APPENDICE

A.I. Nous examinerons d'abord (AI, AII, AIII) des systèmes liés. Dans ce cas un potentiel à symétrie sphérique conduit toujours aux nombres quantiques n (radial) et ℓ (orbital) affectant les fonctions radiales. En conséquence, nous introduirons ces nombres quantiques dès le départ.

L'équation radiale (I 4.2) doit être examinée en fonction de l'énergie potentielle particulière qui y figure :

$$\left[d^2_{rr} + \frac{2}{r} d_r - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - v(r) + \varepsilon_{n\ell} \right] R_{n\ell}(r) = 0 . \tag{A1}$$

Il est pratique d'opérer le changement de fonction qui supprime la dérivée première dans l'opérateur d'énergie cinétique :

$$S_{n\ell}(r) = r\, R_{n\ell}(r) , \tag{A2}$$

changement qui entraîne

$$\left[d^2_{rr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - v(r) + \varepsilon_{n\ell} \right] S_{n\ell}(r) = 0 . \tag{A3}$$

Dans les deux cas qui nous intéresseront ici, v(r) est non singulier à l'origine. En ce cas le terme dominant est l'opérateur "centrifuge" $\ell(\ell+1)/r^2$. Autour de l'origine les deux solutions linéairement indépendantes se comportent comme

$$S_{n\ell} \approx r^{\ell+1} \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad R_{n\ell} \approx r^{\ell} \tag{A4}$$

et

$$S_{n\ell} \approx r^{-\ell} \quad \text{c'est-à-dire} \quad R_{n\ell} \approx r^{-\ell-1}. \tag{A5}$$

Cette dernière solution est rejetée pour des raisons physiques.

A l'infini par contre, l'opérateur "centrifuge" ne joue aucun rôle ; le terme dominant doit être recherché soit dans $\mathcal{E}_{n\ell}$ soit dans v(r).

A. II <u>Oscillateur harmonique</u> (voir chapitre I, § 6)

Dand ce cas nous avons $\overline{V} = \frac{1}{2} m\omega^2 r^2$ et $v = \left(\frac{m\omega r}{\hbar}\right)^2$, terme qui dominera évidemment le comportement asymptotique. Pour obtenir ce comportement asymptotique, il nous suffit de retenir dans l'équation en $S_{n\ell}$ les termes dominants à l'infini. Nous obtenons ainsi

$$\left[d^2_{rr} + \varepsilon^{\infty} - \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^2 r^2\right] S^{\infty} = 0 , \tag{A6}$$

avec

$$S^{\infty} = e^{-\frac{m\omega}{\hbar}\frac{r^2}{2}} \tag{A7}$$

et

$$E^{\infty} = \frac{\hbar^2}{2m}\,\varepsilon^{\infty} = \frac{1}{2}\hbar\omega . \tag{A8}$$

Ce comportement asymptotique est indépendant des nombres quantiques.

Les comportements à l'origine et à l'infini étant déterminés, nous définissons une nouvelle fonction à partir de

$$R_{n\ell} = r^{\ell}\, S^{\infty}\, f_{n\ell} . \tag{A9}$$

Elle satisfait à l'équation

$$\left\{ d^2_{rr} + 2\left(\frac{\ell+1}{r} - \frac{m\omega}{\hbar} r \right) d_r + \left[\varepsilon_{n\ell} - (2\ell+3) \frac{m\omega}{\hbar} \right] \right\} f_{n\ell} = 0. \quad \text{(A10)}$$

Si l'on recherchait une solution $f_{n\ell}$ sous forme de série, il apparaîtrait immédiatement que cette série ne comporterait que les puissances paires (ou impaires) de r. Du fait que r^{ℓ} a déjà extrait de $R_{n\ell}$ le comportement à l'origine, il résulte que

$$f_{n\ell}(r) = g_{n\ell}(\alpha r^2) = g_{n\ell}(u). \quad \text{(A11)}$$

En posant

$$\varepsilon'_{n\ell} = \varepsilon_{n\ell} - (2\ell+3) \frac{m\omega}{\hbar} \quad \text{(A12)}$$

et en désignant par $\dot{g}$ la dérivée par rapport à la nouvelle variable u ,nous avons

$$u \ddot{g}_{n\ell} + \left(\ell + \frac{3}{2} - \frac{m\omega}{\hbar\alpha} u \right) \dot{g}_{n\ell} + \frac{\varepsilon'_{n\ell}}{4\alpha} g_{n\ell} = 0. \quad \text{(A13)}$$

Cette équation peut être identifiée à celle de la fonction hypergéométrique confluente ${}_1F_1(a;c;u)$,

$$u\ddot{y} + (c-u)\dot{y} - ay = 0 , \quad \text{(A14)}$$

moyennant les identifications :

$$\frac{m\omega}{\hbar\alpha} = 1 , \quad \text{(A15)}$$

$$\ell + \frac{3}{2} = c , \quad \text{(A16)}$$

$$\frac{\varepsilon'_{n\ell}}{4\alpha} = - a . \tag{A17}$$

L'équation (A15) fixe le paramètre α .

Le problème est maintenant mûr pour être quantifié. Les fonctions $_1F_1$ ne convergent pas à l'infini. Pour obtenir une fonction d'onde de carré sommable, il est nécessaire de tronquer la fonction $_1F_1$ en un polynôme, compte tenu de la convergence de S^∞ :

$$a = - n , \tag{A18}$$

où n = 0, 1, 2, ... désigne le nombre de noeuds radiaux (origine et infini exclus). Nous avons donc

$$\frac{\varepsilon'_{n\ell}}{4\alpha} = \frac{\varepsilon_{n\ell} - (2\ell+3)\frac{m\omega}{\hbar}}{4\frac{m\omega}{\hbar}} = - a = n \tag{A19}$$

ou

$$E_{n\ell} = \hbar\omega \left(2n + \ell + \frac{3}{2} \right) . \tag{A20}$$

Finalement, les fonctions radiales sont décrites par

$$R_{n\ell}(r) = r^\ell \, e^{-\frac{r^2}{2b^2}} \; {}_1F_1\left(-n ; \ell + \frac{3}{2} ; \frac{r^2}{b^2} \right) , \tag{A21}$$

où

$$b^2 = \frac{\hbar}{m\omega} . \tag{A22}$$

La norme se calcule au moyen de la fonction génératrice des polynômes de Laguerre, car

$${}_1F_1\left(-n ; \alpha+1 ; z \right) = \frac{n! \, \Gamma(\alpha+1)}{\left| \Gamma(n+\alpha+1) \right|^2} \; L_n^\alpha (z) . \tag{A23}$$

Cette norme vaut

$$\frac{1}{\Gamma(\ell+\frac{3}{2})}\left[\frac{2\;\Gamma(n+\ell+\frac{3}{2})}{n!\quad b^{2\ell+3}}\right]^{\frac{1}{2}} . \tag{A24}$$

A. III <u>Systèmes hydrogénoïdes</u> (voir chapitre I § 6)

Dans ce cas nous avons $\overline{V} = -\dfrac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$

et $v = -\dfrac{2 Z_1 Z_2}{a_o r}$ où $a_o = \dfrac{\hbar^2}{m e^2}$.

Cette fois c'est l'énergie qui dominera le comportement asymptotique ainsi que le montre l'équation

$$\left[d^2_{rr} + \varepsilon_{n\ell}\right] S^{\infty}_{n\ell} = 0 \tag{A25}$$

avec

$$S^{\infty}_{n\ell} = e^{-\sqrt{-\varepsilon_{n\ell}}\; r} . \tag{A26}$$

Le comportement asymptotique dépend de l'état considéré. Il a été supposé que le système était lié en imposant :

a) que $\varepsilon_{n\ell} < 0$ et b) que la solution soit convergente (exponentielle décroissante).

Parallèlement au traitement de l'oscillateur harmonique, nous posons

$$R_{n\ell} = r^{\ell}\, S^{\infty}_{n\ell}\, f_{n\ell} \tag{A27}$$

et nous obtenons l'équation :

$$\left\{ d^2_{rr} + 2\left(\frac{\ell+1}{r} - \sqrt{-\varepsilon_{n\ell}}\right) d_r + \frac{2}{r}\left[\frac{Z_1 Z_2}{a_o} - \sqrt{-\varepsilon_{n\ell}}\,(\ell+1)\right]\right\} f_{n\ell} = 0. \tag{A28}$$

Cette équation est très proche de celle de la fonction hypergéométrique ${}_1F_1$ (a; c; z). Pour permettre l'identification, il suffit d'opérer une dilatation :

$$r = \alpha \rho \,. \tag{A29}$$

Nous avons alors, en posant $C = \frac{2 Z_1 Z_2}{a_0} - 2\sqrt{-\varepsilon_{n\ell}}\,(\ell+1)$ et en désignant par $\dot{f}$ la dérivée par rapport à ρ

$$\rho \ddot{f}_{n\ell} + 2\left(\ell+1 - \alpha\sqrt{-\varepsilon_{n\ell}}\,\rho\right)\dot{f}_{n\ell} + \alpha C f_{n\ell} = 0 \,. \tag{A30}$$

L'identification à l'équation (A14) entraîne :

$$2\alpha\sqrt{-\varepsilon_{n\ell}} = 1 \,, \tag{A31}$$

$$2\ell + 2 = c \,, \tag{A32}$$

$$\alpha C = -a \,. \tag{A33}$$

L'équation (A31) fixe le paramètre α .

Pour obtenir une fonction d'onde de carré sommable, il est nécessaire de tronquer la fonction ${}_1F_1$ en un polynôme, compte tenu de la convergence de $S^{\infty}_{n\ell}$:

$$a = -n \,, \tag{A34}$$

où n = 0, 1, 2, ... est le nombre de noeuds radiaux. Nous en tirons

$$E_{n\ell} = -\frac{m e^4}{2\hbar^2}\left(\frac{Z_1 Z_2}{n+\ell+1}\right)^2 . \tag{A35}$$

Dans le chapitre I, § 6, nous avions fait $Z_1 = 1$ et $Z_2 = Z$. Les fonctions d'onde radiales sont décrites par

$$R_{n\ell}(r) = r^{\ell} \, e^{-\frac{Z_1 Z_2}{N a_0} r} \; {}_1F_1\left(-n\,;\, 2\ell+2\,;\, 2\,\frac{Z_1 Z_2}{N a_0}\, r\right), \tag{A.36}$$

où $N = n + \ell + 1 = 1, 2, 3, \ldots$

La relation $\alpha C = n$ rencontrée ci-dessus a un contenu physique important car elle implique que

$$\frac{Z_1 Z_2}{a_0} = \sqrt{-\varepsilon_{n\ell}}\;(n+\ell+1). \tag{A.37}$$

L'interaction coulombienne entre particules de même charge correspond au potentiel

$$\bar{V} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}, \tag{A.38}$$

qui conduit à la relation

$$-\frac{Z_1 Z_2}{a_0} = \sqrt{-\varepsilon_{n\ell}}\;(n+\ell+1), \tag{A.39}$$

impossible à satisfaire. Il n'est, en effet, pas possible de former un état lié à partir de deux particules se repoussant à toute inter-distance.

La norme des fonctions radiales des systèmes hydrogénoïdes se calcule d'une manière analogue à celle des fonctions de l'oscillateur harmonique. Cette norme vaut

$$\left(\frac{2Z}{N a_0}\right)^{\ell+\frac{3}{2}} \left[\frac{(N+\ell)!}{n!\;2N}\right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{(2\ell+1)!}. \tag{A.40}$$

A. IV Fonctions hydrogénoïdes de diffusion

Nous examinons ici les fonctions hydrogénoïdes à $\varepsilon > 0$. Cette énergie étant fixée a priori elle n'est pas affectée de nombres quantiques.

Nous avons successivement

$$S_{\varepsilon}^{\infty} = e^{i\sqrt{\varepsilon}\, r} , \qquad (A.41)$$

$$\left\{ d_{rr}^{2} + 2\left(\frac{\ell+1}{r} + i\sqrt{\varepsilon} \right) d_{r} + \frac{2}{r}\left[\frac{Z_1 Z_2}{a_0} + i\sqrt{\varepsilon}\,(\ell+1) \right] \right\} f_{\varepsilon\ell} = 0, \qquad (A.42)$$

$$C = \frac{2 Z_1 Z_2}{a_0} + 2i\sqrt{\varepsilon}\,(\ell+1), \qquad (A.43)$$

$$-2\alpha i \sqrt{\varepsilon} = 1 , \qquad (A.44)$$

$$2\ell + 2 = c , \qquad (A.45)$$

$$\alpha C = -a . \qquad (A.46)$$

Cette dernière relation s'écrit explicitement

$$a = \ell + 1 - i \frac{Z_1 Z_2}{a_0 \sqrt{\varepsilon}} , \qquad (A.47)$$

où le signe de Z_1, Z_2 ne joue pas de rôle essentiel. Les fonctions radiales s'écrivent

$$R_{\varepsilon\ell}(r) = r^{\ell}\, e^{i\sqrt{\varepsilon}\, r}\; {}_1F_1\left(\ell+1-i\frac{Z_1 Z_2}{a_0\sqrt{\varepsilon}} ; 2\ell+2 ; -2i\sqrt{\varepsilon}\, r \right). \qquad (A.48)$$

A. V

L'équation de Schrödinger relative à l'oscillateur harmonique peut être traitée aisément dans d'autres systèmes de coordonnées. Ces systèmes introduisent d'autres constantes de mouvement, donc d'autres nombres quantiques.

Partant des coordonnées sphériques (r , θ , φ), la conservation de la symétrie cylindrique autour de l'axe z mène à deux systèmes de coordonnées où l'on a conservé la constante de mouvement $L_3 = -i\hbar\,\partial_\varphi$ avec son nombre quantique m :

a) les coordonnées cylindriques (ρ , z , φ)

b) les coordonnées sphéroïdales (λ , μ , φ).

Si l'on abandonne la symétrie cylindrique, le système de coordonnées où la séparabilité reste possible est le système cartésien (x , y , z).

Dans le cas des systèmes hydrogénoïdes, le relâchement de la symétrie sphérique exige cependant que la symétrie cylindrique soit conservée. Les systèmes où la séparabilité subsiste sont :

a) les coordonnées paraboliques (ξ , η , φ)

b) les coordonnées sphéroïdales (λ , μ , φ).

TABLE DES MATIERES