

JOURNAL
DE
MATHÉMATIQUES
PURES ET APPLIQUÉES

FONDÉ EN 1836 ET PUBLIÉ JUSQU'EN 1874

PAR JOSEPH LIOUVILLE

ROBERT MAZET

**Sur une méthode permettant de trouver rapidement des formules de
quantification utilisables en pratique (méthode dite des résidus)**

Journal de mathématiques pures et appliquées 9^e série, tome 23 (1944), p. 305-330.

http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1944_9_23_305_0



NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Gallica de la Bibliothèque nationale de France
<http://gallica.bnf.fr/>

et catalogué par Mathdoc
dans le cadre du pôle associé BnF/Mathdoc
<http://www.numdam.org/journals/JMPA>

*Sur une méthode permettant de trouver rapidement des formules
de quantification utilisables en pratique (méthode dite des résidus);*

PAR ROBERT MAZET,

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

[Extrait d'un cours de Mécanique ondulatoire fait à l'Université de Stablack en 1942-43.]

PRÉLIMINAIRES. — Je rappellerai d'abord certaines propriétés des équations différentielles linéaires en me limitant, en vue de la suite, à une équation du second ordre à une fonction inconnue d'une variable $\psi(x)$.

Soit

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + A \frac{d\psi}{dx} + B\psi = 0 \quad (A \text{ et } B, \text{ fonctions de } x).$$

On peut faire disparaître le terme en $\frac{d\psi}{dx}$ en faisant le changement $\psi = UV$ et prenant U tel que $2U' + AU = 0$. D'où

$$V'' + \left(B - \frac{A^2}{4} - \frac{A'}{2} \right) V = 0.$$

Nous supposerons ce changement effectué au préalable et prendrons l'équation sous la forme

$$(1) \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} + H(x)\psi = 0.$$

Si $\psi_1(x)$ et $\psi_2(x)$ désignent deux solutions particulières choisies une fois pour toutes, l'intégrale générale est de la forme

$$\psi = C\psi_1 + D\psi_2 = C(\psi_1 + \mu\psi_2) \quad (C, D, \mu, \text{ constantes}).$$

A chaque intégrale particulière correspond une valeur de μ qui permet de la distinguer au facteur C près et que l'on peut appeler son *rang* par rapport à ψ_1 et ψ_2 .

Dans le plan complexe $z = x + iy$, les seuls points singuliers que puisse admettre une intégrale ψ quelconque sont ceux de $H(z)$ que nous supposerons *analytique dans tout le plan*.

Faisons le changement $\psi = e^{\int W dz}$. Il vient

$$(2) \quad W' + W^2 + H(z) = 0.$$

A chaque solution ψ de (1) correspond une solution de (2) $W = \frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dz}$.

Les seuls points singuliers de W sont :

1° Les points singuliers de $\frac{d\psi}{dz}$, c'est-à-dire de ψ , qui figurent parmi ceux de $H(z)$;

2° Les zéros de ψ , qui sont des *pôles d'ordre un* de W (développement de W au voisinage : $\frac{\alpha}{z - z_1} + \dots$, si α est l'ordre de multiplicité du zéro z_1).

Traçons, dans le plan complexe, un cercle de grand rayon $C(O, R)$; entourons d'autre part les points singuliers de H intérieurs à C : $a, b, \dots$ de petits cercles $c', c'', \dots$ et les zéros de ψ compris dans la région intermédiaire (c'est-à-dire intérieure à C et extérieure aux $c', c'', \dots$) de petits cercles $c_1, c_2, \dots$.

W est holomorphe dans la région trouée; si, de plus, il est *uniforme le long des frontières*, on peut écrire

$$\int_C W dz = \int_{c'} W dz + \int_{c''} W dz + \dots + \int_{c_1} W dz + \int_{c_2} W dz + \dots,$$

les intégrales étant prises une fois dans le sens positif.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — Bornons-nous au cas où, à partir d'un rayon de C suffisamment grand et de rayons des cercles $c', c'', \dots$ suffisamment petits, les intégrales ne croissent plus en nombre et gardent toutes une valeur constante et finie (résidu). (Cette hypothèse exclut le cas, pour W , d'un point singulier essentiel à résidu infini et, pour ψ , d'un point d'accumulation de zéros se trouvant en $a, b, \dots$ ou à l'infini.)

On a, en désignant les résidus par la lettre K ,

$$(3) \quad K_\infty = K_a + K_b + \dots + q \times 2\pi i,$$

q étant le nombre des zéros de ψ distincts des points singuliers de H et de l'infini et comptés avec leur ordre de multiplicité. q est donc un nombre entier ≥ 0 .

Cette relation (3) exprime, pour chaque solution ψ de rang μ , le nombre des zéros de cette solution en fonction des K , c'est-à-dire des coefficients de l'équation (1) et de μ ; on pourrait l'écrire

$$(3') \quad K_\infty(\mu) = K_a(\mu) + K_b(\mu) + \dots + q_\mu \times 2\pi i.$$

Comme, en général, ψ_1 et ψ_2 et par suite μ , aussi bien que q_μ , sont inconnus, cette relation offre, en général, peu d'intérêt.

Mais supposons que l'équation (1) résulte de l'équivalence à une constante E (valeur propre) d'un opérateur hermitique linéaire agissant sur ψ dans un espace fonctionnel donné, et désignons désormais par ψ une fonction propre de l'équation (1) que nous écrirons pour la circonstance

$$(1') \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} + H(x, E)\psi = 0.$$

Il peut arriver que, compte tenu des propriétés des fonctions propres (conditions aux limites définissant l'espace fonctionnel, carré sommable, etc.), le rang μ de la fonction ψ disparaisse des expressions des K dans la relation (3') [par exemple, si les seuls points singuliers que possède H appartiennent à l'intervalle de configuration — extrémités, en général — et si les solutions de (1') sont toutes de carré non sommable, sauf une; pour le point à l'infini, lorsqu'il n'appartient pas à l'intervalle de configuration, voir l'exemple du rotateur spatial traité plus loin ⁽¹⁾]. (3) donne alors une relation entre les coefficients de (1') et q qui constitue une *formule de quantification*, puisque q ne peut être qu'entier ≥ 0 .

En particulier, si E figure dans (3), on obtient $E = E(q)$. La constante E se trouve quantifiée.

CRITIQUE. — L'inconvénient de cette méthode est qu'elle ne donne pas les fonctions propres elles-mêmes, de telle sorte qu'on ne sait pas si à une valeur de q (entière ≥ 0) correspond, ou non, une fonction propre ⁽²⁾. Pour le savoir, il faudrait regarder comment se classent les fonctions propres selon le nombre croissant de leurs zéros. Si les fonctions propres ont tous leurs zéros réels et croissant d'unité en unité depuis zéro, q prend toutes les valeurs (c'est le cas des *fonctions propres à polynômes*, dont on démontre *a priori* que tous les zéros sont réels et compris dans l'intervalle de configuration). Si elles ont des zéros imaginaires, ceux-ci apparaissent par paires (les coefficients de H étant supposés réels) et q croît alors de 2 en 2. Remarquons que les fonctions propres de l'opérateur hamiltonien (fonctions d'onde) ont toujours, en pratique, une allure analogue à celle des cas à polynômes et que le nombre de leurs zéros compris dans l'intervalle de configuration croît de 1 en 1 (comme les nœuds d'une corde vibrante); en désignant alors par q_0 le nombre des zéros éventuels extérieurs à l'intervalle, il suffirait de poser $q = q' + q_0$ pour que q' prenne toutes les valeurs entières ≥ 0 .

Quoi qu'il en soit, la méthode donne sûrement, en admettant que $\frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dx}$ soit uniforme, toutes les valeurs de E quantiquement possibles. Le fait qu'elle en donne peut-être d'autres en plus n'est un inconvénient majeur que pour les

⁽¹⁾ Voir aussi le 2^e Complément, p. 326.

⁽²⁾ Les valeurs de q correspondant à des valeurs réelles de E sont seules à considérer.

questions où intervient la somme des *états* possibles (telles que les problèmes de chaleurs spécifiques, si E désigne l'énergie).

En regard de cet inconvénient, la méthode est rapide dès que l'on a un moyen simple de calculer les K . Or, pour cela, il suffit que la fonction W admette un développement de Laurent au voisinage du point étudié, et que ce développement soit connu : le coefficient de $\frac{1}{z}$ pour K_* ou celui de $\frac{1}{z-a}$, ... pour K_a , ... donnera, multiplié par $2\pi i$, le résidu cherché.

Pour que l'on se trouve dans ce cas, il faut d'abord que H admette elle-même un tel développement. Nous devons, en outre, nous borner au cas où le premier terme de ce développement est *pair* ⁽¹⁾. Pratiquement, on cherchera à résoudre l'équation (2) au moyen d'un développement à coefficients indéterminés dont le premier terme soit, au voisinage du point étudié, du même ordre que celui de $\pm \sqrt{-H(z)}$ [si toutefois H ne s'efface pas alors devant W' , ce qui suppose, à l'infini, H de l'ordre de z^{2p} avec $p \geq -1$ ⁽²⁾]. On définira ainsi deux intégrales particulières qui pourront jouer, au voisinage du point, le rôle de ψ_1 et de ψ_2 . La démonstration de la convergence des développements dans un cercle de rayon non nul est une entreprise généralement difficile. On pourra, en pratique, se contenter de l'admettre, tout en notant que cette omission peut exposer à des mécomptes (en laissant, par exemple, supposer à tort que W est uniforme).

Signalons, dès maintenant, un autre avantage de la méthode des résidus sur lequel nous reviendrons plus loin : celle-ci se prête particulièrement bien à l'étude d'un cas voisin d'un cas connu (effet d'une *perturbation* considérée comme petite), car on peut admettre que la convergence se conserve et que le nombre des zéros des fonctions propres reste le même d'un cas à l'autre.

EXEMPLES. — 1° *Oscillateur linéaire harmonique*. — L'équation (1) est de la forme

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\alpha + \beta x^2)\psi = 0,$$

avec

$$\alpha = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} E, \quad \beta = -\frac{16\pi^4 m_0^2 \nu_0^2}{h^2} \quad (\nu_0, \text{ fréquence classique}).$$

Intervalle de configuration : $-\infty \leq x \leq +\infty$.

Conditions aux limites : $\psi \rightarrow 0$ lorsque $x \rightarrow \pm\infty$ assez vite pour que $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \bar{\psi} dx$ ait un sens.

⁽¹⁾ S'il était impair, W ne serait pas uniforme et il faudrait tourner deux fois autour du point pour retrouver la détermination initiale. Ce cas est laissé de côté ici.

⁽²⁾ Voir, au 1^{er} Complément, p. 320 et suiv., des formules pour le calcul des résidus.

L'équation (2) s'écrit

$$W' + W^2 + \alpha + \beta x^2 = 0.$$

Le seul point singulier éventuel est le point à l'infini.

Calcul de K_∞ . — Posons $W = ax + a_0 + \frac{a_1}{x} + \dots$, (2) devient

$$a - \frac{a_1}{x^2} - \dots + (a^2 x^2 + 2aa_0 x + a_0^2 + 2aa_1 + \dots) + \beta x^2 + \alpha = 0.$$

Identifions à zéro : $a^2 + \beta = 0$ donne pour a deux valeurs

$$a' = +\sqrt{-\beta}, \quad a'' = -\sqrt{-\beta},$$

d'où deux intégrales particulières

$$\psi_1 \sim e^{\frac{a'x^3}{2}}, \quad \psi_2 \sim e^{\frac{a''x^3}{2}} \quad (1).$$

$\sqrt{-\beta}$ étant réel et différent de zéro, la seule intégrale qui satisfasse aux conditions aux limites est ψ_2 . Nous prendrons donc

$$a = a'' = -\sqrt{-\beta}.$$

Ensuite

$$2aa_0 = 0 \quad \text{donne} \quad a_0 = 0$$

$$a + a_0^2 + 2aa_1 + \alpha = 0 \quad \text{donne} \quad a_1 = -\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\sqrt{-\beta}}.$$

D'où

$$K_\infty = \left(-\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\sqrt{-\beta}} \right) 2\pi i.$$

Condition de quantification

$$-\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\sqrt{-\beta}} = q \quad (q, \text{ entier } \geq 0)$$

ou

$$\frac{E}{h\nu_0} = q + \frac{1}{2},$$

résultat bien connu.

2° Mouvement de Képler (atome d'hydrogène). — Une fois les variables séparées, l'équation qui donne la partie $R(r)$ de la fonction d'onde dépendant du rayon vecteur r est de la forme

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\alpha + \frac{\beta}{r} + \frac{\gamma}{r^2} \right) R = 0,$$

avec

$$\alpha = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} E, \quad \beta = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} Ze^2, \quad \gamma = -l(l+1) \quad (l \text{ entier } \geq 0).$$

(1) Ici et dans toute la suite, le signe $\sim$ est à lire ainsi : « se comporte (pour la valeur étudiée de la variable) comme... ».

Intervalle de configuration : $0 \leq r \leq +\infty$.

Conditions aux limites ⁽¹⁾ : $R = 0$ pour $r = 0$ [toutefois, si $l = 0$ ($\gamma = 0$), il suffit que R soit borné]; $R \rightarrow 0$ lorsque $r \rightarrow +\infty$, assez vite pour que $\int_0^{+\infty} R \bar{R} r^2 dr$ ait un sens.

Le changement $R = \frac{1}{r} V$ donne

$$V' + \left(\alpha + \frac{\beta}{r} + \frac{\gamma}{r^2} \right) V = 0, \quad W' + W^2 + \alpha + \frac{\beta}{r} + \frac{\gamma}{r^2} = 0.$$

Le seul point singulier est l'origine auquel on doit ajouter, pour le calcul des K , le point à l'infini.

Calcul de K_∞ . — Posons $W = a_0 + \frac{a_1}{r} + \dots$, (2) devient

$$-\frac{a_1}{r^2} - \dots + \left(a_0^2 + \frac{2a_0 a_1}{r} + \dots \right) + \alpha + \frac{\beta}{r} + \dots = 0.$$

Identifions à zéro : $a_0^2 + \alpha = 0$ donne pour a_0 deux valeurs

$$a'_0 = +\sqrt{-\alpha}, \quad a''_0 = -\sqrt{-\alpha},$$

d'où deux intégrales particulières

$$R_1 \sim \frac{1}{r} e^{a'_0 r}, \quad R_2 \sim \frac{1}{r} e^{a''_0 r}.$$

Si $\sqrt{-\alpha}$ est réel et différent de zéro ($E < 0$), la seule intégrale qui satisfasse aux conditions aux limites est R_2 . Nous prendrons donc dans le cas $E < 0$ ⁽²⁾

$$a_0 = a''_0 = -\sqrt{-\alpha}.$$

Ensuite

$$2a_0 a_1 + \beta = 0 \quad \text{donne} \quad a_1 = -\frac{\beta}{2a_0} = \frac{\beta}{2\sqrt{-\alpha}}.$$

D'où

$$K_\infty = \frac{\beta}{2\sqrt{-\alpha}} 2\pi i.$$

Calcul de K_0 . — Posons $W = \frac{b}{r} + b_0 + b_1 r + \dots$, (2) devient

$$-\frac{b}{r^2} + \dots + \left(\frac{b^2}{r^2} + \dots \right) + \frac{\gamma}{r^2} + \dots = 0.$$

⁽¹⁾ Déduites des conditions d'uniformité et de carré sommable imposées dans l'espace à la fonction d'onde.

⁽²⁾ Dans le cas $E > 0$, la condition de carré sommable n'est pas vérifiée (domaine du spectre continu).

Identifions à zéro : $-b + b^2 + \gamma = 0$ donne pour b deux valeurs

$$b' = \frac{1 + \sqrt{1 - 4\gamma}}{2}, \quad b'' = \frac{1 - \sqrt{1 - 4\gamma}}{2},$$

d'où deux intégrales particulières

$$R_1 \sim r^{b'-1}, \quad R_2 \sim r^{b''-1}.$$

$\sqrt{1 - 4\gamma}$ étant réel, la seule intégrale nulle (ou bornée si $\gamma = 0$) est R_1 , à condition que $\sqrt{1 - 4\gamma} - 1 \geq 0$ ou $\gamma \leq 0$, ce qui a bien lieu.

Nous prendrons donc $b = b'$, d'où

$$K_0 = \frac{1 + \sqrt{1 - 4\gamma}}{2} 2\pi i.$$

Condition de quantification

$$\frac{\beta}{2\sqrt{-\alpha}} = \frac{1 + \sqrt{1 - 4\gamma}}{2} + q \quad (q \text{ entier } \geq 0),$$

ou, en remplaçant α , β , γ par leurs valeurs et posant $l + 1 + q = n$ (n entier $\geq l + 1$)

$$E = - \frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2 n^2},$$

résultat bien connu.

3° *Rotateur spatial*. — Après séparation des coordonnées sphériques φ et θ , l'équation qui donne la partie $\Theta(\theta)$ de la fonction d'onde est, en posant $\cos\theta = \xi$, de la forme

$$(1 - \xi^2) \frac{d^2 \Theta}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d\Theta}{d\xi} + \left(\alpha + \frac{k}{1 - \xi^2} \right) \Theta = 0,$$

avec

$$\alpha = \frac{8\pi^2 I}{h^2} E, \quad k = -m^2 \quad [m \text{ entier } \geq 0].$$

Intervalle de configuration : $-1 \leq \xi \leq +1$.

Conditions aux limites⁽¹⁾ : $\Theta = 0$ pour $\xi = \pm 1$ [toutefois, si $m = 0$ ($k = 0$), il suffit que Θ soit borné].

Le changement $\Theta = \frac{1}{\sqrt{1 - \xi^2}} V$ donne

$$V'' + \left[\frac{\alpha}{1 - \xi^2} + \frac{k'}{(1 - \xi^2)^2} \right] V = 0 \quad (k' = k + 1),$$

$$W' + W^2 + \frac{\alpha}{1 - \xi^2} + \frac{k'}{(1 - \xi^2)^2} = 0$$

⁽¹⁾ Dédites de la condition d'uniformité imposée dans l'espace à la fonction d'onde.

Les points singuliers sont les points $+1$ et -1 auxquels on doit ajouter, pour le calcul des K , le point à l'infini.

Calcul de K_{+1} . — (2) s'écrit, au voisinage du point $+1$, en posant $\xi = 1 + \epsilon$,

$$W' + W^2 + \alpha \left(-\frac{1}{2\epsilon} - \frac{1}{4} + \dots \right) + k' \left(\frac{1}{4\epsilon^2} - \frac{1}{4\epsilon} + \dots \right) = 0.$$

Posons $W = \frac{b}{\epsilon} + b_0 + b_1 \epsilon + \dots$, (2) devient

$$-\frac{b}{\epsilon^2} + \dots + \left(\frac{b^2}{\epsilon^2} + \dots \right) + \frac{k'}{4\epsilon^2} + \dots = 0.$$

Identifions à zéro : $-b + b^2 + \frac{k'}{4} = 0$ donne pour b deux valeurs

$$b' = \frac{1 + \sqrt{1 - k'}}{2} = \frac{1 + \sqrt{-k}}{2}, \quad b'' = \frac{1 - \sqrt{-k}}{2},$$

d'où, pour l'équation en Θ , deux intégrales particulières

$$\Theta_1 \sim \epsilon^{b' - \frac{1}{2}}, \quad \Theta_2 \sim \epsilon^{b'' - \frac{1}{2}}.$$

$\sqrt{-k}$ étant réel, la seule intégrale nulle (ou bornée si $k = 0$) est Θ_1 .
Nous prendrons donc $b = b'$, d'où

$$K_{+1} = \frac{1 + \sqrt{-k}}{2} 2\pi i.$$

Calcul de K_{-1} . — On a visiblement

$$K_{-1} = K_{+1}.$$

Calcul de K_{∞} . — (2) s'écrit, au voisinage du point à l'infini,

$$W' + W^2 + \alpha \left(-\frac{1}{\xi^2} - \frac{1}{\xi^4} + \dots \right) + k' \left(\frac{1}{\xi^4} + \frac{2}{\xi^6} + \dots \right) = 0.$$

Posons $W = \frac{a_1}{\xi} + \frac{a_2}{\xi^2} + \dots$, (2) devient

$$-\frac{a_1}{\xi^2} - \dots + \left(\frac{a_1^2}{\xi^2} + \dots \right) - \frac{\alpha}{\xi^2} + \dots = 0.$$

Identifions à zéro : $-a_1 + a_1^2 - \alpha = 0$ donne pour a_1 deux valeurs

$$a_1' = \frac{1 + \sqrt{1 + 4\alpha}}{2}, \quad a_1'' = \frac{1 - \sqrt{1 + 4\alpha}}{2},$$

d'où, pour l'équation en V , deux intégrales particulières

$$V_1 = \zeta^{a_1'} P_1 \left(\frac{1}{\xi} \right), \quad V_2 = \zeta^{a_1''} P_2 \left(\frac{1}{\xi} \right),$$

P_1 et P_2 étant deux fonctions régulières à l'infini (si, du moins, les séries $W_1 = \frac{a'_1}{\xi} + \dots$ et $W_2 = \frac{a'_1}{\xi} + \dots$ sont convergentes).

L'intégrale qui correspond à notre fonction propre est, à un facteur constant près, de la forme $V = V_1 + \mu V_2$, μ étant a priori quelconque, d'où

$$W = \frac{1}{V} \frac{dV}{d\xi} = \frac{V'_1 + \mu V'_2}{V_1 + \mu V_2},$$

avec

$$V_1 = \frac{V_1}{\xi} \left[a'_1 + O_1 \left(\frac{1}{\xi} \right) \right], \quad V_2 = \frac{V_2}{\xi} \left[a''_1 + O_2 \left(\frac{1}{\xi} \right) \right],$$

O_1 et O_2 étant deux fonctions régulières et, de plus, nulles à l'infini.

On en déduit

$$W = \frac{1}{\xi} \frac{a'_1 + O_1 + \mu(a''_1 + O_2) \frac{V_2}{V_1}}{1 + \mu \frac{V_2}{V_1}}$$

avec $\frac{V_2}{V_1} = \xi^{-\sqrt{1+4\alpha}} R \left(\frac{1}{\xi} \right)$, R étant régulière à l'infini.

L'étude des points $\xi = +1$ et $\xi = -1$ a montré qu'autour de chacun de ces points la fonction W qui nous occupe est uniforme ⁽¹⁾. Elle doit donc être uniforme à l'infini, ce qui implique (en excluant les cas $\mu = 0$ et $\mu = \infty$ qui seront examinés à part) une première condition pour α :

$$(4) \quad \sqrt{1+4\alpha} \text{ (entier).}$$

Réciproquement, posons $\sqrt{1+4\alpha} = p$. Si $p = 0$, V_2 est à remplacer par

$$V_2 = \lim_{a'_1 \rightarrow \frac{1}{2}, a''_1 \rightarrow \frac{1}{2}} \left(\frac{a'_1 - a''_1}{V_1 - V_2} \right) = V_1 L\xi + \xi^{\frac{1}{2}} Q \left(\frac{1}{\xi} \right),$$

Q étant régulière à l'infini, et l'on voit facilement que W ne peut être uniforme. Si p est un entier ≥ 1 , les coefficients de W_2 sont calculables de proche en proche, tandis que ceux de W_1 sont indéterminés (p impair) ou en général infinis (p pair) à partir de a'_{p+1} ⁽²⁾. En exprimant alors W à l'aide du seul W_2 :

$$W = W_2 + \frac{e^{-2 \int W_2 d\xi}}{\int e^{-2 \int W_2 d\xi} d\xi + \mu^*}$$

$\left[W_2 = \frac{1-p}{2\xi} + \frac{1+4k'-p^2}{(2+p)\xi^2} + \dots, \mu^*: \text{constante arbitraire} \right]$, on constate que,

⁽¹⁾ On ne peut l'affirmer avec certitude que si le développement de W est convergent.

⁽²⁾ Les coefficients de W_1 sont désignés par $a'_1, a'_2, \dots$, ceux de W_2 par $a''_1, a''_2, \dots$ (les coefficients de rang pair a''_{2k} sont tous nuls).

si p est impair, W est uniforme; si p est pair, W n'est uniforme qu'à la condition que a''_{p+1} soit nul; corrélativement, a'_{p+1} prend la forme $\frac{0}{0}$ et la série W , est indéterminée (elle représente alors l'intégrale générale W , à l'exception de W_2).

Cette condition ($a''_{p+1} = 0$), qui vient s'ajouter à la condition (4) *dans le cas où p est pair* (1), établit entre k' et p une relation (4') qu'il n'est pas besoin ici d'explicitier (2).

Moyennant (4) et (4'), W est uniforme à l'infini quel que soit μ^* ; de plus, toutes les intégrales (sauf une) ont le même résidu et l'on peut écrire (en excluant le cas $\mu^* = \infty$):

$$K_\infty = a'_1 \times 2\pi i = \frac{1 + \sqrt{1 + 4\alpha}}{2} 2\pi i.$$

Condition de quantification

$$\frac{1 + \sqrt{1 + 4\alpha}}{2} = 1 + \sqrt{-k} + q \quad (q \text{ entier } \geq 0)$$

ou, en remplaçant α et k par leurs valeurs et posant

$$|m| + q = n \quad (n \text{ entier } \geq |m|),$$

$$\sqrt{1 + 4\alpha} = 2n + 1 \quad [\text{ce qui satisfait à la condition (4)}] \quad (3),$$

et enfin

$$\alpha = n(n + 1),$$

résultat conforme à la formule de quantification classique (4).

INFLUENCE D'UN CHAMP PERTURBATEUR FAIBLE. — Supposons que l'équation

$$(1) \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} + H(x)\psi = 0$$

ait été étudiée pour $H(x) \equiv H_0(x)$ et soient ψ_0 une fonction propre, W_0 la dérivée logarithmique correspondante. Posons

$$H(x) \equiv H_0(x) + \lambda H_1(x),$$

(1) La surabondance de la condition $a''_{p+1} = 0$ dans le cas où p est impair est accidentelle et provient de ce que, dans l'exemple traité ici, $H(\xi)$ admet un développement *pair*.

(2) La relation (4') s'écrit : $\frac{p-1}{2} - \sqrt{1-k}$ entier ≥ 0 .

(3) p étant impair, la condition (4') disparaît. On voit, de plus, qu'à l'infini $W = W_2$ n'aurait pas convenu, tandis que $W = W_1$ serait rentré dans le cas général.

(4) On traiterait de la même façon l'opérateur de Fourier $\frac{d^2}{dx^2}$ et l'équation $\frac{d^2\psi}{dx^2} - E\psi = 0$ [intervalle : $0 \leq x \leq l$; conditions aux limites : $\psi(0) = \psi(l) = 0$] après le changement préliminaire $\cos \frac{\pi x}{l} = \xi$.

λ étant un coefficient constant supposé petit. Il paraît légitime d'admettre que, sous des conditions assez générales, à chaque fonction propre du premier problème (dit *non perturbé*), correspond une fonction propre du deuxième qui tend vers la première lorsque $\lambda \rightarrow 0$. A ψ_0 correspond ainsi $\psi(x, \lambda)$ que nous supposerons développable suivant les puissances de λ

$$\psi = \psi_0 + \lambda \psi_1 + \dots$$

et dérivable terme à terme.

Nous ferons les mêmes hypothèses pour W

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \dots$$

Il est facile d'écrire les équations auxquelles doivent obéir les termes successifs $W_1, \dots$. Substituons dans l'équation (2)

$$W'_0 + \lambda W'_1 + \dots + (W_0^2 + 2\lambda W_0 W_1 + \dots) + H_0 + \lambda H_1 = 0$$

et égalons à zéro les coefficients des puissances successives de λ (¹). Le premier est nul par hypothèse, W_0 étant solution de

$$W'_0 + W_0^2 + H_0(x) = 0.$$

Bornons-nous au terme en λ (*effet du 1^{er} ordre*)

$$(5) \quad W'_1 + 2W_0 W_1 + H_1 = 0$$

donne W_1 comme solution d'une équation linéaire.

Proposons-nous d'appliquer la méthode des résidus à la fonction W du problème perturbé. Notons toutefois que nous ne savons pas *a priori* quelle solution convient pour W_1 parmi l'ensemble des solutions de l'équation (5). Si μ_1 désigne le *rang* de cette solution (²), nous pouvons la représenter par $W_1(x, \mu_1)$.

Si l'on a le droit d'appliquer à W la formule fondamentale (3), on peut écrire pour chaque résidu

$$K = \int W dz = \int W_0 dz + \lambda \int W_1 dz + \dots = K_0 + \lambda K_1 + \dots$$

Par hypothèse, K_0 ne contient pas explicitement μ_0 , rang de ψ_0 (ou de W_0). Supposons que, de même, K_1 ne contienne pas explicitement μ_1 et négligeons, comme nous l'avons dit, les termes en λ^2 et plus. On a, pour le problème perturbé,

$$(K_0)_\infty + \lambda (K_1)_\infty = (K_0)_a + \lambda (K_1)_a + (K_0)_b + \lambda (K_1)_b + \dots + q \times 2\pi i,$$

(¹) Le raisonnement vaudrait encore dans le cas plus général d'une fonction $H(x, \lambda)$ développable suivant les puissances de λ .

(²) Par rapport à deux intégrales particulières choisies une fois pour toutes.

tandis que l'on avait, pour le problème non perturbé,

$$(K_0)_\infty = (K_0)_a + (K_0)_b + \dots + q \times 2\pi i,$$

avec, pour q , les mêmes valeurs dans les deux cas ⁽¹⁾.

Les valeurs propres E du cas non perturbé se trouvent ainsi remplacées par des valeurs voisines $E + \delta E$, δE étant de l'ordre de λ .

Remarques. — Dans le calcul des K_1 , on peut s'aider des remarques suivantes :

a. Si W_0 est de l'ordre de $\sqrt{-H_0(z)}$, W sera, en raison de la continuité admise pour $\lambda = 0$, de l'ordre de

$$\sqrt{-(H_0 + \lambda H_1)} \sim \sqrt{-H_0} - \lambda \frac{H_1}{2\sqrt{-H_0}}.$$

Par suite, W_1 sera de l'ordre de $\frac{H_1}{\sqrt{-H_0}}$ ou, ce qui revient au même, de $\frac{H_1}{W_0}$.

On pourra souvent, grâce à ce renseignement, reconnaître l'intégrale W_1 qui convient (voir l'exemple ci-dessous).

b. L'intégrale générale de l'équation (5) est la somme de l'intégrale générale de l'équation sans second membre

$$W_1' + 2W_0W_1 = 0$$

[qui donne $W_1 = \mu\psi_0^{-2}$] et d'une intégrale particulière de l'équation complète.

Si donc ψ_0^{-2} admet un développement ne contenant pas de terme en $\frac{1}{z}$ (ou en $\frac{1}{z-a}, \dots$), K_1 sera indépendant de μ_1 .

EXEMPLE ⁽²⁾. — *Effet Stark du premier ordre (atome d'hydrogène).* — Si l'on suppose un champ électrique uniforme, d'intensité F , parallèle à Oz , l'équation de Schrödinger s'écrit

$$(6) \quad \Delta\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - eFz \right) \psi = 0.$$

Une difficulté se présente : il faut séparer les variables avant d'appliquer la méthode, celle-ci n'opérant que sur une fonction d'une seule variable (complexe); or, en coordonnées sphériques r, θ, φ , elles ne se séparent plus (seul, φ se sépare encore par suite de la symétrie de révolution); il faut donc tout d'abord chercher de nouvelles coordonnées pour lesquelles les trois variables se séparent.

⁽¹⁾ Si toutefois λ n'est pas trop grand.

⁽²⁾ Voir un autre exemple au 2^e Complément, p. 325 et suiv.

a. *Séparation des variables.* — On y réussit en prenant des coordonnées paraboliques ξ, η, φ . Si l'on pose

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = \Phi(\varphi) X(\xi) Y(\eta),$$

φ se sépare immédiatement $\left[\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi, \text{ avec } m \text{ entier } \geq 0 \right]$. Ensuite ξ et η se séparent et les équations qui donnent X et Y s'écrivent, tous calculs faits,

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{dX}{d\xi} \right) + \frac{2\pi^2 m_0}{h^2} \left[E\xi + Ze^2 - \beta - \frac{eF}{2} \xi^2 - \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 m_0} \frac{1}{\xi} \right] X &= 0, \\ \frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{dY}{d\eta} \right) + \frac{2\pi^2 m_0}{h^2} \left[E\eta + Ze^2 + \beta + \frac{eF}{2} \eta^2 - \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 m_0} \frac{1}{\eta} \right] Y &= 0, \end{aligned}$$

β étant le paramètre de séparation. Ces deux équations sont de la même forme

$$(7) \quad \frac{d^2 f}{ds^2} + \frac{1}{s} \frac{df}{ds} + \left(A + \frac{B}{s} + \frac{C}{s^2} - \lambda s \right) f = 0,$$

si l'on pose respectivement

$$\begin{aligned} s &= \begin{cases} \xi \\ \eta \end{cases}, & f &= \begin{cases} X \\ Y \end{cases}, \\ A &= \frac{2\pi^2 m_0}{h^2} E, & B &= \frac{2\pi^2 m_0}{h^2} (Ze^2 \mp \beta), & C &= -\frac{m^2}{4}, & \lambda &= \pm \frac{\pi^2 m_0 e}{h^2} F. \end{aligned}$$

b. *Application de la méthode des résidus.* — En faisant le changement $f = \frac{1}{\sqrt{s}} V$, (7) devient

$$V'' + \left(A + \frac{B}{s} + \frac{C'}{s^2} - \lambda s \right) V = 0 \quad \left[C' = C + \frac{1}{4} \right].$$

Nous nous proposons de traiter comme une perturbation le terme $-\lambda s$ supposé petit (revient à supposer F petit).

Résolvons d'abord le problème *non perturbé*

$$W_0'' + W_0' + A + \frac{B}{s} + \frac{C'}{s^2} = 0.$$

On retrouve l'équation de la page 310 (A, B, C', W_0, s remplaçant respectivement $\alpha, \beta, \gamma, W, r$),

En supposant $1 - 4C' \geq 0$ ⁽¹⁾ (ou $C' \leq \frac{1}{4}$, ce qui a bien lieu), il vient, comme *condition de quantification*,

$$\frac{B}{2\sqrt{-A}} = \frac{1 + \sqrt{1 - 4C'}}{2} + q \quad (q \text{ entier } \geq 0),$$

(1) Cette légère modification par rapport à la page 311 provient de ce que nous avons ici $f = \frac{1}{\sqrt{s}} V$ au lieu de $R = \frac{1}{r} V$.

que nous devons appliquer aux deux équations séparément. Utilisons l'indice 1 pour l'équation en X, 2 pour l'équation en Y et remplaçons C' par sa valeur

$$\frac{B_1}{2\sqrt{-A}} = \frac{1+|m|}{2} + q_1 \quad (q_1 \text{ entier } \geq 0),$$

$$\frac{B_2}{2\sqrt{-A}} = \frac{1+|m|}{2} + q_2 \quad (q_2 \text{ entier } \geq 0).$$

Ajoutons membre à membre pour éliminer β

$$\frac{B_1 + B_2}{2\sqrt{-A}} = 1 + |m| + q_1 + q_2 = n \quad (n, \text{ entier } \geq 1 + |m|).$$

Cette condition redonne la condition de la page 311 sous une forme équivalente (pour le voir, poser par exemple $q_1 = l - |m|$, avec l entier $\geq |m|$, et $q_2 = q$ entier ≥ 0).

Étudions maintenant le problème *perturbé*.

L'équation (5) s'écrit

$$W'_1 + 2W_0W_1 - s = 0.$$

Pour chaque résidu, nous chercherons une intégrale particulière par la méthode des coefficients indéterminés, connaissant le développement de W_0 . Comme précédemment, nous ne nous inquiéterons pas de la convergence et porterons notre intérêt sur le terme en $\frac{1}{s}$.

Les points singuliers sont ceux de W_0 et de H_1 , c'est-à-dire l'origine et le point à l'infini.

Calcul de $(K_1)_\infty$. — On a trouvé page 310 (nouvelles notations)

$$W_0 = a_0 + \frac{a_1}{s} + \frac{a_2}{s^2} + \dots \quad (1),$$

avec

$$a_0 = -\sqrt{-A}, \quad a_1 = -\frac{B}{2a_0}, \quad a_2 = \frac{a_1 - a_1^2 - C'}{2a_0}.$$

(5) s'écrit donc, au voisinage du point à l'infini,

$$W'_1 + 2\left(a_0 + \frac{a_1}{s} + \frac{a_2}{s^2} + \dots\right)W_1 - s = 0.$$

Il existera une intégrale particulière dont le premier terme sera du même ordre que celui de $\frac{H_1}{W_0}$ si H_1 ne s'efface pas alors devant W'_1 . Posons donc $W_1 = bs + b_0 + \frac{b_1}{s} + \dots$, (5) devient

$$b - \frac{b_1}{s^2} - \dots + 2\left(a_0 + \frac{a_1}{s} + \frac{a_2}{s^2} + \dots\right)\left(bs + b_0 + \frac{b_1}{s} + \dots\right) - s = 0.$$

(1) On doit calculer un terme de plus que pour le problème non perturbé.

Identifions à zéro

$$2a_0b - 1 = 0 \quad \text{donne} \quad b = \frac{1}{2a_0},$$

$$b + 2(a_0b_0 + a_1b) = 0 \quad \text{donne} \quad b_0 = -\frac{1 + 2a_1}{4a_0^2},$$

$$a_0b_1 + a_1b_0 + a_2b = 0 \quad \text{donne} \quad b_1 = \frac{a_1 + 2a_1^2 - 2a_0a_2}{4a_0^3}.$$

W_0 étant de l'ordre de $\sqrt{-H_0}$, la remarque *a* de la page 316 s'applique : W_1 doit être de l'ordre de $\frac{H_1}{W_0} \sim s$. Par ailleurs $\psi_0^{-2} \sim e^{-2a_0s}$. L'unique intégrale qui puisse convenir est donc l'intégrale particulière calculée ci-dessus. Il en résulte que

$$(K_1)_\infty = b_1 \times 2\pi i = \frac{\frac{3B^2}{A} - C'}{4(-A)^{\frac{3}{2}}} 2\pi i.$$

Calcul de $(K_1)_0$. — On a trouvé page 310 (nouvelles notations)

$$W_0 = \frac{a}{s} + a_0 + \dots,$$

(5) s'écrit donc, au voisinage de l'origine,

$$W_1 + 2\left(\frac{a}{s} + a_0 + \dots\right)W_1 - s = 0.$$

On est conduit à chercher une intégrale particulière de la forme

$$W_1 = b_2s^2 + \dots$$

Comme W_0 est de l'ordre de $\sqrt{-H_0}$, W_1 doit être de l'ordre de $\frac{H_1}{W_0} \sim s^2$; il n'y a donc pas de terme en $\frac{1}{s}$ et $(K_1)_0 = 0$.

La condition de quantification s'écrit alors, pour l'équation (7), à l'approximation retenue

$$\frac{B}{2\sqrt{-A}} + \lambda \frac{\frac{3B^2}{A} - C'}{4(-A)^{\frac{3}{2}}} = \frac{1 + \sqrt{1 - 4C'}}{2} + q.$$

Nous devons l'écrire séparément pour chacune des deux équations en X et en Y ; il vient, en posant $\bar{\lambda} = \frac{\pi^2 m_0 e}{h^2} F$,

$$\frac{B_1}{2\sqrt{-A}} + \bar{\lambda} \frac{\frac{3B_1^2}{A} - C'}{4(-A)^{\frac{3}{2}}} = \frac{1 + |m|}{2} + q_1 \quad (q_1 \text{ entier } \geq 0),$$

$$\frac{B_2}{2\sqrt{-A}} + \bar{\lambda} \frac{\frac{3B_2^2}{A} - C'}{4(-A)^{\frac{3}{2}}} = \frac{1 + |m|}{2} + q_2 \quad (q_2 \text{ entier } \geq 0).$$

Éliminons β ,

$$\frac{B_1 + B_2}{2\sqrt{-A}} - \frac{3\bar{\lambda}}{4} \frac{B_1^2 - B_2^2}{(-A)^{\frac{5}{2}}} = 1 + |m| + q_1 + q_2 = n \quad (n \text{ entier } \geq 1 + |m|).$$

Dans le terme correctif en $\bar{\lambda}$, on peut remplacer $\frac{B_1^2 - B_2^2}{(-A)^{\frac{5}{2}}}$ par sa partie principale pour $\bar{\lambda} \sim 0$ (elle n'est autre que la valeur de ladite expression dans le cas non perturbé). On a

$$\frac{B_1 + B_2}{2\sqrt{-A}} \sim n, \quad \frac{B_1 - B_2}{2\sqrt{-A}} \sim q_1 - q_2,$$

avec

$$B_1 + B_2 = \frac{4\pi^2 m_0}{\hbar^2} Z e^2.$$

On en déduit

$$\frac{B_1^2 - B_2^2}{(-A)^{\frac{5}{2}}} \sim \frac{32 n^4 (q_1 - q_2)}{(B_1 + B_2)^3}.$$

D'où

$$\frac{B_1 + B_2}{2\sqrt{-A}} = n + \frac{24 n^4 (q_1 - q_2)}{(B_1 + B_2)^3} \bar{\lambda} = n \left[1 + \frac{24 n^3 (q_1 - q_2)}{(B_1 + B_2)^3} \bar{\lambda} \right].$$

En tirant de là A , développant la puissance -2 du crochet jusqu'au terme en $\bar{\lambda}$, remplaçant les lettres par leurs valeurs et simplifiant, il vient finalement

$$E = - \frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{\hbar^2 n^2} + \frac{3\hbar^2 n (q_1 - q_2)}{8\pi^2 m_0 Z e} F,$$

formule déjà établie dans l'ancienne théorie des quanta par Schwarzschild et Epstein et retrouvée par Schrödinger en Mécanique ondulatoire par une voie différente de celle que nous avons suivie (¹).

1^{er} COMPLÉMENT.

a. FORMULES POUR LE CALCUL DES RÉSIDUS. — On établit facilement les formules suivantes qui dispensent de refaire, dans chaque cas particulier, les opérations de développement indéterminé et d'identification nécessitées par le calcul des K .

α. Point à l'infini. — Hypothèse

$$H(x) \sim a_0 x^{2p} \quad (a_0 \neq 0, p \text{ entier}).$$

(¹) La méthode utilisée par Schrödinger, dite *méthode des perturbations*, donne non seulement les valeurs propres modifiées, mais encore les fonctions propres modifiées. Mais elle exige, dès le départ, la connaissance des fonctions propres du cas non perturbé et nécessite des calculs longs et compliqués. Elle est, par suite, moins avantageuse que celle-ci lorsqu'on ne s'intéresse qu'aux valeurs propres. Toutefois, elle reste seule applicable lorsque la perturbation fait disparaître la séparation des variables.

Si le point fait partie de l'intervalle de configuration ⁽¹⁾ :

$$p \geq 0. \quad K_{\infty} = - \int_c \sqrt{-H(z)} dz - \frac{p}{2} \times 2\pi i$$

(le radical désignant la détermination positive pour $z = x$ positif et très grand)
à appliquer lorsqu'une, et une seule, des deux intégrales $W \sim \pm \sqrt{-a_0} x^p$
donne une fonction ψ ayant le comportement voulu ⁽²⁾.

$$p = -1. \quad K_{\infty} = - \int_c \sqrt{-H(z) + \frac{1}{4z^2}} dz + \frac{1}{2} \times 2\pi i$$

(le radical désignant la détermination positive pour $z = x$ positif et très grand)
à appliquer lorsqu'une, et une seule, des deux intégrales $W \sim \frac{1 \pm \sqrt{1-4a_0}}{2} \frac{1}{x}$
donne une fonction ψ ayant le comportement voulu.

Dans le cas où les deux intégrales conviennent et où l'on sait, par l'étude
des autres points singuliers, que W doit être uniforme à l'infini

$$K_{\infty} = + \int_c \sqrt{-H(z) + \frac{1}{4z^2}} dz + \frac{1}{2} \times 2\pi i,$$

sous réserve que $\sqrt{1-4a_0}$ soit un nombre entier $r > 1$ (le cas $\sqrt{1-4a_0} = 1$,
qui correspond à $a_0 = 0$, est à considérer à part) et, en outre, que le coefficient
de $x^{-(r+1)}$ dans le développement de $W = \frac{1+r}{2x} + \dots$ soit indéterminé (de la
forme $\frac{0}{0}$) ⁽³⁾.

$$p \leq -2. \quad K_{\infty} = 2\pi i$$

à appliquer lorsque l'intégrale générale $W \sim \frac{1}{x}$ donne une fonction ψ ayant le
comportement voulu ⁽⁴⁾;

$$K_{\infty} = 0$$

à appliquer lorsque l'intégrale particulière $W \sim -\frac{a_0}{2p+1} x^{2p+1}$, et elle seule,
donne une fonction ψ ayant le comportement voulu.

⁽¹⁾ Si p est pair, nous supposons que x atteint l'infini du côté positif seulement.

⁽²⁾ Il s'agit ici de la fonction ψ antérieure au changement éventuel destiné à faire
disparaître le terme en $\frac{d\psi}{dx}$.

⁽³⁾ Exceptionnellement, l'intégrale $W = \frac{1-n}{2x} + \dots$ exigerait le signe $-$ devant $\int_c$.

⁽⁴⁾ Toutefois l'intégrale particulière $W \sim -\frac{a_0}{2p+1} x^{2p+1}$ donnerait un résidu nul.

Si le point ne fait pas partie de l'intervalle de configuration :

$$p = -1. \quad K_{\infty} = + \int_C \sqrt{-H(z) + \frac{1}{4z^2}} dz + \frac{1}{2} \times 2\pi i$$

(le radical désignant la détermination positive pour $z = x$ positif et très grand) sous les mêmes réserves que ci-dessus.

$$p \leq -2. \quad K_{\infty} = 2\pi i \quad (^1).$$

β. Point à distance finie ($x = 0$). — Hypothèse

$$H(x) \sim \frac{a_0}{x^{2p}} \quad (a_0 \neq 0, p \text{ entier}).$$

Si le point fait partie de l'intervalle de configuration (²) :

$$p \geq 2. \quad K_0 = + \int_{C'} \sqrt{-H(z)} dz + \frac{p}{2} \times 2\pi i$$

(le radical désignant la détermination positive pour $z = x = +\varepsilon$) à appliquer lorsqu'une, et une seule, des deux intégrales $W \sim \pm \frac{\sqrt{-a_0}}{x^p}$ donne une fonction ψ ayant le comportement voulu (³).

$$p = 1. \quad K_0 = + \int_{C'} \sqrt{-H(z) + \frac{1}{4z^2}} dz + \frac{1}{2} \times 2\pi i$$

(le radical désignant la détermination positive pour $z = x = +\varepsilon$) à appliquer lorsqu'une, et une seule, des deux intégrales $W \sim \frac{1 \pm \sqrt{1-4a_0}}{2} \frac{1}{x}$ donne une fonction ψ ayant le comportement voulu.

Dans le cas où les deux intégrales conviennent et où l'on sait, par l'étude des autres points singuliers, que W doit être uniforme pour $z = 0$,

$$K_0 = - \int_{C'} \sqrt{-H(z) + \frac{1}{4z^2}} dz + \frac{1}{2} \times 2\pi i,$$

sous réserve que $\sqrt{1-4a_0}$ soit un nombre entier $r > 1$ (le cas $\sqrt{1-4a_0} = 1$, qui correspond à $a_0 = 0$, est à considérer à part) et, en outre, que le coefficient de x^{r-1} dans le développement de $W = \frac{1-r}{2x} + \dots$ soit indéterminé (de la forme $\frac{0}{0}$) (⁴).

$$p \leq 0. \quad K_0 = 0 \quad (\text{pas de singularité}).$$

(¹) Même remarque qu'à la page 321 (¹).

(²) Si p est pair, nous supposons que x atteint zéro du côté positif seulement.

(³) Même remarque qu'à la page 321 (²).

(⁴) Exceptionnellement, l'intégrale exigerait le signe + devant $\int_{C'}$.

Si le point ne fait pas partie de l'intervalle de configuration :

$$p = 1. \quad K_0 = - \int_{c'} \sqrt{-H(z) + \frac{1}{4z^2}} dz + \frac{1}{2} \times 2\pi i$$

(le radical désignant la détermination positive pour $z = x = +\varepsilon$) sous les mêmes réserves que ci-dessus.

$$p \leq 0. \quad K_0 = 0 \quad (\text{pas de singularité}).$$

b. RELATIONS ENTRE LA MÉTHODE DES RÉSIDUS ET LES MÉTHODES DE MM. BRILLOUIN, WENTZEL ET KRAMERS. — La méthode des résidus permet d'éclairer d'un jour nouveau les formules de quantification approchée proposées par MM. Brillouin, Wentzel et Kramers.

La méthode de MM. Brillouin et Wentzel revient à tracer un contour fermé Γ longeant le segment (x_1, x_2) de l'intervalle de configuration le long duquel $H(x)$ [remplacé par $\frac{4\pi^2}{h^2} \gamma(x)$] est ≥ 0 , et à écrire

$$(8) \quad \int_{\Gamma} W dz = q \times 2\pi i \quad (q, \text{ entier } \geq 0),$$

en assignant à W un développement en série suivant les puissances de h dont le début peut s'écrire

$$\pm \left(\sqrt{-H} - \frac{H'}{4H} + \dots \right).$$

On voit que le principe de la méthode des résidus est inclus dans cette formule. L'identité devient complète si l'on désigne par Γ un contour fermé entourant les zéros $z_1, z_2, \dots$ de ψ intérieurs à (C) et extérieurs aux petits cercles $c', c'', \dots$ ⁽¹⁾.

MM. Brillouin et Wentzel se limitent ainsi à l'hypothèse, communément admise, où tous les zéros *caractéristiques* ⁽²⁾ de ψ sont réels et situés sur (x_1, x_2) .

D'autre part, ils utilisent des expressions approchées de l'intégrale du premier membre, obtenues en limitant le développement de W à ses termes de rangs successifs, ce qui introduit un raisonnement délicat au voisinage des points x_1 et x_2 où le développement est divergent.

La méthode des résidus montre que, si l'on admet que tous les zéros de ψ (autres que ceux qui se trouvent éventuellement aux points singuliers de H ou à l'infini) sont réels et situés sur (x_1, x_2) , on a

$$\int_{\Gamma} W dz = \int_c W dz - \int_{c'} W dz - \int_{c''} W dz - \dots,$$

ce qui permet la quantification *exacte* chaque fois que l'on sait calculer les résidus.

⁽¹⁾ Voir p. 306.

⁽²⁾ C'est-à-dire dont le nombre est égal au nombre quantique q .

En remplaçant, dans la relation (8), W par $\sqrt{-H} - \frac{H'}{4H}$, on trouve la première formule approchée de Brillouin-Wentzel,

$$(9) \quad 2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{y} dx = \left(q + \frac{1}{2}\right)h.$$

Celle-ci est *rigoureuse* si $y(z)$ n'a pas de singularité à distance finie, ne s'annule pas en dehors des points x_1 et x_2 et est à l'infini (que l'on doit supposer faire partie de l'intervalle de configuration) de l'ordre de z^2 ⁽¹⁾. En effet, on a alors

$$\int_{\Gamma} W dz = \int_c W dz = - \int_c \sqrt{-H} dz - \frac{1}{2} \times 2\pi i \quad (2)$$

et

$$\int_c \sqrt{-H} dz = - \frac{2\pi i}{h} \times 2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{y} dx.$$

Si $y(z)$ a une singularité à distance finie (par exemple, à l'origine), la formule (9) n'est plus rigoureuse.

La formule approchée améliorée proposée par Kramers pour le cas où y a une singularité à l'origine revient à remplacer dans (9) y par $y^* = y - \frac{h^2}{16\pi^2} \frac{1}{x^2}$ et x_1, x_2 par x'_1, x'_2 , zéros de y^* .

Elle est *rigoureuse* si, l'origine et l'infini appartenant à l'intervalle de configuration, y est à l'origine de l'ordre de $\frac{1}{x^2}$, n'a pas d'autre singularité à distance finie ou infinie et ne s'annule pas en dehors des points x_1 et x_2 ⁽³⁾. En effet, on a alors

$$\int_{\Gamma} W dz = \int_c W dz - \int_{c'} W dz = - \int_c \sqrt{-H} dz - \left\{ \int_{c'} \sqrt{-H + \frac{1}{4z^2}} dz + \frac{1}{2} \times 2\pi i \right\} \quad (4).$$

et

$$\begin{aligned} & \int_c \sqrt{-H} dz + \int_{c'} \sqrt{-H + \frac{1}{4z^2}} dz \\ &= - \int_c \sqrt{-H + \frac{1}{4z^2}} dz + \int_{c'} \sqrt{-H + \frac{1}{4z^2}} dz \quad (5) = - \frac{2\pi i}{h} \times 2 \int_{x'_1}^{x'_2} \sqrt{y - \frac{h^2}{16\pi^2} \frac{1}{x^2}} dx. \end{aligned}$$

(1) Tel est le cas de l'oscillateur linéaire harmonique.

(2) Voir 1^{er} Complément, p. 320. $\sqrt{-H}$ désigne la détermination positive pour x réel et très grand.

(3) Tel est le cas du mouvement de Képler et, plus généralement, d'une fonction de forces de la forme $\frac{a}{r} + \frac{b}{r^2}$ (a, b : constantes). Noter que, h étant très petit, y^* ne s'annule pas en dehors des points x'_1 et x'_2 , très voisins de x_1 et x_2 .

(4) Voir 1^{er} Complément, pp. 320 et 322. Dans la première intégrale, $\sqrt{-H}$ désigne la détermination positive pour x réel et très grand; dans la deuxième, $\sqrt{-H + \frac{1}{4z^2}}$ désigne la détermination positive pour $x = +\epsilon$.

(5) La détermination positive à l'infini est la même que la détermination négative pour $x = +\epsilon$, car elle change de signe en contournant soit l'origine, soit la coupure ($x'_1 - x'_2$).

En dehors de la détermination rigoureuse ou approchée des valeurs propres, les méthodes de Brillouin-Wentzel et de Kramers fournissent des expressions approchées des fonctions propres qui conservent tout leur intérêt lorsqu'on utilise la méthode des résidus. Elles permettent en effet de se représenter, une fois les valeurs propres déterminées, les fonctions propres correspondant à ces valeurs.

2° COMPLÈMENT.

Application de la méthode des résidus à l'étude mécanique de la molécule assimilée à un solide de Lagrange.

Supposons d'abord le champ électrique extérieur nul.

En rapportant la molécule à des axes $Oxyz$ de directions fixes issus de son centre de gravité O et prenant comme paramètres les angles d'Euler ψ, θ, φ , on sait que les variables se séparent; on est amené à poser, ν désignant la fonction d'onde,

$$\nu = \Theta(\theta) e^{i(\tau\psi + \tau'\varphi)} \quad (\tau, \tau', \text{entiers} \geq 0).$$

L'équation qui donne $\Theta(\theta)$ est, en posant $\cos\theta = \xi$, de la forme

$$(1 - \xi^2) \frac{d^2 \Theta}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d\Theta}{d\xi} + \left(\alpha + \frac{k + f\xi^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta = 0$$

avec

$$\alpha = \frac{8\pi^2 A}{h^2} E + \left(1 - \frac{A}{C} \right) \tau^2 \quad (1),$$

$$k = -(\tau^2 + \tau'^2), \quad f = 2\tau\tau'.$$

Le problème est donc très analogue au problème du rotateur spatial ⁽²⁾ et ne s'en distingue que par la présence du terme en $f\xi$.

Intervalle de configuration : $-1 \leq \xi \leq +1$.

Conditions aux limites : $\Theta = 0$ pour $\xi = \pm 1$ [toutefois, si $\tau = \tau' = 0$ ($k = f = 0$), il suffit que Θ soit borné].

Le changement $\Theta = \frac{1}{\sqrt{1 - \xi^2}} V$ donne

$$V'' + \left[\frac{\alpha}{1 - \xi^2} + \frac{k' + f\xi^2}{(1 - \xi^2)^2} \right] V = 0 \quad (k' = k + 1).$$

$$W' + W^2 + \frac{\alpha}{1 - \xi^2} + \frac{k' + f\xi^2}{(1 - \xi^2)^2} = 0$$

Les points singuliers sont les points $+1$ et -1 auxquels on doit ajouter, pour le calcul des K , le point à l'infini.

(1) A et C sont les moments principaux d'inertie.

(2) Voir page 311 et suivantes.

Calcul de K_{+1} . — Si l'on pose $\xi = 1 + \varepsilon$, il vient

$$H(\varepsilon) = \frac{k' + f}{4\varepsilon^2} + \dots$$

Utilisons la formule du 1^{er} Complément, page 322 (le point fait partie de l'intervalle de configuration, $p = 1$, $a_0 = \frac{k' + f}{4}$)

$$K_{+1} = + \int_{c'} \sqrt{-\frac{k' + f}{4\varepsilon^2} + \dots + \frac{1}{4\varepsilon^2}} d\varepsilon + \frac{1}{2} \times 2\pi i,$$

car, seule, l'intégrale $W \sim \frac{1 + \sqrt{1 - k' - f}}{2} \frac{1}{\varepsilon}$ donne, en supposant $\sqrt{1 - k' - f}$ réel ($1 - k' - f \geq 0$, ce qui a bien lieu), une fonction $\Theta(\sim \varepsilon^{-\frac{1}{2}} e^{\int W d\varepsilon})$ nulle (ou bornée si $k = f = 0$).

On a aussitôt,

$$\sqrt{-\frac{k' + f}{4\varepsilon^2} + \dots + \frac{1}{4\varepsilon^2}} = \frac{\sqrt{1 - k' - f}}{2\varepsilon} + \dots,$$

d'où

$$K_{+1} = \left(\frac{\sqrt{1 - k' - f}}{2} + \frac{1}{2} \right) 2\pi i.$$

Calcul de K_{-1} . — On trouve de la même façon

$$K_{-1} = \left(\frac{\sqrt{1 - k' + f}}{2} + \frac{1}{2} \right) 2\pi i.$$

Calcul de K_{∞} . — $H(\xi) = -\frac{\alpha}{\xi^2} + \dots$

Utilisons la formule du 1^{er} Complément, page 321 (le point ne fait pas partie de l'intervalle de configuration, $p = -1$, $a_0 = -\alpha$; W , uniforme autour de $+1$ et de -1 , doit être uniforme à l'infini)

$$K_{\infty} = + \int_c \sqrt{\frac{\alpha}{\xi^2} + \dots + \frac{1}{4\xi^2}} d\xi + \frac{1}{2} \times 2\pi i,$$

sous réserve que $\sqrt{1 + 4\alpha}$ soit un nombre entier $r > 1$ ⁽¹⁾ et, en outre, que le coefficient de $\xi^{-(r+1)}$ dans le développement de $W = \frac{1+r}{2\xi} + \dots$ soit indéterminé.

On a aussitôt

$$\sqrt{\frac{\alpha}{\xi^2} + \dots + \frac{1}{4\xi^2}} = \frac{\sqrt{1 + 4\alpha}}{2\xi} + \dots$$

D'où

$$K_{\infty} = \left(\frac{\sqrt{1 + 4\alpha}}{2} + \frac{1}{2} \right) 2\pi i.$$

(1) Le cas $\sqrt{1 + 4\alpha} = 1$ ($\alpha = 0$) est à considérer à part.

Condition de quantification

$$\frac{\sqrt{1+4\alpha}}{2} + \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{1-k'-f}}{2} + \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{1-k'+f}}{2} + \frac{1}{2} + q \quad (q, \text{entier} \geq 0),$$

$$\begin{aligned} \sqrt{1+4\alpha} &= \sqrt{1-k'-f} + \sqrt{1-k'+f} + 2q + 1 \\ &= |\tau - \tau'| + |\tau + \tau'| + 2q + 1 \\ &= 2(q + \tau^*) + 1 \\ &= 2n + 1, \end{aligned}$$

en posant

$$\tau^* = \frac{|\tau - \tau'| + |\tau + \tau'|}{2}, \quad n = q + \tau^* \quad (n, \text{entier} \geq \tau^*) \quad (1).$$

La condition $\sqrt{1+4\alpha}$ entier > 1 est satisfaite pour $n \geq 1$ de même que la condition relative au coefficient de $\xi^{-(n+1)}$ [ici $\xi^{-2(n+1)}$].

On a finalement

$$\begin{aligned} \alpha &= n(n+1) \quad (n, \text{entier} \geq \tau^* \text{ et } \geq 1), \\ E &= \frac{h^2}{8\pi^2 A} n(n+1) + \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) \tau^2. \end{aligned}$$

Examinons à part le cas $n=0$ ($\alpha=0$):

On a forcément $\tau^*=0$, $\tau=\tau'=0$, $k=f=0$.

A l'infini

$$H(\xi) = \frac{1}{(1-\xi^2)^2} = \frac{1}{\xi^4} + \dots$$

D'où

$$K_{\infty} = 2\pi i \quad (2).$$

Au point $\xi = +1$

$$H(\epsilon) = \frac{1}{4\epsilon^2} + \dots$$

D'où

$$K_{+1} = \frac{1}{2} \times 2\pi i \quad (3).$$

De même

$$K_{-1} = \frac{1}{2} \times 2\pi i.$$

La relation de quantification $1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + q$ est vérifiée pour $q=0$. La valeur $n=0$ est donc acceptable.

(1) τ^* est la plus grande des deux valeurs $|\tau|$ et $|\tau'|$.

(2) Voir page 321.

(3) Voir page 322.

INFLUENCE D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE FAIBLE. — Supposons l'existence d'un champ électrique uniforme de faible intensité F parallèle à l'axe Oz .

En désignant par μ le moment électrique de la molécule (moment parallèle à l'axe de révolution Oz), on doit tenir compte d'une fonction de forces

$$\mu F \cos \theta = \mu F \xi.$$

L'équation qui donne $\Theta(\theta)$ s'écrit maintenant

$$(1 - \xi^2) \frac{d^2 \Theta}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d\Theta}{d\xi} + \left(\alpha + \lambda \xi + \frac{k + f\xi}{1 - \xi^2} \right) \Theta = 0,$$

avec $\lambda = \frac{8\pi^2 A}{h^2} \mu F$ supposé petit, et l'équation en W

$$W' + W^2 + \frac{\alpha + \lambda \xi}{1 - \xi^2} + \frac{k + f\xi}{(1 - \xi^2)^2} = 0.$$

Posons

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \dots$$

avec

$$W'_0 + W_0^2 + \frac{\alpha}{1 - \xi^2} + \frac{k + f\xi}{(1 - \xi^2)^2} = 0.$$

On a, en se limitant au terme en λ (effet du 1^{er} ordre),

$$(10) \quad W'_1 + 2W_0 W_1 + \frac{\xi}{1 - \xi^2} = 0.$$

Les points singuliers sont toujours $+1$ et -1 , auxquels on doit ajouter, pour le calcul des K , le point à l'infini.

$$\text{Calcul de } K_\infty. \quad W_0 = \frac{a_1}{\xi} + \frac{a_2}{\xi^2} + \dots$$

En portant dans $W'_0 + W_0^2 - \frac{\alpha}{\xi^2} + \frac{f}{\xi^3} + \dots = 0$ et identifiant, on trouve

$$-a_1 + a_1^2 - \alpha = 0, \quad \text{d'où} \quad a_1 = \frac{1 + \sqrt{1 + 4\alpha}}{2} \quad (1),$$

$$-2a_2 + 2a_1 a_2 + f = 0, \quad \text{d'où} \quad a_2 = -\frac{f}{2(a_1 - 1)},$$

en supposant toute fois $a_1 \neq 1$, ou $\alpha \neq 0$ (2).

(1) Voir page 312 la remarque sur le développement de l'intégrale générale W .

(2) Cela exclut du raisonnement la valeur $n = 0$ pour laquelle a_2 serait indéterminé ($f = 0$).

L'équation (10) s'écrit alors, au voisinage de l'infini,

$$W'_1 + 2\left(\frac{a_1}{\xi} + \frac{a_2}{\xi^2} + \dots\right)W_1 - \frac{1}{\xi} - \frac{1}{\xi^3} + \dots = 0.$$

Posons

$$W_1 = b_0 + \frac{b_1}{\xi} + \dots$$

et identifions. Il vient

$$\begin{aligned} 2a_1b_0 - 1 &= 0, & \text{d'où} & \quad b_0 = \frac{1}{2a_1}, \\ -b_1 + 2(a_1b_1 + a_2b_0) &= 0, \end{aligned}$$

d'où

$$b_1 = -\frac{2a_2b_0}{2a_1 - 1} = -\frac{a_2}{a_1(2a_1 - 1)} = \frac{f}{2\alpha\sqrt{1+4\alpha}}.$$

Comme $\psi_0^{-2} \sim \xi^{-2a_1}$ et que, d'autre part, $2a_1 > 1$, $(K_1)_\infty$ est indépendant de μ_1 (1) et l'on a

$$K_\infty = (a_1 + \lambda b_1)2\pi i = \left(\frac{1 + \sqrt{1+4\alpha}}{2} + \frac{\lambda f}{2\alpha\sqrt{1+4\alpha}}\right)2\pi i.$$

Calcul de K_{+1} . — (10) s'écrit, en posant $\xi = 1 + \varepsilon$,

$$W'_1 + 2W_0W_1 - \frac{1}{2\varepsilon} - \frac{1}{4} - \dots = 0.$$

Comme W_0 est de l'ordre de $\sqrt{-H_0}$, W_1 doit être de l'ordre de $\frac{H_1}{W_0} \sim \text{const.}$; il n'y a donc pas de terme en $\frac{1}{\varepsilon}$; le résidu complémentaire est nul; de même pour K_{-1} .

Condition de quantification (cas perturbé)

$$\frac{1 + \sqrt{1+4\alpha}}{2} + \frac{\lambda f}{2\alpha\sqrt{1+4\alpha}} = \frac{\sqrt{1-k'-f}}{2} + \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{1-k'+f}}{2} + \frac{1}{2} + q \quad (q, \text{entier} \geq 0),$$

$$\sqrt{1+4\alpha} + \frac{\lambda f}{\alpha\sqrt{1+4\alpha}} = 2(q + \tau^*) + 1 = 2n + 1 \quad (n, \text{entier} \geq \tau^*).$$

On peut, dans le terme correctif en λ , remplacer $\frac{f}{\alpha\sqrt{1+4\alpha}}$ par sa partie principale pour $\lambda \sim 0$, autrement dit remplacer α par $n(n+1)$

$$\sqrt{1+4\alpha} = 2n + 1 - \frac{\lambda f}{n(n+1)(2n+1)}, \quad \alpha = n(n+1) - \frac{\lambda f}{2n(n+1)} \quad (2).$$

(1) Voir la remarque b de la page 316.

(2) En négligeant les termes en λ^2 et suiv.

D'où finalement

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A} n(n+1) + \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) \tau'^2 - \frac{\mu \tau \tau'}{n(n+1)} F \quad (1).$$

La valeur $n=0$, pour laquelle α est nul dans le cas non perturbé, est exclue. La méthode ne permet pas de calculer δE dans ce cas ⁽²⁾.

(1) Ce résultat a été trouvé par Fr. Reiche (1926) par une méthode beaucoup plus longue.

(2) En reprenant l'étude dans ce cas particulier ($\tau = \tau' = k = f = 0$), on constaterait que le résidu complémentaire $(K_1)_\infty$ dépend du rang μ_1 de W_1 .

