

## SUR LA SOLUBILITÉ DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

par ANDRÉ HAUTOT, Dr Sc (\*)  
*Université de Liège, Institut de Physique  
Sart Tilman par 4000 Liège 1, Belgique*

### RÉSUMÉ

Après avoir défini le sens que nous prêtons au terme solubilité, nous examinons les diverses situations analytiques qui se présentent auxquelles l'équation de Schrödinger peut devoir sa solubilité et nous les classons. Un inventaire est ainsi dressé des potentiels électriques et magnétiques qui autorisent la résolution complète de l'équation de Schrödinger.

Ce travail se présente simultanément comme une synthèse de résultats acquis que l'on replace dans le cadre adéquat et comme un approfondissement livrant des informations inédites. En particulier la séparabilité de l'équation de Schrödinger en présence d'un champ magnétique fait l'objet d'une discussion assez complète.

La première partie étudie assez longuement le problème de la séparation des variables.

La seconde partie est consacrée à l'étude des cas de solubilité en termes de polynômes orthogonaux classiques, ainsi qu'à l'étude des cas de solubilité exacte sous conditions.

### I.1 — DÉFINITION DE LA SOLUBILITÉ ET POSITION DU PROBLÈME

L'étude des propriétés de l'équation de Schrödinger est un sujet à ce point classique qu'il peut paraître étonnant de tenter d'approfondir nos connaissances dans ce domaine.

C'est cependant l'objectif que ce mémoire se fixe, en tâchant de cerner au mieux le problème de la solubilité de cette équation. Ce travail est tout à la fois une synthèse de résultats acquis et un approfondissement. Une revue détaillée de la littérature abondante consacrée aux solutions de l'équation de Schrödinger montre assez rapidement qu'un effort de classification mérite d'être tenté dans ce domaine. Il se fait que cette équation peut devoir sa solubilité à des circonstances très différentes selon les cas. Il est intéressant de regrouper les potentiels qui mènent à la solubilité complète au travers de circonstances analytiques semblables. On y gagne une meilleure compréhension de la manière dont les ressources de l'analyse mathématique sont exploitées pour aboutir au but poursuivi. Cet effort de classification entraîne par ailleurs un effacement de certaines lacunes dans la mesure où aucune étude antérieure ne s'était fixé l'objectif d'une recherche systématique des potentiels menant à la solubilité; il est dès lors compréhensible que tous n'aient pas été découverts. Ce sera un objectif de ce travail que d'élucider cette question. Avant tout, la précision du langage exige que nous explicitions au mieux le sens que nous entendons prêter au mot solubilité.

(\*) Actuellement Professeur à la Faculté Polytechnique de l'Université Nationale du Zaïre, Campus de Kinshasa, Kinshasa XI (Zaïre).

Présenté par J. Serpe, le 17 octobre 1974.

Il est clair en effet que l'équation de Schrödinger n'est jamais à strictement parler insoluble. Toute équation différentielle du second ordre du genre de celle de Schrödinger définit en elle-même une famille de fonctions qui ont toutes en commun la propriété d'être solution de cette équation. C'est la raison pour laquelle il importe d'apporter les précisions suivantes qui constituent autant de conventions de langage que nous adopterons tout au long de l'exposé.

a) Nous convenons de nous restreindre à l'étude des *potentiels indépendants du temps*. Dès lors, l'équation de Schrödinger concerne uniquement l'amplitude de la fonction d'onde. De plus, lors de la détermination des états propres, nous nous concentrerons sur les seuls potentiels qui fournissent un *spectre d'énergie au moins partiellement discret*.

Nous conviendrons de qualifier de *solubles* les potentiels qui satisfont ces deux exigences (\*). On devrait dire « solubles avec niveaux d'énergies stationnaires discrets » mais l'abus de langage est plus commode ici sans être vraiment gênant. Avec cette convention d'emploi du qualificatif soluble, on constate que le mouvement libre (ou dans un champ électrique constant) n'est pas soluble! De fait le spectre d'énergie est intégralement continu.

b) Nous verrons ultérieurement quelles doivent être les caractéristiques essentielles du potentiel pour qu'il mène à un niveau d'énergie discret au moins. Soit un potentiel qui possède ces caractéristiques. Il n'est nullement évident que l'on va pouvoir résoudre par voie analytique l'équation de Schrödinger correspondante. En fait, nous verrons qu'il faut des concours de circonstances plutôt exceptionnels pour qu'il en soit ainsi. On pourrait cependant imaginer qu'il soit possible de mettre au point une méthode graphique de détermination de la profondeur énergétique des divers niveaux.

Ce n'est toutefois pas cet aspect du problème qui retiendra notre attention : nous nous concentrerons uniquement sur les *potentiels solubles analytiquement*, c'est-à-dire les potentiels pour lesquels le calcul du spectre énergétique peut se faire complètement par voie analytique. Notons dès à présent que cette restriction est très sévère car elle nous oblige à ne nous occuper que des *potentiels séparables*, pour lesquels il est possible de séparer les trois variables d'espace dans l'équation de Schrödinger. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

c) Ainsi qu'il est précisé aux points a) et b) ci-dessus, nous n'étudierons que les potentiels solubles analytiquement. Nous verrons cependant qu'il est possible de répartir ces potentiels en deux catégories : ceux qui sont solubles exactement (par voie analytique) et ceux qui ne sont pas solubles exactement. Nous conviendrons qu'une solution est exacte si l'écriture de la fonction d'onde et des niveaux d'énergie discrets ne requiert qu'un nombre fini de fonctions transcendantes connues dont la liste est classique : fonctions élémentaires, hypergéométriques généralisées, Bessel, Weber. Dans les autres cas, la solution ne peut être qu'approchée. Bien que ces deux catégories de potentiels soient également intéressantes (pour des raisons d'ailleurs très différentes) nous nous occuperons surtout des potentiels solubles exactement (nous sous-entendons analytiquement qui n'est pas indispensable aux côtés de exactement); les autres ne seront qu'effleurés car les problèmes analytiques qu'ils soulèvent sont tellement plus ardues qu'il faudrait y consacrer un mémoire entier.

(\*) Parler de « potentiels solubles » constitue un abus de langage car c'est évidemment l'équation différentielle qui est ou non soluble. Toutefois cet abus se justifie dans la mesure où il permet d'éviter une circonlocution gênante.

En conclusion, nous nous proposons d'étudier les potentiels indépendants du temps qui autorisent une solution analytique exacte ou approchée de l'équation de Schrödinger. Le spectre énergétique doit être au moins partiellement discret.

*Exemples.*

Pour fixer les idées, les exemples suivants illustrent les conventions de langage que nous adoptons :

a) le potentiel unidimensionnel  $V = kx$  (champ constant) mène à un spectre énergétique continu. Dès lors, il ne nous intéresse pas malgré le fait que la fonction d'onde peut s'écrire exactement en termes de fonctions de Bessel.

b) le potentiel tridimensionnel  $V = kr^2(2 + \sin \theta)$  (écrit en coordonnées sphériques) mène à un spectre énergétique discret pourvu que  $k > 0$ . Toutefois aucun traitement analytique connu ne peut venir à bout de la résolution de l'équation de Schrödinger : en effet les variables ne pourront jamais être séparées. Dès lors cette classe de potentiels ne nous intéresse pas davantage.

c) Le potentiel tridimensionnel  $V = -\frac{k}{r}$  (champ coulombien) est soluble exactement par la procédure analytique bien connue. Le spectre énergétique est partiellement discret. Cette classe de potentiels nous intéresse. En fait, ce sont essentiellement les potentiels de ce genre que nous étudierons.

d) Le potentiel unidimensionnel  $V = V_0 \operatorname{ch}(ax)$  est soluble par voie analytique : le spectre énergétique est discret et les fonctions d'onde s'écrivent au moyen de fonctions de Mathieu modifiées. Toutefois l'écriture des niveaux d'énergie ne peut se faire à l'aide d'un nombre fini de fonctions connues. Dès lors, ce potentiel appartient à la catégorie des potentiels solubles analytiquement de façon approchée. Cette catégorie nous intéresse. Cependant, nous ne nous y attarderons guère si ce n'est pour soulever l'essentiel des difficultés que l'on rencontre dans le traitement analytique. Il est manifeste que pour aller très loin dans cette voie, d'ailleurs très intéressante, il faudrait y consacrer une étude très approfondie et mettre au point de nouvelles méthodes d'approximation.

Le problème est ainsi posé dans un cadre suffisamment général pour que l'essentiel des progrès ultérieurs puisse s'y insérer sans peine.

## I.2 — CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES POTENTIELS SOLUBLES

Il est généralement impossible de caractériser de manière complète l'allure des potentiels qui mènent à un spectre énergétique au moins partiellement discret. La forme du potentiel, ses dimensions spatiales comme sa profondeur énergétique, sont autant d'éléments qui interviennent pour la détermination de l'allure du spectre.

On peut au moins formuler une condition nécessaire pour l'existence d'états liés (\*).

Il faut en effet que classiquement la particule reste emprisonnée dans une certaine région de l'espace, ce qui impose au potentiel de présenter dans cette région

(\*) Un état discret est par essence toujours lié et en général un état lié est discret en sorte que les vocables liés et discrets sont la plupart du temps employés indifféremment comme s'ils étaient synonymes. Pourtant rien n'empêcherait de concevoir un potentiel donnant lieu à une suite continue d'états liés. Tel est le cas du potentiel  $a^2/r^2$  [1].

l'allure d'une cuvette. On peut alors espérer que certains états quantiques d'énergie totale inférieure à la profondeur énergétique de la cuvette soient des états discrets (\*).

Toutefois, cette condition est loin d'être suffisante. Dans le cas des potentiels unidimensionnels, on peut apporter des précisions basées sur l'emploi du théorème suivant [2].

Soit un potentiel  $U(x)$ , borné inférieurement et ne présentant en fait de discontinuités que des sauts finis; soit l'équation de Schrödinger correspondante :

$$y'' + (\varepsilon - U)y = 0 \quad (S)$$

Notons :

$$U_+ = \lim_{x \rightarrow +\infty} U(x) \quad \text{et} \quad U_- = \lim_{x \rightarrow -\infty} U(x)$$

Ces limites peuvent le cas échéant valoir  $+\infty$ .

Nous supposons  $U_+ < U_-$ , condition non restrictive.

Notons  $y_{\pm}(x, \varepsilon)$  les solutions de (S) qui s'annulent, ainsi que leurs dérivées premières par rapport à  $x$ , en  $x = \pm \infty$  respectivement.

Notons encore  $f_{\pm}(x, \varepsilon)$  la dérivée logarithmique par rapport à  $x$  de  $y_{\pm}(x, \varepsilon)$ . Considérons  $\varepsilon$  comme un paramètre pouvant, à priori, varier entre  $U_{\min}$  et  $+\infty$ . On a le théorème suivant (2) :

$f_-(x, \varepsilon)$  est une fonction de  $\varepsilon$  monotonément décroissante par intervalle

$f_+(x, \varepsilon)$  est une fonction de  $\varepsilon$  monotonément croissante par intervalle.

Les intervalles en question sont limités par les zéros de  $y_-$  et  $y_+$  respectivement, points où  $f_{\pm}$  présentent des asymptotes verticales, en sorte de  $f_-$  et  $f_+$  ont un comportement analogue à  $\cotg \varepsilon$  et  $\tg \varepsilon$  respectivement.

Ce théorème autorise le raisonnement suivant :

si  $\varepsilon > U_-$  ou si  $U_- > \varepsilon > U_+$ , il est impossible de trouver une solution de (S) qui s'annule simultanément en  $x = \pm \infty$ ; classiquement, la particule s'évade vers l'infini.

Par contre, si  $\varepsilon < U_+$ , la chose devient possible et l'on doit avoir que la solution acceptable s'écrit :  $y = y_+ = y_-$ .

D'où on déduit que  $f_+ = f_-$  ce qui n'est possible que pour certaines valeurs discrètes de  $\varepsilon$  vu le comportement monotone de  $f_+$  et de  $f_-$ . Le cas échéant, les courbes représentatives de  $f_+(\varepsilon)$  et  $f_-(\varepsilon)$  peuvent ne pas s'intersecter. Alors il n'existe pas d'état lié.

En conclusion, lorsqu'un potentiel unidimensionnel présente l'allure d'une cuvette et pour autant qu'il soit borné inférieurement et qu'il ne présente en fait de discontinuités que des sauts finis, les niveaux d'énergie éventuels sont obligatoirement discrets pour autant qu'ils demeurent en module inférieurs à la profondeur énergétique de la cuvette.

Dans les cas où le potentiel n'est pas borné inférieurement, ou s'il présente une singularité, ce théorème n'est plus applicable et il n'en existe aucun autre qui le remplace en toute généralité. Par exemple, dans le cas du potentiel central  $-\frac{a^2}{r^n}$  ( $n > 0$ ), on peut tout au plus chercher des théorèmes de remplacement afin de prévoir l'allure du spectre [3].

L'équation de Schrödinger s'écrit dans le cas général en termes des trois variables d'espace  $x, y, z$ . La fonction potentiel dépend également de ces trois variables. Le fait qu'on se limite à la recherche des états stationnaires simplifie évidemment le problème de la dépendance de la fonction d'onde vis-à-vis du temps. Celle-ci est nécessairement du type :

$$\psi(x, y, z, t) = f(x, y, z) \exp\left(\frac{i}{\hbar} Et\right).$$

Pour découvrir analytiquement la dépendance simultanée de  $f$  par rapport à  $x, y$  et  $z$ , force est de recourir à la technique de séparation des variables. Il y a lieu de noter que cette restriction est contraignante en ce qu'elle limite à elle seule dans une large mesure les familles de potentiels susceptibles d'être solubles par voie analytique. Toutefois, elle est indispensable au stade actuel de nos possibilités de résolution d'équations aux dérivées partielles.

Rappelons brièvement en quoi consiste cette méthode bien connue. L'équation de Schrödinger étant transcrite dans le système de coordonnées curvilignes orthogonales  $(\xi, \eta, \zeta)$  qui s'adapte le mieux aux symétries du problème à traiter, on cherche une solution sous la forme

$$f(\xi, \eta, \zeta) = u(\xi) v(\eta) w(\zeta)$$

Lorsqu'il y a séparation des variables, on obtient trois équations dites séparées, une pour  $u$ , une autre pour  $v$  et la dernière pour  $w$ . La dernière étape du calcul consiste en la résolution de ces équations séparées. En fait, l'équation de Schrödinger est plus complexe que l'équation dite de Laplace  $\Delta f = 0$ . Si pour cette dernière, la séparation des variables est effective dans un très grand nombre de systèmes de coordonnées, il n'en va pas de même de l'équation de Schrödinger qui ne se sépare que dans onze de ces systèmes. On trouvera dans la littérature [4], [5] la liste de ces onze systèmes accompagnée de l'écriture des équations séparées ainsi que de la forme générale du potentiel qui autorise la séparation des variables. Nous aurons à y revenir dans les détails. Qu'il suffise ici de citer l'exemple de coordonnées cartésiennes : l'équation de Schrödinger se sépare pourvu que le potentiel électrique soit de la forme  $V(x, y, z) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z)$  : on dit qu'il est séparable. Dans tous les autres cas, il est impossible de séparer les variables. Rappelons cependant que le problème n'est pas pour autant insoluble au sens où nous avons défini cette expression au § I.1. En effet, les considérations développées au § I.2 indiquent qu'un potentiel non séparable satisfaisant aux critères ad hoc entraîne une quantification de l'énergie et est donc à ce titre soluble. Toutefois, nous serons incapables de calculer analytiquement les niveaux d'énergie.

Évidemment, si la séparabilité est une condition nécessaire pour qu'il y ait solubilité analytique, elle est loin d'être suffisante ainsi qu'en témoigne le paragraphe suivant.

#### I.4 — RÉOLUTION DES ÉQUATIONS SÉPARÉES

La séparation des variables n'est qu'une étape préliminaire dans l'examen de la solubilité analytique éventuelle des divers potentiels dont elle limite la forme générale aux potentiels séparables. L'étude de cette solubilité se poursuit lors de

la résolution des trois équations séparées qui, en cas de solubilité du potentiel, donne lieu en général à autant de conditions de quantification dont deux concernent les deux constantes qu'introduit inévitablement la procédure de séparation des variables; la troisième quantifie l'énergie.

Il est intéressant d'étudier de plus près la manière dont on peut s'y prendre pour sélectionner les solutions acceptables d'une équation séparée donnée.

D'une manière générale, on impose à la fonction d'onde des conditions assez strictes : elle doit être continue ainsi que ses dérivées partielles du premier ordre (\*). De plus, elle doit être à carré intégrable sur l'espace à trois dimensions.

Ces deux conditions suffisent en général, soit séparément, soit simultanément pour délimiter de manière assez stricte l'ensemble des solutions physiquement admissibles. Il reste alors à s'assurer que l'on n'a pas été trop sévère et à vérifier que l'ensemble de ces solutions forme un ensemble orthogonal complet en sorte que toute solution de l'équation de Schrödinger sera développable en termes des fonctions propres retenues.

Si l'on examine les choses d'assez près, on constate que la sélection des fonctions propres peut résulter de cinq démarches analytiques distinctes selon la nature du potentiel.

Certaines sont bien connues et ont fait l'objet d'études détaillées, d'autres n'ont guère été exploitées jusqu'ici.

Passons ces cinq démarches rapidement en revue.

#### 1.4-1. Potentiels discontinus.

Il peut se faire que des conditions aux limites interdisent au paramètre quantifiable de prendre des valeurs arbitraires. Ces conditions résultent généralement de la présence d'une « barrière » de potentiel qui s'oppose plus ou moins à la pénétration de l'électron dans certaines régions de l'espace induisant de la sorte un phénomène de réflexion stationnaire pour l'onde de matière.

Au point de vue analytique, on traduit ces exigences en imposant à la fonction d'onde d'être continue y compris aux points où le potentiel est discontinu. Si cette exigence est à elle seule insuffisante pour délimiter le spectre des valeurs propres, on impose en sus que les dérivées partielles du premier ordre doivent également être continues. En règle générale, les potentiels de cette catégorie sont discontinus et revêtent l'allure de puits de potentiel. Une monographie de FLÜGGE [6] expose dans les détails un grand nombre de tels problèmes. Pourvu qu'ils soient assez profonds, ces potentiels en forme de puits sont solubles. Cependant, il peut arriver dans certains cas, heureusement exceptionnels, qu'il faille abandonner ce critère de continuité de la fonction d'onde sans qu'on voie la possibilité d'y substituer un autre critère pour déterminer les valeurs propres de l'énergie, même de manière approchée. Citons l'exemple du paragraphe suivant qui illustre une situation qui semble n'avoir jamais été signalée jusqu'à présent.

(\*) Sauf éventuellement, en certains points, où le potentiel est lui-même singulier. Le cas est cependant assez rare. Signalons l'exemple classique de la particule enfermée dans un puits carré infiniment profond. La fonction d'onde est continue sur les bords du puits mais sa dérivée première est discontinue.

I.4-1.1. *Un potentiel soluble et séparable qui fait échouer le traitement analytique.*

Considérons le potentiel tridimensionnel suivant :

$$V = 0 \quad \text{si} \quad \left. \begin{array}{l} 0 < x < a \\ 0 < y < a \\ 0 < z < a \end{array} \right\} \text{cube de côté } a \equiv \text{région I.}$$

$V = V_0 > 0$  en dehors de ce cube  $\equiv$  région II.

Il est connu que dans un problème de ce genre, l'équation de Schrödinger se sépare en trois équations du second ordre à coefficients constants :  $\psi = u(x)v(y)w(z)$  et

$$u'' + \alpha u = 0, \quad v'' + \beta v = 0, \quad w'' + \gamma w = 0$$

Les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont reliés à  $E$  et  $V_0$  par les relations :

$$\alpha_I + \beta_I + \gamma_I = \frac{2M}{\hbar^2} E > 0$$

$$\alpha_{II} + \beta_{II} + \gamma_{II} = \frac{2M}{\hbar^2} (E - V_0) < 0$$

car on s'intéresse aux seuls états liés.

On trouve sans peine que dans la région I, la fonction d'onde revêt la forme

$$\begin{aligned} \psi_I = & (A_1^I e^{i\sqrt{\alpha_I}x} + B_1^I e^{-i\sqrt{\alpha_I}x}) (A_2^I e^{i\sqrt{\beta_I}y} + B_2^I e^{-i\sqrt{\beta_I}y}) \\ & (A_3^I e^{i\sqrt{\gamma_I}z} + B_3^I e^{-i\sqrt{\gamma_I}z}) \end{aligned}$$

Une formule analogue donne  $\psi_{II}$ . Il reste alors à exprimer la continuité de  $\psi$ . Pour ce il faut notamment que pour tout  $y, z \in (0, a)$  on ait :

$$\psi_I(0, y, z) = \psi_{II}(0, y, z)$$

ce qui implique que l'on ait :

$$\begin{aligned} (A_1^I + B_1^I) (A_2^I e^{i\sqrt{\beta_I}y} + B_2^I e^{-i\sqrt{\beta_I}y}) (A_3^I e^{i\sqrt{\gamma_I}z} + B_3^I e^{-i\sqrt{\gamma_I}z}) = \\ (A_1^{II} + B_1^{II}) (A_2^{II} e^{i\sqrt{\beta_{II}}y} + B_2^{II} e^{-i\sqrt{\beta_{II}}y}) (A_3^{II} e^{i\sqrt{\gamma_{II}}z} + B_3^{II} e^{-i\sqrt{\gamma_{II}}z}) \end{aligned}$$

$\beta_I$  et  $\beta_{II}$  étant à priori quelconques, on voit sans peine que c'est impossible.

Pourvu que  $V_0$  soit suffisamment grand il existe un spectre discret d'énergie mais la procédure analytique est impuissante à le dévoiler. C'est là un exemple de potentiel séparable insoluble analytiquement par les procédés habituels.

I.4-2. *Potentiels périodiques.*

Une autre classe de potentiels a fait l'objet d'une étude intensive en raison des applications que l'on peut en tirer en physique de l'état solide : il s'agit des potentiels périodiques. Ceux-ci donnent généralement lieu à une forme de quantification de l'énergie assez particulière à mi-chemin entre le spectre discret et le spectre continu : le spectre offre en effet une alternance de bandes permises et de bandes interdites.

La littérature est abondante sur ce sujet et emprunte selon le cas l'une ou l'autre des deux voies d'approche suivantes :

— on considère une succession de puits carrés se reproduisant périodiquement; la

résolution des équations différentielles ne pose pas de problème puisqu'elles sont à coefficients constants. La seule difficulté réside dans l'écriture et la résolution des conditions de continuité. On trouvera des exemples de cette approche dans la monographie déjà citée de FLÜGGE [6].

- une autre approche considère un potentiel naturellement périodique tel que  $V = V_0 \cos ax$  par exemple. La difficulté de la solution du problème réside cette fois dans la résolution de l'équation différentielle. Les caractéristiques générales du mouvement quantique dans de tels potentiels ont été étudiées par divers auteurs [7], [8].

Vu l'allure du spectre d'énergie il est évident que les potentiels périodiques ne sont pas solubles au sens que nous avons convenu de prêter à ce terme. Toutefois, il est intéressant d'étudier de plus près un exemple classique de potentiel périodique : on s'y trouve confronté avec un problème analytique assez complexe qui nécessite l'emploi de fractions continues dans un esprit qui reparaitra plus loin sous une forme à peine différente. Nous l'empruntons à l'ouvrage de BRILLOUIN [7].

#### I.4.2.1. *Mouvement quantique dans un potentiel périodique simple.*

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$u'' + \frac{2M}{\hbar^2} [E - V_0 \cos ax] u = 0$$

Cette équation se ramène de suite à la forme canonique de l'équation de MATHIEU [9] :

$$u'' + (a - 2q \cos 2z) u = 0$$

Le problème revient alors à étudier la relation qui relie  $a$  à  $q$  pour que la solution soit physiquement acceptable. L'étude complète de ce problème révèle que le plan  $(a, q)$  rapporté à des axes rectangulaires est divisé en zones : certaines zones correspondent à des solutions dites stables (c'est-à-dire bornées), d'autres zones correspondent à des solutions instables (non bornées). La fonction d'onde de l'électron dans le cristal doit être stable d'où l'intérêt qu'il y a de savoir lorsque  $q$  est donné (c'est-à-dire  $V_0$ ) pour quelles valeurs de  $a$  (c'est-à-dire de  $E$ ) la solution sera stable. Ces régions stables et instables du plan  $(a, q)$  sont délimitées par un réseau de courbes caractéristiques d'équation transcendante  $a = f(q)$  pour lesquelles la fonction  $u$ , solution de l'équation de MATHIEU est périodique.

C'est la raison pour laquelle la recherche de cette relation  $a = f(q)$  revêt tant d'importance. On procède comme suit en posant par exemple (\*) :

$$u = \sum_{m=0}^{\infty} A_{2m} \cos 2mz$$

Introduisant cette expression dans l'équation différentielle, on trouve la récurrence suivante, à trois termes, entre les  $A_{2m}$  :

$$(a - 4m^2) A_{2m} - q(A_{2m+2} + A_{2m-2}) = 0 \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

Si  $m = 0$ , on a :

$$aA_0 = qA_2$$

(\*) En fait il y a quatre solutions apparentées quoique distinctes. Nous ne résumons que l'un de ces quatre cas [9].

D'autre part la récurrence peut aussi s'écrire :

$$q \frac{A_{2m-2}}{A_{2m}} = (a - 4m^2) - \frac{q^2}{q \frac{A_{2m}}{A_{2m+2}}}$$

On voit la possibilité d'un développement en fraction continue illimitée; si  $m = 1$  on trouve sans difficulté en égalant les deux expressions trouvées pour  $qA_0/A_2$  :

$$a - \frac{q^2}{(a - 4) - \frac{q^2}{(a - 16) - \frac{q^2}{(a - 36) - \dots}}} = 0$$

Cette équation de comptabilité est transcendante. Sa résolution par approximation successive livre la relation  $a = f(q)$  sous la forme d'un développement en série [9]. Nous ne nous attardons pas sur cette résolution qui est classique.

En résumé le spectre énergétique présente une alternance de bandes permises (régions  $a - q$  stables) et de bandes interdites (régions  $a - q$  instables) dont les limites se déterminent comme solutions d'une équation transcendante.

### I.4-3. Potentiels autorisant des solutions polynomiales.

Lorsque la fonction potentiel est une « bonne fonction », continue ainsi que ses dérivées successives, il faut s'attendre à ce que la solution de l'équation de Schrödinger présente les mêmes caractéristiques; en d'autres termes, il est généralement exclu de sélectionner les fonctions propres au moyen des critères de continuité pour la fonction d'onde. Force est alors de voir si la condition de finitude ne livre pas le résultat escompté. Malheureusement il est beaucoup plus malaisé d'exprimer qu'une fonction doit être à carré intégrable que d'exprimer qu'elle doit être continue. SOMMERFELD a cependant montré que la condition de finitude s'explicitait assez aisément dans le cas précis que nous décrivons : devant rechercher la solution d'une équation différentielle du second ordre, on commence par étudier le comportement de cette fonction au voisinage des points singuliers de l'équation différentielle et au voisinage de l'infini. Il se fait, dans les cas simples, que l'on peut écrire :

$$u(z) = (a - z)^\alpha (b - z)^\beta \dots e^{-\lambda|z|^m} f(z)$$

Dans cette formule,  $a, b, \dots$  sont des singularités de l'équation. La condition de finitude sera alors automatiquement satisfaite si des exposants  $\alpha, \beta, \dots$  sont positifs ainsi que  $\lambda$  et si  $f(z)$  est un polynôme. La première de ces exigences ne pose généralement pas de problèmes car lorsqu'on résout l'équation caractéristique devant  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ , on a le choix entre deux valeurs dont une au moins est positive. Aucune exception à cette règle n'est connue. Par contre la condition que  $f(z)$  soit un polynôme appelle deux remarques :

A) on pourrait craindre que ce procédé ne livre qu'une partie de la solution au problème posé. Il n'en est heureusement rien car ainsi que l'a fait remarquer SOMMERFELD, l'ensemble de ces solutions polynomiales forme un ensemble orthogonal complet dans tous les cas connus.

B) comment faire pour exprimer que la solution d'une équation différentielle doit être polynomiale et avant toute chose comment être sûr que cela est possible? C'est le problème que nous allons étudier.

#### I.4-3.1. *Réurrences à deux termes.*

La procédure décrite en toute généralité au § I.4-3 n'est en fait valable que si l'équation est régulière au sens de FUCHS. Alors le théorème de FUCHS autorise à chercher la fonction  $f(z)$  sous la forme d'un développement en série de puissances de  $z$  :

$$f(z) = \sum_0^{\infty} \lambda_k z^k$$

Si l'on introduit ce développement dans l'équation différentielle de départ et si l'on exprime que la relation obtenue est identiquement vérifiée, on obtient une équation récurrente en  $\lambda_k$  du type

$$R_k \lambda_{k-1} + S_k \lambda_k + \dots + U_k \lambda_{k+m} = 0$$

La résolution de cette équation aux différences livre les  $\lambda_k$  en terme de  $(m+1)$  constantes arbitraires. Il restera alors à opérer la sélection des fonctions propres en exprimant la condition polynomiale. Malheureusement dans la réalité on s'aperçoit vite que ce problème présente de sérieuses difficultés. Seul le cas où  $m=0$  et où par conséquent les réurrences sont à deux termes est relativement simple à aborder. Dans ce cas en effet on a :

$$R_k \lambda_{k-1} + S_k \lambda_k = 0$$

$f(z)$  se réduit à un polynôme de degré  $n$  si  $\lambda_{n+1} = \lambda_{n+2} = \dots = 0$  ce qui entraîne la condition polynomiale facile à expliciter en pratique :

$$R_{n+1} = 0.$$

Il est facile de voir que cette condition est suffisante. Dans les cas plus complexes où la récurrence est à plus de deux termes, la même condition reste nécessaire mais elle n'est pas suffisante d'où la plus grande complexité de ces problèmes.

Notons pour conclure ce paragraphe que la recherche de solutions polynomiales peut s'avérer infructueuse non parce que le problème analytique de leur calcul est trop complexe mais plus simplement parce qu'il n'existe pas de solutions polynomiales. Dans ce cas, la procédure indiquée par SOMMERFELD échoue et il faut chercher ailleurs les moyens de sélectionner les états propres. On reposera ce problème au § I.4-5. L'étude des potentiels menant à des réurrences à deux termes a fait l'objet d'études disparates. Le chapitre III fera la synthèse des résultats connus et y ajoutera beaucoup d'autres.

#### I.4-4. *Potentiels autorisant un traitement analytique complet sous conditions.*

Lorsque la récurrence donnant  $\lambda_k$  est à plus de deux termes, la sélection des états propres ne peut généralement se faire, via la condition polynomiale, que sous condition : il faut en général que les paramètres qui interviennent dans la définition du potentiel prennent des valeurs convenables. Les détails de ces traitements analytiques sous conditions sont exposés au chapitre IV.

#### I.4-5. *Potentiels plus généraux : solubilité analytique approchée.*

Il nous reste à évoquer le cas, malheureusement le plus fréquent, où le potentiel n'est pas soluble exactement. Deux cas peuvent se présenter :

- Il est impossible de ramener par des substitutions adroites les trois équations séparées à une forme algébrique. Dans ce cas, la situation est désespérée : on ne

peut guère espérer atteindre une solution analytique même approchée qu'au terme d'une méthode classique de perturbation avec tous les inconvénients que cela risque de comporter quant au manque de précision du résultat final sans parler de la complexité des calculs. Nous n'étudierons pas ces problèmes dans ce mémoire.

- Ou bien il est possible d'algébriquer les trois équations séparées aboutissant :
  - soit à une forme canonique connue (équation de Mathieu par exemple). Dans ce cas, on peut utiliser les renseignements que l'on possède sur les solutions de telles équations : la solution complète s'écrit sous forme d'un développement en série infinie de fonctions élémentaires, les divers termes se formant à partir d'une loi bien déterminée (\*).
  - Soit comme cela se produit dans le plus grand nombre de cas, se ramenant à une forme canonique inconnue. Tel serait le cas par exemple de mouvement dans le potentiel

$$V(r, \theta) = -\frac{H}{r} + \frac{A \cos \theta}{r^2} \text{ (potentiel coulombien + potentiel dipolaire)}$$

Dans ces cas, il y a lieu d'entreprendre l'étude complète de la nouvelle équation en espérant dégager une méthode d'approximation de la solution qui s'inspire plus ou moins de celle adoptée en théorie de l'équation de Mathieu ou de l'équation sphéroïdale et basée sur l'emploi des fractions continues.

En fait, il est facile de voir que ces deux formes de problèmes mènent à un seul et même type de difficulté à savoir des récurrences à plus de deux termes. Il est intéressant de poser le problème de ces récurrences sur un plan général.

Il se fait que dans la majorité des cas connus, les récurrences à deux termes provenant de la résolution de l'équation de Schrödinger mènent finalement à des solutions polynomiales. Dans les cas plus complexes où les récurrences sont à trois termes ou plus, des solutions polynomiales n'existent généralement que sous conditions. Dès lors le problème de la résolution se pose dans le cas général où ces conditions ne sont pas satisfaites ou encore lorsque l'équation ne possède pas de solutions polynomiales du tout. Un exemple intéressant est fourni par l'étude du mouvement quantique dans le potentiel non central :

$$V = \frac{\hbar^2}{2M} \left[ -\frac{A}{r} + \frac{a^2 \cos^2 \theta}{r^2} \right]$$

Les variables se séparent dans l'équation de Schrödinger correspondante selon le schéma classique qui sera repris au chapitre II. Les équations séparées s'écrivent pour la fonction d'onde

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{r}} u(r) v(\varphi) w(\theta)$$

$$r^2 u'' + r u' + \left[ \left( \lambda - \frac{1}{4} \right) + \varepsilon r^2 + A r \right] u = 0$$

(\*) En fait une méthode de perturbation classique essaie également de développer la solution en série de fonctions connues. Toutefois, elle ne permet généralement pas de trouver la loi de formation des divers termes.

$$v'' + m^2 v = 0$$

$$w'' + \cotg \theta w' - \left( \lambda + a^2 \cos^2 \theta + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) w = 0$$

L'équation en  $\varphi$  mène à :  $v = e^{im\varphi}$  ( $m$  entier).

L'équation radiale est identique à celle de l'atome d'hydrogène; en conséquence les niveaux d'énergie sont quantifiés selon la loi ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\varepsilon = \frac{-A^2}{[2n + 1 + \sqrt{1 - 4\lambda}]^2}$$

Le paramètre  $\lambda$  se tire de la résolution de l'équation en  $\theta$  : il ne peut prendre que des valeurs quantifiées. En l'absence du terme non central dans le potentiel, c'est-à-dire si  $a = 0$ , on trouve classiquement :

$$\lambda = -l(l + 1) \quad \text{avec } l = 0, 1, 2, \dots$$

d'où les valeurs de  $\varepsilon$  qui restituent le spectre de l'hydrogène.

Lorsque  $a \neq 0$  on peut essayer de rechercher les niveaux d'énergie en considérant que le terme  $\frac{a^2 \cos^2 \theta}{r^2}$  agit comme une perturbation sur le terme coulombien.

Mais il est possible de trouver une méthode bien meilleure que voici : l'équation en  $\theta$  est rendue algébrique par la substitution :

$$z = \cos \theta$$

On trouve :

$$(1 - z^2) w'' - 2zw' + \left[ -\lambda - a^2 z^2 - \frac{m^2}{1 - z^2} \right] w = 0$$

On reconnaît l'équation angulaire des fonctions du sphéroïde allongé [9].

Notons au passage que l'on aurait obtenu l'équation angulaire du sphéroïde aplati si le potentiel non central s'était écrit  $-\frac{a^2 \cos^2 \theta}{r^2}$ .

Cette équation a été étudiée dans les détails par divers auteurs. Pour une bibliographie complète, cfr. référence [10]. Elle présente deux singularités régulières au sens de FUCHS en  $z = \pm 1$ . La résolution de l'équation caractéristique au voisinage de ces singularités indique que la solution s'y comporte comme  $(z^2 - 1)^{m/2}$ . Par contre le point à l'infini apparaît comme un point singulier irrégulier essentiel. Le traitement de cette singularité est nettement plus délicat. Les résultats sont les suivants [10] : on peut rechercher la fonction  $w$  sous la forme d'une série de Laurent ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$w = (z^2 - 1)^{m/2} z^{l-m} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} u_k z^{2k}$$

Introduisant cette expression dans l'équation en  $w$ , on trouve la récurrence suivante entre les  $C_k$  :

$$a^2 C_{k-1} + [\lambda + m(m + 1) + (2k + l - m)(2k + l + m + 1)] C_k - (2k + 1 + l - m)(2k + 2 + l - m) C_{k+1} = 0$$

Cette récurrence à trois termes est équivalente à un système linéaire homogène d'une infinité d'équations à une infinité d'inconnues. La condition de compatibilité

livre les valeurs propres de  $\lambda$  en fonction du nombre quantique  $l$ . Cette condition peut s'exprimer par l'annulation d'un déterminant infini du type de Von Koch. Toutefois il existe une autre technique plus élégante basée sur l'emploi des fractions continues.

Pour abrégé les écritures, nous réécrivons la récurrence ci-dessus sous la forme :

$$a^2 C_{k-1} + A_k C_k - B_k C_{k+1} = 0$$

Cette relation peut encore s'écrire de deux manières :

$$\frac{C_{k-1}}{C_k} = - (A_k/a^2) + \frac{(B_k/a^2)}{\frac{C_k}{C_{k+1}}}$$

ou :

$$\frac{C_k}{C_{k+1}} = \frac{B_k}{A_k + a^2 \frac{C_{k-1}}{C_k}}$$

Où on a posé pour abrégé les écritures :

$$A_k = \lambda + m(m+1) + (2k+l-m)(2k+l+m+1)$$

$$B_k = (2k+1+l-m)(2k+2+l-m)$$

On en déduit deux développements de  $\frac{C_{-1}}{C_0}$  en fraction continue. Ces deux développements doivent être égaux pour que le système homogène de départ soit compatible; on écrit donc :

$$\begin{aligned} a^2 \frac{C_{-1}}{C_0} &= -A_0 + \frac{a^2 B_0}{-A_1 + \frac{a^2 B_1}{-A_2 + \frac{a^2 B_2}{-A_3 + \dots}}} \\ &= \frac{a^2 B_{-1}}{A_{-1} + \frac{a^2 B_{-2}}{A_{-2} + \frac{a^2 B_{-3}}{A_{-3} + \dots}}} \end{aligned}$$

Les racines de cette équation transcendante fournissent les valeurs permises pour  $\lambda$  exprimées à partir du nombre quantique  $l$ . Cette équation transcendante se résout très simplement par approximations successives. Par exemple si  $a \ll 1$  on peut chercher  $\lambda$  sous la forme :

$$\lambda = t + xa^2 + ya^4 + \dots$$

— Approximation d'ordre zéro (recherche de  $t$ ) : on limite les fractions continues à leurs réduites d'ordre zéro. Il reste simplement :

$$A_0 = 0 \quad \text{ce qui implique : } t = -l(l+1)$$

En particulier si  $a = 0$ , on retrouve le résultat classique  $\lambda = -l(l+1)$ .

— Approximation d'ordre un (recherche de  $x$ ) : on limite les fractions continues à leurs réduites d'ordre un. Il reste la relation :

$$A_{-1}A_0A_1 + a^2A_{-1}B_0 + a^2A_1B_{-1} = 0$$

Dans cette relation, on pose  $\lambda = -l(l+1) + xa^2$ .

L'identité ainsi obtenue doit être satisfaite jusqu'aux termes en  $a^2$ . Faisant les calculs on constate que l'annulation du terme indépendant est automatique, ce qui signifie que la recherche de l'approximation d'ordre un ne détruit pas le résultat obtenu à l'ordre zéro : en d'autres termes, le processus d'approximation successive est stable. L'annulation du terme en  $a^2$  livre la valeur de  $x$ . On trouve :

$$x = \frac{2m^2 - 2l^2 - 2l + 1}{(2l+3)(2l-1)}$$

Au total on trouve les valeurs propres :

$$\lambda = -l(l+1) + a^2 \frac{2m^2 - 2l^2 - 2l + 1}{(2l+3)(2l-1)} + \dots$$

Les coefficients successifs de ce développement se déterminent donc au travers d'une algèbre élémentaire. Évidemment les calculs deviennent assez rapidement ennuyeux. Le même résultat aurait pu être obtenu via une méthode classique de perturbation. Il saute cependant aux yeux que la procédure que nous venons de décrire est de loin préférable surtout si l'on désire une expression précise pour  $\lambda$ . Il semble que personne n'ait à ce jour remarqué l'intérêt de l'emploi des fractions continues dans la résolution de l'équation de Schrödinger : nous approfondirons ultérieurement ces techniques de calcul et nous montrerons dans quelques cas elles supplantent avantageusement la méthode classique de perturbations.

Lorsque  $a \gg 1$  il est préférable de rechercher  $\lambda$  sous la forme d'un développement asymptotique. Cela est effectivement possible. On trouve le développement suivant [9] :

$$\lambda = -aq - m^2 + \frac{1}{8}(q^2 + 5) + \frac{1}{a} \frac{q}{64}(q^2 + 11 - 32m^2) + \dots$$

avec pour abrégé :  $q = 2(l-m) + 1$ .

On voit clairement sur cet exemple pourquoi nous parlons dans ce cas de solubilité analytique approchée : le traitement de l'équation de Schrödinger est complètement analytique mais aboutit à un spectre des valeurs de  $\lambda$  dont l'écriture requiert l'usage d'un développement infini (idem pour les fonctions d'onde). À condition d'y mettre le temps, rien ne s'oppose à ce que l'on puisse écrire la suite des termes de ce développement ; ils se calculent de proche en proche via une algèbre élémentaire quoique rapidement fastidieuse si l'on cherche une précision extrême.

Nous n'approfondirons pas davantage ces questions, si passionnantes soient-elles, car une étude tant soit peu complète de ces potentiels exigerait un mémoire entier à cause de sa nouveauté. Nous nous sommes bornés à ouvrir la perspective. Signalons quand même que le potentiel dipolaire  $\frac{p \cos \theta}{r^2}$  peut être traité avec succès et de façon élégante par cette méthode. La solution nécessite quelques développements que nous présenterons ultérieurement dans une publication séparée.

## II.1. — L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER ET LA SÉPARATION DES VARIABLES (cas des potentiels électriques)

Nous avons vu que pour être solubles analytiquement, les potentiels doivent être séparables.

Les cas de séparabilité de l'équation de Schrödinger sont connus depuis longtemps pourvu que le potentiel soit purement électrique [1], [5]. Il existe onze systèmes de coordonnées curvilignes orthogonales qui l'autorisent; il s'agit des coordonnées cartésiennes (\*), cylindriques (\*), du cylindre elliptique, du cylindre parabolique (\*), sphériques (\*), coniques, paraboliques (\*), de l'ellipsoïde allongé, de l'ellipsoïde aplati, paraboloidales et ellipsoïdales. Les systèmes de coordonnées marqués d'un astérisque (\*) sont ceux qui mènent à des équations séparées obéissant au théorème de Fuchs et menant à des récurrences à deux termes. Ces cas simples sont ceux que nous passons en revue ici.

### II.1-1. Coordonnées cartésiennes.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + \frac{2M}{\hbar^2} (E - V) \Psi = 0$$

Le potentiel est séparable si il est de la forme :

$$V = \frac{\hbar^2}{2M} [f_1(x) + f_2(y) + f_3(z)]$$

Le facteur  $\frac{\hbar^2}{2M}$  est introduit pour des raisons de commodité d'écriture. De même

on pose  $\varepsilon = \frac{2M}{\hbar^2} E$ .

On a :  $\Psi = u(x) v(y) w(z)$  avec des équations séparées toutes analogues :

$$u'' - [\lambda_1 + f_1(x)] u = 0$$

$$v'' - [\lambda_2 + f_2(y)] v = 0$$

$$w'' - [\lambda_3 + f_3(z)] w = 0$$

$\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  sont des constantes issues de la séparation des variables et reliées à l'énergie  $E$  par la relation :

$$\varepsilon = -(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)$$

### II.1-2. Coordonnées cylindriques.

$$x = r \cos \varphi \quad r \in (0, \infty)$$

$$y = r \sin \varphi \quad \varphi \in (0, 2\pi)$$

Elles s'inversent en :

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad \text{et} \quad \varphi = \arctg \frac{y}{x}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + \frac{2M}{\hbar^2} (E - V) \Psi = 0$$

Le potentiel est séparable s'il est de la forme :

$$V = \frac{\hbar^2}{2M} \left[ f_1(r) + \frac{1}{r^2} f_2(\varphi) + f_3(z) \right]$$

On a :  $\Psi = u(r) v(\varphi) w(z)$  avec les équations séparées :

$$r^2 u'' + r u' + [\lambda_2 + (\lambda_3 + \varepsilon) r^2 - r^2 f_1(r)] u = 0$$

$$v'' - [\lambda_2 + f_2(\varphi)] v = 0$$

$$w'' - [\lambda_3 + f_3(z)] w = 0$$

L'équation en  $z$  a déjà été rencontrée en coordonnées cartésiennes. L'équation en  $\varphi$  est nouvelle en dépit des apparences qui la montrent semblable à celle en  $z$ . Cela tient au fait que la variable  $\varphi$  possède un domaine de variation limité à  $(0, 2\pi)$ . L'équation en  $r$  est nouvelle. Les équations en  $\varphi$  et en  $z$  quantifient les paramètres introduits par la séparation des variables  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$ , tandis que l'équation radiale quantifie l'énergie.

### II.1-3. Coordonnées sphériques.

$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad r \in (0, \infty)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi \quad \theta \in (0, \pi)$$

$$z = r \cos \theta \quad \varphi \in (0, 2\pi)$$

Elle s'inversent en :

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \theta = \arctg \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2}}, \quad \varphi = \arctg \frac{y}{x}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cotg \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \Psi + \frac{2M}{\hbar^2} (E - V) \Psi = 0$$

Le potentiel est séparable s'il est de la forme :

$$V = \frac{\hbar^2}{2M} \left[ f_1(r) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} f_2(\varphi) + \frac{1}{r^2} f_3(\theta) \right]$$

On a :  $\Psi = \frac{1}{\sqrt{r}} u(r) v(\varphi) w(\theta)$  avec les équations séparées :

$$r^2 u'' + r u' + \left[ \left( \lambda_3 - \frac{1}{4} \right) + \varepsilon r^2 - r^2 f_1(r) \right] u = 0$$

$$v'' - [\lambda_2 + f_2(\varphi)] v = 0$$

$$w'' + \cotg \theta w' - \left[ \lambda_3 + f_3(\theta) - \frac{\lambda_2}{\sin^2 \theta} \right] w = 0$$

L'équation en  $\varphi$  est identique à celle rencontrée en coordonnées cylindriques.

L'équation radiale est de même structure que son homologue en coordonnées cylindriques. L'équation en  $\theta$  est nouvelle.

Les équations en  $\varphi$  et en  $\theta$  quantifient les paramètres  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$ , issus de la séparation des variables. L'équation radiale quantifie l'énergie.

### II.1-4. Coordonnées du cylindre parabolique.

$$x = \frac{1}{2} (\xi^2 - \eta^2) \quad \xi \in (-\infty, +\infty)$$

$$y = \xi \eta \quad \eta \in (-\infty, +\infty)$$

Elles s'inversent en :

$$\xi = \pm \sqrt{x + \sqrt{x^2 + y^2}}, \quad \eta = \pm \sqrt{-x + \sqrt{x^2 + y^2}}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[ \frac{1}{\xi^2 + \eta^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi + \frac{2M}{\hbar^2} (E - V) \Psi = 0$$

Le potentiel est séparable s'il est de la forme :

$$V = \frac{\hbar^2}{2M} \left\{ \frac{1}{\xi^2 + \eta^2} [f_1(\xi) + f_2(\eta)] + f_3(z) \right\}$$

On a :  $\Psi = u(\xi) v(\eta) w(z)$  avec les équations séparées :

$$u'' + [(\varepsilon + \lambda_3) \xi^2 + \lambda_2 - f_1(\xi)] u = 0$$

$$v'' + [(\varepsilon + \lambda_3) \eta^2 - \lambda_2 - f_2(\eta)] v = 0$$

$$w'' - [\lambda_3 + f_3(z)] w = 0$$

L'équation en  $z$  a déjà été rencontrée à deux reprises. Les équations en  $\xi$  et en  $\eta$  sont analogues entre elles. Leur résolution simultanée livre les niveaux permis pour l'énergie.

#### II.1-5. Coordonnées paraboliques.

$$x = \sqrt{\xi\eta} \cos \varphi \quad \xi \in (0, \infty)$$

$$y = \sqrt{\xi\eta} \sin \varphi \quad \eta \in (0, \infty)$$

$$z = \frac{1}{2} (\xi - \eta) \quad \varphi \in (0, 2\pi)$$

Elles s'inversent en :

$$\xi = z + \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \eta = -z + \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \varphi = \arctg \frac{y}{x}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left\{ \frac{4}{\xi + \eta} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi\eta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \Psi + \frac{2M}{\hbar^2} (E - V) \Psi = 0$$

Le potentiel est séparable s'il est de la forme :

$$V = \frac{\hbar^2}{2M} \left[ \frac{f_1(\xi) + f_2(\eta)}{\xi + \eta} + \frac{f_3(\varphi)}{\xi\eta} \right]$$

On a :  $\Psi = u(\xi) v(\eta) w(\varphi)$  avec les équations séparées :

$$\xi u'' + u' + \left[ \frac{\varepsilon}{4} \xi + \frac{\lambda_2}{4\xi} + \lambda_1 - \frac{1}{4} f_1(\xi) \right] u = 0$$

$$\eta v'' + v' + \left[ \frac{\varepsilon}{4} \eta + \frac{\lambda_2}{4\eta} - \lambda_1 - \frac{1}{4} f_2(\eta) \right] v = 0$$

$$w'' - [\lambda_2 + f_3(\varphi)] w = 0$$

L'équation en  $\varphi$  n'est pas nouvelle. Les équations en  $\xi$  et  $\eta$  le sont et de plus elles sont identiques entre elles.

II.2. — STRUCTURE DES ÉQUATIONS SÉPARÉES  
(CAS DES POTENTIELS ÉLECTRIQUES)

On constate en faisant le bilan des cinq systèmes de coordonnées repris ci-dessus que l'on doit étudier la solubilité exacte de six équations :

$$u'' - [\lambda + f(z)] u = 0 \quad z \in (-\infty, +\infty) \quad (\text{e } 1)$$

$$u'' - [\lambda + f(\varphi)] u = 0 \quad \varphi \in (0, 2\pi) \quad (\text{e } 2)$$

$$r^2 u'' + r u' + [\lambda + \mu r^2 - r^2 f(r)] u = 0 \quad r \in (0, \infty) \quad (\text{e } 3)$$

$$u'' + \cotg \theta u' - \left[ \lambda + f(\theta) - \frac{\mu}{\sin^2 \theta} \right] u = 0 \quad \theta \in (0, \pi) \quad (\text{e } 4)$$

$$u'' + [\lambda \xi^2 + \mu - f(\xi)] u = 0 \quad \xi \in (-\infty, +\infty) \quad (\text{e } 5)$$

$$\eta u'' + u' + \left[ \frac{\varepsilon}{4} \eta + \frac{\lambda}{4\eta} + \mu - \frac{1}{4} f(\eta) \right] u = 0 \quad \eta \in (0, \infty) \quad (\text{e } 6)$$

L'étude détaillée des cas de solubilité exacte sera faite au chapitre III.

II.3. — L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER ET LA SÉPARATION DES VARIABLES  
(CAS DES POTENTIELS MAGNÉTIQUES)

Les cas de séparabilité de l'équation de Schrödinger en présence d'un champ d'induction magnétique  $\vec{B}$  n'ont, à notre connaissance, jamais été étudiés systématiquement. Nous comblons cette lacune dans les paragraphes qui suivent. Nous nous limitons aux systèmes de coordonnées évoqués aux paragraphes II.1.

Le potentiel dont  $\vec{B}$  dérive est un vecteur  $\vec{A}$ . On a la relation

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit si l'on a soin de choisir le potentiel vecteur  $\vec{A}$  indivergentiel, ce qui est toujours possible :

$$\Delta \psi - 2 \frac{\varepsilon \sqrt{-1}}{\hbar} \vec{A} \cdot \text{grad } \psi - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} A^2 \psi + \frac{2M E}{\hbar^2} \psi = 0$$

La structure de cette équation est beaucoup plus complexe que celle qu'on écrit lorsque un potentiel électrique agit sur l'électron. Dès à présent, nous pouvons soupçonner que les cas de solubilité exacte des potentiels magnétiques sont beaucoup plus rares que ceux des potentiels électriques. Nous confirmerons plus loin cette supposition.

D'autre part les notations vectorielles sont d'un emploi désagréable lorsque cette équation doit être transcrite dans un système de coordonnées non cartésiennes. Nous avons montré antérieurement [11], [12] que l'emploi des quaternions ne présentait pas les mêmes inconvénients; en particulier ils dispensent de l'emploi de systèmes de référence locaux.

Nous employons les notations habituelles en théorie des quaternions [12] :  $i, j$  et  $k$  sont les clefs,  $\sqrt{-1}$  le symbole des nombres complexes. De plus à tout vecteur  $\vec{A} = (A_x, A_y, A_z)$  on fait correspondre le quaternion

$$A_3 = iA_x + jA_y + kA_z$$

Les relations  $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$  et  $\text{div } \vec{A} = 0$  se condensent en une seule relation quaternionique :

$$B_3 = \nabla_3 A_3$$

où  $\nabla_3 = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z}$

On a par ailleurs :

$$\vec{A} \cdot \text{grad} = - \text{Scal} (A_3 \nabla_3)$$

$$A^2 = - \text{Scal} (A_3 A_3) = - A_3 A_3$$

Pour rappel :  $q = a + (ib + jc + kd) = \text{Scal } q + \text{Vect } q$   
 $\bar{q} = a - (ib + jc + kd) = \text{Scal } q - \text{Vect } q.$

L'équation de Schrödinger s'écrit avec ces notations :

$$\Delta \psi + 2 \frac{\varepsilon \sqrt{-1}}{\hbar} (\text{Scal } A_3 \nabla_3) \psi + \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} A_3 A_3 \psi + \frac{2M E}{\hbar^2} \psi = 0$$

Nous en discutons ci-dessous les divers cas de séparabilité dans les systèmes de coordonnées détaillés aux paragraphes II-1.

### II.3-1. Coordonnées cartésiennes.

On recherche la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - 2 \frac{\varepsilon \sqrt{-1}}{\hbar} \left( A_x \frac{\partial \psi}{\partial x} + A_y \frac{\partial \psi}{\partial y} + A_z \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) \psi + \frac{2M E}{\hbar^2} \psi = 0$$

sous la forme :  $\psi = u(x) v(y) w(z).$

On trouve après division de l'équation par  $u v w$  :

$$\frac{u''}{u} + \frac{v''}{v} + \frac{w''}{w} - \frac{2\varepsilon \sqrt{-1}}{\hbar} \left( A_x \frac{u'}{u} + A_y \frac{v'}{v} + A_z \frac{w'}{w} \right) - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) + \frac{2M E}{\hbar^2} = 0$$

L'examen des termes contenant les dérivées premières indique que pour qu'il y ait séparabilité, il faut au moins imposer trois conditions nécessaires :

au choix  $A_x = f(x)$  (1) ou  $u'/u = \text{cte}$  (et  $A_x$  qui se sépare) (1')

et au choix  $A_y = g(y)$  (2) ou  $v'/v = \text{cte}$  (et  $A_y$  qui se sépare) (2')

et au choix  $A_z = h(z)$  (3) ou  $w'/w = \text{cte}$  (et  $A_z$  qui se sépare) (3')

Il y a huit possibilités : (1, 2, 3), (1, 2, 3'), (1, 2', 3), ..., (1', 2', 3'). En fait, il n'y a que quatre cas distincts car les cas (1, 2, 3'), (1, 2', 3) et (1', 2, 3) sont équivalents par simple échange des axes de référence. De même les cas (1', 2', 3), (1', 2, 3') et (1, 2', 3') sont équivalents.

Le cas (1, 2, 3) n'est pas intéressant car dans ce cas on a :

$$\vec{B} = \text{rot} (f(x), g(y), h(z)) = 0$$

Il n'y a donc pas de champ magnétique!

Le cas (1', 2', 3') n'est pas intéressant non plus car l'équation de Schrödinger implique alors  $\vec{A} = \text{cte}$ , d'où  $\vec{B} = 0$ .

Il ne reste que deux possibilités viables :

Première possibilité : (1, 2, 3')

On a :  $A_x = f(x)$  et  $A_y = g(y)$

$\frac{w'}{w} = \text{cte}$ . Cette constante ne peut qu'être imaginaire sinon la solution serait divergente à l'infini. On pose donc :

$$w = e^{\frac{\sqrt{-1}}{\hbar/2\pi} p_z z}, \text{ où } p_z \text{ est naturellement l'impulsion selon } 0_z.$$

De plus  $A_z$  doit se séparer, c'est-à-dire que l'on a :  $A_z = X(x) + Y(y) + Z(z)$ .

Si on calcule  $\vec{B}$  on trouve :

$$\vec{B} = \left( \frac{\partial A_z}{\partial y}, -\frac{\partial A_z}{\partial x}, 0 \right) \text{ qui ne dépend ni de } A_x \text{ ni de } A_y.$$

On peut donc les poser nuls sans altérer la généralité du raisonnement.

Par ailleurs une simple inspection de l'équation de Schrödinger montre qu'elle sera séparable si l'on impose la condition supplémentaire que  $A_x^2 + A_y^2 + A_z^2 = A_z^2$  doit être séparable. Donc on doit également avoir :

$$A_z^2 = X_1(x) + Y_1(y) + Z_1(z)$$

Cette condition combinée à celle qui exprime la séparabilité de  $A_z$  montre qu'il faut se restreindre à :

$$A_z = f(x) \quad \text{ou} \quad g(y)$$

(Le cas  $A_z = h(z)$  n'est pas intéressant car alors  $\vec{B} = 0$ ).

Ces deux solutions sont équivalentes par simple échange des axes  $0_x$  et  $0_y$ .

Finalement on trouve que l'équation de Schrödinger est séparable pour le potentiel magnétique :

$$\vec{A} = (0, 0, f(x)) \quad \text{d'où} \quad \vec{B} = (0, -f'(x), 0)$$

La fonction d'onde s'écrit :

$$\psi = e^{\frac{\sqrt{-1}}{\hbar/2\pi} p_y y} e^{\frac{\sqrt{-1}}{\hbar/2\pi} p_z z} u(x) \quad \text{avec}$$

$$u'' + \left[ \frac{2M E}{\hbar^2} - \frac{p_y^2 + p_z^2}{\hbar^2} + 2 \frac{\varepsilon}{\hbar^2} p_z f(x) - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} f^2(x) \right] u = 0$$

Ainsi que nous le verrons, cette solution apparaîtra comme particulière à la deuxième possibilité.

Deuxième possibilité : (1, 2', 3').

On a de suite  $w'/w = \text{cte}$  et  $v'/v = \text{cte}$ . Si l'on introduit ces relations dans l'équation de Schrödinger, on constate que seule  $x$  subsiste comme variable. On en déduit que  $\vec{A}$  revêt la forme (indivergentielle) :

$$\vec{A} = (0, f(x), g(x)) \quad \text{d'où} \quad \vec{B} = (0, -g'(x), f'(x))$$

La solution  $\psi$  s'écrit :

$$\psi = e^{\frac{\sqrt{-1}}{\hbar/2\pi} p_y y + p_z z} u(x) \quad \text{avec}$$

$$u'' + \left\{ \frac{2M E - p_y^2 - p_z^2}{\hbar^2} + \frac{2\varepsilon}{\hbar^2} [p_y f(x) + p_z g(x)] - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} [f^2(x) + g^2(x)] \right\} u = 0$$

Telle est la solution générale au problème de la séparabilité de l'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes : *le champ d'induction magnétique ne doit pas posséder de composante suivant un des axes. Les autres composantes ne peuvent dépendre que de la variable correspondant à cet axe.*

### II.3-2. Coordonnées cylindriques.

Dans ce système on a :

$$\nabla_3 = i e^{-k\varphi} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} j e^{-k\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} + k \frac{\partial}{\partial z}$$

Par ailleurs, il est commode de poser :

$$A_3 = e^{\frac{k\varphi}{2}} P_3 e^{-\frac{k\varphi}{2}}$$

On reporte ainsi le problème de la séparabilité de  $\vec{A}$  sur celle de  $\vec{P} = (P_x, P_y, P_z)$ .

On a :

$$\vec{A} \cdot \text{grad} = P_x \frac{\partial}{\partial r} + P_y \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} + P_z \frac{\partial}{\partial z}$$

$$A^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$$

On cherche la solution de l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\psi = u(r) v(\varphi) w(z).$$

On trouve après division par  $u v w$  :

$$\frac{u''}{u} + \frac{1}{r^2} \frac{v''}{v} + \frac{1}{r} \frac{u'}{u} + \frac{w''}{w} - \frac{2\varepsilon\sqrt{-1}}{\hbar} \left( P_x \frac{u'}{u} + P_y \frac{1}{r} \frac{v'}{v} + P_z \frac{w'}{w} \right)$$

$$- \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{2M E}{\hbar^2} = 0$$

Pour que la variable  $z$  se sépare, il faut soit  $P_z = h(z)$  soit  $w'/w = \text{cte}$ .

La première éventualité est à exclure car  $P_z = h(z)$  ne livre aucune contribution au champ magnétique ainsi qu'on peut le voir en calculant  $\nabla_3 k h(z)$ . On peut donc poser

$$w = e^{\frac{\sqrt{-1}}{\hbar/2\pi} p_z z}.$$

Il reste une équation couplée en  $r$  et  $\varphi$  :

$$r^2 \frac{u''}{u} + \frac{v''}{v} + r \frac{u'}{u} - \frac{2\varepsilon\sqrt{-1}}{\hbar} \left( P_x r^2 \frac{u'}{u} + P_y r \frac{v'}{v} + \frac{\sqrt{-1}}{\hbar} p_z r^2 P_z \right)$$

$$- \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} r^2 (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{2M E - p_z^2}{\hbar^2} r^2 = 0$$

Pour que  $\varphi$  se sépare de  $r$  il faut au moins satisfaire deux conditions nécessaires :

$$\begin{aligned} P_x &= f(r) && \text{et au choix :} \\ P_y &= \frac{1}{r} g(\varphi) && \left\{ \begin{array}{l} v'/v = \text{cte} \\ P_y = g(r) \end{array} \right. \end{aligned} \quad \text{ou}$$

La première possibilité  $P_x = f(r)$ ,  $P_y = \frac{1}{r} g(\varphi)$  mène à un champ magnétique nul.

Nous excluons donc ce cas et nous imposons  $P_x = f(r)$ ,  $P_y = g(r)$ ,  $v = e^{\sqrt{-1} m\varphi}$ .

Il est alors évident que seule la variable  $r$  subsiste en sorte qu'on doit nécessairement avoir :

$$P_z = h(r).$$

En résumé  $A_3$  doit s'écrire sous la forme :

$$A_3 = e^{k\varphi/2} (if(r) + jg(r) + kh(r)) e^{-k\varphi/2}$$

Calculant  $B_3 = \nabla_3 A_3$  on trouve que  $f(r)$  ne livre aucune contribution au champ magnétique. On peut donc le poser nul sans altérer la généralité des conclusions et ce qui assure  $\text{div } \vec{A} = 0$ .

Finalement les potentiels et les champs magnétiques séparables en coordonnées cylindriques revêtent la forme :

$$\begin{aligned} \vec{A} &= \left( -\frac{y}{r} g(r), \frac{x}{r} g(r), h(r) \right) \\ \text{d'où } \vec{B} &= \left( \frac{y}{r} h'(r), -\frac{x}{r} h'(r), g'(r) + \frac{1}{r} g(r) \right) \end{aligned}$$

La fonction d'onde s'écrit :

$$\begin{aligned} \psi &= e^{\frac{\sqrt{-1} m\varphi}{\hbar}} e^{\frac{\sqrt{-1}}{\hbar^2} p_z z} u \quad \text{avec } m \text{ entier et :} \\ r^2 u'' + ru' + \left\{ \frac{2M E - p_z^2}{\hbar^2} r^2 - m^2 + \frac{2\varepsilon m}{\hbar} r g(r) + \frac{2\varepsilon p_z}{\hbar^2} r^2 h(r) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} [g^2(r) + h^2(r)] r^2 \right\} u = 0 \end{aligned}$$

Telle est la solution au problème posé en coordonnées cylindriques.

### II.3-3. Coordonnées sphériques.

Dans ce système on a :

$$\nabla_3 = k e^{k\varphi/2} e^{-j\theta} e^{-k\varphi/2} \frac{\partial}{\partial r} + i e^{-k\varphi/2} e^{-j\theta} e^{-k\varphi/2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + j e^{-k\varphi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Par ailleurs il est commode de poser :

$$A_3 = e^{k\varphi/2} e^{j\theta/2} P_3 e^{-j\theta/2} e^{-k\varphi/2}$$

On reporte ainsi le problème de la séparabilité de  $\vec{A}$  sur  $\vec{P} = (P_x, P_y, P_z)$ . On a :

$$\begin{aligned} \vec{A} \cdot \text{grad} &= P_x \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + P_y \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + P_z \frac{\partial}{\partial r} \\ A^2 &= P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 \end{aligned}$$

On cherche la solution de l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\psi = u(r) v(\theta) w(\varphi)$$

On trouve après division par  $u v w$  :

$$\frac{u''}{u} + \frac{2}{r} \frac{u'}{u} + \frac{1}{r^2} \frac{v''}{v} + \frac{\cotg \theta}{r^2} \frac{v'}{v} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{w''}{w} - 2 \frac{\varepsilon \sqrt{-1}}{\hbar} \left( P_x \frac{1}{r} \frac{v'}{v} + P_y \frac{1}{r \sin \theta} \frac{w'}{w} + P_z \frac{u'}{u} \right) - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{2M E}{\hbar^2} = 0$$

Multipliant cette équation par  $r^2 \sin^2 \theta$ , on constate que la variable  $\varphi$  se sépare de  $r$  et de  $\theta$  si l'une des deux conditions suivantes est satisfaite :

$$P_y = \frac{1}{r \sin \theta} g(\varphi) \quad \text{ou} \quad w'/w = \text{cte}$$

La première possibilité est à exclure car  $P_y$  écrit sous cette forme ne livre aucune composante au champ magnétique ainsi qu'on le voit en calculant :

$$\nabla_3 e^{k\varphi} j \frac{1}{r \sin \theta} g(\varphi)$$

On doit donc opter pour la deuxième possibilité et poser :

$$w = e^{\sqrt{-1}m\varphi} \quad (m \text{ entier})$$

Il reste une équation couplée en  $r$  et  $\theta$  :

$$r^2 \frac{u''}{u} + 2r \frac{u'}{u} + \frac{v''}{v} + \cotg \theta \frac{v'}{v} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} r^2 (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) - 2 \frac{\varepsilon \sqrt{-1}}{\hbar} \left( r P_x \frac{v'}{v} + \frac{r}{\sin \theta} P_y \sqrt{-1} m + r^2 P_z \frac{u'}{u} \right) + \frac{2M E}{\hbar^2} r^2 = 0$$

Étudiant cette équation de plus près, on constate les faits suivants :  $u'/u$  ne peut être constant donc  $P_z$  ne doit dépendre que de  $r$  :  $P_z = h(r)$ ;  $v'/v$  ne peut être constant; on doit donc avoir :  $P_x = \frac{1}{r} f(\theta)$ .

$P_y$  peut à priori revêtir deux formes :  $\frac{1}{r} g(\theta)$  ou  $\sin \theta g(r)$ . La deuxième possibilité est à rejeter car elle n'assure par la séparabilité de  $r^2 P_y^2$ .

Les vecteurs  $\vec{P}$  qui mènent à la séparabilité sont donc obligatoirement du type :

$$\vec{P} = \left( \frac{1}{r} f(\theta), \frac{1}{r} g(\theta), h(r) \right)$$

On en déduit le potentiel magnétique  $A_3$ . Calculant l'induction magnétique  $B_3$  qui en dérive par la relation  $B_3 = \nabla_3 A_3$ , on trouve que ni  $f$  ni  $h$  ne contribuent au champ magnétique. On peut donc les poser nuls sans altérer la généralité des conclusions. Alors la condition  $\text{div } \vec{A}$  est automatiquement satisfaite.

Enfinement les potentiels et les champs magnétiques séparables en coordonnées sphériques revêtent la forme :

$$\vec{A} = \frac{g(\theta)}{r^2 \sin \theta} (-y, x, 0)$$

$$\text{d'où } \vec{B} = \frac{g(\theta) \cotg \theta + g'(\theta)}{r^3} \vec{r}$$

Ces champs d'induction sont donc radiaux, à symétrie non sphérique.

La fonction d'onde s'écrit :

$$\psi = u(r) v(\theta) e^{\sqrt{-1}m\varphi} \quad \text{avec les équations séparées :}$$

$$r^2 u'' + 2ru' + au + \frac{2M E}{\hbar^2} r^2 u = 0$$

$$v'' + \cotg \theta v' - \left( \frac{m}{\sin \theta} - \frac{\varepsilon}{\hbar} g(\theta) \right)^2 v - av = 0$$

La constante  $a$  est introduite par la procédure de séparation des variables. La résolution de l'équation angulaire livre les valeurs permises pour  $a$ ; l'équation radiale donne alors les niveaux d'énergie permis.

#### II.3-4. Coordonnées du cylindre parabolique.

Dans ce système, on a :

$$\nabla_3 = \frac{\xi + k\eta}{\xi^2 + \eta^2} \left( i \frac{\partial}{\partial \xi} + j \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + k \frac{\partial}{\partial z}$$

Il est commode de poser :

$$A_3 = \frac{\sqrt{\xi + k\eta}}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} P_3 \sqrt{\xi - k\eta}$$

Le problème de la séparabilité est ainsi reporté sur  $\vec{P} = (P_x, P_y, P_z)$ . On a :

$$\vec{A} \cdot \text{grad} = \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \left( P_x \frac{\partial}{\partial \xi} + P_y \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + P_z \frac{\partial}{\partial z}$$

$$A^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2.$$

On cherche la solution de l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\psi = u(\xi) v(\eta) w(z).$$

Après division de l'équation de Schrödinger par  $u v w$  on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\xi^2 + \eta^2} \left( \frac{u''}{u} + \frac{v''}{v} \right) + \frac{w''}{w} - 2 \frac{\varepsilon \sqrt{-1}}{\hbar} \left[ \frac{P_x}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \frac{u'}{u} + \frac{P_y}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \frac{v'}{v} + P_z \frac{w'}{w} \right] \\ - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{2M E}{\hbar^2} = 0 \end{aligned}$$

La variable  $z$  se sépare comme en coordonnées cylindriques à condition que  $w'/w = \text{cte}$ . On pose donc :

$$w = e^{\frac{\sqrt{-1}}{\hbar^2} P_z z}$$

Il reste l'équation couplée en  $\xi$  et  $\eta$  :

$$\begin{aligned} \frac{u''}{u} + \frac{v''}{v} + \frac{2M E - P_z^2}{\hbar^2} (\xi^2 + \eta^2) - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} (\xi^2 + \eta^2) (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \\ - 2 \frac{\varepsilon \sqrt{-1}}{\hbar} \left[ P_x \sqrt{\xi^2 + \eta^2} \frac{u'}{u} + P_y \sqrt{\xi^2 + \eta^2} \frac{v'}{v} \right] - \frac{2\varepsilon P_z}{\hbar^2} (\xi^2 + \eta^2) P_z = 0 \end{aligned}$$

Les variables  $\xi$  et  $\eta$  se séparent aux conditions suivantes qui résultent du fait que ni  $u'/u$  ni  $v'/v$  ne peuvent être constants :

$$P_x = \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} f(\xi)$$

$$P_y = \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} g(\eta)$$

Quant à  $P_z$ , il doit être nul; cela résulte des deux conditions :

$$(\xi^2 + \eta^2) P_z^2 = X(\xi) + Y(\eta)$$

$$(\xi^2 + \eta^2) P_z = X_1(\xi) + Y_1(\eta)$$

Elles impliquent après quelques calculs algébriques simples :  $P_z = \text{cte}$ . Cette constante ne donnant lieu à aucune contribution au champ magnétique, on peut l'égaliser à zéro.

Si l'on calcule  $A_3$  à partir des expressions trouvées pour  $P_x$  et  $P_y$  on trouve :

$$A_3 = \frac{1}{\xi - k\eta} [if(\xi) + jg(\eta)]$$

Calculant  $B_3 = \nabla_3 A_3$ , on trouve que le champ magnétique est identiquement nul.

On en conclut qu'il est impossible de séparer les variables en coordonnées du cylindre parabolique lorsque l'électron subit un champ magnétique.

### II.3-5. Coordonnées paraboliques.

Dans ce système on a :

$$\nabla_3 = \frac{2}{\xi + \eta} e^{k\varphi/2} \left( \sqrt{\eta} - j\sqrt{\xi} \right) \left( i\sqrt{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} - k\sqrt{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \right) e^{-k\varphi/2} + \frac{1}{\sqrt{\xi\eta}} j e^{-k\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Il est commode de poser :

$$A_3 = e^{k\varphi/2} \frac{\sqrt{\sqrt{\eta} - j\sqrt{\xi}}}{\sqrt{\xi + \eta}} P_3 \sqrt{\sqrt{\eta} + j\sqrt{\xi}} e^{-k\varphi/2}$$

Le problème de la séparabilité est ainsi reporté sur  $\vec{P} = (P_x, P_y, P_z)$ . On a :

$$\vec{A} \cdot \text{grad} = \frac{2}{\sqrt{\xi + \eta}} \left( P_x \sqrt{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} - P_z \sqrt{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{\sqrt{\xi\eta}} P_y \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$A^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$$

On cherche la solution de l'équation sous la forme :

$$\psi = u(\xi) v(\eta) w(\varphi)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit après division par  $u v w$  :

$$\frac{4}{\xi + \eta} \left( \xi \frac{u''}{u} + \eta \frac{v''}{v} + \frac{u'}{u} + \frac{v'}{v} \right) + \frac{1}{\xi\eta} \frac{w''}{w} - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

$$- 2 \frac{\varepsilon\sqrt{-1}}{\hbar} \left[ \frac{2}{\sqrt{\xi + \eta}} \left( P_x \sqrt{\xi} \frac{u'}{u} - P_z \sqrt{\eta} \frac{v'}{v} \right) + \frac{1}{\sqrt{\xi\eta}} P_y \frac{w'}{w} \right] + \frac{2ME}{\hbar^2} = 0$$

Multipliant cette équation par,  $\xi\eta$ , on constate que la variable  $\varphi$  se sépare si l'une des conditions suivantes est satisfaite :

$$P_y = \frac{1}{\sqrt{\xi\eta}} g(\varphi) \quad \text{ou} \quad w'/w = \text{cte}$$

La première éventualité est à exclure; il y correspond en effet un quaternion potentiel  $A_3 = je^{-k\varphi} \frac{g(\varphi)}{\sqrt{\xi\eta}}$ . Si on calcule  $B_3 = \nabla_3 A_3$  on trouve que le champ magnétique qui en résulte est nul.

On posera donc  $w = e^{\sqrt{-1}m\varphi}$  conformément à la deuxième éventualité. Il reste une équation couplée en  $\xi$  et  $\eta$  :

$$\begin{aligned} \xi \frac{u''}{u} + \eta \frac{v''}{v} + \frac{u'}{u} + \frac{v'}{v} - \frac{m^2}{4} \left( \frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta} \right) - \frac{\varepsilon^2}{4\hbar^2} (\xi + \eta) (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \\ - \frac{\varepsilon\sqrt{-1}}{2\hbar} \left[ \sqrt{\xi + \eta} \left( P_x \sqrt{\xi} \frac{u'}{u} - P_z \sqrt{\eta} \frac{v'}{v} \right) + \left( \sqrt{\frac{\xi}{\eta}} + \sqrt{\frac{\eta}{\xi}} \right) \sqrt{-1} m P_y \right] + \\ \frac{M E}{2\hbar^2} (\xi + \eta) = 0 \end{aligned}$$

$u'/u$  et  $v'/v$  ne peuvent être constants. Dès lors les variables  $\xi$  et  $\eta$  ne se séparent que si on a au moins :

$$P_x = \frac{f(\xi)}{\sqrt{\xi + \eta}} \quad \text{et} \quad P_y = \frac{h(\eta)}{\sqrt{\xi + \eta}}$$

On en déduit que le quaternion potentiel s'écrit dans ce cas :

$$A_3 = e^{k\varphi/2} \frac{1}{\sqrt{\eta} + j\sqrt{\xi}} [if(\xi) + kh(\eta)] e^{-k\varphi/2}$$

Calculant  $B_3 = \nabla_3 A_3$  on trouve que le champ magnétique correspondant est identiquement nul. On peut donc poser  $P_x = P_z = 0$  sans altérer la généralité du raisonnement.

Quant à  $P_y$  on le détermine à partir des deux conditions de séparabilité :

$$\begin{aligned} (\xi + \eta) P_y^2 &= X(\xi) + Y(\eta) \\ \frac{\xi + \eta}{\sqrt{\xi\eta}} P_y &= X_1(\xi) + Y_1(\eta) \end{aligned}$$

La seule solution de ce système est  $P_y = \frac{\lambda}{\sqrt{\xi\eta}}$  qui ne donne aucune contribution au champ magnétique.

*La conclusion est donc qu'il est impossible de séparer les coordonnées paraboliques lorsque l'électron subit un champ magnétique.*

### III.3-6. Synthèse des résultats obtenus lorsque l'électron est plongé dans un champ magnétique.

Les cinq sections qui précèdent montrent que l'équation de Schrödinger n'est qu'exceptionnellement séparable lorsqu'un champ magnétique agit sur l'électron.

Trois cas de séparabilité existent cependant : ils sont étudiés aux paragraphes II.3-1, II.3-2 et II.3-3. Ce sont apparemment les seuls qui existent. Ces potentiels magnétiques séparables sont solubles exactement pourvu que les équations séparées se ramènent aux formes classiques reprises au chapitre suivant. Nous aurons donc à revenir au chapitre suivant sur ce problème de la solubilité exacte des potentiels magnétiques.

### III.1. — LES POLYNÔMES D'HERMITE, LAGUERRE ET JACOBI

Dans ce chapitre nous envisageons les diverses possibilités de solubilité de l'équation de Schrödinger pour lesquelles la quantification de l'énergie résulte de la condition polynomiale. Nous avons vu au § I.4-3 que dans ce cas les équations séparées doivent mener à des récurrences à deux termes. Il existe en tout et pour tout trois familles de polynômes qui répondent à ces exigences. Leurs équations respectives sont les équations d'Hermite, de Laguerre et Jacobi. Toutefois il faut reconnaître que dans la pratique on les rencontre rarement ramenées d'emblée à leur forme canonique. C'est la raison pour laquelle nous avons préféré, pour gagner du temps, écrire les équations un peu plus générales que l'on rencontre généralement.

#### III.1-1. L'équation d'Hermite.

L'équation

$$y'' + (Ax^2 + Bx + C)y = 0 \quad (\text{où } A < 0)$$

possède la solution du type fonction de Weber-Hermite :

$$y = D_k \left( \sqrt[4]{-4A} x - \frac{B}{\sqrt[4]{-4A^3}} \right) \quad \text{avec} \quad k = -\frac{1}{2} + \frac{B^2 - 4AC}{8A^2} \sqrt{-A}$$

Cette solution s'écrit en terme des polynômes d'Hermite lorsque  $k$  est entier. La solution est alors à carré intégrable et la condition de quantification s'écrit :

$$2k + 1 = \frac{B^2 - 4AC}{4A^2} \sqrt{-A} \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

#### III.1-2. L'équation de Laguerre.

L'équation

$$x^2 y'' + x(A + Bx)y' + (Cx^2 + Dx + E)y = 0$$

possède la solution du type hypergéométrique confluent :

$$y = x^\sigma e^{-\lambda x} F(a; b; \nu x)$$

Dans la solution, les paramètres prennent les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{B + \sqrt{B^2 - 4C}}{2} & \nu &= \sqrt{B^2 - 4C} \\ \sigma &= \frac{1 - A + \sqrt{(A-1)^2 - 4E}}{2} & b &= 1 + \sqrt{(A-1)^2 - 4E} \\ a &= \frac{1}{2} \frac{(AB - 2D) + \sqrt{B^2 - 4C} [1 + \sqrt{(A-1)^2 - 4E}]}{\sqrt{B^2 - 4C}} \end{aligned}$$

La fonction hypergéométrique confluyente est polynomiale si  $a = -n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). La condition polynomiale s'écrit dès lors

$$AB - 2D + \sqrt{B^2 - 4C} [2n + 1 + \sqrt{(A-1)^2 - 4E}] = 0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

Le signe placé devant chaque radical tient compte du fait que l'on doit avoir  $\sigma \geq 0$  et  $\lambda > 0$ . Dans certains cas particuliers, il y a cependant lieu d'étudier si le radical  $\sqrt{(A-1)^2 - 4E}$  peut éventuellement accepter le signe  $-$ . Par exemple, si  $E = 0$  et  $A \leq 1$ , il est clair que  $\sigma = \frac{1 - A \pm \sqrt{(A-1)^2 - 4E}}{2} \geq 0$ . Les deux signes peuvent être acceptés.

### III.1-3. L'équation de Jacobi.

L'équation

$$x^2(1-x)^2 y'' + x(1-x)(A+Bx)y' + (Cx^2 + Dx + E)y = 0$$

possède la solution du type hypergéométrique :

$$y = x^\sigma (1-x)^\tau F(a, b; c; x)$$

Dans cette solution, les paramètres prennent les valeurs suivantes :

$$\sigma = \frac{1 - A + \sqrt{(A-1)^2 - 4E}}{2}$$

$$\tau = \frac{(A+B+1) + \sqrt{(A+B+1)^2 - 4(C+D+E)}}{2}$$

$$c = 1 + \sqrt{(A-1)^2 - 4E}$$

$$\left. \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right\} = \frac{1 + \sqrt{(A-1)^2 - 4E} + \sqrt{(A+B+1)^2 - 4(C+D+E)} \mp \sqrt{(B+1)^2 - 4C}}{2}$$

La fonction hypergéométrique est polynomiale si  $a = -n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). La condition polynomiale s'écrit donc :

$$2n+1 + \sqrt{(A-1)^2 - 4E} + \sqrt{(A+B+1)^2 - 4(C+D+E)} - \sqrt{(B+1)^2 - 4C} = 0$$

$(n = 0, 1, 2, \dots)$

A nouveau le signe placé devant chaque radical tient compte du fait que l'on doit avoir  $\sigma \geq 0$ ,  $\tau \geq 0$ . Dans certains cas particuliers ( $E = 0$  ou  $C + D + E = 0$ ) il y a lieu de reprendre les calculs afin de vérifier si le signe  $-$  ne peut pas être réintroduit devant le radical correspondant.

### III.2. — ÉTUDE DES CAS DE SOLUBILITÉ EXACTE (CAS DES POTENTIELS ÉLECTRIQUES)

La séparation des variables étant effectuée dans l'équation de Schrödinger (cf. chapitre II), il reste à examiner dans quels cas les six équations séparées de la section II-2 admettent des solutions en termes de polynômes d'Hermite, de Laguerre ou de Jacobi. Nous passons les six équations (e 1) ... (e 6) successivement en revue.

III.2-1. Cas de solubilité exacte de l'équation (e 1).

L'équation (e 1) s'écrit :

$$u'' - [\lambda + f(z)] u = 0$$

Dans cette équation,  $\lambda$  est le paramètre quantifiable. Cette équation est soluble exactement dans les six cas suivants :

Premier cas 
$$f(z) = Az^2 + \frac{B}{z^2} \quad (A > 0)$$

L'équation (e 1) s'écrit avec la nouvelle variable  $x = z^2$ .

$$x^2 u'' + \frac{1}{2} x u' - \frac{1}{4} [Ax^2 + \lambda x + B] u = 0$$

Cette équation est du type de Laguerre. La condition polynomiale donne les valeurs permises pour  $\lambda (s = 0, 1, 2, \dots)$  :

$$\lambda = -2\sqrt{A} \left( 2s + 1 + \sqrt{\frac{1}{4} + B} \right)$$

Deuxième cas 
$$f(z) = Az^2 + Bz \quad (A > 0)$$

L'équation (e 1) s'écrit :

$$u'' - (Az^2 + Bz + \lambda) u = 0$$

Cette équation est du type de Weber-Hermite. La condition polynomiale donne les valeurs permises pour  $\lambda (s = 0, 1, 2, \dots)$  :

$$\lambda = -(2s + 1) \frac{A}{\sqrt{A}} + \frac{B^2}{4A} \quad \text{on retrouve les caractéristiques de l'oscillateur harmonique.}$$

Troisième cas 
$$f(z) = \frac{A}{|z|} + \frac{B}{z^2}$$

Ce problème généralise celui de l'atome H à une dimension traité par ZASLOW [13]. L'équation (e 1) s'écrit avec la variable  $x = |z|$  :

$$x^2 u'' - (\lambda x^2 + Ax + B) u = 0$$

Cette équation est du type de Laguerre. La condition polynomiale donne les valeurs permises pour  $\lambda (s = 0, 1, 2, \dots)$  :

$$\lambda = \frac{A^2}{(2s + 1 + \sqrt{1 + 4B})^2}$$

Quatrième cas 
$$f(z) = A \operatorname{th}^2(az + b) + B \operatorname{th}(az + b) \quad (a > 0)$$

Un cas particulier de ce problème est traité par MORSE et FESHBACH [14], [15]. L'équation (e 1) s'écrit avec la nouvelle variable :

$$2x = 1 - \operatorname{th}(az + b) :$$

$$x^2(1-x)^2 u'' + x(1-x)(1-2x) u' + \left( -\frac{A}{a^2} x^2 + \frac{2A+B}{2a^2} x - \frac{\lambda+A+B}{4a^2} \right) u = 0$$

Cette équation est du type de Jacobi. La condition polynomiale fournit les valeurs permises pour  $\lambda(s = 0, 1, 2, \dots)$  :

$$\lambda = -A + \frac{[-a(2s+1) + \sqrt{a^2 + 4A}]^4 + 4B^2}{4[-a(2s+1) + \sqrt{a^2 + 4A}]^2}$$

*Cinquième cas*

$$f(z) = A \operatorname{th}^2(az + b) + B \operatorname{coth}^2(az + b) \quad (a > 0)$$

L'équation (e 1) s'écrit avec la nouvelle variable  $x = \operatorname{th}^2(az + b)$  :

$$x^2(1-x)^2 u'' + x(1-x) \left( \frac{1}{2} - \frac{3}{2}x \right) u' - \frac{1}{4a^2} (Ax^2 + \lambda x + B) u = 0$$

Cette équation est du type de Jacobi. La condition polynomiale fournit les valeurs permises pour  $\lambda(s = 0, 1, 2, \dots)$  :

$$\lambda = -(A+B) + \left[ (2s+1)a + \sqrt{B + \frac{a^2}{4}} - \sqrt{A + \frac{a^2}{4}} \right]^2$$

*Remarque* : si l'on fait  $B = 0$  dans les cas 4 et 5 on trouve bien la même expression pour  $\lambda$ , à condition de placer le signe  $\pm$  devant le radical  $\sqrt{B + \frac{a^2}{4}}$  lorsque  $B \rightarrow 0$ .

*Sixième cas*

$$f(z) = Ae^{-2az} + Be^{-az}$$

Un cas particulier de ce problème ( $B = -2A$ ) a été traité par MORSE [16]. L'équation (e 1) s'écrit avec la nouvelle variable  $x = e^{-az}$  :

$$x^2 u'' + xu' - \frac{1}{a^2} (Ax^2 + Bx + \lambda) u = 0$$

Cette équation est du type de Laguerre. La condition polynomiale fournit les valeurs permises pour  $\lambda(s = 0, 1, 2, \dots)$  :

$$\lambda = \frac{a^2}{4} \left( 2s + 1 + \frac{B}{\sqrt{a^2 A}} \right)^2$$

*Autres cas* : on peut également proposer pour  $f(z)$  des expressions trigonomé-

triques (circulaires). Toutefois ce cas sera étudié en détail lors de l'étude de la solubilité de l'équation (e 2) au paragraphe suivant. Il suffit de transposer les résultats en remplaçant partout la variable angulaire  $\varphi$  par la variable linéaire  $z$ . Les expressions des niveaux d'énergie demeurent intactes.

### III.2-2. Cas de solubilité exacte de l'équation (e 2).

L'équation (e 2) s'écrit :

$$u'' - [\lambda + f(\varphi)] u = 0$$

La fonction  $u$  doit être périodique :  $u(\varphi + 2\pi) = u(\varphi)$ .

Il existe essentiellement deux cas de solubilité exacte :

*Premier cas*

$$f(\varphi) = \frac{A \cos^2(\nu\varphi + \tau) + B \cos(\nu\varphi + \tau) + C}{\sin^2(\nu\varphi + \tau)}$$

A, B et C sont des constantes à priori quelconques (nous verrons ci-dessous qu'elles sont toutefois sujettes à certaines conditions),  $\tau$  est une phase quelconque.

L'équation (e 2) s'écrit avec la nouvelle variable :

$$x = \cos^2(\nu\varphi + \tau)/2 = (1/2) [1 + \cos(\nu\varphi + \tau)] :$$

$$x^2(1-x)^2 u'' + x(1-x)(1/2-x)u' + \left( \frac{\lambda-A}{\nu^2} x^2 + \frac{2A-2\lambda-B}{2\nu^2} x + \frac{B-A-C}{4\nu^2} \right) u = 0$$

Cette équation est du type de Jacobi. Sa solution est donnée en toute généralité au paragraphe III.1-3. Pour épargner les écritures, nous ne détaillerons que la condition de quantification ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$2s + 1 + [1/4 + (A - B + C)/\nu^2]^{1/2} + [1/4 + (A + B + C)/\nu^2]^{1/2} - 2[(A - \lambda)/\nu^2]^{1/2} = 0$$

On en tire les valeurs permises pour le paramètre  $\lambda$  :

$$\lambda = A - (\nu^2/4) \{2s + 1 + [1/4 + (A - B + C)/\nu^2]^{1/2} + [1/4 + (A + B + C)/\nu^2]^{1/2}\}^2$$

Ainsi qu'il a été dit lors de la discussion générale de l'équation de Jacobi, ce spectre des valeurs propres de  $\lambda$  est incomplet dans certains cas particuliers (par exemple si  $\pm B = A + C$ ) : il y a éventuellement lieu de voir si il n'est pas possible de considérer le signe  $-$  devant les radicaux de la relation qui donne  $\lambda$  sans compromettre la finitude de la fonction  $u$ .

Certains cas particuliers ont déjà fait l'objet d'une étude antérieure de notre part [17]; tels sont les cas

$$\tau = 0, \quad \nu = 1; \quad \tau = 0, \quad \nu = 2; \quad \tau = \pi/2, \quad \nu = 1$$

*Deuxième cas*

$$f(\varphi) = \frac{A \cos(\nu\varphi + \tau) + B \sin(\nu\varphi + \tau) + C}{\sin^2 \frac{\nu\varphi + \tau}{2}}$$

A, B et C sont des paramètres constants; la phase  $\tau$  est également constante.  $\nu$  est entier.

L'équation (e 2) s'écrit avec la nouvelle variable complexe :

$$x = e^{i(\nu\varphi + \tau)} ;$$

$$x^2(1-x)^2u'' + x(1-x)^2u' + \left( \frac{\lambda - 2A + 2iB}{\nu^2} x^2 - \frac{2\lambda + 4C}{\nu^2} x + \frac{\lambda - 2A - 2iB}{\nu^2} \right) u = 0$$

Cette équation est du type de Jacobi. Les valeurs permises pour  $\lambda$  se déduisent de la condition polynomiale ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$2s + 1 + [4(2A + 2iB - \lambda)/\nu^2]^{1/2} + [1 + 16(A + C)/\nu^2]^{1/2} - [4(2A - 2iB - \lambda)/\nu^2]^{1/2} = 0$$

On note que bien que les termes de cette égalité sont réels et complexes, l'expression totale est réelle. On trouve les valeurs permises pour  $\lambda$  :

$$\lambda = 2A - \frac{(\nu^4/64) \{2s + 1 + [1 + 16(A + C)/\nu^2]^{1/2}\}^4 - 4B^2}{(\nu^2/4) \{2s + 1 + [1 + 16(A + C)/\nu^2]^{1/2}\}^2}$$

Quelques cas particuliers ont été étudiés par ailleurs [17]; il s'agit des cas  $\nu = 2, \tau = 0$ ;  $\nu = 2, \tau = \pi$ ;  $\nu = 1, \tau = 0$ ;  $\nu = 1, \tau = \pi$ .

### III.2-3. Cas de solubilité exacte de l'équation (e 3).

L'équation (e 3) s'écrit :

$$r^2u'' + ru' + [\lambda + \mu r^2 - r^2f(r)] u = 0$$

Dans cette équation  $\mu$  est le paramètre quantifiable tandis que  $\lambda$  est une constante donnée.

Les cas de solubilité exacte de cette équation sont connus. Ils sont au nombre de deux :

*Premier cas*

$$f(r) = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^2} \quad (A \neq 0)$$

L'équation (e 3) devient

$$r^2u'' + ru' + [\mu r^2 + Ar + (\lambda - B)] u = 0$$

Cette équation est du type de Laguerre. La condition polynomiale est ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ):

$$-2A + \sqrt{-4\mu} [2s + 1 + \sqrt{-4(-B + \lambda)}] = 0 \quad \text{soit encore :}$$

$$\mu = \frac{-A^2}{[2s + 1 + (4B - 4\lambda)^{1/2}]^2}$$

*Deuxième cas*

$$f(r) = \frac{A}{r^2} + Br^2 \quad (B \neq 0)$$

L'équation (e 3) devient avec la nouvelle variable  $x = r^2$  :

$$4x^2u'' + 4xu' + [-Bx^2 + \mu x + (\lambda - A)]u = 0$$

Elle est également du type de Laguerre. La condition polynomiale s'écrit ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\mu = 2\sqrt{B} [2s + 1 + (A - \lambda)^{1/2}]$$

Il ne semble pas qu'il existe d'autre solution au problème posé. Lorsque la constante  $\lambda$  possède des valeurs très particulières, il peut se faire que l'équation (e 3) soit soluble exactement mais c'est là l'effet du hasard.

Tel est le cas des potentiels :

$$f(r) = ae^{-br} \quad \text{ou} \quad a \operatorname{th}(br) \quad \text{qui exigent} \quad \lambda = 0 \text{ [18].}$$

#### III.2.4. Cas de solubilité exacte de l'équation (e 4).

L'équation (e 4) s'écrit :

$$u'' + \cotg \theta u' - \left[ \lambda + f(\theta) - \frac{\mu}{\sin^2 \theta} \right] u = 0$$

Cette équation porte sur une variable angulaire comme (e 2). Elle est toutefois plus compliquée à cause de l'adjonction de deux termes supplémentaires : le deuxième et le dernier. Il est donc inutile de chercher ailleurs que dans les deux familles de fonctions  $f$  présentées au paragraphe III.2-2. Reprenons les deux cas discutés à cette occasion et voyons si la présence de deux termes supplémentaires restreint le nombre des cas de solubilité exacte.

*Premier cas* : on utilise le changement de variable :

$$x = \cos^2 \frac{\nu\theta + \tau}{2}$$

Les facteurs  $\sin^2 \theta$  et  $\cotg \theta$  caractéristiques de (e 4) ne permettent à l'équation de revêtir la forme de Jacobi qu'aux conditions suivantes :  $\nu = 1$  ou  $2$ ,  $\tau = 0$ .

On obtient ainsi deux solutions au problème [17] :

$$\text{a) } f(\theta) = \frac{A \cos^2 \theta + B \cos \theta + C}{\sin^2 \theta}$$

On pose  $x = \cos^2 (\theta/2)$  dans (e 4), et on trouve une équation du type de Jacobi. La condition polynomiale livre les valeurs permises  $\lambda$  ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\lambda = A + (1/4) - [s + (1/2) + (1/2)(A - B + C - \mu)^{1/2} + (1/2)(A + B + C - \mu)^{1/2}]^2$$

$$\text{b) } f(\theta) = \frac{A \cos^4 \theta + B \cos^2 \theta + C}{\sin^2 \theta \cos^2 \theta}$$

On pose  $x = \cos^2 \theta$  dans (e 4); on trouve à nouveau une équation du type de Jacobi. La condition polynomiale livre les valeurs permises pour  $\lambda$  ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\lambda = A + (1/4) - [2s + 1 + (1/2)(1 + 4C)^{1/2} + (A + B + C - \mu)^{1/2}]^2$$

Deuxième cas : on utilise le changement de variable :

$$x = e^{i(\nu\theta + \tau)}$$

Utilisant la même procédure on constate qu'il n'y a qu'une seule solution au problème; elle correspond à  $\nu = 2, \tau = 0$ . Toute autre cas mène à une équation plus complexe que celle de Jacobi. On trouve alors que ce cas correspond à :

$$f(\theta) = A \cotg^2 \theta + B \cotg \theta$$

On pose  $x = e^{2i\theta}$  dans (e 4); on trouve encore une équation du type de Jacobi. Les valeurs permises pour  $\lambda$  sont données par ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\lambda = (1/4) + A - \frac{[2s + 1 + 2(A - \mu)^{1/2}]^4 - 4B^2}{4[2s + 1 + 2(A - \mu)^{1/2}]^2}$$

### III.2-5. Cas de solubilité de l'équation (e 5).

L'équation (e 5) s'écrit :

$$u'' + [\lambda \xi^2 + \mu - f(\xi)] u = 0$$

Dans cette équation  $\lambda$  est le paramètre quantifiable.  $\mu$  est une constante à déterminer. Cette équation est soluble exactement dans les deux cas suivants :

Premier cas

$$f(\xi) = A\xi^2 + B\xi + C$$

L'équation (e 5) s'écrit dans ce cas :

$$u'' + [(\lambda - A)\xi^2 - B\xi + (\mu - C)] u = 0$$

Elle est du type d'Hermite. La condition polynomiale permet d'exprimer  $\mu$  en fonction de  $\lambda$ . En pratique la résolution de l'équation de Schrödinger dans le système de coordonnées du cylindre parabolique passe par la résolution d'une deuxième équation du même type (e 5) en sorte que l'on trouve une deuxième relation entre  $\lambda$  et  $\mu$ . La résolution simultanée du système des deux équations permet de quantifier  $\lambda$  et  $\mu$ . Vu que ce sont surtout les valeurs permises pour  $\lambda$  qui nous intéressent, il est indiqué lors de la résolution des équations séparées du type (e 5) d'expliciter  $\mu$  en fonction de  $\lambda$ , afin que l'élimination de  $\mu$  se fasse plus facilement. On trouve ici ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\mu = C + \frac{4(2s + 1)(A - \lambda)^{3/2} - B^2}{4(A - \lambda)}$$

Deuxième cas

$$f(\xi) = A\xi^2 + B + \frac{C}{\xi^2}$$

L'équation (e 5) s'écrit dans ce cas avec la nouvelle variable  $x = \xi^2$  :

$$4x^2u'' + 2xu' + [(\lambda - A)x^2 + (\mu - B)x - C]u = 0$$

Elle est du type de Laguerre. La condition polynomiale livre  $\mu$  en fonction de  $\lambda$  ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\mu = B + 2\sqrt{A - \lambda}(2s + 1 + \sqrt{C + 1/4})$$

III.2.6. *Cas de solubilité exacte de l'équation (e 6).*

L'équation (e 6) s'écrit :

$$\gamma u'' + u' + \left[ \frac{\varepsilon}{4} \gamma + \frac{\lambda}{4\gamma} + \mu - (1/4)f(\gamma) \right] u = 0$$

Dans cette équation  $\varepsilon$  et  $\mu$  sont quantifiables. Toutefois c'est  $\varepsilon$  qui nous intéresse principalement.  $\lambda$  est un paramètre constant. Lors de la résolution de l'équation de Schrödinger en coordonnées paraboliques, on voit apparaître deux équations du type (e 6) dont la résolution simultanée livre deux équations qui servent à la quantification de  $\varepsilon$  et  $\mu$ . Vu que  $\varepsilon$  nous intéresse en priorité, nous exprimerons comme au paragraphe précédent  $\mu$  en fonction de  $\varepsilon$ . De cette manière l'élimination de  $\mu$  sera plus facile. Il n'existe apparemment qu'un seul cas de solubilité exacte :

$$f(\gamma) = A\gamma + B + \frac{C}{\gamma}$$

L'équation (e 6) s'écrit :

$$4\gamma^2u'' + 4\gamma u' + [(\varepsilon - A)\gamma^2 + (4\mu - B)\gamma + (\lambda - C)]u = 0$$

La condition polynomiale donne ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\mu = \frac{B}{4} + \frac{1}{2}\sqrt{A - \varepsilon}[2s + 1 + \sqrt{C - \lambda}]$$

III.2.7. *Applications.*

Il n'est évidemment pas question de dresser la liste de toutes les combinaisons de potentiels menant à la solubilité exacte de l'équation de Schrödinger : elles sont beaucoup trop nombreuses. Nous nous bornerons à deux exemples qui illustrent la procédure à suivre.

Exemple 1 : déterminer les niveaux d'énergie d'un électron dans le potentiel :

$$V = \frac{\hbar^2}{2M} \left\{ -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{A' \cos^2 \theta + B' \cos \theta}{\sin^2 \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{A'' \cos 2\varphi + B'' \sin 2\varphi}{\sin^2 \varphi} \right\}$$

où  $r$ ,  $\theta$  et  $\varphi$  sont les coordonnées sphériques de l'électron.

L'équation radiale s'écrit :

$$r^2u'' + ru' + \left[ \left( \lambda_3 + \frac{1}{2} - B \right) + Ar + \varepsilon r^2 \right] u = 0$$

C'est l'équation (e 3) où on pose :

$$\lambda = \lambda_3 + 1/2, \quad \mu = \varepsilon$$

La condition de quantification est ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\varepsilon = \frac{-A^2}{[2n + 1 + (4B - 4\lambda_3 + 1)^{1/2}]^2}$$

L'équation en  $\theta$  est du type (e 4) où on pose :

$$\lambda = \lambda_3, \quad \mu = \lambda_2, \quad A = A', \quad B = B', \quad C = 0.$$

La condition de quantification est ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\lambda_3 = A' + \frac{1}{4} - \left[ l + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{A' - B' - \lambda_2} + \frac{1}{2} \sqrt{A' + B' - \lambda_2} \right]^2$$

L'équation en  $\varphi$  est du type (e 2) où on pose :

$$\lambda = \lambda_2, \quad \nu = 2, \quad \tau = 0, \quad A = A'', \quad B = B'', \quad C = 0.$$

La condition de quantification est ( $m = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\lambda_2 = 2A'' - \frac{(2m + 1 + \sqrt{1 + 4A''})^4 - 16B''^2}{4(2m + 1 + \sqrt{1 + 4A''})^2}$$

Rassemblant ces trois relations de quantification, on en déduit les valeurs permises pour les niveaux d'énergie, exprimées à partir des nombres quantiques  $n, l$  et  $m$  :

$$\varepsilon = -A^2 \left\{ 2n + 1 + \left[ 4B - 4A' + \left( 2l + 1 + \sqrt{A' - B' - 2A''} + \frac{(2m + 1 + \sqrt{1 + 4A''})^4 - 16B''^2}{4(2m + 1 + \sqrt{1 + 4A''})^2} + \sqrt{A' + B' - 2A''} + \frac{(2m + 1 + \sqrt{1 + 4A''})^4 - 16B''^2}{4(2m + 1 + \sqrt{1 + 4A''})^2} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^2$$

L'étude du mouvement quantique dans des potentiels non centraux pourrait se révéler utile pour l'élaboration de certains nouveaux modèles nucléaires. Dans ce cas il est clair que l'écriture des niveaux d'énergie discrets ne suffit pas. Il convient en effet alors de s'intéresser à l'écriture de la fonction d'onde tant pour le spectre continu que pour le spectre discret. Récemment, s'inspirant de nos travaux [17], trois chercheurs soviétiques ont étudié de plus près ce problème de l'écriture des fonctions d'onde [29].

Exemple 2 : déterminer les niveaux d'énergie d'un électron dans le potentiel :

$$V = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{A(x^2 + y^2) + C}{2r(r - z)} \quad \text{où} \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

L'usage des coordonnées paraboliques permet d'écrire  $V$  sous la forme :

$$V = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{A\xi\eta + C}{\eta(\xi + \eta)}$$

Ce potentiel est séparable : on trouve une équation du type (e 2) et deux équations du type (e 6).

La partie angulaire de la fonction d'onde revêt la forme  $e^{\sqrt{-1}m\varphi}$  ( $m$  entier). Les conditions de quantification des équations séparées en  $\xi$  et en  $\eta$  donnent :

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \frac{1}{2}\sqrt{A-\varepsilon}(2k+1+|m|) \\ -\lambda_1 &= \frac{1}{2}\sqrt{-\varepsilon}(2l+1+\sqrt{C+m^2})\end{aligned}$$

On en déduit les niveaux d'énergie ( $k, l = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$\varepsilon = A \frac{(2k+1+|m|)^2}{(2k+1+|m|)^2 - (2l+1+\sqrt{C+m^2})^2}$$

### III.3. — ÉTUDE DES CAS DE SOLUBILITÉ EXACTE (CAS DES POTENTIELS MAGNÉTIQUES)

Nous avons étudié au chapitre II dans quelles conditions il est possible de séparer les variables dans l'équation de Schrödinger lorsque l'électron subit un champ d'induction magnétique  $\vec{B}$ . Il reste à étudier dans quels cas les équations séparées sont solubles exactement en termes de polynômes d'Hermite, de Laguerre ou de Jacobi. Nous passons successivement en revue les trois systèmes de coordonnées pour lesquels les variables peuvent être séparées : cartésien, cylindrique et sphérique.

#### III.3-1. Champs magnétiques solubles exactement en coordonnées cartésiennes.

Nous avons vu au paragraphe II.3-1 que les champs séparables en coordonnées cartésiennes revêtent la forme générale :

$$\vec{B} = (0, -g'(x), f'(x))$$

Ils dérivent du potentiel :  $\vec{A} = (0, f(x), g(x))$ .

La fonction d'onde s'écrit :

$$\begin{aligned}\psi &= e^{\frac{\sqrt{-1}}{\hbar^2}(p_y y + p_z z)} u(x) \quad \text{avec} \\ u'' + \left\{ \frac{2M E - p_y^2 - p_z^2}{\hbar^2} + \frac{2\varepsilon}{\hbar^2} [p_y f(x) + p_z g(x)] - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} [f^2(x) + g^2(x)] \right\} u &= 0\end{aligned}$$

Cette équation est du type (e 1). Toutefois il faut prendre garde que  $f(x)$  et  $f^2(x)$  sont simultanément présents, de telle sorte que les cas de solubilité exacte de cette équation seront moins nombreux que ceux de (e<sub>1</sub>). On trouve immédiatement les cinq possibilités de solubilité exacte ; il s'agit des mouvements quantiques dans les inductions magnétiques suivantes ( $A$  et  $A'$  sont des constantes arbitraires) :

*Premier cas* :  $\vec{B} = (0, -A', A)$  (Champ constant ; ce problème est classique. Les autres cas sont nouveaux).

On a :  $f(x) = Ax$  et  $g(x) = A'x$ .

L'équation en  $u$  est du type d'Hermite; on trouve les niveaux d'énergie ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$E = \frac{(p_y A' - p_z A)^2}{2M(A^2 + A'^2)} - (2s + 1) \frac{\varepsilon \hbar}{2M} \sqrt{A^2 + A'^2}$$

Lorsque  $A' = 0$ , on retrouve la formule classique du mouvement quantique dans un champ magnétique constant dirigé selon l'axe des  $z$ .

Deuxième cas :  $\vec{B} = \left(0, \frac{A'}{x^2}, -\frac{A}{x^2}\right)$ .

On a :  $f(x) = \frac{A}{x}$  et  $g(x) = \frac{A'}{x}$ .

L'équation en  $u$  est du type de Laguerre; on trouve les niveaux d'énergie ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$E = \frac{p_y^2 + p_z^2}{2M} - \frac{2\varepsilon^2}{M\hbar^2} \frac{(Ap_y + A'p_z)^2}{\left[2s + 1 + \sqrt{1 + \frac{4\varepsilon^2}{\hbar^2}(A^2 + A'^2)}\right]^2}$$

Troisième cas :  $\vec{B} = \left(0, -\frac{A'}{\operatorname{ch}^2(ax + b)}, \frac{A}{\operatorname{ch}^2(ax + b)}\right)$ .

On a :  $f(x) = \frac{A}{a} \operatorname{th}(ax + b)$  et  $g(x) = \frac{A'}{a} \operatorname{th}(ax + b)$ .

L'équation en  $u$  est du type de Jacobi; on trouve les niveaux d'énergie ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$E = \frac{p_y^2 + p_z^2}{2M} + \frac{\varepsilon^2}{2Ma^2} (A^2 + A'^2) - \frac{\hbar^2 \left[ a(2s + 1) - \sqrt{a^2 + \frac{4\varepsilon^2}{a^2\hbar^2}(A^2 + A'^2)} \right]^4 + \frac{16\varepsilon^2}{a^2\hbar^2} (p_y A + p_z A')^2}{8M \left[ a(2s + 1) - \sqrt{a^2 + \frac{4\varepsilon^2}{a^2\hbar^2}(A^2 + A'^2)} \right]^2}$$

Quatrième cas :  $\vec{B} = (0, A'e^{-ax}, -Ae^{-ax})$ .

On a :  $f(x) = \frac{A}{a} e^{-ax}$  et  $g(x) = \frac{A'}{a} e^{-ax}$ .

L'équation en  $u$  est du type de Laguerre; on trouve les niveaux d'énergie ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$E = \frac{p_y^2 + p_z^2}{2M} - \frac{1}{2M} \left[ (2s + 1) \frac{a\hbar}{2} + \frac{Ap_y + A'p_z}{\sqrt{A^2 + A'^2}} \right]^2$$

Cinquième cas :  $\vec{B} = \left(0, -\frac{A'}{\cos^2(ax + b)}, \frac{A}{\cos^2(ax + b)}\right)$ .

On a :  $f(x) = \frac{A}{a} \operatorname{tg}(ax + b)$  et  $g(x) = \frac{A'}{a} \operatorname{tg}(ax + b)$ .

L'équation en  $u$  se ramène à la forme de Jacobi si l'on prend la nouvelle variable  $z = -e^{2i(ax+b)}$ ; on trouve les niveaux d'énergie ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$E = \frac{p_y^2 + p_z^2}{2M} - \frac{\varepsilon^2}{2a^2M} (A^2 + A'^2) + \frac{a^2\hbar^2 \left[ 2s + 1 + \sqrt{1 + \frac{4\varepsilon^2}{a^4\hbar^2} (A^2 + A'^2)} \right]^4 - \frac{16\varepsilon^2}{a^4\hbar^2} (Ap_y + A'p_z)^2}{8M \left[ 2s + 1 + \sqrt{1 + \frac{4\varepsilon^2}{a^4\hbar^2} (A^2 + A'^2)} \right]^2}$$

### III.3-2. Champs magnétiques solubles exactement en coordonnées cylindriques.

Nous avons vu au paragraphe II.3-2 que les champs séparables en coordonnées cylindriques revêtent la forme générale :

$$\vec{B} = \left( \frac{y}{r} h'(r), -\frac{x}{r} h'(r), g'(r) + \frac{1}{r} g(r) \right)$$

La fonction d'onde s'écrit :

$$\psi = e^{\frac{\sqrt{-1}}{\hbar} p_{zz}} e^{\sqrt{-1} m \varphi} u(r) \quad \text{avec :}$$

$$r^2 u'' + r u' + \left\{ \frac{2M E - p_z^2}{\hbar^2} r^2 - m^2 + 2 \frac{\varepsilon m}{\hbar} r g(r) + \frac{2\varepsilon p_z}{\hbar^2} r^2 h(r) - \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} r^2 [g^2(r) + h^2(r)] \right\} u = 0$$

Cette équation est du type (e 3) dont les cas de solubilité exacte ont été étudiés au paragraphe III.2-3.

Il existe deux champs exactement solubles :

Première solution exacte :  $g = \frac{\alpha r}{2}$  et  $h = 0$  d'où  $\vec{B} = (0, 0, \alpha)$ .

Le problème du champ magnétique constant est classique [19] et il a d'ailleurs été résolu en coordonnées cartésiennes au paragraphe précédent.

On retrouve évidemment les mêmes niveaux d'énergie.

Deuxième solution exacte :  $g(r) = \alpha$  et  $h(r) = \frac{\gamma}{r}$ .

d'où  $\vec{B} = \frac{1}{r} \left( -\frac{\gamma y}{r^2}, \frac{\gamma x}{r^2}, \alpha \right)$  ( $\alpha$  et  $\gamma$  sont des constantes arbitraires).

Nous avons déjà présenté antérieurement cet exemple assez remarquable de solubilité exacte [20], [21]. On trouve les niveaux d'énergie ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) :

$$E = \frac{p_z^2 + \varepsilon^2 \alpha^2}{2M} - \frac{\varepsilon^2}{2M} \frac{(x m \hbar + \gamma p_z)^2}{\left[ \left( s + \frac{1}{2} \right) \hbar + \sqrt{m^2 \hbar^2 + \varepsilon^2 \gamma^2} \right]^2}$$

### III.3-3. Champs magnétiques solubles exactement en coordonnées sphériques.

Nous avons vu au paragraphe II.3-3 que les champs séparables en coordonnées sphériques revêtent la forme radiale :

$$\vec{B} = \frac{g(\theta) \cotg \theta + g'(\theta)}{r^3} \vec{r}$$

La fonction d'onde s'écrit :

$$\psi = u(r) v(\theta) e^{\sqrt{-1}m\varphi}$$

La fonction radiale  $u(r)$  obéit à l'équation du mouvement libre en coordonnées sphériques; dès lors l'énergie n'est pas quantifiée. Vu que nous avons convenu de ne nous intéresser qu'aux champs qui mènent à un spectre énergétique au moins partiellement discret, nous ne poursuivons pas davantage cette étude.

Le lecteur intéressé par le comportement de l'électron dans ces champs radiaux se reportera à une autre étude que nous avons entreprise antérieurement [22]. On y montre en particulier que l'équation angulaire en  $\theta$  qui détermine  $v$  est exactement soluble dans un cas seulement :

$$g(\theta) = A \cotg \theta \quad \text{d'où} \quad \vec{B} = -A \frac{\vec{r}}{r^3}$$

qui est le champ d'un pôle magnétique isolé [23].

Notons cependant que l'énergie est quantifiée si à ce champ magnétique on superpose un champ électrique coulombien, ou le champ d'un oscillateur harmonique [22].

## IV.1. — SOLUBILITÉ EXACTE SOUS CONDITIONS

Le chapitre III a traité des cas de solubilité exacte autorisés par la condition polynomiale lorsque les équations récurrentes du problème sont à deux termes. Lorsque les récurrences sont à trois termes, il est encore possible de trouver des potentiels pour lesquels la condition polynomiale autorise l'écriture du spectre d'énergie sous forme partiellement ou totalement discrète et des fonctions propres en termes de fonctions transcendantes connues. Toutefois on verra qu'il faut imposer des restrictions sur les valeurs que peuvent prendre les paramètres intervenant dans la définition du potentiel. Ces potentiels sont dits « solubles exactement mais sous conditions ».

L'étude des cas de solubilité exacte sous conditions n'est possible que moyennant un certain élargissement de nos connaissances dans le domaine de la résolution des équations différentielles du second ordre. Il se fait qu'il existe des équations de ce type qui admettent des solutions s'exprimant à partir d'un nombre fini de fonctions transcendantes connues, généralement sous forme de combinaisons linéaires de ces fonctions. Nous avons étudié antérieurement les plus simples de ces équations [24]. Comme nous avons en vue de n'utiliser que des solutions polynomiales, nous nous bornerons à présenter les résultats essentiels de la généralisation des équations d'Hermite, de Laguerre et de Jacobi telle qu'elle a été exposés par ailleurs [24], [25]. Nous éviterons toutefois de nous attarder aux aspects de cette théorie qui ne sont pas directement utilisables dans le cours ultérieur de l'exposé.

IV.2. — GÉNÉRALISATION DES ÉQUATIONS D'HERMITE,  
DE LAGUERRE ET DE JACOBI

Considérons les trois équations :

$$Df'' + (az^2 + bz + c)f' + (d + ez)f = 0 \quad (\text{E1, E2, E3})$$

où le terme D remplace selon le cas  $z$ ,  $z(z-1)$  ou  $z(1-z)(z-z)$ .

Ces trois équations généralisent respectivement les équations d'Hermite, de Laguerre et de Jacobi par l'adjonction d'une singularité supplémentaire. Il est facile de voir que pour que ces équations possèdent des solutions polynomiales de degré  $n$ , il faut satisfaire la condition nécessaire :

$$\begin{aligned} e &= -an && \text{pour les deux premières} \\ e &= -n(n+a-1) && \text{pour la troisième.} \end{aligned}$$

Toutefois cette condition est loin d'être suffisante. Nous avons montré par ailleurs [24], [25] que l'on obtient des conditions suffisantes (mais non nécessaires) en imposant les deux conditions suivantes ( $j, j'$  et  $j''$ ) sont des entiers positifs ou nuls :

- a) — pour la première équation :  $c = -j$   
 — pour la deuxième équation :  $c = j$  ou  $a + b + c = -j'$  (la deuxième relation découle de la première si on remplace  $z$  par  $1-z$  dans l'équation différentielle).  
 — pour la troisième équation :  $c = -jz$  ou  $a + b + c = -j'(1-z)$  ou  $ax^2 + bx + c = -j''z(z-1)$  (la deuxième relation, respectivement la troisième, découle de la première si on remplace  $z$  par  $1-z$ , respectivement par  $z-zz$ , dans l'équation différentielle).

$$b) \quad \Delta = \begin{vmatrix} S_0 & T_0 & & & & \\ R_1 & S_1 & T_1 & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & R_{n-1} & S_{n-1} & T_{n-1} \\ & & & & R_n & S_n \end{vmatrix} = 0$$

Les éléments non notés sont nuls.

Les termes  $R_K, S_K$  et  $T_K$  qui interviennent dans ce déterminant sont fonctions des paramètres  $a, b, c, d, e, z$  de l'équation différentielle. Leurs valeurs sont détaillées pour chacune des trois équations dans la référence [25]. Qu'il suffise ici de noter que les conditions reprises au a) ci-dessus garantissent automatiquement l'annulation de  $T_j$  ( $j$  étant éventuellement remplacé par  $j'$  ou  $j''$  s'il y a lieu), de telle sorte que le déterminant  $\Delta$  d'ordre  $n+1$  peut s'écrire comme produit de deux déterminants d'ordre  $j+1$  et  $n-j$  respectivement; par conséquent, la condition déterminante peut donc être satisfaite par deux voies différentes :

*Première possibilité* : imposer la condition :

$$\begin{vmatrix} S_0 & T_0 & & & & \\ R_1 & S_1 & T_1 & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & R_{j-1} & S_{j-1} & T_{j-1} \\ & & & & R_j & S_j \end{vmatrix} = 0$$

L'ordre du déterminant ne dépend plus de  $n$ .





$$S_K = (l - K) \sqrt{\frac{2M B^2}{A \hbar^2} + \frac{2M D}{\hbar^2}}$$

$$T_K = (K + 1)(K - 2l)$$

Chaque valeur de  $n$  doit être traitée séparément. Le cas le plus simple correspond à  $n = 0$ ; on trouve

$$S_{2l+1} = 0 \quad \text{soit :}$$

$$D = (l + 1) \frac{\hbar B}{\sqrt{2M A}} \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

Traitant successivement les cas plus complexes  $n = 1, 2, 3, \dots$  on peut dresser une liste des valeurs permises pour  $D$ . Inversement,  $D$  étant donné et faisant évidemment partie de la liste des valeurs autorisées, on constate que  $l$  ne peut prendre qu'une seule valeur ce qui limite donc la solution exacte à un état de moment cinétique particulier. En fait une situation semblable a déjà été évoquée lors de l'étude des potentiels centraux  $V_0 \exp(-ar)$  ou  $V_0 \operatorname{th} ar$  qui ne sont solubles exactement que si  $l = 0$  (cfr. § III-2,3).

#### IV.4. — UN EXEMPLE DE CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE SOLUBLE EXACTEMENT SOUS CONDITIONS [22]

Nous avons vu au § III-3.3 que les champs magnétiques radiaux seuls, ne donnent jamais lieu à une quantification de l'énergie. Toutefois si on y superpose un champ électrique convenable il peut se faire que le spectre devienne discret.

Nous allons pour terminer ce chapitre étudier le mouvement quantique de l'électron dans le champ électromagnétique résultant de la superposition d'un potentiel électrique coulombien et d'un champ d'induction magnétique radial :

$$\vec{B} = \lambda \cotg \theta \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (\lambda = \text{constante}).$$

Les variables se séparent dans l'équation de Schrödinger conformément à ce qui a été dit au § II.3-3. La partie en  $\varphi$  de la fonction d'onde s'écrit  $\exp(\sqrt{-1}m\varphi)$  avec  $m$  entier. Dans l'équation en  $\theta$ , il convient de poser  $g(\theta) = \lambda$  afin que  $\vec{B}$  ait l'expression choisie (cfr. § II.3-3).

L'équation en  $\theta$  devient :

$$v'' + \cotg \theta v' - \left( \frac{m}{\sin \theta} - \frac{\varepsilon \lambda}{\hbar} \right)^2 v - av = 0$$

où  $a$  est le paramètre quantifiable introduit par la procédure de séparation des variables. Posons  $y = \sin \theta$  en vue d'algrébriser cette équation. On trouve :

$$(1 - y^2) v'' + \frac{1 - 2y^2}{y} v' - \left[ \frac{m^2}{y^2} + a + \left( \frac{\varepsilon \lambda}{\hbar} \right)^2 - 2 \frac{\varepsilon m \lambda}{\hbar} \frac{1}{y} \right] v = 0$$

On se ramène à la forme (E 3) en posant :

$$v = y^{-m} w \quad \text{d'où}$$

$$y(1 - y)(-1 - y) w'' + [(2 - 2m)y^2 + (2m - 1)] w' + \left\{ -\frac{2m\varepsilon\lambda}{\hbar} + \left[ a + \left( \frac{\varepsilon\lambda}{\hbar} \right)^2 + m^2 - m \right] y \right\} w = 0$$

qui est bien la forme canonique recherchée. La solution peut alors s'écrire sous la forme :

$$w = y^{2m} \text{ polynôme de degré } \nu.$$

La condition polynomiale nécessaire livre les valeurs permises pour  $a$  (si  $\lambda = 0$ , on retrouve  $a = -l(l+1)$ ) :

$$a = -\left(\frac{\varepsilon\lambda}{\hbar}\right)^2 - (m + \nu)(m + \nu + 1) \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots)$$

tandis que la condition déterminante livre les valeurs que  $\lambda$  peut prendre pour que la solution que nous venons d'écrire soit applicable. Cette valeur  $\lambda$  s'exprime toujours par un nombre rationnel ou irrationnel pourvu qu'il soit exprimé en l'unité universelle de pôle magnétique  $\hbar/\varepsilon$ .

Par ailleurs l'équation radiale n'est pas affectée par la présence éventuelle d'un champ magnétique radial : elle est donc identique à l'équation radiale de l'atome d'hydrogène dont les niveaux d'énergie sont bien connus.

Signalons enfin que tout comme au paragraphe précédent  $\lambda$  étant fixé parmi les valeurs permises, il en résulte que  $m$  nombre quantique magnétique ne peut pas prendre n'importe quelle valeur.

Le lecteur intéressé par ces problèmes assez spéciaux se reportera à notre article sur les champs magnétiques radiaux [22].

## V. — CONCLUSIONS

Après avoir défini au chapitre I les divers modes de solubilité de l'équation de Schrödinger, nous nous sommes principalement concentré sur les cas précis de solubilité exacte avec ou sous conditions.

La première étape à franchir se rapporte à la séparabilité des variables. Elle est évoquée au chapitre II. Pour ce qui concerne les champs électriques, les potentiels séparables étaient connus depuis longtemps [1], [5]. Par contre, le même travail restait apparemment à faire pour les potentiels magnétiques. Nous avons comblé cette lacune.

Pour suivre, nous avons étudié au chapitre III quels potentiels séparables (électriques ou magnétiques) étaient solubles en termes de polynômes orthogonaux classiques. Au terme de ce travail nous pensons pouvoir dire que l'inventaire en est complet.

Le chapitre IV s'intéresse aux cas de solubilité exacte qui exigent la prise en considération de familles polynomiales non usuelles. Nous avons montré que dans ce cas précis la solubilité n'était exacte que sous conditions : il faut imposer aux paramètres qui définissent le potentiel de ne prendre que des valeurs bien choisies.

Nous avons également évoqué les cas plus complexes où les équations résultant de la séparation des variables peuvent être algébrisées par une substitution convenable mais ne se ramenant pas à des formes canoniques simples. Les techniques de détermination des valeurs propres et des fonctions propres sont alors beaucoup plus complexes. Toutefois nous n'avons qu'effleuré ce vaste problème qui requerrait à lui seul une étude complète.

Nous avons montré par exemple dans quelle mesure l'emploi des fractions continues était susceptible de rendre de grands services dans ce domaine en proposant

de nouvelles méthodes d'approximation qui supplantent avantageusement dans certains cas les techniques habituelles de perturbation.

Nous n'avons rien dit des potentiels séparables qui mènent à une équation de Schrödinger non « algébrisable » ni des potentiels non séparables car dans ces cas, le traitement analytique paraît impossible.

Par ailleurs il est intéressant de signaler les analogies très frappantes qui existent entre la solubilité de l'équation de Schrödinger et celle de l'équation de Newton pour les mêmes potentiels électriques ou magnétiques. Nous avons déjà signalé des analogies de ce genre dans d'autres publications [17], [22]. Pointons les analogies suivantes, les plus suggestives : la séparabilité de l'équation quantique s'effectue avec succès chaque fois que l'équation classique révèle l'existence d'intégrales premières du mouvement qui permettent, faut-il le rappeler, de séparer les trois quadratures classiques.

La structure des potentiels séparables est donc analogue dans les deux approches. L'analogie va cependant plus loin : on pourrait montrer que les potentiels qui en théorie quantique mènent à des fonctions d'onde s'exprimant en termes de polynômes orthogonaux classiques, mènent en théorie de Newton à des quadratures élémentaires (en termes de fonctions circulaires par exemple). De plus lorsque pour certaines valeurs des paramètres intervenant dans la définition du potentiel il y a quantification de l'énergie, on constate que la trajectoire classique est stable, c'est-à-dire qu'elle ne chute pas sur un centre et qu'elle ne spirale pas vers l'infini. Un exemple typique est fourni par le potentiel [17] :

$$V = -\frac{H}{r} + \frac{A \cos^2 \theta + B \cos \theta + C}{r^2 \sin^2 \theta}$$

La comparaison entre les deux théories est également suggestive lorsque l'électron subit un champ magnétique. Il faut noter que dans ce cas l'étude comparative peut être étendue au cas relativiste (équation classique d'Einstein et équation quantique de Dirac). Il est connu que lorsqu'un champ magnétique est seul présent la résolution de l'équation d'Einstein est identique à celle de Newton. Cela est dû au fait que le module de la vitesse est constant et qu'il suffit de remplacer dans l'équation de Newton la masse au repos classique  $M_0$  par la masse relativiste  $M_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$  qui est constante.

La situation est analogue en théorie quantique : ni l'introduction des corrections relativistes ni même l'adjonction du spin (équation de Dirac) ne rendent le problème insoluble. Nous avons montré par ailleurs [11] que les potentiels magnétiques séparables en théorie de Dirac revêtaient la même structure qu'en théorie de Schrödinger.

Cette conclusion d'un niveau de solubilité égal entre les théories relativistes et non relativistes ne vaut que lorsque le potentiel est magnétique. Cela n'est plus vrai du tout en présence d'un champ électrique : il est connu en effet que dans ce cas l'équation quantique relativiste n'est qu'exceptionnellement soluble ; en fait à part les cas triviaux (champ électrique nul ou constant) et le cas coulombien, on ne connaît guère que deux cas où les équations relativistes sont intégrables exactement [28] : ceux où le champ dérive des potentiels électriques  $V = V_0 \operatorname{th} ax$  et  $V_0 \exp(-ax)$ . On note donc que c'est un fait heureux que le cas le plus important à savoir le potentiel coulombien soit soluble exactement. Pour conclure, on pourrait s'interroger sur l'intérêt qu'il y a à rechercher les formes les plus générales des

potentiels solubles exactement par voie analytique. Primo, c'est la moindre des choses que de connaître les limites de la solubilité d'une équation aussi importante que celle de Schrödinger. C'est une question de curiosité scientifique qui a le droit d'être satisfaite.

Secundo rien n'empêcherait d'accréditer une philosophie selon laquelle, si l'équation de Schrödinger est réellement fondamentale, les potentiels qui autorisent sa solubilité complète et exacte voient ce privilège émaner en fait de plus haut : qu'en d'autres termes ces potentiels jouent dans la nature des rôles plus importants que les autres.

Peut-être s'agit-il là d'une affirmation gratuite?

Il est intéressant de noter que le potentiel le plus important de la physique actuelle à savoir le potentiel en  $1/r$  est un des rares potentiels électriques qui permettent la solubilité simultanée des équations de Newton, Einstein, Schrödinger et Dirac. Peut-être ne s'agit-il pas là d'une pure coïncidence, d'un heureux effet du hasard.

Tertio, de plus en plus les spécialistes des hautes énergies essaient de sortir du cadre contraignant des potentiels classiques.

Il est apparu depuis plusieurs années que ceux-ci rendaient fort imparfaitement compte des divers types d'interactions particulières. De nombreux chercheurs étudient le comportement de potentiels, moins simples sans doute, mais peut-être plus réalistes. Il faut d'ailleurs noter que les potentiels magnétiques sont également sollicités.

Enfin il est toujours intéressant de baser une théorie sur des calculs exacts. La physique moderne n'a que trop tendance à abuser des méthodes approximatives qui bien souvent finissent par échapper à leurs utilisateurs.

Les traitements exacts présentent l'avantage de restaurer une certaine forme de confort mathématique qui pourrait porter ses fruits dans la mesure où ils permettent de mieux mesurer la distance qui sépare toujours l'exact de l'approché. Actuellement cette distance prend parfois des proportions inquiétantes sans qu'il semble qu'on y prête une attention suffisante.

Il est certes trop tôt pour prévoir si ces nouvelles tentatives ont quelques chances de mieux sortir la physique moderne de certaines impasses où elle se trouve actuellement.

Mais il semble qu'il vaut la peine d'essayer. Nous espérons que ceux qui se lanceront dans cette voie pourront trouver dans cet ouvrage une somme de renseignements utiles. Certains étaient connus et devaient être rassemblés, d'autres ne demandaient qu'à être mis à jour.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. M. MORSE and H. FESHBACH, *Methods of theoretical physics*, p. 1666. Mc Graw-Hill Book Company, N-Y (1953).
- [2] A. MESSIAH, *Mécanique quantique*, p. 84. Dunod, Paris (1965).
- [3] F. CALOGERO, *J. Math. Phys.*, **6**, 161 (1965).
- [4] Cfr. Réf. 1, page 656.
- [5] G. M. MURPHY, *Ordinary differential equations and their solutions*, p. 129. Van Nostrand Company, N-Y (1960).

- [6] S. FLÜGGE, *Rechenmethoden der Quantentheorie*. Springer Verlag, Berlin (1965).
- [7] L. BRILLOUIN, *Wave propagation in periodic structures*. Dover, N-Y.
- [8] J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, **87**, 807 (1952).
- [9] M. ABRAMOVITZ and I. A. STEGUN, *Handbook of mathematical functions*, p. 753. Dover, N-Y (1965).
- [10] L. ROBIN, *Fonctions sphériques de Legendre et fonctions sphéroïdales*. Tome III, Gauthier-Villars, Paris (1959).
- [11] André HAUTOT, *Sur l'application des quaternions à des problèmes physiques*. Thèse Liège (1971).
- [12] André HAUTOT, *Physica*, **48**, 609 (1970).
- [13] B. ZASLOW and M. E. ZANDLER, *Am. J. Phys.*, **35**, 1118 (1967).
- [14] Cfr. Réf. 1, page 1651.
- [15] N. ROSEN and P. M. MOSE, *Phys. Rev.*, **42**, 210 (1932).
- [16] P. M. MORSE, *Phys. Rev.*, **34**, 57 (1929).
- [17] André HAUTOT, *J. Math. Phys.*, **14**, 1320 (1973).
- [18] Cfr. Réf. 1, page 1670.
- [19] L. LANDAU, *Mécanique quantique*. Éd. Mir, Moscou (1966).
- [20] André HAUTOT, *Physica*, **58**, 37 (1972).
- [21] André HAUTOT, *Phys. Letters*, **35** (A), 129 (1971).
- [22] André HAUTOT, *J. Math. Phys.*, **14**, 2011 (1973).
- [23] Harish CHANDRA, *Phys. Rev.*, **74**, 883 (1948).
- [24] André HAUTOT, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **38**, 654 et 660 (1969). *Ibidem*, **40**, 7 et 13 (1971).
- [25] André HAUTOT, *J. Math. Phys.*, **13**, 710 (1972).
- [26] André HAUTOT, *Phys. Letters*, **38** (A), 305 (1972).
- [27] M. S. PLESSET, *Phys. Rev.*, **41**, 278 (1932).
- [28] G. N. STANCIU, *Phys. Letters*, **23** (A), 232 (1966).
- [29] V. V. DODONOV, I. A. MALKIN and V. I. MAN'KO, *Excitations of a nonstationary asymmetrical singular oscillator*. Preprint (1974). Communication privée.