

Polynômes orthogonaux

dans l'équation de Schrödinger

Pierre Fourgeux

Licence 2

Mathématiques

Université Claude Bernard Lyon 1

pierre.fourgeux@etu.univ-lyon1.fr

Programme : Travaux d'Initiative Personnelle Encadrés
Sous la direction de : Kenji Iohara

Table des matières

1	Introduction	3
1.1	Introduction	3
1.2	Prérequis	3
1.3	Sources d'inspiration	4
1.4	Remerciements	5
2	Polynômes orthogonaux	6
2.1	Notations et définitions	6
2.1.1	Produit scalaire	6
2.1.2	Polynômes orthogonaux	7
2.1.3	Différentes familles/suites de polynômes orthogonaux :	10
2.2	Polynômes de Legendre	10
2.3	Propriétés similaires pour L_n et H_n	16
2.4	Quelques polynômes associés	16
3	Application : Equation de Schrödinger	18
3.1	Introduction de l'équation	18
3.2	Résolution de l'équation pour l'atome d'hydrogène en 3D	19
3.3	Partie angulaire	20
3.4	Partie radiale	23
3.5	Position de la particule	26

Chapitre 1

Introduction

1.1 Introduction

Ce TIPE portera sur les **polynômes orthogonaux**.

J'ai essayé de le structurer au mieux dans l'objectif que chaque personne souhaitant s'introduire au sujet et à l'application puisse trouver le cheminement et les connaissances nécessaires aux différentes notions abordées.

Nous allons en premier lieu définir ce que sont des polynômes orthogonaux. Nous parlerons ensuite des familles les plus connues (Tchebychev, Legendre, Laguerre...) avec quelques propriétés. Puis nous finirons la première partie sur certains **polynômes associés**, qui découlent des familles précédemment citées.

Dans un second temps, nous nous plongerons dans une application de cet outil au sein de la résolution de **l'équation de Schrödinger** pour l'atome d'hydrogène en dimensions 3. Nous allons partir de l'équation, la décortiquer jusqu'à retrouver des équations différentielles plus familières, combinées avec des séparations de variables nous devrions arriver jusqu'à des solutions produites à partir de fonctions polynômiales orthogonales.

Il est important de préciser que l'on parle bien ici d'une résolution d'équation et non d'une démonstration mathématique. J'ai dû admettre certaines parties physiques de l'équation qui n'étaient pas abordables pour mon niveau en physique. Cela concernera certaines explications et certaines interprétations de phénomènes.

A savoir qu'hormis quelques détails, j'ai toujours croisé plusieurs sources afin d'avoir le TIPE le plus exacte possible, et parfois aussi car je n'étais pas sûr de certains détails des démonstrations.

1.2 Prérequis

J'admettrai certaines notions que je pense acquises pour aborder ce sujet. Je ne sourcerai pas non plus les notions car je pense que cela nécessite un cours spécialisé

pour la plupart.

Partie polynômes orthogonaux :

- Produit scalaire
- Norme

Partie équation de Schrödinger :

Les notions précédentes ainsi que :

- Calcul d'intégrales multiples
- Séparation de variables (pour le calcul d'intégrales multiples)
- Équation différentielle homogène d'ordre 1 ou 2

Je rajoute aussi quelques références pour **découvrir la Mécanique Quantique** :

- *Introduction A la physique quantique - 2e édition*, Charles Antoine, c'est un manuel pour débiter la physique quantique et qui aborde les notions de bases du domaine (dualité onde/corpuscule, spin...)
- *Comprendre la physique quantique grâce au principe d'incertitude*, Étienne Klein, France Culture, (Youtube)
- *Quantisierung als Eigenwertproblem*, qui est le papier fondateur écrit par Erwin Schrödinger séparé en 4 volumes, où il introduit la théorie spectrale à la mécanique quantique, en allemand.

1.3 Sources d'inspiration

Je me suis plongé dans des vidéos et des ouvrages portant sur la physique quantique pour essayer de comprendre au mieux le sujet traité.

J'ai ainsi utilisé différentes sources, afin de comprendre certaines parties précises de calculs ou d'interprétations physiques ou mathématiques. En voici quelques-unes dont je n'ai pas factuellement utilisé les ressources, mais qui m'ont grandement intéressées ou m'ont servies de points de départ pour mon travail de recherche :

- Ma première recherche sur le sujet fut de regarder quelques vidéos dont celles de **Thomaths**, un vidéaste français qui vulgarise certains sujets mathématiques et qui a abordé le sujet des harmoniques sphériques dans cette vidéo (Youtube).
- La série de **vidéos sur Youtube de Fares Maalouf** concernant les polynômes de Legendre, professeur de mathématiques à l'université de Beyrouth.
- Toute la série de "**Les grandes voix de la recherche**" aux CNRS EDITIONS qui sont d'excellents tous petits livres pour s'intéresser à des sujets et surtout pour comprendre les connaissances de base d'un domaine.
Plus précisément : "*La géométrie et le quantique*", Alain Connes, "*Einstein et les révolutions quantiques*", Alain Aspect et "*Faire des mathématiques*", Claire Voisin.

-
- "**Histoires de spectres**", de Nalini Anantharaman, actuelle titulaire de la chaire Géométrie spectrale au collège de France à Paris (depuis 2022), qui traite de sujets assez proches de ce TIPE (et qui dédie quelques pages à l'équation de Schrödinger)
 - Et je crédite aussi **Wikipédia**, qui m'a été utile pour me former une base pour chercher ou approfondir certaines notions et trouver certaines sources.

1.4 Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord **Kenji IOHARA**, qui m'a énormément aidé, m'a guidé et poussé dans mes recherches et dans la compréhension des différentes parties qui constituent l'équation. Je remercie aussi grandement mes proches et tous ceux qui m'ont entouré et soutenu durant ce TIPE.

Cela fût particulièrement enrichissant grâce à ce thème que M.IOHARA m'a conseillé, loin d'appartenir à de ma zone de confort. J'ai pris goût à découvrir de nouveaux domaines scientifiques.

Chapitre 2

Polynômes orthogonaux

Cette partie a pour but de mettre au clair la base sur laquelle nous nous appuyons pour l'application en seconde partie de ce mémoire.

2.1 Notations et définitions

2.1.1 Produit scalaire

Nous allons considérer des polynômes **orthogonaux**. On dit que deux vecteurs sont orthogonaux pour un certain **produit scalaire**, définissons-le.

Définition 2.1. Produit scalaire

Plaçons-nous dans l'espace $E := \mathbb{R}_n[X]$, $n \in \mathbb{N}$ l'ensemble des polynômes de degré inférieur à n avec le produit scalaire suivant : $\forall P, Q \in \mathbb{R}_n[X]$,

$$I(P, Q) = \int_J P(x)Q(x)\rho(x)dx$$

$\rho : J \rightarrow \mathbb{R}_+$, $J :=]a, b[$, $a, b \in \mathbb{R}$, ou a et b peuvent être respectivement $-\infty$ et $+\infty$

Démonstration. Vérifions que c'est bien un produit scalaire :

1. (linéarité à gauche)

$\forall P, Q, G \in E, \lambda \in \mathbb{R}$,

$$\begin{aligned} I(\lambda P + Q, G) &= \int_J (\lambda P + Q)(x)G(x)\rho(x)dx \\ &= \int_J (\lambda P(x) + Q(x))G(x)\rho(x)dx \\ &= \lambda \int_J P(x)G(x)\rho(x)dx + \int_J Q(x)G(x)\rho(x)dx \\ &= \lambda I(P, G) + I(Q, G) \end{aligned}$$

2. (symétrie)

$$\begin{aligned}\forall P, Q \in E, I(P, Q) &= \int_J P(x)Q(x)\rho(x)dx \\ &= \int_J Q(x)P(x)\rho(x)dx \\ &= I(Q, P)\end{aligned}$$

3. (linéarité à droite)

linéarité à gauche et symétrie \Rightarrow linéarité à droite.

4. (positivité)

$$\forall P \in E, I(P, P) = \int_J P^2(x)\rho(x)dx \geq 0$$

5. (définition)

d'après 4.,

$$\forall P \in E, I(P, P) = 0 \Leftrightarrow \int_J P^2(x)\rho(x)dx = 0$$

- P est continue car c'est une fonction polynômiale
- la fonction polynômiale P^2 est positive sur \mathbb{R}
- $\int_J P^2(x)\rho(x)dx = 0$

Donc,

$$\begin{aligned}P \in E, I(P, P) = 0 &\Rightarrow P^2(x)\rho(x) = 0, \text{ sur } J \\ &\Rightarrow P(x) = 0, \text{ sur } J\end{aligned}$$

$$P \in E, \langle P, P \rangle = 0 \Rightarrow P = 0_E$$

□

2.1.2 Polynômes orthogonaux

Définition 2.2. Suite de polynômes orthogonaux (avec I comme produit scalaire)

Soit E un \mathbb{R} -espace vectoriel, $\mathcal{B} = \{e_1, \dots, e_n\} \subset \mathbb{R}_n[X]$ une suite de polynômes, avec $\forall i \in \llbracket 1, n \rrbracket, \deg(e_i) = i$ on dira que \mathcal{B} est une suite de polynômes orthogonaux si $\forall i, j \in \llbracket 1, n \rrbracket, i \neq j, I(e_i, e_j) = 0$, i.e. tous les polynômes de \mathcal{B} sont orthogonaux deux à deux.

Considérons le cas $J =]-1; 1[$ et $\rho : J \rightarrow \mathbb{R}_+$ qui ne s'annule pas sur J. Posons $(P_n^{(\alpha, \beta)}(X))_{n \in \mathbb{N}^*}$ une suite de polynômes définie par la formule de Rodrigues,

$$\forall n \in \mathbb{N}^*, P_n^{(\alpha, \beta)}(X) = \frac{(-1)^n}{2^n n!} \rho(X)^{-1} \frac{d^n}{dX^n} ((1 - X^2)^n \rho(X)) \quad (\text{formule de Rodrigues})$$

avec $\rho : x \mapsto (1 - X)^\alpha (1 + X)^\beta, \alpha, \beta > -1$

On appelle cette famille de polynômes **les polynômes de Jacobi**.

Propriétés 2.3. 1. $n \in \mathbb{N}$, $\deg(P_n^{(\alpha,\beta)}) = n$
 2. $\forall i, j \in \mathbb{N}^*, i \neq j, I(P_i^{(\alpha,\beta)}, P_j^{(\alpha,\beta)}) = 0$,
i.e. les polynômes de Jacobi sont orthogonaux.

Démonstration. (1)

Pour $n = 0$,

$$P_0^{(\alpha,\beta)} = 1, \deg(P_0^{(\alpha,\beta)}) = 0$$

Désormais, pour le cas $n \in \mathbb{N}^*$, il nous faut nous débarrasser des réels α et β dans le degré de P_n pour ainsi considérer P_n comme **une fonction polynomiale** et avoir son degré.

Par Leibniz, $\forall n \in \mathbb{N}^*$,

$$\begin{aligned} & \frac{d^n}{dX^n} \left((1 - X^2)^n \rho(X) \right) \\ &= \frac{d^n}{dX^n} \left((1 - X)^{\alpha+n} (1 + X)^{\beta+n} \right) \\ &= \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left(\frac{d}{dX} \right)^k (1 - X)^{\alpha+n} \left(\frac{d}{dX} \right)^{n-k} (1 + X)^{\beta+n} \\ &= \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} (-1)^k (\alpha+n)(\alpha+n-1) \dots (\alpha+n-k+1) (1 - X)^{\alpha+n-k} \times \\ & (\beta+n)(\beta+n-1) \dots (\beta+n-(n-k)+1) (1 + X)^{\beta+k} \\ &= n! \sum_{k=0}^n \binom{\alpha+n}{k} \binom{\beta+n}{n-k} (-1)^k (1 - X)^{\alpha+n-k} (1 + X)^{\beta+k} \end{aligned}$$

Ainsi on a,

$$P_n^{\alpha,\beta}(X) = \frac{(-1)^n}{2^n} \sum_{k=0}^n \binom{\alpha+n}{k} \binom{\beta+n}{n-k} (-1)^k (1 - X)^{n-k} (1 + X)^k$$

Nous nous sommes débarrassé des réels α et β et on sait de plus que **le degré de ce polynôme est au plus n** , il faut étudier le coefficient dominant pour s'assurer du degré.

Dans $(1 - X)^{n-k} (1 + X)^k$, le coefficient dominant est $(-1)^{n-k}$, on a donc le coefficient de X^n dans $P_n(X)^{\alpha,\beta}$ qui est :

$$\begin{aligned} & \frac{(-1)^n}{2^n} \sum_{k=0}^n \binom{\alpha+n}{k} \binom{\beta+n}{n-k} (-1)^{k+(n-k)} \\ &= \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^n \binom{\alpha+n}{k} \binom{\beta+n}{n-k} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2^n} \binom{\alpha + \beta + 2n}{n} \neq 0 \quad (\text{formule de Vandermonde})$$

Donc le degré de $P_n^{\alpha, \beta}$ est n .

□

Démonstration. (2) Preuve basée sur [Maa] et [Ioh].

L'objectif de cette preuve est de montrer que pour chaque polynôme de Jacobi $P_i^{(\alpha, \beta)}$ de degré i , chaque polynôme quelconque Q de degré inférieur à i est orthogonal à $P_i^{(\alpha, \beta)}$.

Soient $i \in \mathbb{N}^*$ et Q un polynôme quelconque de degré $q < i$, calculons $I(P_i^{(\alpha, \beta)}, Q)$

$$\begin{aligned} & I(P_i^{(\alpha, \beta)}, Q) \\ &= \int_{-1}^1 P_i^{(\alpha, \beta)}(x) Q(x) \rho(x) dx = \int_{-1}^1 \frac{(-1)^i}{2^i i!} \rho(x)^{-1} \frac{d^i}{dx^i} ((1-x^2)^i \rho(x)) Q(x) \rho(x) dx \\ &= \int_{-1}^1 \frac{(-1)^i}{2^i i!} \frac{d^i}{dx^i} ((1-x^2)^i \rho(x)) Q(x) dx \\ &= \frac{(-1)^i}{2^i i!} \left(\underbrace{\left[\frac{d^{i-1}}{dx^{i-1}} ((1-x^2)^i \rho(x)) Q(x) \right]_{x=-1}^{x=1}}_{=0, 1 \text{ et } -1 \text{ racines } i\text{-èmes de } (1-x^2)^i} - \int_{-1}^1 \frac{d^{i-1}}{dx^{i-1}} ((1-x^2)^i \rho(x)) \frac{d}{dx} Q(x) dx \right) \\ &= -\frac{(-1)^i}{2^i i!} \int_{-1}^1 \frac{d^{i-1}}{dx^{i-1}} ((1-x^2)^i \rho(x)) \frac{d}{dx} Q(x) dx \\ &= \frac{(-1)^{i+1}}{2^i i!} \left(\underbrace{\left[\frac{d^{i-2}}{dx^{i-2}} ((1-x^2)^i \rho(x)) \frac{d}{dx} Q(x) \right]_{x=-1}^{x=1}}_{=0, 1 \text{ et } -1 \text{ racines } i\text{-èmes de } (1-x^2)^i} - \int_{-1}^1 \frac{d^{i-2}}{dx^{i-2}} ((1-x^2)^i \rho(x)) \frac{d^2}{dx^2} Q(x) dx \right) \\ &\vdots \quad (i\text{-fois au total en comptant les 2 premières}) \\ &= \frac{(-1)^{2i-1}}{2^i i!} \left(\left[\frac{d^{i-i}}{dx^{i-i}} ((1-x^2)^i \rho(x)) \frac{d^{i-1}}{dx^{i-1}} Q(x) \right]_{x=-1}^{x=1} - \int_{-1}^1 \frac{d^{i-i}}{dx^{i-i}} ((1-x^2)^i \rho(x)) \frac{d^i}{dx^i} Q(x) dx \right) \\ &= \frac{1}{2^i i!} \int_{-1}^1 (1-x^2)^i \rho(x) \underbrace{\frac{d^i}{dx^i} Q(x)}_{=0 \text{ car } q < i} dx \\ &= 0 \end{aligned}$$

Or cela est vrai pour tout i dans \mathbb{N}^* ainsi que pour tout polynôme Q de degré $q < i$, ce qui implique que $(P_n^{(\alpha, \beta)}(X))_{n \in \mathbb{N}^*}$ **forme une base orthogonale de $\mathbb{R}_n[X]$** , d'où le nom de famille de polynômes orthogonaux.

□

2.1.3 Différentes familles/suites de polynômes orthogonaux :

Définition 2.4.

Polynômes de Legendre :

$$\forall n \in \mathbb{N}, P_n(X) = \frac{(-1)^n}{2^n n!} \frac{d^n}{dX^n} \left((1 - X^2)^n \right)$$

Polynômes de Tchebychev :

$$\forall n \in \mathbb{N}, T_n(X) = \frac{(-1)^n}{2^n n!} (1 - X^2)^{\frac{1}{2}} \frac{d^n}{dX^n} \left((1 - X^2)^{n - \frac{1}{2}} \right)$$

Polynômes de Laguerre :

$$\forall n \in \mathbb{N}, L_n(X) = e^X \frac{d^n}{dX^n} \left(e^{-X} X^n \right)$$

Polynômes d'Hermite :

$$\forall n \in \mathbb{N}, H_n(X) = (-1)^n e^{X^2} \frac{d^n}{dX^n} \left(e^{-X^2} \right)$$

Remarque 1. Les polynômes de Legendre et Tchebychev sont deux sous-familles de polynômes de Jacobi. Ils représentent respectivement les cas $\alpha = \beta = 0$ et $\alpha = \beta = -\frac{1}{2}$

2.2 Polynômes de Legendre

Propriétés 2.5. On considère les $(P_n)_{n \in \mathbb{N}}$, la famille des polynômes de Legendre.

Voici quelques propriétés :

1. $\forall n \in \mathbb{N}, n \geq 2, (n + 1)P_{n+1}(X) = (2n + 1)XP_n(X) - nP_{n-1}(X)$
(formule de récurrence de Bonnet)

2. $\forall n \in \mathbb{N}^*, \|P_n(X)\| = \sqrt{\int_{-1}^1 P_n(X)^2 dX} = \frac{2}{2n + 1}$ (Norme)

3. Les polynômes de Legendre vérifient l'équation différentielle suivante :

$$(1 - X^2)y'' - 2Xy' + l(l + 1)y = 0$$

Démonstration. (1) Preuve basée sur [Vek].

On va essayer de reconstruire la formule de récurrence avec ce que l'on sait déjà.

On calcule via la formule de Rodrigues que :

$$P_0(X) = 1$$

$$P_1(X) = X$$

Montrons que $\exists A_n, B_n, C_n \in \mathbb{R}$ tel que $\forall n \in \mathbb{N} \setminus \{0, 1\}$,

$$P_{n+1}(X) = (A_n X + B_n)P_n(X) + C_n P_{n-1}(X) \quad (2.1)$$

On justifie les polynômes choisis par le fait que $\deg(P_{n+1}) = n + 1$ et, de plus, on sait déjà que : $\exists a_k \in \mathbb{R}, 0 \leq k \leq n - 2$,

$$P_{n+1}(X) = (A_n X + B_n)P_n(X) + C_n P_{n-1}(X) + \sum_{k=0}^{n-2} a_k P_k(X)$$

Pour $j \in \{0, \dots, n - 2\}$ et comme $\rho(X) = 1$

$$\begin{aligned} \underbrace{\int_{-1}^1 P_{n+1}(X)P_j(X)dX}_{=0} &= (A_n X + B_n) \underbrace{\int_{-1}^1 P_n(X)P_j(X)dX}_{=0} + C_n \underbrace{\int_{-1}^1 P_{n-1}(X)P_j(X)dX}_{=0} \\ &+ \underbrace{\sum_{k=0}^{n-2} a_k \int_{-1}^1 P_k(X)P_j(X)dX}_{=a_j \int_{-1}^1 P_j(X)^2 dX} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \forall j \in \{0, \dots, n - 2\}, a_j \int_{-1}^1 P_j(X)^2 dX = 0$$

Or $\int_{-1}^1 P_j(X)^2 dX \neq 0, \forall j \in \{0, \dots, n - 2\}$, on obtient $a_j = 0, \forall j \in \{0, \dots, n - 2\}$, ce qui nous donne bien (2.1).

Cherchons A_n :

Considérons a_n le coefficient dominant de $P_n(X)$. Par la formule de Rodrigues, on a :

$$a_n X^n = \frac{1}{2^n n!} \cdot \frac{d^n}{dX^n} X^{2n} = \frac{1}{2^n n!} \cdot \frac{(2n)!}{n!} X^n$$

d'où

$$A_n = \frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{1}{2^{n+1}(n+1)!} \cdot \frac{(2n+2)!}{(n+1)!} \cdot \frac{2^n n!}{1} \cdot \frac{n!}{(2n)!} = \frac{(2n+1)(2n+2)}{2(n+1)^2} = \frac{2n+1}{n+1}$$

Cherchons B_n :

Directement, par parité des éléments de $(P_n)_{n \in \mathbb{N}}$ on a $B_n = 0$

Remarque 2. Par la formule de Leibniz sur la formule de Rodrigues des polynômes de Legendre, $\forall n \in \mathbb{N}$,

$$\begin{aligned} P_n(X) &= \frac{1}{2^n n!} \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} \frac{n!}{(n-j)!} (1-X)^{n-j} \frac{n!}{j!} (1+X)^j \\ &= \frac{1}{2^n} \sum_{j=0}^n \binom{n}{j}^2 (1-X)^{n-j} (1+X)^j \end{aligned}$$

$$\forall n \in \mathbb{N}, P_n(1) = \frac{1}{2^n} (2^n) = 1$$

Cette astuce provient d'un PDF d'un chercheur de mathématiques au Laboratoire de mathématiques pures et appliquées Joseph Liouville [Vek].

Cherchons C_n :

Par la remarque précédente on a $P_n(1) = 1, \forall n \in \mathbb{N}$. Donc, $1 = A_n + C_n$.
Ainsi, on obtient $C_n = \frac{-n}{n+1}$.

On conclut ainsi que : $\forall n \in \mathbb{N}, n \geq 2$,

$$(n+1)P_{n+1}(X) = (2n+1)XP_n(X) - nP_{n-1}(X)$$

□

Démonstration. (2) Preuve basée sur [Ioh].

Par la formule de Rodrigues, $P_n(X) = \frac{(-1)^n}{2^n n!} \frac{d^n}{dX^n} ((1-X^2)^n)$
Poson $\begin{cases} P \in \mathbb{R}_n[X], P(X) = (1-X^2)^n \\ c = \frac{1}{2^n n!} \end{cases}$ afin d'obtenir,

$$P_n(X) = c \frac{d^n}{dX^n} P(X)$$

Ainsi $\|P_n(X)\|^2 = \langle cP^{(n)}, cP^{(n)} \rangle = c^2 \langle P^{(n)}, P^{(n)} \rangle$, or

$$\begin{aligned} P(X) &= (-1)^n (X^2 - 1)^n = (-1)^n \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-1)^{n-k} (X^2)^k \\ &= (-1)^n \left(\underbrace{\sum_{k=0}^{n-1} \binom{n}{k} (-1)^{n-k} (X^2)^k}_{=: A(X)} + X^{2n} \right) \end{aligned}$$

Et avec $\deg(A(X)) < 2n$, on a

$$P^{(2n)}(X) = (-1)^n (2n)! \tag{2.2}$$

$$\begin{aligned} &\langle P^{(n)}, P^{(n)} \rangle \\ &= \int_{-1}^1 P^{(n)}(X) P^{(n)}(X) dX \\ &= \underbrace{\left[P^{(n)}(X) P^{(n-1)}(X) \right]_{-1}^1}_{=0} - \int_{-1}^1 P^{(n+1)}(X) P^{(n-1)}(X) dX \end{aligned}$$

∴ (n fois en comptant la première)

$$\begin{aligned} &= (-1)^n \int_{-1}^1 P^{(2n)}(X) P(X) dX = (-1)^n \int_{-1}^1 (-1)^n (2n)! (1-X^2)^n dX \\ &= (2n)! \int_{-1}^1 (1-X^2)^n dX \quad , \text{ par (2.2)} \end{aligned}$$

Nous allons traiter $I_n = \int_{-1}^1 (1 - X^2)^n dX$,

Procédons par intégration par parties. Montrons, $\forall n \in \mathbb{N}^*$ que,

$$I_n = \frac{2n}{2n+1} I_{n-1}, \quad I_0 = 2 \quad (2.3)$$

$$I_0 = 0! \int_{-1}^1 1 dX = [X]_{X=-1}^{X=1} = 2$$

Rappel : $I_{n+1} = \int_{-1}^1 (1 - t^2)^{n+1} dt$

Intégration par parties :

$$\begin{cases} u(t) = (1 - t^2)^{n+1} \\ v'(t) = 1 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} u'(t) = -2(n+1)t(1 - t^2)^n \\ v(t) = t \end{cases}$$

$$\begin{aligned} I_{n+1} &= \underbrace{\left[(1 - t^2)^{n+1} t \right]_{t=-1}^{t=1}}_{=0} - \int_{-1}^1 -2t(n+1)(1 - t^2)^n dt \\ &= 2(n+1) \int_{-1}^1 t^2 (1 - t^2)^n dt \\ &= 2(n+1) \int_{-1}^1 ((t^2 - 1) + 1)(1 - t^2)^n dt \\ &= 2(n+1) \left(\int_{-1}^1 (1 - t^2)^n dt - \int_{-1}^1 (1 - t^2)^{n+1} dt \right) \\ &= 2(n+1)(I_n - I_{n+1}) \\ (2n+3)I_{n+1} &= 2(n+1)I_n \end{aligned}$$

$$\text{donc } I_{n+1} = \frac{2(n+1)}{2n+3} I_n$$

La propriété de récurrence (2.3) est donc vérifiée $\forall n \in \mathbb{N}^*$.

Calculons désormais la **forme explicite de** I_n . Par la récurrence précédente on a directement,

$$\forall n \in \mathbb{N}^*, I_n = 2 \cdot \frac{2^{2n} n!^2}{(2n+1)!}$$

$$\text{Or } \|P_n(X)\|^2 = c^2 \langle P^{(n)}, P^{(n)} \rangle = c^2 (2n)! \int_{-1}^1 (1 - X^2)^n dX = \frac{2}{(2^n n!)^2} (2n)! \frac{2^{2n} n!^2}{(2n+1)!}$$

$$\text{En simplifiant, on obtient : } \|P_n(X)\|^2 = \frac{2}{2n+1}$$

□

Démonstration. (3)

Rappel 3. :

Les polynômes de Legendre vérifient l'équation différentielle suivante :

$$(1 - X^2)y'' - 2Xy' + l(l + 1)y = 0$$

C'est à dire dans notre cas, $y'' = \frac{d^2}{dX^2}P_n(X)$, $y' = \frac{d}{dX}P_n(X)$, $y = P_n(X)$,
donc on a : $\forall n \in \mathbb{N}^*$,

$$(1 - X^2)\frac{d^2}{dX^2}P_n(X) - 2X\frac{d}{dX}P_n(X) + n(n + 1)P_n(X) = 0$$

On va simplifier $P_n(X)$, posons $\begin{cases} K_n = (-1)^n 2^n n! \\ Q(X) = 1 - X^2 \\ D = \frac{d}{dX} \end{cases}$

D est l'application linéaire de $\mathbb{R}[X] \rightarrow \mathbb{R}[X]$ définie par $D(P) = \frac{dP}{dX}$. Ainsi on obtient une nouvelle formule pour $P_n(X)$:

$$P_n(X) = \frac{1}{K_n \rho(X)} \cdot D^n(\rho(X)Q(X)^n)$$

On simplifiera aussi X dans l'expression pour faciliter les calculs.

Calculons $D^{n+1}(QD(\rho Q^n))$ de deux façons,

1. D'après la règle de Leibniz,

$$\begin{aligned} & D^{n+1}(QD(\rho Q^n)) \\ &= QD^{n+2}(\rho Q^n) + (n + 1)(DQ)D^{n+1}(\rho Q^n) + \binom{n + 1}{2}(D^2Q)D^n(\rho Q^n) \end{aligned}$$

Car $D^k Q = 0$ pour tout $k > 2$. Comme $D^n(\rho Q^n) = K_n \rho P_n$,

$$D^{n+1}(QD(\rho Q^n)) = K_n \left(QD^2(\rho P_n) + (n+1)(DQ)D(\rho P_n) + \binom{n+1}{2}(D^2Q)\rho P_n \right) \quad (2.4)$$

2. D'après la règle de Leibniz,

$$\begin{aligned} QD(\rho Q^n) &= QD(\rho Q \cdot Q^{n-1}) \\ &= Q^n D(\rho Q) + (n - 1)\rho Q^n DQ = Q^n K_1 \rho P_1 + (n - 1)(DQ)\rho Q^n \end{aligned}$$

qui implique que

$$\begin{aligned} & D^{n+1}(QD(\rho Q^n)) \\ &= D^{n+1}(Q^n K_1 \rho P_1 + (n - 1)(DQ)\rho Q^n) = D^{n+1}((K_1 P_1 + (n - 1)DQ)\rho Q^n) \\ &= (K_1 P_1 + (n - 1)DQ)D^{n+1}(\rho Q^n) + (n + 1)(K_1(DP_1) + (n - 1)D^2Q)D^n(\rho Q^n) \\ &D^{n+1}(QD(\rho Q^n)) = K_n \left((K_1 P_1 + (n - 1)DQ)D(\rho P_n) + (n + 1)(K_1(DP_1) + (n - 1)D^2Q)\rho P_n \right) \quad (2.5) \end{aligned}$$

Comparons (2.4) et (2.5), on obtient :

$$\begin{aligned} 0 &= QD^2(\rho P_n) + (n+1)(DQ)D(\rho P_n) + \binom{n+1}{2}(D^2Q)\rho P_n - (K_1P_1 + (n-1)DQ)D(\rho P_n) \\ &\quad - (n+1)(K_1(DP_1) - (n-1)D^2Q)\rho P_n \\ &= QD^2(\rho P_n) + (2DQ - K_1P_1)D(\rho P_n) - (n+1)\left(K_1(DP_1) + \frac{n-2}{2}D^2Q\right)\rho P_n \end{aligned}$$

Avec $K_1\rho P_1 = D(\rho Q)$, et $\rho = 1$ on a,

$$Q(D^2P_n) + K_1P_1(DP_n) - n\left(K_1(DP_1) + \frac{n-1}{2}(D^2Q)\right)P_n = 0$$

En remplaçant les raccourcis établis plus tôt, on obtient :

Rappel :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_n = (-1)^n 2^n n! \\ D = \frac{d}{dX} \\ Q(X) = 1 - X^2 \\ D = \frac{d}{dX} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} DP_1 = 1 \\ K_1 = -2 \\ D^2Q(X) = -2 \\ L_1(X) = X \end{array} \right.$$

$$(1 - X^2)\frac{d^2}{dX^2}P_n - 2X\frac{d}{dX}P_n - n(-2 - (n-1))P_n = 0$$

Si l'on simplifie et remplace n par l :

$$(1 - X^2)\frac{d^2}{dX^2}P_l - 2X\frac{d}{dX}P_l + l(l+1)P_l = 0$$

□

2.3 Propriétés similaires pour L_n et H_n

Nous allons énoncer certaines propriétés pour les **polynômes de Laguerre et d'Hermite** mais je ne rédigerai pas les preuves car elles sont similaires à celles présentées pour les polynômes de Legendre dans la section précédente. Pour plus de détails, voire [MBB] pour Laguerre et [REA] pour les polynômes d'Hermite.

Propriétés 2.6. Propriétés similaires pour les polynômes de Laguerre :

On considère les $(L_n)_{n \in \mathbb{N}}$, la famille des polynômes de Laguerre.

Voici quelques propriétés :

1. $\forall n \in \mathbb{N}, n \geq 2, (n+1)L_{n+1}(X) + (X-2n-1)L_{n+1}(X) + nL_{n-1}(X) = 0$
(formule de récurrence)

2. $\forall n \in \mathbb{N}, \|L_n(X)\|^2 = \int_0^{+\infty} e^{-X} L_n(X)^2 dX = 1$ (Norme)

3. Les polynômes de Laguerre sont les solutions **normalisées** de l'équation différentielle suivante : $\forall n \in \mathbb{N}$,

$$Xy'' + (1-X)y' + ny = 0$$

Propriétés 2.7. Propriétés similaires pour les polynômes d'Hermite :

On considère les $(H_n)_{n \in \mathbb{N}}$, la famille des polynômes d'Hermite.

Voici quelques propriétés :

1. $\forall n \in \mathbb{N}, n \geq 2, H_{n+1}(X) - XH_n(X) + nH_{n-1}(X) = 0$ (formule de récurrence)

2. $\forall n \in \mathbb{N}, \|H_n(X)\|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-X^2} H_n(X)^2 dX = 2^n \sqrt{\pi} n!$ (Norme)

3. Les polynômes d'Hermite sont solutions de l'équation différentielle suivante : $\forall n \in \mathbb{N}$,

$$y'' - 2Xy' + 2ny = 0$$

2.4 Quelques polynômes associés

Les polynômes associés suivants sont des "**sur-familles**" des polynômes de Legendre et Laguerre présentées précédemment.

On utilisera les propriétés citées **dans la seconde partie** car ils interviennent dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome d'hydrogène en dimension 3.

Les propriétés sont admises car les preuves sont similaires à celles de Legendre. Mais **pour plus de détails**, aller voire [LPT] pour les fonctions polynomiales associées de Laguerre et [GALFTA] pour les Legendre associés.

Propriétés 2.8. Polynômes associés de Legendre :

Un polynôme associé de Legendre est une solution particulière de l'équation différentielle suivante :

$$(1 - X^2)y'' - 2Xy' + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1 - X^2} \right) y = 0 \quad (2.6)$$

Cette équation différentielle n'a de solution régulière que sur l'intervalle $[-1, 1]$ et si $-l \leq m \leq l$ avec l et m entiers. Cette équation est l'équation différentielle générale des polynômes de Legendre si $m = 0$.

Formule de Rodrigues :

$$\begin{aligned} P_l^m(X) &= (-1)^m (1 - X^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dX^m} (P_l(X)) \\ &= (-1)^m (1 - X^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dX^m} \left[\frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{dX^l} ((1 - X^2)^l) \right] \end{aligned}$$

Norme :

$$\|P_l^m\|^2 = \int_{-1}^1 P_l^m(X)^2 dX = \frac{2(l + |m|)!}{(2l + 1)(l - |m|)!} \quad (2.7)$$

Propriétés 2.9. Polynômes associés de Laguerre :

Les polynômes associés de Laguerre sont souvent appelés polynômes de Laguerre généralisés. Ils vérifient l'équation différentielle suivante :

$$XL_n^{\alpha''}(X) + (\alpha + 1 - X)L_n^{\alpha'}(X) + nL_n^{\alpha}(X) = 0 \quad (2.8)$$

Formule de Rodrigues :

$$L_n^{\alpha}(X) = \frac{X^{-\alpha} e^X}{n!} \frac{d^n}{dX^n} \left(e^{-X} X^{n+\alpha} \right)$$

Cette formule redonne celle des polynômes de Laguerre si $\alpha = 0$.

Formule de récurrence :

$$(n + 1)L_{n+1}^{\alpha}(X) = (2n + \alpha + 1 - X)L_n^{\alpha}(X) - (n + \alpha)L_{n-1}^{\alpha}(X) \quad (2.9)$$

Norme :

$$\|L_n^{\alpha}\|^2 = \int_0^{\infty} e^{-X} X^{\alpha} L_n^{\alpha}(X)^2 dX = \frac{\Gamma(n + \alpha + 1)}{n!} \quad (2.10)$$

, avec Γ la fonction Gamma d'Euler, voir [AAR]

Chapitre 3

Application : Equation de Schrödinger

3.1 Introduction de l'équation

Cette équation est l'approche spectrale (mathématiques) d'un sujet de physique, qui n'avait de prime à bord aucun rapport avec cette idée de spectre. Et cela permis d'expliquer de nombreux phénomènes qui n'étaient qu'expliqués peu rigoureusement à l'époque.



FIGURE 3.1 – Erwin Schrödinger [Nobel Foundation]

Nous considérerons l'équation de Schrödinger indépendante du temps, pour simplifier les calculs :

$$\mathcal{H}(\Psi_n) = E_n \cdot \Psi_n$$

Dans cette équation, \mathcal{H} représente l'opérateur différentiel nommé **hamiltonien**, Ψ_n **une fonction d'onde**, E_n **l'énergie** et n est appelé **nombre quantique principal**. On observe que Ψ_n est un vecteur propre de l'hamiltonien de valeur propre E_n .

Nous allons montrer que différentes familles de polynômes orthogonaux apparaissent dans la décomposition des fonctions d'ondes, solutions de l'équation.

3.2 Résolution de l'équation pour l'atome d'hydrogène en 3D

Partons de l'équation : $(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(x, y, z))\Psi(X) = E \cdot \Psi(X)$

m_e représente la masse de l'électron, qui vaut $9,1 \times 10^{-31}kg$, et $V(x, y, z)$ est le **potentiel électrique** en (x, y, z) et est particulier à l'atome d'hydrogène. En coordonnées sphériques, on a : $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, on définira ϵ_0 , e et E plus tard.

Commençons par décrire notre particule, en coordonnées sphériques pour s'adapter plus facilement au mouvement :

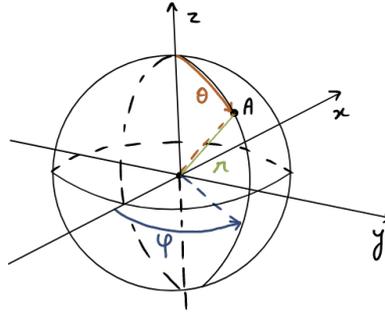


FIGURE 3.2 – Coordonnées sphériques

$$\begin{cases} x = r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ y = r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ z = r \cos(\theta) \end{cases} \iff \begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right) \\ \phi = \arctan(y/x) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \\ 0 \leq r \leq +\infty \end{cases}$$

Écrivons le laplacien Δ , présent dans l'équation en coordonnées sphériques, on obtient :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{d^2}{d\phi^2} \quad (3.1)$$

Rappelons que l'objectif est de chercher des fonctions qui résolvent notre équation, mais pour nous simplifier les calculs, nous pouvons essayer de voir si en effectuant une séparation de variable, nous avons toujours des solutions. On cherche donc maintenant à savoir s'il existe des fonctions Ψ pour chacune desquelles il existe deux fonctions Θ , Φ telles que :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (3.2)$$

Cela revient à séparer Ψ en deux parties : la **partie radiale** décrite par $R = R_r$ et la **partie angulaire** décrite par $Y = Y_{\Theta, \Phi}$.

Avec (3.1) et (3.2), l'équation devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{Y}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R}{r^2 \sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{dY}{d\theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{d^2 Y}{d\phi^2} \right] + V(r)RY = ERY$$

On arrive ainsi en divisant par $\frac{RY}{r^2}$ à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + r^2(V - E) = \frac{\hbar^2}{2m_e Y} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{dY}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{d^2 Y}{d\phi^2} \right]$$

$$= C$$

Et cela permet ainsi de voir que les deux côtés de l'équation sont indépendants de la variable leur faisant face (i.e. il n'y a que r à gauche et θ et ϕ à droite). Cela nous permet d'assurer que les expressions de droite et de gauche sont toutes deux égales à une constante que pour nous noterons : $C = -\frac{\hbar^2}{2m_e} l(l+1)$, l est appelé **nombre quantique azimutal**. On choisit cette constante car selon les derniers résultats de la partie I, on a observé des équations différentielles similaires pour les polynômes de Legendre associés. On cherche ainsi à retrouver, peut-être, nos polynômes.

Rajoutons la formule de l'énergie E pour expliciter sa relation avec les différentes constantes physique et le nombre quantique principal n :

$$E = E_n = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{R_\infty h c}{n^2}$$

c représente la **vitesse de la lumière**, h est la **constante de Planck** non normalisée, i.e. $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. R_∞ est nommée la **constante de Rydberg**. $R_\infty = \frac{m_e \alpha^2 c}{2h} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$ où e sa charge, α la **constante de structure fine**, m_e , ϵ_0 , h et c ont déjà été décrits.

Par la présence de la constante, l'équation peut se résumer à deux sous-équations :

$$\begin{cases} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} (V - E) = l(l+1) \\ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{dY}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{d^2 Y}{d\phi^2} = -l(l+1)Y \end{cases} \quad (3.3)$$

3.3 Partie angulaire

La **seconde équation** de (3.3) est nommée la partie angulaire de l'équation de Schrödinger (car elle contient les informations sur les angles),

$$\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{dY}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{d^2 Y}{d\phi^2} = -l(l+1)Y$$

On peut continuer les séparations de variables en posant $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$, et en multipliant par $\frac{\sin^2(\theta)}{Y(\theta, \phi)}$, on obtient,

$$\frac{1}{\Theta(\theta)} \left[\sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + l(l+1)\sin^2(\theta) = \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}$$

De même qu'auparavant, on peut observer l'indépendance en variables des deux côtés de l'équation et ainsi identifier **la constante** correspondante à $-m^2$

Remarque 3. On choisit cette constante $-m^2$ car cela permettra par la suite de retrouver l'équation différentielle vérifiée par les polynômes associés de Legendre.

Et nous pouvons ainsi arriver à des équations plus simples du type,

$$\begin{cases} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi(\phi) \\ \sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = [m^2 - l(l+1)\sin^2(\theta)]\Theta(\theta) \end{cases} \quad (3.4)$$

La **première équation** différentielle de (3.4) se résout facilement avec $\Phi(\phi) = e^{im\phi}$, avec $m \in \{-2; -1; 1; 2\}$ car il nous faut la périodicité de 2π de Φ (i.e. $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$)

Rappel (2.6) : Les polynômes associés de Legendre $P_l^m(X)$ vérifient l'équation différentielle suivante :

$$(1 - X^2)y'' - 2Xy' + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1 - X^2} \right) y = 0$$

Les solutions de **la seconde équation** sont les polynômes associés de Legendre, c'est-à-dire que $\Theta(\theta) = P_l^m(\cos(\theta))$.

Par résolution des valeurs propres d'un certain moment angulaire (partie physique), on obtient que $l \in \{0; 1; 2; \dots\}$ et que $m \in \{-l; -l+1; -l+2; \dots\}$, ce que l'on peut résumer (pour les premières valeurs) dans le tableau suivant :

(m, l)	$m=0$	$m=1$	$m=2$
$l=0$	$P_0^0 = 1$		
$l=1$	$P_1^0 = \cos(\theta)$	$P_1^1 = \sin(\theta)$	
$l=2$	$P_2^0 = \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1)$	$P_2^1 = 3\cos(\theta)\sin(\theta)$	$P_2^2 = 3\sin^2(\theta)$

Ce tableau contient les premières valeurs des polynômes de Legendre

Normalisons les solutions de (3.3) :

Pour les normaliser, il faut définir pour quels produits scalaires. On choisit, pour des raisons qui seront explicités plus tard, les suivants :

$$\begin{aligned} \forall f : [0, 2\pi] \rightarrow \mathbb{R}, \quad \Lambda(f, f) &= \int_0^{2\pi} f(\phi)^2 d\phi \\ \forall g : [0, \pi] \rightarrow \mathbb{R}, \quad \Upsilon(g, g) &= \int_0^\pi f(\theta)^2 \sin(\theta) d\theta \end{aligned}$$

et on admet que ce sont bien des produits scalaires.

$$\Lambda(\Phi, \Phi) = \int_0^{2\pi} \Phi(\phi)^2 d\phi = \int_0^{2\pi} e^{2im\phi} d\phi = \int_0^{2\pi} \underbrace{(e^{i\phi})^2}_{=1} d\phi = \int_0^{2\pi} 1 d\phi = [\phi]_{\phi=0}^{\phi=2\pi} = 2\pi = \|\Phi\|^2$$

$$\Upsilon(\Theta, \Theta) = \int_0^\pi \Theta(\theta)^2 \sin(\theta) d\theta = \int_0^\pi P_l^m(\cos(\theta))^2 d\theta$$

On effectue le changement de variable suivant :

$$x = \cos(\theta) \iff -dx = \sin(\theta) d\theta$$

et cela nous permet d'obtenir avec (2.7),

$$\begin{aligned} \Upsilon(\Theta, \Theta) &= - \int_1^{-1} P_l^m(x)^2 \cdot (-1) dx \\ &= \int_{-1}^1 P_l^m(x)^2 dx \\ &= \frac{2(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!} = \|P_l^m\|^2 \end{aligned}$$

On peut ainsi construire par produit des fonctions normalisées $Y_l^m(\theta, \phi)$ pour le produit scalaire $\Omega : E \rightarrow \mathbb{R}_+$, $E = [0, \pi] \times [0, 2\pi]$ qui s'appellent harmoniques sphériques. On a changé Y en Y_l^m car la fonction dépend de 2 variables l et m , m est appelé *nombre quantique magnétique* et l a déjà été présenté auparavant.

$$\begin{aligned} Y_l^m(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\phi} \\ \Omega(Y_l^m, Y_l^m) &= \int_0^\pi \left(\int_0^{2\pi} Y_l^m(\theta, \phi)^2 d\phi \right) d\theta \end{aligned}$$

Et on a ainsi

$$\Omega(Y_l^m(\theta, \phi), Y_l^m(\theta, \phi)) = \|Y_l^m\|^2 = 1 \quad (3.5)$$

Du fait de sa composition de polynômes orthogonaux, on peut aussi montrer que ces harmoniques sphériques sont aussi orthogonaux entre eux. Voici quelques exemples d'harmoniques sphériques, sur le même principe que le tableau précédent et avec toujours $l \in \{0; 1; 2; \dots\}$ et $m \in \{-l; -l+1; -l+2; \dots\}$:

$$\begin{aligned} Y_0^0(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} & Y_2^{-1}(\theta, \phi) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{-i\phi} \\ Y_1^{-1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{-i\phi} & Y_2^0(\theta, \phi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2(\theta) - 1) \\ Y_1^0(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{i\phi} & Y_2^1(\theta, \phi) &= \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2(\theta) e^{2i\phi} \end{aligned}$$

Pour les détails, je me suis basé en grande partie pour la partie angulaire sur le travail de Paola Cappellaro du MIT [Cap].

La figure 4.2 illustre sur une surface réelle les fonctions $ReY_{l,|m|}(\theta, \phi)$ et $ImY_{l,|m|}(\theta, \phi)$, le rouge représente des valeurs positives et le vert des valeurs négatives, voire l'article [MéPa] pour la source de cette image et le site de Polytechnique [XMJ] pour les manipuler.

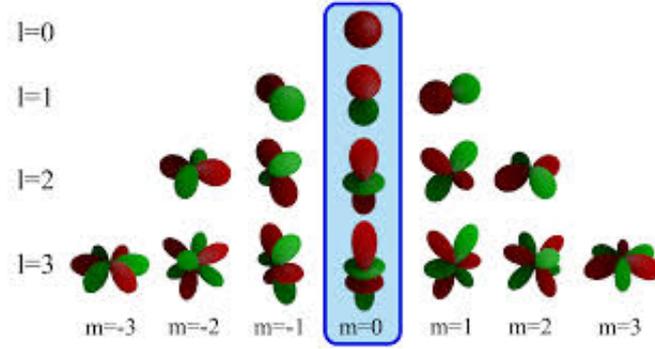


FIGURE 3.3 – Harmoniques sphériques réelles [MéPa]

3.4 Partie radiale

Reprenons l'équation radiale : $\frac{1}{R} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{dR}{dr}) - \frac{2m_e r^2}{2} (V - E) = l(l+1)$

Posons $\rho = 2\sqrt{-\frac{2m_e E}{\hbar^2}} r$, $\frac{1}{\rho^2} = -\frac{1}{r} \frac{\hbar^2}{8m_e E}$

Ainsi on a $\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} (\rho^2 \frac{dR}{d\rho}) + (\frac{1}{4E} V - \frac{l(l+1)}{\rho^2}) R = \frac{1}{4} R$

De plus, $\frac{1}{4E} V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 4E} \sqrt{-\frac{2m_e E}{\hbar^2}} \frac{1}{\rho} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \sqrt{-\frac{m_e}{2E}} \frac{1}{\rho}$

Avec ϵ_0 qui décrit la **permittivité du temps**, qui est une variable qui traite de l'information que donne un milieu lors d'une interaction concernant un champ électrique (ici entre l'électron et son noyau).

Si l'on pose $\nu = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \sqrt{-\frac{m_e}{2E}}$, l'équation devient :

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} (\rho^2 \frac{dR}{d\rho}) + (-\frac{1}{4} + \frac{\nu}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}) R = 0 \quad (3.6)$$

- Pour ρ suffisamment petit :

L'équation (3.6) se ramène à trouver une fonction R telle que

$$R(\rho) = \rho^\alpha (1 + o(\rho)), \alpha > 0$$

On trouve

$$\begin{cases} \frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} (\rho^2 \frac{dR}{d\rho}) = \alpha(\alpha+1) \rho^{\alpha-2} (1 + o(\rho)) \\ (-\frac{1}{4} + \frac{\nu}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}) R = l(l+1) \rho^{\alpha-2} (1 + o(\rho)) \end{cases}$$

on en déduit alors que $\alpha = l$, et l'on peut donc noter

$$R(\rho) = \rho^l \bar{R}(\rho) \quad (3.7)$$

Donc d'après (3.6), \bar{R} vérifie

$$\rho \frac{d^2 \bar{R}}{d\rho^2} + 2(l+1) \frac{d\bar{R}}{d\rho} + (\nu - \frac{1}{4}\rho) \bar{R} = 0 \quad (3.8)$$

- Si ρ est suffisamment grand, l'équation se ramène à résoudre

$$\frac{d^2 R'}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R' = 0 \text{ et si l'on rajoute comme condition que } \lim_{\rho \rightarrow \infty} R'(\rho) = 0 \text{ on a}$$

$$R'(\rho) = \lambda e^{-\frac{1}{2}\rho}, \lambda \in \mathbb{R} \quad (3.9)$$

Ainsi, par (3.7) et (3.9), on a

$$\bar{R}(\rho) = e^{-\frac{1}{2}\rho} \tilde{R}(\rho) \text{ et donc } R(\rho) = \rho^l e^{-\frac{1}{2}\rho} \tilde{R}(\rho)$$

Par (3.8), cette fonction \tilde{R} , qui vient "compléter" $e^{-\frac{1}{2}\rho}$, vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\rho \frac{d^2 \tilde{R}}{d\rho^2} + ((2l+1) + 1 - \rho) \frac{d\tilde{R}}{d\rho} + (\nu - (l+1)) \tilde{R} = 0$$

Rappel (2.8) : polynômes associés de Laguerre

Les polynômes associés de Laguerre vérifient l'équation différentielle suivante :

$$X L_n^{\alpha''}(X) + (\alpha + 1 - X) L_n^{\alpha'}(X) + n L_n^{\alpha}(X) = 0$$

Donc \tilde{R} est proportionnel à $L_{\nu-(l+1)}^{2l+1}$, et $\nu - (l+1) \in \mathbb{N}^* \Rightarrow \nu > l$ et $\nu \in \mathbb{N}$

Si l'on note $\nu = n$, avec $0 \leq l < n$ et $-l \leq m \leq l$

Notons $r_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$, on a $\rho = \frac{2r}{nr_B}$, et R est proportionnel à $Q_{l,n} = \left(\frac{2r}{nr_B}\right)^l e^{-\frac{r}{nr_B}} L_{n-(l+1)}^{2l+1} \left(\frac{2r}{nr_B}\right)$

Normalisons Q via $Q_{l,n} = \int_0^\infty |R(r)| r^2 dr$, que l'on admet être un produit scalaire.

$$\begin{aligned} \|Q_{n,l}\|^2 &= \int_0^\infty |R(r)| r^2 dr \\ &= \int_0^{+\infty} \left| \left(\frac{2r}{nr_B}\right)^l e^{-\frac{r}{nr_B}} L_{n-(l+1)}^{2l+1} \left(\frac{2r}{nr_B}\right) \right|^2 r^2 dr \\ &= \left(\frac{nr_B}{2}\right)^2 \int_0^{+\infty} \left| \left(\frac{2r}{nr_B}\right)^l e^{-\frac{r}{nr_B}} L_{n-(l+1)}^{2l+1} \left(\frac{2r}{nr_B}\right) \right|^2 \left(\frac{2r}{nr_B}\right)^2 dr \\ &= \left(\frac{nr_B}{2}\right)^2 \int_0^{+\infty} \left(\frac{2r}{nr_B}\right)^{2l+2} e^{-\frac{2r}{nr_B}} L_{n-(l+1)}^{2l+1} \left(\frac{2r}{nr_B}\right)^2 dr \end{aligned}$$

on pose $\mu = 2l+1$, $\tau = n - (l+1)$, et on effectue le changement de variable suivant :

$$X = \frac{2r}{nr_B} \iff dX = \frac{2dr}{nr_B}$$

On a ainsi :

$$\begin{aligned} \|Q_{n,l}\|^2 &= \left(\frac{nr_B}{2}\right)^3 \int_0^{+\infty} X^{2l+2} e^{-X} L_\tau^\mu(X)^2 \frac{2}{nr_B} dX \\ &= \left(\frac{nr_B}{2}\right)^3 \int_0^{+\infty} X^\mu e^{-X} (X L_\tau^\mu(X))^2 dX \end{aligned}$$

On peut calculer l'intégrale en vertu de la formule de récurrence des polynômes de Laguerre associés (2.9).

$$\|Q_{n,l}\|^2 = \left(\frac{nr_B}{2}\right)^3 \int_0^{+\infty} X^\mu e^{-X} ((2\tau + \mu + 1)L_\tau^\mu(X) - (\tau + 1)L_{\tau+1}^\mu(X) - (\tau + \mu)L_{\tau-1}^\mu(X)) L_\tau^\mu(X) dX$$

Par orthogonalité des polynômes associés de Laguerre :

$$\begin{aligned} \|Q_{n,l}\|^2 &= \left(\frac{nr_B}{2}\right)^3 \int_0^{+\infty} X^\mu e^{-X} (2\tau + \mu + 1)L_\tau^\mu(X)^2 dX \\ &= \left(\frac{nr_B}{2}\right)^3 \cdot (2\tau + \mu + 1) \int_0^{+\infty} X^\mu e^{-X} L_\tau^\mu(X)^2 dX \\ &= \left(\frac{nr_B}{2}\right)^3 \cdot (2\tau + \mu + 1) \cdot \frac{\Gamma(\tau + \mu + 1)}{\tau!} \quad (2.10) \\ &= \left(\frac{nr_B}{2}\right)^3 \cdot (2\tau + \mu + 1) \cdot \frac{(\tau + \mu)!}{\tau!} \\ &= \left(\frac{nr_B}{2}\right)^3 \cdot (2(n - (l + 1)) + (2l + 1) + 1) \cdot \frac{((n - (l + 1)) + (2l + 1))!}{(n - (l + 1))!} \\ &= \left(\frac{nr_B}{2}\right)^3 \cdot 2n \cdot \frac{(n + l)!}{(n - (l + 1))!} = \|R\|^2 \end{aligned}$$

$$R(r) = R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{nr_B}\right)^3 \frac{(n - (l + 1))!}{2n(n + 1)!}} \left(\frac{2r}{nr_B}\right)^l e^{-\frac{r}{nr_B}} L_{n-(l+1)}^{2l+1} \left(\frac{2r}{nr_B}\right)$$

Ainsi on a par construction,

$$\|R\|^2 = 1 \quad (3.10)$$

En résumé :

Les fonctions d'ondes, solutions de l'équation de Schrödinger concernant l'atome d'hydrogène, indépendante du temps et en 3 dimensions sont de la forme suivante :

$$\begin{aligned} &\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \\ &= R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\ &= \sqrt{\left(\frac{2}{nr_B}\right)^3 \frac{(n - (l + 1))!}{2n(n + 1)!}} \left(\frac{2r}{nr_B}\right)^l e^{-\frac{r}{nr_B}} L_{n-(l+1)}^{2l+1} \left(\frac{2r}{nr_B}\right) \sqrt{\frac{2l + 1}{4\pi} \frac{(l - m)!}{(l + m)!}} P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\phi} \end{aligned}$$

J'ai largement basé les calculs de la partie radiale jusqu'à ce point sur un document qui se basait lui-même sur le travail d'**Erwin Schrödinger** [Sch].

$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ est une fonction propre de l'opérateur \mathcal{H} (hamiltonien) de valeur propre E_n , son **énergie**. La valeur de l'énergie est donnée par **la formule de Bohr** :

$$-\frac{1}{n^2} \frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2$$

3.5 Position de la particule

Max Born a défini le lien entre le carré de la norme de $\Psi_{n,l,m}$ et la position de la particule. Or en physique quantique, **on ne peut calculer la position exacte** de la particule cherchée (du fait du trop grand nombre de facteurs pouvant influencer la trajectoire), on se résout donc à calculer sa probabilité de position.

Pour calculer la densité de probabilité dans \mathbb{R}^3 il faut calculer $\|\Psi\|^2$, qui s'exprime en coordonnées carthésiennes, par défaut :

$$\|\Psi(x, y, z)\|^2 = \int \int \int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$$

Comme la matrice Jacobienne associée au difféomorphisme du passage en coordonnées sphériques est la suivante :

$$M = \begin{pmatrix} \sin(\theta)\cos(\phi) & r\cos(\theta)\cos(\phi) & -r\sin(\theta)\sin(\phi) \\ \sin(\theta)\sin(\phi) & r\cos(\theta)\sin(\phi) & r\sin(\theta)\cos(\phi) \\ \cos(\theta) & -r\sin(\theta) & 0 \end{pmatrix}$$

Ainsi comme $\det(M) = r^2 \sin(\theta)$, on a :

$$\|\Psi(x, y, z)\|^2 = \|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)\|^2 = \int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin(\theta) d\phi d\theta dr$$

Rappel : coordonnées sphériques

$$\begin{cases} x = r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ y = r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ z = r \cos(\theta) \end{cases} \quad \begin{cases} 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \\ 0 \leq r \leq +\infty \end{cases}$$

Calculons donc $\|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)\|^2$, qui est la **densité de probabilité de position** de la particule en (r, θ, ϕ) .

$$\begin{aligned} \|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)\|^2 &= \int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin(\theta) d\phi d\theta dr \\ &= \left(\int_0^{+\infty} |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \right) \cdot \left(\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 d\phi d\theta \right) \\ &= \underbrace{\|R\|^2}_{=1 \text{ (3.10)}} \cdot \underbrace{\|Y_l^m\|^2}_{=1 \text{ (3.5)}} = 1 \end{aligned}$$

Ce 1 signifie que l'évènement "trouver l'électron dans l'espace entier" est certain.

Bibliographie

- [Ioh] Kenji Iohara, fiches d'exercices sur les polynômes orthogonaux pour les étudiants en double licence Mathématiques/Physique, *Polynômes orthogonaux*
- [Sch] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, Ann. Physik, **384** (I), **384** (II), **385** (III), **386** (IV), 1926.
- [AAR] G. E. Andrews, R. Askey and R. Roy, *Special Functions*, Encyclopedia Math. Appl. **71**, Cambridge Univ. Press, 1999.
- [Cap] P. Cappellaro, *Introduction to Applied Nuclear Physics*, Chap 4.(lien-LibreTexts).
- [Vek] Denis Vekemans, *Exemples de polynômes orthogonaux classiques – Démonstrations des propriétés* (PDF)
- [Maa] Fares Maalouf, professeur de mathématiques à l'université de Beyrouth, *Poly-nômes de Legendre - Orthogonalité*, (Youtube)
- [XMJ] Manuel JOFFRE, Polytechnique, site internet avec générateur d'harmoniques sphériques, (lien)
- [MBB] Manal, Bouzeraa et Bellour Roufia, Mémoire de MASTER 2, Centre Universitaire Abdelhafid Boussouf Mila, *Les polynômes orthogonaux de Laguerre et Tchebychev*, (lien mémoire)
- [REA] Refaat El Attar, professeur de mathématiques à l'Université d'Alexandrie, *Special Functions and Orthogonal Polynomials*
- [MéPa] Pierre Mézières, Mathias Paulin. Projection efficace de lumières sphériques sur les harmoniques sphériques. Journées Françaises d'Informatique Graphique (JFIG 2020), Nov 2020, Nancy (en distanciel), France. ⟨hal-03079202⟩ (lien Hal)
- [Nobel Foundation] Par Nobel foundation — (lien source)
- [LPT] , Maung Hla Pe, June 1952, *LAGUERRE POLYNOMIALS thesis*
- [GALFTA] , Nina Virchenko et Iryna Fedotova, *Generalized Associated Legendre Functions and Their Applications*, 2001