Physica **48** (1970) 609–619 © *North-Holland Publishing Co.*

SUR UNE METHODE QUATERNIONIQUE DE SEPARATION DES VARIABLES

A. P. HAUTOT

Université de Liège, Sart Tilman, Belgique

Reçu le 10 Février 1970

Resumé

Nous montrons comment l'emploi des quaternions permet l'intégration directe par séparation des variables de systèmes d'équations aux dérivées partielles. Le traitement des équations de Maxwell et de Dirac en sort considérablement simplifié et uniformisé. A titre d'exemple, nous appliquons cette méthode à l'atome hydrogénoïde de Dirac et aux règles de sélections correspondantes.

Synopsis

It is shown how the use of quaternions allows a direct integration by separation of variables of systems of partial differential equations. It follows that the resolution of Maxwell's or Dirac's equations is considerably simplified and made uniform. As an example we apply the method to Dirac's hydrogenoïd atom and to the corresponding selection rules.

1. *Rappels algébriques et notations utilisées.* Tout quaternion se note: $q = a + ib + jc + kd$ (a, b, c et d sont des scalaires complexes).

Les symboles i, j et k satisfont:

$$\begin{aligned} ij &= -ji = k, \\ ki &= -ik = j, \qquad i^2 = j^2 = k^2 = -1. \\ jk &= -kj = i, \end{aligned}$$

Le quaternion conjugué se note: $\bar{q} = a - ib - jc - kd$.
Le quaternion complexe-conjugué se note: $q^* = a^* + ib^* + jc^* + kd^*$.
La partie scalaire se note: $\text{Scal}\, q = a$.
La partie vectorielle se note: $\text{Vect}\, q = ib + jc + kd$.
La norme de q vaut: $q\bar{q} = \bar{q}q = a^2 + b^2 + c^2 + d^2$.
$\mathscr{R}$ désigne la partie réelle, $\mathscr{I}$ la partie imaginaire: $\sqrt{-1}$ est le symbole des nombres complexes.

Introduisons les opérateurs différentiels quaternioniques:

$$V = \frac{\sqrt{-1}}{c}\,\frac{\partial}{\partial t} + i\,\frac{\partial}{\partial x} + j\,\frac{\partial}{\partial x} + k\,\frac{\partial}{\partial z}$$

et

$$V_3 = i\frac{\partial}{\partial x} + j\frac{\partial}{\partial y} + k\frac{\partial}{\partial z}.$$

2. *La séparation des variables dans les équations différentielles quaternioniques.* A notre connaissance, on s'est borné jusqu'à présent à retranscrire dans le langage quaternionique les équations fondamentales de la physique[1,2,3]). Une entreprise aussi peu ambitieuse demeure d'un intérêt limité. Nous allons montrer qu' une fois mises sous forme quaternionique, les équations fondamentales peuvent dans certains cas être intégrés par séparation des variables.

Soit pour fixer les idées, une équation différentielle quaternionique, du type $DQ = 0$, où D est un opérateur différentiel quaternionque (V_3 par exemple) portant sur les variables u, v et w; Q est le quaternion inconnu.

Réaliser la séparation des variables dans $DQ = 0$, c'est trouver Q solution de cette équation sous la forme d'un produit séparé de trois quaternions: $Q(u, v, w) = X(u)\,Y(v)\,Z(w)$.

Une telle expression est définie sans ambiguïté puisque le produit de trois quaternions existe. Remarquons cependant que ce produit n'est pas commutatif, de telle sorte que l'on pourrait à priori réaliser la séparation des variables de diverses manières: $X(u)\ Y(v)\ Z(w)$ ou $X(v)\ Y(u)\ Z(w)$ par exemple. Il n'y a cependant là aucun problème pour autant que l'ensemble des solutions que l'on trouve soit complet.

Le rôle de Q est joué en électromagnétisme par le quaternion champ F et en théorie de Dirac par le quaternion fonction d'onde ψ. Il est essentiel de remarquer que la séparation des variables n'est possible que grâce à l'introduction des quaternions: en effet dans le formalisme traditionnel, il est exclu de rechercher par exemple le spineur de Dirac ψ sous la forme d'un produit séparé $\psi_1(u)\ \psi_2(v)\ \psi_3(w)$ puisqu'un tel produit n'est pas défini. On raisonnerait de même sur le champ électromagnétique. Rappelons que les méthodes de résolution traditionnelles sont obligées de séparer les variables dans *chacunes* des composantes de la fonction d'onde (resp. du champ électromagnétique) ce qui est évidemment beaucoup plus long.

En plus du paragraphe 3 qui suit, des articles ultérieurs montreront sur des problèmes concrets quel profit on peut retirer de l'application de cette méthode réellement adaptée au mécanisme du calcul des quaternions. Ainsi des problèmes d'électromagnétisme d'aspects fort divers recevront le même traitement analytique: l'intégration directe par séparation des variables des „équations-mères'' (celles de Maxwell). Les modes de résolution traditionnels sont beaucoup moins satisfaisants: ils recourent le plus souvent à des artifices de calcul mis au point afin d'éviter les équations de Maxwell.

3. *Application de la méthode quaternionique de séparation des variables de l'atome hydrogénoïde de Dirac.* Les idées développées en toute généralité dans le paragraphe 2 trouvent ici une première application concrète.

La résolution complète de ce problème dans le formalisme traditionnel est particulièrement incommode. Dans un article paru en 1948, Conway[4]) a effectué une tentative de résolution quaternionique du même problème. Elle n'est toutefois guère satisfaisante dans la mesure où il ne s'agit que d'une simple transcription en langage quaternionique de la méthode de résolution traditionnelle. La tentative que nous présentons procède d'un autre esprit: nous allons montrer que la méthode quaternionique de séparation des variables résout le problème posé avec autant d'élégance que d'économie dans l'écriture.

Nous nous restreindrons à la détermination des états liés. Nous noterons m_0 la masse de l'électron, ε sa charge, Z le numéro atomique, α la constante de structure fine.

Lorsqu'un électron est plongé dans le potentiel coulombien

$$V(r) = (c\hbar/\varepsilon)(Z\alpha/r)$$

l'équation de Dirac s'écrit pour l'amplitude u de l'onde

$$\psi = \exp[-(\sqrt{-1}/\hbar)\, Et]\, u,$$

$$\nabla_3 u = -u\left[\left(\frac{m_0 c}{\hbar}\, j + \frac{\sqrt{-1}}{c\hbar}\, Ei\right) + \frac{\sqrt{-1}\, Z\alpha}{r}\, i\right]. \tag{1}$$

Il est indiqué de passer aux coordonnées sphériques. L'équation de départ s'écrit:

$$k\, \mathrm{e}^{k(\varphi/2)}\, \mathrm{e}^{-j\theta}\, \mathrm{e}^{-k(\varphi/2)} \frac{\partial u}{\partial r} + i\, \mathrm{e}^{-k(\varphi/2)}\, \mathrm{e}^{-j\theta}\, \mathrm{e}^{-k(\varphi/2)} \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta}$$

$$+ j\, \mathrm{e}^{-k\varphi} \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial u}{\partial \varphi}$$

$$= -u\left[\left(\frac{m_0 c}{\hbar}\, j + \frac{\sqrt{-1}}{c\hbar}\, Ei\right) + \frac{\sqrt{-1}\, Z\alpha}{r}\, i\right] \tag{2}$$

Multiplions les deux membres à gauche par $-k\, \mathrm{e}^{k(\varphi/2)}\, \mathrm{e}^{-j\theta}\, \mathrm{e}^{-k(\varphi/2)}$:

$$\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r}\left[-j\, \mathrm{e}^{-k\varphi} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{i}{\sin\theta}\, \mathrm{e}^{-k(\varphi/2)}\, \mathrm{e}^{-j\theta}\, \mathrm{e}^{-k(\varphi/2)} \frac{\partial u}{\partial \varphi}\right]$$

$$= k\, \mathrm{e}^{k(\varphi/2)}\, \mathrm{e}^{-j\theta}\, \mathrm{e}^{-k(\varphi/2)}\, u\left[\left(\frac{m_0 c}{\hbar}\, j + \frac{\sqrt{-1}}{c\hbar}\, Ei\right) + \frac{\sqrt{-1}\, Z\alpha}{r}\, i\right]. \tag{3}$$

Dans la suite de l'exposé, nous poserons:

$$Q(r) = \left(\frac{m_0 c}{\hbar}\, j + \frac{\sqrt{-1}}{c\hbar}\, Ei\right) + \frac{\sqrt{-1}\, Z\alpha}{r}\, i. \tag{4}$$

a) Séparation des variables (r, θ) d'une part, φ d'autre part. Elle ne paraît pas commode à réaliser à partir de l'éq. (3) car les trois variables r, θ, φ y sont inextricablement mélangées.

Posons

$$\begin{cases} u(r, \theta, \varphi) = \mathrm{e}^{k(\varphi/2)}\, w\,(r, \theta, \varphi), \\ \dfrac{\partial u}{\partial \varphi} = \frac{1}{2} k\, \mathrm{e}^{k(\varphi/2)}\, w + \mathrm{e}^{k(\varphi/2)} \dfrac{\partial w}{\partial \varphi}, \end{cases}$$

que l'on porte dans (3).

On obtient de la sorte l'équation qui détermine w:

$$\frac{\partial w}{\partial r} + \frac{1}{r}\left[-j\frac{\partial w}{\partial \theta} - \frac{j}{2\sin\theta}\,\mathrm{e}^{j\theta}\,w + \frac{i}{\sin\theta}\,\mathrm{e}^{-j\theta}\frac{\partial w}{\partial \varphi}\right] = k\,\mathrm{e}^{-j\theta}\,wQ(r).$$

Récrivons cette relation en isolant $\partial w/\partial\varphi$ dans le premier membre:

$$\frac{\partial w}{\partial \varphi} = i\,\mathrm{e}^{-j\theta}\,r\sin\theta\,\frac{\partial w}{\partial r} + jwr\sin\theta\,Q(r) - k\,\mathrm{e}^{-j\theta}\sin\theta\,\frac{\partial w}{\partial \theta} - \tfrac{1}{2}kw. \tag{5}$$

Pour qu'il soit possible de séparer les variables en écrivant

$$w(r, \theta, \varphi) = X(r, \theta)\,\Phi(\varphi), \tag{6}$$

il faut que l'on ait

$$\begin{cases} \text{soit } [\Phi, Q(r)] = 0 \quad \text{c.à.d.} \quad [\Phi, i] = [\Phi, j] = 0 \quad \text{c.à.d. } \Phi = \text{scalaire;} \\ \text{soit } [\Phi, Q(r)]_+ = 0 \text{ c.à.d.} \quad [\Phi, i]_+ = [\Phi, j]_+ = 0 \text{c.à.d. } \Phi = k\text{·scalaire.} \end{cases}$$

Ces deux possibilités et sont équivalentes; nous choisirons la première.

Introduisant (6) dans (5), et multipliant les deux membres de la relation obtenue à gauche par X^{-1} et à droite par Φ^{-1}, il vient:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}\varphi}\,\Phi^{-1} &= X^{-1}\,i\,\mathrm{e}^{-j\theta}\,r\sin\theta\,\frac{\partial X}{\partial r} + r\sin\theta\,X^{-1}\,jXQ(r) \\ &\quad - X^{-1}\,k\,\mathrm{e}^{-j\theta}\,\frac{\partial X}{\partial \theta}\sin\theta - \tfrac{1}{2}X^{-1}\,kX = \lambda \text{ quaternion constant.} \end{aligned} \tag{7}$$

Le premier membre dépend en effet uniquement de φ et le second de r et θ: s'ils sont égaux, ils ne peuvent être que constants.

L'équation qui détermine Φ s'écrit donc: $\mathrm{d}\Phi/\mathrm{d}\varphi = \lambda\Phi$ soit $\Phi(\varphi) = \mathrm{e}^{\lambda\varphi}$. Puisque Φ doit être scalaire, il en va de même de λ.

Vu que: $u(r, \theta, \varphi + 2\pi) = u(r, \theta, \varphi)$ nous devons garantir:

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = -\Phi(\varphi) \text{ soit donc } \lambda = \sqrt{-1}\,(m + \tfrac{1}{2}) \quad \text{(avec } m \text{ entier).}$$

Finalement

$$\Phi(\varphi) = \exp\,[\sqrt{-1}\,(m + \tfrac{1}{2})\,\varphi].$$

L'équation que doit satisfaire $X(r, \theta)$ se tire également de (7):

$$i\,\mathrm{e}^{-j\theta} r \sin\theta \frac{\partial X}{\partial r} + r \sin\theta j X Q(r) - k\,\mathrm{e}^{-j\theta} \frac{\partial X}{\partial \theta} \sin\theta - \tfrac{1}{2} k X$$
$$= \sqrt{-1}\,(m + \tfrac{1}{2})\, X. \tag{8}$$

b) Séparation des variables r et θ. Posons

$$\begin{cases} X(r, \theta) = \mathrm{e}^{j(\theta/2)}\, Y(r, \theta), \\ \dfrac{\partial X}{\partial \theta} = \tfrac{1}{2} j\, \mathrm{e}^{j(\theta/2)}\, Y + \mathrm{e}^{j(\theta/2)} \dfrac{\partial Y}{\partial \theta}, \end{cases}$$

que l'on porte dans (8).

On obtient de la sorte l'équation qui détermine Y:

$$r \frac{\partial Y}{\partial r} - r k Y Q(r)$$
$$= -\frac{\sqrt{-1}}{\sin\theta} (m + \tfrac{1}{2})\, i Y + j \frac{\partial Y}{\partial \theta} - Y + \tfrac{1}{2} j \operatorname{cotg}\theta\, Y. \tag{9}$$

Tentons de séparer les variables en posant $Y(r, \theta) = \Theta(\theta)\, R(r)$, expression que l'on introduit dans (9); on trouve après multiplication des deux membres de la relation obtenue à gauche par Θ^{-1} et à droite par R^{-1}:

$$r \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r} R^{-1} - r \Theta^{-1} k \Theta R Q(r)\, R^{-1}$$
$$= -\frac{\sqrt{-1}}{\sin\theta} (m + \tfrac{1}{2})\, \Theta^{-1} i \Theta + \Theta^{-1} j \frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta} - 1 + \tfrac{1}{2} \operatorname{cotg}\theta\, \Theta^{-1} j \Theta. \tag{10}$$

Il y aura séparation des variables si $[\Theta, k] = 0$ soit donc si $\Theta = \Theta_1 + k\Theta_4$ (où Θ_1 et Θ_4 sont deux fonctions scalaires de θ), auquel cas les deux membres de l'égalité (10) peuvent être posés égaux à $\mu = \mu_1 + i\mu_2 + j\mu_3 + k\mu_4$, quaternion constant: en effet si $[\Theta, k] = 0$ le premier membre de (10) ne dépend plus que de r et le second ne dépend plus que de θ. Il vient donc simultanément:

$$r \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r} - r k R Q(r) = \mu R, \tag{11}$$

$$-\frac{\sqrt{-1}}{\sin\theta} (m + \tfrac{1}{2})\, i\Theta + j \frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta} + \tfrac{1}{2} \operatorname{cotg}\theta j \Theta = \Theta(\mu + 1). \tag{12}$$

A cause de la forme particulière du quaternion Θ, on voit de suite que le membre de gauche de (22) est un quaternion du type $Ai + Bj$. Le second membre qui lui est égal doit également être de ce type, ce qui entraîne

$$\mu + 1 = ai + bj,$$

où a et b sont deux scalaires complexes.

En fait, il est permis de poser $b = 0$: l'ensemble des solutions n'en sera pas moins complet. L'éq. (11) nous apprend alors que: $iRk = R$, c'est-à-dire

$$R = (R_1 + iR_2)(1 - j) = \mathscr{R}(1 - j) \text{ en posant } R_1 + iR_2 = \mathscr{R}.$$

En portant cette expression dans (11), on obtient la relation qui doit fournir $\mathscr{R}$:

$$r \frac{\mathrm{d}\mathscr{R}}{\mathrm{d}r} (1 - j) - rk\mathscr{R}(1 - j)\, Q(r) = (-1 + ai)\, \mathscr{R}(1 - j).$$

Multiplions les deux membres de cette relation à droite par $\frac{1}{2}(1 + j)$; on trouve en tenant compte de la définition (4) de $Q(r)$:

$$r \frac{\mathrm{d}\mathscr{R}}{\mathrm{d}r} - rk\mathscr{R}\left[\left(\frac{m_0 c}{\hbar} j + \frac{\sqrt{-1}}{c\hbar} Ek\right) + \frac{\sqrt{-1}\, Z\alpha}{r} k\right] = (ai - 1)\, \mathscr{R}. \quad (13)$$

Quant à la fonction quaternionique Θ, elle satisfait (12) que l'ont peut écrire:

$$\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta} = -aj\Theta i - \tfrac{1}{2} \operatorname{cotg} \theta\Theta + \frac{\sqrt{-1}}{\sin\theta} (m + \tfrac{1}{2})\, k\Theta. \quad (14)$$

c) Finalement, on a:

$$\psi(r, \theta, \varphi, t) = \exp\left[-\frac{\sqrt{-1}}{\hbar} Et\right] \exp\left[k \frac{\varphi}{2}\right] \exp[\sqrt{-1}\, (m + \tfrac{1}{2})\, \varphi]$$
$$\times \exp\left[j \frac{\theta}{2}\right] \Theta(\theta)\, \mathscr{R}(r)(1 - j), \quad (15)$$

où les quaternions Θ et $\mathscr{R}$ satisfont respectivement (14) et (13).

La séparation des variables est maintenant effective. Il reste à résoudre (13) et (14) et à montrer que a et E ne peuvent pas prendre n'importe quelles valeurs. Les nombres quantiques l, j et n apparaîtront dès lors très naturellement.

Nous passerons sous silence la résolution de (13) et de (14) car elle ne présente aucune difficulté particulière. On vérifierait aisément que la condition de finitude sur Θ impose soit $a = l\sqrt{-1}$ (l entier positif, solutions dites du premier type), soit $a = (-l - 1)\sqrt{-1}$ (idem, solutions dites du deuxième type).

4. *Valeurs propres des opérateure J et* $[\boldsymbol{J}]^2$. Vérifions que les fonctions d'onde que nous avons trouvées sont également propres pour les opérateurs J_z et $[J]^2$. Calculons les valeurs propres correspondantes.

a) Valeurs propres de $J_z = L_z + S_z$:

$$J_z\psi = \frac{\hbar}{\sqrt{-1}} \frac{\partial\psi}{\partial\varphi} - \frac{1}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{-1}} k\psi.$$

Or vu (15), on a:

$$\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = [\tfrac{1}{2}k + \sqrt{-1}\,(m + \tfrac{1}{2})]\,\psi, \tag{16}$$

ce qui donne: $J_z\psi = (m + \frac{1}{2})\,\hbar\psi$ et ce que ψ soit du premier ou du deuxième type.

b) Valeurs propres de $[\boldsymbol{J}]^2$: Commençons par noter l'expression de l'opérateur quaternionique moment cinétique orbital $L = iL_x + jL_y + kL_z$ en coordonnées sphériques:

$$\frac{\sqrt{-1}}{\hbar} L = j\,\mathrm{e}^{-k\varphi} \frac{\partial}{\partial\theta} - i\,\mathrm{e}^{-k(\varphi/2)}\,\mathrm{e}^{-j\theta}\,\mathrm{e}^{-k(\varphi/2)} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

On montre que

$$\frac{\sqrt{-1}}{\hbar} L\psi = -\psi(1 + l\sqrt{-1}\,k). \tag{17}$$

Il suffit pour s'en convaincre d'effectuer les deux dérivées présentes dans la définition de L en utilisant l'expression (15) de ψ, compte étant tenu de (14) et de (16). Dans ces conditions:

$$\begin{aligned}
|\boldsymbol{J}|^2\,\psi &= (L_x + S_x)^2\,\psi + (L_y + S_y)^2\,\psi + (L_z + S_z)^2\,\psi \\
&= \left(L_x^2 + \tfrac{1}{4}\hbar^2 - \frac{\hbar}{\sqrt{-1}}\,iL_x\right)\psi + \ldots \\
&= |\boldsymbol{L}|^2\,\psi + \tfrac{3}{4}\hbar^2\,\psi - \frac{\hbar}{\sqrt{-1}}\,L\psi \\
&= -LL\psi - \frac{\hbar}{\sqrt{-1}}\,L\psi + \tfrac{3}{4}\hbar^2\,\psi - \frac{\hbar}{\sqrt{-1}}\,L\psi
\end{aligned}$$

vu que $LL = -|\boldsymbol{L}|^2 - \dfrac{\hbar}{\sqrt{-1}}\,L.$

Evaluant $L\psi$ grâce à (17) il vient de suite:

$$|\boldsymbol{J}|^2\,\psi = (l^2 - \tfrac{1}{4})\,\hbar^2\psi = (l - \tfrac{1}{2})(l + \tfrac{1}{2})\,\hbar^2\psi.$$

Les calculs qui précèdent sont valables pour les solutions du premier type. Les solutions du deuxième type se traitent de la même façon en remplaçant simplement dans les calculs ci-dessus l par $-l-1$.

En résumé:

Pour les solutions u^{I} du premier type.

$$|\boldsymbol{J}|^2 u^{\mathrm{I}} = (l - \tfrac{1}{2})(l + \tfrac{1}{2})\, \hbar^2 u^{\mathrm{I}}, \qquad J_z u^{\mathrm{I}} = (m + \tfrac{1}{2})\, \hbar u^{\mathrm{I}},$$

ce qui correspond à: $j = l - \frac{1}{2}$; m varie de $-l$ à $l - 1$; donc $\mu = m + \frac{1}{2}$ varie de $-j$ à $+j$.

Pour les solutions u^{II} du deuxième type.

$$[\boldsymbol{J}]^2 u^{\mathrm{II}} = (l + \tfrac{1}{2})(l + \tfrac{3}{2})\, \hbar^2 u^{\mathrm{II}}, \qquad J_z u^{\mathrm{II}} = (m + \tfrac{1}{2})\, \hbar u^{\mathrm{II}},$$

ce qui correspond à: $j = l + \frac{1}{2}$; m varie de $-l - 1$ à l; donc $\mu = m + \frac{1}{2}$ varie de $-j$ à $+j$, On retrouve les conclusions habituelles de la théorie du moment.

5. *Orthogonalité.* Grâce à l'introduction des quaternions, elle se démontre très simplement et très naturellement tout comme en théorie de Schrödinger:

a) Les fonctions $f = \exp[\sqrt{-1}\,(m + \frac{1}{2})\,\varphi]$ qui forment la partie en φ des fonctions d'onde sont orthogonales:

$$\int_0^{2\pi} f_m \overline{f^*_{m'}}\, \mathrm{d}\varphi = \int_0^{2\pi} \exp[\sqrt{-1}\,(m - m')\,\varphi]\, \mathrm{d}\varphi = A\delta_{mm'}.$$

b) Les fonctions $g = \Theta^{l,m}(\theta)$ qui forment la partie en θ des fonctions d'onde sont orthogonales; preuve:

si on pose $\Theta^{l,m} = W^{l,m}/\sqrt{\sin\theta}$, expression que l'on porte dans (14), il vient

$$\frac{\mathrm{d}W^{l,m}}{\mathrm{d}\theta} = -l\sqrt{-1}\, jW^{l,m}\, i + \frac{\sqrt{-1}}{\sin\theta}\,(m + \tfrac{1}{2})\, kW^{l,m},$$

que l'on dérive:

$$\frac{\mathrm{d}^2W^{l,m}}{\mathrm{d}\theta^2} = -l^2W^{l,m} + \frac{(m + \frac{1}{2})^2\, W^{l,m}}{\sin^2\theta} - \sqrt{-1}\,\mathrm{cotg}\,\theta(m + \tfrac{1}{2})\, kW^{l,m},$$

d'où on déduit

$$\frac{\mathrm{d}^2W^{l,m}}{\mathrm{d}\theta^2}\, W^{l',m} - \frac{\mathrm{d}^2W^{l',m}}{\mathrm{d}\theta^2}\, W^{l,m}$$
$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left[W^{l',m}\,\frac{\mathrm{d}W^{l,m}}{\mathrm{d}\theta} - W^{l,m}\frac{\mathrm{d}W^{l',m}}{\mathrm{d}\theta}\right] = (l'^2 - l^2)\, W^{l,m}\, W^{l',m},$$

d'où

$$\int_0^{\pi} W^{l,m}\, W^{l',m}\, \mathrm{d}\theta = B\,\delta_{ll'},$$

c'est-à-dire

$$\int_0^\pi \Theta^{l,m}\, \overline{\Theta^{l',m^*}} \sin\theta \, \mathrm{d}\theta = B\, \delta_{ll'}$$

vu que $\Theta^{l,m} = \overline{\Theta^{l,m^*}}$.

6. *Les règles de sélection.* La forme quaternionique compacte de ψ y mène directement, tout comme en théorie de Schrödinger.

Soit la transition entre les états E et E'.

Elle est dipolaire interdite si les trois composantes de $\boldsymbol{T}$ sont simultanément nulles avec:

$$\boldsymbol{T} = \iiint \boldsymbol{r}\, \mathrm{Scal}(\overline{\psi^*_{E'}}\psi_E)\, \mathrm{d}\tau,$$

$$\psi_E = \exp\left[-\frac{\sqrt{-1}}{\hbar} E_n\, t\right] \exp\left[k\frac{\varphi}{2}\right] \exp[\sqrt{-1}\,(m+\tfrac{1}{2})\,\varphi]$$
$$\times \exp\left[j\frac{\theta}{2}\right] \Theta^{l,m}\, \mathscr{R}^{n,l}\,(1-j),$$

$$\overline{\psi^*_{E'}} = (1+j)\, \overline{\mathscr{R}^{n',l'^*}}\, \overline{\Theta^{l',m'^*}} \exp\left[-j\frac{\theta}{2}\right]$$
$$\exp[-\sqrt{-1}\,(m'+\tfrac{1}{2})\,\varphi] \exp\left[-k\frac{\varphi}{2}\right] \exp\left[\frac{\sqrt{-1}}{\hbar} E_{n'}\, t\right],$$

d'où

$$\mathrm{Scal}(\overline{\psi^*_{E'}}\psi_E) = 2\exp\left[\frac{\sqrt{-1}}{\hbar}(E_{n'} - E_n)\, t\right] \exp[\sqrt{-1}\,(m-m')\,\varphi]$$
$$\times\, \mathrm{Scal}\{\overline{\Theta^{l',m'^*}}\, \Theta^{l,m}\, \mathscr{R}^{n,l}\, \overline{\mathscr{R}^{n',l'^*}}\}.$$

Sachant que:

$$\begin{cases} x \pm \sqrt{-1}\, y = r\sin\theta \exp[\pm\sqrt{-1}\,\varphi], \\ z = r\cos\theta. \end{cases}$$

On en déduit que la transition $E \to E'$ est dipolaire interdite si les trois intégrales suivantes sont simultanément nulles:

$$I_1 = \int_0^\infty r^3\, \mathrm{d}r \int_0^\pi \sin\theta\, \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\, \sin\theta \exp[\sqrt{-1}\,(m-m'+1)\,\varphi]$$
$$\times\, \mathrm{Scal}\, \{\overline{\Theta^{l',m'^*}}\, \Theta^{l,m}\, \mathscr{R}^{n,l}\, \overline{\mathscr{R}^{n',l'^*}}\},$$

$$I_2 = \int_0^\infty r^3\, \mathrm{d}r \int_0^\pi \sin\theta\, \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\, \sin\theta \exp[\sqrt{-1}\,(m-m'-1)\,\varphi]$$
$$\times\, \mathrm{Scal}\{\overline{\Theta^{l',m'^*}}\, \Theta^{l,m}\, \mathscr{R}^{n,l}\, \overline{\mathscr{R}^{n',l'^*}}\},$$

$$I_3 = \int_0^\infty r^3 \,\mathrm{d}r \int_0^\pi \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \cos\theta \exp[\sqrt{-1}\,(m - m')\,\varphi]$$
$$\times\ \mathrm{Scal}\{\overline{\Theta^{l',m'^*}}\,\Theta^{l,m}\,\mathscr{R}^{n,l}\,\overline{\mathscr{R}^{n',l'^*}}\}.$$

a) Première règle de sélection. Si m ne vaut ni $m' - 1$, ni m', ni $m' + 1$, ces trois intégrales sont nulles d'où la première règle de sélection

$$\Delta m = 0 \quad \pm 1.$$

b) Deuxième règle de sélection. Supposons que la première règle soit satisfaite. Deux possibilités existent:

1°. $m = m'$ d'ou $I_1 = I_2 = 0$.

Seules les transitions annulant I_3 sont interdites, c'est-à-dire celles qui annulent

$$I = \int_0^\pi \sin\theta \cos\theta\, \overline{\Theta^{l,m}}\,\Theta^{l',m}\,\mathrm{d}\theta$$

(N.B. Il est immédiat que $\Theta^{l,m^*} = \Theta^{l,m}$).

2°. $m = m' \pm 1$ d'où $I_3 = 0$.

Seules les transitions annulant I_1 et I_2 sont interdites, c'est-à-dire celles qui annulent

$$J = \int_0^\pi \sin\theta \cos\theta\, \Theta^{l,m}\,\Theta^{l',m\pm1}\,\mathrm{d}\theta.$$

Considérons I par exemple: suposons que $l < l'$. Vu que $\cos\theta = 2\cos^2 \frac{1}{2}\theta - 1$ et vu la forme polynomiale de $\Theta^{l,m}$, on peut écrire:

$$\cos\theta\, \Theta^{l,m} = \sum_{k=m+1}^{l+1} C_k \Theta^{k,m}.$$

Introduisant cette expression dans I et appliquant les propriétés d'orthogonalité du paragraphe 5, il ressort que I n'est différent de zéro que si $l + 1 = l'$. Si on avait supposé $l' < l$, on serait arrivé de la même façon à la conclusion $l - 1 = l'$. Le raisonnement est identique en ce qui concerne J et l'on peut conclure par le deuxième règle de sélection

$$\Delta l = \pm 1.$$

c) Troisième règle de sélection. Celle-ci s'écrit

$$\Delta j = 0; \pm 1.$$

Considérons une transition du type $l \to l - 1$ permise par les deux règles précédentes

$$l \qquad \begin{Bmatrix} j = l + \frac{1}{2}, & j = l - \frac{1}{2} \\ j = l - \frac{1}{2}, & j = l - \frac{3}{2} \end{Bmatrix} \qquad l - 1.$$

Les seules possibilités sont: $\Delta j = 0; \pm 1; \pm 2$. Idem pour la transition $l \to l + 1$. La troisième éventualité s'exclut sans aucun calcul supplémentaire, elle se ramène de suite à $\Delta l = \pm 1$.

REFERENCES

1) Lanczos, C., Z. Phys. **57** (1929) 447.
2) Silberstein, L., Phil. Mag. **23** (1912) 790; **25** (1913) 135.
3) Conway, A. W., Proc. Roy. Soc., **A162** (1937) 145; **A191** (1947) 137.
4) Conway, A. W., Acta Pontifica Academia Scientiarum **XII** (1948) 259.