

COURS CHIMIE QUANTIQUE

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \psi(\vec{r}, t)$$

[COURS ET EXERCICES CORRIGIES]

Ce cours, principalement destiné aux étudiants de licence en Chimie et Master.



2015

Université
Mohamed
Seddik Ben
Yahia Jijel



Faculté des Sciences exacte et informatique département de Chimie

Support de cours

CHIMIE QUANTIQUE

Dr.MESSAADIA Lyamine

[COURS ET EXERCICES CORRIGES]

Ce cours, principalement destiné aux étudiants de licence en Chimie et Master.

Table des matières

Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

1.1 Chimie théorique	4
1.1.2 Un peu d'histoire	4
1.1.3 Les postulats fondamentaux	4
1.2 Dualité Onde-Corpuscule	6
1.3 L'effet photoélectrique et Einstein.....	6
1.3.1 Applications	8
1.4 Modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène	9
1.4.1 Energie dans un état stationnaire donné	9
1.4.2 Postulats de Bohr.....	10
Questions de révision	12
Exercices.....	13
1.5 Les outils mathématiques (quelques postulats)	14
1.5.1 Notion d'opérateur	14
1.5.2 Algèbre des opérateurs	14
1.5.3 Commutateur de deux opérateurs	14
1.5.4 Opérateurs linéaires	15
1.5.5. Opérateur Zéro	15
1.5.6 Opérateur unité ou identité	15
1.6 Notion de Dirac.....	15
1.7. Opérateur adjoint \hat{A}^+ d'un opérateur linéaire \hat{A}	16
1.7.1 Propriétés	18
1.7.2 Opérateur hermitique	18
1.8 Algèbre des commutateurs	19
1.8.1 Définition	19
1.8.2 Propriétés	19
1.9. Opérateurs unitaires	19
1.10. Opérateur parité	20
1.11. Valeurs propres et fonctions propres	20
1.11.1 Cas des opérateurs hermitique	21
1.11.2 Dégénérescence	21
1.12. L'équation de Schrödinger	22
1.12.1 Opérateur impulsion–Opérateur énergie	22
1.12.2 Le tableau de correspondance.....	23
1.12.3 L'opérateur énergie de l'électron	23
1.12.4 Les opérateurs moment angulaire	24
Exercices	25

1.13 Bases de la mécanique quantique	27
1.13.1 Postulat 1 : Postulat d'existence de la fonction d'onde (Etat quantique)	27
1.13.2 Postulat 2 : Postulat de la mesure d'une propriété	28
1.13.3 Postulat 3 : Evolution temporelle d'un état quantique	29
1.14 Equation de Schrödinger	29
1.15 Equation de Schrödinger stationnaire	29

Chapitre 2 : Modèle de la particule libre dans une boîte

2.1 Etats stationnaires	32
2.2 Particule dans une boîte	32
2.2.1 Boîte unidimensionnelle.....	32
2.2.2 Quantification de l'énergie	34
2.2.3 Propriétés des états stationnaires	34
2.3 Boîte tridimensionnelle	38
2.3.1 Dégénérescence et levée de dégénérescence	41
2.3.Puits de potentiel infini, Application : modélisation de la structure des électrons π des polyènes) (Exercice).....	43
Exercice	45

Chapitre 3 : Les atomes à un électron (ou hydrogénoïdes).

3.1 Mécanique quantique des atomes hydrogénoïdes	48
3.1.1 Systèmes à deux particules	48
3.1.2 Les coordonnées sphériques (ou polaires)	49
3.1.3 Hamiltonien	50
3.2 Equation de Schrödinger monoélectronique	50
3.2.1 Forme des solutions	52
3.2.2 La forme des orbitales atomiques	55
3.2.3 Densité de probabilité de présence	58
3.3. Propriétés des solutions	59
3.3.1 Récapitulation	59
3.3.2 Dégénérescence des niveaux d'énergie	59
3.3.3 Diagramme d'énergie	60
3.3.4 Orbitales atomiques	60
3.3.5 Spin	61
3.3.6 Unités atomiques	61
Exercices	63

Chapitre 4 : Les méthodes d'approximation en mécanique quantique

4.1 Méthodes de résolutions	66
4.1.1 Méthode des variations	66
4.1.2 Perturbations indépendantes du temps	67
4.1.2.1 Energie	69

4.1.2.2 Vecteurs propres	69
Exercices.....	70

Chapitre 5 : Les atomes à plusieurs électrons

5.1 L'équation de Schrödinger d'un atome a plusieurs électrons	72
5.1.1 Hamiltonien	72
5.1.2 L'atome d'hélium et l'approximation orbitale	73
5.1.2.1 L'hypothèse des électrons indépendants.....	73
5.1.2.2 Théorème des variations.....	75
5.2 L'atome a plusieurs électrons dans l'approximation orbitale	76
5.2.1 Le principe de Pauli	76
5.2.2 Configuration électronique des atomes	77
5.2.3 Règle de Klechkowski	77
5.3 Modèle de Slater	78
5.3.1 Energie d'ionisation	82
5.3.2 Affinité électronique	84
Exercices	84

Chapitre 6 Les molécules diatomiques

6.1 Méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO)	86
6.2 Ion Moléculaire H_2^+	86
6.3 OM d'un diatomique hétéronucléaire	93
Exercices	95
Correction des exercices	96
Bibliographie	113

Chapitre 1 : Principes généraux de la mécanique quantique

1. Introduction aux idées de base de la théorie quantique.
2. L'état quantique : la fonction d'onde. Propriétés observables et opérateurs quantiques.
3. L'évolution temporelle d'un système quantique : équation de Schrödinger dépendante du temps, système conservateur de l'énergie, équation de Schrödinger indépendante du temps, état fondamental et états excités.
4. Mesure d'une propriété et valeur moyenne. Principe d'incertitude

1.1 Chimie quantique

On peut définir la chimie quantique comme la description de la chimie à l'aide d'outils mathématiques. Le but principal de la chimie quantique est de décrire la structure électronique d'un système, donc trouver la fonction d'onde quand on a la fonction d'onde, on peut ensuite travailler sur l'énergie du système, ses orbitales, son état de spin, etc... Sauf qu'on ne peut pas le faire de manière exacte, dès qu'il y a plus d'un électron dans le système, le terme de répulsion inter-électronique bloque la résolution analytique. Des approximations sont donc nécessaires pour résoudre $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$.

1.1.2 Un peu d'histoire

Au début était la pomme. Celle de Newton. Avec les équations posées par celui-ci, la mécanique classique pouvait tout expliquer (le mouvement des planètes, les trajectoires des obus, la flottaison des bateaux...). Ceci a été valable jusqu'à la fin du XIX^{ème} siècle environ. En effet, à cette époque, de nouveaux problèmes font leur apparition, et ne sont pas expliqués par la mécanique classique :

- Pourquoi une barre de fer devient-elle rouge lorsqu'on la chauffe, puis vire au blanc ?
- Pourquoi, après une excitation électronique, un gaz monoatomique émet de la lumière (visible, infrarouge ou ultraviolette) sous forme de raies caractéristiques de l'atome ?

Ces problèmes ont permis l'avènement de la mécanique quantique dans le premier quart du XX^{ème} siècle, qui a ensuite été naturellement appliquée à la chimie.

1.1.3 Les postulats fondamentaux

✚ **Max Planck** (1858-1947, prix Nobel 1918) physicien allemand. Pour expliquer le rayonnement du corps noir, Planck postule vers 1900 que seules certaines valeurs énergétiques (appelées quanta d'énergie) sont possibles dans les échanges matière-rayonnement ; les échanges se font par paquets de quanta. Pour une radiation de fréquence ν (émise ou absorbée), un quantum d'énergie ΔE vaut $\Delta E = h\nu$. h est la constante de Planck et vaut $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Planck a ainsi pu expliquer les changements de couleurs lors de l'échauffement d'une barre de fer. C'est en admettant ce postulat qu'Einstein démontra l'effet photoélectrique en 1905 (ce qui lui valut le Prix Nobel 1921) et donna ainsi plus de crédit à l'hypothèse de Planck (qui n'était alors pas vraiment acceptée).

✚ **Louis de Broglie** en 1924 (PN 1929) postule le caractère ondulatoire des particules d'impulsions p ($p = mv$). Il supposait alors qu'une onde peut être associée à chaque particule telle que : $\lambda = \frac{h}{mv}$

✚ **Werner Heisenberg** (PN 1932) : Heisenberg en 1927 postule qu'on ne peut pas connaître avec précision à la fois la position et la quantité de mouvement d'une particule. Le principe d'incertitude dit que l'on a toujours :

$$\Delta x \Delta p \geq h \quad ; \quad \Delta y \Delta p \geq h \quad ; \quad \Delta z \Delta p \geq h \quad (1)$$

$$\Delta t \Delta E \geq h \quad (2)$$

Δx et Δp étant les incertitudes sur respectivement la position de l'électron et sa quantité de mouvement.

- La relation d'incertitude (1) montre que si l'on connaît exactement la position d'une particule, on ne connaît pas son impulsion et réciproquement.
- La relation d'incertitude (2) montre si l'énergie d'un système est bien déterminée cela signifie que celui-ci est infiniment stable. Si un système a une durée de vie Δt , son énergie ne peut être connue à mieux de $\Delta E \approx h/\Delta t$.

✚ **En 1926, Erwin Schrödinger** (PN 1933) (qui travaillait sur les mêmes problèmes que Heisenberg, mais avec un formalisme différentiel) postule l'existence des fonctions d'onde (que l'on note ψ) ainsi que leur évolution temporelle, et formalisme ainsi la mécanique quantique.

Exemple : Les lasers utilisés pour lire les disques compacts émettent une lumière rouge de longueur d'onde de 685 nm. Quelle est l'énergie d'un photon et celle d'une mole de photons de cette lumière ?

$$\text{L'énergie d'un photon est : } E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{h.c}{\lambda} = \frac{6,64.10^{-34}.3.10^8}{685.10^{-9}m}$$

Énergie d'une mole de photons ($\lambda = 685 \text{ nm}$). $(2,9 \cdot 10^{-19} \text{ J})(6,022 \cdot 10^{23}) = 1,75 \cdot 10^5 \text{ J} = 175 \text{ kJ}$.

L'énergie d'une mole de photons de cette lumière rouge est égale à 175 KJ. À titre de comparaison, celle des photons de lumière bleue ($\lambda = 400 \text{ nm}$) est voisine de 300 kJ. Ces énergies étant situées dans une zone capable d'affecter les liens entre les atomes composant les molécules, il n'est donc pas surprenant que des réactions photochimiques puissent se produire.

1.2 Dualité Onde-Corpuscule

La lumière se présente sous deux aspects :

- Un aspect ondulatoire ou elle considérée comme un phénomène vibratoire se propageant par onde.
- Un aspect corpusculaire ou elle est formé de corpuscules appelés photons qui sont animés d'une vitesse C (célérité de la lumière) et transport un quantum d'énergie.

1.3 L'effet photoélectrique et Einstein

Lorsque la lumière est dirigée vers la cathode, des électrons quittent cette dernière et se déplacent vers une anode chargée positivement. Un courant électrique traverse la cellule dite photoélectrique et le circuit extérieur fermé. L'expérience montre que l'utilisation d'une lumière de fréquence *inférieure* à une certaine valeur appelée le *seuil de fréquence* ne produit aucun effet, quel que soit son intensité. Par contre, une fréquence supérieure au seuil, une intensité plus élevée provoque une augmentation du nombre d'électrons expulsés (figure 1.1).

En **1905**, **Albert Einstein** met à profit les idées de quantification de l'énergie émises par Planck et réussit à expliquer l'effet photoélectrique, au cours duquel un métal exposé à la lumière éjecte des électrons (figure 1.2).

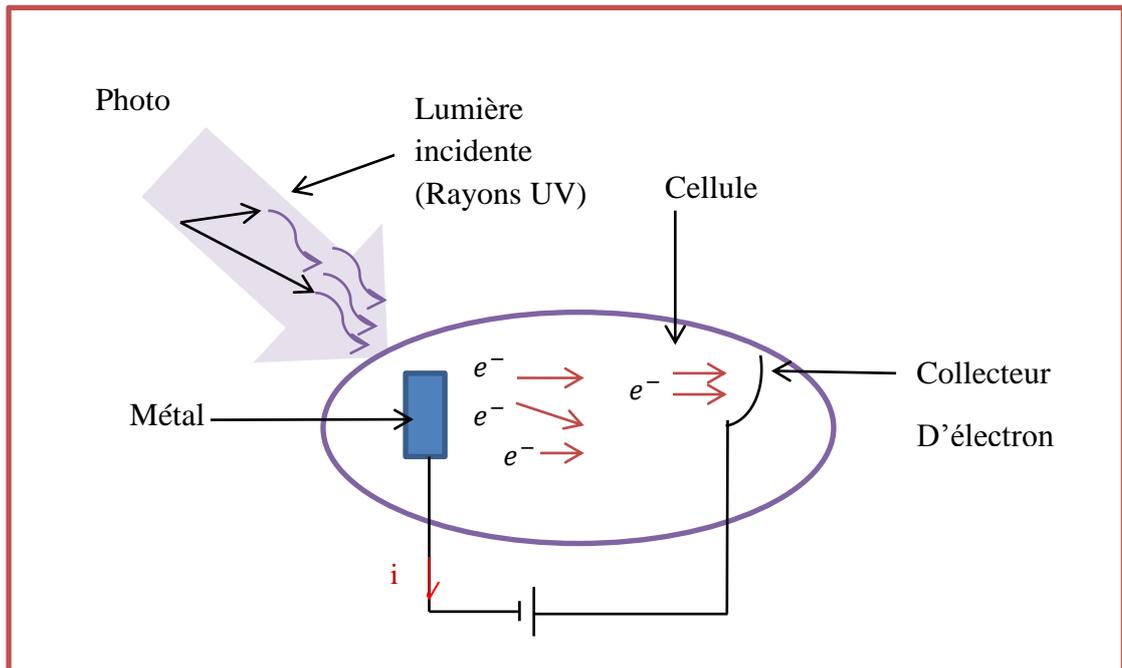


Figure 1.1 L'effet photoélectrique.

Une surface métallique émet des électrons quand elle est frappée par un rayonnement électromagnétique de fréquence assez grande.

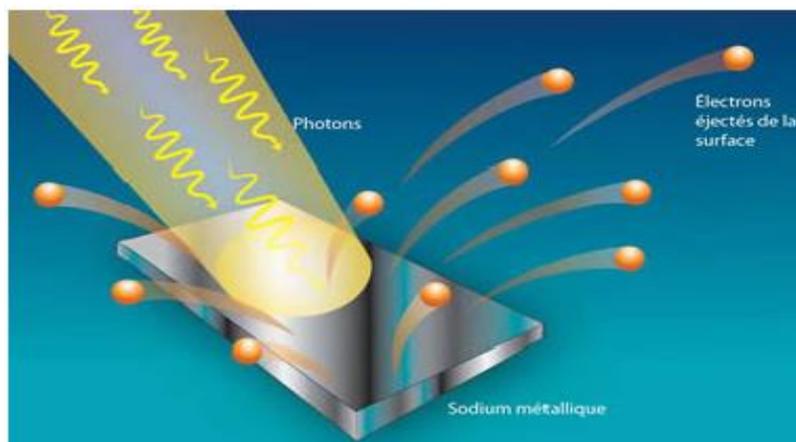


Figure 1.2 Éjection d'électrons d'une plaque métallique de *sodium* par effet photoélectrique sous la présence d'une source lumineuse.

Pour une lumière monochromatique, l'énergie cinétique maximale des photoélectrons est indépendante de l'intensité lumineuse et ne dépend que de la fréquence de l'onde incidente. Pour chaque métal, il existe un seuil en fréquence, ν_0 au-dessous duquel aucun électron n'est émis et cela quelle que soit l'intensité de l'onde lumineuse.

En effet, **Einstein** il a supposé que chaque onde électromagnétique de fréquence ν est composée de corpuscule *les photons*. Ceux-ci transportent des *quanta d'énergie* $h\nu$.

L'interprétation de l'effet photoélectrique devient extrêmement simple si l'on introduit cette idée. Les électrons d'un métal sont piégés dans un puits de potentiel. Il faut fournir une énergie W pour les extraire. Lorsqu'un photon est absorbé par la surface métallique, son énergie $h\nu$ sert à extraire un électron et à lui communiquer une énergie cinétique E_c . Ceci se traduit par l'équation :

$$h\nu = E_c + W(h\nu_0)$$

On a en effet :

$$h\nu - h\nu_0 = E_c = eV$$

$$h(\nu - \nu_0) = eV$$

$$V = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)$$

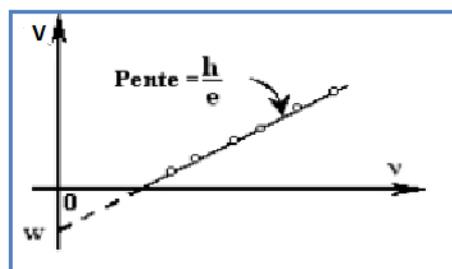


Figure 1.3 Variation du potentiel d'arrêt V en fonction de la fréquence

On obtient une valeur de h qui coïncide exactement avec la constante de Planck. Le travail d'extraction (W) dépend de **la nature du métal** considéré. Il vaut par exemple **4,5 eV** pour le **tungstène**, mais seulement **1,8 eV** pour le **césium**.

1.3.1 Applications

L'effet photoélectrique est un phénomène d'une grande importance pratique. Il est utilisé dans de nombreux instruments :

- ✓ Les cellules des panneaux solaires par exemple, fonctionnent avec l'effet photoélectrique, les dispositifs de commande tels que la mise en marche d'un escalier roulant, l'ouverture automatique d'une porte, le déclenchement d'un système d'alarme....
- ✓ Les photodiodes qui peuvent être utilisées, par exemple d'une télécommande de télévision....



Un photon incident d'énergie $E = h\nu$ provenant des rayons UV entre en collision avec un électron du métal. Lorsque $E > W$ (énergie d'extraction de l'électron du métal), alors une émission d'électrons (courant électrique) se produit.

1.4 Modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

Niels Bohr (physicien danois, 1885-1962, prix Nobel 1922) propose, en 1913, une interprétation compte tenu des travaux de Planck. Le modèle de Bohr il est basé sur la mécanique classique à laquelle on adjoint un principe de quantification. Bien qu'il ne puisse pas donner une description complète de l'atome, et qu'il soit faux à bien des égards.

1.4.1 Energie dans un état stationnaire.

- L'électron décrit une orbite circulaire de rayon r autour du noyau immobile.
- L'électron est soumis à la force d'attraction coulombienne $\rightarrow F_{\acute{e}le} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$
(ϵ_0 est la permittivité du vide = $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$; r = rayon de l'orbite, $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$).
- L'électron est aussi soumis à la force centrifuge $\rightarrow F_{cent} = m\gamma = \frac{m_e v^2}{r}$
- A l'équilibre $F_{\acute{e}le} = F_{cent} \rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \rightarrow r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e v^2}$ (1)

Quant à l'énergie totale de l'électron est égale à la somme de son énergie cinétique T et de son énergie potentielle V .

Energie totale = Energie Cinétique + Energie potentielle

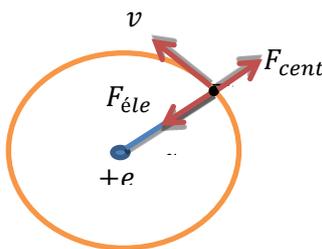


Figure 1.4 Modèle planétaire de Bohr

- Énergie cinétique : $T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right]$
- Énergie potentielle : $V(r) = \int_0^\infty \vec{F} \cdot d\vec{r} = - \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right]$

\rightarrow Energie totale : $E = - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right]$ (2)

- Dans l'équation (2) l'énergie totale $E = f(r)$, est valable quel que soit r . si r varie de façon continue, toutes les orbitales (toutes les énergies), sont permises observation d'un spectre continu ce qui contredit l'expérience.
- Nécessité d'un nouveau modèle : Postulat quantique de Bohr.

1.4.2 Postulats de Bohr

- ✚ L'électron se déplace autour du noyau que sur certaines orbites circulaires particulières telles que le moment angulaire soit égal à $n \frac{h}{2\pi}$, (n nombre entier positif)
- ✚ L'électron n'émettra ou n'absorbera d'énergie $h\nu$ qu'en changeant d'orbite caractérisée par la valeur de n .
- ✚ Le moment angulaire de l'électron $\vec{L} = \vec{r} \wedge m\vec{v}$

est tel que $|\vec{L}| = n \frac{h}{2\pi}$. Soit, pour une orbite circulaire, où les 3 vecteurs sont perpendiculaires entre eux :

$$rmv = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

On a alors $v = \frac{nh}{2\pi mr}$

En remplaçant v par sa valeur dans l'équation (1), on détermine:

- Le rayon des orbites :

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = n^2 a_0$$

Où $a_0 = r_1 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 52,9 \text{ pm} = 0,53 \text{ \AA}$ est le rayon de l'orbite la plus basse (correspondant à $n = 1$) appelé rayon de Bohr.

- L'énergie correspondante (2) : $E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}$

➤ Pour l'état fondamental : $E_1 = -21,77 \times 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$ ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)

$$r_1 = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA} = 5,29 \text{ nm}$$

➤ Pour les états excités, il suffit de considérer que :

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

$$r_n = n^2 r_1$$

$$\text{et } v_n = \frac{v_1}{n}$$

➤ La détermination des longueurs d'onde du spectre de l'hydrogène est alors possible selon :

$$\Delta E = |E_F - E_I| = \frac{hc}{\lambda} = 13,6 \left(\frac{1}{n_F^2} - \frac{1}{n_I^2} \right) \text{ (en eV)}$$

(4)

Si l'on confronte *le modèle de Bohr* à notre description actuelle de l'atome d'hydrogène, on constate qu'il est presque *entièrement faux*. Il a néanmoins été d'une importance considérable dans le développement de notre compréhension de l'atome.

Exercice 1

Calculez l'énergie de l'état fondamental et du premier niveau excité d'une mole d'atomes d'hydrogène (selon le modèle de Bohr)

Solution

On applique l'équation (*) multipliée par le nombre d'Avogadro avec $n=1$ pour l'état fondamental et $n=2$ pour le premier niveau excité.

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (*), \quad \varepsilon_1 = -1312 \text{ kJ}$$

$$\varepsilon_2 = -328,1 \text{ kJ}$$

Exercice 2

Calculez l'énergie du deuxième niveau excité de l'atome d'hydrogène (en J/atome et en kJ/mol).

Exercice 3

1. Calculer l'énergie de la liaison de l'électron dans l'atome d'hydrogène, en supposant que l'électron effectue une trajectoire circulaire de rayon a_0 égal au rayon de Bohr.
2. Calculer la vitesse v de l'électron lors de cette trajectoire circulaire. Déterminer le rapport c/v , où c , est la vitesse de la lumière.

Solution

1. $E = 13,6 \text{ eV}$

2. $v = 2,188 \cdot 10^6 \text{ m/s}$, Le rapport c/v est peu différent de 137. C'est une a posteriori du traitement non relativiste des atomes qui est effectué, en première approximation, à l'aide de l'équation de Schrödinger.

Questions de révision

1. Donnez l'équation permettant de relier les variables suivantes :
 - a) longueur d'onde, fréquence et vitesse de la lumière ;
 - b) énergie et fréquence d'une radiation ;
 - c) énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène et nombre quantique principal.
2. Donnez l'équation de Planck et décrivez-la dans vos mots.
3. Nommez dans l'ordre décroissant d'énergie les couleurs du spectre de la lumière visible.
4. Que signifie l'expression « dualité onde – particule » ?
Quelles sont ses implications dans la structure moderne de l'atome ?
5. Pour chaque énoncé, dites s'il s'applique à l'explication de l'effet photoélectrique.
Corrigez, s'il y a lieu, les affirmations erronées.
 - a) La lumière est une radiation électromagnétique.
 - b) L'intensité d'un rayonnement lumineux est liée à sa fréquence.
 - c) La lumière peut être considérée comme étant formée de particules sans masse dont l'énergie est donnée par l'équation de Planck : $E = h\nu$.
6. Qu'est-ce qu'un photon ? Expliquez comment l'effet photoélectrique implique leur l'existence.
7. Énoncez le principe d'incertitude d'Heisenberg. Expliquez comment s'applique à la structure de l'atome moderne.
8. Quelle est la longueur d'onde associée à un électron se déplaçant à une vitesse de $2,5 \cdot 10^8$ cm/s ?
9. L'énergie émise lorsqu'un électron de n'importe quel atome se déplace d'un niveau énergétique donnée à un niveau moins élevé peut être observée sous forme d'une radiation électromagnétique.
 - a) Des deux transitions suivantes dans l'atome d'hydrogène : de $n=4$ à $n=2$ et de $n=3$ à $n=2$, laquelle émet le moins d'énergie ?
 - b) Des deux transitions suivantes dans l'atome d'hydrogène : de $n=4$ à $n=1$ et de $n=5$ à $n=2$, laquelle émet le plus énergie ? Justifiez votre réponse.

Exercice 1.1 (L'effet photoélectrique)

Un photon X de longueur d'onde 150 pm arrache un électron d'une couche interne d'un atome. L'électron éjecté à une vitesse de $2,1 \cdot 10^7$ m/s. Quelle est l'énergie de l'électron dans l'atome ?

Exercice 2.1

Le travail d'extraction du Césium est équivalent à 2,14 eV. Quelle est l'énergie Cinétique et la vitesse de l'électron émis par des radiations de 700 nm et 300 nm ?
Quelle est la fréquence de seuil en deçà de laquelle le phénomène n'est plus Observé ?

Exercice 3.1

Calculer la vitesse des photoélectrons éjectés d'une surface métallique de sodium, possédant un travail d'extraction de 2,46 eV, par une lumière ultraviolette de longueur d'onde 250 nm.

Exercice 4.1

Les radiations ultraviolettes, possédant une énergie assez élevée, sont la cause des coups de soleil et de la décoloration des teintures. Quelle quantité d'énergie (KJ/mol de photons) recevez-vous si vous êtes bombardés d'une mole de photons dont la longueur d'onde est de 375 nm ?

Exercice 5.1

Un téléphone envoie des signaux d'environ 850 MHz.

- Quelle est la longueur d'onde de ce rayonnement ?
- Calculez l'énergie d'une mole de photons à cette fréquence
- Comparez l'énergie en b) avec celle d'une mole de photons de lumière bleue (420nm) ;

Exercice 6.1

Supposez que vos yeux reçoivent un rayonnement de lumière bleue dont la longueur d'onde est de $\lambda = 470$ nm. L'énergie associée à cette lumière est $2,5 \cdot 10^{-14}$ J. combien de photons ont atteint vos yeux ?

Exercice 7.1

Dans l'atome de Bohr, un électron tourne autour du proton selon une trajectoire circulaire de rayon $r_1 = 0,529 \times 10^{-10}$ nm. Ecrire l'équation d'équilibre de ce mouvement selon la mécanique classique. En déduire la vitesse de l'électron. Comparer avec la vitesse de la lumière.

1.5. Les outils mathématiques (quelques postulats)

1.5.1 Notion d'opérateur

Un opérateur \hat{A} est un être mathématique qui transforme une fonction $f(x)$ en une autre fonction $g(x)$ selon : $\hat{A} f(x) = g(x)$

Exemple. $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ et $f(x) = \cos(ax)$ \Rightarrow L'action de l'opérateur $\frac{d}{dx}$ sur la fonction $f(x)$ donne la fonction $g(x)$: $\hat{A} f(x) = \frac{d}{dx} \cos(ax) = -a \sin(ax)$

1.5.2 Algèbre des opérateurs

On définit :

- La somme de 2 opérateurs selon $\hat{S} = \hat{A} + \hat{B}$ telle que :

$$\hat{S} f(x) = \hat{A} f(x) + \hat{B} f(x)$$

- Le produit $\hat{P} = \hat{A} \cdot \hat{B}$ tel que

$$\hat{P} f(x) = \hat{A} \cdot \hat{B} f(x) = \hat{A} \cdot [\hat{B} f(x)]$$

En général

$$\hat{A} \cdot \hat{B} \neq \hat{B} \cdot \hat{A}$$

A priori le produit n'est pas *commutatif*, ce qui nous conduit à la notion suivante.

1.5.3 Commutateur de deux opérateurs

Par définition, le commutateur de deux opérateurs A et B est l'opérateur, noté

$[\hat{A}, \hat{B}]$, tel que :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

- Si le commutateur est nul, on a $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$: on dira que les **opérateurs commutent**.

Exemple. Soient $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ et $\hat{B} = x$. (x que multiplie)

Pour cela, prenons une fonction $\psi(x)$ quelconque :

- $\hat{A}.\hat{B}f(x) = \frac{d}{dx}(x.f(x)) = f(x) + x.f'(x)$ Alors que
- $\hat{B}.\hat{A}f(x) = x\left(\frac{d}{dx}.f(x)\right) = x.f'(x)$ Soit $\hat{C}.f(x) = f(x)\hat{C} = 1$ les opérateurs ne commutent pas.

1.5.4 Opérateurs linéaires

On dira qu'un opérateur \hat{A} est linéaire s'il obéit à la condition :

$$\hat{A}[\lambda_1 f(x) + \lambda_2 g(x)] = \lambda_1 \hat{A}f(x) + \lambda_2 \hat{A}g(x)$$

Où λ_1 et λ_2 étant deux nombres complexes quelconques.

Les opérateurs de la mécanique quantique sont linéaires

Exemples

$\frac{d}{dx}, \frac{d^2}{dx^2}, \int dx$, sont des opérateurs linéaires.

1. $\frac{d}{dx}[\lambda_1 f(x) + \lambda_2 g(x)] = [\lambda_1 \frac{d}{dx} f(x) + \lambda_2 \frac{d}{dx} g(x)]$
2. $\hat{p}_x = i\hbar \frac{d}{dx}$ (opérateur impulsion) est **linéaire**
3. \hat{x} (opérateur position) défini par $\hat{x}f(x', \dots) = x'f(x', \dots)$
4. $\hat{O}=\sqrt{\quad}$ défini par $\hat{O}f = \sqrt{f}$ est **non linéaire**
5. $\hat{O}f = |f|$ est **non linéaire**.

1.5.5. Opérateur Zéro : $\lambda = 0$ $0\psi = 0$ (fonction partout nulle)

1 5.6 Opérateur unité ou identité : $\lambda = 1$ $1\psi = \psi$.

1.6. Notion de Dirac

Afin de simplifier l'écriture, nous adoptons une notation proposée par Dirac :

- Un élément quelconque, ou vecteur ψ , de l'espace \mathcal{E} est appelé vecteur-ket. On le note par le symbole $|\psi\rangle$.

- Un élément quelconque, ou vecteur ψ , de l'espace \mathcal{E}^* est appelé vecteur-bra. On le note par le symbole $\langle \psi |$.

En anglais, le symbole $\langle | \rangle$ s'appelle « bracket » (crochet), d'où l'origine de la dénomination bra pour la partie gauche $\langle |$, ket pour la partie droite $| \rangle$ de ce symbole.

1.7 Notation de Dirac pour le produit scalaire

Le produit scalaire de $|\psi\rangle$ par $|\phi\rangle$: $\langle \psi | \phi \rangle$

$$\langle \psi | \phi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle^*$$

$$\langle \psi | \lambda_1 \phi_1 + \lambda_2 \phi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \psi | \phi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \psi | \phi_2 \rangle$$

$$\langle \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 | \phi \rangle = \lambda_1^* \langle \psi_1 | \phi \rangle + \lambda_2^* \langle \psi_2 | \phi \rangle$$

$$\langle \psi | \phi \rangle \text{ réel, positif ; nul si seulement si } |\psi\rangle = 0$$

Cette notation nous permet d'écrire de façon plus concise différentes intégrales, ainsi nous noterons :

- L'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)^* \hat{A} g(x) dx = \langle f | \hat{A} | g \rangle$

1.8. Opérateur adjoint A^+ d'un opérateur linéaire A

À tout opérateur, \hat{A} , est associé un opérateur conjugué, \hat{A}^+ , dit opérateur adjoint (ou conjugué hermitique) de \hat{A} . Il est défini par :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (A^+ \phi)^* \psi dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* (A \psi) dv$$

$$\langle \psi | \hat{A}^+ | \phi \rangle^* = \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle \text{ selon Dirac.}$$

Quel que soient les vecteurs ψ et ϕ , on dit que \hat{A}^+ est l'opérateur adjoint de A .

Exemple 1

Cherchez l'adjoint de l'opérateur différentiel :

$$\hat{A} = \frac{d}{dx}$$

On applique la relation : $\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* (A \psi) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (A^+ \phi)^* \psi dx$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \left(\frac{d}{dx} \psi \right) dx = ?$$

Intégrons par parties : $\int u' v dx = [uv] - \int uv' dx$

Posons : $u' = \frac{d}{dx} \psi$, $v = \varphi^*$

Donc : $u = \psi$ $v' = \frac{d\varphi^*}{dx}$

$$\begin{aligned} I &= [\psi(x)\varphi(x)^*]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\varphi^*}{dx} \right) \psi dx \\ &= [\psi(x)\varphi(x)^*(+\infty) - \psi(x)\varphi(x)^*(-\infty)] - \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\varphi^*}{dx} \right) \psi dx \\ &= 0 - \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\varphi^*}{dx} \right) \psi dx \end{aligned}$$

L'intégrale qui donne le produit scalaire $\langle \psi | \varphi \rangle$ étant convergente, $\psi(x)\varphi(x)^*$ tend vers zéro quand $x \rightarrow \pm\infty$; le terme intégré est donc nul, et :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{d\varphi^*}{dx} \right) \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{d\varphi^*}{dx} \right)^* \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{A}^+ \varphi)^* dx \rightarrow \hat{A}^+ = -\frac{d}{dx}$$

Exemple 2

Cherchez l'adjoint de l'opérateur différentiel : $\hat{A} = -i \frac{d}{dx}$

On applique la relation : $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* (A\psi) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (A^+ \varphi)^* \psi dx$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \left(-i \frac{d}{dx} \psi \right) dx = ?$$

Intégrons par parties : $\int u' v dx = [uv] - \int uv' dx$

Posons $u' = -i \frac{d}{dx} \psi$ $v = \varphi^*$

Donc : $u = \psi$ $v' = \frac{d\varphi^*}{dx}$

$$I = [-i\psi(x)\varphi(x)^*]_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \left(i \frac{d\varphi^*}{dx} \right) \psi dx$$

L'intégrale qui donne le produit scalaire $\langle \psi | \phi \rangle$ étant convergente, $\psi(x)\phi(x)^*$ tend vers zéro quand $\rightarrow \pm\infty$; le terme intégré est donc nul, et :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} (-i \frac{d\phi}{dx})^* \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{A}^+ \phi)^* dx \rightarrow \boxed{\hat{A}^+ = -i \frac{d}{dx}}$$

1.7.1 Propriétés

- 1) $(\hat{A}^+)^+ = \hat{A}$
- 2) $(\lambda \hat{A})^+ = \lambda^* \hat{A}^+$ (où λ est un nombre)
- 3) $(\hat{A} + \hat{B})^+ = \hat{A}^+ + \hat{B}^+$
- 4) $(\hat{A} \hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+$

Exemple

$$A = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ -2i & 3 \end{bmatrix} \quad ; \quad A^* = \begin{bmatrix} 0 & i \\ 2i & 3 \end{bmatrix} \quad A^+ = A^{*T} \rightarrow$$

$$A^T \text{ est la transposée de la matrice } A ; \quad A^+ = \begin{bmatrix} 0 & 2i \\ i & 3 \end{bmatrix}$$

1.7.2 Opérateur hermitique

- Un opérateur est dit **hermitien** s'il est auto-adjoint.

$$\boxed{\hat{A} = \hat{A}^+}$$

- Un opérateur hermitique satisfait à la relation :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} (A^+ \phi)^* \psi dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* (A \psi) dv}$$

$$\langle \psi | \hat{A}^+ | \phi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle \quad \text{Selon Dirac}$$

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)^* g(x) dx = \langle f | g \rangle}$$

Exemple

1. $\hat{A} = \frac{d}{dx} \Rightarrow \hat{A}^+ = -\frac{d}{dx}$ n'est pas **hermitique**, à cause du changement de signe $\hat{A} \neq \hat{A}^+$

2. $\hat{A} = -i \frac{d}{dx} \Leftrightarrow \hat{A}^+ = -i \frac{d}{dx}$ \hat{A} donc **hermitique** car $\hat{A} = \hat{A}^+$

3. $\hat{A} = i \frac{d}{dx}$ est-il hermitique ?

$\hat{A}^+ = (i \frac{d}{dx})^+ = -i (\frac{d}{dx})^+ = i \frac{d}{dx}$ est **hermitique** à cause de $\hat{A} = \hat{A}^+$

1.8. Algèbre des commutateurs**8.1 Définition**

Le commutateur $[A, B]$ de deux opérateurs est, par définition :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, les opérateurs A et B **commutent**.

Exemple

$\hat{A} = \frac{d}{dx}$ et $\hat{B} = x$ (opérateur de position)

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \frac{d}{dx}(xf(x)) = f(x) + xf(x)'$$

$$\hat{B}\hat{A}f(x) = x \frac{d}{dx}(f(x)) = xf(x)'$$

$\hat{A}\hat{B}f(x) - \hat{B}\hat{A}f(x) = f(x) \Rightarrow \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 1$, A et B **ne commutent pas**.

1.8.2 Propriétés des opérateurs

1. $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$
2. $[A, (B + C)] = [A, B] + [A, C]$
3. $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$
4. $[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$
5. $[A, B]^+ = [B^+, A^+]$

La démonstration de ces propriétés ne présente pas de difficulté.

1.9. Opérateurs unitaires

Un opérateur u est unitaire si son inverse u^{-1} est égal à son adjoint u^+ :

$$u^+ u = u u^+ = 1$$

Remarque : Si A est un opérateur hermitique, l'opérateur $T = e^{iA}$ est unitaire ; en effet,

$$\text{On a : } T^+ = e^{-iA^+} = e^{-iA} \text{ et donc : } T^+ T = e^{-iA} e^{iA} = 1$$

$$\text{et : } T T^+ = e^{iA} e^{-iA} = 1$$

1.10. Opérateur parité

Considérons un système physique dont l'espace des états est ε_r ; l'opérateur parité π est défini par son action sur les vecteurs de base de ε_r^* :

$$x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow -y, \quad z \rightarrow -z \quad (1)$$

L'opérateur π^2 est l'opérateur identité ; en effet, d'après (1)

$$\text{C'est-à-dire } \pi^2 = 1$$

Par récurrence, on montre que l'opérateur π^n est

- égal à **1** lorsque **n** est **pair**
- égal à **1** lorsque **n** est **impair**

1.11. Valeurs propres et fonction propre

On dira que $f(x)$ est fonction propre de \hat{A} si :

$$\hat{A}f(x) = af(x)$$

$f(x)$ est alors une fonction propre de \hat{A} , associée à la valeur propre a .

Exemple

$$f(x) = e^{ax} \text{ et } \hat{A} = \frac{d}{dx}$$

Donc : $\frac{d}{dx} e^{ax} = a e^{ax}$ L'exponentielle e^{ax} est une fonction propre de l'opérateur dérivé avec la valeur propre a .

1.11.1 Cas des opérateurs hermitique

1. Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles :

2. Deux fonctions propres $f(x)$ et $g(x)$ associées à deux valeurs propres différentes sont orthogonales, c'est-à-dire que :

$$\langle f(x)|g(x) \rangle = 0 \quad (1)$$

Par hypothèse : $\hat{A}f(x) = a_1f(x)$ (2)

$$\hat{A}g(x) = a_2g(x) \quad (a_1 \neq a_2) \quad (3)$$

On multiplie respectivement (2) et (3) par $g(x)^*$ et $f(x)^*$, et on intègre :

$$\langle g(x)|A|f(x) \rangle = a_1 \langle g(x)|f(x) \rangle \quad (4)$$

$$\langle f(x)|A|g(x) \rangle = a_2 \langle f(x)|g(x) \rangle \quad (5)$$

Retranchons de (5) le complexe conjugué de (4) ; à étant réel, on trouve sans peine que :

Ce qui a été établi (1), puisque $(a_1 \neq a_2)$.

1.11.2 Dégénérescence

Il arrive, et c'est fréquent, que pour une seule valeur propre il existe plusieurs fonctions propres.

Exemple. $\frac{d^2}{dx^2}e^{ax} = a^2e^{ax}$, et aussi $\frac{d^2}{dx^2}e^{-ax} = a^2e^{-ax}$ on dira que e^{ax} et e^{-ax} , sont deux fonctions propres dégénérées vis-à-vis de l'unique valeur propre a^2 , et que la dégénérescence est d'ordre 2.

Remarque : Le premier état excité de l'électron de l'atome d'hydrogène est **4 fois dégénéré**.

1.12 L'équation de Schrödinger

1.12.1 Opérateur impulsion–Opérateur énergie

Considérons l'expression de la fonction représentant la propagation d'une onde plane selon une seule direction $\vec{\partial x}$ pour simplifier :

$$\psi(x) = A \exp\left[2i\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right)\right]$$

On peut considérer cette fonction comme étant « associée » à la description d'une particule de masse m et de vitesse $v = \lambda\nu$.

La dérivée par rapport à x conduit à : $\frac{d\psi}{dx} = \frac{2i\pi}{\lambda} \psi$

Si on tient compte du postulat de Broglie ($\lambda = \frac{h}{p}$, $p = mv$), on obtient :

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{2i\pi}{h} p_x \psi$$

Ou $p_x \psi = -i\hbar \frac{d\psi}{dx}$ avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Soit en réécrivant la dernière équation sous forme opératorielle

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \psi$$

Définissant la composante x de l'opérateur impulsion :

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

On obtient de même par un développement selon y et z :

$$\hat{p}_y = -i\hbar \frac{d}{dy}$$

$$\hat{p}_z = -i\hbar \frac{d}{dz}$$

Ainsi, la prise en compte du postulat de **de Broglie** à partir de l'expression d'une fonction associée à une particule conduit à l'expression des composantes de l'opérateur impulsion lui-même associée au vecteur $\vec{p} = m\vec{v}$.

De même la prise en compte du postulat de **Planck** sur la dérivée par rapport à t , $\frac{d\psi}{dx} = -2i\pi\nu\psi$ avec $E = h\nu$ soit $\nu = \frac{E}{h}$ conduit à $E\psi = i\hbar \frac{d\psi}{dt}$ que l'on peut réécrire sous forme opératorielle.

$\hat{E}\psi = i\hbar \frac{d\psi}{dt}$ Permettant d'écrire l'opérateur énergie dépendant du temps sous la forme :

$$\hat{E} = i\hbar \frac{d}{dt}$$

1.12.2 Le tableau de correspondance

Le tableau 1.2 ci-dessous va nous permettre d'écrire l'ensemble des opérateurs associés aux grandeurs physiques décrivant classiquement le mouvement d'un ou plusieurs électrons.

Grandeur physique Vectorielle	Opérateur	Grandeur physique scalaire	Opérateur
Impulsion $\vec{p} = m\vec{v}$	$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ $\hat{p}_y = -i\hbar \frac{d}{dy}$ $\hat{p}_z = -i\hbar \frac{d}{dz}$	Energie $E = (\vec{r}, t)$	$\hat{E} = i\hbar \frac{d}{dt}$
Position $\vec{r}(x,y,z)$	$\hat{x} = x$ $\hat{y} = y$ $\hat{z} = z$	Temps t	$\hat{t} = t$

1.12.3 L'opérateur énergie de l'électron

On considère l'électron dans le champ d'un noyau chargé Z (hydrogène : Z=1 ; He⁺ : Z=2, etc.).

L'énergie totale se décompose en énergies *cinétique* et *potentielle*.

$$E = T + V$$

-L'énergie cinétique

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

-L'égalité vectorielle $P^2 = \vec{P}\vec{P} = P_x P_x + P_y P_y + P_z P_z$ se transforme, selon le principe de correspondance, en égalité opératorielle :

$$\hat{P}^2 = \hat{P}_x \hat{P}_x + \hat{P}_y \hat{P}_y + \hat{P}_z \hat{P}_z = -\hbar^2 \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right)$$

✓ L'expression de l'opérateur *énergie cinétique* d'une particule est alors :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

$$\Delta : \text{le laplacien} = \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right)$$

✓ L'énergie *potentielle* s'exprime classiquement selon : $\hat{V} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$.

Et finalement, l'expression de l'opérateur *hamiltonien* associé à l'énergie de l'électron :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

13.4 Les opérateurs moment angulaire

Le moment angulaire $\hat{l} = \vec{r} \wedge m\vec{v} = \vec{r} \wedge \vec{P}$ est un vecteur dont la détermination est fondamentale en mécanique.

Les composantes de ce produit vectoriel selon le repère cartésien s'écrit :

$$l_x = yp_z - zp_y, \quad l_y = zp_x - xp_z, \quad l_z = xp_y - yp_x$$

$$\hat{l} = \begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ P_x & P_y & P_z \end{pmatrix}$$

Le tableau de correspondance en permet l'écriture opératorielle :

$$\hat{l}_x = -i\hbar \left(y \frac{d}{dz} - z \frac{d}{dy} \right), \quad \hat{l}_y = -i\hbar \left(z \frac{d}{dx} - x \frac{d}{dz} \right), \quad \hat{l}_z = -i\hbar \left(x \frac{d}{dy} - y \frac{d}{dx} \right)$$

On définit l'opérateur \hat{l}^2 associé au carré de la mesure de la longueur du vecteur moment angulaire selon : $\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$

Les expressions précédentes permettent de déterminer les commutateurs entre ces différents opérateurs. Ainsi on démontre que :

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar\hat{l}_x \quad , \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar\hat{l}_y ,$$

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{l}^2] = 0, \quad \alpha = x, y, z$$

On peut donc déterminer simultanément la longueur de \vec{l} et une seule de ses composantes.

Exercice 1.1

Classez les opérateurs suivants :

$$\frac{d}{dx}, \log(\dots), \int_a^b(\dots)dx, \sqrt{\dots}, |\dots|,$$

$$A_1\psi(x) = [\psi(x)]^2, \quad A_2\psi(x) = \int_0^x \psi(x')dx, \quad A_3\psi(x) = \sin(\psi(x))$$

En opérateurs linéaires ou non.

Exercice 2.1

Soit E l'espace des fonctions mises en jeu ; on dit qu'un opérateur α est régulier, si, étant donné une fonction $\psi \in E$, il existe dans E une seule fonction χ telle que :

$$\psi = \alpha\chi$$

χ dépend linéairement de ψ ; cela définit un opérateur noté α^{-1} :

1) Montrer que $\alpha\alpha^{-1}$ et $\alpha^{-1}\alpha$ sont égaux à 1.

2) Si deux opérateurs α et β sont tels que

$$\alpha\beta = 1$$

Montrer que $\beta = \alpha^{-1}$.

Exercice 3.1

Etudier l'hermécité des opérateurs suivants : (sachant que \hat{A} et \hat{B} linéaires et Hermétiques)

$$\hat{A}\hat{A}^+, \quad \hat{A} + \hat{A}^+, \quad i(\hat{A}^+ - \hat{A}), \quad \hat{C} = \hat{A}\hat{B}, \quad \hat{F} = \hat{A} + i\hat{B}, \quad \hat{A} = i\frac{d}{dx}$$

Exercice 4.1

1) Calculez les commutateurs $[\hat{x}, \hat{p}_x]$; $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$

2) Montrer que : $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$; $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$; $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$

3) Montrer que $[\hat{L}_x, \hat{L}_x^2] = 0$ et aussi $[\hat{L}_x, \hat{L}^2] = 0$

Exercice 5.1

4) On appelle unitaire un opérateur α tel que :

5) $\alpha\alpha^{+1} = 1$

6) Ce qui s'écrit encore : $\alpha^{+1} = \alpha^{-1}$, d'où :

7) $\alpha^{+1}\alpha = 1$

8) 1) Montrer que les valeurs propres de α sont des nombres complexes de module 1.

9) 2) Montrer que deux fonctions propres associées à deux valeurs propres différentes sont orthogonales.

Exercice 6.1

Soit un opérateur α ayant une base propre orthonormée complète, mais dont les valeurs propres sont complexes :

$$\alpha\varphi_i = a_i\varphi_i$$

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}, a_i \text{ complexe.}$$

1) montrer que φ_i est fonction propre de α^+ pour la valeur propre a_i^* .

2) Montrer que α et α^+ commutent.

3) Si on décompose α en parties hermitique et antihermitique, $p + iq$, montrer que p et q commutent.

1.13 Bases de la mécanique quantique

La mécanique quantique repose sur trois postulats : le postulat d'existence de la fonction d'onde (état quantique), le postulat de la mesure, l'évolution temporelle d'un état quantique (l'équation de Schrödinger).

1.13.1 Postulat 1 : Postulat d'existence de la fonction d'onde (Etat quantique)

Tout état d'un système à N particules ponctuelles peut être décrit par une fonction $\psi(r_1, \dots, r_N, t)$ appelée **fonction d'onde**, où $r_i = (x_i, y_i, z_i)$.

La densité de probabilité de trouver simultanément 1 en r_1, \dots, N en r_N à l'instant t est alors donnée par :

$$dP(r_1, \dots, r_N, t) = \psi^*(r_1, \dots, r_N, t) \psi(r_1, \dots, r_N, t) = |\psi(r_1, \dots, r_N, t)|^2 d\tau_1 \dots d\tau_N$$

Les électrons étant quelque part, en intégrant sur l'espace on a bien sûr :

$$\int |\psi(r_1, \dots, r_N, t)|^2 d\tau_1 \dots d\tau_N = 1$$

On dit alors que les fonctions d'onde sont normalisées.

En d'autres termes ψ doit être **normée**. Par conséquent ψ doit être **de carré sommable**

Remarque : la fonction d'onde $\psi(r, t)$ contient toutes les informations qu'il est possible d'obtenir sur le système (corpuscule).

Exemples

L'atome d'hydrogène est constitué de deux particules : un électron, de masse m_e , et de vecteur de position \vec{r}_e , et un noyau, le proton, de masse M_H , et de vecteur de Position \vec{R}_N .

Un état de l'atome serait décrit par une fonction de carré sommable de ces deux Vecteurs de position, typiquement de la forme $\psi(\vec{r}_e, \vec{R}_N, t)$.

1.13.2 Postulat 2 : Postulat de la mesure d'une propriété

Il s'énonce en deux parties :

1. A toute grandeur physique A , on associe *une observable* \hat{A} qui est un opérateur hermitique linéaire agissant dans l'espace des fonctions d'onde.
2. Les seules mesures possibles de A sont les valeurs propres de l'observable \hat{A} ; après la mesure, le système se trouve dans l'état du vecteur propre associé. Mathématiquement, cela s'écrit : $|\psi\rangle_i$

Si la particule se trouve dans l'état $\Psi(r, t)$, alors la valeur moyenne des résultats d'une mesure est égale à :

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} \equiv \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

ou, plus simplement

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi dV \equiv \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

si la fonction d'état ψ est bien normée, c.à.d. si

$$\int \psi^* \hat{A} \psi dV \equiv \langle \psi | \psi \rangle = 1$$

Exemple

Les valeurs propres de l'Hamiltonien

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$$

de l'oscillateur harmonique 1D sont $E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$

L'énergie de l'oscillateur ne peut donc prendre d'autres valeurs que celles données par cette relation.

1.13.3 Postulat 3 : Evolution temporelle d'un état quantique

1.13.3.1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation d'onde qui permet de décrire l'évolution d'un système. Les variations de la fonction d'onde au cours du temps sont régies par :

$$i\hbar \frac{d\psi(r, t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(r, t) + V(r, t)\psi(r, t) \quad , \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

En utilisant l'écriture du **hamiltonien**, l'équation de Schrödinger se réécrit alors pour

un système à N particules : $\hat{H}\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = i\hbar \frac{d\psi(r_1, \dots, r_N, t)}{dt}$

13.3.2 Equation de Schrödinger stationnaire

Pour un phénomène stationnaire où le potentiel est indépendant de t, (\hat{H} indépendant du temps), on peut écrire :

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$$

On obtient alors $\hat{H}\psi(\vec{r})\phi(t) = i\hbar \frac{d}{dt}\psi(\vec{r})\phi(t)$

$$\phi(t)[\hat{H}\psi(\vec{r})] = \psi(\vec{r})[i\hbar \frac{d}{dt}\phi(t)]$$

en divisant de part et d'autre par $\psi(\vec{r})\phi(t)$ on obtient :

$$\frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = \frac{i\hbar \frac{d}{dt}\phi(t)}{\phi(t)} = K$$

K est d'une part une fonction de l'espace, d'autre part une fonction du temps ; K est donc forcément une constante indépendante du temps et de l'espace. On peut donc écrire :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \phi(t)K$$

et ainsi que : $i\hbar \frac{d\phi}{dt} = K\phi(t)$

L'opérateur hamiltonien \hat{H} étant associé à l'énergie de système, on a nécessairement $K = E$. On retrouve donc avec la première équation la formulation stationnaire de l'équation de Schrödinger (indépendante du temps) :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Quand la fonction $\psi(\vec{r})$, elle est solution c.-à-d. fonction propre de \hat{H} indépendant du temps.

La deuxième équation nous permet de décrire l'évolution temporelle du système.

$$i\hbar \frac{d\phi(t)}{dt} = K \phi(t)$$

En résolvant l'équation différentielle, on trouve, si le système est dans l'état ψ_0 à $t = 0$:

$$\phi(t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$$

La fonction $\psi(\vec{r}, t)$ s'exprime alors :

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0(\vec{r})e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$$

Chapitre 2

Modèle de la particule libre dans une boîte

[Ce chapitre est essentiellement consacré aux applications de l'équation de Schrödinger et notamment aux problèmes : (Boîte de potentiel à une dimension. Boîte de potentiel à 2 et 3 dimensions. Application : modélisation de la structure des électrons π des polyènes)]

2.1 Etats stationnaires

Nous allons considérer le cas très important où le hamiltonien \hat{H} d'un système est indépendant du temps. Cet opérateur est associé à l'énergie E , ce qui signifie que cette dernière est constante. Lorsque c'est le cas, on dit que l'on a un *état stationnaire*.

2.2 Particule dans une boîte

Nous allons chercher, comme première application de l'équation de **Schrödinger** indépendante du temps, les états stationnaires d'une particule libre de masse m confinée dans une boîte **cubique** L . Cette étude est importante car elle est le point de départ de la modélisation de nombreux problèmes de physique. Le gaz parfait en est un exemple.

2.2.1 Boîte unidimensionnelle

- **potentiel**

Ce système est décrit par le potentiel suivant :

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & 0 < x < L \\ V(x) &= \infty & \text{ailleurs} \end{aligned}$$

Comme l'illustre la **figure. 2.1**, ce potentiel comporte un mur impénétrable en $x = 0$ et $x = L$. A cause de ce mur de potentiel infiniment haut, la particule ne peut pas se trouver à l'extérieur de l'intervalle $[0, L]$. Sa fonction d'onde doit nécessairement s'annuler dès que x atteint les bornes de l'intervalle. Par conséquent, on ne doit résoudre l'équation de Schrödinger que pour $x \in [0, L]$, c.à.d. l'équation :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1)$$

Avec condition aux bornes $\psi(0) = 0, \quad \psi(L) = 0 \quad (2.2)$

- L'équation différentielle (2.1) admet comme solution générale :

$$\psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx) \quad (2.3)$$

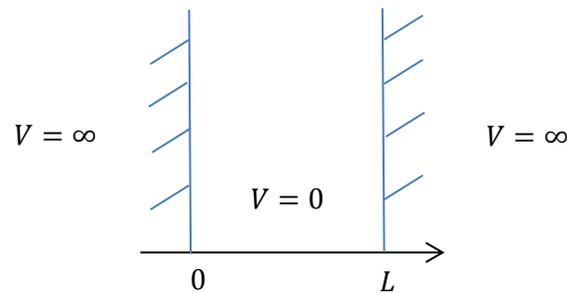


Fig. 2.1 – Potentiel d’une particule dans une boîte unidimensionnelle

Avec

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

(2.4)

- L’imposition de la première condition aux bornes $\psi(0) = A\sin(0) + B\cos(0) = 0$

Implique $B = 0$, et (2.3) se réduit à

$$\psi(x) = A\sin(kx).$$

- La seconde condition aux bornes, se lit alors $\psi(L) = A\sin(kL) = 0$

Ce qui implique que le produit kL est un multiple entier de π , ou,

$$k_n = \frac{n\pi}{L}$$

$$n \in \mathbb{N}^*$$

(2.5)

On a joint l’index n à k pour spécifier que cette quantité (un nombre d’onde) dépend du nombre quantique n . Notons que seules des valeurs entières positives de n sont à retenir, car en changeant le signe de n , on ne fait que changer la phase de la fonction d’onde. On note aussi que la valeur $n = 0$ a été exclue car elle donnerait une solution inacceptable, la solution triviale $\psi(x) = 0, \forall x \in I$.

2.2.2 Quantification de l'énergie

Rappelant la relation entre k et l'énergie E , (2.4), on obtient de (2.5)

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \quad n \in N^* \quad (2.6)$$

2.2.3 Propriétés des états stationnaires

On a trouvé dans les paragraphes précédents que les fonctions propres de \hat{H} associées aux valeurs propres E_n de (2.6), sont de la forme

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Où n est un entier non nul. La constante A dans cette expression est déterminée par normalisation, c.à.d. par la condition :

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = 1$$

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

Changement de variable, on pose : $u = \frac{n\pi}{a} x \Rightarrow du = \frac{n\pi}{a} dx$

$$\Rightarrow dx = \frac{a}{n\pi} du$$

$$\frac{a}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 u du = 1$$

$$A^2 \frac{a}{n\pi} \left[\int_0^{n\pi} \frac{(1 - \cos 2u)}{2} du \right] = 1$$

$$A^2 \frac{a}{n\pi} \left[\frac{1}{2} \int_0^{n\pi} du - \frac{1}{2} \int_0^{n\pi} \cos 2u du \right] = 1$$

$$A^2 \frac{a}{n\pi} \left[\frac{1}{2} n\pi - \frac{1}{2} [\sin 2u]_0^{n\pi} \right] = 1$$

On trouve alors :

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Et l'expression finale de la fonction d'onde associée à la valeur propre E_n se lit donc

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

On peut déduire de cette expression les propriétés principales suivantes des fonctions d'onde décrivant les états stationnaires de la particule dans une boîte :

1. Orthogonalité et propriétés nodales la **figure 2.2** montre le graphique des fonctions $\psi_n(x)$ et des densités de probabilité $|\psi_n(x)|^2$ pour les quelques premiers niveaux d'énergie E_n . On remarque que, en plus des points $x = 0$ et $x = L$, ψ_n a $(n - 1)$ zéros situés en

$$x = x_m = \frac{mL}{n}, m = 1, 2, \dots, n - 1$$

Ces points, où la fonction d'onde et la densité de probabilité sont nulles, sont appelés points nodaux ou simplement nœuds de la fonction d'onde. Le nombre de nœuds augmente quand n augmente, c.à.d. quand l'on passe à des états de plus en plus excités. La fonction d'onde ψ_1 de l'état fondamentale (situé à $E = E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$) n'a pas de nœuds, celle du premier état excité, ψ_2 d'énergie $E = E_2 = 4E_1$, à un point nodal, celle du deuxième état excité ψ_3 à deux points nodaux, etc... La variation des propriétés nodales des fonctions ψ_n quand n varie traduit l'orthogonalité des états stationnaires d'énergie différente. En effet, on vérifie aisément que $\langle \psi_n | \psi_m \rangle$ est nul quand $m \neq n$

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \psi_m \rangle &\equiv \int_0^L \psi_n(x) \psi_m(x) dx \equiv \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) dx \\ &\equiv \frac{2}{L} \int_0^L \left\{ \cos\left[\frac{(n-m)\pi x}{L}\right] - \cos\left[\frac{(n+m)\pi x}{L}\right] \right\} \end{aligned}$$

Position et impulsion moyennes comme on peut le voir sur la **figure 2.2**, la densité de probabilité $|\psi_n|^2$ associée à tout état stationnaire de la particule est symétrique par rapport au point médian $x = \frac{L}{2}$.

- La valeur moyenne de x sera exactement égale à $\frac{L}{2}$ dans un tel état. En effet :

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &\equiv \int_0^L \psi_n(x) x \psi_n(x) dx \\
 &= \frac{L}{2} \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \\
 &= \frac{1}{L} \int_0^L \left\{ 1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \right\} dx \\
 &= \frac{1}{L} \left\{ \int_0^L x dx - \int_0^L \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx \right\} \\
 &= \frac{1}{L} \left\{ \frac{1}{2} x^2 \Big|_0^L - \left(\frac{L}{2n\pi}\right) \left[\sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) x \right]_0^L - \int_0^L \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx \right\} \\
 &= \frac{1}{L} \left\{ \frac{L^2}{2} - \left(\frac{L}{2n\pi}\right) \left[0 - \left(\frac{L}{2n\pi}\right) \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \Big|_0^L \right] \right\} \\
 &= \frac{1}{L} \left\{ \frac{L^2}{2} - \left(\frac{L}{2n\pi}\right) \left[0 - \left(\frac{L}{2n\pi}\right) (1 - 1) \right] \right\} = \frac{1}{L} \frac{L^2}{2}
 \end{aligned}$$

Ce qui donne finalement :

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2}$$

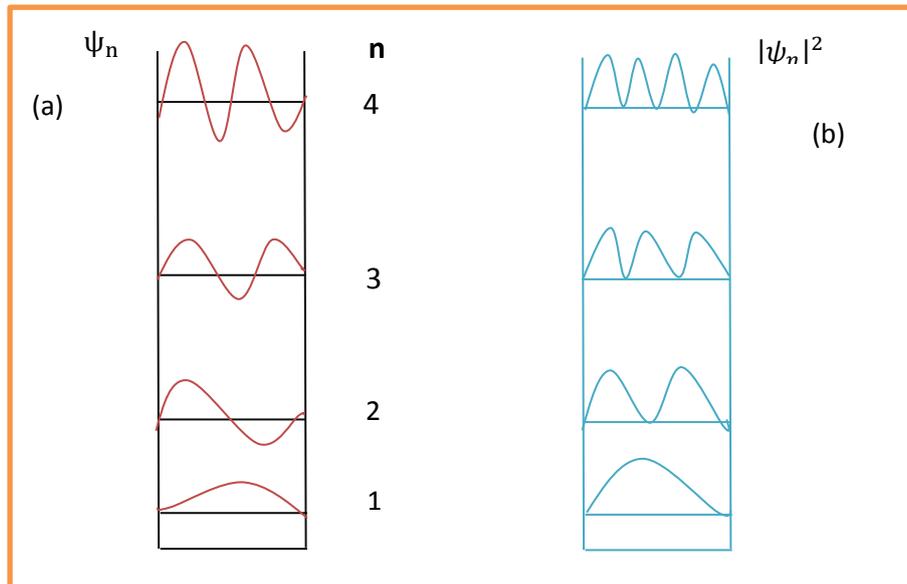


Fig. 2.2 (a) fonction d'onde ψ_n et (b) densité de probabilité $|\psi_n|^2$, $n=1, 2, 3, 4$, pour une particule dans une boîte unidimensionnelle

On vérifie aisément aussi que la valeur moyenne de P_x , la quantité de mouvement le long de x , est nulle dans tout état stationnaire, c.-à-d. que $\langle p_x \rangle = 0$.

2.2 Boite tridimensionnelle

Considère maintenant une particule se mouvant librement dans la boîte tridimensionnelle de la **figure 2.3**. L'énergie potentielle de ce système est donnée par

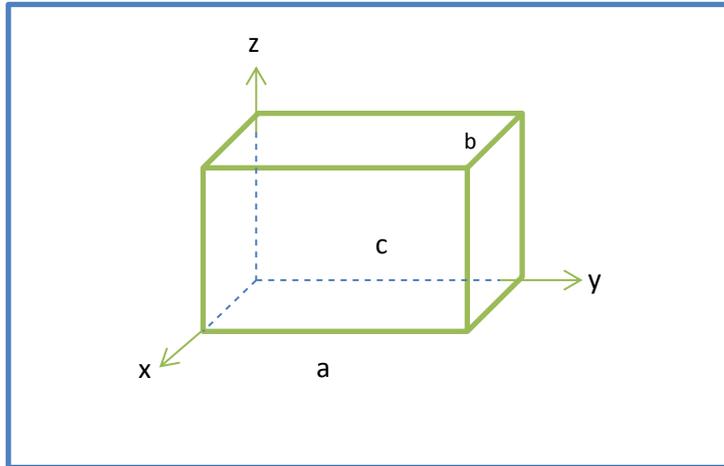


Fig. 2.3 Boite tridimensionnelle (cubique).

$$V(x, y, z) = 0 \quad 0 < x < a, \quad 0 < y < b, \quad 0 < z < c$$

$$V(x, y, z) = \infty \quad \text{ailleurs}$$

Comme dans le cas unidimensionnel, les murs de potentiel infini empêchent la particule de quitter la boîte, et la fonction d'onde n'est non nulle que pour \vec{r} se trouvant à l'intérieur de la boîte. Elle s'annule nécessairement dès que l'un des murs est atteint. L'équation de Schrödinger que l'on doit résoudre et donc :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

(2.12)

Et les conditions aux bornes se lisent

$$\psi(x = 0, y, z) = \psi(x = a, y, z) = 0,$$

$$\psi(x, y = 0, z) = \psi(x, y = b, z) = 0,$$

$$\psi(x, y, z = 0) = \psi(x, y, z = c) = 0.$$

Notons que l'Hamiltonien du système est de la forme $\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$,

$$\begin{aligned} \text{Où} \quad \hat{H}_x &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{d^2}{dx^2}, \\ \hat{H}_y &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{d^2}{dy^2}, \\ \hat{H}_z &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{d^2}{dz^2}, \end{aligned}$$

Une telle forme est dite séparable : l'Hamiltonien est une somme d'opérateurs individuels \hat{H}_i , chacun ne dépendant que d'une seule variable.

En fait, la forme séparable de l'Hamiltonien permet une séparation de variables sur la fonction d'onde elle-même. Écrivons les solutions de (2.12) sous la forme

$$\psi(x, y, z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z) \quad (2.20)$$

D'un produit de trois facteurs : le premier, $\psi(x)$ ne dépend que de x , le second, $\psi(y)$, ne dépend que de y , et le dernier facteur $\psi(z)$ est une fonction de z seulement. Substituant (2.20) dans (2.12), on obtient :

$$\psi(y)\psi(z)[\hat{H}_x\psi(x)] + \psi(x)\psi(z)[\hat{H}_y\psi(y)] + \psi(x)\psi(y)[\hat{H}_z\psi(z)] = E\psi(x)\psi(y)\psi(z)$$

Ou encore, en divisant les deux membres de ceci par $\psi(x)\psi(y)\psi(z)$:

$$\frac{1}{\psi(x)} [\hat{H}_x\psi(x)] + \frac{1}{\psi(y)} [\hat{H}_y\psi(y)] + \frac{1}{\psi(z)} [\hat{H}_z\psi(z)] = E \quad (2.21)$$

Cette équation demande que la somme des trois termes dans le membre de gauche soit égale à une constante.

Chacun de ces trois termes ne dépendant que d'une seule variable, pour que leur somme soit égale à une constante, il faut que chaque terme soit lui-même constant.

En effet, en prenant la dérivée des deux membres de (2.21) par rapport à x , par exemple, on a :

$$\frac{d \left\{ \frac{1}{\psi(x)} [\hat{H}_x \psi(x)] \right\}}{dx} = 0$$

Ce qui signifie que $\frac{1}{\psi(x)} [\hat{H}_x \psi(x)]$ doit être égale à une constante ; appelons-la E_x , on

A alors

$$\hat{H}_x \psi(x) = E_x \psi(x), \quad (2.22)$$

De même, on obtient

$$\hat{H}_y \psi(y) = E_y \psi(y), \quad (2.23)$$

$$\hat{H}_z \psi(z) = E_z \psi(z). \quad (2.24)$$

Où E_y et E_z sont des constantes.

Notons que chacune des équations séparées que l'on vient d'obtenir, pour le mouvement de la particule dans les trois x, y et z , est l'équation de Schrödinger dans une boîte unidimensionnelle. Ainsi, (2.22) décrit le mouvement dans la direction des x , limité à l'intervalle $[0, a]$; elle doit être résolue avec conditions aux bornes :

$$\psi(x = 0) = 0 = \psi(x = a),$$

De même, (2.23) décrit le mouvement dans la direction des y limité à l'intervalle $[0, b]$ et doit être résolue avec conditions aux bornes :

$$\psi(y = 0) = 0 = \psi(y = b),$$

Finalement, (2.24) décrit le mouvement en z restreint à l'intervalle $[0, c]$. Elle exige les conditions aux bornes :

$$\psi(z = 0) = 0 = \psi(z = c).$$

Les résultats de la section précédente peuvent donc être utilisés directement, et donnent donc :

$$\psi_{n_1}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right), \quad E_{x, n_1} = \frac{n_1^2 h^2}{8ma^2}, \quad n_1 \in N^*,$$

$$\psi_{n_2}(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right), \quad E_{y,n_2} = \frac{n_2^2 h^2}{8mb^2}, \quad n_2 \in N^*,$$

$$\psi_{n_3}(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L}\right), \quad E_{z,n_3} = \frac{n_3^2 h^2}{8mc^2}, \quad n_3 \in N^*,$$

En résumé les états stationnaires de la particule dans la boîte tridimensionnelle sont spécifiés par trois nombres quantiques entiers strictement positifs, n_1 , n_2 et n_3 : Les fonctions d'onde sont

$$\psi_{n_1}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{c}\right) \quad (2.29)$$

Et leurs énergies sont :

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{h^2}{8m} \left\{ \frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right\} \quad (2.30)$$

La technique de séparation de variables détaillée ci-haut, partant de (2.20) pour obtenir à (2.29) et (2.30), n'est applicable que parce que l'Hamiltonien est de forme séparable.

2.2.1 Dégénérescence et levée de dégénérescence

On note que, dans le cas où la boîte est un parallélépipède irrégulier, c'est-à-dire qu' $a \neq b \neq c$, le potentiel est complètement asymétrique, et tous les niveaux sont non-dégénérés : à chaque niveau $E_{n_1 n_2 n_3}$, ne correspond qu'un seul état, décrit par contre, dans le cas où le potentiel possède une symétrie, traduite par d'au moins deux côtés de la boîte, certains niveaux sont dégénérés.

Par exemple, dans le cas d'une boîte cubique, $a = b = c$, chaque niveau $E_{n_1 n_2 n_3}$ avec $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ est sextuplement dégénéré, les six états qui y sont associés étant $\psi_{n_1 n_2 n_3}, \psi_{n_1 n_3 n_2}, \psi_{n_2 n_3 n_1}, \psi_{n_3 n_1 n_2}, \psi_{n_3 n_2 n_1}$ et $\psi_{n_2 n_3 n_1}$ (ils sont obtenus en considérant toutes les permutations possibles de n_1, n_2, n_3). De même, un niveau $E_{n_1 n_2 n_3}$, où deux

des nombres quantiques n_1, n_2, n_3 sont égaux, est triplement dégénéré, les trois états associés étant $\psi_{n_1 n_1 n_3}$, $\psi_{n_3 n_1 n_1}$ et $\psi_{n_1 n_3 n_1}$. Ainsi, les deux premiers niveaux d'une particule dans une boîte cubique sont

1. Niveau fondamental : \Rightarrow $E_0 = \frac{3h^2}{8ma^2}$

Non dégénéré, le seul état y étant associé est ψ_{111} .

2. Premier niveau excité : \Rightarrow $E_1 = \frac{6h^2}{8ma^2}$

Triplement dégénéré, les trois états y étant associés sont ψ_{112}, ψ_{121} et ψ_{211} .

Partant d'une boîte symétrique, par exemple la boîte cubique que l'on vient de considérer, une levée de dégénérescence des niveaux est obtenue en déformant la boîte, car une telle déformation réduit la symétrie du système. On distingue deux cas :

-Levée de dégénérescence partielle : Deux des trois cotes demeurent égaux, $a < b = c$, par exemple, et le cube devient un parallélépipède à base carrée. Le niveau E_1 du cas cubique se scinde en deux niveaux :

$$E'_1 \equiv E_{211} > E_2 = E_{112} = E_{121}$$

La discussion précédente sert à illustrer la relation entre la symétrie du système et la dégénérescence des niveaux : Un degré de symétrie enlevé favorise plus l'apparition de niveaux dégénérés qu'un faible degré de symétrie.

2.3 Puits de potentiel infini, Application : modélisation de la structure des électrons π des polyènes)

Exercice : On considère une particule de masse m se déplaçant sur un segment de longueur L .

1. On considère la particule comme une onde ψ de pulsation $\omega = \frac{2\pi v}{\lambda}$ où v la vitesse de propagation et la longueur d'onde de de Broglie ($\lambda = \frac{h}{p}$).

$$\psi_T = 2A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \cos\omega t$$

Montrer que la condition de stationnarité de l'onde implique que l'énergie E soit quantifiée, et que $E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$, avec n un nombre entier positif.

2. résoudre l'équation de Schrödinger pour la particule. Vérifier que l'on retrouve l'expression obtenue à la question précédente pour l'énergie des niveaux permis. On veut appliquer ce modèle pour décrire le système d'électrons π de la molécule de β -carotène (figure ci-dessous). On fait l'hypothèse que chaque électron du système de liaison π conjuguées se déplace librement sur un segment de longueur L .

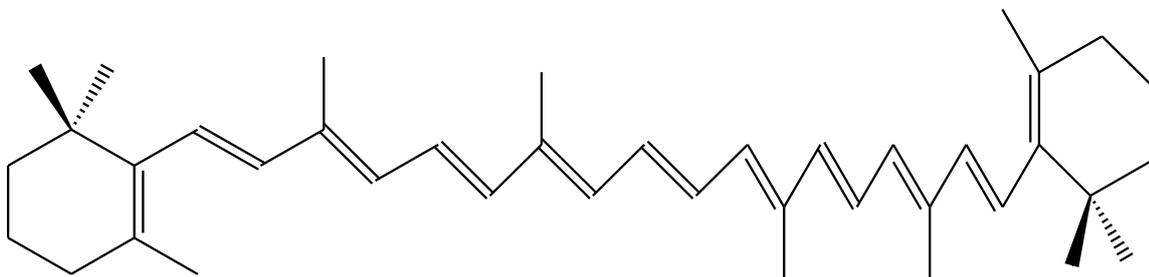


Figure 2.4 Molécule de β -carotène

3. quel est le nombre d'électrons du système π ? Sachant que chaque niveau quantique peut contenir au plus deux électrons (de spin \uparrow et \downarrow), combien de niveaux d'énergie sont remplis dans l'état fondamental ?
4. Estimer la valeur de L pour le β -carotène.
5. Quelle est la longueur d'onde en nm pour la transition électronique de plus basse énergie ?
6. En réalité, la première transition électronique se produit pour $\lambda=500$ nm. Expliquer pourquoi le modèle choisi est trop simple.

Solution

1. L'onde incidente se déplaçant dans la boîte (ψ_i) peut s'écrire :

$$\psi_i = A \sin\left(\omega\left(\frac{x}{u} - t\right)\right) = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} - \omega t\right)$$

L'onde réfléchie $\psi_r = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \omega t\right)$.

et l'onde totale : $\psi_T = A\left[\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} - \omega t\right) + \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \omega t\right)\right] = 2A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \cos \omega t$

Pour que l'onde totale soit stationnaire, elle doit s'annuler aux bords de la boîte (en $x = 0$, et $x = L$), soit $\frac{2\pi x}{\lambda} = n\pi$ avec n un entier positif, d'où $L = \frac{n\lambda}{2}$ et $\lambda = \frac{2L}{n} = \frac{h}{p}$ ce qui entraîne

$$p = \frac{hn}{2L} \text{ et l'énergie cinétique de la particule est : } E = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}.$$

2. L'équation de Schrödinger s'écrit, sur le segment $0 \leq x \leq L$:

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x),$$

$$\text{Soit } \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + E\psi(x) = 0$$

L'énergie de la particule est uniquement cinétique ($E > 0$), on peut poser $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ avec k un réel quelconque, et la solution générale de l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}.$$

La fonction $\psi(x)$ doit s'annuler en $x = 0$, $\psi(0) = A + B = 0$, d'où $\psi(x) = 2A \sin(kx)$.

Elle doit aussi s'annuler en $x = L$ d'où $kL = n\pi$ avec n un entier positif non nul (pour $n = 0$, la fonction $\psi(x)$ serait nulle partout). On obtient donc $k = \frac{n\pi}{L}$, E est quantifiée et dépend d'un nombre quantique n (entier positif) : $E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$.

En normant les fonctions $\psi(x)$, qui dépendent de n , on obtient : $\psi(x)_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$

$$\langle \psi(x)_n | \psi(x)_n \rangle = 1$$

$$= A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = A^2 \frac{L}{2}$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

3. Le système π du β -carotène contient 11 liaisons doubles conjuguées et 22 électrons.

Dans l'état fondamental de la molécule, 11 fonctions $\psi(x)_n$ sont occupées, chacune par 2 électrons.

4. L est à peu près égal **11** fois la longueur d'une liaison **C=C** double ($\approx 1,33 \text{ \AA}$) plus 10 fois celle d'une liaison **C-C** simple ($\approx 1,54 \text{ \AA}$), soit **30,03 \AA**.

5. La transition électronique de plus **basse énergie** correspond au passage d'un électron du niveau occupé le plus haut ($n = 11$) au niveau vide le plus bas ($n = 12$). La longueur d'onde λ du photon absorbé au cours de cette transition est :

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{c}{h} \frac{8mL^2}{(12^2 - 11^2)} = 1294 \text{ nm}$$

Cette transition se produit dans **l'infrarouge**.

6. L'expérience montre que la transition se produit dans le visible $\lambda = 500 \text{ nm}$ (d'où la couleur des carottes qui sont riches en beta-carotène).

Le modèle choisi est trop simple car il ne prend pas en compte les interactions d'un électron avec les noyaux et les autres électrons de la molécule.

En particulier, le long de la chaîne carbonée, l'énergie potentielle $V(x)$ n'est sûrement pas constante.

Exercice 2.1

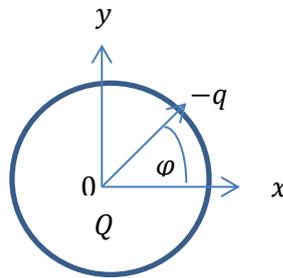
Une particule de masse m est assujettie à se déplacer sur une droite de longueur L fixée en ses deux extrémités $x = 0$ et $x = L$. Montrer, en utilisant le caractère ondulatoire du mouvement de la particule, que son énergie est quantifiée. Quelles sont les fonctions d'onde et les énergies ?

Exercice 2.2 (Particule en rotation dans un plan)

Une particule de masse m , portant une charge $-q$, se déplace sur un cercle de rayon R , dans un potentiel créé par une charge Q placée au centre du cercle. La position de la particule est repérée par l'angle φ , dans un référentiel xOy (**figure ci-dessous**).

1. Écrire l'expression des coordonnées cartésiennes x , y en fonction des coordonnées polaires ($R = \text{constante}$) et φ . Réciproquement, écrire R et φ en fonction de x et y .

2. Calculer, en fonction de R et φ , les dérivées partielles : $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ et $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$
3. Calculer le laplacien Δ en coordonnées polaires R, φ .
4. Ecrire l'équation de Schrödinger, en coordonnées polaires, des états stationnaires de la particule en rotation.
5. Ecrire l'expression vectorielle du moment cinétique classique \mathbf{L} de la particule de la particule, ainsi que l'expression de ses composantes en coordonnées cartésiennes.
6. En utilisant les règles de correspondance entre grandeurs classiques et opérateurs, valables uniquement en coordonnées cartésiennes, écrire l'expression de l'opérateur composante L_z du moment cinétique en mécanique quantique, en coordonnées cartésiennes, puis en coordonnées polaires.



Chapitre 3

Les atomes à un électron (ou hydrogénéoïdes).

[Hamiltonien, équations de Schrödinger dépendante et indépendante du temps.
Résolution de l'équation de Schrödinger. Analyse et interprétation des solutions.
Introduction du spin : spinorbitale]

3.1 Mécanique quantique des atomes hydrogénéoïdes

L'atome hydrogénéoïdes¹, constitué d'un noyau de charge $+Ze$ et d'un électron (charge $-e$; masse m_e), présente des états stationnaires d'énergie :

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.1)$$

n est un nombre entier appelé *nombre quantique principal*.

3.1.1 Systèmes à deux particules

Nous nous intéresserons ici à la mécanique d'un système comportant deux particules :

- Le noyau, de masse M et de charge $+Ze$
- L'électron, de masse m_e et de charge $-e$

Compte tenu des objectifs fixés, nous ignorerons le mouvement du centre de masse du système que nous choisirons comme origine supposée fixe.

Dans ces conditions, le problème mécanique peut se ramener, comme en mécanique classique, à celui d'une seule particule, de masse :

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} \quad (3.2)$$

μ : est appelé la masse réduite du système électron-proton

Cependant, dans le cas de l'atome d'hydrogène, où $M_H \approx 1836m_e$, on peut considérer que $\mu = m_e$.

¹On appelle hydrogénéoïde un noyau autour duquel ne gravite qu'un seul électron (${}_2\text{He}^+$, ${}_3\text{Li}^{++}$, ...).

3.1.2 Les coordonnées sphériques (ou polaires)

La plupart des développements mathématiques et particulièrement, l'équation de Schrödinger, sont inextricables en coordonnées cartésiennes alors que souvent les variables se séparent si l'on choisit les coordonnées sphériques. Nous adoptons donc un tel système défini selon la **figure 3.1**

Un point de l'espace est défini par un ensemble de trois coordonnées r , θ et φ :

r Représente la distance du point à l'origine $0 \leq r \leq \infty$

θ Représente l'angle du rayon vecteur avec l'axe Oz $0 \leq \theta \leq \pi$

φ Est l'angle du demi-plan limité par l'axe Oz et contenant le point avec l'axe Ox $0 \leq \varphi < 2\pi$

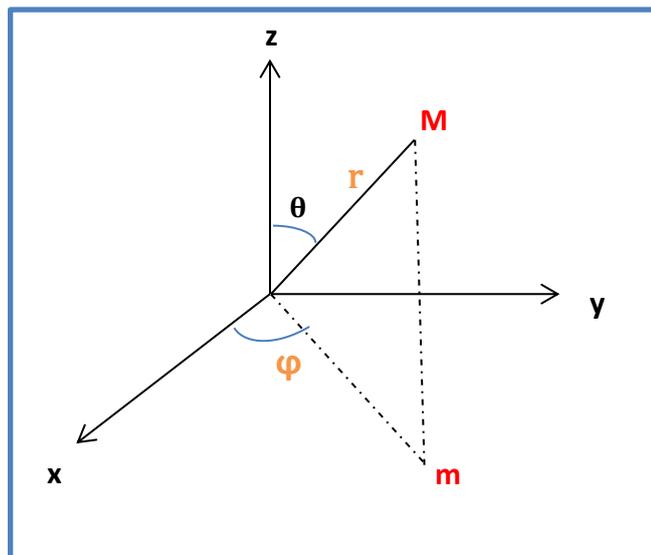


Figure. 3.1 Système de coordonnées sphériques

Dans ce système de coordonnées, on montre que l'opérateur **laplacien** s'écrit :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda \quad (3.3)$$

Avec :

$$\Lambda = \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right) \quad (3.4)$$

Et que pour l'élément de volume a pour expression :

$$d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \quad (3.5)$$

3.1.3 Hamiltonien

L'hamiltonien \hat{H} d'un **hydrogénoïde** est la somme de l'énergie cinétique \hat{T} et de l'énergie potentielle \hat{V} .

$$\hat{H} = \hat{T} + V \quad (3.6)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_N^2}{2M} + \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} + V(\vec{r}_e - \vec{R}_N) \quad (3.7)$$

\vec{r}_e et \vec{R}_N étant les vecteurs de position des deux particules **e** et **N**, respectivement. Le potentiel $V(\vec{r}_e - \vec{R}_N)$ dépend des deux vecteurs \vec{r}_e et \vec{R}_N spécifiquement à travers la distance. Dans le cas de l'atome hydrogénoïde, il est défini par :

$$V(\vec{r}_e - \vec{R}_N) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)|\vec{r}_e - \vec{R}_N|} \quad (3.8)$$

3.2 Equation de Schrödinger monoélectronique

On a un problème à 2 corps donc on peut placer dans le référentiel du centre de masse et étudier le moment d'une particule de masse $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$. Mais comme $M_H \approx 1836 m_e$ pour l'hydrogène, on peut considérer que $\mu = m_e$.

On a donc un électron situé à une distance **r** du noyau (considéré comme immobile et au centre de gravité de l'atome).

Le hamiltonien peut donc s'écrire pour un hydrogénoïde :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.9)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \quad (\text{u. a}) \quad (3.10)$$

En coordonnées sphériques $\Delta \equiv \nabla^2$ (laplacien) semble d'écriture plus compliquée qu'en coordonnées cartésiennes.

Cordonnées cartésiennes \Rightarrow $\Delta = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$ (3.11)

Cordonnées sphériques \Rightarrow $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{d^2}{d\varphi^2}$ (3.12)

En le réécrivant en coordonnées sphériques, on trouve l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d^2}{dr^2} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right) \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi \quad (3.13)$$

Le problème mathématique revient à rechercher des fonctions $\psi(r, \theta, \varphi)$ physiquement acceptables, c'est-à-dire normables, et vérifiant cette équation.

On pose alors :

$$\Lambda = \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right) \quad (3.14)$$

L'équation (3.13) devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) + \Lambda\psi \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi \quad (3.15)$$

Sous cette forme, on aperçoit de la variable r d'une part, des variable d'autre part On va alors faire une séparation de variables. Au final, on peut écrire :

$$\psi_{n,m,l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.16)$$

Les paramètres n, l et m apparaissent pendant la résolution du problème.

Les fonctions $R_{n,l}$ s'appellent *les fonctions radiales* et ne dépendent que de r et les fonctions Y_l^m sont *les harmoniques sphériques*. Ces fonctions vérifient les équations suivantes.

$$\Delta Y_l^m + l(l+1)Y_l^m = 0 \quad (3.17)$$

La fonction $R(r)$ devant obéir à l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] R = 0 \quad (3.18)$$

3.2.1 Forme des solutions

On trouve donc comme résultat :

$$\psi_{n,m,l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.19)$$

Avec

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.20)$$

Les paramètres qui apparaissent dans la résolution sont appelés nombres quantiques et sont tous des entiers :

- n est le nombre quantique principal et vérifie $n \geq 1$;
- l le nombre quantique secondaire (ou azimutale) et vérifie $0 \leq l \leq n - 1$;
- m le nombre quantique magnétique et vérifie $-l \leq m \leq l$.

On peut écrire les fonctions radiales et les harmoniques sphériques sous la forme :

$$R_{n,l}(r) = P_{n,l}(r) e^{-\frac{Zr}{na_0}} \quad (3.21)$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = Q_l^m(\cos\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (3.22)$$

- $P_{n,l}(r)$ est un polynôme de **Laguerre** de degré $n - 1$.
- $Q_l^m(\cos\theta)$ est un **polynôme de Legendre**.

La partie radiale est de symétrie sphérique et contrôle donc la distance moyenne de l'électron au noyau ; celle-ci augmente avec n .

Les harmoniques sphériques sont quant à elles anisotropes. On parle alors de fonctions Diffuses (par opposition aux fonctions contractées).

On rappelle ci-dessous les expressions mathématiques de certaines fonctions radiales (**Tableau 3.1**) et harmoniques sphériques (**Tableau 3.2**).

On appelle rayon de **Bohr** (noté a_0) le maximum de la densité de probabilité de présence pour une orbitale 1s :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5,291 \times 10^{-11} \text{ m} = 52,91 \text{ pm} \quad (3.23)$$

(Le rayon de la première orbite obtenue dans **le modèle de Bohr**).

À n constant on parle de couche, à n et l constant on parle de sous couche.

On note en général $\psi_{n,l,m}$ on l'appelle *orbitale atomique*.

Un orbital atomique est donc une fonction d'onde monoélectronique solution d'une équation de Schrödinger représentant l'état d'un électron.

- Lorsque $l = m = 0$, la fonction d'onde $\psi_{n,0,0}(r, \theta, \varphi)$ est une orbitale **s**.

Puisque Y_0^0 est une constante, l'orbitale **s** est représentée, pour r fixé, par une sphère centrée sur l'origine et possède donc des valeurs identiques quelle que soit la direction considérée.

- Lorsque $l = 1$, les fonctions $\psi_{n,1,0}$ et $\psi_{n,1,\mp 1}$ sont des orbitales **p** ; pour $m = \mp 1$, ces orbitales comportent une exponentielle imaginaire, selon (3.22). Afin d'obtenir des fonctions à valeurs réelles et normées, on effectue des combinaisons linéaires entre les orbitales $\psi_{n,1,1}$ et $\psi_{n,1,-1}$.

Tableau.3.1 Expressions mathématiques de certaines fonctions radiales de **l'atome hydrogénoïdes**.

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$R_{1,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$R_{2,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$R_{2,1}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$R_{3,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$R_{3,1}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2Zr}{a_0} \left(4 - \frac{2Zr}{3}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$R_{3,2}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

Tableau 3.2 Expression mathématiques de certaines harmoniques sphériques.

l	m	$Y_l^m(\theta, \varphi)$
0	0	$Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$Y_1^0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
	∓ 1	$Y_1^{\mp 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta e^{\mp i\varphi}$
2	0	$Y_2^0 = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
	∓ 1	

	∓ 2	$Y_2^{\mp 1} = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{\mp i\varphi}$ $Y_2^{\mp 2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2\theta e^{\mp 2i\varphi}$
--	---------	---

Tableau 3.3 Expression mathématiques de la fonction d'onde $\psi(r, \theta, \varphi)$.

Orbitale	n	l	m	$\psi(r, \theta, \varphi)$
1s	1	0	0	$\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{zr}{a_0}}$
2s	2	0	0	$\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{32}} \left[2 - \frac{zr}{a_0}\right] e^{-\frac{zr}{2a_0}}$
2p	2	1	0	$\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{32}} \frac{zr}{a_0} e^{-\frac{zr}{2a_0}} \cos\theta$

3.2.2 La forme des orbitales atomiques

- **Orbitale ns**

Ces fonction sont indépendantes de θ et φ . La valeur de la fonction, ou de son carré, est la même dans toutes les directions à une distance donnée r du noyau, c'est -à-dire, en tout point d'une sphère de rayon r centré sur le noyau. Ainsi les fonctions **ns** sont représentées par des sphères (de signe + pour rappeler qu'elles sont toujours positives.) (fig.).

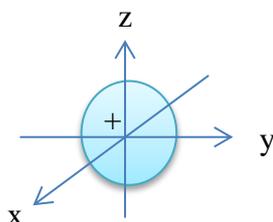


Figure 3.2 Forme des orbitales s.

▪ Orbitale np

Les orbitales atomiques p définies par $l = 1$ ont toutes la même forme. Elles sont caractérisées par un plan imaginaire qui passe par le noyau et qui divise l'espace où l'on trouve une probabilité de présence de l'électron de 90% en deux lobes symétriques, le tout ressemblant vaguement à une probabilité nulle de présence de l'électron est une **surface nodale (une surface** où la fonction d'onde s'annule et change de signe).

La courbe représentant la probabilité de présence (ψ^2) en fonction de la distance au noyau débute de zéro, atteint un maximum et diminue aux plus grandes distances.

Trois valeurs de m sont possibles pour $l = 1, m = -1, 0$ et $+1$.

Les trois orbitales correspondantes sont situées le long des axes de coordonnées cartésiennes, x , y et z , à 90° l'une de l'autre. Elles sont dénommées p_x, p_y et p_z .

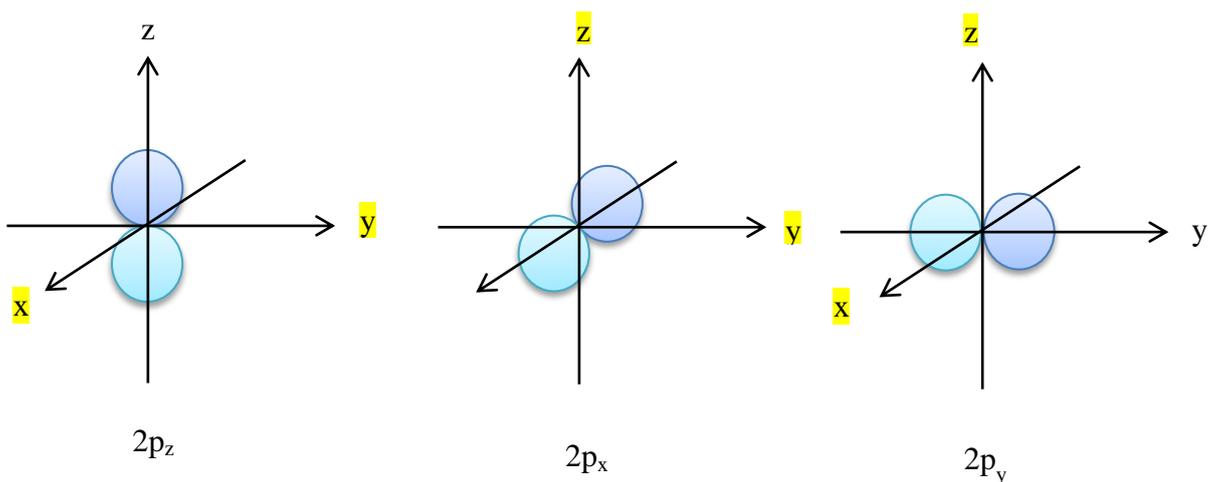


Figure 3.3 Description des orbitales p

▪ Orbitale nd

Les cinq orbitales d ($l = 2$) sont représentées dans la figure. Chacune d'elles possède deux surfaces nodales, qui divisent l'orbitale en plusieurs zones. Les axes des quatre lobes constituant les orbitales dxz, dyz et dxy sont orientés à 45° des axes correspondants. Les lobes de l'orbitale $x^2 - y^2$ se développent autour des axes x et y . L'orbitale dz^2 a une forme plus particulière : deux lobes situés de part et d'autre du plan xy séparés par une couronne. Contrairement aux quatre premières orbitales, les deux surfaces nodales de l'orbitale dz^2 ne sont pas des plans.

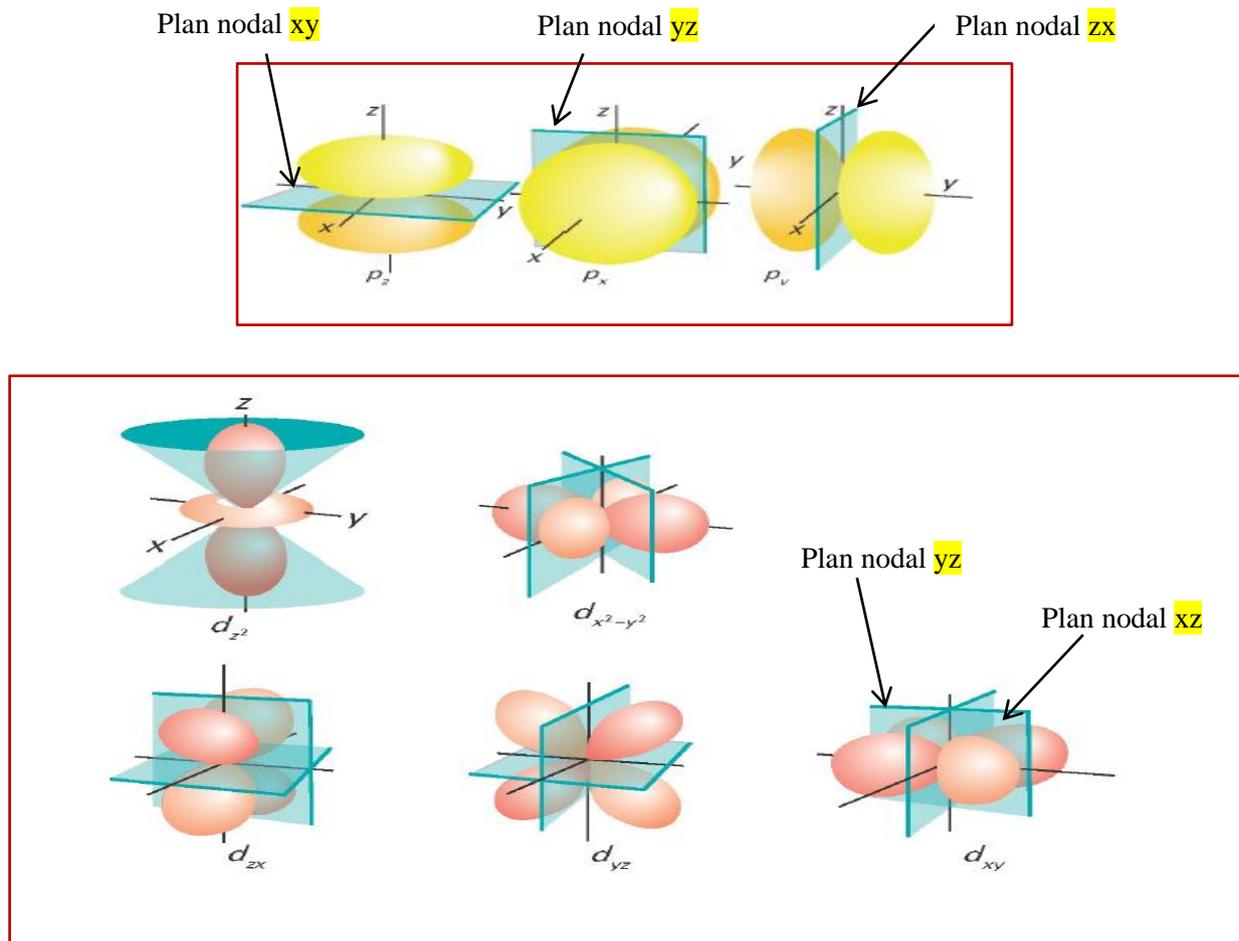


Figure 3.4 Les plans nodaux des orbitales p et d.

3.2.3 Densité de probabilité de présence

La fonction d'onde ψ n'a pas, elle-même, de réalité physique. Par contre la valeur en un point de son carré ψ^2 (ou du carré de son module $|\psi|^2$ si c'est une fonction complexe ψ^*) détermine la probabilité dp de trouver l'électron dans un volume dv autour de ce point :

$$dp = \psi^2 dv$$

Le rapport $\frac{dp}{dv} = \psi^* \psi$ est appelé **densité de probabilité de présence de l'électron** au point considéré. La fonction dont ψ^2 varie dans l'espace entourant le noyau n'est pas la même selon le type d'orbitale, mais deux propriétés de ψ^2 sont toujours vérifiées :

- Au-delà d'une distance, de l'ordre de grandeur de ce que nous avons appelé le rayon atomique, la probabilité de présence de l'électron décroît toujours. Elle devient très rapidement pratiquement nulle, mais elle n'est strictement nulle qu'à une distance infinie du noyau.
- Si le volume dans lequel on cherche l'électron est l'espace entier, on est certain de toujours l'y trouver, ou encore la probabilité vaut 1 (= certitude). L'intégrale de ψ^2

Pour l'espace entier satisfait donc à la relation (condition de normalisation) : $\int \psi^2 dv = 1$

Il est intéressant de déterminer la probabilité de présence de l'électron entre les sphères de rayon r et $r + dr$. Pour cela, exprimons la probabilité de présence $dP(r, \theta, \varphi)$ de l'électron dans un élément de volume dV ; on a :

$$dP(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}|^2 dV$$

(3.24)

Intégrons cette expression sur toutes les directions θ, φ ; on obtient :

$$dP_{nlm}(r) = r^2 R_{nl}^2(r) dr = \int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = r^2 R_{nl}^2(r) dr$$

(3.25)

C'est l'expression de la probabilité de présence de l'électron dans la coquille située entre les sphères r et $r + dr$.

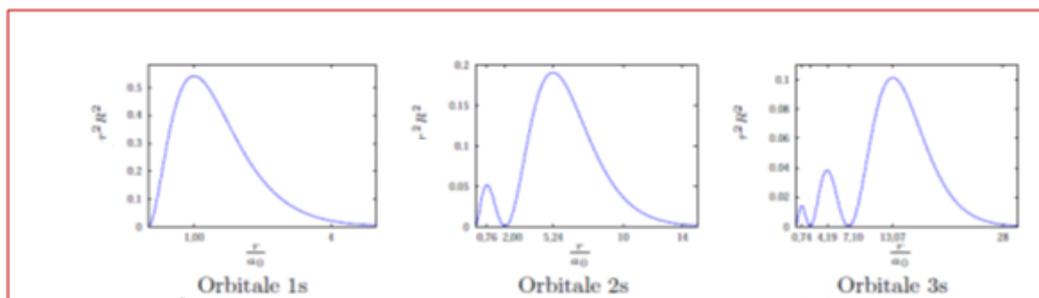
La densité de probabilité radiale est donnée par $D(r) = \frac{dP_{nlm}}{dr}$ et proportionnelle à $r^2 R_{nl}^2(r)$.

La densité de probabilité $r^2 R_{1,0}^2(r)$ est, selon $R_{1,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}}$, proportionnelle $r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$.

Cette fonction passe par un maximum pour $r = a_0$. C'est la valeur du rayon de Bohr. On retrouve ainsi, sous une forme plus élaborée, la première orbite sur laquelle devait se déplacer l'électron dans le modèle de Bohr.

Dans le cas particulier de l'orbitale 1s, $D(r) = \frac{dP_{100}}{dr} = 4\pi r^2 \psi^2$ cette fonction de r , nulle pour $r = 0$ et pour r tendant vers l'infini passe par un maximum (Figure 3.5).

Lorsque n augmente, les maxima les plus prononcés de la densité de probabilité radiale ont lieu pour des valeurs de r croissantes. L'électron s'éloigne, en moyenne, de plus en plus du proton lorsque les niveaux d'énergie augmentent.



Figures 3.5 Densités de probabilité de présence d'un électron ns pour l'hydrogène

3.3 Propriétés des solutions

3.3.1 Récapitulation

En résumé, les états stationnaires de l'atome hydrogénoïdes sont spécifiés par trois nombre quantiques $n \in \mathbb{N}^*$, $l = 0, 1, 2 \dots n - 1$ et $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, +l$. Ces états sont décrits par :

✚ **Fonction d'onde** \Rightarrow $\psi_{n,m,l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(n) Y_l^m(\theta, \varphi)$

✚ **Energies** \Rightarrow $E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R_y$ avec : $R_y = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = 13,6 \text{ eV}$

(R_y Constante de Rydberg)

3.3.2 Dégénérescence des niveaux d'énergie

Les règles régissant les nombres quantiques impliquent que :

- A l'état fondamental E_1 correspond une fonction $1s$;
- Au premier état excité E_2 une fonction $2s$ et trois fonctions $2p$ ($2p_0$, $2p_1$ et $2p_{-1}$);
- Au deuxième état excité une fonction $3s$, trois fonctions $3p$ et cinq fonctions $3d$: ($3d_0$, $3d_1$, $3d_{-1}$, $3d_2$ et $3d_{-2}$). Soit, une fonction d'énergie E_1 , quatre fonctions de même énergie E_2 et neuf relativement à E_3 .

A chaque niveau E_n correspond $g_n = \sum(2l + 1) = n^2$, états différents, distingués par la valeur de l et de m .

L'énergie des hydrogénoïdes ne dépend donc que du nombre quantique principal n (Figure.3.6). Les trois OA $2p$ et l'OA $2s$ sont dégénérées, de même que les $3s$, $3p$ et $3d$ (pour n donné, on a n^2 fonctions dégénérées). Si $n = \infty$, alors l'électron est à une distance infinie du noyau ; on est dans un état ionisé.

3.3.3 Diagramme d'énergie

Représentons le diagramme des niveaux d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène (on se limite aux 6 premiers niveaux).

Calculons les premiers niveaux d'énergie en utilisant la relation :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (en eV)}$$

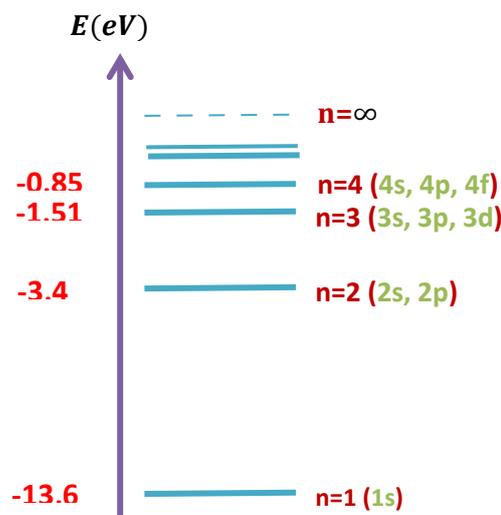


Figure. 3.6 Niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène.

3.3.4 Orbitales atomiques

Les fonctions $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ sont appelées orbitales de l'atome. On adopte la convention de nomenclature suivante de ces orbitales (notation spectroscopique) : chaque orbitale est caractérisée par la valeur du nombre quantique n accompagnée par une lettre minuscule reliée à la valeur du nombre quantique azimutal l . La valeur du nombre quantique m est finalement spécifiée en indice. On a ainsi :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) \equiv \text{Orbitale } n(\text{lettre})_m$$

L'association d'une lettre à l'orbitale selon la valeur de l est définie au **tableau 3.4** :

Tableau 3.4 : Convention de nomenclature des orbitales atomiques

Valeur de l	Nom de l'orbitale
0	S
1	P
2	D
3	F
4	G
> 4	Ordre alphabétique

3.3.5 Spin

Les électrons sont représentés par l'orbitale qui les décrit et donc par trois nombres quantiques. Il faut ajouter un quatrième nombre quantique (qui n'a pas d'équivalence classique). Pour une particule de spin S on a $-S \leq m_s \leq S$. Le spin de l'électron vaut $S = \frac{1}{2}$, et donc $m_s = \pm 1/2$. On appelle électron α un électron ayant $m_s = +1/2$ (représenté par une flèche vers le haut \uparrow), et électron β un électron ayant $m_s = -1/2$ (représenté par une flèche vers le bas \downarrow).

Si on veut décrire complètement de façon mathématique un électron, on utilise une spin-orbitale : c'est une fonction mathématique du type $\varphi_{\alpha i} \sigma_i$ où $\varphi_{\alpha i}$ est l'orbitale et σ_i la fonction de spin (α ou β) ($1s_{\alpha}$ par exemple ou $2p_x \beta$).

3.3.6 Unités atomiques

Regarder des problèmes au niveau microscopique implique l'utilisation de grandeurs loin de l'unité (grandes puissances de 10). De plus, beaucoup de ces grandeurs interviennent, et on aimerait bien simplifier les écritures. Un système d'unités propre à l'électron a donc été mis au point, appelé système d'unités atomiques. Dans ce système :

- ✓ l'unité de longueur vaut $a_0 = 52,9 \cdot 10^{-12} \text{m}$, rayon de Bohr ;
- ✓ l'unité de masse vaut $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{kg}$, la masse de l'électron ;
- ✓ l'unité de charge vaut $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{C}$, la charge de l'électron ;
- ✓ l'unité moment angulaire vaut $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{rad}^{-1}$;
- ✓ l'unité d'énergie s'appelle Hartree et vaut $1H = 2R_y = 27,2 \text{ eV} = 4,36 \cdot 10^{-18} \text{J}$.

Toutes ces grandeurs valent donc 1 dans ce système d'unités. Ces relations impliquent que dans ce système d'unités on a aussi : $4\pi\epsilon_0 = 1$.

Exercice 3.1 Atome hydrogénoïdes

1. Ecrire l'hamiltonien pour l'atome hydrogénoïde.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce système conduit aux états propres:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi), \quad \text{d'énergie :}$$

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} (SI) = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} (ua)$$

n, l, m étant des nombres entiers (nombres quantiques).

2. Vérifier que la fonction $\psi_{100}(r, \theta, \varphi)$ (ψ_{1s}) est une fonction propre de l'hamiltonien.

On donne l'expression du laplacien en coordonnées sphériques:

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

3. Pour le niveau $n = 2$, définir des orbitales p réelles ($l = 1$) et les normer.

On donne les fonctions radiales et angulaires:

$$R_{21} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad Y_{\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}\pi} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad Y_1^0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$$

4. On définit la probabilité de présence radiale $P(r)dr$ comme la probabilité de trouver l'électron à une distance du noyau comprise entre r et $r + dr$. $P(r)$ est la densité de probabilité radiale de l'électron). Trouver l'expression générale de $P(r)$ pour les états de l'atome hydrogénoïde.

5. Tracer la densité de probabilité $P(r)$ en fonction de r pour les états $1s, 2s, 2P_z$.

6. calculer le rayon moyen et le rayon le plus probable pour les états $1s, 2s, 2P_z$.

Exercice 3.2 (Orbitale de l'atome d'hydrogène)

L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène a pour expression :

$$\psi_{1s} = N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

r est la distance de l'électron au noyau et a_0 le rayon de l'orbite de Bohr : $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$.

1. En quel point la densité de présence de l'électron 1s est-elle maximum ?
2. Quel est le rayon R de la sphère sur laquelle la densité de présence électronique est maximum ?
3. quel est le rayon moyen de l'orbitale 1s ? Comparer ce résultat aux deux résultats précédents.

Chapitre 4 : Les méthodes d'approximation en mécanique quantique.

[Méthode des perturbations, Méthode des variations]

4.1 Méthodes de résolutions

On ne peut pas de manière générale résoudre analytiquement les équations des systèmes intéressants polyélectroniques. Les approximations faites s'appliquent alors soit à \hat{H} (et on cherche alors les fonctions d'onde exactes) soit à Ψ (on cherche alors des fonctions d'ondes approchées qui répondent le mieux possible à l'hamiltonien).

Une résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que dans les cas les plus simples (particule libre, atome d'hydrogène, etc...).

- la plupart des problèmes de la chimie quantique sont résolus à l'aide de méthodes approchées.
- les plus importantes méthodes sont les méthodes de variations et de perturbations.

4.1.1 Méthode des variations :

Elle est fondée sur le théorème suivant :

Théorème : Soit $|\psi\rangle$ une solution approchée d'un hamiltonien H et E_0 la plus petite des valeurs propres de H , c'est-à-dire l'énergie du niveau fondamentale.

La valeur moyenne $\langle E \rangle_\psi$ de l'énergie dans tout état Ψ est toujours supérieure à l'énergie de l'état fondamental du système.

$$\langle E \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \int \Psi^* H \Psi d\tau \geq E_0 \quad (4.1)$$

$\langle E \rangle_\psi$ ne peut évaluer E_0 que si $\propto \psi_0$, c.-à-d. qu'elle représente exactement l'état fondamental du système.

Pour démontrer cette inégalité, développons Ψ sur la base des états propres orthonormés de H :

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |\varphi\rangle \quad (4.2)$$

Ce développement nous donne :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_k |c_k|^2 \quad (4.3)$$

Effectuons le produit hermitien $\langle \psi | H | \psi \rangle$ en remplaçant $|\psi\rangle$ par son développement (4.1) et tenant compte de :

$$H|\varphi_k\rangle = E_k|\varphi_k\rangle \quad (4.4)$$

Puisque E_0 est le niveau de plus basse énergie, on a $E_k \geq E_0$; il vient alors :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_k |c_k|^2 E_k \geq E_0 \sum_k |c_k|^2 \quad (4.5)$$

Remplaçons dans cette dernière inégalité $\sum_k |c_k|^2$ par $\langle \psi | \psi \rangle$; on obtient la relation (4.1) ce qui démontre le théorème.

4.1.2 Perturbations indépendantes du temps

La méthode dite des perturbations pourra être utilisée lorsque dans l'équation de Schrödinger figurent des quantités suffisamment petites pour pouvoir être négligées lors d'un premier calcul, permettant ainsi d'obtenir une certaine solution, notée $|\psi_n^0\rangle$. Supposons donc qu'un système physique soit décrit par l'hamiltonien :

$$H = H_0 + V \quad (4.6)$$

Où H_0 représente une grandeur physique ayant une valeur élevée par rapport à celle décrite par l'opérateur V .

H_0 est appelé l'**hamiltonien non perturbé** et V est la **perturbation**.

Supposons connus les vecteurs propres $|\psi_n^0\rangle$ et les valeurs propres E_n^0 du spectre supposé discret, de l'hamiltonien non perturbé H_0 . On connaît donc les solutions exactes, ou approchées, de l'équation de Schrödinger :

$$H^0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle \quad (4.7)$$

Le problème à résoudre par la méthode des perturbations consiste à trouver de manière approchée les solutions de l'équation aux valeurs propres :

$$H|\psi_n\rangle = (H^0 + V)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (4.8)$$

Donc de déterminer les valeurs propres E_n et les vecteurs propres $|\psi_n\rangle$ de l'hamiltonien perturbé H .

On suppose que le problème connu **n'est pas dégénéré**.

Nous supposons que toutes les valeurs propres E_n^0 sont **non dégénérées** et que les vecteurs propres $|\psi_n^0\rangle$ sont normés. La perturbation étant supposée faible, nous l'écrivons sous la forme $V = \lambda W$ avec $\lambda \ll 1$. (λ est un paramètre de couplage qui nous permettra d'ordonner les calculs que l'on suppose petit devant 1).

Soit $W = H - H^0$ la perturbation. On écrit ensuite $H = H^0 + \lambda W$

Nous allons chercher à présent les valeurs et les vecteurs propres de H sous forme de

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (4.9)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots \quad (4.10)$$

On injecte cette écriture dans l'équation de Schrödinger

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots \quad (4.11)$$

, il vient :

$$(H^0 + \lambda W)(|\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(|\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots) \quad (4.12)$$

Regroupons les termes selon les puissances successives de λ , d'où :

$$\begin{aligned} H^0 |\psi_n^0\rangle + \lambda(H^0 |\psi_n^1\rangle + W |\psi_n^0\rangle) + \lambda^2(H^0 |\psi_n^2\rangle + W |\psi_n^1\rangle) + \dots \\ = E_n^0 |\psi_n^0\rangle + \lambda(E_n^0 |\psi_n^1\rangle + E_n^1 |\psi_n^0\rangle) + \lambda^2(E_n^0 |\psi_n^2\rangle + E_n^1 |\psi_n^1\rangle \\ + E_n^2 |\psi_n^0\rangle) + \dots \end{aligned} \quad (4.13)$$

Pour que l'égalité soit vérifiée quel que soit λ , on identifie les termes de même puissance en λ .

Les termes d'ordre zéro : $H^0 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^0\rangle$ ont déjà été vérifiés par l'hypothèse.

4.1.3 Energie

Les termes de correction du **premier ordre** sont ceux en λ , soit :

$$H^0|\psi_n^1\rangle + W|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^1\rangle + E_n^1|\psi_n^0\rangle \quad (4.14)$$

$$(H^0 - E_n^0)|\psi_n^1\rangle + (W - E_n^1)|\psi_n^0\rangle = 0 \quad (4.15)$$

Le produit hermitien de (4.14) par le vecteur $|\psi_n^0\rangle$ s'écrit :

$$\langle\psi_n^0|H^0 - E_n^0|\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|W - E_n^1|\psi_n^0\rangle = 0 \quad (4.16)$$

Puisque $H^0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle$, et compte tenu de l'hermécité de H^0 qui nous donne $\langle\psi_n^0|H^0|\psi_n^1\rangle = E_n^0\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle$, le premier terme de (4.16) est nul. Les vecteurs $|\psi_n^0\rangle$ étant normés, le second terme de (2) nous donne :

$$E_n^1 = \langle\psi_n^0|W|\psi_n^0\rangle \quad (4.17)$$

Pour une valeur propre E_n^0 non dégénéré, la valeur propre E_n de H s'écrit donc au premier ordre, en revenant aux notions initiales :

4.1.4 Vecteurs propres

Cherchons le vecteur $|\psi_n^1\rangle$ sous la forme d'un développement sur les vecteurs d'ordre zéro $|\psi_n^0\rangle$:

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_k c_{kn} |\psi_n^0\rangle \quad (4.18)$$

Les coefficients c_{kn} du développement (3) sont donnés par : $c_{kn} = \langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle$.

Pour les calculer, partons de l'équation (1) qui nous donne, pour $k \neq n$:

Exercice 4.1 (Méthode variationnelle)

Démontré le théorème des variations qui affirme que, pour un système quelconque, l'énergie $E\langle\psi|H|\psi\rangle$ obtenue pour une fonction d'onde quelconque normée est supérieure ou égale à la plus petite valeur propre E_1 de l'opérateur hamiltonien \hat{H} .

Exercice 4.2 (Méthode variationnelle + méthode LCAO)

On cherche à construire une fonction d'onde approchée de l'état fondamental d'un système à un électron comme une combinaison linéaire de deux orbitales atomiques φ_a et φ_b

$$\psi = c_a\varphi_a + c_b\varphi_b$$

L'énergie électronique associée est : $E = \langle\psi|H|\psi\rangle$ avec H l'opérateur hamiltonien électronique.

1-Trouver les solution E_1 et E_2 , en fonction de $H_{aa} = \langle\varphi_a|H|\varphi_a\rangle$, $H_{bb} = \langle\varphi_b|H|\varphi_b\rangle$, $H_{ab} = \langle\varphi_a|H|\varphi_b\rangle$ et $S_{ab} = \langle\varphi_a|\varphi_b\rangle$, satisfaisant à la fonction que l'énergie de l'état fondamental soit minimale. On suppose que $H_{aa} < H_{bb} < 0$, $H_{ab} < 0$ et $S_{ab} > 0$.

2- Montrer que pour S_{ab} petit, on obtient :

$$E_1 \approx \frac{1}{2} \left(H_{aa} + H_{bb} - \sqrt{(H_{bb} - H_{aa})^2 + 4H_{ab}^2} \right)$$

$$E_2 \approx \frac{1}{2} \left(H_{aa} + H_{bb} + \sqrt{(H_{bb} - H_{aa})^2 + 4H_{ab}^2} \right)$$

3-Montrer que pour $H_{aa} \ll H_{bb}$ et S_{ab} négligeable, on obtient :

$$E_1 \approx H_{aa} + \frac{H_{ab}^2}{H_{aa} - H_{bb}} \quad \text{et} \quad E_2 \approx H_{bb} - \frac{H_{ab}^2}{H_{aa} - H_{bb}}$$

4- Montrer que si $H_{aa} = 0$ on a : $E_1 \approx H_{aa}$ et $E_2 \approx H_{bb}$.

Exercice 4.3 Perturbation du premier ordre

Démontré que dans la formule $|\psi_n^0\rangle = \sum_{i=1}^s C_i^0 |\psi_i^0\rangle$, que les coefficients C_{nn} peut être choisi égal à zéro.

Chapitre 5 : Les atomes à plusieurs électrons.

[Hamiltonien et équation de Schrödinger. Approximation orbitélaire. Principe de Pauli.
Modèle de Slater. Structure électronique des atomes]

L'existence de l'interaction coulombienne entre les électrons rend considérablement plus difficile la résolution de l'équation de Schrödinger des systèmes à plusieurs électrons.

5.1 L'équation de Schrödinger d'un atome à plusieurs électrons

5.1.1 Hamiltonien

L'opérateur hamiltonien d'un système atomique ou moléculaire à n électrons s'écrit dans l'hypothèse où la masse du noyau est supposée infiniment grande devant celle de l'électron, et en négligeant les effets liés au spin :

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\hat{T}_{\text{elec}}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}_{\hat{V}_{ze}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} \quad (5.1)$$

- \hat{T}_{elec} représente **l'énergie cinétique des électrons**,
- \hat{V}_{ze} représente l'énergie potentielle électrostatique **noyau-électron**
- \hat{V}_{ee} représente l'énergie potentielle électrostatique **électron-électron**.

∇_i : désignant le **laplacien** par rapport aux coordonnées de l'électron i

Z : Numéro atomique du noyau

r_{ij} : désignant la distance inter électronique entre les électrons i et j

r_i : désigne la distance de l'électron i au noyau.

En utilisant les unités atomiques :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.2)$$

L'existence de l'interaction entre les électrons ($\hat{V}_{ee} = \frac{1}{r_{ij}}$) rend la résolution de l'équation de Schrödinger considérablement plus difficile. Le terme d'interaction **inter-électronique**

impose en effet le non-séparabilité des variables. Dès 2 électrons, les solutions ne peuvent être qu'approximées.

5.1.2 L'atome d'hélium et l'approximation orbitale

5.1.2.1 L'hypothèse des électrons indépendants

L'équation de Schrödinger peut être explicitée dans le cas de l'hélium ($Z=2$). En négligeant le spin électronique, la fonction d'onde $\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ est une fonction des variables d'espace définissant la position de deux points représentant les électrons **1** et **2**. On peut donc écrire, en utilisant les unités atomiques :

$$H\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = E\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (5.3)$$

$$-\frac{1}{2}\Delta_1\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{2}{r_1}\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{1}{2}\Delta_2\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{2}{r_2}\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \frac{1}{r_{12}}\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = E\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (5.4)$$

Nous pouvons négliger le dernier terme du membre de gauche de l'équation celle-ci s'écrit à lors :

$$-\frac{1}{2}\Delta_1\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{2}{r_1}\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{1}{2}\Delta_2\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \frac{2}{r_2}\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = E\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (5.5)$$

Il apparaît une séparation des variables **1** et **2** et nous constatons que les solutions de l'équation (5.5) peuvent se mettre sous la forme :

$$\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \varphi_1(\mathbf{1}) \cdot \varphi_2(\mathbf{2}) \quad (5.6)$$

Où φ_1 et φ_2 vérifient séparément l'équation ($i=1$ ou 2) :

$$-\frac{1}{2}\Delta_i\varphi_i - \frac{2}{r_i}\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (5.7)$$

Qui est l'équation de Schrödinger de He^+ , l'énergie E valant alors :

$$E = E_1 + E_2 \quad (5.8)$$

Physiquement, l'hypothèse faite revient à supposer les électrons sans interaction entre eux. Le caractère inacceptable de cette hypothèse est facile à vérifier en comparant les résultats obtenus avec ceux de l'expérience.

L'état de plus basse énergie correspondrait au cas où φ_1 et φ_2 sont deux fonctions de type $1s$. Dans ce cas,

$$E_1 = E_2 = -2 \text{ u. a.} \quad (E_{1s} = -\frac{Z^2}{2n^2}) \quad (5.9)$$

L'énergie électronique totale de l'atome serait donc :

$$E = 2 \left(-\frac{4}{2} \right) = -4 \text{ u. a.} \text{ Soit } -108 \text{ eV}$$

Au lieu de **-2,905 u.a. (-79,98 e.V)**. On obtient pour le premier potentiel d'ionisation

$$P_I = E(\text{He}^+) - E(\text{He}) = 2 \text{ u. a.} \text{ au lieu de } 0,904 \text{ u.a.} \text{ (24,6 e.V).}$$

Il est cependant possible de considérer la fonction $\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ définie par la relation (5.6)

$$\psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \varphi_1(\mathbf{1}) \cdot \varphi_2(\mathbf{2})$$

D'un autre point de vue : solution exacte de l'équation (5.5), on peut l'utiliser pour calculer une valeur approchée de l'énergie en utilisant l'opérateur hamiltonien complet de l'atome d'hélium, tel qu'il intervient dans l'équation (5.4).

On calcule alors :

$$\langle E \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle = E_1 + E_2 + \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle \quad (5.10)$$

Avec :

$$\left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle = \int_1 \int_2 \varphi_1^*(1) \varphi_2^*(2) d\tau_1 d\tau_2 \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(1) \varphi_2(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle V \rangle \quad (5.11)$$

$$d\tau_1 = r_1^2 \sin\theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1$$

Où l'intégration porte sur les 6 variables d'espace.

Les intégrales de ce type sont d'un usage courant en chimie quantique. Leur calcul, quoique long, ne présente aucune difficulté particulière lorsque les fonctions φ_1 et φ_2 sont exprimées en harmoniques sphériques comme c'est le cas ici.

Nous nous intéressons au cas où φ_1 et φ_2 sont du type **1s** correspondant à $Z \neq 1$, c'est-à-dire, en unités atomiques :

$$\varphi_1 = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_i}$$

On obtient alors :

$$\langle V \rangle = \frac{5}{8}$$

L'énergie totale de l'atome de vient donc, avec **Z=2** :

$$\langle E \rangle = -4 + \frac{5}{4} = -\frac{11}{4} \text{ u. a.} = -2,75 \text{ u. a.} (-74,8 \text{ e.V})$$

Et, l'énergie de l'ion He^+ restant égale à **-2 u.a.** le premier potentiel d'ionisation prend la valeur :

$$P_1 = (-2 + 2,75) \text{ u.a.} = 2 \text{ u. a.} = (20,4 \text{ e.V})$$

C'est deux valeurs sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales.

5.1.2.2 Théorème des variations

Si ψ est une fonction quelconque normée et si E_0 est la plus petite valeur propre d'un opérateur \hat{H} , alors $\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0$, l'égalité correspondant au cas où ψ est une fonction propre de \hat{H} .

5.2 L'atome à plusieurs électrons dans l'approximation orbitale

Dans le cas de l'**hélium**, nous avons choisi d'écrire la fonction d'onde approchée comme produit de deux orbitales de type **1s** et ce choix s'est révélé raisonnable puisque en fin de compte il permet de représenter de façon satisfaisante les propriétés de cet atome.

Nous pourrions recommencer le traitement en utilisant deux orbitales différentes : une 1s et une 2s par exemple. Le traitement serait un peu plus compliqué.

5.2.1 Le principe de Pauli

Les orbitales ψ sont des fonctions d'espace. Pour décrire complètement un électron, nous avons vu qu'il était nécessaire de tenir compte de son **spin**, et qu'en négligeant le couplage **spin-orbite**, le mouvement orbital et le mouvement de spin étaient indépendants, de sorte que si le mouvement de spin est décrit par une fonction d'onde ϕ , la fonction d'onde complète est le produit $\psi \phi$. On lui donne souvent le nom de **spinorbitale**.

Dans les atomes, une spinorbitale est, comme pour l'atome d'hydrogène, entièrement définie par un ensemble de 4 nombres quantiques n, l, m, m_s , le nombre quantique de spin m_s ne prenant que deux valeurs : $m_s(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$.

Dans un système à plusieurs électrons, deux électrons ne peuvent être décrits par une même spinorbitale.

Une orbitale est définie par n, l et m ; une orbitale peut donc être occupée par 2 électrons, à savoir un électron α et un β . Et donc bien sûr, deux électrons de même spin ne peuvent pas être dans la même orbitale.

Une sous-couche **s** ($l = 0$) ne contient qu'une orbitale ($m = 0$) et ne peut donc contenir que deux électrons. Une sous-couche **p** ($l = 1$) contient 3 orbitales ($m = -1/0/1$) et peut donc contenir 6 électrons. Une sous-couche **d** ($l = 2$) peut en contenir 10 et une sous-couche **f** ($l = 3$) 14.

5.2.2 Configuration électronique des atomes

On cherche à trouver la configuration électronique fondamentale de l'atome, la répartition des électrons d'un atome dans les sous-couches. On commence par chercher la répartition dans les sous-couches car les orbitales d'une sous-couche sont dégénérées ($2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ par exemple). Certaines règles empiriques nous permettront ensuite de placer les électrons dans les orbitales.

5.3.3 Règle de Klechkowski

Cette règle empirique nous donne l'ordre de remplissage des sous-couches pour l'état fondamental : les sous-couches se remplissent par valeurs de $(n + l)$ croissantes ; à $(n + l)$ constant, on remplit en premier la sous-couche de plus petit n . On trouve donc

L'ordre :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \dots$$

On se sert en général d'un tableau comme celui représenté **Figure 5.1** pour se rappeler cet ordre. On remplit les sous-couches en suivant les diagonales allant de en haut à droite vers en bas à gauche.

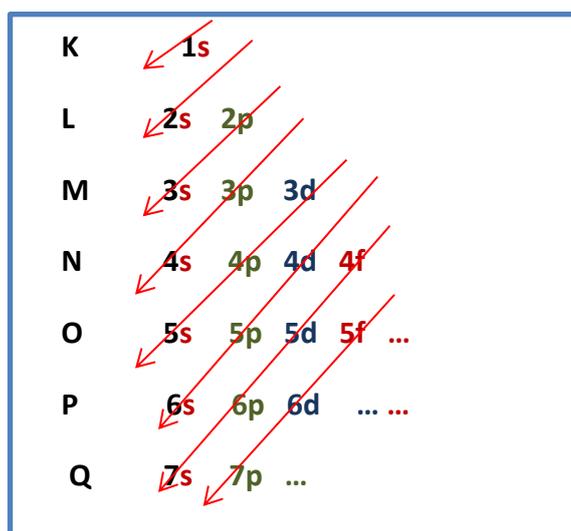


Figure 5.1 Le remplissage des orbitales des atomes polyélectroniques (La règle de Klechkowski).

➤ **La règle de $(n + l)$**

Parmi les sous-couches encore vides, la première à se remplir est celle pour laquelle la somme des deux nombres quantiques n et l est la plus petite. Si, pour deux sous-couches encore vides, cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de n se remplit la première.

Exemple. 1 Après le remplissage de la couche l , les sous-couches des couches M et N se remplissent dans l'ordre suivant : **3s** ($3+0=3$), puis **3p** ($3+1=4$), puis **4s** ($4+0=4$), puis **3d** ($3+2=5$), etc.

➤ **Exceptions à la règle de Klechkowski.** Il existe cependant un certain nombre d'exceptions. Il s'agit d'éléments dont le niveau d incomplètement rempli.

Exemples. 2

- le platine : ${}_{78}\text{Pt} : [\text{Xe}] : 4f^{14}, 5d^9, 6s^1$
- le chrome : ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^5, 4s^1$ et non pas : $3d^4, 4s^2$
- le cuivre : ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^{10}, 4s^1$ et non pas : $3d^9, 4s^2$

5.3 Modèle de Slater

Pour simplifier les calculs, **Slater** (physicien américain, 1900-1976) a proposé un modèle dans lequel la partie radiale des OA ne dépend plus de l et s'écrit :

$$R_n(r) = N r^{n-1} e^{-\frac{Z^*}{n}}$$

De sorte que les orbitales s'écrivent : $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$

Z^* est la charge effective. Ce modèle prend en compte l'effet des autres électrons en considérant que ces électrons forment un nuage autour du noyau et diminuent donc un peu la charge ressentie par l'électron considéré (électrons bleu sur **la Figure 5.2**) : on appelle cet effet **l'écrantage**. C'est particulièrement vrai pour les électrons de valence qui sont séparés du noyau par les électrons de cœur ou de manière générale pour les électrons n qui sont plus éloignés du noyau que les électrons $n - 1$.

Slater propose de considérer que chaque électron se trouve sous l'attraction d'un noyau de charge effective (efficace) :

$$Z^* = Z - \sigma$$

σ étant la **constante d'écran** et représente **l'écrantage** du noyau dû aux autres électrons.

σ s'écrit :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i$$

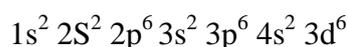
Où chaque σ_i représente l'écrantage dû à l'électron i .

Les σ_i peuvent se calculer à l'aide de règles empiriques qui sont résumées dans le **tableau 5.2**

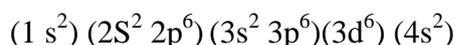
Exemple

${}_{26}\text{Fe}$:

1. procéder au remplissage des différentes sous- couches de l'élément en appliquant la règle de Klechkowski.



2. Ecrire cette configuration sans tenir compte la règle de Klechkowski, mais sans modifier la répartition électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
3. Individualise, par des parenthèses, les groupes d'électrons, selon :



4. L'écran d'un électron du groupe j sur un électron du groupe i , $\sigma_{j \rightarrow i}$, est calculé comme suit :

- Si le groupe j est supérieur au groupe i : $\sigma_{j \rightarrow i} = 0$;
- S'il s'agit d'électrons du même groupe : $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,35 - (0,30 \text{ pour le groupe } 1s)$;
- Si le groupe j de nombre quantique n' est inférieur au groupe i et si :
 - Le groupe i est un groupe (ns, np) : $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,85$ si $n' = n - 1$;
 $\sigma_{j \rightarrow i} = 1$ si $n' < n - 1$
 - Le groupe i est groupe (nd) ou (nf) : $\sigma_{j \rightarrow i} = 1$, dans tous les cas.

Exemple pour ${}_{26}\text{Fe}$

- Les énergies monoélectronique s'expriment selon :

$$E_i = -\frac{1}{2} \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n_i^{*2}}$$

- L'énergie totale est égale à la somme des énergies :

$$E = \sum_i E_i$$

- $\sigma_{j \rightarrow 1s} = (1 \times 0,30) = 0,30$

$$E_{1s} = -\frac{1}{2} \frac{(26-0,30)^2}{1^2} = -330,245 \text{ ua}$$

- $\sigma_{j \rightarrow 2s,2p} = (7 \times 0,35) + (2 \times 0,85) = 4,15$

$$E_{2s2p} = -\frac{1}{2} \frac{(26-4,15)^2}{2^2} = -59,678 \text{ ua}$$

- $\sigma_{j \rightarrow 3s,3p} = (7 \times 0,35) + (8 \times 0,85) + (2 \times 1) = 11,25$

$$E_{3s3p} = -\frac{1}{2} \frac{(26-11,25)^2}{3^2}$$

- $\sigma_{j \rightarrow 3d} = (5 \times 0,35) + (18 \times 1) = 19,75$

$$E_{3d} = -\frac{1}{2} \frac{(26-19,75)^2}{3^2} = -2,17 \text{ ua}$$

- $\sigma_{j \rightarrow 4s} = (1 \times 0,35) + (14 \times 0,85) + (10 \times 1) = 22,25;$

$$E_{4s} = -\frac{1}{2} \frac{(26 - 22,25)^2}{(3,7)^2} = -0,514 \text{ ua}$$

Tableau.5.1 calcul de la constante d'écran pour un électron particulier de la couche n .

Groupe d'origine de l'électron considéré	Electrons des couches n-2,n-3,.. $n' < n - 1$	Electrons de la couche $n' = n - 1$	Autre électrons Du même groupe $n' = n$	Electrons des couches n+1, n+2 $n' > n$
1s			0,35	0
ns, np	1	0,85	0,35	0
nd, nf	1	1	0,35	0

n^* est ce qu'on appelle le **nombre quantique apparent ou effectif**. Il n'est pas toujours utilisé, mais permet de se rapprocher des résultats expérimentaux (une deuxième grandeur empirique qu'on peut ajuster). Pour les grandes valeurs de n , les orbitales ont tendance à se contracter à cause des effets relativistes des électrons (ce qu'on appelle la contraction des lanthanides en est un exemple). À partir de $n = 4$, on diminue donc la valeur prise pour le nombre quantique principal, et on utilise n^* . n^* se trouve selon n avec la correspondance :

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

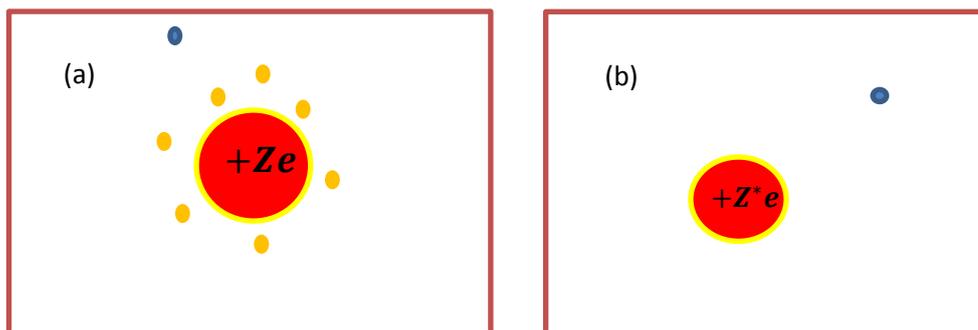


Figure 5.2 (a) Atome polyélectronique (b) modélisation de Slater.

Exemples.

Pour un électron externe **s** ou **p** du **carbone** ($Z=6$), de configuration $(1s^2), (2s, 2p)$, l'effet d'écran est exercé par trois électrons du même groupe (**s, p**) et deux électrons de la couche précédente. Donc :

$$Z^* = 6 - [(3 \times 0,35) + (2 \times 0,85)] = 3,25$$

Pour l'un des électrons 4s du **zinc** ($Z=30$), de configuration $(1s^2), (2s^2, 2p^6), (3s^2, 3p^6), (3d^{10}), (4s^2)$.

$$Z^* = 30 - [(1 \times 0,35) + (18 \times 0,85) + (10 \times 1,00)] = 4,35$$

Mais pour l'un des électrons 3d du zinc, les électrons 4s n'intervenant plus, l'effet d'écran est moins important :

$$Z^* = 30 - [(9 \times 0,35) + (18 \times 1,00)] = 8,85$$

Question calculez, en utilisant les règles précédentes, la charge nucléaire effective des éléments de la deuxième période (de Li à Ne) et celle du sodium, pour l'un de leurs électrons de plus haute énergie.

5.3.1 Energie d'ionisation

L'énergie d'ionisation est l'énergie requise pour arracher un électron à un atome à l'état gazeux, dans son état fondamental.



Elle est toujours positive parce qu'il faut fournir de l'énergie pour ôter un électron de son atome, c'est -à-dire pour vaincre les forces d'attraction entre noyau et l'électron.

L'ionisation peut être provoquée par l'action du rayonnement (effet photoélectrique).

Notez qu'enlever un deuxième électron requiert plus d'énergie que pour arracher le premier, parce qu'il faut l'expulser non pas d'un atome neutre, mais d'un ion chargé positivement.

L'évolution de la charge nucléaire effective Z^* d'un élément à l'autre rend bien mieux compte que celle de la charge réelle Z des variations de l'énergie de première ionisation.

Elle augmente régulièrement de Li (1,30) à Ne (5,85), de même que les énergies d'ionisation (1^{er} ligne du **tableau 5.2**). Mais elle retombe à 2,20 pour le sodium Na, ce qui justifie que son énergie d'ionisation soit inférieure à celle du néon, bien que la charge réelle de son noyau soit plus grande.

Tableau 5.2 Energie d'ionisation (1^{er} et 2^{ème}) des éléments de la deuxième période et du premier élément de la troisième période.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na
$A \rightarrow A^+$	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56	5,14
$A^+ \rightarrow A^{2+}$	75,64	18,21	25,15	24,38	29,60	35,11	34,97	40,96	47,28

D'autre part, le calcul des charges effectives permet, selon le modèle de Slater la détermination des énergies de de chacun des électrons et de l'énergie totale comme somme des énergies monoélectronique. La connaissance de cette énergie totale n'offre pas d'intérêt car elle est faussée du fait qu'on attribue la même énergie aux électrons ns et np . Toutefois la différence d'énergie entre celle d'un atome et celle de l'un de ces ions permet une évaluation des potentiels d'ionisation.

Ainsi pour C^+ de configuration : $(1s^2)(2p^22p^1)$

$$E(C^+) = 2E^+(1s) + 3E^+(2s2p)$$

Alors que $E(C) = 2E(1s) + 4E(2s2p)$

En fait $E^+(1s) = E(1s)$

Car dans les deux cas, les électrons $1s$ subissent le même potentiel nucléaire, les électrons de rang supérieur, plus externes, n'intervenant pas dans le calcul de la constante d'écran. D'où le potentiel de première ionisation du carbone :

$$I = E(C^+) - E(C) = 3E^+(2s2p) - 4E(2s2p)$$

Nous avons précédemment calculé : $Z^* C(2s2p) = 3,25$.

de même, on obtient pour C^+ :

$$Z^*(C^+)(2s2p) = 6 - [2 \times 0,35 + (2 \times 0,85)] = Z^*C(2s2p) + 0,35 = 3,6$$

soit: $E^+(2s2p) = -A \times (3,6)^2/4$

$$E(2s2p) = -A \times (3,25)^2/4$$

$$I = 0,8425 \times A = 0,8425 \times 13,6 = 11,5 \text{ eV}$$

Résultat que l'on peut comparer à la valeur expérimentale de 11,26 eV.

5.3.2 Affinité électronique

Les atomes peuvent aussi gagner des électrons. Ils deviennent alors des ions négatifs, ou anions.



Un électron ajouté à un atome vient se placer sur le niveau d'énergie le plus bas. Son énergie diminue donc, puisqu'il passe du niveau $n = \infty$ un niveau plus bas dans l'échelle des énergies.

Par conséquent, la formation d'un anion correspond en général à la libération d'une certaine quantité d'énergie (comptée, par convention, négativement), égale au travail effectué par la force d'attraction exercée sur cet électron par le noyau.

Exercices

1. Préciser, dans le système d'unités atomiques (u.a.), l'unité de masse, de distance, d'énergie et de charge électrique.

La suite du problème sera traitée dans le système d'unité atomique.

2. Trouver dans l'approximation de Slater les orbitales atomiques 1s, 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z de l'atome de carbone.
3. Montrer que les O.A. définies à la question précédente ne sont pas toutes orthogonales entre elles.
4. Calculer dans l'approximation de Slater les deux premiers potentiels d'ionisation du carbone. Comparer aux valeurs expérimentales.

$$I_1 = 0,4141 \text{ u.a.}$$

$$I_2 = 0,8960 \text{ u.a.}$$

5. Calculer de même l'affinité électronique du carbone que l'on comparera à la valeur expérimentale $A = 0,0459 \text{ u.a.}$
6. Que concluez-vous de ces comparaisons ?

Chapitre 6

Les molécules diatomiques.

[L'ion moléculaire H_2^+ , approximation CLOA. Interaction de deux orbitales atomiques identique : les molécules diatomiques mononucléaires, Interaction de deux orbitales atomiques différentes : les molécules diatomiques hétéronucléaire].

6.1 Méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO)

En raison de l'impossibilité de calculer analytiquement la fonction électronique des molécules, la plupart des méthodes quantiques utilisent l'approximation de combinaison linéaire des orbitales atomiques LCAO : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques).

une fonction d'onde moléculaire ψ s'écrit alors, en fonction des n orbitales ϕ_i des atomes.

$$\psi_i = \sum_{i=1}^n C_{ij} \phi_j$$

Les C_{ij} sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base.

Et n étant le nombre d'OA combinées.

6.2 Ion Moléculaire H_2^+

Ce système moléculaire est constitué de trois particules: **deux protons** et un **seul électron** (Figure 6.1). D'après l'hypothèse de Born et Oppenheimer, on peut considérer l'électron unique, mobile dans le champ de force produit par les deux noyaux que l'on suppose séparés par une distance fixe r , cette distance jouant le rôle de paramètre.

Cette hypothèse est en accord avec le fait que la masse de l'électron est faible vis-à-vis de celle du proton (1/1840), il en résulte que la vitesse de l'électron est beaucoup plus grande que celle des noyaux. Si on désigne par r_A et r_B , les distances de l'électron aux noyaux A et B , l'opérateur hamiltonien H relatif à l'ion hydrogène H_2^+ s'écrit:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R_{AB}} = \frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \text{ (ua)} \quad (6.1)$$

Où m_e la masse de l'électron.

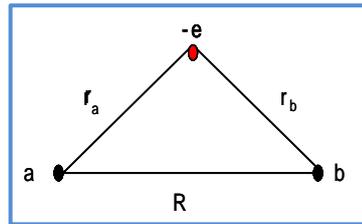


Figure 6.1: Système monoélectronique. Ion H_2^+

On remarquera que si les trois particules sont infiniment éloignées, l'énergie potentielle correspondante est alors nulle.

si on suppose que les distance r des deux protons est infiniment grande, le système est défini par un atome d'hydrogène H_A ou H_B et un proton H_B^+ ou H_A^+ , on est ainsi conduit à envisager les deux combinaisons également possible :

$$H_A H_B^+ \text{ et } H_A^+ H_B.$$

Ces deux combinaisons correspondent à la permutation des noyaux.

Les fonctions d'état qui définissent alors le système sont, respectivement, les fonctions électroniques ψ_a et ψ_b relatives aux atomes d'hydrogène A et B .

Si l'électron de l'atome d'hydrogène est dans l'état 1s, ses fonctions d'état sont respectivement égales à :

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$$

et

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-\frac{r_B}{a_0}}$$

Les deux fonctions étant solutions, toute combinaison linéaire s'écrit:

$$\psi = C_a \varphi_a + C_b \varphi_b$$

(6.2)

est encore solution de l'équation de Schrödinger relative aux protons infiniment séparés.

La fonction devant être normalisée, on obtient la condition:

$$\int |\psi|^2 d\tau = c_a^2 + c_b^2 = 1$$

Compte tenu des conditions d'orthonormalisation des fonctions φ_a et φ_b , c_a^2 et c_b^2 représentent respectivement les probabilités de trouver l'électron lié au proton A ou au proton B . Quand les deux protons se rapprochent, les fonctions φ_a et φ_b ne sont plus que des solutions approchées définissant l'état de l'atome A perturbé par la présence du proton B ou de l'atome B perturbé par l'atome A . Il en résulte que : $\psi = C_a \varphi_a + C_b \varphi_b$

est une solution approchée de l'état du système et dans ces conditions les fonctions φ_a et φ_b ne forment plus un système orthogonal.

La condition de normalisation de la fonction ψ conduit à :

$$\int |\psi|^2 d\tau = \int |c_a \varphi_a + c_b \varphi_b|^2 d\tau = c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1,$$

(6.3)

où S est l'intégrale de recouvrement: $S = \int \varphi_a^* \varphi_b d\tau$ mesure l'importance du recouvrement entre les orbitales φ_a et φ_b .

Ecrivons l'équation de Schrödinger sous la forme $H\psi = E\psi$ (6.4)

Multiplions les deux membres de l'équation par la fonction ψ^* et intégrons à tout l'espace:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* H\psi d\tau = E \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau$$

Puisque E une constante; d'où

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* H\psi d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau}$$

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (c_a^* \varphi_a^* + c_b^* \varphi_b^*) H (c_a \varphi_a + c_b \varphi_b) d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} (c_a^* \varphi_a^* + c_b^* \varphi_b^*) (c_a \varphi_a + c_b \varphi_b) d\tau}$$

(6.6)

En supposant φ_a et φ_b réelles et l'opérateur \hat{H} hermitien, on obtient:

$$E = \frac{c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab}}{c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S} \quad (6.7)$$

Pour simplifier l'écriture, on pose :

$$H_{aa} = \int \varphi_a^* H \varphi_a d\tau = H_{bb} = \int \varphi_b^* H \varphi_b d\tau = \alpha \quad (\text{Intégrale coulombienne})$$

$$H_{ab} = \int \varphi_a^* H \varphi_b d\tau = H_{ba} = \int \varphi_b^* H \varphi_a d\tau = \beta \quad (\text{Intégrale de résonance})$$

$$S = \int \varphi_a^* \varphi_b d\tau \quad (\text{Intégrale de recouvrement})$$

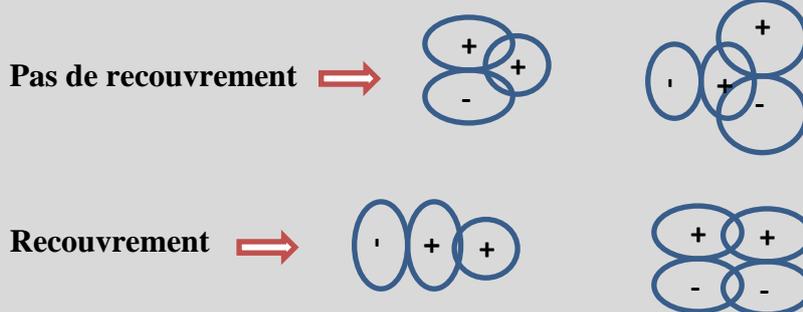
α est l'énergie de l'électron dans un atome d'hydrogène isolé ; Si l'on prend par convention l'énergie de l'électron à l'infini égale à zéro, α est **négatif**.

β est aussi négatif; il représente la diminution d'énergie due à la formation de l'orbitale moléculaire.

Remarque :

- Plus deux orbitales se recouvrent, plus elles interagissent fortement.
- Quand S_{12} est nul, β_{12} est nul.
- Deux orbitales orthogonales ne se combinent pas.

$$\beta_{12} \approx k S_{12} \quad (\text{L'approximation de Mulliken}), \quad k < 0, \quad S_{12} > 0.$$



La relation (6.7) établit que E est une fonction des coefficients inconnus C_a et C_b . Choisissons maintenant C_a et C_b de façon à minimiser E (**méthode des variations**). Les meilleures valeurs des coefficients C_a et C_b seront celle qui minimise l'énergie E Car les états moléculaires trouvés doivent être des états stables.

La condition mathématique s'écrit : $(\frac{\partial E}{\partial c_a})_{c_b} = 0$ et $(\frac{\partial E}{\partial c_b})_{c_a} = 0$

On différencie la relation (6.7)

Obtient le système d'équations séculaires:

$$\begin{aligned} (H_{aa} - E)c_a + (H_{ab} - ES)c_b &= 0 \\ (H_{ab} - E)c_a + (H_{bb} - ES)c_b &= 0 \end{aligned} \quad (6.8)$$

Du fait de la parfaite symétrie de l'hamiltonien H par rapport à A et B , on a :

$$H_{aa} = H_{bb}$$

La compatibilité de ces deux équations (6.8) conduit à :

$$(H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - ES)^2 = 0, \quad (6.9)$$

qui est l'équation séculaire du système.

Cette équation admet deux solutions en E :

a)
$$H_{aa} - E = H_{ab} - ES$$

d'où
$$E_a = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S} \quad (6.10)$$

Avec :
$$c_a = -c_b$$

La fonction ψ_a correspondante, compte tenu de la condition de normalisation (6.3) est :

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [\varphi_a - \varphi_b] \quad (6.11)$$

Cette fonction ψ_a est **antisymétrique** par rapport à la permutation des noyaux.

b)
$$H_{aa} - E = -(H_{ab} - ES) \quad (12)$$

D'où :
$$E_s = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S} \quad (13)$$

Avec :
$$c_a = c_b$$

La fonction ψ_s correspondante est :
$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\varphi_a + \varphi_b] \quad (14)$$

Cette fonction ψ_s est **symétrique** par rapport à la permutation des noyaux.

La forme de l'orbitale **antiliante** montre que l'électron n'occupe pas la région entre les noyaux, si bien que la répulsion entre ces derniers est plus grande et l'énergie de l'orbitale antiliante plus élevée voir (Figure 6.2).

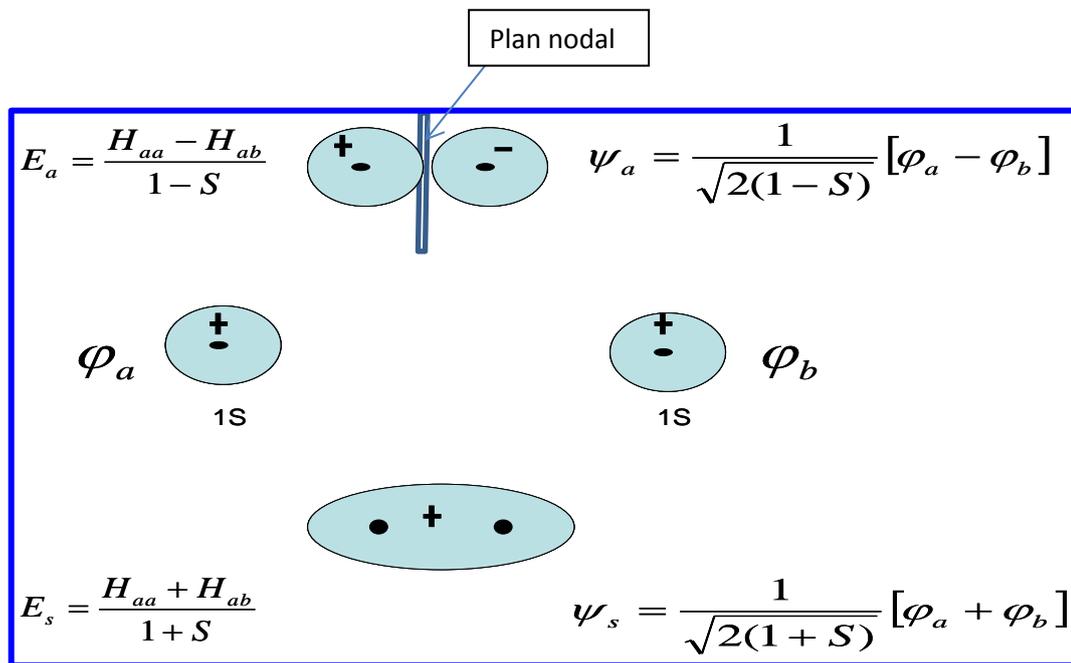


Figure 6.2 OM liante et anti liante de l'ion moléculaire H_2^+ .

Comme mentionné sur la Figure 6.3 l'énergie E_s de l'électron est d'autant plus basse que l'intégrale de **recouvrement** S est plus grande. La liaison sera plus forte que les orbitales atomiques se recouvrent mieux.

La valeur de S **augmente** d'ailleurs quand **la distance internucléaire diminue**.

Cependant, quand la distance internucléaire décroît, l'intégrale S et l'énergie de répulsion des noyaux varie en sens inverse; par conséquent, E_s passera par un minimum pour une distance non nulle entre les noyaux. Ce raisonnement simple donne une interprétation qualitative des variations de E_s en fonction de l'écartement des noyaux reproduits dans la **figure 6. 4**.

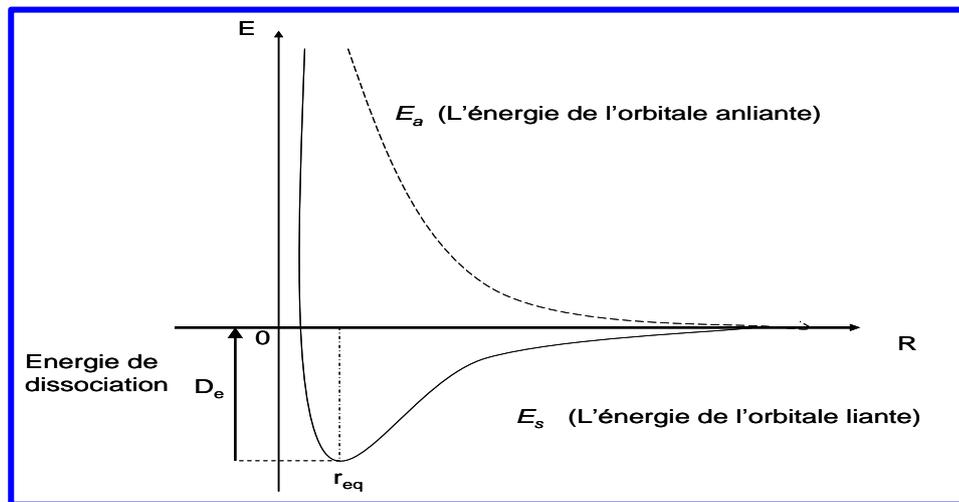


Figure 6.3: Variation avec la distance internucléaire des énergies E_s et E_a

- Le minimum de E_s justifié l'existence de l'ion moléculaire H_2^+ . La distance r_{eq} correspond à une position d'équilibre stable. A l'état fondamental, l'électron occupe l'orbitale liante. L'énergie E_a , au contraire, reste toujours supérieure par rapport aux orbitales atomiques. Ce niveau correspond à un état excité. Pour diminuer l'énergie, les noyaux doivent s'écartier. La fonction ψ_a ne correspond pas à un état stable.
- La **figure 6.4** montre une représentation photographique de l'orbitale ψ_s accompagnée du profil de cette orbitale le long de l'axe internucléaire. Le caractère liant de l'orbital est clairement ressorti sur ces images. De même, on peut clairement voir le caractère anti-liant de l'orbitale ψ_a représentée de la même façon dans la **figure 6.5**

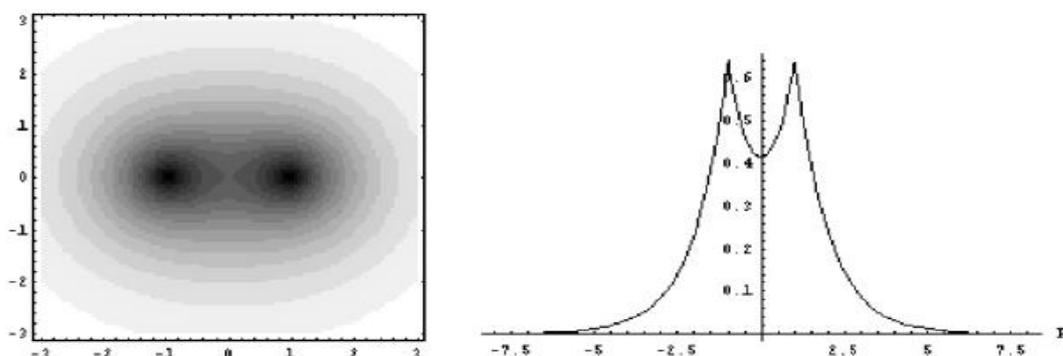


Figure 6.4 Représentation photographique de l'orbitale liante ψ_s accompagnée de son profil le long de l'axe internucléaire.

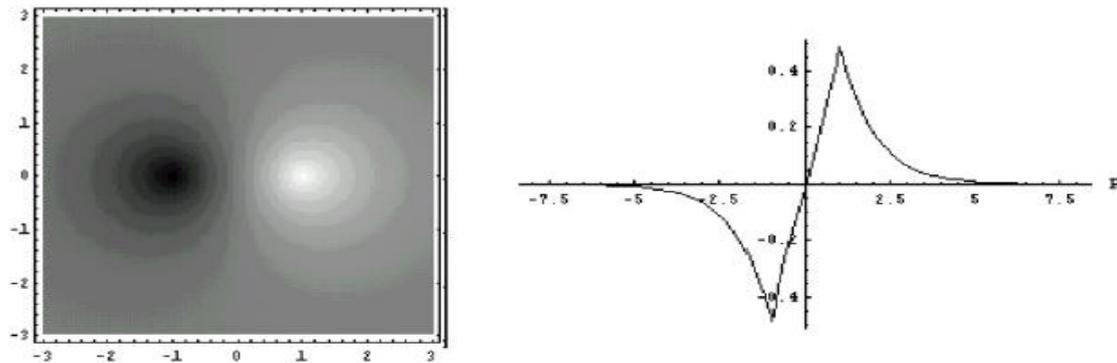


Figure 6.5 Représentation photographique de l'orbitale antiliante ψ_a accompagnée de son profil long de l'axe internucléaire.

6.3 OM d'une diatomique hétéronucléaire

Une diatomique hétéronucléaire est formée de deux atomes A et B différents. Nous supposons encore que chacun n'utilise qu'une seule OA : φ_A d'énergie α_A et φ_B d'énergie α_B . Le calcul se déroule exactement comme pour la diatomique homonucléaire.

Le déterminant séculaire de vient dans le cas d'une diatomique hétéronucléaire AB :

$$(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0 \quad (1)$$

Cette équation du second degré en E qu'on peut résoudre exactement. Pour des applications qualitatives, on se contentera des formules approchées suivantes :

$$E_1 \approx \alpha_A + \frac{(\beta - \alpha_A S)^2}{\alpha_A - \alpha_B} \quad E_2 \approx \alpha_B + \frac{((\beta - \alpha_B S)^2}{\alpha_B - \alpha_A} \quad (2)$$

$$\psi_1 \approx N_1 \left(\varphi_A + \frac{\beta - \alpha_A S}{\alpha_A - \alpha_B} \varphi_B \right) \quad \psi_2 \approx N_2 \left(\varphi_B + \frac{\beta - \alpha_B S}{\alpha_B - \alpha_A} \varphi_A \right)$$

Dans les quelles N_1 et N_2 sont des coefficients de normalisation. Les formules (2) ont été obtenues en considérant que E_1 et E_2 ne sont pas très différentes de α_A et α_B respectivement.

Avec cette approximation, (1) s'écrit : $\alpha_A - E_1 = \frac{(\beta - \alpha_A S)^2}{\alpha_A - \alpha_B} \approx \frac{(\beta - \alpha_A S)^2}{\alpha_B - \alpha_A}$ (3)

Expression équivalente à (2). La figure 6.6 résume les équations (2) et (3)

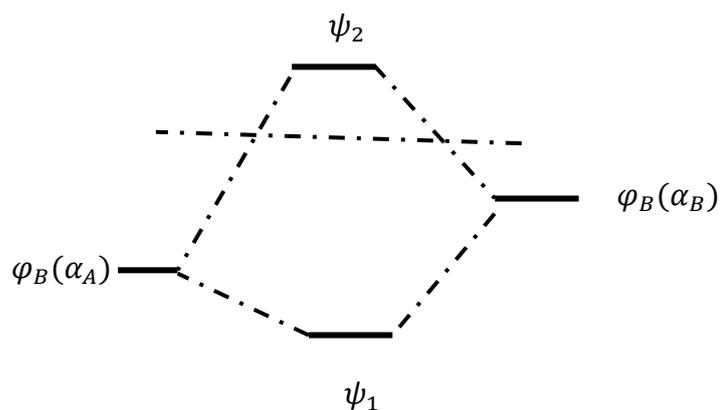


Figure 6.6 OM d'une molécule diatomique hétéronucléaire AB.

Exercice 6.1 (Ion moléculaire H_2^+)

L'états électronique fondamental de l'ion moléculaire H_2^+ est approximé par une fonction d'onde approchée ψ_1 , combinaison linéaire de deux orbitales atomiques 1s, φ_a , et φ_b , des

Atomes H_a et H_b .

$$\psi_1 = c(\varphi_a + \varphi_b), \quad \text{avec} \quad \varphi_a = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} e^{-\xi r_a} \quad , \quad \varphi_b = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} e^{-\xi r_b}$$

r_a et r_b désignent la distance entre l'électron et le noyaux H_a et H_b respectivement.

φ_a , et φ_b sont des orbitales 1s hydrogénoïdes pour lesquelles le paramètre ξ pourra être

Optimisé (pour l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène $\xi=1$). Les noyaux H_a et H_b sont séparés

par une distance R . L'application de la méthode vibrationnelle conduit à une seconde solution:

$$\psi_2 = c'(\varphi_a - \varphi_b), \quad \text{correspondant à un état excité.}$$

1. Normer les fonctions ψ_1 et ψ_2 .

2. Calculer l'énergie des états moléculaires ψ_1 et ψ_2 en fonction de $H_{aa} = \langle \varphi_a | H | \varphi_a \rangle$,

$H_{bb} = \langle \varphi_b | H | \varphi_b \rangle$, $H_{ab} = \langle \varphi_a | H | \varphi_b \rangle$ et $S_{ab} = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$ où H est l'opérateur hamiltonien moléculaire électronique.

3. Pour $\xi=1$, tracer les courbes de l'énergie totale de la molécule en fonction de R .

Correction des exercices

Chapitre 1

Questions de révision

- $c = \lambda \nu$
 - $E = h\nu$
 - $E = \frac{E_1}{n^2}, E = -Rhc/n^2$
- L'énergie d'un photon, une particule de radiation sans masse, est proportionnelle à sa fréquence de vibration. $E = h\nu$, où h est la constante de proportionnalité.
- Violet, indigo, bleue, vert, jaune, orange et rouge.
- L'électron se comporte comme une onde et une particule. La structure moderne de l'atome se base sur les propriétés ondulatoires de l'électron et décrit des régions de probabilité de présence d'un électron donné autour du noyau.
- Oui
 - Non. L'intensité d'un rayonnement lumineux est plutôt liée à son nombre de photon.
 - Oui
- Un photon est une particule sans masse, un « paquet d'énergie ».

Pour déplacer un électron, celui-ci doit entrer en collision avec une autre particule. Puisque des rayonnements lumineux dirigés sur certains métaux expulsent des électrons, la lumière doit être constituée de particules ou paquets d'énergie appelés les photons.
- il est impossible de connaître simultanément avec précision la position d'un électron et son énergie, s'il est décrit comme une onde. Ainsi, la théorie atomique moderne décrit des régions de haute probabilité de présence d'un électron donnée autour du noyau.
- 0,29 nm
- $n = 3$ à $n = 2$

b) $n=4$ à $n=1$. A mesure que les niveaux d'énergie augmentent, ils se rapprochent progressivement. La différence d'énergie entre $n=4$ et $n=1$ est donc plus grande que celle entre $n=5$ à $n=2$.

Exercice 1.1

1) L'énergie des photons X est : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{150 \cdot 10^{-12} \text{ m}} = 1,324 \cdot 10^{-15} \text{ J}$.

La conservation de l'énergie s'écrit : $E = W + \frac{1}{2}mv^2$

Où W est l'énergie d'extraction de l'électron et $\frac{1}{2}mv^2$ l'énergie cinétique de l'électron (on néglige les effets relativistes et l'on prend $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$).

On obtient: $W = 1,1234 \cdot 10^{-15} \text{ J} = 7011,7 \text{ eV} = 257,684 \text{ u.a}$

2) Le photon de longueur d'onde 700nm n'extrait pas l'électron, celui de longueur d'onde 300 nm éjecte un électron avec une vitesse de $8,38 \cdot 10^5 \text{ m/s}$. Pour observer l'effet photoélectrique, il faut que l'énergie du photon incident soit au moins supérieure au travail d'extraction (W). Ainsi, l'effet photoélectrique ne sera plus observé pour $\lambda > 580 \text{ nm}$ (fréquence $< 5,17 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$).

3) En utilisant la relation de la conservation de l'énergie $E = W + \frac{1}{2}m_e v^2$

Où W : l'énergie d'extraction de l'électron (= 2,46 eV).

$\frac{1}{2}m_e v^2 =$ L'énergie cinétique de l'électron.

L'énergie du photon de la lumière ultraviolette

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})}{250 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

La vitesse des photoélectrons éjectés : $v =$

Exercice 1.2

319 kJ/ mol de photons

Exercice 1.3

- a) 0,353m
- b) 0,339 J/mol
- c) Une mole de photons de lumière bleue a une énergie de 285 kJ/mol, soit

Environ 840 000 fois plus qu'une mole de photons provenant du signal téléphonique.

Exercice 1

On dira qu'un opérateur \hat{A} est linéaire s'il obéit à la condition :

$$A(\lambda_1 f(x) + \lambda_2 g(x)) = \lambda_1 A f(x) + \lambda_2 A g(x)$$

- **Opérateur linéaire** : $\frac{d}{dx} [\lambda_1 (f(x) + \lambda_2 f(x))] = \frac{d}{dx} \lambda_1 f(x) + \frac{d}{dx} \lambda_2 g(x) = \lambda_1 \frac{d}{dx} f(x) + \lambda_2 \frac{d}{dx} g(x)$.

$$\int_a^b (\lambda_1 f(x) + \lambda_2 g(x)) dx = \lambda_1 \int_a^b f(x) dx + \lambda_2 \int_a^b g(x) dx, \int_0^x \psi(x) dx.$$

- **Opérateur non linéaire** : $\text{Log}(\lambda_1 f(x) + \lambda_2 g(x)) \neq \lambda_1 \text{Log}(x) + \lambda_2 \text{Log}(x)$

$$\sqrt{\lambda_1 f(x) + \lambda_2 g(x)}, |\neq \lambda_1 \sqrt{f(x)} + \lambda_2 \sqrt{g(x)}|, [\psi(x)]^2, \sin(\psi(x)).$$

Exercice 2

1. Quelle que soit $\psi \in E$: $\alpha \alpha^{-1} \psi = \alpha \chi = \psi$

Ce qui montre que $\alpha \alpha^{-1} = 1$.

de mémé, quel que soit $\chi \in E$:

$$\alpha \alpha^{-1} \chi = \alpha^{-1} \psi = \chi.$$

2. Si $\alpha \beta = 1$: posons $\beta \psi$; on a : $\alpha \chi = \psi$.

Donc α est régulier. Il admet un inverse : $\alpha^{-1} \alpha \beta = \alpha^{-1}$

$$\beta = \alpha^{-1}.$$

Exercice 3

- $(A A^+)^+ = (A^+)^+ A^+$

$$= A A^+ \text{ Donc } A A^+ \text{ est hermitique.}$$

- $(A + A^+)^+ = A^+ + (A^+)^+$

$$= A^+ + A = A + A^+. \text{ Donc } A + A^+ \text{ est hermitique.}$$

- $[i(A^+ - A)]^+ = i^*(A^+ - A)^+ = -i(A^+)^+ + iA^+$

$$= i(A^+ - A) = i(A^+ - A). \text{ Donc } i(A^+ - A) \text{ hermitique.}$$

- $\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \Rightarrow C^+ = (\hat{A}\hat{B})^+ = B^+A^+ = B.A \neq A.B$. Donc $\hat{A}\hat{B}$ n'est pas hermitique.
- $F = A + iB \Rightarrow F^+ = (A + iB)^+ = A^+ + (iB)^+ = A^+ + i^*B^+ = A^+ - iB^+ = A - iB \neq A + iB$. Donc $A + iB$ n'est pas hermitique.
- $A = i \frac{d}{dx} \Rightarrow (i \frac{d}{dx})^+ = (i)^* (\frac{d}{dx})^+ = - \left(-\frac{d}{dx} \right) = +i \frac{d}{dx} \Rightarrow A$ Hermitique.

Exercice 4

$$1. [x, p_x]f(x) = (xp_x - p_x x)f(x)$$

$$\begin{aligned} &= -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x} + i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} x f(x) \right) \\ &= -i\hbar x \frac{df(x)}{dx} + i\hbar \left[f(x) + x \frac{df(x)}{dx} \right] \\ &= i\hbar f(x) \Rightarrow [x, p_x] = i\hbar \end{aligned}$$

$$[x, p_x^2]f(x) = xp_x^2 f(x) - p_x^2 x f(x)$$

$$\begin{aligned} &= -x\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} f(x) + \hbar^2 \frac{d}{dx} \left[f(x) + x \frac{d}{dx} f(x) \right] \\ &= -x\hbar^2 \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \hbar^2 \left[\frac{d}{dx} f(x) + \frac{d}{dx} f(x) + x \frac{d^2}{dx^2} f(x) \right] \\ &= 2\hbar^2 \frac{d}{dx} f(x) \Rightarrow [x, p_x^2] = 2\hbar^2 \frac{d}{dx} \end{aligned}$$

$$2. [L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x$$

$$[L_x, L_y] = L_x L_y - L_y L_x$$

$$= (yp_z - zp_y)(zp_x - xp_z) - (zp_x - xp_z)(yp_z - zp_y)$$

$$= yp_z zp_x - yp_z xp_z - zp_y zp_x + zp_y xp_z - zp_x yp_z + z^2 p_x p_y + xyp_z^2 - xyp_y p_z z$$

$$= yzp_x p_z - yxp_z^2 - z^2 p_y p_x + zxp_y p_z - zyp_x p_z + z^2 p_x p_y + xyp_z^2 -$$

$$xyp_y p_z$$

$$= xp_y [zp_z - p_z z] + yp_x [p_z z - zp_z]$$

$$= xp_y [zp_z - p_z z] - yp_x [zp_z - p_z z]$$

$$= [zp_z - p_z z][xp_y - yp_x]$$

$$= [z, p_z] = i\hbar.$$

$$3. [L_x, L_x^2] = 0 ?$$

$$\begin{aligned} [L_x, L_x^2] &= [L_x, L_x L_x] = [L_x, L_x] L_x + L_x [L_x, L_x] \\ &= L_x L_x L_x - L_x L_x L_x \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$[L_x, L^2] = 0 ?$$

$$\begin{aligned} [L_x, L^2] &= [L_x, L_x^2 + L_y^2 + L_z^2] \\ &= [L_x, L_x^2] + [L_x, L_y^2] + [L_x, L_z^2] \\ &= [L_x, L_y] L_y + L_y [L_x, L_y] + [L_x, L_z] L_z + L_z [L_x, L_z] \\ &= i\hbar L_z L_y + i\hbar L_y L_z - i\hbar L_y L_z - i\hbar L_z L_y \\ &= 0 \end{aligned}$$

Exercice 5

$$1. \alpha\varphi = a\varphi, \varphi \text{ normée} : \int \varphi^*(\alpha^+\alpha\varphi) d\tau = 1 = \int |\alpha\varphi|^2 d\tau = |a|^2.$$

$$2. \alpha\psi = b\psi \quad (a \neq b). \quad \int \varphi^*\psi d\tau = \int \varphi^*(\alpha^+\alpha\psi) d\tau = a^*b \int \varphi^*\psi d\tau.$$

$$\text{Mais } a^*b \neq 1 \implies \int \varphi^*\psi d\tau = 0.$$

Exercice 6

$$1. \text{ On a } \int \varphi_i^*(\alpha\varphi_j) d\tau = a_i\delta_{ij}; \text{ en prenant le complexe conjugué, il vient :}$$

$$\int \varphi_j^*(\alpha^+\varphi_i) d\tau = a_i^*\delta_{ij} \quad \text{Ce qui montre que : } \alpha^+\varphi_i = a_i^*\varphi_i. (*)$$

$$2. \alpha \text{ et } \alpha^+ \text{ commutent ?}$$

Multiplions les deux membres de l'équation (*) par α .

$$\alpha\alpha^+\varphi_i = \alpha^+\alpha\varphi_i = a_i^*\alpha\varphi_i = a_i^*a_i\varphi_i = |a_i|^2\varphi_i.$$

Toute fonction d'onde ψ pouvant se développer sur les φ_i , on a : $(\alpha\alpha^+ - \alpha^+\alpha)\psi = 0$

$\implies \alpha$ Commutent avec α^+ .

$$\begin{aligned}
3. \text{ Si } \alpha &= p + iq, \alpha^+ = p - iq : [\alpha, \alpha^+] = (\alpha\alpha^+ - \alpha^+\alpha) \\
&= (p + iq)(p - iq) - (p - iq)(p + iq) \\
&= -2i [p, q] = 0. \text{ Donc } p \text{ et } q \text{ commutent.}
\end{aligned}$$

Chapitre 2

Exercice 2.1

La particule de masse m est confinée sur la droite dont les extrémités sont fixées. On peut lui associer une onde se propageant de gauche à droite, $\psi_i(x, t) = A_i e^{i(kx - \omega t)}$, et une onde réfléchie $\psi_r(x, t) = A_r e^{-i(kx - \omega t)}$.

La corde étant fixée en ses deux extrémités la fonction d'onde totale doit être nulle en ces deux points.

$$\psi_i(x=0) + \psi_r(x=0) = 0 \Rightarrow (A_i + A_r)e^{-i\omega t} = 0 \quad \forall t \Rightarrow A_r = -A_i$$

$$\psi_i(x=L) + \psi_r(x=L) = 0 \Rightarrow A_i(e^{ikL} - e^{-ikL})e^{-i\omega t} = 0 \quad \forall t \Rightarrow 2iA_i \sin kL = 0$$

$$\text{Ceci implique } k_m = \frac{n\pi}{L} \text{ et } E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}.$$

La fonction d'onde totale de la particule s'écrit : $2A_i \sin kx \sin \omega t$.

Exercice 2.2

1. Les coordonnées cartésiennes sont les projections du vecteur position sur chacun des axes, d'où :

$$x = R \cos \varphi \quad ; \quad y = R \sin \varphi \quad (1)$$

Réciproquement, on obtient :

$$R = \sqrt{x^2 + y^2} \quad ; \quad \tan \varphi = \frac{y}{x} \quad \text{D'où} \quad \varphi = \arctan \frac{y}{x} \quad (2)$$

2. Le calcul des dérivées partielles peut se faire en utilisant les formules classiques de dérivation. Cependant on peut opérer plus simplement en calculant des différentielles partielles, la méthode pouvant être employée pour tous les systèmes de coordonnées. On évite ainsi le recours aux dérivées des fonctions inverses.

La relation $\tan \varphi = \frac{y}{x}$ donne, pour $x = \text{constante}$, la différentielle :

$$dy = x d(\tan \varphi) = \frac{x}{\cos^2 \varphi} d\varphi \quad (3)$$

Puisque x est une constante, les différentielles sont partielles, et l'on a :

$$\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)_{x=\text{constante}} = \frac{\partial\varphi}{\partial y} = \frac{\cos^2\varphi}{x} = \frac{\cos^2\varphi}{R\cos\varphi} = \frac{\cos\varphi}{R} \quad (4)$$

Un calcul analogue donne, pour $y = \text{constante}$, la différentielle :

$$dx = yd(\cot\varphi) = -\frac{y}{\sin^2\varphi}d\varphi \quad (5)$$

$$\text{D'où : } \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_{y=\text{constante}} = \frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{\sin\varphi}{R} \quad (6)$$

3. Compte tenu respectivement de (6) et (4), on obtient pour les dérivées partielles :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial\varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial\varphi} = -\frac{\sin\varphi}{R} \frac{\partial}{\partial\varphi}; \quad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial\varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial\varphi} = -\frac{\cos\varphi}{R} \frac{\partial}{\partial\varphi} \quad (7)$$

Les dérivées secondes s'obtiennent de façon identique, en dérivant les expressions ci-dessus.

Le laplacien a finalement pour expression en coordonnées polaires R, φ :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \quad (8)$$

4. L'équation de Schrödinger des états stationnaires de la particule en rotation s'écrit, compte tenu de (8) :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mR^2} \frac{d^2}{d\varphi^2} - \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0 R}\right)\psi(\varphi) = E\psi(\varphi) \quad (9)$$

5. Le moment cinétique classique \mathbf{l} de la particule est défini par le produit vectoriel :

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (10)$$

Où \mathbf{r} est le vecteur position et $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. Dans le cas présent, \mathbf{l} est perpendiculaire au plan de rotation, et possède donc une seule composante l_z . Son expression en coordonnées cartésiennes est :

$$l_z = xp_y - yp_x \quad (11)$$

6. Pour obtenir l'opérateur correspondant à l_z , les composantes de \mathbf{p} en coordonnées cartésiennes sont remplacées en utilisant les règles de correspondance, et les coordonnées cartésiennes restent inchangées. On obtient l'opérateur l_z associé à la composante l_z :

$$l_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (12)$$

Les formules (7) permettent de remplacer les dérivées partielles qui figurent dans (12), d'où

$$\text{l'expression de l'opérateur } l_z \text{ en coordonnées } R, \varphi : l_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \quad (13)$$

Chapitre 3

Exercice 3. 1 (Atome hydrogénoïde) comme : He^+ ($Z = 2$), Li^{+2} ($Z = 3$), ...

1. Comme le noyau est beaucoup plus lourd que l'électron, on fait l'approximation de Born-Oppenheimer. Le noyau fixe et on néglige donc son énergie cinétique.

L'opérateur hamiltonien de l'atome hydrogénoïde s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_N - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r}$$

Δ_e : Le laplacien dépend des coordonnées de l'électron.

Δ_N : Le laplacien dépend des coordonnées du noyau.

Et en unité masse atomique H s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_e - \frac{Z}{r} \quad (\text{u. a.})$$

2. On a $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$

$$\psi_{1s} \Rightarrow \psi_{100}(r, \theta, \varphi) = R_{1,0}(r)Y_0^0(\theta, \chi) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} \quad (\text{u. a.})$$

$$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

cette fonction ne dépend pas de χ . On peut supprimer les termes impliquant les dérivés partielles par rapport à ces variables dans le laplacien, et l'on a : $\Delta_e = \frac{1}{2r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$

Donc :

$$H\psi_{100}(r) = \left(-\frac{1}{2}\Delta_e - \frac{Z}{r}\right) \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

$$H\psi_{100}(r) = \left(-\frac{1}{2r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} - \frac{Z}{r} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}\right)$$

$$H\psi_{100}(r) = \left[\frac{Z}{r} e^{-Zr} - \frac{Z^2}{2} e^{-Zr} \right] \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} - \frac{Z}{r} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

$$H\psi_{100}(r) = \frac{Z^2}{2} \psi_{100}(r)$$

Donc la fonction $\psi_{100}(r)$ est une fonction propre de \hat{H} avec la valeur propre $\frac{Z^2}{2}$ u.a

3. Les orbitales p correspondent aux états $\psi_{210}(r, \theta, \varphi)$, $\psi_{211}(r, \theta, \varphi)$, $\psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)$.

$$\psi_{210}(r, \theta, \varphi) \text{ est réelle et correspond } \Rightarrow 2p_z = R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$$

Cette fonction est proportionnelle à $\cos\theta = \frac{z}{r}$

$\psi_{211}(r, \theta, \varphi)$ et $\psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)$ sont complexes à cause des termes en $e^{\mp i\varphi}$. On peut les transformer en fonctions réelles en les combinant.

En raison de la règle d'orthonormalisation des harmoniques sphériques,

- Pour $2p_x$

On définit l'orbitale $2p_x$ par la formule d'Euler $\cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}$ et $\sin\varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}$

$$\frac{\psi_{211}(r, \theta, \varphi) + \psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)}{\sqrt{2}} \text{ (Normée). Cette fonction est égale à : } R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi = R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r}$$

- Pour $2p_y$

On définit l'orbitale $2p_y$ par $\frac{\psi_{211}(r, \theta, \varphi) - \psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)}{i\sqrt{2}}$, cette fonction est égale à

$$R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi = R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r}$$

4. Pour un état quelconque de l'atome hydrogénoïde, la probabilité de présence de l'électron dans le volume $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$ est $\psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau$.

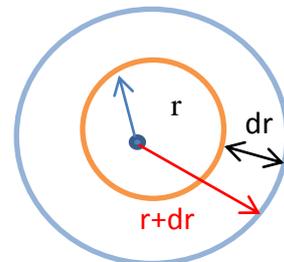
La probabilité de trouver l'électron dans la couche sphérique se trouvant entre les distances r et $r + dr$ du noyau est :

$$p(r) dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

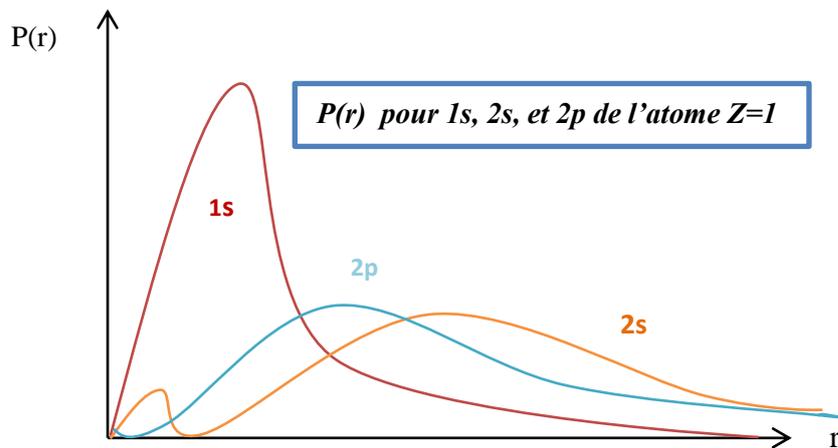
$$= R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= R_{nl}^2(r) r^2 dr \quad , \text{ car les fonctions } Y_l^m(\theta, \varphi) \text{ sont normées.}$$

Donc $p(r) = R_{nl}^2(r) r^2$



5. la densité de probabilité $p(r)$ en fonction de r



6. Le rayon moyen d'un état électronique est défini par :

$$\langle r \rangle = \int \psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) r \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^3 dr$$

On tient compte l'intégrale $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ ($a > 0$).

Etat	$\langle r \rangle$ u.a
1s	$3/2(z)$
2s	$6/z$
2pz	$5/z$

Exercice 3.2

1. L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène est $\psi_{1s} = N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}}$

La constante N_{1s} est obtenue par normalisation :

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} dv = 1 = \langle \psi_{1s} | \psi_{1s} \rangle = 1 \quad \text{selon Dirac.} \quad 1s \text{ est une sphère } V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Rightarrow dV = 4\pi r^2 dr$$

On tient compte l'intégrale $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ ($a > 0$).

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} dv = 1$$

$$1 = 4\pi N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr$$

$$1 = 4\pi N_{1s}^2 a_0^3 \Rightarrow N_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

$$\text{Donc } \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

2^{ème} méthode : On peut utiliser aussi $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$

$$\langle \psi_{1s} | \psi_{1s} \rangle = 1 = N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$1 = N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} [\cos\theta]_0^\pi [\varphi]_0^{2\pi} = 4\pi N_{1s}^2 \frac{2!}{(2Z)^3} = \frac{\pi N_{1s}^2}{Z^3}$$

$$\Rightarrow N_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

1. La densité de présence (ou probabilité de présence) est donnée par :

$$p_{1s}(r) = \psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2\frac{r}{a_0}}$$

$p_{1s}(r)$ est maximum pour $\mathbf{r} = \mathbf{0}$, sur le noyau de l'atome

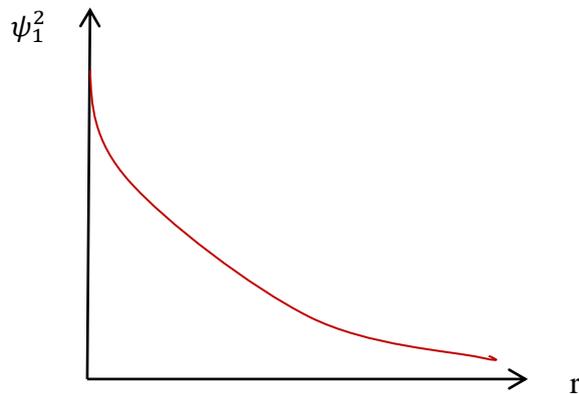


Fig 1. Variation de la densité de présence de l'électron **1s** en fonction de **r**

2. le rayon R de la sphère sur laquelle la densité de présence électronique est maximum

La densité radiale de présence électronique $D_{1s}(r)$ sur une sphère de rayon r est donnée par :

$$D_{1s}(r) = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2$$

$$= \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

La variation de $D_{1s}(r)$ en fonction de r est tracée sur la **fig. 2**

Le maximum de $D_{1s}(r)$ est obtenu pour :

$$\frac{dD_{1s}(r)}{dr} = 0$$

$$= \frac{4}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(2r - \frac{2r^2}{a_0} \right)$$

Cette expression s'annule pour $r = 0$, ce qui correspond au minimum $D_{1s}(r) = 0$

et pour $r = a_0$, correspondant au maximum de $D_{1s}(r)$.

Le rayon R de la sphère sur laquelle la densité de présence électronique est maximum est

$$R = a_0$$

Cette sphère est l'orbite de Bohr.

3. le rayon moyen de l'orbitale 1s est donné par

$$\langle r_{1s} \rangle = \langle \psi_{1s} | r | \psi_{1s} \rangle$$

$$\langle r_{1s} \rangle = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$$

$$\langle r_{1s} \rangle = \frac{4}{a_0^3} \cdot \frac{3a_0^4}{8} \Rightarrow \langle r_{1s} \rangle = \frac{3}{2} a_0$$

La comparaison :

Les résultats des trois questions ne sont pas contradictoires ; ils signifient que le noyau est le point de plus forte densité de présence électronique ; la sphère de plus forte densité de présence est l'orbite de Bohr de rayon a_0 . La probabilité de présence est plus forte à l'extérieur qu'à l'intérieur de cette sphère de sorte que le rayon moyen de l'orbitale est supérieur à celui de l'orbite de Bohr. En remarquera enfin que l'observable, c'est-à-dire la grandeur éventuellement accessible à l'expérience, est le rayon moyen de l'orbitale, soit $\frac{3}{2} a_0$.

Chapitre 4.

Exercice 4.1

Considérons un état ψ_n de norme unité et développons ψ_n sous la forme :

$$\psi_n = \psi_n^0 + \alpha \psi_n^1 + \alpha^2 \psi_n^2 + \dots \quad (1)$$

Ecrivons ψ_n^1 sous la forme du développement : $\psi_n^1 = \sum_k C_{kn} \psi_n^0$ (2)

et portons ce développement dans (1). On obtient le produit scalaire qui est égal à un :

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= \left\langle \psi_n^0 + \alpha \sum_k C_{kn} \psi_n^0 + \dots \left| \psi_n^0 + \alpha \sum_j C_{jn} \psi_j^0 + \dots \right. \right\rangle \\ &= \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle + \alpha \sum_k C_{kn}^* \langle \psi_k^0 | \psi_n^0 \rangle + \alpha \sum_j C_{jn} \langle \psi_n^0 | \psi_j^0 \rangle + \dots (3) \\ &= 1 + \alpha (C_{nn}^* + C_{nn}) + \dots = 1 \end{aligned}$$

Pour que l'égalité (3) soit vérifiée quel que soit α , il faut que $C_{nn}^* + C_{nn} = 0$. Puisque les vecteurs d'état sont déterminés à un facteur de phase près, on peut choisir C_{nn} réel, d'où $C_{nn} = 0$.

Chapitre 5.

Exercice 5.1

1. Unités atomique (u.a)

Dans le système d'unités atomiques, les unités de masse et de charge m et e sont respectivement la masse de l'électron et la valeur absolue de la charge de l'électron.

$$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$$

L'unité de distance est a_0 , rayon de l'orbite de Bohr $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$

L'unité d'énergie, appelée le Hartree, est égale à deux fois l'énergie électronique de l'atome d'hydrogène.

$$1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Rydberg} = 27,21 \text{ eV.}$$

2. Orbitales de Slater du carbone

La forme générale des O.A. de Slater est : $\phi = N r^{n-1} e^{-Z^* r} f(\theta, \varphi)$

N est la constante de normalisation.

n est le nombre quantique principal. Pour $n > 3$, on remplace n par n^* un nombre quantique principal effectif plus petit que n .

Z^* est la charge nucléaire effective. Elle est égale à Z , charge nucléaire réelle, diminuée d'un terme d'écran σ que les règles de Slater permettent de calculer.

$$Z^* = Z - \sigma$$

O.A 1s

L'effet d'écran d'un électron 1s sur l'autre électron 1s est **0,30**.

L'effet d'écran des électrons de nombre quantique $n = 2$ est nul d'où :

$$Z^*_{1s} = 6 - 0,30 = 5,70$$

$$\phi_{1s} = N_{1s} e^{-5,70r}$$

N_{1s} est calculé par normalisation de ϕ_{1s} :

$$\phi_{1s} = 7,680 e^{-5,70r}$$

O.A. 2s et 2p

Dans l'approximation de Slater, les parties radiales des O.A. ne dépendent que de n et pas de l . Ainsi :

$$Z^*_{2s} = Z^*_{2p}$$

Chaque électron 1s donne un effet d'écran de 0,85 ; chaque électron 2s ou 2p un effet d'écran de 0,35.

$$Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 6 - 2 \times 0,85 - 3 \times 0,35 = 3,25.$$

Les parties angulaires des O.A. $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ sont respectivement $N\sin\theta\cos\varphi$, $\sin\theta\sin\varphi$ et $N\cos\theta$ d'où en normalisant les O.A.

$$\begin{array}{l}
 2p_x \longrightarrow N\sin\theta\cos\varphi \longrightarrow \boxed{\phi_{2p_x} = 1,900re^{-1,625r}\sin\theta\cos\varphi} \\
 2p_y \longrightarrow \sin\theta\sin\varphi \longrightarrow \boxed{\phi_{2p_y} = 1,900re^{-1,625r}\sin\theta\sin\varphi} \\
 2p_z \longrightarrow N\cos\theta \longrightarrow \boxed{\phi_{2p_z} = 1,900re^{-1,625r}\cos\theta} \\
 \boxed{\phi_{2s} = 1,097re^{-1,625r}}
 \end{array}$$

3. Orthogonalité des orbitales de Slater

Les trois O.A. 2p sont orthogonales entre elles et orthogonales aux O.A. 1s et 2s. En effet, dans tous ces cas, les parties angulaires des orbitales sont orthogonales. Par contre les O.A. 1s et 2s ne sont pas orthogonales entre elles. Calculons l'intégrale de recouvrement $\langle\phi_{1s}|\phi_{2s}\rangle$:

$$\langle\phi_{1s}|\phi_{2s}\rangle = 4\pi \times 7,680 \times 1,097 \times \int_0^\infty r^3 e^{-7,325r} dr = 0,2205.$$

La méthode de Schmidt consiste à remplacer l'O.A. ϕ_{2s} par une combinaison linéaire

$\phi_{2s}' = a\phi_{1s} + b\phi_{2s}$ et calculer a et b de sorte que ϕ_{1s} et ϕ_{2s}' soient orthogonales.

$$\langle\phi_{1s}|\phi_{2s}'\rangle = 0$$

$$\langle\phi_{1s}|a\phi_{1s} + b\phi_{2s}\rangle = 0$$

$$a + b\langle\phi_{1s}|\phi_{2s}\rangle = 0$$

$$a + 0,2205b = 0$$

De plus ϕ_{2s}' doit être normalisée. $a^2 + b^2 + 2ab\langle\phi_{1s}|\phi_{2s}\rangle = 0$

$$a^2 + b^2 + 0,4410ab = 0$$

Finalement $a = 0,1924$ et $b = 0,8727$ donc $\phi_{2s}' = -1,478e^{-5,70r} + 0,957e^{-1,625r}$

4. Potentiels d'ionisation et affinité électronique du carbone

D'après Slater, l'énergie d'une orbitale est donnée par

$$E = \frac{1}{2} \frac{Z^*{}^2}{n^2} \quad \text{en (u.a)}$$

Le potentiel de première ionisation I_1 est la différence entre l'énergie E_C du carbone et l'énergie E_{C^+} de l'ion positif C^+ .

$$I_1 = E_C - E_{C^+}$$

$$I_1 = \frac{1}{2} \left\{ [2 \times (5,70)^2 + 4 \times \frac{(3,25)^2}{4}] - [2 \times (5,70)^2 + 3 \times \frac{(3,60)^2}{4}] \right\} = 0,4212 \text{ u.a}$$

De même : $I_2 = (E_{C^+}) - (E_{C^{++}})$

$$I_2 = \frac{1}{2} \left\{ [2 \times (5,70)^2 + 3 \times \frac{(3,60)^2}{4}] - [2 \times (5,70)^2 + 2 \times \frac{(3,95)^2}{4}] \right\} = 0,9594 \text{ u.a}$$

5. L'affinité électronique A est la différence entre E_{C^-} , énergie de l'ion négatif et E_C .

$$A = (E_{C^-}) - (E_C)$$

$$A = \frac{1}{2} \left\{ [2 \times (5,70)^2 + 5 \times \frac{(2,90)^2}{4}] - [2 \times (5,70)^2 + 4 \times \frac{(3,25)^2}{4}] \right\} = -0,0250 \text{ u.a}$$

Nous comparons valeurs calculées et valeurs expérimentales dans le tableau ci-dessous :

	Valeurs calculée (u.a)	Valeurs expérimentale (u.a)
I_1	0,4212	0,4141
I_2	0,9594	0,8960
A	-0,0250	0,0459

7. L'accord pour I_1 et I_2 est satisfaisant, compte tenu de la simplicité des règles de Slater. L'erreur relative commise dans le calcul de A est importante – le signe de A calculé est erroné -, cela s'explique en partie par la faible valeur de la grandeur considérée.

Chapitre 6.

Exercice 6.1 (Ion moléculaire H_2^+)

1. la normalisation des orbitales ψ_1 et ψ_2 .

On a : $\psi = c(\varphi_a + \varphi_b)$, $c = ?$

La condition de normalisation est $\int |\psi|^2 d\tau = 1$, $\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = 1$ (selon Dirac)

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle &= c^2 \langle \varphi_a + \varphi_b | \varphi_a + \varphi_b \rangle \\ &= c^2 (2 + 2S_{ab}) = 1 \Rightarrow c = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}} \end{aligned}$$

• Pour ψ_2 , $c' = ?$

$$\langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1$$

$$= c'^2 \langle \varphi_a - \varphi_b | \varphi_a - \varphi_b \rangle$$

$$c'^2 (2 - 2S_{ab}) = 1 \Rightarrow c' = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{ab})}}$$

2. L'énergie électronique associée à l'état moléculaire ψ_1 est :

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle \\ &= \frac{1}{2(1+S_{ab})} \langle \varphi_a + \varphi_b | \hat{H} | \varphi_a + \varphi_b \rangle \end{aligned}$$

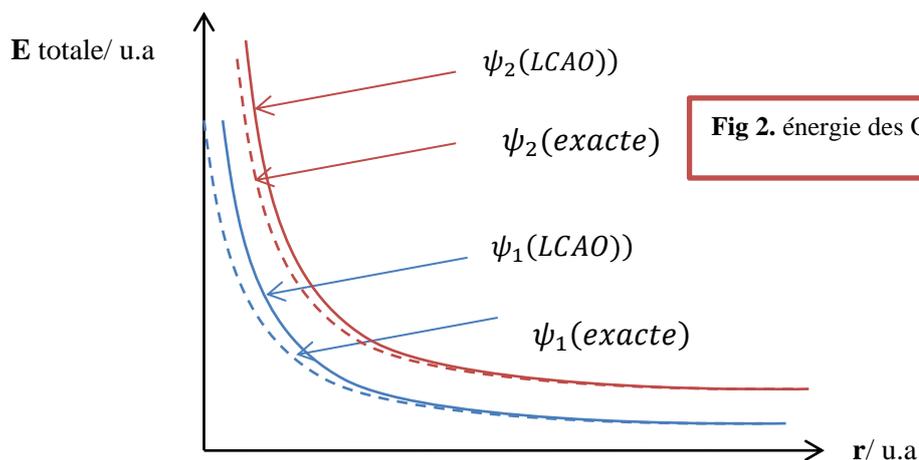
$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}$$

(On a $H_{aa} = H_{bb}$ pour des raisons de symétrie).

• Pour ψ_2 , $E_2 = \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$$

3. la **Fig 2**. Présente l'énergie de H_2^+ en fonction de r pour les fonctions d'onde exactes des deux premiers états moléculaires.



Bibliographie

- Antoine gereon et Ariel de kozak., Chimie général atomistique, faculté de Médecine université Pierre et Marie Curie (2007)
- Claude Millot Xavier Assfeld., Chimie quantique Exercice et problèmes résolus, Dunod, Paris, 2000
- Claude Cohen-Tannoudji., Mécanique quantique I, Laboratoire de physique, Hermann, éditeurs des sciences et des arts, 293 rue lerourbe, 75005, Paris
- Christian Ngo Hélène Ngo., Physique quantique introduction, Dunod, Paris, 2005.
- Jean Hladik et al., Mécanique quantique Atomes et noyaux application technologiques 3^e édition, Dunod, Paris, 1997, 2002, 2009.
- Jean Hladik ., M.Chrysos., Introduction à la Mécanique quantique, Dunod, Paris, 2006.
- Kotz. Teinchel JR., Chimie générale, de boeck Bruxelles, 2006.
- M. condatet al., Chimie théorique concept et problème, Hermann, Paris, 1972.
- Nicolas Chéron., Rappels de chimie théorique, Ecole Normale Supérieure de Lyon 27 septembre 2011.
- Nguyen Trong Anh., Orbitales frontières InterEdition, CNRS Edition, 75005, Paris, 1995.
- Paul Arnaud., Chimie physique. 6^{ème} Edition, Duno, Paris, 2007.
- P.Barchewitz., Spectroscopie Atomique et moléculaire II, Masson, Paris, 1971.
- Rivail J.L., Element de chimie quantique à l'usage des chimistes, Ineredition/Editions du CNRS, Paris, 1999.
- Roland lissillour., Chimie théorique Application à la spectroscopie cours et exercices, Dunod, Paris, 2001.
- T.Tung Nguyen-Dang., CHM-13212 Chimie quantique. Département de chimie, FSG Université Laval, Quebec A-2005.
- Yves Ayant et Elie Belorizky., Mécanique quantique 3 édition, Dunod, Paris, 2007.