

Chapitre B-XIX

Particule dans un potentiel harmonique ou coulombien.

Joël SORNETTE met ce cours à votre disposition selon les termes de la licence Creative Commons :

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site joelsornette.fr

RÉSUMÉ :

Ce chapitre met en œuvre l'axiomatique de la mécanique quantique dans deux exemples classiques.

Le premier est l'oscillateur harmonique unidirectionnel. On résout dans un premier temps l'équation de Schrödinger stationnaire par des méthodes mathématiques standard et l'on montre la nécessité d'une quantification de l'énergie (utilisable en thermodynamique statistique) pour donner des solutions de carré sommable. Dans un second temps, l'on introduit de nouveaux opérateurs, en particulier ceux dits de création et d'annihilation, qui donnent une résolution plus aisée et trouvent plus simplement les fonctions d'onde valeurs propres du hamiltonien. On montre comment passer à l'oscillateur tridimensionnel.

Le second exemple est celui d'une particule dans un champ coulombien tridimensionnel (par exemple l'atome d'hydrogène). Ici pas de méthode élégante possible. On introduit les harmoniques sphériques et l'on résout classiquement puis on montre la nécessité d'une quantification à trois nombres, toujours pour des raisons de convergence et de normalisation.

Table des matières

B-XIX Particule dans un potentiel harmonique ou coulombien.	1
1 Particule dans un potentiel harmonique. Résolution de l'équation de Schrödinger.	4
1.a Recherches des solutions à l'équation de Schrödinger stationnaire.	4
1.b Quantification de l'énergie.	7
1.c Oscillateur harmonique tridimensionnel.	8
2 Particule dans un potentiel harmonique. Utilisation d'opérateurs. . . .	9
2.a Quelques nouveaux opérateurs.	9
2.b Recherche des valeurs et vecteurs propres.	10
2.c Quantification de l'énergie.	11
2.d Expression du ket propre de l'état fondamental.	12
2.e Expression des autres kets propres.	13
3 Particule dans un potentiel coulombien. Résolution de l'équation de Schrödinger.	14
3.a Dépendance angulaire des solutions. Harmoniques sphériques. . .	14
3.b Dépendance radiale des solutions.	16
3.c Bilan et normalisation.	18

1 Particule dans un potentiel harmonique. Résolution de l'équation de Schrödinger.

Dans ce premier temps, nous résoudrons l'équation de SCHRÖDINGER par des méthodes classiques, pour montrer que le formalisme quantique n'est pas d'une absolue nécessité.

On simplifie les choses en se plaçant dans un contexte unidirectionnel et l'on montrera en remarque comment passer en trois dimensions.

1.a Recherches des solutions à l'équation de Schrödinger stationnaire.

Soit une particule de masse m assujettie à un mouvement unidirectionnel et repérée par une abscisse x , soumise à une force de rappel en $-k x$ vers l'origine correspondant à une énergie potentielle en $\frac{1}{2} k x^2$. Son hamiltonien H , c'est à dire son énergie mécanique exprimée en fonction de la position et, non de la vitesse v , mais de la quantité de mouvement $p = m v$ (voir le chapitre B-XVI sur la mécanique lagrangienne et hamiltonienne) est donc :

$$H = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2$$

En mécanique quantique, on sait (voir le chapitre B-XVIII consacré à sa genèse, ses outils et son axiomatique) que son énergie est quantifiée par les valeurs propres E_n du hamiltonien quantique obtenu en remplaçant formellement p par $-i \hbar \frac{d}{dx}$ et que les états stationnaires (voir au même endroit) en sont les vecteurs propres.

On doit donc trouver les valeurs de la constante E pour lesquelles sont acceptables les solutions de l'équation de SCHRÖDINGER *stationnaire* :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \Psi(x) = E \Psi(x)$$

Voyons. Il s'agit d'une équation différentielle, elle est linéaire mais ses coefficients (enfin l'un d'eux) dépendent de la variable x ; si elle était d'ordre un, on connaît une méthode de résolution explicite mais elle est ici d'ordre deux et il n'y en a pas. Le premier réflexe¹ consiste à chercher une solution développée en série entière de x . Dans notre cas, elle aboutit à une relation de récurrence non pas sur deux mais sur trois coefficients successifs (de même parité en fait, mais peu importe) et ce n'est pas facile à gérer. Une seconde méthode consiste à chercher un changement de notation à l'aide d'une fonction stable par dérivation, une exponentielle donc. Posons donc $\Psi(x) = \exp[\Phi(x)]$ (pas la peine de mettre une constante devant, dans un contexte linéaire). On a donc successivement :

$$\Psi(x) = \exp[\Phi(x)]$$

1. car le calcul numérique des valeurs d'une série entière se programme de façon très aisée en informatique.

$$\begin{aligned}\frac{d\Psi}{dx} &= \frac{d\Phi}{dx} \exp[\Phi(x)] \\ \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= \frac{d^2\Phi}{dx^2} \exp[\Phi(x)] + \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)^2 \exp[\Phi(x)]\end{aligned}$$

En reportant dans l'équation de SCHRÖDINGER, on arrive, après simplification par l'exponentielle $\exp[\Phi(x)]$, à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)^2 \right] = E - \frac{1}{2} k x^2$$

Malheureusement, on n'est pas tombé sur quelque chose qui soit simple. Toutefois on peut en déduire un comportement asymptotique à l'infini. Pour $|x|$ assez grand, on peut, dans le second membre négliger E devant $\frac{1}{2} k x^2$; de même essayons de négliger un des termes du premier, celle des deux pistes qui aboutit consiste à négliger $\frac{d^2\Phi}{dx^2}$ devant $\left(\frac{d\Phi}{dx}\right)^2$. En effet elle conduit successivement à :

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)^2 &= -\frac{1}{2} k x^2 \\ \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)^2 &= \frac{k m}{\hbar^2} x^2 \\ \frac{d\Phi}{dx} &= \pm \frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x\end{aligned}$$

qui conduit à :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \pm \frac{\sqrt{k m}}{\hbar}$$

terme constant qui est bien négligeable devant $\left(\frac{d\Phi}{dx}\right)^2 = \frac{k m}{\hbar^2} x^2$ pour les grandes valeurs de $|x|$. C'est donc cohérent et $\frac{d\Phi}{dx} = \pm \frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x$ donne par intégration $\Phi(x) = \pm \frac{\sqrt{k m}}{2\hbar} x^2$.

On soupçonne donc pour Ψ un comportement asymptotique possible en $\Psi \sim \exp\left(-\frac{\sqrt{k m}}{2\hbar} x^2\right)$, en excluant l'exponentielle croissante divergente à l'infini et en contradiction de ce fait avec une fonction à carré sommable.

Cette découverte initiale ouvre la piste à un nouveau changement de notation :

$$\Psi(x) = \varphi(x) \exp\left(-\frac{\sqrt{k m}}{2\hbar} x^2\right)$$

d'où successivement, sans expliciter l'argument de l'exponentielle :

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{d\varphi}{dx} \exp(\dots) + \varphi(x) \left(-\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x\right) \exp(\dots)$$

$$\begin{aligned}\frac{d^2\Psi}{dx^2} &= \left[\frac{d^2\varphi}{dx^2} \exp(\dots) + \frac{d\varphi}{dx} \left(-\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x \right) \exp(\dots) \right] + \dots \\ &\left[\frac{d\varphi}{dx} \left(-\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x \right) \exp(\dots) + \varphi(x) \left(-\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} \right) \exp(\dots) + \varphi(x) \left(-\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x \right)^2 \exp(\dots) \right] \\ \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= \left[\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d\varphi}{dx} \left(-\frac{2\sqrt{k m}}{\hbar} x \right) + \varphi(x) \left(-\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} \right) + \varphi(x) \left(-\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x \right)^2 \right] \exp(\dots)\end{aligned}$$

En reportant dans l'équation de SCHRÖDINGER, on arrive, après simplification par l'exponentielle $\exp(\dots)$, successivement à :

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d\varphi}{dx} \left(-\frac{2\sqrt{k m}}{\hbar} x \right) + \varphi(x) \left(-\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} \right) + \varphi(x) \left(-\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x \right)^2 \right] &= \dots \\ \dots &= E \varphi(x) - \frac{1}{2} k x^2 \varphi(x)\end{aligned}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} x \frac{d\varphi}{dx} + \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \varphi(x) - \frac{1}{2} k x^2 \varphi(x) = E \varphi(x) - \frac{1}{2} k x^2 \varphi(x)$$

En reconnaissant dans $\frac{k}{m}$ la pulsation classique de l'oscillateur harmonique que l'on notera ω , on est donc arrivé, après simplification et arrangement des termes restants, à :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \hbar \omega x \frac{d\varphi}{dx} - \left(E - \frac{1}{2} \hbar \omega \right) \varphi(x)$$

dont on va chercher une solution développée en série entière.

Mon lecteur impatient trouvera certes que viennent d'être développées deux pages de calcul pour en revenir à la méthode initialement proposée. Certes, mais cette fois, la relation de récurrence sera d'exploitation aisée. Qu'il n'oublie pas que ces deux pages résument une bonne dizaine d'années de travail de plusieurs grands noms de la physique et des mathématiques

Posons donc :

$$\varphi(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n + \dots$$

On en déduit donc, en visant systématiquement le terme en x^n dans l'équation ci-dessus, les expressions suivantes :

$$\frac{d\varphi}{dx} = 0 + a_1 + 2 a_2 x + \dots + n a_n x^{n-1} + \dots$$

$$x \frac{d\varphi}{dx} = 0 a_0 + 1 a_1 x + 2 a_2 x^2 + \cdots + n a_n x^n + \cdots$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = 2 a_2 + \cdots + (n+2)(n+1) a_{n+2} x^n + \cdots$$

où l'on a rendu artificielle l'écriture des premiers termes pour vérifier qu'ils suivent la loi générale (car ce n'est pas toujours le cas). En reportant les coefficients des termes de même degré dans l'équation ci-dessus, on arrive donc successivement à :

$$\frac{\hbar^2}{2m} (n+2)(n+1) a_{n+2} = \hbar\omega n a_n - \left(E - \frac{1}{2} \hbar\omega\right) a_n = \left[\left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - E\right] a_n$$

$$a_{n+2} = \frac{2m \left[\left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - E\right]}{\hbar^2 (n+2)(n+1)} a_n$$

La récurrence se faisant de deux en deux, on a donc deux types de solutions, une paire (avec $a_1 = 0$) et une impaire (avec $a_0 = 0$) ; les autres coefficients se déduisent de proche en proche par récurrence, à partir respectivement de a_0 et a_1 .

1.b Quantification de l'énergie.

Mathématiquement E peut prendre toutes les valeurs pour donner des solutions à l'équation que nous venons de résoudre. Physiquement, nous avons une contrainte supplémentaire : la solution en Ψ doit être de carré sommable, ce qui n'est en général pas le cas mais ce n'est pas aisé à démontrer. Le lecteur qui ne voudrait pas l'admettre sans justification peut lire les lignes en italique qui suivent ; s'il l'accepte, il peut les sauter.

Pour n assez grand, la relation de récurrence donne l'équivalence, avec $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$:

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} \sim \frac{2m n \hbar\omega}{\hbar^2 n^2} = \frac{2m\omega}{n\hbar} = \frac{2\sqrt{k m}}{n\hbar}$$

Par ailleurs, le développement classique d'une exponentielle est :

$$\exp\left(+\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x^2\right) = \sum_p \frac{1}{p!} \left(\frac{\sqrt{k m}}{\hbar}\right)^p x^{2p}$$

En le mettant sous la forme $\sum_{n \text{ pair}} b_n x^n$ (on remplace $2p$ par n), on a alors, pour n assez grand :

$$\frac{b_{n+2}}{b_n} = \frac{1}{p+1} \frac{\sqrt{k m}}{\hbar} \sim \frac{\sqrt{k m}}{p\hbar} = \frac{2\sqrt{k m}}{n\hbar}$$

soit le même rapport que $\frac{a_{n+2}}{a_n}$ (on a tâtonné pour trouver le bon coefficient de x^2 dans l'exponentielle pour en arriver là). On a donc, pour n assez grand, $\frac{b_{n+2}}{b_n} = \frac{a_{n+2}}{a_n}$ soit aussi

$\frac{b_{n+2}}{a_{n+2}} = \frac{b_n}{a_n}$; les deux séries sont donc proportionnelles sauf pour leurs premiers termes, négligeables pour x assez grand. Le comportement asymptotique est $\Phi(x) \sim Cte \exp\left(\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x^2\right)$ d'où :

$$\Psi(x) = \varphi(x) \exp\left(-\frac{\sqrt{k m}}{2 \hbar} x^2\right) = Cte \exp\left(\frac{\sqrt{k m}}{2 \hbar} x^2\right)$$

qui diverge à l'infini et n'est donc pas de carré sommable. Pour un mathématicien, il faudrait ignorer ce raisonnement à partir de cette idée initiale ; nous nous en contenterons ici.

En est-il toujours ainsi ? Non car en regardant plus attentivement la relation d'équivalence :

$$a_{n+2} = \frac{2 m \left[(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega - E\right]}{\hbar^2 (n + 2) (n + 1)} a_n$$

on s'aperçoit que s'il existe un entier n tel que $E = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$ alors a_{n+2} est nul donc successivement a_{n+4} , a_{n+6} , etc. ; la fonction $\varphi(x)$ est alors un polynôme (appelé polynôme de HERMITE) et Ψ , produit d'un polynôme et d'une exponentielle décroissante en x^2 , est classiquement intégrable, tout comme son carré. En s'imprégnant des différentes remarques qui précèdent, on voit que ce polynôme est pair ou impair selon la parité de n : en effet, si c'est, par exemple, un a_n pair qui est nul, les termes impairs ne s'annulent jamais et la fonction impaire correspondante est à rejeter.

La quantification des énergies propres est donc établie avec une formule :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

formule qui est utilisée couramment en thermodynamique statistique (voir les chapitres E-VIII et E-IX qui lui sont consacrés).

1.c Oscillateur harmonique tridimensionnel.

En trois dimensions, on aurait à résoudre :

$$-\frac{\hbar^2}{2 m} \Delta \Psi + \frac{1}{2} k r^2 \Psi(x) = E \Psi(\vec{r})$$

soit

$$-\frac{\hbar^2}{2 m} \left(\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{d^2 \Psi}{dy^2} + \frac{d^2 \Psi}{dz^2} \right) + \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2) \Psi(x) = E \Psi$$

Si pour tout entier n , E_n et Ψ_n sont respectivement une valeur propre et un vecteur propre du problème unidirectionnel, on vérifie aisément que pour tout triplet (l, m, n) d'entiers, la fonction :

$$\Psi_{l,m,n}(\vec{r}) = \Psi_l(x) \Psi_m(y) \Psi_n(z)$$

est valeur propre du problème tridimensionnel et est associé à la valeur propre :

$$E_{l,m,n} = E_l + E_m + E_n$$

ce qui permet d'étudier les trois dimensions séparément et justifie a posteriori l'approche unidirectionnelle.

2 Particule dans un potentiel harmonique. Utilisation d'opérateurs.

Nous utilisons le formalisme quantique en cherchant à montrer qu'au delà du parti-pris esthétique, il donne aux outils mathématiques utilisés un sens physique pertinent.

On suppose connu le vocabulaire introduit dans le chapitre B-VIII.

2.a Quelques nouveaux opérateurs.

De façon formelle l'équation de SCHRÖDINGER stationnaire s'écrit :

$$H \Psi = \left(\frac{P^2}{2m} + \frac{k}{2} X^2 \right) \Psi = E \Psi$$

où X est l'opérateur de multiplication par x et P l'opérateur $-i \hbar \frac{d}{dx}$.

Si P et X étaient des nombres complexes, on écrirait volontiers que $\frac{P^2}{2m} + \frac{k}{2} X^2$ est le produit de $A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{P}{\sqrt{m}} - i \sqrt{k} X \right)$ par l'opérateur adjoint $A^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{P^\dagger}{\sqrt{m}} + i \sqrt{k} X^\dagger \right)$ soit encore $A^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{P}{\sqrt{m}} + i \sqrt{k} X \right)$ (car P et X sont hermitiens soit $P^\dagger = P$ et $X^\dagger = X$) mais ce n'est pas le cas car, comme pour toutes les fonctions, le produit de composition des opérateurs n'est pas commutatif.

En développant et en conservant l'ordre des compositions, on a en fait :

$$A \cdot A^\dagger = \frac{1}{2} \left(\frac{P}{\sqrt{m}} - i \sqrt{k} X \right) \left(\frac{P}{\sqrt{m}} + i \sqrt{k} X \right) = \frac{1}{2} \left[\frac{P^2}{m} - i \sqrt{\frac{k}{m}} (X \cdot P - P \cdot X) + k X^2 \right]$$

Or on sait² que $[X, P] = X \cdot P - P \cdot X$ est la multiplication par $i \hbar$ (on note de même l'opérateur correspondant), d'où, en introduisant comme plus haut la pulsation

2. car pour toute fonction f , on a :

$$X \cdot P f - P \cdot X f = x(-i \hbar) \frac{df}{dx} - (-i \hbar) \frac{d(xf)}{dx} = i \hbar \left[-x \frac{df}{dx} + \left(x \frac{df}{dx} + f \right) \right] = i \hbar f$$

propre $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$:

$$A \cdot A^\dagger = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} k X^2 + \frac{1}{2} \hbar \omega = H + \frac{1}{2} \hbar \omega$$

et l'on montrerait de même que :

$$A^\dagger \cdot A = H - \frac{1}{2} \hbar \omega$$

et l'on en profite pour remarquer que :

$$[A, A^\dagger] = A \cdot A^\dagger - A^\dagger \cdot A = \hbar \omega$$

et donc aussi :

$$[A^\dagger, A] = -\hbar \omega$$

On notera désormais $N = A^\dagger \cdot A$, tel que (cf supra) $H = N + \frac{1}{2} \hbar \omega$; l'intérêt est que si $|\Psi\rangle$ est ket propre de N pour la valeur propre λ , alors il est ket propre de H pour la valeur propres $\lambda + \frac{1}{2} \hbar \omega$. On peut donc remplacer la recherche de valeurs et vecteurs propres de H par celles et ceux de N , ce qui va s'avérer plus aisé. On n'oubliera pas de se souvenir que H est hermitique donc N aussi et qu'il en résulte que ses valeurs propres (les énergies propres du système) sont réelles, celles de N aussi.

Démontrons une propriété qui nous servira bientôt concernant le commutateur de N et A , il suffit de se lancer pousser par les calculs et d'utiliser la définition de N et la relation $[A^\dagger, A] = -\hbar \omega$ que l'on vient d'établir :

$$[N, A] = N \cdot A - A \cdot N = A^\dagger \cdot A \cdot A - A \cdot A^\dagger \cdot A = (A^\dagger \cdot A - A \cdot A^\dagger) \cdot A = [A^\dagger, A] \cdot A = -\hbar \omega A$$

et l'on démontrait de même :

$$[N, A^\dagger] = \hbar \omega A^\dagger$$

car, en fin de calcul³, on a $A^\dagger \hbar \omega = \hbar \omega A^\dagger$ (la multiplication par un scalaire constant peut se faire indifféremment à gauche ou à droite, pas de problème de commutation).

2.b Recherche des valeurs et vecteurs propres.

Soit un ket propre de N associé à une valeur propre λ et donc aussi ket propre de H associé à une valeur propre $\lambda + \frac{1}{2} \hbar \omega$; il est alors judicieux de noter $\lambda = \nu \hbar \omega$ et Ψ_ν le ket propre. On a donc, par définition :

$$N|\Psi_\nu\rangle = \nu \hbar \omega |\Psi_\nu\rangle \quad \text{et} \quad H|\Psi_\nu\rangle = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega |\Psi_\nu\rangle$$

3. C'est le lecteur qui les fait !

où, à ce stade du raisonnement, ν est un réel (cf supra) quelconque.

Appliquons l'égalité d'opérateurs $[N, A] = N \cdot A - A \cdot N = -\hbar\omega A$ établie plus haut au ket propre $|\Psi_\nu\rangle$, on a après un changement de notation facultatif puis la définition $|N|\Psi_\nu\rangle = \nu \hbar\omega |\Psi_\nu\rangle$ et une réorganisation finale :

$$\begin{aligned} |N \cdot A|\Psi_\nu\rangle &= |A \cdot N|\Psi_\nu\rangle - \hbar\omega |A|\Psi_\nu\rangle \\ |N|A|\Psi_\nu\rangle &= |A|N|\Psi_\nu\rangle - \hbar\omega |A|\Psi_\nu\rangle \\ |N|A|\Psi_\nu\rangle &= |A|\nu \hbar\omega |\Psi_\nu\rangle - \hbar\omega |A|\Psi_\nu\rangle \\ |N|A|\Psi_\nu\rangle &= \nu \hbar\omega |A|\Psi_\nu\rangle - \hbar\omega |A|\Psi_\nu\rangle \\ |N|A|\Psi_\nu\rangle &= (\nu - 1) \hbar\omega |A|\Psi_\nu\rangle \end{aligned}$$

ce qui prouve ce résultat important : si $|\Psi_\nu\rangle$ est ket propre de N associé à la valeur propre $\nu \hbar\omega$, alors $|A|\Psi_\nu\rangle$ est ket propre de N associé à la valeur propre $(\nu - 1) \hbar\omega$ (on le notera $|\Psi_{\nu-1}\rangle$). Pour cette raison A est appelé *opérateur d'annihilation* (on supprime un quantum $\hbar\omega$).

De la même façon, en partant cette fois de $[N, A^\dagger] = \hbar\omega A^\dagger$, le lecteur démontrera⁴ ce second résultat tout aussi important : si $|\Psi_\nu\rangle$ est ket propre de N associé à la valeur propre $\nu \hbar\omega$, alors $|A^\dagger|\Psi_\nu\rangle$ est ket propre de N associé à la valeur propre $(\nu + 1) \hbar\omega$ (on le notera $|\Psi_{\nu+1}\rangle$). Pour cette raison $A^\dagger$ est appelé *opérateur de création* (on ajoute un quantum $\hbar\omega$).

2.c Quantification de l'énergie.

Commençons par montrer qu'une valeur propre de l'opérateur N est forcément positive ou nulle. On part de la définition de celle-ci :

$$|N|\Psi_\nu\rangle = \nu \hbar\omega |\Psi_\nu\rangle$$

soit encore avec la définition de N

$$|A^\dagger \cdot A|\Psi_\nu\rangle = |A^\dagger|A|\Psi_\nu\rangle = \nu \hbar\omega |\Psi_\nu\rangle$$

Multiplions à gauche par le bra $\langle\Psi_\nu|$ associé au ket propre, on arrive à :

$$\langle\Psi_\nu|A^\dagger|A|\Psi_\nu\rangle = \nu \hbar\omega \langle\Psi_\nu|\Psi_\nu\rangle$$

On a vu dans le paragraphe précédent que $|A|\Psi_\nu\rangle = |\Psi_{\nu-1}\rangle$ et l'on sait (voir chapitre) que le bra associé fait intervenir l'opérateur adjoint, soit $\langle\Psi_{\nu-1}| = \langle\Psi_\nu|A^\dagger|$; on peut donc réécrire ainsi la relation précédente :

$$\langle\Psi_{\nu-1}|\Psi_{\nu-1}\rangle = \nu \hbar\omega \langle\Psi_\nu|\Psi_\nu\rangle$$

4. Je dis « démontrera », et non « démontrerait ». M'as-tu compris, ô mon lecteur ?

On reconnaît dans $\langle \Psi_\nu | \Psi_\nu \rangle$ le carré de la norme de $|\Psi_\nu\rangle$ (vecteur propre, non nul par définition) qui est un réel non nul *positif*. Il en est de même pour $\langle \Psi_{\nu-1} | \Psi_{\nu-1} \rangle$ (hormis l'exception signalée ci-dessous). Il en résulte alors qu'à l'évidence ν est positif.

Il y a toutefois une exception : si ν est nul et $|\Psi_0\rangle$ non nul par définition, alors $|\Psi_{-1}\rangle$ est nul et n'est donc plus ket propre ; la chaîne de annihilation est rompue.

Il ne reste qu'à conclure : s'il existe une valeur propre positive avec ν non entier que l'on notera $\nu = n + r$ avec n entier et $0 < r < 1$, l'opérateur annihilation génère, par itération de son utilisation, des kets propres de valeurs propres successives construites sur $\nu - 1$, $\nu - 2$, etc. et après $n + 1$ étapes on arrive à $\nu - (n + 1) = r - 1$ qui est négatif et l'on vient de voir que c'est impossible ; il y a donc contradiction. Les valeurs propres de N , si elles existent, sont de la forme $n \hbar \omega$ avec n entier (et donc pour celles H , de la forme $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$, cf supra).

Inversement s'il existe une valeur propre correspondant à une valeur entière de ν , notée $\nu = p$, l'opérateur création génère, par itération de son utilisation, des kets propres de valeurs propres successives correspondant à $\nu = p + 1$, $\nu = p + 2$, etc ; et ce à l'infini. En particulier, s'il existe le ket propre $|\Psi_0\rangle$ associé à $\nu = 0$, alors on peut construire tous les kets $|\Psi_\nu\rangle$ avec n entier. Montrons donc cette existence.

2.d Expression du ket propre de l'état fondamental.

L'*état fondamental* est celui d'énergie minimale correspondant à $\nu = 0$.

Pour trouver $|\Psi_0\rangle$, au lieu de résoudre $H|\Psi_0\rangle = 0$ $|\Psi_0\rangle = 0$ qui est une équation différentielle d'ordre deux, utilisons l'exception signalée ci-dessus, à savoir :

$$A|\Psi_0\rangle = |\Psi_{-1}\rangle = 0$$

qui est une équation différentielle d'ordre un. Or A est défini par $A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{P}{\sqrt{m}} - i \sqrt{k} X \right)$ où X est la multiplication par x et P l'opérateur $-i \hbar \frac{d}{dx}$. En réécriture classique, on doit donc résoudre, de façon brute :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{-i \hbar}{\sqrt{m}} \frac{d\Psi}{dx} - i \sqrt{k} x \Psi(x) \right] = 0$$

soit après simplification :

$$\frac{d\Psi}{dx} = -\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x \Psi$$

On sépare les variables et l'on intègre, soit successivement :

$$\frac{d\Psi}{\Psi} = -\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x dx$$

$$\ln \Psi = -\frac{\sqrt{k m}}{2 \hbar} x^2 + Cte$$

$$\Psi(x) = Cte \exp\left(-\frac{\sqrt{k m}}{2 \hbar} x^2\right)$$

On retrouve l'exponentielle introduite dans la première partie. Si l'on veut une base de vecteur propres orthonormée, il faut adapter la constante multiplicative. Le carré (on le note $\mathcal{N}^2$) de la norme de l'exponentielle est par définition :

$$\mathcal{N}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{\sqrt{k m}}{2 \hbar} x^2\right) \right]^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x^2\right) dx$$

Un changement de variable tel que $\frac{\sqrt{k m}}{\hbar} x^2 = \frac{u^2}{2}$ (soit $x = \sqrt{\frac{\hbar}{2 \sqrt{k m}}} u$) permet d'exploiter le résultat connu $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = \sqrt{2\pi}$, d'où :

$$\mathcal{N}^2 = \sqrt{\frac{\hbar}{2 \sqrt{k m}}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du = \sqrt{\frac{\pi \hbar}{\sqrt{k m}}}$$

Le ket propre normalisé est donc :

$$\Psi_0(x) = \frac{1}{\mathcal{N}} \exp\left(-\frac{\sqrt{k m}}{2 \hbar} x^2\right) = \left(\frac{\sqrt{k m}}{\pi \hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{\sqrt{k m}}{2 \hbar} x^2\right)$$

Avant de passer aux autres kets propres, n'oublions pas de remarquer que l'énergie minimale est $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ (c'est fondamentalement à cause de la relation $H = A + \frac{1}{2} \hbar \omega$).

2.e Expression des autres kets propres.

Outre son élégance, la force de cette approche par opérateurs, c'est qu'il n'est plus besoin d'intégration ou de résolution d'équation différentielle pour trouver les autres kets propres, on n'a besoin que de dérivation et de calcul algébrique, c'est bien plus simple.

Supposons connu le ket propre *normalisé* $|\Psi_\nu\rangle$ d'ordre entier ν ; l'opérateur de création $A^\dagger$ permet de trouver un vecteur propre d'ordre $(\nu + 1)$, $\Psi_{\nu+1} = |A^\dagger|\Psi_\nu\rangle$ non normalisé ce qui ne pose pas de problème car on a vu plus haut (en décalant d'un cran la formule) que les carrés des normes de $|\Psi_{\nu+1}\rangle$ et $|\Psi_\nu\rangle$ (égale à l'unité par hypothèse) sont liées par $\langle\Psi_{\nu+1}|\Psi_{\nu+1}\rangle = (\nu + 1) \hbar \omega \langle\Psi_\nu|\Psi_\nu\rangle$; le ket propre normalisé d'ordre $(\nu + 1)$ s'exprime donc en fonction du ket propre normalisé d'ordre ν par :

$$|\Psi_{\nu+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(\nu + 1) \hbar \omega}} |A^\dagger|\Psi_\nu\rangle$$

soit en revenant progressivement aux notations traditionnelles :

$$\begin{aligned}\Psi_{\nu+1}(x) &= \frac{1}{\sqrt{(\nu+1)\hbar\omega}} A^\dagger(\Psi_\nu) = \dots \\ &= \frac{1}{2\sqrt{(\nu+1)\hbar\omega}} \left(\frac{1}{\sqrt{m}} P(\Psi_\nu) + i\sqrt{k} X(\Psi_\nu) \right) = \dots \\ &= \frac{i}{2\sqrt{(\nu+1)\hbar\omega}} \left(-\frac{\hbar}{\sqrt{m}} \frac{d\Psi_\nu}{dx} + \sqrt{k} x \Psi_\nu \right)\end{aligned}$$

On connaît le $|\Psi_0\rangle$ normalisé, il n'y a plus qu'à itérer la formule ci-dessus ; c'est du travail de routine. Il ne m'apparaît pas intéressant de faire figurer ici tous ces calculs.

3 Particule dans un potentiel coulombien. Résolution de l'équation de Schrödinger.

3.a Dépendance angulaire des solutions. Harmoniques sphériques.

Soit une particule de masse m repérée par son vecteur position $\vec{r}$, soumise à une force centrale coulombienne attractive (ou newtonienne) $-K \frac{\vec{r}}{r^3} = -K \frac{\vec{u}}{r^2}$ (avec $r = \|\vec{r}\|$ et $\vec{u} = \frac{\vec{r}}{r}$) correspondant à une énergie potentielle en $V(r) = -\frac{K}{r}$ (on prendra le cas d'une force coulombienne entre noyau et électron de l'atome d'hydrogène avec $K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ que l'on notera ici $K = q^2$, relation qui définit l'expression de q). Son hamiltonien H , c'est à dire son énergie mécanique exprimée en fonction de la position et, non de la vitesse $\vec{v}$, mais de la quantité de mouvement $\vec{p} = m \vec{v}$ (voir le chapitre B-XVI sur la mécanique lagrangienne et hamiltonienne) est donc :

$$H = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(r) = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{q^2}{r}$$

En mécanique quantique, on sait (voir le chapitre B-XVIII consacré à sa genèse, ses outils et son axiomatique) que son énergie est quantifiée par les valeurs propres E_n du hamiltonien quantique obtenu en remplaçant formellement p_x par $-i\hbar \frac{d}{dx}$ (et analogues) et que les états stationnaires (voir au même endroit) en sont les vecteurs propres.

On doit donc trouver les valeurs de la constante E pour lesquelles sont acceptables les solutions de l'équation de SCHRÖDINGER stationnaire :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Psi + V(r) \Psi = E\Psi(x)$$

L'expression du potentiel est isotrope et il est donc légitime de passer en coordonnées sphériques (r, θ, φ) pour paramétrer le vecteur position $\vec{r}$. L'expression du laplacien en coordonnées sphériques, difficile à obtenir, se trouve aisément dans la littérature (et dans

ce cours, aux chapitres A-IX consacré à l'analyse vectorielle et B-XX qui traite du moment cinétique en mécanique quantique); nous en admettrons donc l'expression (une des expressions équivalentes en fait) et l'équation de SCHRÖDINGER devient :

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

En multipliant par r (variable indépendante de θ et φ , donc constant vis-à-vis des dérivations partielles par rapport à ces deux variables) et en posant $\Phi(r, \theta, \varphi) = r\Psi(r, \theta, \varphi)$, on arrive à la forme un peu plus simple :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \right] + V(r) \Phi = E \Phi$$

Cherchons Φ sous forme semi-factorisée soit $\Phi(r, \theta, \varphi, t) = f(r) Y(\theta, \varphi)$; en reportant dans l'équation puis en divisant par $\Phi = f Y$ on arrive à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{f''}{f} + \frac{1}{r^2 Y} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right) \right] + V(r) = E$$

Ce qui suppose (on fixe r et on laisse varier le reste) que l'expression :

$$\frac{1}{Y} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right)$$

soit une constante, notée provisoirement $-C$, et que la fonction $f(r)$ soit donc solution, avec $V(r) = -\frac{q^2}{r}$, de :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(f''(r) - \frac{C}{r^2} f(r) \right) - \frac{q^2}{r} f(r) = E f(r)$$

Pour la fonction $Y(\theta, \varphi)$ sa continuité impose qu'elle soit 2π -périodique vis-à-vis de φ (après un tour autour de Oz , on est revenu au point de départ). A θ constant on peut donc décomposer Y en séries de FOURIER, soit avec des valeurs complexes, en combinaison linéaire de fonctions $\exp(i m \varphi)$ avec m entier négatif, nul ou positif; elle est donc somme d'expressions $Y(\theta, \varphi) = h(\theta) \exp(i m \varphi)$ et la relation

$$\frac{1}{Y} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right) = -C$$

conduit alors, après simplification par l'exponentielle, à :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial h}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} m^2 h(\theta) = -C h(\theta)$$

La suite est assez complexe, on commence par le changement de variable $X = \cos \theta$ qui supprime toute trace de trigonométrie et la suite est très technique. Elle sera détaillée, la technicité cachée par des opérateurs quantiques qui ne font en fait que la résumer, dans le chapitre B-XX qui traite du moment cinétique en mécanique quantique. Admettons-en ici le résultat : les solutions acceptables (c'est-à-dire de carré sommable) sont quantifiées par un entier ℓ positif ou nul, en plus de l'entier m négatif, nul ou positif introduit ci-dessus, sont traditionnellement appelées *harmoniques sphériques*⁵ (mentionnées dans le chapitre D-II sur les ondes stationnaires et progressives) et notées $h_{\ell,m}$, la constante C vaut alors $\ell(\ell+1)$ indépendamment de la valeur de m ; de plus les fonctions ne sont acceptables que si $|m| \leq \ell$. Rendez-vous donc au chapitre B-XX sur ce point précis.

La fonction $f(r)$ est alors solution de :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} f''(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} f(r) - \frac{q^2}{r} f(r) = E f(r)$$

que nous allons chercher à résoudre dans le paragraphe suivant.

3.b Dépendance radiale des solutions.

Nous nous plaçons ici dans le seul cas où E est négatif, correspondant, en mécanique classique aux états liés ; dans les autres cas la particule s'échappe à l'infini.

On ne change pas une méthode qui marche. Comme dans le cas du potentiel harmonique cherchons un comportement asymptotique pour les grandes valeurs de r . Les termes en $\frac{1}{r}$ et $\frac{1}{r^2}$ deviennent négligeables et l'équation à résoudre se réduit à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} f''(r) = E f(r)$$

dont la solution non divergente est (sans oublier que E est négatif), à une constante multiplicative près :

$$f(r) = \exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r\right)$$

On revient au cas général en proposant le changement de notation :

$$f(r) = F(r) \exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r\right)$$

d'où par dérivations successives (on n'explicite pas l'argument de l'exponentielle pour alléger l'écriture) :

$$f'(r) = F'(r) \exp(\dots) - \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} F(r) \exp(\dots)$$

5. C'est le produit $h(\theta) \exp(im\varphi)$ qui est ainsi baptisé.

$$f''(r) = F''(r) \exp(\cdots) - 2 \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} F'(r) \exp(\cdots) + \left(\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \right)^2 F(r) \exp(\cdots)$$

soit encore (toujours avec E est négatif) :

$$f''(r) = F''(r) \exp(\cdots) - 2 \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} F'(r) \exp(\cdots) - \frac{2mE}{\hbar^2} F(r) \exp(\cdots)$$

On reporte dans l'équation de départ et on simplifie par l'exponentielle, d'où, successivement (les termes en $E F(r)$ se simplifient) :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left[F''(r) - 2 \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} F'(r) - \frac{2mE}{\hbar^2} F(r) \right] + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} F(r) - \frac{q^2}{r} F(r) &= E F(r) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} F''(r) + \hbar \sqrt{\frac{-2E}{m}} F'(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} F(r) - \frac{q^2}{r} F(r) &= 0 \end{aligned}$$

dont on cherche une solution en série entière $F(r) = \sum_p a_n r^n$. On reporte dans l'équation précédente dont tous les coefficients des puissances de r doivent être nuls, pour celui de r^{n-1} on arrive successivement à :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} (n+1)n a_{n+1} + \hbar \sqrt{\frac{-2E}{m}} n a_n + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m} a_{n+1} - q^2 a_n &= 0 \\ \frac{\hbar^2}{2m} [\ell(\ell+1) - n(n+1)] a_{n+1} &= \left[q^2 - n \hbar \sqrt{\frac{-2E}{m}} \right] a_n \end{aligned}$$

formule qui permet dépasser de a_n à a_{n+1} (sens ascendant) mais aussi de a_{n+1} à a_n (sens descendant).

Dans le sens descendant, on ne doit pas passer sous la barre de l'indice $n = 1$ sinon Ψ en $\frac{1}{r} F(r)$ (cf supra) divergerait en 0 ; il faut donc qu'à partir d'un a_{n+1} , on trouve à temps un a_n nul, au plus tard a_0 . Il suffit pour cela que le coefficient de a_{n+1} s'annule ce qui est possible pour $\ell(\ell+1) = n(n+1)$ donc manifestement ⁶ $n = \ell$ (on rappelle que $\ell \geq 0$).

Dans le sens ascendant, si à partir de $a_{\ell+1}$, premier coefficient non nul, si plus aucun coefficient ne s'annule, la fonction d'onde obtenue ne sera pas de carré sommable (on démontre cela de la même façon ⁷ que dans l'étude du potentiel harmonique). Il faut donc qu'à un certain rang, pour a_n donné, a_{n+1} s'annule ; il suffit pour cela que le coefficient de a_n dans la relation de récurrence s'annule ce qui est possible pour :

$$q^2 - n \hbar \sqrt{\frac{-2E}{m}} = 0$$

6. L'équation $n^2 + n - \ell(\ell+1) = 0$ a une autre solution que $n = \ell$ mais c'est $-(\ell+1)$ négative ce qui provoque la divergence.

7. Là encore, on laisse au lecteur la fierté d'y arriver seul.

ce qui quantifie l'énergie par un entier n strictement positif (on part de $\ell + 1$ avec $\ell \geq 0$) avec :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m q^4}{2 \hbar^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^4}{2 (4 \pi \varepsilon_0)^2 \hbar^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 \hbar^2}$$

qui est le résultat historique du modèle de BOHR (voir le chapitre B-XVII sur les aspects corpusculaires de la lumière).

Il est d'usage de noter $R_{n,\ell}(r)$ l'expression de $\frac{1}{r} F(r) \exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r\right)$ obtenue avec la double contrainte ci-dessus ; c'est un polynôme dont on calcule les coefficients de proche en proche par la relation de récurrence ci-dessus, multiplié par une gaussienne. Je n'ai pas jugé utile d'effectuer les calculs.

On remarquera que le dernier coefficient non nul est forcément d'indice supérieur ou égal (ça peut être le même) à celui du premier non nul. On a donc $\ell + 1 \leq n$ soit $\ell < n$.

Remarque : on n'a pas trouvé ici de méthode élégante pouvant être transcrite en terme d'opérateur « magique », preuve que ceux-ci ne sont qu'un habillage d'une astuce mathématique et c'est elle, et non l'opérateur qui la traduit, qui est magique.

3.c Bilan et normalisation.

Résumons ce que nous avons trouvé.

A une constante multiplicative près, les solutions trouvées ci-dessus dépendent d'un triplet de trois entiers, appelés *nombre quantiques* :

- l'entier n , strictement positif qui quantifie l'énergie (cf supra).
- l'entier ℓ , positif ou nul et strictement inférieur à n ; on verra dans le prochain chapitre qu'il quantifie la norme du moment cinétique.
- l'entier m , négatif, nul ou positif de valeur absolue inférieure ou égale à ℓ ; on verra dans le prochain chapitre qu'il quantifie la projection du moment cinétique sur la direction de mesure.

Les premiers triplets (n, ℓ, m) possibles sont $(1, 0, 0)$ (l'état 1s des chimistes), $(2, 0, 0)$ (l'état 2s des chimistes), $(2, 1, -1)$, $(2, 1, 0)$ et $(2, 1, 1)$ (l'état 2p des chimistes avec trois « cases »), $(3, 0, 0)$ (l'état 3s des chimistes), $(3, 1, -1)$, $(3, 1, 0)$ et $(3, 1, 1)$ (l'état 3p des chimistes avec trois « cases »), $(3, 2, -2)$, $(3, 2, -1)$, $(3, 2, 0)$, $(3, 2, 1)$ et $(3, 2, 2)$ (l'état 3d des chimistes avec cinq « cases »), etc.

La fonction d'onde est le produit

- d'une fonction de r dont l'expression ne dépend que des nombres quantiques n et ℓ ; on la note $R_{n,\ell}(r)$
- d'une fonction de θ dont l'expression ne dépend que des nombres quantiques ℓ et m ; on la note $h_{\ell,m}(\theta)$
- d'une fonction de φ dont l'expression ne dépend que du nombre quantique m et qui est $\exp(i m \varphi)$

On a donc, à une constante multiplicative près :

$$\Psi(\vec{r}) = R_{n,\ell}(r) h_{\ell,m}(\theta) \exp(i m \varphi)$$

Remarque le produit $Y_{\ell,m}(\theta) = h_{\ell,m}(\theta) \exp(i m \varphi)$ est traditionnellement appelé *harmonique sphérique*.

Pour obtenir une base orthonormée de vecteurs propres, on veut que les vecteurs propres précédents aient une norme unité et donc leur carré aussi (voir le chapitre sur l'axiomatique de la mécanique quantique) ; on veut donc :

$$1 = \iiint_{\mathbb{R}^3} |\Psi|^2 dV$$

où dV est le volume élémentaire, soit en coordonnées sphériques $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$, d'où en factorisant et avec $|\exp(i m \varphi)| = 1$, en sachant enfin que $R_{n,\ell}$ est à valeurs réelles (cf supra) ainsi que $h_{\ell,m}$ (voir le prochain chapitre) :

$$1 = \left(\int_0^\infty r^2 R_{n,\ell}^2(r) dr \right) \left(\int_0^\pi \sin \theta h_{\ell,m}^2(\theta) d\theta \right) \left(\int_{-\pi}^\pi d\varphi \right)$$

Dans la pratique et c'est tout à fait arbitraire, on normalise $h_{\ell,m}(\theta)$ de sorte que l'on ait :

$$\left(\int_0^\pi \sin \theta h_{\ell,m}^2(\theta) d\theta \right) \left(\int_{-\pi}^\pi d\varphi \right) = 2\pi \int_0^\pi \sin \theta h_{\ell,m}^2(\theta) d\theta = 1$$

ce que l'on détaillera dans le chapitre B-XX et $R_{n,\ell}(r)$ de sorte que l'on ait :

$$\int_0^\infty r^2 R_{n,\ell}^2(r) dr = 1$$

ce qui ne pose aucune difficulté majeure de calcul car $R_{n,\ell}(r)$, à une constante multiplicative près (le premier coefficient non nul choisi arbitrairement et que l'on ajustera), est un polynôme multiplié par une gaussienne, situation fort classique. Détailler les calculs n'apporterait pas grand-chose⁸ à cet exposé.

8. Grand-chose, grand-mère (ou tante), grand-route, grand-voile, grand-croix, grand-messe, à grand-peine prouvent à l'évidence que *grand* avait un féminin identique au masculin en ancien français.