ANNALES DE L'I. H. P.

EGIL A. HYLLERAAS

Équation d'ondes d'un électron dans le champ de forces de deux noyaux atomiques Problème de l'ion moléculaire d'hydrogène

Annales de l'I. H. P., tome 7, nº 3 (1937), p. 121-153

<http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1937__7_3_121_0>

Équation d'ondes d'un électron dans le champ de forces de deux noyaux atomiques Problème de l'ion moléculaire d'hydrogène

par

Egil A. HYLLERAAS

INTRODUCTION.

En mécanique quantique on rencontre assez souvent le problème du mouvement d'un électron soumis à l'action de deux centres chargés électriquement. Il constitue le problème fondamental de la théorie des forces moléculaires, identiques aux forces de valence de la chimie et qu'on peut étudier à l'aide des spectres moléculaires.

Or, pour les spectres atomiques il serait également très utile d'avoir une méthode de calcul perfectionnée pour l'analyse du cas de plusieurs électrons dans un champ de forces central. Dans un atome, un électron particulier se trouve placé dans le champ des autres électrons et du noyau atomique, et le procédé qui consiste à remplacer ce champ non central et non statique par un champ de forces moyen central, conduit à des résultats par trop approximatifs.

C'est surtout pour le calcul de la polarisation du corps atomique sous l'action d'un électron extérieur que cette méthode ordinairement appliquée est peu satisfaisante. Si l'on réussissait à simplifier le traitement de l'équation d'ondes pour un électron sous l'influence simultanée d'un champ de forces central atomique et d'un deuxième électron extérieur de coordonnées arbitraires, il serait possible de calculer beaucoup plus rigoureusement les diverses caractéristiques des spectres atomiques, par exemple l'effet de polarisation. Pour fixer les idées, considérons les états D de l'hélium. On peut rigoureusement vérifier que presque toute la correction de Rydberg des niveaux énergétiques a son origine dans la polarisation du corps atomique, qui à son tour est produite par les forces de l'électron extérieur, lequel ne pénètre pratiquement pas dans le domaine occupé par l'électron intérieur. Malgré la petitesse de cette correction il est très difficile de la calculer exactement.

Le problème que nous allons examiner présente donc un intérêt général considérable, mais c'est naturellement surtout dans la théorie des forces moléculaires que son importance apparaît en plein jour.

Deux méthodes différentes sont le plus souvent employées dans la théorie quantique des forces moléculaires. Dans la méthode proposée par Heitler et London, on forme les fonctions caractéristiques d'une molécule au moyen des fonctions caractéristiques correspondantes des atomes isolés. Dans l'autre méthode, on utilise les fonctions caractéristiques d'un électron plongé dans le champ de forces de deux centres électriques qui coïncident avec les noyaux.

Les deux méthodes ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients. La première méthode donne les meilleurs résultats pour des distances atomiques élevées, la seconde est à préférer lorsqu'il s'agit des petites distances. Pour des distances modérées, c'est-à-dire pour les distances d'équilibre des atomes dans la molécule, toutes les deux donnent des résultats médiocres si l'on n'introduit pas certaines corrections permettant de varier les fonctions caractéristiques d'après les règles du calcul de variations.

En tout cas, que l'on utilise l'une ou l'autre des deux méthodes, il faut inévitablement arriver à maîtriser le problème fondamental cité plus haut et que nous avons déjà appelé : *le problème des deux centres*.

Si l'on avait déjà réussi à résoudre ce problème dans toute sa généralité et à en déduire des méthodes efficaces d'application pratique, il serait tout à fait inutile de traiter ce sujet ici. Cependant nous sommes encore très loin de cette solution idéale; de très nombreuses difficultés mathémathiques se dressent invaincues sur notre chemin.

C'est surtout pour analyser ces difficultés, qui présentent d'ailleurs un intérêt particulier pour les mathématiciens, que je me permets d'exposer ici cette question. Je me bornerai au cas de deux centres électriques de charges égales (ion moléculaire d'hydrogène), où apparaissent déjà dans toute leur étendue les difficultés dont il a été question plus haut.

CHAPITRE I.

MÉTHODE DE SÉPARATION DES VARIABLES.

Nous envisagerons ici exclusivement la méthode de séparation des variables, c'est-à-dire la séparation de l'équation d'ondes du problème en trois équations différentielles ordinaires.

On peut écrire l'équation d'ondes de l'ion moléculaire d'hydrogène sous la forme suivante :

$$\left\{\Delta + \frac{E}{4} + \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b}\right\}\psi = 0, \tag{1.1}$$

en utilisant des unités atomiques; Rhc est l'unité d'énergie, $\frac{a_H}{2}$ l'unité de longueur, et a_H, R, h et c désignent les grandeurs atomiques bien connues. r_a et r_b sont les distances de l'électron aux deux noyaux d'hydrogène de charges e. R est la moitié de la distance des noyaux, mesurée en unité $\frac{a_H}{2}$, c'est-à-dire la distance elle-même mesurée en a_H. Les deux noyaux sont immobiles; la distance R peut avoir une valeur quelconque. Δ est l'opérateur bien connu de Laplace.

En introduisant les coordonnées elliptiques

$$\alpha = \frac{r_a + r_b}{2R}, \qquad \beta = \frac{r_a - r_b}{2R}, \qquad \varphi = \operatorname{arc\,tang}\frac{y}{x}, \tag{1.2}$$

où x et y désignent les coordonnées rectangulaires perpendiculaires à l'axe moléculaire, l'équation (1) se transforme en l'équation suivante :

$$\left\{\frac{\partial}{\partial\alpha}(\alpha^2 - 1)\frac{\partial}{\partial\alpha} + \frac{\partial}{\partial\beta}(1 - \beta^2)\frac{\partial}{\partial\beta} + \left[\frac{1}{\alpha^2 - 1} + \frac{1}{1 - \beta^2}\right]\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - C(\alpha^2 - \beta^2) + 2R\alpha\right\}\psi = 0 \qquad \left(C = -\frac{1}{4}ER^2\right). \tag{1.3}$$

Si l'on pose ici

$$\psi = f(\alpha)\, g(\beta)\, e^{im\varphi}, \tag{1.4}$$

on trouve les équations différentielles ordinaires : équation *intérieure*,

$$\left\{ \frac{d}{d\beta}(1-\beta^2)\frac{d}{d\beta} - \frac{m^2}{1-\beta^2} + C\beta^2 + A \right\} g = 0; \tag{1.5}$$

équation *extérieure*,

$$\left\{ \frac{d}{d\alpha}(\alpha^2-1) - \frac{m^2}{\alpha^2-1} - C\alpha^2 + 2R\alpha - A \right\} f = 0. \tag{1.6}$$

La quantité A est une constante de séparation, les qualificatifs *intérieure* et *extérieure* correspondent aux deux espèces de coordonnées curvilignes utilisées.

On a estimé que, jusqu'à présent, l'équation intérieure était la plus simple, et l'équation extérieure la plus compliquée; or, cela n'est vrai que jusqu'à un certain point. En effet, l'équation intérieure présente des difficultés encore plus considérables que l'équation extérieure, ainsi que nous le verrons plus loin.

Toutes les deux possèdent trois points singuliers, $\beta = \pm 1$, $\beta = \infty$, et $\alpha = \pm 1$, $\alpha = \infty$; les deux premiers sont des points singuliers ordinaires, tandis qué le dernier représente un point singulier essentiel. Cela équivaut en tout à quatre points singuliers, dont les deux derniers ont produit par confluence à l'infini une singularité essentielle; c'est celle-ci qui est l'origine des difficultés signalées.

A l'infini, pour $\beta = \infty$, $\alpha = \alpha$, on a des solutions asymptotiques

$$g = e^{\pm\sqrt{C}\,\beta}, \qquad f = e^{\pm\sqrt{C}\,\alpha}. \tag{1.7}$$

Pour l'équation extérieure, il faut considérer une seule des solutions asymptotiques, à savoir $f = e^{-\sqrt{C}\alpha}$, tandis que dans le traitement de l'équation intérieure la vraie solution asymptotique est une combinaison linéaire des deux fonctions exponentielles précédentes. C'est ce fait qui donne lieu aux difficultés particulières mentionnées correspondant aux solutions de l'équation intérieure.

CHAPITRE II.

TRAITEMENT DE L'ÉQUATION INTÉRIEURE.

Le procédé le plus simple pour résoudre cette équation est calqué sur la *méthode des polynomes,* bien connue en mécanique ondulatoire. Il consiste à développer la solution de l'équation intérieure en une série de puissances autour de l'un des points singuliers, qui bornent le domaine d'intégration et à démontrer que cette solution formelle est convergente jusqu'au second point singulier, ou bien donner les conditions d'une telle convergence.

Comme la *méthode des polynomes* n'est plus applicable ici (puisqu'on trouve des équations linéaires entre *trois* des coefficients du développement, au lieu de deux, et par conséquent la série est toujours infinie), il faut exprimer la condition de convergence de la solution dans tout le domaine d'intégration au moyen d'une fraction continue.

Cette méthode ne donne pas la convergence la plus rapide; de plus, elle conduit à mélanger entre elles les solutions symétriques et antisymétriques en β (dont l'existence est évidente d'après la forme même de l'équation).

Si l'on pose par exemple dans l'équation (1.5)

$$g = (1-\beta^2)^{\frac{m}{2}} e^{-\sqrt{C}\beta} \sum_{l=m}^{\infty} c_l (1+\beta)^{l-m}, \tag{2.1}$$

on trouve une relation entre les coefficients qui a la forme suivante :

$$\begin{aligned}(2.2)\quad & 2(l+1)(l+1-m)c_{l+1} \\ & + \left[A + C - l(l+1) - 2\sqrt{C}(2l+1-m)\right]c_l + 2\sqrt{C}(l-m)c_{l-m} = 0.\end{aligned}$$

Au lieu d'exprimer la condition de solubilité à l'aide d'une fraction continue, on peut annuler le déterminant du système d'équations linéaires précédent. Pour $m = 0$, ce déterminant prend la forme

$$\begin{vmatrix} A + C - 2\sqrt{C} & 2 & 0 & 0 \\ 2\sqrt{C} & A + C - 2 - 6\sqrt{C} & 8 & 0 \\ 0 & 4\sqrt{C} & A + C - 6 - 10\sqrt{C} & . \\ 0 & 0 & \dots\dots\dots & . \end{vmatrix} = 0. \tag{2.3}$$

Ayant trouvé une valeur particulière de $A + C$, qui satisfait à l'équation ci-dessus, on peut déterminer les inconnues c_l au moyen des équations linéaires (2.2). Quant à la convergence on peut remarquer que, grâce à la variation régulière des coefficients de ces équations, il faut que

$$\lim_{l \to \infty} \frac{c_{l+1}}{c_l} = \lim_{l \to \infty} \frac{c_l}{c_{l-1}}. \tag{2.4}$$

Pour des grandes valeurs de l on trouve ainsi, à l'aide de l'équation (2.2), les valeurs asymptotiques

$$\lim_{l \to \infty} \frac{c_{l+1}}{c_l} = \frac{1}{2} \frac{l}{l+1-m} \quad \text{ou} \quad \frac{2\sqrt{C}}{l+1-m}, \tag{2.5}$$

avec une précision de l'ordre l^{-2} en l. La première valeur correspond à une solution non convergente de l'équation pour $\beta = 1$, c'est-à-dire pour $(1+\beta) = 2$, tandis que l'autre valeur correspond à la solution convergente définie par le procédé ci-dessus. Nous voyons que la loi de variation des coefficients c_l pour des grands l est la même que celle de la fonction $e^{2\sqrt{C}\beta}$. En effet, pour $\beta = 1$, la solution g prend la même valeur absolue que pour $\beta = -1$, et l'on pourrait aussi écrire

$$g = \pm (1-\beta^2)^{\frac{m}{2}} e^{\sqrt{C}\beta} \sum_{l=m}^{\infty} c_l (1-\beta)^{l-m}, \tag{2.6}$$

suivant que la solution est symétrique ou antisymétrique en β; cela résulte immédiatement de l'équation différentielle.

Il y a donc convergence; que peut-on dire quant à sa rapidité? La valeur caractéristique $A + C$ est une fonction de la quantité C, qui peut s'exprimer à l'aide d'une série de puissances de C elle-même, non pas seulement d'une série en $\sqrt{C}$. Pour arriver jusqu'au terme C^{μ} de cette expression, il faut considérer un déterminant approximatif, s'étendant jusqu'aux termes $(2\mu + 1)$ des deux côtés du terme de la diagonale principale qui donne la valeur initiale de $A + C$. Nous aurons donc en général à considérer un déterminant d'ordre $(4\mu + 3)$.

De la condition (2.5) on déduit en outre qu'une convergence effective ne commence que pour $l + 1 - m > \sqrt{C}$. En résumé, on voit que pour des valeurs grandes ou moyennes de C le procédé est peu efficace.

Si l'on écrit tout simplement la solution sous la forme d'une série de puissance de β

$$g = (1-\beta^2)^{\frac{m}{2}} \sum_{l=m}^{\infty} c_l \beta^{l-m}, \tag{2.7}$$

on trouve les équations linéaires

$$(l+1-m)(l+2-m)c_{l+2} + [A - l(l+1)]c_l + C c_{l-2} = 0, \tag{2.8}$$

et les conditions de solubilité, qui, en particulier pour $m = 0$, peuvent s'exprimer comme suit :

$$\begin{vmatrix} A & 2 & 0 & 0 & 0 \\ C & A-6 & 12 & 0 & 0 \\ 0 & C & A-20 & 30 & 0 \\ 0 & 0 & C & A-42 & . \\ 0 & 0 & 0 & \ldots\ldots & . \end{vmatrix} = 0, \tag{2.9 a}$$

$$\begin{vmatrix} A-2 & 6 & 0 & 0 & 0 \\ C & A-12 & 20 & 0 & 0 \\ 0 & C & A-30 & 42 & 0 \\ 0 & 0 & C & A-56 & . \\ 0 & 0 & 0 & \ldots\ldots & . \end{vmatrix} = 0. \tag{2.9 b}$$

Ici la loi de la variation des coefficients c_l pour $l \to \infty$ est

$$\lim_{l\to\infty} \frac{c_{l+2}}{c_l} = \frac{l(l+1)}{(l+1-m)(l+2-m)} \quad \text{ou} \quad \frac{c_{l+2}}{c_l} = \frac{C}{l(l+1)}. \tag{2.10}$$

Le procédé ci-dessus conduit à la dernière condition, c'est-à-dire à une convergence de la solution pour toute valeur de β, $\beta = \infty$ excepté. A l'infini la solution s'approche des fonctions $\cosh\sqrt{C}\beta$ ou $\sinh\sqrt{C}\beta$, suivant que la solution est symétrique ou antisymétrique. Pour arriver au terme C^μ du développement de A suivant les puissances de C, il suffit maintenant de considérer un déterminant approximatif d'ordre $(2\mu+1)$, qui s'étende des deux côtés du terme principal jusqu'au $\mu^{\text{ième}}$ terme voisin. Dans ce cas, la convergence effective de la solution elle-même commencera pour $l \sim \sqrt{C}$, mais sa rapidité sera double de ce qu'elle était dans le premier procédé, grâce au fait que nous ne considérons que les puissances d'une parité déterminée.

Au lieu de la série (2.7) on peut aussi prendre également les deux séries

$$g = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (1-\beta^2)^{n+\frac{m}{2}} \qquad (l = 2n+m), \tag{2.11 a}$$

$$g = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \beta (1-\beta^2)^{n+\frac{m}{2}} \qquad (l = 2n+1+m), \tag{2.11 b}$$

l'une pour les solutions symétriques, l'autre pour les solutions antisymétriques. Les conditions de résolvabilité sont très similaires à celles du cas précédent, savoir : pour $m = 0$,

$$\begin{vmatrix} A+C & 4 & 0 & 0 & 0 \\ C & A+C-6 & 16 & 0 & 0 \\ 0 & C & A+C-20 & 36 & 0 \\ 0 & 0 & C & A+C-42 & . \\ 0 & 0 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & . \end{vmatrix} = 0. \tag{2.12 a}$$

$$\begin{vmatrix} A+C-2 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ C & A+C-12 & 16 & 0 & 0 \\ 0 & C & A+C-30 & 36 & 0 \\ 0 & 0 & C & A+C-56 & . \\ 0 & 0 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & . \end{vmatrix} = 0. \tag{2.12 b}$$

Avec les méthodes préconisées ici, il est évidemment possible d'étudier les solutions du point de vue théorique. Cependant, la rapidité de la convergence est très importante pour les calculs numériques. On peut arriver à une convergence beaucoup plus rapide en utilisant des fonctions orthogonales qui représentent les fonctions caractéristiques du problème pour $C = 0$. Nous avons utilisé ce procédé pour le traitement de l'ion moléculaire d'hydrogène dans un mémoire antérieur.

En dehors de la rapidité de la convergence, ce procédé a l'avantage de permettre avec la même facilité le traitement aussi bien des solutions caractéristiques supérieures que des solutions inférieures. D'ailleurs, ce procédé utilise un développement systématique des valeurs et des fonctions caractéristiques suivant les puissances positives de la quantité C; par conséquent, la convergence sera excellente, précisément pour des valeurs petites ou modérées de C.

Il est facile de voir que les fonctions orthogonales qu'il faut prendre pour le développement d'une solution de l'équation (1.5), sont les fonctions de Legendre $P_l^m(\beta)$. Nous n'avons besoin que de l'équation différentielle et de la formule de récurrence de ces fonctions pour établir les équations nécessaires

$$(2.13)\quad \begin{cases} \left\{(1-\beta^2)\dfrac{d^2}{d\beta^2} - 2\beta\dfrac{d}{d\beta} - \dfrac{m^2}{1-\beta^2} + l(l+1)\right\} P_l^m(\beta) = 0, \\ (l+1-m)P_{l+1}^m(\beta) - (2l+1)\beta P_l^m(\beta) + (l+m)P_{l-1}^m(\beta) = 0. \end{cases}$$

En posant

$$(2.14)\qquad g = \sum_{l=m}^{\infty} c_l P_l^m(\beta)$$

dans l'équation (**1**.5), on trouve facilement les équations linéaires suivantes entre les coefficients

$$(2.15)\quad \left\{A - l(l+1) + C\left[\frac{(l+1)^2-m^2}{(2l+3)(2l+1)} + \frac{l^2-m^2}{(2l+1)(2l-1)}\right]\right\} c_l + C\frac{(l-1-m)(l-m)}{(2l-3)(2l-1)}c_{l-2} + C\frac{(l+1+m)(l+2+m)}{(2l+3)(2l+5)}c_{l+2} = 0.$$

Ce sont en réalité deux systèmes d'équations linéaires qui fournissent les solutions symétriques ou antisymétriques suivant que les nombres $l-m$ sont pairs ou impairs.

On se rend compte plus facilement du contenu de ces équations en écrivant les déterminants correspondants pour le cas particulier $m=0$,

$$(2.15a)\quad \begin{vmatrix} A+\frac{1}{3}C & \frac{2}{15}C & 0 & 0 & \dots \\ \frac{2}{3}C & A-6+\frac{11}{21}C & \frac{12}{63}C & 0 & \dots \\ 0 & \frac{12}{35}C & A-20+\frac{39}{77}C & \frac{30}{143}C & \dots \\ 0 & 0 & \frac{30}{99}C & A-42+\frac{83}{165}C & \dots \\ . & . & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0.$$

$$(2.15b)\quad \begin{vmatrix} A-2+\frac{2}{5}C & \frac{6}{35}C & 0 & 0 & \dots \\ \frac{6}{15}C & A-12+\frac{23}{45}C & \frac{20}{99}C & 0 & \dots \\ 0 & \frac{20}{63}C & A-30+\frac{59}{117}C & \frac{42}{195}C & \dots \\ 0 & 0 & \frac{42}{143}C & A-56+\frac{111}{221}C & \dots \\ . & . & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0.$$

Remarquons d'abord que la constante de séparation A, c'est-à-dire la valeur caractéristique de l'équation est déterminée déjà au premier ordre en C par une fonction non perturbée, ou bien par le terme diagonal correspondant du déterminant. Pour chaque terme suivant dans le développement de la solution elle-même, on trouve deux nouveaux termes dans le développement de la valeur caractéristique; on le constate facilement en inspectant les déterminants ci-dessus.

Supposons qu'on veuille calculer une des valeurs caractéristiques supérieures. Pour arriver au terme $C^{2\mu+1}$, il faudra prendre un déterminant d'ordre $(2\mu+1)$, qui correspond en réalité à la $\mu^{\text{ième}}$ approximation de la fonction g, les deux coefficients $c_{l-\mu}$ et $c_{l+\mu}$ étant de l'ordre C^μ en C. Cela montre l'avantage de ce procédé sur les précédents, dans lesquels, pour obtenir la même approximation, l'ordre du déterminant devait être deux et quatre fois plus grand.

Ce résultat s'explique facilement au moyen de certains théorèmes bien connus du calcul de variations. En effet, le dernier procédé est identique à la méthode du calcul de variations, appelée souvent méthode de Ritz. Au lieu d'utiliser la formule de récurrence (2.13), qui ressemble à un développement ordinaire en série de puissances, on aurait pu arriver aux équations (2.15) en multipliant l'équation différentielle par une des fonctions particulières $P_{l(\beta)}^m$, et en intégrant par rapport à la variable β.

La convergence formelle des solutions (2.14) est facile à démontrer. En supposant comme plus haut que $\frac{c_{l+2}}{c_l} \to \frac{c_l}{c_{l-2}}$ quand $l \to \infty$, on trouve, à l'aide de l'équation (2.15), les valeurs asymptotiques

$$(2.16)\quad \lim_{l\to\infty}\frac{c_{l+2}}{c_l}=\frac{(l+m)(l+1+m)}{(l+1-m)(l+2-m)} \quad \text{ou} \quad \lim_{l\to\infty}\frac{c_{l+2}}{c_l}=\frac{C}{(l+m)(l+1+m)},$$

dont seule la dernière est utilisable; en effet, la première correspond à la solution qui n'est pas convergente pour $\beta=\pm 1$.

On peut déduire d'une manière tout à fait analogue la valeur asymptotique

$$(2.17)\qquad \varkappa^2=\lim_{l\to\infty}\frac{P_{l+2}^m(\beta)}{P_l^m(\beta)},$$

à l'aide de la formule de récurrence des fonctions de Legendre, équation (2.13). Nous pouvons poser

$$(2.18)\qquad (l+1-m)\varkappa^2-(2l+1)\beta\varkappa+(l+m)=0,$$

ce qui donne

$$(2.19)\qquad \varkappa=\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)\beta+\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2(\beta^2-1)+\left(m+\frac{1}{2}\right)^2}}{2(l+1-m)}\approx\frac{1}{2}(\beta+\sqrt{\beta^2-1}),$$

où la racine carrée est prise réelle et positive sur le segment positif de l'axe réel pour $\beta^2>1-\frac{\left(m+\frac{1}{2}\right)^2}{\left(l+\frac{1}{2}\right)}$. Nous voyons ainsi que $|\varkappa^2|$ est de l'ordre β^2 ou bien que $|\varkappa^2|\to\beta^2$ pour $\beta^2\to\infty$, et, par conséquent, la série (2.14) est convergente dans tout le plan complexe, excepté à l'infini. Dans le domaine d'intégration, il faut tenir compte du fait que les fonctions possèdent des zéros. Nous savons que les valeurs absolues des polynomes $P_l^{(m)}(\beta)=(1-\beta^2)^{-\frac{m}{2}}P_l^m(\beta)$ sont plus petites que $|P_l^{(m)}(1)|$ et $|P_l^{(m)}(-1)|$ dans ce domaine, par conséquent la série (2.14) sera convergente dans ce domaine; si elle l'est pour $\beta=\pm 1$.

Il est intéressant de remarquer qu'on peut déduire les équations sous forme de déterminants (2.15 *a*) et (2.15 *b*) au moyen d'un système de fonctions toutes différentes de celles de l'équation (2.14).

Posons d'abord dans l'équation (1.5)

$$(2.20)\qquad g=(1-\beta^2)^{\frac{m}{2}}y;$$

nous obtenons l'équation

$$(2.21)\qquad \left\{(1-\beta^2)\frac{d^2}{d\beta^2}-(2m+2)\beta\frac{d}{d\beta}+C\beta^2+A-m(m+1)\right\}y=0.$$

Nous pouvons développer la solution y suivant un système de fonctions y_l,

$$(2.22)\qquad y=\sum_{l=m}^{\infty}c_l y_l,$$

où les fonctions y_l sont les solutions des équations

$$(2.23)\qquad \left\{-\beta^2\frac{d^2}{d\beta^2}-(2m+2)\beta\frac{d}{d\beta}+C\beta^2+l(l+1)-m(m+1)\right\}y_l=0,$$

et peuvent être définies explicitement au moyen des expressions

$$y_l = \frac{\Pi(l+m)}{\Pi(l-m)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{\sqrt{C}}{2}\beta\right)^{l-m+2k}}{\Pi(k)\Pi\left(l+\frac{1}{2}+k\right)}. \tag{2.24}$$

Ces fonctions sont très intimement liées aux fonctions de Bessel $I_{l+\frac{1}{2}}(i\sqrt{C}\beta)$ à l'argument imaginaire. On peut vérifier directement qu'elles satisfont à la formule différentielle

$$(2l+1)y'_l = \sqrt{C}[(l+1-m)y_{l+1} + (l+m)y_{l-1}], \tag{2.25}$$

qui est entièrement analogue à la formule de récurrence des fonctions de Legendre [éq. (2.13)]. A l'aide de cette formule, on peut remplacer y'_l par une combinaison linéaire des fonctions y_{l-2}, y_l et y_{l+2}, et obtenir ainsi les mêmes équations (2.15) pour les coefficients c_l.

On peut aussi définir les fonctions (2.24) au moyen de l'intégrale

$$y_l(\xi) = 2^m \int_{-1}^{+1} e^{\sqrt{C}\,\xi\beta}(1-\beta^2)^m P_l^{(m)}(\beta)\,d\beta. \tag{2.26}$$

L'identité de cette définition et de (2.24) est facile à vérifier au moyen de la relation

$$P_l^{(m)}(\beta) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^{l+m}}{d\beta^{l+m}}(\beta^2-1)^l = \frac{(l+m)!}{(l-m)!}\frac{1}{2^l l!}(\beta^2-1)^{-m}\frac{d^{l+m}}{d\beta^{l-m}}(\beta^2-1). \tag{2.27}$$

Nous avons vu que, si $y = \sum_{l=m}^{\infty} c_l P_l^{(m)}(\beta)$ est une solution de l'équation (2.21), $y = \sum_{l=m}^{\infty} c_l y_l(\beta)$ avec les mêmes coefficients c_l sera la même solution de cette équation. A un facteur près, les deux expressions sont identiques, et par conséquent les solutions satisfont à l'équation intégrale

$$y(\xi) = \lambda \int_{-1}^{+1} e^{\sqrt{C}\,\xi\beta}(1-\beta^2)^m y(\beta)\,d\beta, \tag{2.28}$$

analogue à l'équation intégrale des fonctions de Mathieu.

On peut aussi développer la solution de (2.21) suivant un système de fonctions liées aux fonctions de Bessel $I_{l+\frac{1}{2}}(\sqrt{C}\sqrt{1-\beta^2})$ à l'argument réel $\sqrt{C}\sqrt{1-\beta^2}$. Ce procédé conduit aux équations (2.15 *a*, *b*) et à d'autres équations intégrales similaires à (2.28) et analogues aux équations intégrales des fonctions de Mathieu. Cependant, il ne semble pas qu'on puisse gagner beaucoup pour le calcul des valeurs caractéristiques en appliquant ces équations intégrales.

CHAPITRE III.

VALEURS CARACTÉRISTIQUES DE L'ÉQUATION INTÉRIEURE POUR DE GRANDES VALEURS DE C.

La méthode précédente fournit une convergence très rapide et efficace, même pour des valeurs assez grandes de C, mais naturellement n'est plus applicable quand $C \to \infty$. On serait tenté de croire qu'il est facile de compléter la méthode par un calcul des valeurs asymptotiques pour $C \to \infty$. Or, il n'en est rien; au contraire, il faut être très prudent en évaluant des valeurs asymptotiques.

Soit $l - m$ le nombre de nœuds d'une fonction caractéristique, et posons $l - m = 2n$ pour les fonctions symétriques et $l - m = 2n + 1$ pour les fonctions antisymétriques. Quand $C \to \infty$, la moitié n des nœuds se concentre au voisinage d'un des points $\beta = \pm 1$, où la fonction caractéristique s'approche d'une fonction de Laguerre d'argument $\sqrt{C}(1 \pm \beta)$. Au centre du domaine d'intégration, au voisinage du point $\beta = 0$, la fonction tend vers zéro, aussi bien pour les solutions symétriques que pour les solutions antisymétriques. Ainsi, les deux valeurs caractéristiques correspondant à $l = 2n + m$ et $l = 2n + 1 + m$ se confondent quand $C \to \infty$. Une formule asymptotique et semi-convergente ne peut pas distinguer entre ces deux valeurs. On peut néanmoins déduire la formule suivante, qui ne donne cependant que la valeur moyenne pour $l = 2n + m$ et $l = 2n + 1 + m$, et laquelle n'a, pour cette raison, qu'une portée pratique limitée

$$
(3.1)\quad \begin{aligned} A + C = {} & (2n + 1 + m)2\sqrt{C} - n(n+m) - (n+1)(n+1+m) \\ & - \frac{1}{4\sqrt{C}}[(n+1)^2(n+1+m)^2 - n^2(n+m)^2] \\ & - \frac{1}{4C}\left[(n+1)^2(n+1+m)^2\left(n+1+\frac{m}{2}\right) - n^2(n+m)^2\left(n+\frac{m}{2}\right)\right] + \dots \end{aligned}
$$

Il nous reste à examiner l'important problème de savoir s'il est possible de choisir un autre système de fonctions élémentaires, tel qu'en développant une solution quelconque de notre équation différentielle, on puisse obtenir une convergence satisfaisante pour toute valeur de C.

Il n'y a aucune difficulté à définir un système de fonctions qui se transforment en solutions exactes de notre équation pour $C = 0$ et $C \to \infty$ et qui pour une valeur quelconque de C, représentent des approximations suffisantes.

Naturellement un tel système, également bon pour les deux cas limites, est à préférer; malheureusement, les équations servant à déterminer les valeurs caractéristiques, ainsi que les coefficients du développement de la solution, deviennent rapidement si compliquées qu'il est extrêmement difficile de tirer profit de cette convergence améliorée.

Pour cette raison nous nous contenterons d'abord d'une première approximation.

Pour pouvoir mieux distinguer entre les solutions symétriques et antisymétriques, il est préférable de changer la variable indépendante dans l'équation (**2**.21), en posant

$$x = 1 - \beta^2, \tag{3.2}$$

ce qui donne l'équation

$$\left\{ 4\left[x(1-x)\frac{d^2}{dx} + (m+1)(1-x)\frac{d}{dx} - \frac{1}{2}x\frac{d}{dx} \right] - Cx + A + C - m(m+1) \right\} z = 0, \tag{3.3}$$

où la fonction a été désignée par z. Les solutions asymptotiques de l'équation pour $\beta \to \infty$ sont $e^{\pm\sqrt{C}\beta}$. Si nous prenons comme facteurs communs respectifs les deux expressions $\cosh\sqrt{C}\beta = \cosh\sqrt{C}\sqrt{1-x}$ et $\sinh\sqrt{C}\,\beta = \sinh\sqrt{C}\sqrt{1-x}$ dans les solutions symétriques et antisymétriques, l'autre facteur des solutions sera une fonction de β^2, c'est-à-dire une fonction de la nouvelle variable x.

Posons donc

$$\begin{cases} \text{I.} & z = \cosh\sqrt{C}\sqrt{1-x}\,y_1, \\ \text{II.} & z = \sinh\sqrt{C}\sqrt{1-x}\,y_2, \end{cases} \tag{3.4}$$

et l'équation ci-dessus se transformera en

$$(3.5\,a)\quad \Big\{4\Big[x(1-x)\frac{d^2}{dx^2}+(m+1)(1-x)\frac{d}{dx} - \left(\frac{1}{2}+\sqrt{C}\sqrt{1-x}\,\mathrm{tangh}\sqrt{C}\sqrt{1-x}\right)x\frac{d}{dx}\Big] - (2m+2)\sqrt{C}\sqrt{1-x}\,\mathrm{tangh}\sqrt{C}\sqrt{1-x}+A+C-m(m+1)\Big\}y_1=0$$

et

$$(3.5\,b)\quad \Big\{4\Big[x(1-x)\frac{d^2}{dx^2}+(m+1)(1-x)\frac{d}{dx} - \left(\frac{1}{2}+\sqrt{C}\sqrt{1-x}\,\mathrm{cotgh}\sqrt{C}\sqrt{1-x}\right)x\frac{d}{dx}\Big] - (2m+2)\sqrt{C}\sqrt{1-x}\,\mathrm{cotgh}\sqrt{C}\sqrt{1-x}+A+C-m(m+1)\Big\}y_2=0.$$

On peut développer les expressions $\sqrt{C}\sqrt{1-x}$ tangh $\sqrt{C}\sqrt{1-x}$ et $\sqrt{C}\sqrt{1-x}$ cotangh $\sqrt{C}\sqrt{1-x}$ en série suivant x,

$$(3.6)\quad \begin{cases} \sqrt{C}\sqrt{1-x}\,\mathrm{tangh}\sqrt{C}\sqrt{1-x}=\gamma_1-\frac{1}{2}(\gamma_1+C-\gamma_1^2)x+\ldots & (\gamma_1=\sqrt{C}\,\mathrm{tangh}\sqrt{C}), \\ \sqrt{C}\sqrt{1-x}\,\mathrm{cotgh}\sqrt{C}\sqrt{1-x}=\gamma_2-\frac{1}{2}(\gamma_2+C-\gamma_2^2)x+\ldots & (\gamma_2=\sqrt{C}\,\mathrm{cotgh}\sqrt{C}). \end{cases}$$

Les quantités γ_1 et γ_2, qui pour $C\to\infty$ tendent vers la valeur commune $\sqrt{C}$, sont en effet des fonctions ordinaires de la quantité C elle-même, l'une commençant par $C+\ldots$, l'autre par $1+\frac{1}{3}C+\ldots$, au voisinage de $C=0$. En posant formellement $\gamma_1=\gamma$, $\gamma_2=\gamma$, on peut de nouveau réunir les équations (3.5 a, b) en une seule

$$(3.7)\quad \Big\{4\Big[x(1-x)\frac{dx^2}{d^2}+(m+1)(1-x)\frac{d}{dx}-\left(\frac{1}{2}+\gamma\right)x\frac{d}{dx}\Big] + A+C-m(m+1)-(2m+2)\gamma + (\gamma+C-\gamma^2)\left(2x^2\frac{d}{dx}+(m+1)x\right)+\ldots\Big\}y=0.$$

La première partie de cette équation est identique à celle d'une équation hypergéométrique. En développant une solution suivant les fonctions hypergéométriques correspondantes

$$(3.8)\qquad y_n = x^{-m}(1-x)^{\frac{1}{2}-\gamma}\frac{1}{n!}\frac{d^n}{dx^n}x^{n+m}(1-x)^{n-\frac{1}{2}+\gamma}$$
$$= \sum_{k=0}^{n}\frac{(-x)^k}{k!\,(n-k)!}\,\frac{(n+m)!}{(k+m)!}\,\frac{\left(n-\frac{1}{2}+\gamma+m+k\right)!}{\left(n-\frac{1}{2}+\gamma+m\right)!},$$

qui satisfont aux équations

$$(3.9)\qquad \left\{x(1-x)\frac{d^2}{dx^2}+(m+1)(1-x)\frac{d}{dx} - \left(\frac{1}{2}+\gamma\right)x\frac{d}{dx}+n\left(n+\frac{1}{2}+\gamma+m\right)\right\}y_n = 0,$$

on peut obtenir un système d'équations linéaires pour déterminer les coefficients du développement et une équation sous forme de déterminant pour le calcul des valeurs caractéristiques. Les équations auxiliaires qu'il faut encore employer sont : une formule différentielle et une formule de récurrence. Nous nous contenterons de donner la première approximation

$$(3.10)\qquad A+C = (2n+m)(2n+1+m)+(2n+1+m)2\gamma - (\gamma+C-\gamma^2)\left[\frac{(2n+1+m)(n+1)(n+1+m)}{2n+\frac{3}{2}+\gamma+m} - \frac{(2n+1+m)\,n(n+m)}{2n-\frac{1}{2}+\gamma+m}\right].$$

Lorsque $C\to\infty$, γ tend vers $\sqrt{C}$, aussi bien pour les solutions symétriques que pour les solutions antisymétriques. On obtient alors, comme on le voit aisément, la valeur asymptotique commune

$$(3.11)\qquad A+C = (2n+1+m)2\sqrt{C}-(n+1)(n+1+m)-n(n+m).$$

Lorsque $C\to\infty$, il faut poser $\gamma=\gamma_1=C$, $\gamma=\gamma_2=1+\frac{1}{3}C$, et l'on trouve

$$(3.12\,a)\qquad A+C=(2n+m)(2n+1+m)+C\left[\frac{(n+1)(n+1+m)}{2n+\frac{3}{2}+m} - \frac{n(n+m)}{2n+\frac{1}{2}+m}\right]$$

pour les solutions symétriques et

$$(3.12\,b)\quad A + C = (2n+1+m)(2n+2+m) + C\left[\frac{(n+1)(n+1+m)}{2n+\frac{5}{2}+m} - \frac{n(n+m)}{2n-\frac{1}{2}+m}\right]$$

pour les solutions antisymétriques, résultats identiques aux résultats précédents, équ. (**2**. 15), $l = 2n + m$ ou $l = 2n + 1 + m$.

Malheureusement, la précision de la formule (**3**. 10) est assez médiocre pour les valeurs moyennes de C, en partie à cause de l'inexactitude de la fonction approximative y_n elle-même. On pourrait corriger cette fonction en remplaçant les facteurs $\cosh\sqrt{C}\,\beta$ et $\sinh\sqrt{C}\,\beta$, par les facteurs $\cosh a\beta$ et $\sinh a\beta$ où a est une quantité à varier. Avec la nouvelle signification de la constante γ,

$$(3.13)\qquad \gamma = \gamma_1 = a\ \mathrm{tangh}\,a, \qquad \gamma = \gamma_2 = a\ \mathrm{cotgh}\,a,$$

il suffira d'ajouter un seul terme dans l'équation (**3**. 10), et l'on trouve

$$\begin{aligned}(3.14)\quad A + C = {} & (2n+m)(2n+1+m) + (2n+1+m)2\gamma \\ & + (C-a^2)\left[\frac{(n+1)(n+1+m)}{2n+\frac{3}{2}+\gamma+m} - \frac{n(n+m)}{2n-\frac{1}{2}+\gamma+m}\right] \\ & - (\gamma + C - \gamma^2)\left[\frac{(2n+1+m)(n+1)(n+1+m)}{2n+\frac{3}{2}+\gamma+m}\right. \\ & \left. - \frac{(2n-1+m)\,n(n+m)}{2n-\frac{1}{2}+\gamma+m}\right].\end{aligned}$$

Cette formule non plus n'est pas satisfaisante; son plus grand défaut est le fait que le minimum de l'expression ne constitue pas toujours la meilleure approximation de la valeur caractéristique vraie. Il est facile d'en comprendre la raison. En comparant ce procédé à la méthode de variation de Ritz, on voit que *les fonctions de densité* des équations (**3**.5 *a*, *b*) (pour employer le langage de la théorie des cordes vibrantes) sont respectivement

$$x^m(1-x)^{-\frac{1}{2}}\cosh^2\sqrt{C}\sqrt{1-x} \quad \text{et} \quad x^m(1-x)^{-\frac{1}{2}}\sinh^2\sqrt{C}\sqrt{1-x};$$

or, les formules (**3**. 10) et (**3**. 14) ont été obtenues à l'aide d'une *fonction de densité* $x^m(1-x)^{\gamma-\frac{1}{2}}$, correspondant à l'équation approximative (**3**. 7), et qui est inexacte.

Pour cette raison, le procédé ci-dessus ne conduit pas à un déterminant symétrique, et la résolution d'une telle équation correspondant à un déterminant non symétrique est beaucoup plus difficile, parce que les valeurs approximatives convergent beaucoup plus lentement et d'une manière peu systématique.

Pour cette même raison, l'application de ce procédé aux approximations supérieures n'est pas recommandable.

Nous reviendrons dans la dernière section sur un procédé amélioré.

CHAPITRE IV.

TRAITEMENT DE L'ÉQUATION EXTÉRIEURE.

Dans l'équation extérieure

$$\left\{ \frac{d}{d\alpha}(\alpha^2 - 1)\frac{d}{d\alpha} - \frac{m^2}{\alpha^2 - 1} - C\alpha^2 + 2R\alpha - A \right\} f = 0, \tag{4.1}$$

A est une fonction définie de C et des deux nombres quantiques, m et l. Nous écrirons dans ce chapitre $l = 2\,n'$ et $l = 1\,n' + 2$ pour les solutions symétriques et antisymétriques de l'équation intérieure, pour pouvoir garder la notation simple n pour le nombre quantique de l'équation extérieure.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, il suffira de considérer l'une des solutions asymptotiques $e^{\pm\sqrt{C}\alpha}$ de l'équation ci-dessus pour $\alpha \to \infty$, à savoir $e^{-\sqrt{C}\alpha}$.

En changeant la variable dépendante et la variable indépendante et en posant

$$\alpha = 1 + \frac{x}{2\sqrt{C}}, \qquad x = 2\sqrt{C}(\alpha - 1), \tag{4.2}$$

$$f = (\alpha^2 - 1)^{\frac{m}{2}} e^{-\sqrt{C}(\alpha - 1)} y = \text{const.}\, x^{\frac{m}{2}} (x + 4\sqrt{C})^{\frac{m}{2}} e^{-\frac{x}{2}} y, \tag{4.3}$$

on obtient l'équation

$$\begin{aligned} \Big\{ 4\sqrt{C}\left[x\frac{d^2}{dx^2} + (m + 1 - x)\frac{d}{dx}\right] &+ x\left[x\frac{d^2}{dx^2} + (2m + 2 - x)\frac{d}{dx}\right] \\ &+ \left[\frac{R}{\sqrt{C}} - (m+1)\right]x + 2R - 2\sqrt{C}(m+1) - (A + C) + m(m+1) \Big\} y = 0. \end{aligned} \tag{4.4}$$

Rappelons que

$$C = -\frac{E}{4}R^2, \qquad \frac{R}{\sqrt{C}} = \frac{2}{\sqrt{-E}}, \tag{4.5}$$

et que

$$\begin{cases} \text{pour } C = 0,\ R = 0\ldots\ A + C = l(l+1) \quad (l = 2n' + m \text{ ou } 2n' + 1 + m), \\ \text{pour } C \to \infty,\ R \to \infty\ldots\ A + C = 2\sqrt{C}(2n' + 1 + m). \end{cases} \tag{4.6}$$

Dans le premier cas l'équation (4.4) devient

$$\left\{ x\frac{d^2}{dx^2} + (2m + 2 - x)\frac{d}{dx} + \left[\frac{2}{\sqrt{-E}} - (m+1)\right] - \frac{l(l+1) - m(m+1)}{x} \right\} y = 0, \tag{4.7}$$

qui est l'équation différentielle des polynomes de Laguerre

$$y_n = x^{l-m} L_{n+2l+1}^{2l+1}(x) \tag{4.8}$$

pour

$$\frac{2}{\sqrt{-E}} = n + l + 1, \qquad E = -\frac{4}{(n + l + 1)^2}. \tag{4.9}$$

Pour $C \to \infty$, $R \to \infty$, on obtient l'équation

$$\left\{ x\frac{d^2}{dx^2} + (m + 1 - x)\frac{d}{dx} + \frac{1}{\sqrt{-E}} - (n' + 1 + m) \right\} y = 0, \tag{4.10}$$

qui est l'équation différentielle des polynomes

$$y_n = L_{n+m}^{m}(x), \tag{4.11}$$

si

$$\frac{1}{\sqrt{-E}} = (n + n' + 1 + m), \qquad E = -\frac{1}{(n + n' + 1 + m)^2}. \tag{4.12}$$

Pour $R = 0$, l'énergie est donc celle de l'ion de l'hélium de nombre quantique principal $n + l + 1$, c'est-à-dire ayant un nombre total de nœuds de la fonction d'onde égal à $n + l$.

Pour $R \to \infty$ l'énergie est celle de l'atome d'hydrogène de nombre quantique principal $n + n' + 1 + m$ et ayant un nombre total de nœuds $n + n' + m$.

Le nombre de nœuds apparemment disparus est ainsi $l - m - n'$, c'est-à-dire n' ou $n' + 1$, suivant que la solution est symétrique ou antisymétrique. Ce fait est très important pour l'interprétation des forces moléculaires répulsives, parce que c'est la réduction du nombre des nœuds de la fonction d'onde qui permet un minimum de l'énergie à une distance infinie des atomes.

Pour le traitement de l'équation (4.4), l'auteur a introduit autrefois les fonctions de Laguerre correspondant aux solutions exactes pour $C \to \infty$. A cause du facteur x^{l-m}, les solutions pour $C = 0$ ne sont plus applicables. Ces premières fonctions peuvent être définies ainsi

$$y_n = x^{-n} e^x \frac{d^n}{dx^n} \frac{1}{n!} x^{n+m} e^{-x}, \tag{4.13}$$

et satisfont aux équations auxiliaires

$$\left\{\begin{aligned} & xy''_n + (m+1-x)y'_n + ny_n = 0, \\ & xy'_n = ny_n - (n+m)y_{n-1}, \\ & xy_n = (2n+1+m)y_n - (n+1)y_{n+1} - (n+m)y_{n-1}. \end{aligned}\right. \tag{4.14}$$

En posant

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} c_n y_n, \tag{4.15}$$

en introduisant cette expression dans l'équation (4.4) et substituant xy_n et xy'_n d'après (4.14), on obtient l'équation linéaire entre les coefficients

$$\begin{aligned} &\left\{(2n+1+m)\left[\frac{R}{\sqrt{C}} - (n+1+m)\right]\right. \\ &\qquad \left. + 2R - 2\sqrt{C}(2n+1+m) - (A+C) + (n+m)(n+1)\right\} c_n \\ &\qquad - n\left[\frac{R}{\sqrt{C}} - (n+m)\right] c_{n-1} - (n+1+m)\left[\frac{R}{\sqrt{C}} - (n+1)\right] c_{n+1} = 0. \end{aligned} \tag{4.16}$$

Le déterminant correspondant est d'une forme convenable, ne contenant que des termes diagonaux et leurs voisins différents de zéro. Pour $m = 0$ il est, de plus, symétrique. Écrivons les premiers termes de ce déterminant pour $m = 0$

$$\begin{vmatrix} \frac{R}{\sqrt{C}} - 1 + 2R - 2\sqrt{C} - (A+C) & -\left(\frac{\sqrt{C}}{R} - 1\right) & \dots\dots & \dots \\ -\left(\frac{R}{\sqrt{C}} - 1\right) & 3\left(\frac{R}{\sqrt{C}} - 2\right) + 2R - 6\sqrt{C} - (A+C) + 1 & -2\left(\frac{R}{\sqrt{C}} - 2\right) & \dots \\ 0 & -2\left(\frac{R}{\sqrt{C}} - 2\right) & 5\left(\frac{R}{\sqrt{C}} - 3\right) + 2R - 10\sqrt{C} - (A+C) + 2 & \dots \\ 0 & 0 & \dots\dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \tag{4.17}$$

et faisons tout de suite quelques remarques intéressantes. Si $\frac{R}{\sqrt{C}}$ est un nombre entier, la solution de l'équation différentielle est un polynome fini. Alors l'énergie totale est fixée et équivaut à l'énergie d'un état de l'ion de l'hélium. Ainsi les deux quantités R et A sont toutes les deux fonctions de C. La condition fondamentale peut maintenant s'exprimer à l'aide d'un déterminant fini, ce qui donne une troisième relation entre les quantités R, A et C. Pour ces valeurs particulières de l'énergie, on peut trouver ainsi les distances correspondantes R des deux noyaux d'hydrogène.

Entre les deux cas limites, $R = 0$ et $R = \infty$, de l'énergie totale

$$(4.18)\qquad \left\{\begin{aligned} E &= -\frac{4}{(n+l+1)^2}, \\ E &= -\frac{1}{(n+n'+1+m)^2} = -\frac{4}{4(n+n'+1+m)^2}, \end{aligned}\right.$$

il y a ainsi en tout

$$(4.19)\qquad 2(n+n'+1+m)-(n+l+1)-1 = n+2n'+2m-l = \left\{\begin{array}{l} n+m, \\ n+m-1 \end{array}\right.$$

valeurs de R, pour lesquelles on peut trouver des expressions finies des solutions de l'équation extérieure. On peut en profiter pour les calculs numériques. Si le nombre $n+m$ des points exacts d'une courbe de potentiel de l'ion moléculaire d'hydrogène qu'on peut trouver de cette manière ne suffit pas pour déterminer toute la courbe assez exactement, le procédé est néanmoins utile pour contrôler des points voisins, calculés directement.

Il faut mentionner que certains auteurs ont soulevé des objections contre le procédé décrit, en ce qui concerne la convergence des valeurs caractéristiques et les solutions de l'équation extérieure. Dans un mémoire sur le même problème, Jaffé a affirmé que les solutions que j'ai données n'était pas convergentes. Cette conclusion est fausse, comme nous allons le voir bientôt; elle résulte d'une confusion entre un développement en série de puissances et un développement suivant un système de fonctions othogonales ou de polynomes.

Svartholm a démontré l'identité entre les équations de Jaffé et les miennes pour le calcul des valeurs caractéristiques, en changeant les notations de Jaffé et en écrivant les fractions continues sous forme de déterminant. La vérification est extrêmement simple; il suffira d'écrire la solution sous la forme

$$(4.20)\qquad y=\sum_{n=0}^{\infty} c_n y_n,\qquad y_n=(4\sqrt{C}+x)^{\frac{R}{\sqrt{C}}-(m+1)}\left(\frac{x}{4\sqrt{C}+x}\right)^n,$$

et l'on obtiendra un système d'équations linéaires pour les coefficients c_m presque identique à celui des équations (4, 16), savoir,

$$(4.21)\qquad \begin{aligned}&\Big\{(2n+1+m)\left[\frac{R}{\sqrt{C}}-(n+1+m)\right]\\ &\quad +2R-2\sqrt{C}(2n+1+m)-(A+C)+(n+m)(m+1)\Big\}c_n\\ &\quad +\left[\frac{R}{\sqrt{C}}-n\right]\left[\frac{R}{\sqrt{C}}-(n+m)\right]c_{n-1}+(n+1)(n+1+m)c_{n+1}=0.\end{aligned}$$

On voit facilement que l'équation-déterminant qui en résulte, est entièrement identique à (4, 17).

Dans un mémoire du *Zeitschrift für Physik* j'ai déjà démontré la convergence des solutions de l'équation extérieure, définie par (4, 15), (4, 16) et (4, 17). Je vais indiquer ici une démonstration encore plus simple.

Pour $n\to\infty$ les équations (4, 16) et (4, 21) peuvent s'écrire asymptotiquement

$$(4.22)\qquad \left\{\begin{aligned}&c_{n+1}-2\left(1+\frac{2\sqrt{C}-1}{n}\right)c_n+\left(1-\frac{2}{n}\right)c_{n-1}=0,\\ &c_{n+1}-2\left(1+\frac{2\sqrt{C}-1-\frac{R}{\sqrt{C}}}{n}\right)c_n+\left(1-\frac{2+\frac{2R}{\sqrt{C}}}{n}\right)c_{n-1}=0.\end{aligned}\right.$$

Évidemment il faut que $\frac{c_{n+1}}{c_n}\to\frac{c_n}{c_{n-1}}$, et l'on trouve ainsi la valeur commune

$$(4.23)\qquad \lim_{n\to\infty}\frac{c_{n+1}}{c_n}=1-\sqrt{\frac{4\sqrt{C}}{n}}.$$

La série $\sum_{n=0}^{\infty}c_n y_n$ est donc convergente si

$$(4.24)\qquad \lim_{n\to\infty}\left|\frac{y_{n+1}}{y_n}\right|<1+\sqrt{\frac{4\sqrt{C}}{n}}.$$

Considérons d'abord la solution de Jaffé (4,20), où

$$\left|\frac{y_{n+1}}{y_n}\right| = \left|\frac{x}{4\sqrt{C}+x}\right|. \tag{4.25}$$

Pour que la solution soit convergente, il faut et il suffit que la quantité ci-dessus soit inférieure où égale à l'unité. En posant $x = u + iv$ on trouve facilement la condition $u \geqq -2\sqrt{C}$, qui signifie que la série (4,20) est convergente dans le domaine du plan complexe à droite de la ligne $u = -2\sqrt{C}$ et sur cette ligne elle-même. Cette ligne coupe l'axe réel à égale distance des deux points singuliers de l'équation différentielle, $x = 0$ et $x = -4\sqrt{C}$.

Pour trouver le quotient $\frac{y_{n+1}}{y_n}$ des fonctions (4,13) on peut utiliser la dernière équation (4,14), en supposant que, pour $n \to \infty$, $\frac{y_{n+1}}{y_n} \to \frac{y_n}{y_{n-1}}$. On obtient ainsi

$$\lim_{n\to\infty} \frac{y_{n+1}}{y_n} = 1 + \frac{m+1-x}{2(n+1)} \pm \sqrt{\left[\frac{m-1-x}{2(n+1)}\right]^2 - \frac{x}{n+1}}, \tag{4.26}$$

où, en posant $x = 0$, on voit qu'il faut choisir le signe positif. La racine carrée est donc définie dans tout le plan complexe sauf pour une coupure entre les deux points de ramification sur l'axe réel positif, qui pour $n \to \infty$ s'approchent de $x = 0$ et $x = +\infty$. Pour la convergence, il suffit de considérer la valeur approximative

$$\lim_{n\to\infty} \frac{y_{n+1}}{y_n} = 1 + \sqrt{-\frac{x}{n}}. \tag{4.27}$$

Posons

$$x = -\rho(\cos\varphi + i\sin\varphi) \qquad (-\pi \leqq \varphi \leqq \pi), \tag{4.28}$$

ce qui donne

$$\frac{y_{n+1}}{y_n} = 1 + \sqrt{\frac{\rho}{n}}\left(\cos\frac{\varphi}{2} + i\sin\frac{\varphi}{2}\right), \qquad \left|\frac{y_{n+1}}{y_n}\right| = 1 + \sqrt{\frac{\rho}{n}}\cos\frac{\varphi}{2}, \tag{4.29}$$

sauf pour des quantités de l'ordre de $\frac{1}{n}$. Par conséquent, il faut que

$$1 + \sqrt{\frac{\rho}{n}}\cos\frac{\varphi}{2} < 1 + \sqrt{\frac{4\sqrt{C}}{n}}, \qquad \rho\cos^2\frac{\varphi}{2} < 4\sqrt{C}. \tag{4.30}$$

Dans le plan complexe, la série est donc convergente à droite de la parabole

$$\rho = \frac{8\sqrt{C}}{1 - \cos\varphi}, \tag{4.31}$$

dont le sommet est situé au point singulier $x = -4\sqrt{C}$ et le foyer à l'autre point singulier $x = 0$. La série n'est pas convergente sur la parabole elle-même.

Strictement parlant, nous n'avons pas démontré la convergence pour l'axe réel, c'est-à-dire pour le domaine d'intégration, parce que, à cause des zéros des fonctions y_n la conclusion qui découle de (4.27), à savoir que $\lim\limits_{n\to\infty} \frac{y_{n+1}}{y_n} \to 1$ n'est plus vraie en général. Cependant, pour une valeur fixe positive de x, les fonctions y_n sont des fonctions oscillantes de n, et il est facile de former des fonctions positives majorantes qui satisfont à la condition $\lim\limits_{n\to\infty} \frac{y_n + 1}{y_n} \to 1$. Du reste, la série considérée étant absolument convergente dans tout le domaine voisin de l'axe réel, elle sera également convergente sur l'axe même.

Les deux solutions (4.15) et (4.20) sont naturellement identiques dans tout le domaine commun de convergence, et l'on peut les transformer l'une dans l'autre par de nouveaux développements des termes individuels de l'une des séries. Évidemment, il existe une infinité de développements des solutions, dont le trait commun est d'être tous divergents pour $x = -4\sqrt{C}$.

CHAPITRE V.

NOUVELLE MÉTHODE POUR TRAITER LES PROBLÈMES DE VALEURS CARACTÉRISTIQUES.

Exposons encore une nouvelle méthode de traitement des problèmes ci-dessus, en nous bornant à l'équation intérieure.

Nous avons vu dans le paragraphe 3, qu'il est possible de définir de bonnes approximations d'une fonction caractéristique. La définition employée a un double but; d'abord celui de donner, par un facteur commun $\cosh a\sqrt{1-x}$ ou $\sinh a\sqrt{1-x}$, l'allure descendante de la fonction dans la direction du centre du domaine d'intégration, et ensuite celui de fixer approximativement, par un polynome fini, les nœuds de la fonction.

Malheureusement, les polynomes les plus généraux, qu'on puisse introduire, sont des polynomes hypergéométriques, qui ne sont pas orthogonaux que pour une *fonction de densité* particulière $x^m(1-x)^{\gamma-\frac{1}{2}}$, tandis que le procédé utilisé par la méthode de variation consistait à multiplier l'équation par les vraies fonctions de densité

$$x^m(1-x)^{-\frac{1}{2}}\cosh^2 a\sqrt{1-x} \quad \text{ou} \quad x^m(1-x)^{-\frac{1}{2}}\sinh^2 a\sqrt{1-x}.$$

Cela veut dire qu'en multipliant avant d'intégrer l'équation différentielle par une fonction de densité qui n'est pas la fonction correcte, il en résulte un déterminant non symétrique, dont les racines n'offrent qu'une convergence médiocre, tandis qu'en multipliant l'équation différentielle par sa propre fonction de densité, on ne peut pas tirer profit de l'orthogonalité des fonctions. Il faut évidemment inventer un procédé approximatif qui, jusqu'à un certain point, conserve les deux avantages ci-dessus.

Le sens de la nouvelle méthode apparaîtra plus clairement grâce aux considérations suivantes :

En vertu des conditions d'orthogonalité

$$\int_0^1 x^m(1-x)^{\gamma-\frac{1}{2}} y_n y'_n \, dx = 0 \qquad (n \neq n') \tag{5.1}$$

des fonctions y_n de l'équation (3.8), on peut, en évaluant les intégrales

$$\left\{\begin{array}{llll} \int_0^1 x^m(1-x)^{\gamma-\frac{1}{2}} y_n^2\, dx, & \int_0^1 x^m(1-x)^{\gamma-\frac{1}{2}} x y_n^2\, dx, & \ldots, & \int_0^1 x^m(1-x)^{\gamma-\frac{1}{2}} x y'_n y_n\, dx, \quad \ldots, \\ \int_0^1 x^m(1-x)^{\gamma-\frac{1}{2}} x y_n y_{n'}\, dx, & \int_0^1 x^m(1-x)^{\gamma-\frac{1}{2}} x^2 y_n y_{n'}, & \ldots, & \int_0^1 x^m(1-x)^{\gamma-\frac{1}{2}} x y'_n y_{n'}\, dx, \quad \ldots, \end{array}\right. \tag{5.2}$$

trouver les développements des expressions

$$x y_n, \quad x^2 y_n, \quad \ldots, \quad x y'_n, \quad x^2 y'_n, \quad \ldots,$$

suivant les fonctions y_n elles-mêmes. Mais on peut aussi, à l'aide des mêmes intégrales, déterminer les développements des expressions

$$y_n y_{n'}, \quad x y_n y_{n'}, \quad x^2 y_n y_{n'}, \quad \ldots, \quad x y'_n y_{n'}, \quad x^2 y'_n y_{n'}, \quad \ldots,$$

suivant les mêmes fonctions, par exemple

$$(5.3)\qquad \begin{cases} y_n = c_0 y_0 + c_1 y_1 + c_2 y_2 + \ldots, \\ y_n y_{n-1} = \qquad c'_1 y_1 + c'_2 y_2 + \ldots, \\ y_n y_{n-2} = \qquad\qquad c''_2 y_2 + \ldots, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Ici y_0 est une constante, y_1 un polynome du premier degré, y_2 un polynome du second degré, etc., et les intégrales

$$(5.4)\qquad \begin{cases} \int_0^1 x^m(1-x)^{-\frac{1}{2}} \cosh^2 a\sqrt{1-x}\, y_n y_{n-1}\, dx, \quad \int_0^1 x^m(1-x)^{-\frac{1}{2}} \cosh^2 a\sqrt{1-x}\, y_n y_{n-2}\, dx, \quad \ldots, \\ \int_0^1 x^m(1-x)^{-\frac{1}{2}} \cosh^2 a\sqrt{1-x}\, y_n y_{n+1}\, dx, \quad \int_0^1 x^m(1-x)^{-\frac{1}{2}} \cosh^2 a\sqrt{1-x}\, y_n y_{n+2}\, dx, \quad \ldots \end{cases}$$

ne sont plus identiquement nulles que pour $a = 0$, $\gamma = 0$ et pour $a \to \infty$, $\gamma \to a$. Cependant, grâce au nombre $1, 2, \ldots,$ des nœuds des fonctions $y_1, y_2, \ldots,$ les intégrales successives sont des petites quantités du premier ordre, du second ordre, etc., et pour ces premiers polynomes, il n'est pas difficile de trouver les expressions explicites.

Du reste, les intégrales à évaluer sont du type

$$(5.5)\qquad \begin{cases} \int_0^1 x^m(1-x)^{-\frac{1}{2}} \cosh^2 a\sqrt{1-x}\, dx = \dfrac{\Pi(m)\,\Pi\left(-\frac{1}{2}\right)}{\Pi\left(m+\frac{1}{2}\right)}\left(\mathrm{I}_{m+\frac{1}{2}} + 1\right), \\ \int_0^1 x^m(1-x)^{-\frac{1}{2}} \sinh^2 a\sqrt{1-x}\, dx = \dfrac{\Pi(m)\,\Pi\left(-\frac{1}{2}\right)}{\Pi\left(m+\frac{1}{2}\right)}\left(\mathrm{I}_{m+\frac{1}{2}} + 1\right), \\ \int_0^1 x^m a \sinh a\sqrt{1-x} \cosh a\sqrt{1-x}\, dx = \dfrac{\Pi(m)\,\Pi\left(-\frac{1}{2}\right)}{\Pi\left(m+\frac{3}{2}\right)} a^2 \mathrm{I}_{m+\frac{3}{2}}, \end{cases}$$

où les quantités $\mathrm{I}_{m+\frac{1}{2}}$ sont intimement liées aux fonctions de Bessel à argument imaginaire $2ia$. Leurs expressions explicites sont

$$(5.6)\qquad \mathrm{I}_{m+\frac{1}{2}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Pi\left(m+\frac{1}{2}\right) a^{2k}}{\Pi(k)\,\Pi\left(m+\frac{1}{2}+k\right)}$$

$$= \frac{\Pi\left(m+\frac{1}{2}\right)}{\Pi(m)\,\Pi\left(-\frac{1}{2}\right)} \sum_{k=0}^{m} \binom{m}{k} \frac{\Pi(m+k)}{2^{2k} a^{m+1+k}}\, \frac{e^{2a} - (-1)^{m+k} e^{-2a}}{2}.$$

Pour évaluer ces quantités, on prend la première expression quand a est petit, la seconde quand a est grand. Cependant, grâce à la relation

$$\mathrm{I}_{m+\frac{1}{2}} = \mathrm{I}_{m+\frac{3}{2}} + \frac{a^2}{\left(m+\frac{3}{2}\right)\left(m+\frac{5}{2}\right)}\mathrm{I}_{m+\frac{5}{2}}, \tag{5.7}$$

il suffit de calculer deux quantités successives d'après l'équation (5.6).

Revenons maintenant à l'équation intérieure sous la forme (3.3), qui, après la substitution

$$z = \cosh a\sqrt{1-x}\,y \quad \text{ou} \quad z = \sinh a\sqrt{1-x}\,y, \tag{5.8}$$

se transforme en

$$\begin{aligned} \mathrm{L}[y] = \Big\{ 4\Big[& x(1-x)\frac{d^2}{dx^2} + (m+1)(1-x)\frac{d}{dx} \\ & - \left(\frac{1}{2} + a\sqrt{1-x}\,\mathrm{tangh}\,a\sqrt{1-x}\right) x\frac{d}{dx}\Big] - (\mathrm{C}-a^2)x \\ & - (2m+2)a\sqrt{1-x}\,\mathrm{tangh}\,a\sqrt{1-x} + \mathrm{A} + \mathrm{C} - m(m+1)\Big\} y = 0, \end{aligned} \tag{5.9}$$

ou en une équation analogue avec $\coth a\sqrt{1-x}$ au lieu de $\mathrm{tgh}\,a\sqrt{1-x}$.

Les fonctions (3.8) introduites dans cette expression donnent

$$\begin{aligned} \mathrm{L}[y_n] = \Big\{ & \mathrm{A} + \mathrm{C} - (2n+m)(2n+1+m) - (2n+1+m)2\gamma \\ & -(\mathrm{C}-a^2)x - 2\left[a\sqrt{1-x}\,\mathrm{tangh}\,a\sqrt{1-x} - \gamma\right]\left(2x\frac{d}{dx} + m + 1\right)\Big\} y_n. \end{aligned} \tag{5.10}$$

Si l'on multiplie cette équation par $x^m(1-x)^{-\frac{1}{2}}\cosh^2 a\sqrt{1-x}\,y'_n$ et si l'on développe $y_n y'_n$, $xy_n y'_n$ et $xy'_n y'_n$ suivant les premiers polynomes $y^0, y_1, y_2, \ldots$, on trouve, par une intégration le terme (n, n') déterminant, qui est maintenant symétrique. Les termes diagonaux donnent les valeurs caractéristiques en première approximation.

On trouve après quelques calculs, dont nous ne donnerons pas le détail ici :

$$\text{(5.11)} \qquad A + C = (2n+m)(2n+1+m) + (2n+1+m)2\gamma + (C - a^2)\frac{L}{N} + 2\frac{M}{N},$$

$$\text{(5.11 } a\text{)} \qquad \mathbf{N} = 1 + \frac{\frac{5}{2}+\gamma+m}{\frac{1}{2}+\gamma}\binom{m+1}{1}\left[1 - \frac{m+\gamma+\frac{3}{2}}{m+1}f_1\right]\left[1 - \frac{m+\frac{3}{2}+\gamma}{m+\frac{3}{2}}\,\frac{I^{\pm 1}_{m+\frac{3}{2}}}{I^{\pm 1}_{m+\frac{1}{2}}}\right]$$

$$+ \frac{\left(\frac{3}{2}+\gamma+m\right)\left(\frac{9}{2}+\gamma+m\right)}{\left(\frac{1}{2}+\gamma\right)\left(\frac{3}{2}+\gamma\right)}\binom{m+2}{2}\left[1 - 2\frac{m+\gamma+\frac{5}{2}}{m+1}f_1\right.$$

$$\left. + \frac{\left(m+\gamma+\frac{5}{2}\right)\left(m+\gamma+\frac{7}{2}\right)}{(m+1)(m+2)}f_2\right]$$

$$\times\left[1 - 2\frac{m+\gamma+\frac{5}{2}}{m+\frac{3}{2}}\,\frac{I^{\pm 1}_{m+\frac{3}{2}}}{I^{\pm 1}_{m+\frac{1}{2}}} + \frac{\left(m+\gamma+\frac{5}{2}\right)\left(m+\gamma+\frac{7}{2}\right)}{\left(m+\frac{3}{2}\right)\left(m+\frac{5}{2}\right)}\,\frac{I^{\pm 1}_{m+\frac{5}{2}}}{I^{\pm 1}_{m+\frac{1}{2}}}\right] + \ldots,$$

$$\text{(5.11 } b\text{)} \qquad L = \frac{m+1}{m+\frac{3}{2}}\,\frac{I^{\pm 1}_{m+\frac{3}{2}}}{I^{\pm 1}_{m+\frac{1}{2}}} + \frac{\frac{5}{2}+\gamma+m}{\frac{1}{2}+\gamma}\binom{m+1}{1}\left[1 - \frac{m+\gamma+\frac{3}{2}}{m+1}f_1\right]$$

$$\times\left[\frac{m+1}{m+\frac{3}{2}}\,\frac{I^{\pm 1}_{m+\frac{3}{2}}}{I^{\pm 1}_{m+\frac{1}{2}}} - \frac{\left(m+\frac{3}{2}+\gamma\right)(m+2)}{\left(m+\frac{3}{2}\right)\left(m+\frac{5}{2}\right)}\,\frac{I^{\pm 1}_{m+\frac{5}{2}}}{I^{\pm 1}_{m+\frac{1}{2}}}\right] + \ldots,$$

$$\text{(5.11 } c\text{)} \qquad M = g_0\left[\frac{a^2}{m+\frac{3}{2}}\,\frac{I_{m+\frac{3}{2}}}{I^{\pm 1}_{m+\frac{1}{2}}} - \gamma\right] + \frac{\frac{5}{2}+\gamma+m}{\frac{1}{2}+\gamma}\binom{m+1}{1}\left[g_0 - \frac{m+\gamma+\frac{3}{2}}{m+1}g_1\right]$$

$$\times\left\{\left[\frac{a^2}{m+\frac{3}{2}}\,\frac{I_{m+\frac{3}{2}}}{I^{\pm 1}_{m+\frac{1}{2}}} - \gamma\right] - \frac{\frac{3}{2}+\gamma+m}{m+\frac{3}{2}}\left[\frac{a^2}{m+\frac{5}{2}}\,\frac{I_{m+\frac{5}{2}}}{I^{\pm 1}_{m+\frac{1}{2}}} - \gamma\,\frac{I^{\pm 1}_{m+\frac{3}{2}}}{I^{\pm 1}_{m+\frac{1}{2}}}\right]\right\} + \ldots,$$

où $f_1, f_2, \ldots$, et $g_0, g_1, g_2, \ldots$ signifient

$$
(5.11\,d)\quad \left\{
\begin{aligned}
f_1 &= \frac{(n+1)(n+1+m)}{2n+\frac{3}{2}+\gamma+m} - \frac{n(n+m)}{2n-\frac{1}{2}+\gamma+m},\\
f_2 &= \frac{(n+1)(n+2)(n+1+m)(n+2+m)}{1.2.\left(2n+\frac{5}{2}+\gamma+m\right)\left(2n+\frac{3}{2}+\gamma+m\right)}\\
&\quad - \frac{n(n+1)(n+m)(n+1+m)}{\left(2n+\frac{3}{2}+\gamma+m\right)\left(2n-\frac{1}{2}+\gamma+m\right)}\\
&\quad + \frac{(n-1)n(n-1+m)(n+m)}{1.2.\left(2n-\frac{1}{2}+\gamma+m\right)\left(2n-\frac{3}{2}+\gamma+m\right)},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,
\end{aligned}\right.
$$

$$
(5.11\,e)\quad \left\{
\begin{aligned}
g_0 &= (2n+1+m),\\
g_1 &= \frac{(2n+1+m)(n+1)(n+1+m)}{2n+\frac{3}{2}+\gamma+m} - \frac{(2n-1+m)n(n+m)}{2n-\frac{1}{2}+m},\\
g_2 &= \frac{(2n+1+m)(n+1)(n+2)(n+1+m)(n+2+m)}{1.2.\left(2n+\frac{3}{2}+\gamma+m\right)\left(2n-\frac{1}{2}+\gamma+m\right)}\\
&\quad - \frac{(2n+1+m)n(n+1)(n+m)(n+1+m)}{\left(2n+\frac{3}{2}+\gamma+m\right)\left(2n-\frac{1}{2}+\gamma+m\right)}\\
&\quad + \frac{(2n-3+m)(n-1)n(n-1+m)(n+m)}{1.2.\left(2n-\frac{1}{2}+\gamma+m\right)\left(2n-\frac{3}{2}+\gamma+m\right)},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right.
$$

Les signes $(+)$ et $(-)$ désignent ici les solutions symétriques et antisymétriques. En fixant la valeur de la quantité γ par la condition

$$
(5.12)\qquad \gamma = \frac{a^2}{m+\frac{3}{2}}\,\frac{I_{m+\frac{3}{2}}}{I_{m+\frac{1}{2}} \pm 1},
$$

correspondant aux valeurs $\gamma = 0$ et $\gamma = 1$ pour $a = 0$ et à la valeur commune $\gamma = a$ pour $a \to \infty$, on obtient une expression de M plus condensée.

Quant à la quantité a, elle doit s'approcher de $\sqrt{C}$ quand $C \to \infty$, mais il ne faut pas qu'elle devienne identique à $\sqrt{C}$. Au contraire, il est avantageux qu'elle soit inférieure à $\sqrt{C}$, et il semble que l'hypothèse

$$a = \sqrt{\left(2n + \frac{1}{2} + m\right)^2 + C} - \left(2n + \frac{1}{2} + m\right) \tag{5.13}$$

assure une assez bonne première approximation pour une solution quelconque.

Pour $n = 0$, c'est-à-dire pour les premières solutions sans nœuds dans l'intervalle $0 < x < 1$, la première approximation se simplifie et devient

$$\begin{aligned} \text{(5.14)} \quad A + C &= m(m+1) + 2(m+1)\gamma + (C - a^2)\,\frac{m+1}{m+\frac{3}{2}}\,\frac{I_{m+\frac{3}{2}} \pm 1}{I_{m+\frac{1}{2}} \pm 1} \\ &= m(m+1) + \frac{2(m+1)}{m+\frac{3}{2}}\,\frac{I_{m+\frac{3}{2}}}{I_{m+\frac{1}{2}} \pm 1} + (C - a^2)\,\frac{m+1}{m+\frac{3}{2}}\,\frac{I_{m+\frac{3}{2}} \pm 1}{I_{m+\frac{1}{2}} \pm 1}. \end{aligned}$$

Si l'on varie la quantité a, et qu'on forme le minimum de l'expression précédente, on obtient les valeurs caractéristiques avec une approximation excellente, comme on le voit sur le Tableau I. Les valeurs exactes ont été obtenues à l'aide des équations du paragraphe **2**. Les petites différences qui restent encore ne possèdent qu'un intérêt purement mathématique.

Pour les valeurs caractéristiques supérieures, le minimum de l'expression (**5**.11) peut franchir la limite théorique donnée par la vraie valeur caractéristique; il est indiqué dans ce cas de considérer aussi la seconde approximation. Pour la première approximation, il suffit probablement de poser $N = 1$ et de limiter l'exactitude des deux quantités L et M aux expressions écrites ci-dessus, mais cela n'a pas été encore rigoureusement contrôlé par des calculs numériques.

En supposant que cela suffise, nous obtenons comme forme explicite finale des valeurs caractéristiques de l'équation intérieure, l'expression

$$
\begin{aligned}
(5.15)\quad A + C &= (2n+m)(2n+1+m) + (2n+1+m)2\gamma + (C-a^2) \\
&\times \left\{ \frac{m+1}{m+\frac{3}{2}} \frac{I_{m+\frac{3}{2}}^{\pm 1}}{I_{m+\frac{1}{2}}^{\pm 1}} + \frac{\frac{5}{2}+\gamma+m}{\frac{1}{2}+\gamma} \binom{m+1}{1} \left[1 - \frac{m+\gamma+\frac{3}{2}}{m+1} f_1 \right] \right. \\
&\left. \times \left[\frac{m+1}{m+\frac{3}{2}} \frac{I_{m+\frac{3}{2}}^{\pm 1}}{I_{m+\frac{1}{2}}^{\pm 1}} - \frac{\left(m+\gamma+\frac{3}{2}\right)(m+2)}{\left(m+\frac{3}{2}\right)\left(m+\frac{5}{2}\right)} \frac{I_{m+\frac{5}{2}}^{\pm 1}}{I_{m+\frac{1}{2}}^{\pm 1}} \right] \right\} \\
&- 2 \frac{\frac{5}{2}+\gamma+m}{\frac{1}{2}+\gamma} \binom{m+1}{1} \left[g_0 - \frac{m+\gamma+\frac{3}{2}}{m+1} g_1 \right] \frac{\frac{3}{2}+\gamma+m}{m+\frac{3}{2}} \\
&\times \left[\frac{a^2}{m+\frac{5}{2}} \frac{I_{m+\frac{5}{2}}}{I_{m+\frac{1}{2}}^{\pm 1}} - \gamma \frac{I_{m+\frac{3}{2}}^{\pm 1}}{I_{m+\frac{1}{2}}^{\pm 1}} \right] - F(n) + F(n-1),
\end{aligned}
$$

où les termes $F_{(n)}$ et $F_{(n-)}$ représentent la seconde approximation et sont donnés par

$$
\begin{aligned}
(5.16)\quad F(n) &= \frac{(n+1)(n+1+m)\left(n+\frac{1}{2}+\gamma\right)\left(n+\frac{1}{2}+\gamma+m\right)\left(\frac{5}{2}+\gamma+m\right)^2\left(\frac{3}{2}+\gamma+m\right)^2}{4\left(2n+\frac{1}{2}+\gamma+m\right)\left(2n+\frac{3}{2}+\gamma+m\right)^3\left(2n+\frac{5}{2}+\gamma+m\right)\left(\frac{1}{2}+\gamma\right)^2} \\
&\times \left\{ [A+C-(2n+m)(2n+1+m)-(2n+1+m)2\gamma] \left[1 - \frac{m+\gamma+\frac{3}{2}}{m+\frac{3}{2}} \frac{I_{m+\frac{3}{2}}^{\pm 1}}{I_{m+\frac{1}{2}}^{\pm 1}} \right] \right. \\
&- (C-a^2) \left[\frac{m+1}{m+\frac{3}{2}} \frac{I_{m+\frac{3}{2}}^{\pm 1}}{I_{m+\frac{1}{2}}^{\pm 1}} - \frac{\left(m+\gamma+\frac{3}{2}\right)(m+2)}{\left(m+\frac{3}{2}\right)\left(m+\frac{5}{2}\right)} \frac{I_{m+\frac{5}{2}}^{\pm 1}}{I_{m+\frac{1}{2}}^{\pm 1}} \right] \\
&\left. + 2(2n+1+m) \frac{m+\gamma+\frac{3}{2}}{m+\frac{3}{2}} \left[\frac{a^2}{m+\frac{5}{2}} \frac{I_{m+\frac{5}{2}}}{I_{m+\frac{1}{2}}^{\pm 1}} - \gamma \frac{I_{m+\frac{3}{2}}^{\pm 1}}{I_{m+\frac{1}{2}}^{\pm 1}} \right] \right\}^2.
\end{aligned}
$$

Dans le tableau suivant nous donnons une série de valeurs caractéristiques pour $C = 1$, 4, 16 et 64, calculées exactement d'après l'équation-déterminant du paragraphe **2**, et approximativement d'après les équations ci-dessus. Ces dernières valeurs sont écrites entre parenthèses. Une partie des calculs restent cependant encore à effectuer. Quand ces calculs pour les solutions supérieures seront également effectués, il sera possible de juger s'il est permis *pour des applications pratiques* de simplifier encore les expressions ci-dessus, car jusqu'à présent nous n'avons étudié les solutions que du point de vue *purement mathématique*.

En traitant l'équation extérieure d'une manière analogue, il devrait être possible d'exprimer l'énergie d'un état quelconque de l'ion moléculaire d'hydrogène au moyen de formules explicites, de forme assez simple.

TABLEAU I. — A + C.

m n l.	C = 1.	(*a*).	C = 4.	(*a*).	C = 16.	(*a*).	C = 64.	(*a*).
0 0 0......	0,65140		2,40551		6,84921		14,96380	
	(0,65140)	(0,6)	(2,40578)	(1,31)	(6,85203)	(3,31)	(14,96413)	7,4
0 0 1......	2,39320		3,49476		6,97429		19,96403	
	(2,39320)	(0,78)	(3,49476)	(1,6)	(6,97448)	(3,43)	(14,96432)	7,4
0 1 2......	6,48680		8,09151		16,22141		42,27734	
0 1 3......	12,49528		14,00386		20,33909		42,38217	
0 2 4......	20,49528		22,00223		28,37215		61,20097	
0 2 5......	30,49686		32,00046		38,21794		65,26796	
0 3 6......	42,49776		44,00046		50,15259		77,44962	
0 3 7......	56,49382		58,00026		64,11252		90,25938	
0 4 8......	72,49870		74,00015		80,08658		105,74680	
0 4 9......	90,49895		92,00009		98,06873		123,37910	
1 0 1......	2,79531		5,11855		13,09079		29,83978	
	(2,79531)	(0,45)	(5.11863)	(0,96)	(13,10203)	(2,44)	(29,84212)	(6,83)
1 0 2......	6,56753		8,22275		14,63014		29,84488	
	(6,56753)	(0,65)	(8,22275)	(1,35)	(14,13072)	(2,92)	(29,84649)	(6,84)
1 1 3......	12,53482		14,16324		21,40591		53,89326	
1 1 4......	20,52068		22,09766		28,62872		54,75778	
1 2 5......	30,51371		32,06570		38,44622		68,70019	
1 2 6......	42,50976		44,04714		50,32104		77,39940	
1 3 7......	56,50731		58,03546		64,24278		90,73046	
1 3 8......	72,50567		74,02762		80,18995		106,08006	
2 0 2......	6,85515		9,39487		19,02763		44,57621	
	(6,85515)	(0,38)	(9,39502)	(0,79)	(19,03281)	(1,85)	(44,59437)	(6,12)
2 0 3......	12,66441		14,62995		22,04608		44,63436	
	(12,66441)	0,58	(14,62995)	(1,18)	(22,04656)	(2,53)	(44,64126)	(6,31)
2 1 4......	20,59722		22,38833		29,67311		64,15474	
2 1 5......	30,56437		32,26120		39,12875		67,49294	
2 2 6......	42,54580		44,18673		50,83132		79,56941	
2 2 7......	56,53428		58,14124		64,63561		91,89818	

TABLEAU I (*suite*). — A + C.

$m\,n\,l.$	C = 1.	(*a*).	C = 4.	(*a*).	C = 16.	(*a*).	C = 64.	(*a*).
3 0 3......	12,88788		15,53870		25,89941		59,00853	
	(12,88788)	(0,33)	(15,53870)	(0,68)	(25,99107)	(1,53)	(59,08888)	(5,23)
3 0 4......	20,72588		22,88641		31,24999		59,38841	
	(20,72588)	(0,52)	(22,88641)	(1,06)	(31,25029)	(2,24)	(59,40241)	(5,51)
3 1 5......	30,64909		32,59105		40,31848		74,31751	
3 1 6......	42,60598		44,42318		51,69703		81,38128	