Théorie des collisions

A : Particule libre : Ondes planes et ondes sphériques

Etats stationnaires d'une particule libre

Rappel

En mécanique classiques, une particule libre de masse μ est aimée d'un mouvement rectiligne uniforme. Son impulsion $\vec{p}$, son énergie $E = \frac{\vec{p}^2}{2\mu}$ et son moment cinétique par rapport à l'origine des coordonnées sont des constantes du mouvement.

En mécanique quantique, les observables **P** et $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$ ne commutent pas. Elles représentent donc des grandeurs incompatibles : il est impossible de mesurer simultanément l'impulsion et le moment d'une particule. L'Hamiltonien quantique $\mathbf{H_0}$ d'une particule libre s'écrit :

$$H_0 = \frac{\mathrm{p}^2}{2\mu} \quad \text{ou} \quad H = \frac{\mathrm{p}^2}{2\mu} \qquad (1)$$

H ne constitue pas à lui seul un E.C.O.C : ses valeurs propres sont infiniment dégénérées. Par contre, les quatre observables :

$$H,\ P_x\ ,P_y\ ,\ P_z \qquad (2)$$

forment un E.C.O.C. Leurs états propres communs sont des états stationnaires d'impulsion bien définie. On peut également considérer une particule libre comme plongée dans un potentiel central nul. Les résultats indiquent alors que les trois observables :

$$H, L^2\ ,\ L_z \qquad (3)$$

forment un E.C.O.C, les états propres correspondants sont des états stationnaires de moment cinétique bien défini (plus exactement, L^2 , L_z ont des valeurs bien définies, mais pas L_x et L_y).

Les bases de l'espace des états définies par les E.C.O.C (2) et (3) sont distinctes, puisque **P** et **L** sont des grandeurs incompatibles. Nous allons étudier ces deux bases, puis indiquer comment on peut passer de l'une à l'autre. ($H = \frac{\mathrm{p}^2}{2\mu}$ et $H\Psi = E\Psi$)

1ère base : constituée par les états propres communs à **H** et aux trois composantes de l'impulsion **P** ; les fonctions d'ondes associées sont les ondes planes.

2ième base : comprend les états stationnaires de moment cinétique bien défini, c'est-à dire les états propres communs à $H, L^2\ et\ L_z$.

Equation radiale

Pour une particule libre, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\Delta\Psi(\vec{r}) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\Psi(\vec{r}) = 0 \qquad (4)$$

On pose : $k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\mathrm{E}$

Comme solution de l'équation précédente : $\Psi(x,y,z) = C\ e^{i(k_x\ x+k_y y+k_z z)}$. On a une infinité de solutions linéairement indépendantes. k_x , k_y et k_z sont des nombres réels tels que : $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}E$ alors $e^{i(k_x\ x+k_y y+k_z z)} = e^{i\vec{k}.\vec{r}}$

Donc les solutions de l'équation précédente sont les ondes planes : $\Psi(\vec{r}) = Ce^{i\vec{k}.\vec{r}}$, $\Psi(\vec{r})$ est la fonction propre de **H** et les opérateurs P_x , P_y , P_z associés aux composantes P_x, P_y et P_z de la quantité de mouvement. On sait que :

On peut rechercher donc les fonctions propres de **H** qui sont à la fois fonctions propres de $L^2\ \ et\ \ L_z$; il convient d'introduire les coordonnées polaires (r, θ, φ). Les solutions de l'équation de Schrödinger en coordonnées polaires sont de la forme :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l,m} a_{l,m}\ R_l(r)\ Y_l^m(\theta,\varphi)$$

Le laplacien en coordonnées polaires est :

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

L'opérateur $\boldsymbol{L^2}$ est donné par : $\boldsymbol{L^2} = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$

Donc : **H** peut s'écrire :

$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu}\ \Delta = \frac{-\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\boldsymbol{L^2}}{\hbar^2 r^2}\right] = \frac{1}{2\mu}\left(P_r^2 + \frac{\boldsymbol{L^2}}{r^2}\right)$, avec $P_r\ = -i\hbar\ \frac{1}{r}\ \frac{\partial}{\partial r}\ r$

Autrement dit : $P_r\ = -i\hbar\ \left[\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\ \right]$

L'équation (4) s'écrit en coordonnées polaires :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\boldsymbol{L^2}}{\hbar^2 r^2}\right]R_l(r)Y_l^m(\theta,\varphi) = E\ R_l(r)\ Y_l^m(\theta,\varphi)$$

Les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta,\varphi)$ sont fonctions propres de l'opérateur $\boldsymbol{L^2}$ donc l'équation aux valeurs propres précédente devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r) = E\ R_l(r)$$

Equation différentielle dont $R_l(r)$ est solution : R_l

$R_l''(r) + \frac{2}{r}R_l'(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}R_l(r) + k^2 R_l(r) = 0$ (5)

Où l peut prendre les valeurs 0, 1, 2,……………… Posons $\rho = kr$ et l'équation (5) devient dans ce cas :

$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} + 1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R_l(\rho) = 0$ (6)

Cette équation est appelée équation de ***Bessel* sphérique.**

Premièrement, on va procéder à la résolution de l'équation de Bessel par la méthode polynomiale. Pour cette raison, essayons de résoudre l'équation (6) par un développement en puissances de ρ.

$$R_l(\rho) = \rho^\alpha\ [a_0 + a_1\,\rho^2 + a_2\,\rho^4 + \cdots + a_n\,\rho^{2n} + \cdots] \qquad (7)$$

Avec : $a_0 \neq 0$

Remarque : dans la quantité entre crochets, on a omis de faire figurer les puissances impaires de ρ car leurs coefficients après remplacement dans l'éq. (6) sont nuls.

Calculons la dérivée première et seconde de $R_l(\rho)$. Cette dernière (i.e. $R_l(\rho)$) est donnée par l'équation (7) :

$$R'_l(\rho) = \alpha\rho^{\alpha-1}\ [a_0 + a_1\,\rho^2 + a_2\,\rho^4 + \cdots + a_n\,\rho^{2n} + \cdots] + \rho^\alpha\ [2a_1\,\rho + 4a_2\,\rho^3 + \cdots + 2na_n\,\rho^{2n-1} + \cdots]$$

$$\begin{aligned} R''_l\ (\rho) = {} & \alpha(\alpha-1)\rho^{\alpha-2}\ [a_0 + a_1\,\rho^2 + a_2\,\rho^4 + \cdots + a_n\,\rho^{2n} + \cdots] \\ & + \ +\alpha\rho^{\alpha-1}\ [2a_1\,\rho + 4a_2\,\rho^3 + \cdots + 2na_n\,\rho^{2n-1} + \cdots] \\ & + \alpha\rho^{\alpha-1}\ [2a_1\rho\ + 4a_2\,\rho^3 + \cdots + 2na_n\,\rho^{2n-1} + \cdots] \\ & + \rho^\alpha\ [2a_1\ + 12a_2\,\rho^2 + \cdots + 2n(2n-1)a_n\,\rho^{2n-1} + \cdots] \end{aligned}$$

Puis on substitue dans (7) et on identifie les coefficients des puissances successives de ρ : les termes de plus haut degré conduisent à la relation suivante :

$\alpha(\alpha-1) + 2\alpha - l(l-1) = 0$, soit : $\alpha(\alpha+1) - l(l-1) = 0 \Rightarrow \alpha_1 = l,\ \alpha_2 = -l-1$

Donc à ces deux valeurs de α correspondent deux solutions linéairement indépendantes de l'éq. (7) :

$$R_l(\rho) = \rho^l\ [a_0 + a_1\,\rho^2 + a_2\,\rho^4 + \cdots + a_n\,\rho^{2n} + \cdots]$$

$$R_{-l-1}(\rho) = \rho^{-l-1}\ [a_0 + a_1\,\rho^2 + a_2\,\rho^4 + \cdots + a_n\,\rho^{2n} + \cdots]$$

Coefficient de terme en $\rho^{\alpha+2n-2}$. En annulant ce coefficient dans (7) lorsqu'on remplace $R_l(\rho)$, $R'_l(\rho)$ et $R''_l\ (\rho)$ par leur développement on obtient la relation de récurrence entre les coefficients du développement de $R_l(\rho)$:

$$a_n = \frac{-\,a_{n-1}}{2n(2\alpha+2n+1)} \qquad (8)$$

Fonction de Bessel sphérique

La solution qui correspond à $\alpha = l$:
$R_l(\rho) = \rho^l\ [a_0 + a_1\,\rho^2 + a_2\,\rho^4 + \cdots + a_n\,\rho^{2n} + \cdots]$ est régulière à l'origine car quand $\rho \to 0$, $R_l(\rho) = \rho^l(\ldots) \to 0$. En prenant pour le coefficient a_0 la valeur particulière :

$$a_0 = \frac{1}{(2l+1)!!} \quad , \ (2l+1)!! = 1 \times 3 \times 5 \times \ldots \ldots (2l-1)(2l+1)$$

On obtient une solution régulière de l'équation (7) appelée fonction de Bessel sphérique et que l'on note : $\boldsymbol{j_l(\rho)}$

$\boldsymbol{j_l(\rho) = \rho^l}\left[\frac{1}{(2l+1)!!} + a_1\,\rho^2 + \cdots + a_n\,\rho^{2n}\right]$ avec les coefficients a_n sont donnés par éq. (8) , $\alpha = l$.

$$j_l(\rho) \underset{\rho \to 0}{\longrightarrow} \left(\frac{\rho^l}{(2l+1)!!}\right)$$

Cas où $l = 0$, $R_0(\rho) = (a_0 + a_1\,\rho^2 + \cdots + a_n\,\rho^{2n} + \cdots)$, avec $a_n = -\frac{a_{n-1}}{2n(2l+2n+1)} = -\frac{a_{n-1}}{2n(2n+1)}$, $l = 0$

$\left(a_0 = 1\ ,\ a_1 = \frac{a_0}{2\times3},\quad a_2 = \frac{1}{2\times3\times4\times5}\right)$ ce qui donne :

$R_0(\rho) = \left(1 - \frac{1}{3!}\,\rho^2 + \frac{1}{5!}\,\rho^4 + \cdots\right)$ or $\frac{\sin\rho}{\rho} = \frac{1}{\rho}\left[\rho - \frac{1}{3!}\,\rho^3 + \frac{1}{5!}\,\rho^5 + \cdots\right]$

$$\Rightarrow \boxed{\boldsymbol{R_0(\rho) = j_0(\rho) = \frac{\sin\rho}{\rho}}}$$

Fonction de Neumann sphérique :

La deuxième solution de l'équation différentielle correspondante à $\alpha = -l - 1$

$R_l(\rho) = \rho^{-l-1}(a_0 + a_1\,\rho^2 + a_2\,\rho^4 + \cdots + a_n\,\rho^{2n} + \cdots)$, elle est irrégulière à l'origine.
Autrement dit, $\boldsymbol{R_l(\rho)} \underset{\boldsymbol{\rho \to 0}}{\longrightarrow} \infty$

$a_0 = \frac{(2l+1)!!}{2l+1}$ qui est une valeur particulière et les coefficients a_1 , a_2 , ..., a_n seront déterminés à l'aide de la formule de récurrence précédente mais avec cette fois-ci $\alpha = -l - 1$. Cette solution est appelée fonction de Neumann sphérique et que l'on note :

$$\boldsymbol{\eta_l(\rho)} = \frac{1}{\rho^{l+1}}\left[\frac{(2l+1)!!}{2l+1} + a_1\,\rho^2 + \cdots a_n\,\rho^{2n} + \cdots\right]$$

On a : $\boldsymbol{\eta_l(\rho)} \underset{\rho \to 0}{\longrightarrow} \frac{(2l+1)!!}{(2l+1)\rho^{l+1}}$

Cas où $l = 0$,

$\left(a_0 = 1\ ,\ a_1 = \frac{-1}{2!},\quad a_2 = \frac{1}{4!}\ ,\quad a_3 = \frac{-1}{6!}\quad ,\ldots\right)$ ce qui donne :

$\eta_0(\rho) = \frac{1}{\rho}\left(1 - \frac{1}{2!}\,\rho^2 + \frac{1}{4!}\,\rho^4 + \cdots\right)$

Par identification au développement de la fonction cosinus, on tire pour la fonction de Neumann :

$$\boxed{\eta_0(\rho) = \frac{\cos\rho}{\rho}}$$

1ière fonction de Neumann

Fonctions de Hankel sphériques :

Soit la fonction : $\boldsymbol{h_\rho^+(\rho) = \eta_l(\rho) + i j_l(\rho)}$, elle est appelée fonction de Hankel de 1ière espèce, et

$\boldsymbol{h_\rho^-(\rho) = \eta_l(\rho) - i j_l(\rho)}$, est appelée fonction de Hankel de 2ième espèce.

Pour $l = 0$ on a : $h_0^\pm(\rho) = \eta_0(\rho) \pm i\boldsymbol{j_0(\rho)} = \frac{\cos\rho}{\rho} \pm i\frac{\sin\rho}{\rho} = \frac{e^{\pm i\rho}}{\rho}$

Formules de récurrence :

Soit $f_l(\rho)$ une fonction identique à $\boldsymbol{j_l(\rho)}$ ou à $\boldsymbol{\eta_l(\rho)}$ ou bien à $\boldsymbol{A j_l(\rho) + B\eta_l(\rho)}$; $\boldsymbol{A}$ et $\boldsymbol{B}$ étant des constantes arbitraires indépendantes de l. On peut établir les formules de récurrence suivantes :

$$f_{l-1}(\rho) = \left(\frac{d}{d\rho} + \frac{l+1}{\rho}\right) f_l(\rho) \qquad (9)$$

$$f_{l+1}(\rho) = \left(-\frac{d}{d\rho} + \frac{l}{\rho}\right) f_l(\rho) \qquad (10)$$

Calcul de $\boldsymbol{j_1(\rho)}$ et de $\boldsymbol{\eta_1(\rho)}$:

On sait que $\boldsymbol{j_0(\rho)} = \frac{\boldsymbol{\sin\rho}}{\boldsymbol{\rho}}$ et $\eta_0(\rho) = \frac{\cos\rho}{\rho}$

Pour $l = 0$ la relation (10) donne : $f_1(\rho) = \left(-\frac{d}{d\rho} + 0\right) f_0(\rho) = -\frac{d}{d\rho} \ f_0(\rho)$

D'où : $j_1(\rho) = \frac{d}{d\rho} j_0(\rho) = -\frac{d}{d\rho}\frac{sin\rho}{\rho} = \frac{sin\rho}{\rho^2} - \frac{cos\rho}{\rho}$

$$j_1(\rho) = \frac{sin\rho}{\rho^2} - \frac{cos\rho}{\rho}$$

$$\eta_1(\rho) = -\frac{d}{d\rho}\ \eta_0(\rho) = -\frac{d}{d\rho}\frac{cos\rho}{\rho}$$

$$\eta_1(\rho) = \frac{cos\rho}{\rho^2} + \frac{sin\rho}{\rho}$$

En faisant la somme de (9) et (10), on obtient une autre relation de récurrence:

$$(2l + 1) f_l(\rho) = \rho[f_{l+1}(\rho) + f_{l-1}(\rho)] \qquad (11)$$

qui permet de calculer la forme explicite de $j_l(\rho)$ et $\eta_l(\rho)$ pour $l \geq 2$. Pour $l = 1$, la relation (11) donne :

$$3f_1(\rho) = \rho[f_2(\rho) + f_0(\rho)] \ \Rightarrow f_2(\rho) = \frac{3f_1(\rho)}{\rho} - f_0(\rho)$$

D'où : $j_2(\rho) = \frac{3}{\rho} j_1(\rho) - j_0(\rho) \ \Rightarrow$

$$j_2(\rho) = 3\left[\frac{sin\rho}{\rho^3} - \frac{cos\rho}{\rho^2}\right] - \frac{sin\rho}{\rho}$$

et : $\eta_2(\rho) = \frac{3\eta_1(\rho)}{\rho} - \eta_0(\rho) \Rightarrow$

$$\eta_2(\rho) = 3\left(\frac{cos\rho}{\rho^3} + \frac{sin\rho}{\rho^2}\right) - \frac{cos\rho}{\rho}$$

<u>**Formes asymptotiques**</u> :

$$j_0(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\Longrightarrow} \frac{sin\rho}{\rho}$$

$$\eta_0(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\Longrightarrow} \frac{cos\rho}{\rho}$$

$$j_1(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\longrightarrow} -\frac{cos\rho}{\rho} = \frac{\sin(\rho - \pi/2)}{\rho}$$

$$\eta_1(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\longrightarrow} \frac{sin\rho}{\rho} = \frac{cos(\rho - \pi/2)}{\rho}$$

$$j_2(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\longrightarrow} -\frac{sin\rho}{\rho} = \frac{\sin(\rho - \pi)}{\rho}$$

$$\eta_2(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\longrightarrow} -\frac{cos\rho}{\rho} = \frac{cos(\rho - \pi)}{\rho}$$

$$j_l(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\longrightarrow} \frac{\sin(\rho - l\pi/2)}{\rho}$$

$$\eta_l(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\longrightarrow} -\frac{cos\rho}{\rho} = \frac{cos(\rho - l\,\pi/2)}{\rho}$$

Ce sont les formes asymptotiques de $j_l(\rho)$ et de $\eta_l(\rho)$ $\forall l$.

<u>**2°) Développement de l'onde plane en ondes sphériques**</u> :

On a vu que les solutions de l'équation de Schrödinger de la particule libre sont de la forme : $\Psi(\vec{r}) = Ce^{i\vec{k}.\vec{r}}$ et coordonnées sphérique :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l,m} a_{l,m}\, R_l(\rho)\, Y_l^m(\theta,\varphi)\ , \quad \text{avec} \begin{cases} \rho = kr \\ l = 0,1,2\ldots \\ -l \le m \le l \end{cases}$$

- $R_l(\rho) = j_l(\rho)$

D'autre part, les solutions de l'équation différentielle radiale de (Bessel) sont pour $\alpha = l$, $a_0 = \frac{1}{(2l+1)!!}$

$j_l(\rho)$ est une solution acceptable physiquement car elle est régulière à l'origine : $\boldsymbol{j_l(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\longrightarrow} 0}$

- $R_l(\rho) = \eta_l(\rho)\,, \quad \alpha = -l-1\,, \quad a_0 = \frac{(2l+1)!!}{(2l+1)}$

$\eta_l(\rho) = \frac{1}{\rho^{l+1}}\left(\frac{(2l+1)!!}{(2l+1)} + a_1\,\rho^2 + \cdots + a_n\rho^{2n} + \cdots\right)$ n'est pas acceptable physiquement car elle est irrégulière à l'origine $[\int \Psi^*(\vec{r})\,\Psi(\vec{r})d\vec{r}]$ diverge au voisinage de $r = 0$. Donc l'ensemble des solutions physiques de l'équation de Schrödinger pour la particule libre est constituée par les ondes sphériques :

$j_l(\rho)Y_l^m(\theta,\varphi)$ avec : $l = 0, 1, 2, \ldots \ldots$ et $-l \le m \le l$

$\Psi(\vec{r}) = Ce^{i\vec{k}.\vec{r}} = C\,\sum_{l,m} a_{l,m}\, j_l(kr)\, Y_l^m(\theta,\varphi)$ ce qui implique :

$$e^{i\vec{k}.\vec{r}} = \sum_{l,m} a_{l,m}\, j_l(kr)\, Y_l^m(\theta,\varphi) \qquad (12)$$

Il reste à calculer les coefficients $\boldsymbol{a_{l,m}}$ de ce développement, posons :

$e^{i\vec{k}.\vec{r}} = \sum_{l',m'} a_{l',m'}\, j_{l'}(kr)\, Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi)$

Multiplions scalairement les deux membres de (12) par $Y_l^{m^*}(\theta,\varphi)$ et intégrons sur l'angle solide

$$\int Y_l^{m^*}(\theta,\varphi)\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \sum_{l',m'} a_{l',m'}\, j_{l'}(kr) \int Y_l^{m^*}(\theta,\varphi)\; Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi)\, \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

Or $\int Y_l^{m^*}(\theta,\varphi)\, Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi)\, \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \delta_{l,l'}\, \delta_{m,m'}$

$\Rightarrow a_{l,m}\, j_l(kr) = \int Y_l^{m^*}(\theta,\varphi)\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$

Considérons le vecteur $\vec{k}$ // OZ , donc $e^{i\vec{k}.\vec{r}} = e^{ikr\cos\theta}$ en remplaçant dans l'expression précédente :

$$a_{l,m}\, j_l(kr) = \int_0^{\pi} e^{ikr\cos\theta} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} Y_l^{m^*}(\theta,\varphi)\, d\varphi$$

Or on peut mettre : $Y_l^{m^*}(\theta,\varphi) = f_l(\theta)\, e^{-im\varphi}$, d'où :

$\int_0^{2\pi} Y_l^{m^*}(\theta,\varphi)\, d\varphi = f_l(\theta) \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi}\, d\varphi = f_l(\theta)\, \frac{1-e^{-i2\pi m}}{im} = 0$, pour $m \neq 0$

$m = 0$, $Y_l^{m^*}(\theta,\varphi) = f_l(\theta) = Y_l^{0^*}(\theta) = Y_l^0(\theta)$

Donc l'équation (12) devient : $e^{i\vec{k}.\vec{r}} = \sum_l a_l\, j_l(kr)\, Y_l^0(\theta) \Rightarrow$
$a_l\, j_l(kr) = 2\pi \int_0^{\pi} Y_l^0(\theta)\; e^{ikr\cos\theta}\, \sin\theta\; d\theta$

On pose : $Y_l^0(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\, P_l(\cos\theta)$ tels que : $P_l(\cos\theta)$ est le polynôme de Legendre de degré l en $\cos\theta$. Posons : $\cos\theta = u$

$a_l\, j_l(kr) = 2\pi\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \int_{-1}^{1} P_l(u)\, e^{ikru}\, du = \frac{\sqrt{\pi(2l+1)}}{ikr} \int_{-1}^{1} P_l(u)\, d\left(e^{ikru}\right) = \frac{\sqrt{\pi(2l+1)}}{ikr}\left\{P_l(u)\, e^{ikru}\right] - \int_{-1}^{1} dP_l(u)\; e^{ikru}\Big\} = \frac{\sqrt{\pi(2l+1)}}{ikr}\left\{P_l(1)\, e^{ikr} - P_l(-1)\, e^{-ikr} - \frac{1}{ikr}\int_{-1}^{1} P'_l(u) d(e^{ikru})\right\}$

avec : $P'_l(u) = \frac{d}{du} P_l(u)$

on sait que : $P_l(1) = 1$, $P_l(-1) = (-1)^l$, $e^{il\pi/2} = e^{(\frac{i\pi}{2})^l} = il$ et donc $e^{-il\pi/2} = i^{-l}$

$$a_l\, j_l(kr) = \frac{\sqrt{\pi(2l+1)}}{ikr} \left\{ e^{ikr} - (-1)^l\ e^{-ikr} - \frac{1}{ikr} \int_{-1}^{1} P'_l(u) d(e^{ikru}) \right\}$$

D'autre part, $\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) = \frac{e^{i(kr-\frac{l\pi}{2})} - e^{-i(kr-\frac{l\pi}{2})}}{2i} = \frac{i^{-l}\ e^{ikr} - i^l\ e^{-ikr}}{2i} = \frac{i^{-l-1}}{2} \{\ e^{ikr} - (-1)^l\ \ e^{-ikr}\ \}$

$\Rightarrow\ e^{ikr} - (-1)^l\ \ e^{-ikr} = 2\ i^{l+1}\ \sin(kr - \frac{l\pi}{2})$

$$a_l\, j_l(kr) = \frac{\sqrt{\pi(2l+1)}}{ikr} \left\{ 2\ i^{l+1}\ \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) - \frac{1}{ikr} \int_{-1}^{1} P'_l(u) d\left(e^{ikru}\right) \right\}$$

$$= \left\{ i^l\ \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) + \frac{\sqrt{\pi(2l+1)}}{(kr)^2} \int_{-1}^{1} P'_l(u) d\left(e^{ikru}\right) \right\}$$

quand $r \to \infty$, on sait que $j_l(kr) \to \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}{kr}$, donc $\lim_{r\to\infty}(a_l\, j_l(kr)) = \lim_{r\to\infty}\{''\}$

$$\hookrightarrow a_l\ \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}{kr} = i^l\ \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)$$

Car le 2ième terme tend plus vite vers zéro à cause de $r^2 \to (\infty)^2$

$$\Rightarrow \boxed{a_l = i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}}$$

Finalement,

$$\boxed{e^{i\vec{k}.\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\quad j_l(kr)\, Y_l^0(\theta)}$$