (r \simeq 0) . \quad (1.62)$$

²⁰Pour un moment cinétique de *spin*, ce nombre peut être entier ou demi-entier.

²¹Pour un ion hydrogénoïde de charge nucléaire Z , il suffit de remplacer partout e'^2 par Ze'^2 .

²²voir le cours d'Édouard Brézin.

²³Le 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 (1.57) sont négligeables

Toutes ces considérations suggèrent des changements de variable et de fonction inconnue. Outre le changement évident $\rho = kr$ introduisant une variable radiale adimensionnée, il est en effet commode d'exhiber les comportements asymptotiques maintenant déterminés en introduisant une nouvelle fonction $w(\rho)$:

$$u(r) = \rho^{l+1} e^{-\rho} w(\rho) , \quad \rho = kr . \quad (1.63)$$

La fonction $w(\rho)$ ne doit pas croître plus vite que e^ρ quand $r \rightarrow +\infty$ puisque la condition de normalisabilité impose que $u(r)$ tende vers zéro à l'infini. En outre, la fonction $w(\rho)$ doit être finie à l'origine (notamment : pas de puissances négatives de r !) puisque le comportement de u , connu d'après (1.53), a été mis en exergue. La substitution dans l'équation complète (1.57) donne :

$$\rho \frac{d^2 w}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dw}{d\rho} + (\lambda - 2l - 2) w = 0 \quad (1.64)$$

avec :

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\mu e'^4}{-\hbar^2 E}} . \quad (1.65)$$

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

$$w(\rho) = \sum_{p=0}^{+\infty} c_p \rho^p . \quad (1.66)$$

Notons que c_0 est différent de zéro puisque r^{l+1} est déjà précisément le comportement de la fonction u près de $r = 0$: la série doit donc se comporter comme une constante dans ce voisinage. Le report dans l'équation (1.64) fournit la récurrence suivante²⁴ :

$$(p+1)[p+2(l+1)] c_{p+1} + (\lambda - 2l - 2 - 2p) c_p = 0 , \quad p \in \mathbb{N} , \quad c_0 \neq 0 . \quad (1.67)$$

Ceci permet bien d'exprimer tous les coefficients en fonction du premier c_0 . La relation (1.67) définit donc complètement l'ensemble des solutions mathématiques qui sont *régulières* à l'origine, mais cette dernière condition n'est pas suffisante pour élire toutes ces solutions comme physiquement acceptables : on va en effet montrer que la série (1.66) se comporte comme $e^{+2\rho}$ à l'infini ; elle ne peut conduire à une solution convenable que si tous ses coefficients 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 (1.63) finit par l'emporter et u , tendant vers zéro à l'infini, possède le bon comportement.

La divergence exponentielle de la série (1.66) se met en évidence comme suit. À l et E fixés, pour p grand, la récurrence (1.67) s'écrit à peu près :

$$p^2 c_{p+1} - 2p c_p \simeq 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{c_{p+1}}{c_p} \simeq \frac{2}{p} . \quad (1.68)$$

Il existe une série bien connue dont le rapport de deux termes consécutifs est $\frac{2}{p}$, c'est $e^{2\rho}$:

$$e^{2\rho} = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{1}{p!} (2\rho)^p \equiv \sum_{p=0}^{+\infty} \gamma_p \rho^p , \quad \frac{\gamma_{p+1}}{\gamma_p} = \frac{2}{p} . \quad (1.69)$$

Pour ρ 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 $r \rightarrow +\infty$. Une autre façon d'établir ce fait consiste à poser que pour r grand, on a $w \sim \rho^q e^{\alpha\rho}$. Le report dans (1.64) donne, après simplification par $\rho^{q-1} e^{\alpha\rho}$:

$$q(q-1) + 2q\alpha\rho + \alpha^2\rho^2 + 2(l+1-\rho)(q+\alpha\rho) + (\lambda - 2l - 2)\rho \sim 0 . \quad (1.70)$$

²⁴On 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 classes de solutions linéairement indépendantes – comme pour toute équation du second ordre. L'une des classes contient toutes les solutions régulières à l'origine, celles que l'on retient ici. L'autre classe contient toutes les solutions divergentes en $\rho = 0$, mises à l'écart par le choix (1.63) qui résulte des conditions physiques imposées aux solutions à retenir exclusivement.

Seuls les termes les plus divergents doivent être considérés²⁵, soit le terme en ρ^2 ; son coefficient, égal à $(\alpha^2 - 2\alpha)$, doit être nul, ce qui fournit bien la seule valeur acceptable²⁶ $\alpha = 2$, confirmant l'analyse fondée sur la comparaison des séries.

Au total, suivant (1.63), on trouve que $u(r)$ se comporte comme :

$$u(r) \simeq \rho^{l+1} e^{-\rho} e^{+2\rho} = \rho^{l+1} e^{+\rho} \quad (1.71)$$

Ainsi, si on garde la série (1.66) 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 ; pour ceci, une seule possibilité : il faut (et il suffit) que la quantité $\lambda - 2l - 2 - 2p$ s'annule pour un certain entier p_0 ; dans ces conditions, $c_{p_0+1} = c_{p_0+2} = \dots = 0$, la série se réduit à un polynôme de degré p_0 , et $u(r)$ se comporte comme suit à l'infini :

$$u(r) \simeq \rho^{l+1+p_0} e^{-\rho} . \quad (1.72)$$

p_0 est visiblement un entier positif ou nul ; quelle que soit la valeur finie de p_0 , l'exponentielle dans (1.72) finit toujours par l'emporter. Les seules bonnes solutions sont donc celles pour lesquelles :

$$\lambda - 2l - 2 = 2p_0 , \quad p_0 \in \mathbb{N}. \quad (1.73)$$

p_0 et l sont des entiers positifs ou nuls, donc les valeurs possibles de λ sont les entiers pairs strictement positifs :

$$\lambda = 2n , \quad n \in \mathbb{N}^* ; \quad (1.74)$$

compte tenu de la définition de λ , (1.65), ceci donne :

$$E \in \{E_n\} : \quad E_n = -\frac{\mu e'^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (n \in \mathbb{N}^*). \quad (1.75)$$

Ainsi, une fois de plus, la condition de normalisabilité des fonctions d'onde des états liés vient faire le tri parmi toutes les solutions mathématiques. Tout comme la condition de Bohr - Wilson - Sommerfeld $\oint p dq = \text{entier} \times h$ le fait parmi toutes les solutions "classiques", la condition de normalisabilité passe au feign fin toutes les solutions mathématiques pour en extraire un ensemble infini dénombrable, produisant *de facto* la quantification de l'énergie.

Les fonctions d'onde R , qui dépendent évidemment de l'entier l figurant explicitement dans l'équation différentielle, seront également repérées par l'indice n associé à la valeur de l'énergie ; on notera ainsi $R_{nl}(r)$ la fonction radiale qui, multipliée par Y_{lm} , constitue l'état propre de (H, \vec{L}^2, L_z) pour l'atome d'hydrogène :

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{e'^2}{r} \right) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = E_n \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) , \quad \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) . \quad (1.76)$$

L'expression (1.75) de l'énergie est strictement identique à celle de la théorie de Bohr, dont on sait qu'elle reproduit²⁷ la formule de Balmer pour les termes spectraux de l'hydrogène, compte tenu de la correction de masse réduite. Comme annoncé, cette coïncidence $\forall n$ a quelque chose de surprenant²⁸.

²⁵Les autres devraient être comparés avec des termes omis en posant $w \sim \rho^q e^{\alpha\rho}$.

²⁶L'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.

²⁷On se souvient que Bohr a construit sa théorie pour qu'il en soit ainsi.

²⁸Les auteurs qui la relèvent se bornent à la constater, ajoutant le plus souvent qu'il s'agit d'une "coïncidence mathématique" : on n'est guère avancé ! Par ailleurs, on peut dès à présent noter une propriété remarquable de l'expression de l'énergie (1.75) : elle ne dépend pas du nombre quantique l associé au module du moment cinétique orbital. Cette propriété est spécifique du potentiel Coulombien pur et donne lieu à ce qui est appelé souvent – mais incorrectement – dégénérescence accidentelle. En réalité, cette dégénérescence résulte d'une symétrie remarquable du potentiel en $\frac{1}{r}$, qui donne lieu à la conservation dynamique du vecteur de Lenz - Runge (voir sous-section 1.3). Tout écart à la loi en $\frac{1}{r}$ – par exemple un terme en $\frac{1}{r^2}$ déstabilisant (parfois utilisé pour simuler un écrantage aux courtes distances) –, supprime cette propriété et l'énergie devient alors une fonction explicite de n et de l .

A contrario, l'analyse des états non-liés n'introduit aucune condition de normalisabilité. Ces états représentent la diffusion par le potentiel de Coulomb de particules émises par une source située à l'infini. Il y a bien sûr des 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. Elles 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 caractéristiques²⁹, qui permettent de déterminer toutes les constantes d'intégration apparaissant dans la résolution de l'équation aux valeurs propres³⁰. En l'absence d'une condition de normalisabilité, l'énergie n'est pas quantifiée.

Le spectre du Hamiltonien coulombien pur se compose donc de deux parties :

1. une partie discrète bornée inférieurement³¹ 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 caractéristique³² des potentiels qui tendent vers zéro moins vite que $\frac{1}{r^2}$ ($r^2V(r) \rightarrow +\infty$ si $r \rightarrow +\infty$) ; pour un potentiel allant plus rapidement vers zéro que $\frac{1}{r^2}$ ($r^2V(r) \rightarrow 0$ si $r \rightarrow +\infty$), 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.
2. une partie continue (dense) s'étendant de 0 à $+\infty$, correspondant aux états non-liés (états stationnaires de diffusion).

L'énergie du fondamental est $E_1 \simeq -13.6$ eV. Par ailleurs, le rayon de la première orbite de Bohr (dans l'approximation du noyau infiniment massif) est³³ :

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me'^2} \simeq 0.53 \text{ \AA} \quad (1.77)$$

ce qui permet de réécrire l'expression de l'énergie :

$$E_n = -\frac{\mu}{m_e} \frac{e'^2}{2n^2 a_0} . \quad (1.78)$$

Une autre expression est encore utile, qui fait apparaître la constante de structure fine, α :

$$E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} \mu c^2 \quad \alpha = \frac{e'^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.007 \dots} . \quad (1.79)$$

Comme l'entier p_0 , où la série (1.66) est tronquée, est positif ou nul, les seules valeurs possibles de l pour n fixé satisfont³⁴ (voir (1.73) et (1.74)) :

$$2n - 2l - 2 \geq 0 \quad \Longleftrightarrow \quad l \leq n - 1 . \quad (1.80)$$

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 :

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 . \quad (1.81)$$

²⁹ Par exemple le courant qu'elle émet.

³⁰ Ainsi, pour un potentiel localisé $V(x)$ – 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, $j_s : \frac{\hbar k}{m} |A|^2 = j_s$.

³¹ Le fait que l'énergie E soit 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 chargée accélérée, rayonne, perd peu à peu (!?) son énergie et se précipite sur le noyau en un temps de l'ordre de 10^{-8} s).

³² [1], p. 354

³³ m_e désigne la masse de l'électron, $m_e \simeq 9 \times 10^{-31}$ kg.

³⁴ Les états $l = 0$ correspondent aux orbites circulaires de la théorie de Bohr.

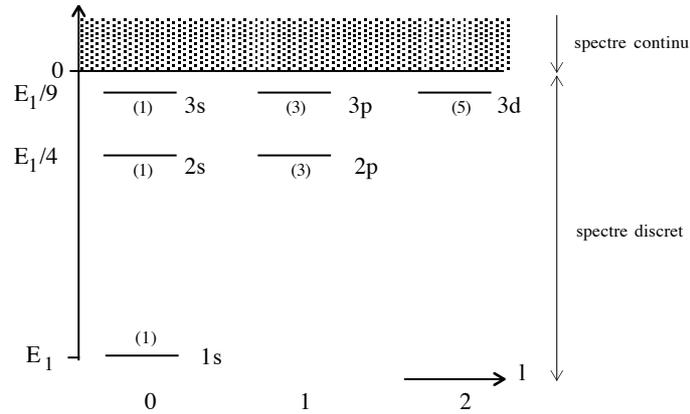


Figure 1.1: Spectre d'énergie de l'atome d'hydrogène et notation spectroscopique.

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 totale³⁵ est :

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2 . \quad (1.82)$$

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"³⁶. 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 :

$$l = 0 \leftrightarrow s \quad l = 1 \leftrightarrow p \quad l = 2 \leftrightarrow d \quad l = 3 \leftrightarrow f \quad l = 4 \leftrightarrow g \quad \dots \quad (1.83)$$

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. La notation spectroscopique est ainsi : 1s (couche K) ; 2s, 2p (couche L) ; 3s, 3p, 3d (couche M), *etc.*

À propos des polynômes de Laguerre

Les fonctions radiales ainsi obtenues sont construites avec les *polynômes* satisfaisant (1.64) où λ est remplacé par sa valeur $\lambda = 2n$, compte tenu de (1.74) :

$$\rho \frac{d^2 w}{d\rho^2} + 2(l + 1 - \rho) \frac{dw}{d\rho} + (2n - 2l - 2) w = 0 . \quad (1.84)$$

Cette équation est un cas particulier de l'équation dite de Laplace ; écrite pour une fonction $L(z)$, cette équation est :

$$z \frac{d^2 L}{dz^2} + (\beta - z) \frac{dL}{dz} - \alpha L = 0 \quad (1.85)$$

³⁵Compte non-tenu du spin ! La prise en compte du spin $\frac{1}{2}$ 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 (2, 8, 18, ...).

³⁶La qualification "accidentelle" est source de contresens. Il existe en fait une symétrie subtile, comme expliqué plus bas (sous-section 1.3) ; cette symétrie, dans l'espace des impulsions, remarquée par Fock en 1935, a été étudiée notamment par McIntosh [2] et par Bander & Itzykson [3]. 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 paraboliques sont d'ailleurs particulièrement bien adaptées au traitement exact (non-perturbatif) de l'effet Stark.

où α et β sont des constantes complexes quelconques. Il suffit en effet de poser :

$$w(\rho) = L(z = 2\rho) \quad (1.86)$$

pour que l'équation (1.84) devienne :

$$z \frac{d^2 L}{dz^2} + [2(l+1) - z] \frac{dL}{dz} + (n-l-1)L = 0, \quad (1.87)$$

qui, par comparaison avec (1.84), donne l'identification $\alpha = -n + l + 1$, $\beta = 2l + 2$. Les polynômes satisfaisant cette équation particulière de Laplace sont appelés polynômes associés de Laguerre, notés L_{n-l-1}^{2l+1} , aux propriétés bien répertoriées.

Les $L_p^0(z) \equiv L_p$ satisfont par définition l'équation différentielle homogène :

$$z \frac{d^2 L_p}{dz^2} + (1-z) \frac{dL_p}{dz} + p L_p = 0, \quad (1.88)$$

et, à ce stade, sont donc tous définis à un facteur près ; on achève de les définir en posant conventionnellement :

$$L_p(z=0) = p!. \quad (1.89)$$

Les L_p sont appelés polynômes de Laguerre. $L_p(z)$ est un polynôme de degré p , dont on peut montrer que tous les zéros sont réels.

Par ailleurs, il est facile de voir que la $q^{\text{ème}}$ dérivée, $L^{(q)}$, de la solution de cette équation obéit à :

$$z \frac{d^2 L^{(q)}}{dz^2} + (q+1-z) \frac{dL^{(q)}}{dz} + (p-q)L^{(q)} = 0 \quad (1.90)$$

qui est bien l'équation différentielle (1.87) obtenue plus haut avec l'identification $q+1 = 2l+1$, $p-q = n-l-1$. Ceci conduit aux polynômes *associés* de Laguerre, précisément définis comme :

$$L_p^q(z) = (-1)^q \frac{d^q}{dz^q} L_{p+q}^0(z). \quad (1.91)$$

$L_p^q(z)$ est la $q^{\text{ème}}$ dérivée d'un polynôme de degré $p+q$, c'est donc encore un polynôme de degré p , tout comme $L_p(z)$.

Ceci étant précisé, les L_p peuvent s'écrire de diverses façons ; par exemple, on peut partir de :

$$L_p(z) = \frac{p!}{2i\pi} \oint ds \frac{e^{-sz}}{s^{p+1}} (1+s)^p \quad (1.92)$$

où l'intégrale est prise le long d'un petit contour entourant une fois l'origine du plan de s dans le sens positif³⁷. De l'expression intégrale (1.92), on déduit facilement :

$$L_p(z) = (-1)^p \frac{p!}{2i\pi} e^z \frac{d^p}{dz^p} \oint ds \frac{e^{-(s+1)z}}{s^{p+1}} = (-1)^p \frac{p!}{2i\pi} e^z \frac{d^p}{dz^p} \oint ds \frac{e^{-sz}}{s^{p+1}} e^{-z} \quad (1.94)$$

En développant maintenant l'exponentielle e^{-sz} sous l'intégrale, et en appliquant le théorème des résidus, il vient simplement :

$$L_p(z) = e^z \frac{d^p}{dz^p} [z^p e^{-z}]. \quad (1.95)$$

³⁷L'expression (1.92) "sort" naturellement quand on résout l'équation (1.88) par la méthode de Laplace, qui fonctionne efficacement pour toute équation différentielle dont les coefficients sont au plus des fonctions linéaires de la variable, réduisant d'une unité l'ordre de l'équation différentielle. Cette méthode consiste à poser la fonction inconnue sous la forme :

$$L_p(z) = \oint_C ds e^{-sz} f(s); \quad (1.93)$$

C est un contour à préciser ultérieurement et f devient la fonction inconnue. La terminologie est évidente : l'intégrale ressemble manifestement à une transformation de Laplace ordinaire (pour plus de détails, voir [4], appendice a).

L'exponentielle en préfacteur assure bien que L_p est un simple polynôme, de degré p , dont le coefficient du facteur de plus haut degré est d'ailleurs égal à $(-1)^p$. Le calcul de la dérivée $p^{\text{ème}}$ donne :

$$L_p(z) = \sum_{r=0}^p \frac{(-1)^r p!^2}{(p-r)! r!^2} z^r . \quad (1.96)$$

La fonction génératrice $F(t, z)$ des L_p est par définition :

$$F(t, z) = \sum_{p=0}^{+\infty} L_p(z) \frac{t^p}{p!} . \quad (1.97)$$

$F(t, z)$ est donc la fonction dont les coefficients de la série de Taylor autour de $t = 0$ sont³⁸ les $L_p(z)$:

$$L_p(z) = \left(\frac{\partial^p}{\partial t^p} F(t, z) \right)_{t=0} . \quad (1.99)$$

$F(t, z)$ s'obtient en utilisant l'expression (1.96) d'où :

$$F(t, z) = \sum_{r=0}^{+\infty} \frac{(-zt)^r}{r!} \sum_{p=0}^{+\infty} C_{p+r}^p t^p . \quad (1.100)$$

La sommation interne s'écrit :

$$\sum_{p=0}^{+\infty} C_{p+r}^p t^p = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{t^p (p+r)!}{p! r!} = \sum_{p=0}^{+\infty} (p+r)(p+r-1) \dots (r+2)(r+1) \frac{t^p}{p!} . \quad (1.101)$$

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

$$\frac{d^p}{dt^p} \frac{1}{(1-t)^{r+1}} = \frac{(r+1)(r+2) \dots (r+p)}{(1-t)^{r+1+p}} \implies (r+1)(r+2) \dots (r+p) = \left(\frac{d^p}{dt^p} \frac{1}{(1-t)^{r+1}} \right)_{t=0} , \quad (1.102)$$

on voit que la somme interne n'est autre que la série de Taylor de $(1-t)^{-(r+1)}$ autour de l'origine. D'où, reportant dans (1.100) :

$$F(t, z) = \sum_{r=0}^{+\infty} \frac{(-zt)^r}{r!} \frac{1}{(1-t)^{r+1}} = \frac{1}{1-t} e^{-\frac{tz}{1-t}} . \quad (1.103)$$

La série de Taylor (1.97) 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 l'expression de $F(t, z)$, ou sur (1.96), on vérifie bien la valeur conventionnelle $L_p(0) = p!$:

$$F(t, z=0) = \sum_{r=0}^{+\infty} L_p(0) \frac{t^p}{p!} = \frac{1}{1-t} = \sum_{p=0}^{+\infty} t^p \quad (|t| < 1) . \quad (1.104)$$

Comme déjà mentionné, le polynôme associé, L_p^q , en tant que dérivée $q^{\text{ème}}$ d'un polynôme de degré $p+q$, est un polynôme de degré p . En raison de la définition (1.91) des L_p^q , leur fonction génératrice est $F_q(t, z)$:

$$F_q(t, z) \equiv \sum_{p=0}^{+\infty} L_p^q(z) \frac{t^p}{(p+q)!} = \sum_{p=0}^{+\infty} (-1)^q \frac{d^q}{dz^q} L_{p+q}(z) \frac{t^p}{(p+q)!} = (-t)^{-q} \frac{d^q}{dz^q} \sum_{p=q}^{+\infty} L_p(z) \frac{t^p}{p!} . \quad (1.105)$$

³⁸De ce fait, par la formule de Cauchy, on a :

$$L_p(z) = \frac{p!}{2i\pi} \oint \frac{F(\xi, z)}{\xi^{p+1}} d\xi , \quad (1.98)$$

où le contour est une petite boucle autour de l'origine. En injectant l'expression (1.103) de $F(t, z)$ et en posant $\frac{\xi}{1-\xi} = s$, on retombe