

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

Polycopié de cours

Chimie quantique

Partie 1

*Origines, formalisme mathématique et postulats de
la mécanique quantique*

Dr. NEBBACHE Nadia

Maître de conférences "B"

2015/2016

PRÉAMBULE

Ce polycopié de cours présente une première partie du module de Chimie quantique, il sera particulièrement utile aux étudiants de chimie (2^{ème} et 3^{ème} année licence chimie et 1^{ère} année Master chimie fondamentale et appliquée et chimie pharmaceutique) mais également à tous ceux qui sont concernés ou intéressés par la mécanique quantique.

Dans cette partie seront exposés assez clairement et à un niveau élémentaire les origines, le formalisme mathématique et les principaux postulats de la mécanique quantique avec de nombreux exemples et figures qui illustrent les différentes définitions. Ce cours sera sans nul doute développé et complété par des séries d'exercices pendant les séances d'oral pour permettre une bonne assimilation des diverses notions.

Aucune connaissance préalable n'est requise. Il est seulement supposé que le lecteur maîtrise quelques éléments de mathématiques enseignés en première année universitaire et dans cycles antérieurs. Le lecteur dispose pour optimiser son travail de la liste des notations les plus courantes et des valeurs numériques des constantes nécessaires à la résolution des exercices.

Malgré toute l'attention prêtée à la réalisation de cette partie du cours, elle peut contenir des omissions ou des erreurs. Pour toute remarque ou commentaire concernant le manuscrit, merci de contacter l'auteur aux adresses électroniques suivantes :

n.nebbache@univ-biskra.dz

nadianebbacher@gmail.com

Table des matières

Chapitre I- Les origines de la chimie quantique

I.1. De la mécanique classique à la mécanique quantique.....	4
I.1.1. Historique.....	4
I.1.2. Fin de la mécanique classique et élaboration de la mécanique quantique.....	7
I.2. Introduction à la mécanique ondulatoire.....	8
I.2.1. Rayonnement du corps noir	8
I.2.2. Effet photoélectrique.....	11
I.2.3. Effet Compton.....	13
I.2.4. Principe d'incertitude d'Heisenberg.....	15
I.2.5. Dualité onde-corpuscule.....	16
I.2.6. Les postulats de Bohr.....	17

Chapitre II- Le formalisme mathématique de la mécanique quantique

II.1. Introduction.....	23
II.2. Espaces de Hilbert.....	23
II.2.1. Définition.....	23
II.2.2. Propriétés d'un espace Hilbertien.....	24
II.2.2.1. Groupe abélien.....	24
II.2.2.2. Espace vectoriel.....	24
II.2.3. Espace vectoriel et fonction d'onde.....	25
II.3. Notation de Dirac.....	25
II.4. Notion d'opérateurs.....	26
II.4.1. Définition.....	26
II.4.2. Différents types d'opérateurs.....	26
II.4.3. Algèbre des opérateurs.....	27
II.4.4. Propriétés des opérateurs.....	28
II.4.4.1. Opérateurs commutateurs.....	28
II.4.4.2. Opérateurs linéaires.....	29
II.4.4.3. Opérateurs adjoints.....	29

II.4.4.4. Opérateurs hermitiques ou auto-adjoints.....	30
II.4.4.5. Opérateurs unitaires.....	30
II.5. Norme hermitique et orthogonalité.....	31
II.6. Représentation matriciel d'un opérateur.....	31
II.7. L'opérateur moment cinétique.....	33

Chapitre III- Les principaux postulats de la mécanique quantique

III.1. Introduction.....	36
III.2. Les postulats de la mécanique quantique.....	36
III.2.1. Equation aux valeurs propres.....	36
III.2.2. Définition d'une fonction d'onde.....	37
III.2.3. Principaux postulats.....	38
III.3. Equation d'onde de Schrödinger.....	40
III.3.1. Equation de Schrödinger pour un état stationnaire.....	41
III.3.2. Hamiltonien pour des électrons n'interagissant pas.....	43
III.3.3. Fonctions propres de systèmes dégénérés.....	45
III.3.4. Orthogonalité des fonctions propres.....	45
III.3.5. Normalisation des fonctions propres.....	47
III.3. 6. Signe des fonctions propres.....	48
III.3.7. Principe d'indiscernabilité.....	49
III.3.8. Structure de la fonction d'onde.....	50
III.3.9. Généralisation de l'équation de Schrödinger.....	50
III.3. 9. 1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	51
III.3. 9. 2. Approximation de Hartree-Fock.....	53
III.3. 9. 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	54

Chapitre I- Les origines de la mécanique quantique

I.1. De la mécanique classique à la mécanique quantique

I.1.1. Historique

I.1.2. Fin de la mécanique classique et élaboration de la mécanique quantique

I.2. Introduction à la mécanique ondulatoire

I.2.1. Rayonnement du corps noir

I.2.2. Effet photoélectrique

I.2.3. Effet Compton

I.2.4. Principe d'incertitude d'Heisenberg

I.2.5. Dualité onde-corpuscule

I.2.6. Les postulats de Bohr

Chapitre I

Les origines de la mécanique quantique

I.1. De la mécanique classique à la mécanique quantique

I.1.1. Historique

Dans la préhistoire la chimie occupait déjà une place importante dans la vie de l'être humain sans pour cela constituer une science à part. Elle prend ses origines de deux grandes et précieuses sources : la philosophie de la nature et l'alchimie dont la première était basée sur l'observation, la déduction et la tentative d'interprétation de tous les phénomènes naturels. La seconde source était plutôt expérimentale, l'homme essayait d'exploiter tout ce qui peut subvenir à ses besoins. Avant l'an 1000 avant Jésus-Christ les hommes, savaient déjà comment extraire les métaux et les utiliser dans différents domaines en particulier pour la fabrication d'armes et de bijoux.

La synthèse de toutes les idées des grands philosophes et alchimistes a été faite au XVIIème siècle. En effet, l'observation et l'expérimentation se croisent et se complètent ce qui a donné naissance à une méthode de pensée nouvelle dite « méthode scientifique » qui introduit la chimie comme science moderne à l'époque encore appelée la science centrale.

La chimie a été fortement influencée et marque aussi son influence dans beaucoup d'autres domaines scientifiques tels que la physique, la biologie, l'astronomie, la science des matériaux...etc. Elle recense tous les travaux, toutes les lois, les théories, les inventions et expériences qui ont changé de manière spectaculaire la compréhension de la composition de la matière et l'interprétation de ses interactions. L'évolution de cette science est passée par de nombreuses étapes d'adaptation aux découvertes scientifiques, elle a puisé dans différentes disciplines et a eu recours à plusieurs lois physiques.

Ne pouvant être exhaustif sur toute l'histoire de la chimie, nous citons quelques dates marquant de grandes révolutions et les lois associées qui vont nous permettre de comprendre le passage de la mécanique classique à la mécanique quantique :

- Antoine de Lavoisier (1777-1789) : Loi de conservation des masses « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »
- Joseph Proust (1802) : Loi des proportions définies qui stipule que les éléments se combinent toujours selon un même rapport pondéral pour former un composé.
- John Dalton (1804) : Loi des proportions multiples et première théorie de l'atome
La loi de Dalton montre la nature discontinue de la matière, en effet le rapport des masses qui réagissent ne varie pas de façon continue et les espèces chimiques ne s'engagent dans des réactions que par quantités discrètes extrêmement petites mais indestructibles que Dalton désigne par le nom « atomes » qui s'unissent entre elles dans des proportions bien définies et par conséquent un composé chimique ou molécule n'est qu'une combinaison de deux ou plusieurs atomes.
- Louis Joseph Guy Lussac (1809) : Loi volumétriques des gaz, il découvre plusieurs propriétés chimiques et physiques de l'air et de beaucoup d'autres gaz et arrive à interpréter expérimentalement les lois de Boyle et de Charles
- Amedeo Avogadro (1811) : a développé plusieurs théories mais il meurt en 1856 sans les voir reconnues, il a énoncé la fameuse loi d'Avogadro qui stipule que « dans les mêmes conditions de température et de pression, le nombre d'atomes ou de molécules dans un volume de gaz donné est toujours le même quel que soit le gaz ».

Cette loi a permis la détermination du nombre d'Avogadro (\mathcal{N}) en 1865 par Johann Josef Loschmidt, ce nombre correspond au nombre d'atomes dans 12 grammes soit une mole de carbone : $\mathcal{N} = 6,02214729 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- Conférence de Karlsruhe c'est le premier congrès international de chimie organisé en 1860 par Friedrich August Kekulé dont l'objectif était de réunir tous les chimistes pour se mettre d'accord sur une nomenclature commune. Pendant cette conférence Stanislao Cannizzaro a démontré que la théorie atomique d'Avogadro permet d'établir des notations univoques et a pu convaincre toute la communauté scientifique internationale d'adopter une nomenclature basée sur la notion d'atomes.
- Classification périodique 17 février 1869 : Dimitri Mendeleïev propose un rangement des atomes dans l'ordre croissant de leur masse atomique après l'apparition d'une périodicité dans leurs propriétés. Il a pu classer les 63 éléments connus à l'époque et prévoit l'existence d'autres éléments pour lesquels il laisse l'emplacement libre.
- Découverte de l'électron : Joseph John Thomson en 1897, montre que, lors d'une décharge électrique dans un gaz, il existe des particules chargées négativement pour les quelles il détermine le rapport e/m .
Quelques années plus tard Millikan (1910) a déterminé la charge de l'électron, en étudiant les mouvements de gouttelettes d'huile électrisées entre les plaques d'un condensateur horizontal. Cette valeur est notée conventionnellement e , c'est la plus petite charge électrique que puisse porter une particule. Toute charge électrique "q" est donc, en valeur absolue, un multiple entier de celle de l'électron :

$$q = n \cdot e \quad \text{avec} \quad e = 1,601 \cdot 10^{-19} \text{Coulomb}$$

$$e/m = 1,758 \cdot 10^{11} \text{ C. Kg}^{-1}$$

- Ernest Rutherford (1911) : Découvre que presque toute la masse et toute la charge positive d'un atome sont localisées en son centre ce qu'il appelle noyau autour duquel gravitent les électrons sur des couches d'où la conception du modèle planétaire.

I.1.2. Fin de la mécanique classique et élaboration de la mécanique quantique

Le modèle planétaire de Rutherford a soulevé des difficultés quant à sa mise en évidence par la physique classique. En effet, les théories de la mécanique classique basées sur les lois d'Isaac Newton (1687) prévoient qu'un tel édifice est instable et d'après les premières lois de l'électromagnétisme, il paraît logique qu'une charge électrique en mouvement rayonne et par conséquent elle perd de l'énergie ; ainsi l'électron planétaire doit finir par tomber sur le noyau.

En outre le rayonnement de l'atome dans ce cas devrait se faire spontanément et son spectre serait continu. Or les expériences menées pour l'analyse du spectre électromagnétique d'un rayonnement lumineux par James Maxwell (1862) infirmait cela : l'émission n'est ni spontanée ni continue. Pourquoi l'électron ne tombe pas sur le noyau ? C'est par conséquent, l'une des premières questions qui marquait l'insuffisance de la mécanique classique.

À l'aube du XX^{ème} siècle, quelques expériences ont mis en évidence l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière mais qui échappaient aussi aux lois Newtoniennes et qui restait inexplicables à l'époque, telles que le rayonnement thermique et l'effet photoélectrique.

À partir de la mécanique ondulatoire développée par De Broglie, Heisenberg a introduit une nouvelle mécanique dite quantique avec Born et Jordan en utilisant le calcul matriciel. Au même moment, Erwin Schrödinger (1925-1926) a pu donner une forme mathématique réellement applicable à tous ces nouveaux concepts en formulant la fameuse équation qui porte son nom et dont la résolution rigoureuse nécessite le passage par des approximations.

La mécanique quantique mise au point a ouvert la voie à plusieurs applications en physique, chimie et bien d'autres domaines en particulier après la synthèse remarquable faite par Paul Dirac (1927-1930) en introduisant la théorie relativiste de l'électron.

I.2. Introduction à la mécanique ondulatoire

Dès XVIIème siècle, l'existence de deux théories distinctes, la mécanique et l'électromagnétisme, suscitait l'intérêt de toute la communauté scientifique ; Newton et Huygens émettaient chacun une théorie relative à la structure de la lumière dont l'aspect corpusculaire était le plus important à l'époque mais au début du XIXème siècle Fresnel imposa la théorie ondulatoire expliquant tous les phénomènes optiques et permettant ainsi à Maxwell d'établir toutes les équations de l'électromagnétisme qui ont conduit à la synthèse de l'optique et de l'électricité.

Un peu plus tard, Planck montra que les échanges d'énergie entre la matière ne s'effectuent que par quantités finies ou par petits paquets dits « quanta » ou « quantum d'énergie » qui sont multiples entiers de l'énergie minimale nécessaire pour une transition qu'on appelle aussi quantum d'énergie E correspondant à l'onde émise ou absorbée de fréquence ν et de longueur d'onde λ tel que :

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$$

où h étant la constante de Planck calculée après plusieurs expériences et vaut:

$$h = 6,6253 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4,14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$$

Cette quantification des échanges énergétiques entre la matière et un rayonnement électromagnétique était une grande révolution mais qui faisait des doutes à la communauté scientifique et à Planck lui-même ; jusqu'à ce que ce la généralisation de ce postulat a permis de comprendre d'autres phénomènes que la physique classique n'a pu expliquer on cite entre autres, le rayonnement du corps noir et l'effet photoélectrique.

I.2.1. Rayonnement du corps noir

Un corps noir est un corps opaque ou un objet non réfléchissant qui émet de la lumière lorsqu'il est porté à haute température. Le nom corps noir a été introduit pour la première fois en 1862 par le physicien Gustav Kirchhoff, en se basant sur le fait qu'un objet éclairé absorbe le rayonnement électromagnétique et devrait donc apparaître noir, ce qui n'est pas toujours le cas en réalité.

En pratique, un corps noir est une cavité munit d'un thermostat et percée d'un très petit trou permettant l'émission de la lumière. Le rayonnement émis dans ce cas est dit "rayonnement thermique". Un corps est dit absolument noir, s'il absorbe la totalité du rayonnement incident. Les lois caractérisant l'état de la lumière dans un corps noir ont été établies à la fois expérimentalement et théoriquement.

Si un rayonnement thermique à taux constant est envoyé sur un corps noir, la température de ce dernier s'élève ; il émet alors à son tour un rayonnement, dont le taux d'émission devient de plus en plus intense au fur et à mesure que la température augmente. Cette dernière se stabilise lorsque le taux d'émission est égal au taux d'absorption. Le système est alors dans un état d'équilibre thermodynamique.

Pour expliquer le rayonnement thermique du corps noir, Max Planck postule vers 1900 que seules certaines valeurs de l'énergie sont possibles dans les échanges énergétiques matière-rayonnement se font par un quantum d'énergie $E = h \nu$.

C'est de ce postulat que vient le caractère particulière des radiations. Planck (Prix Nobel 1918) a ainsi pu expliquer les changements de couleurs du rouge vers le blanc lorsqu'on chauffe une barre de fer.

A la fin du 19ème siècle, Rayleigh et Jeans proposent une loi de distribution spectrale $R(\lambda)$ du rayonnement à l'équilibre thermodynamique, à partir de la théorie cinétique de la matière et des statistiques de Boltzmann. Dans ce modèle, les ions oscillent avec un ensemble continu de fréquences autour de leur position moyenne ; ces oscillations sont responsables de l'émission du rayonnement.

Le spectre du corps noir représenté sur la figure 1 est donné par la loi de Rayleigh-Jeans :

$$R(\lambda) = \frac{8\pi k}{\lambda^4} \cdot T$$

Où : k est la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$), T est la température (en degré Kelvin) et λ est la longueur d'onde du rayonnement.

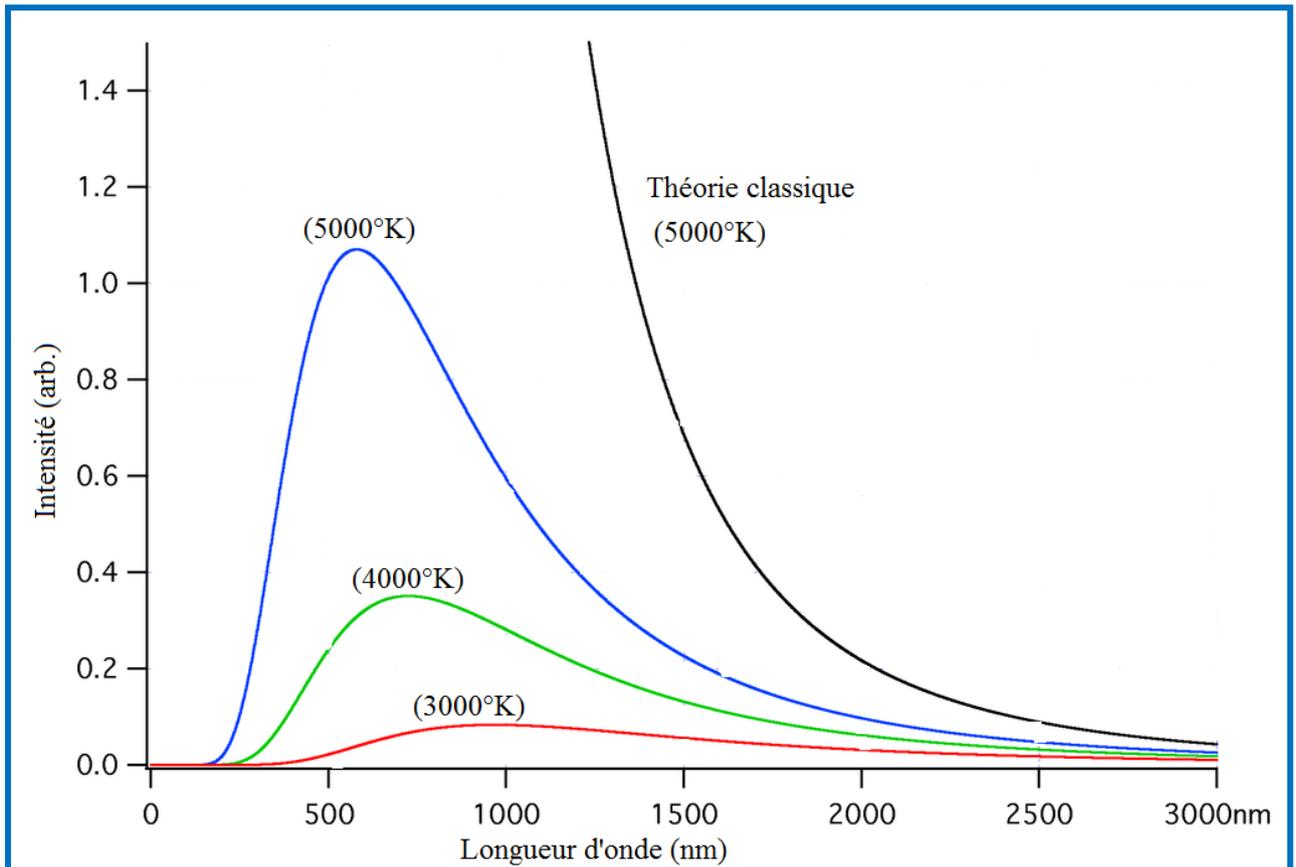


Figure 1: Courbes du rayonnement thermique de Planck selon la température

L'expérience montre que l'émission du corps noir n'est observée que pour de faibles valeurs de la fréquence c'est-à-dire pour de grandes longueurs d'onde. Pour de faibles longueurs d'onde, elle fait apparaître une divergence dramatique particulièrement marquée pour les longueurs d'onde correspondant à l'ultra-violet d'où le nom de « catastrophe ultra-violette » employé pour la première fois par le physicien Paul Ehrenfest.

Notons que la luminance spectrale monochromatique notée L_{λ}^0 pour une longueur d'onde λ donnée encore dite densité spectrale d'émission du corps noir est donnée par la loi de Planck :

$$L_{\lambda}^0 = \frac{2h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1}$$

Le maximum de ce spectre est donné par la loi de Wien qui exprime la longueur d'onde maximale λ_{max} en fonction de la température T :

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{4,965 \cdot k_B T} = \frac{2,898 \cdot 10^{-3}}{T}$$

Cette loi très simple permet ainsi de connaître la température d'un système assimilé à un corps noir par la seule position du maximum de son spectre.

Remarque : On définit aussi le corps gris comme étant un objet astronomique réel suivant de façon quasi parfaite la loi du corps noir pour sa température de surface. Les quelques écarts avec la courbe théorique du corps noir sont dues aux raies d'absorption des éléments présents au niveau de la surface de cet objet.

I.2.2. Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique est un phénomène découvert par Hertz (1887), étudié par Lenard (1899) et Millikan (1902) et expliqué par Einstein (1905). Il réside dans le fait que les métaux soumis à la lumière dans le visible ou l'ultra-violet émettent des électrons (voir Figure 2).

Ce phénomène n'est pas surprenant en lui-même car on sait parfaitement que la lumière est une onde électromagnétique qui exerce une force sur les électrons du métal et peut bien conduire à l'extraction de certains d'entre eux. Ce qui était cependant surprenant, et comme l'avait montré Philip Lenard des années plus tard, c'est que la vitesse des électrons émis par le métal et par conséquent leur énergie cinétique est indépendante de l'intensité de la lumière et dépend plutôt de sa fréquence.

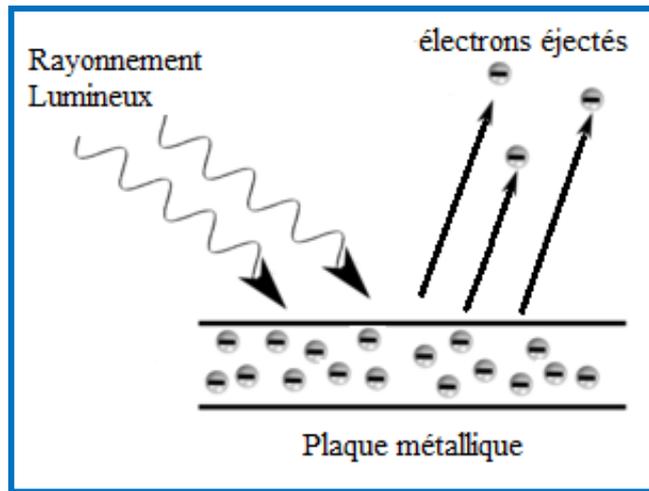


Figure 2. Illustration de l'effet photoélectrique

En 1905, Einstein a montré que l'effet photoélectrique peut s'expliquer facilement si on assimile la lumière monochromatique de fréquence ν à un flux de particules énergétiques qu'il désigna par « photons » qui sont distincts les uns des autres. En percutant les électrons du métal, les photons leur transmettent de l'énergie égale, en conformité avec l'équation de Planck à $h \nu$. Si l'on suppose que pour extraire l'électron du métal on a besoin de lui fournir un certain travail "W", l'électron sera émis par le métal avec une énergie cinétique E_{cin} égale, selon la loi proposée par Einstein à :

$$E_{\text{cin}} = h \nu - W$$

$$h \nu = \frac{1}{2} m_e v^2 + W$$

"W" est une constante caractéristique du matériau utilisé indépendante de la fréquence de la lumière incidente, c'est le travail d'extraction c'est-à-dire l'énergie que doit avoir un photon pour pouvoir extraire un électron du métal avec une vitesse nulle. Par ailleurs, il existe une valeur minimale de la fréquence en dessous de laquelle l'effet photoélectrique n'est plus observé : c'est le seuil photoélectrique de fréquence ν_0 et qu'on note "W₀".

$$E_{\text{cin}} = h \nu - W_0 = h \nu - h \nu_0 = h (\nu - \nu_0)$$

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h c \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)$$

Remarque 1 : L'année 2005 a été déclarée par l'UNESCO « Année mondiale de la physique » pour célébrer le centenaire de l'année miraculeuse d'Einstein, elle marque aussi 50 ans de sa disparition le 18 avril 1955. En "1905", il a publié 5 articles, dont celui consacré à l'interprétation de l'effet photoélectrique a été jugé comme le plus révolutionnaire et qui lui vaudra le prix Nobel au titre de l'année 1921.

Remarque 2 : L'effet que nous avons décrit possède son inverse car on a constaté plus tard qu'une plaque métallique exposée à un rayonnement d'électrons rapide émettait un rayonnement d'énergie $h\nu$ plus grande que l'énergie de capture de l'électron qui est égale et de sens opposé à l'énergie d'extraction, c'est l'effet photoélectrique inverse.

Remarque 3 : Pour les métaux alcalins, le seuil photoélectrique se situe dans la zone de l'Infrarouge, pour les métaux comme le platine il se trouve dans le domaine de l'Ultra-violet. Ce seuil se déplace d'autant plus près des petites fréquences que le métal est électropositif.

Remarque 4 : L'énergie d'extraction est beaucoup plus importante lorsque l'électron se trouve dans un atome isolé que lorsqu'il est dans une plaque métallique ou une structure cristalline car les forces coulombiennes dans ce cas sont très élevées et préservées et ne sont pas perturbées par les atomes voisins.

Remarque 5 : Certains semi-conducteurs deviennent conducteurs quand ils sont soumis à un rayonnement lumineux. Cette conductivité est due à un effet photoélectrique interne ; les électrons ne sont pas libérés mais subissent une excitation et restent à l'intérieur du milieu.

I.2.3. Effet Compton :

La quantification de l'énergie du photon par la longueur d'onde ainsi que son aspect corpusculaire furent vérifiés expérimentalement en 1923 par Arthur Holly Compton (Prix Nobel 1927). Cette expérience appelée « effet Compton », est un effet de diffusion des rayons X (RX) par les électrons libres d'un échantillon métallique, elle met

en évidence le transfert d'énergie d'un photon lorsqu'il entre en collision avec un électron libre ou très faiblement lié à un atome.

L'expérience, représentée schématiquement par la figure 3, a montré que les rayons X diffusés depuis la plaque métallique ont une longueur d'onde λ' plus grande que celle des rayons X du faisceau incident, λ_0 . La longueur d'onde λ' dépend de l'angle θ sous lequel le photon a été diffusé. L'électron dont l'impulsion est nulle au repos est éjecté après collision avec une vitesse v' .

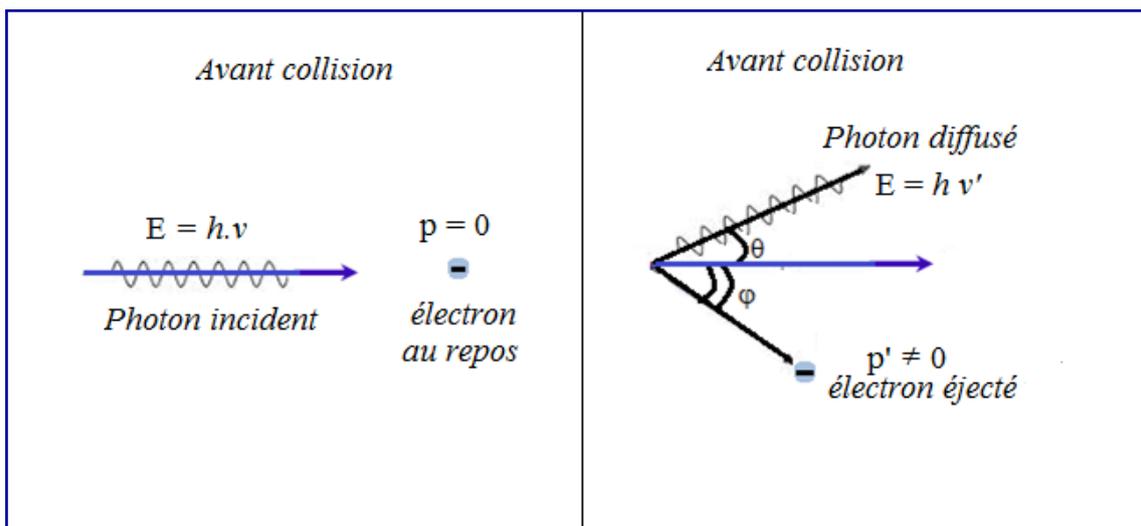


Figure 3. Représentation schématique de l'effet Compton

La perte d'énergie conduit à une augmentation de la longueur d'onde du photon et à une déviation de sa trajectoire d'un angle θ tel que :

$$\Delta\lambda = \lambda_f - \lambda_i = \frac{h}{me.c} (1 - \cos\theta)$$

où :

λ_i : Longueur d'onde initiale du photon

λ_f : Longueur d'onde finale du photon

θ : Angle de déviation du photon

p : Quantité de mouvement du photon

p : Quantité de mouvement de l'électron éjecté

m_e : masse de l'électron : $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$

c : célérité de la lumière dans le vide : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m. s}^{-1}$

On explique l'effet Compton en considérant que le choc photon-électron est élastique d'où la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Le photon se comporte comme une particule défini par le couple (E, p) , il est ainsi associé à une onde plane monochromatique de fréquence ν et de longueur d'onde λ . Cependant, il existe une importante limitation quant à la détermination de la position exacte de ce photon.

Remarque : Dans le cas où la particule diffusée est un électron, la quantité $\frac{h}{m_e c}$ est dite

longueur d'onde de Compton, elle vaut : $\frac{h}{m_e c} = 2,42 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 0,024 \text{ \AA}$

I.2.4. Principe d'incertitude d'Heisenberg :

En 1927, le physicien allemand Werner Heisenberg a introduit de nouvelles notions quant à la définition de la position d'une particule et sa quantité de mouvement voire sa vitesse qui sont en fait conjugués et peuvent avoir plusieurs valeurs possibles à un instant donné.

Le principe de Heisenberg constitue une notion importante de la physique moderne qui s'intéresse directement aux mesures des grandeurs physiques caractéristiques des particules quantiques, il stipule que : « il est impossible de connaître simultanément la position exacte et la vitesse exacte d'une particule » en d'autres termes plus on connaît avec précision la position d'une particule, moins on connaît sa vitesse, et *vice versa*.

Ce principe est exprimé à travers quelques relations typiques dites relations d'indétermination de Heisenberg dont on donne les plus courantes :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{tel que} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Comme la quantité de mouvement $p = m \cdot v$, on peut aussi écrire $\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{\hbar}{2m}$

De même pour l'énergie et le temps on a : $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$

Ce principe d'incertitude ou d'indétermination nous confirme notre incapacité à voir la matière à l'échelle atomique voire microscopique, il est donc impossible de prédire la trajectoire d'une particule. Notons bien qu'il ne s'agit pas d'une erreur de mesure.

Remarque 1: Le concept de « trajectoire » n'est pas de signification à l'échelle microscopique donc de particules élémentaires.

Remarque 2: Le principe d'incertitude d'Heisenberg n'est pas applicable à l'échelle macroscopique.

I.2.5. Dualité onde-corpuscule

En 1923, Louis De Broglie a associé les deux théories corpusculaire et ondulatoire d'un rayonnement électromagnétique qui sont chacune à part incomplètes mais sont complémentaires et indissociables; cette association a contribué à la naissance de la théorie quantique dans la quelle la lumière est un flux de particules de fréquence ν autrement dit, à toute particule de masse m et d'énergie E , on peut associer une fréquence ν et donc une longueur d'onde λ .

En partant de la théorie de relativité d'Einstein, qui associe pour un photon de masse m une énergie $E = m \cdot c^2$ qu'on peut écrire en fonction de la quantité de mouvement $E = p \cdot c$ et en considérant ce même photon comme particule lumineuse, De Broglie a affirmé que toute matière a une nature ondulatoire pas rien la lumière et lui associe par conséquent une longueur d'onde λ et une quantité de mouvement p tel que :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}$$

Cette relation est une généralisation des lois de Planck et Einstein, on écrit par suite :

$$p = \frac{E}{c} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

De Broglie devient lauréat du prix Nobel de physique de 1929 « pour sa découverte de la nature ondulatoire des électrons » après sa confirmation trois ans plus tard par plusieurs chercheurs scientifiques comme Davisson, Germer, Estemann et Otto Stern qui ont réalisé des expériences sur différents systèmes à savoir même des protons et des molécules.

I.2.6. Les postulats de Bohr

En 1885, Balmer a commencé l'étude du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, il a obtenu un spectre de raies discontinu et définit alors la première série de raies. On dénombre en tout 5 séries de raies observées expérimentalement : la série de Balmer (1885), la série de Lyman (1906), la série de Paschen (1909), la série de Brackett (1922) et la série de Pfund (1926). L'analyse de ces séries a montré que la longueur d'onde obéit à la formule empirique de Rydberg énoncé par Ritz en 1908 :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Où R_H est la Constante de Rydberg dont la valeur expérimentale est : $R_H = 109677,30 \text{ cm}^{-1}$.

La stabilité de l'atome d'hydrogène constituait la deuxième révolution quantique réalisée par Niels Bohr en 1913, quand il publia un article intitulé "De la constitution des atomes et des molécules" dans lequel il tente d'expliquer l'existence d'atomes formés de noyaux entourés d'électrons interagissant entre eux (Figure 4) et de présenter ainsi un modèle atomique planétaire pour l'atome d'hydrogène et interprète la quantification relative à la discontinuité observée sur son spectre d'émission comme le montre la figure 5. En s'appuyant sur les travaux de Planck, Bohr propose les postulats suivants :

1^{er} postulat : L'électron circule à une vitesse et énergie constante sur des orbites circulaires particulières pour les quelles il y a une exacte compensation entre l'attraction coulombienne du noyau et la force centrifuge (figure 4).

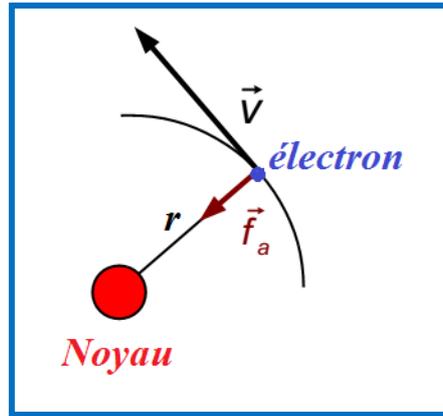


Figure 4. Modèle atomique de Bohr

2^{ème} postulat : l'électron ne peut tourner autour du noyau selon des orbites circulaires quelconques, il doit plutôt graviter seulement sur des orbites bien particulières qui se limitent à celles pour lesquelles le moment cinétique est un multiple entier de la constante de Planck divisée par 2.

$$M = n \cdot \frac{h}{2\pi} = n \cdot \hbar$$

Sachant que le moment cinétique étant le produit du rayon de l'orbite "r" par la quantité de mouvement "p", donc :

$$M = r \cdot p = r \cdot m \cdot v = n \cdot \hbar$$

$$2\pi \cdot r \cdot mv = n \cdot h \quad d'où \quad 2\pi \cdot r = n \cdot (h/mv) = n \cdot \lambda$$

Conséquences:

- Seules certaines orbites circulaires multiples de λ sont possibles correspondant ainsi à des ondes dites stationnaires.
- Apparition d'un nombre quantique "n" principal, entier naturel non nul.
- Quantification des rayons orbitaux : $r_n = \frac{a_0}{n}$

Sachant que a_0 c'est le rayon de Bohr correspondant à $n = 1$

$$a_0 = \frac{4\pi \cdot \xi_0 \cdot \hbar^2}{m_e \cdot e^2}$$

ξ_0 : Constante diélectrique du vide ou permittivité $\xi_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

$$a_0 = 0,529 \text{ \AA} \cong 0,53 \text{ \AA} = 1 \text{ Bohr}$$

- Quantification des niveaux d'énergie associés à un atome :

$$E_n = \frac{m \cdot e^4}{(4\pi \cdot \xi_0 \cdot \hbar)^2} \cdot \frac{Z^2}{2 \cdot n^2}$$

Cette expression donne l'énergie en Joules pour un atome de numéro atomique Z , on peut la simplifier en passant à l'électronvolt et en utilisant l'énergie de l'état fondamental ($n=1$) de l'atome d'hydrogène : $E_1 = -13,6 \text{ eV}$

$$E_n = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Plusieurs unités d'énergie sont aussi souvent utilisées telle que le Hartree :

$$1 \text{ Hartree} = \frac{e^2}{4\pi \cdot \xi_0 \cdot a_0} = 4,359 \cdot 10^{-18} \text{ Joules} = 27,21 \text{ eV}$$

Remarque : En mécanique quantique, il est pratique d'utiliser un système d'unités pour lequel nous fixons la plupart des constantes usuelles à 1. On doit par conséquent adapter les autres unités à l'aide de facteurs de conversion. Dans ce cas, nous prenons comme unité de masse celle de l'électron et la valeur absolue de sa charge est fixée à 1. Le Bohr est alors l'unité de longueur du rayon atomique.

3^{ème} postulat : Parmi les niveaux d'énergie possibles, on distingue celui d'énergie minimale, c'est l'état fondamental et les autres sont les niveaux des états excités. En l'absence d'interaction avec le milieu extérieur, autrement dit avec une radiation, le système reste dans son état stationnaire. Le passage d'une orbite à une autre se produit par absorption ou émission d'un photon comme illustré sur la figure 5. Bohr postula qu'un rayonnement de fréquence ν peut faire passer le système d'un état initial (i) à un état final (f). L'énergie du photon absorbé ou émis correspond à la différence entre les valeurs de l'énergie des deux états.

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad \text{d'où} \quad \lambda = \frac{|E_f - E_i|}{h \cdot c}$$

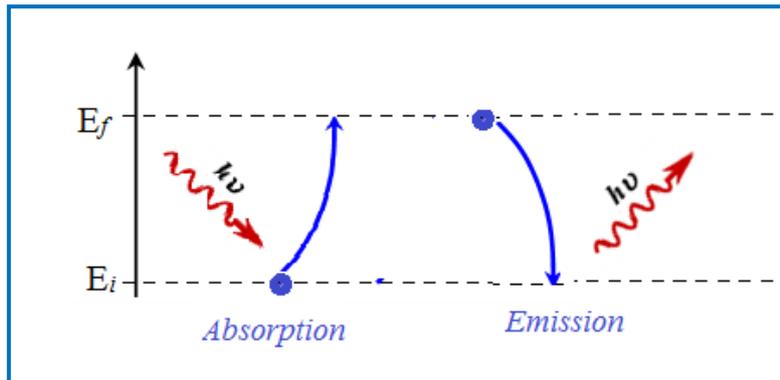


Figure 5. Transitions électroniques possibles

Le modèle de Bohr s'est montré très satisfaisant pour expliquer la quantification de l'énergie et interpréter le spectre optique de l'atome d'hydrogène observé expérimentalement dont les résultats sont résumés par un schéma sur la figure 6.

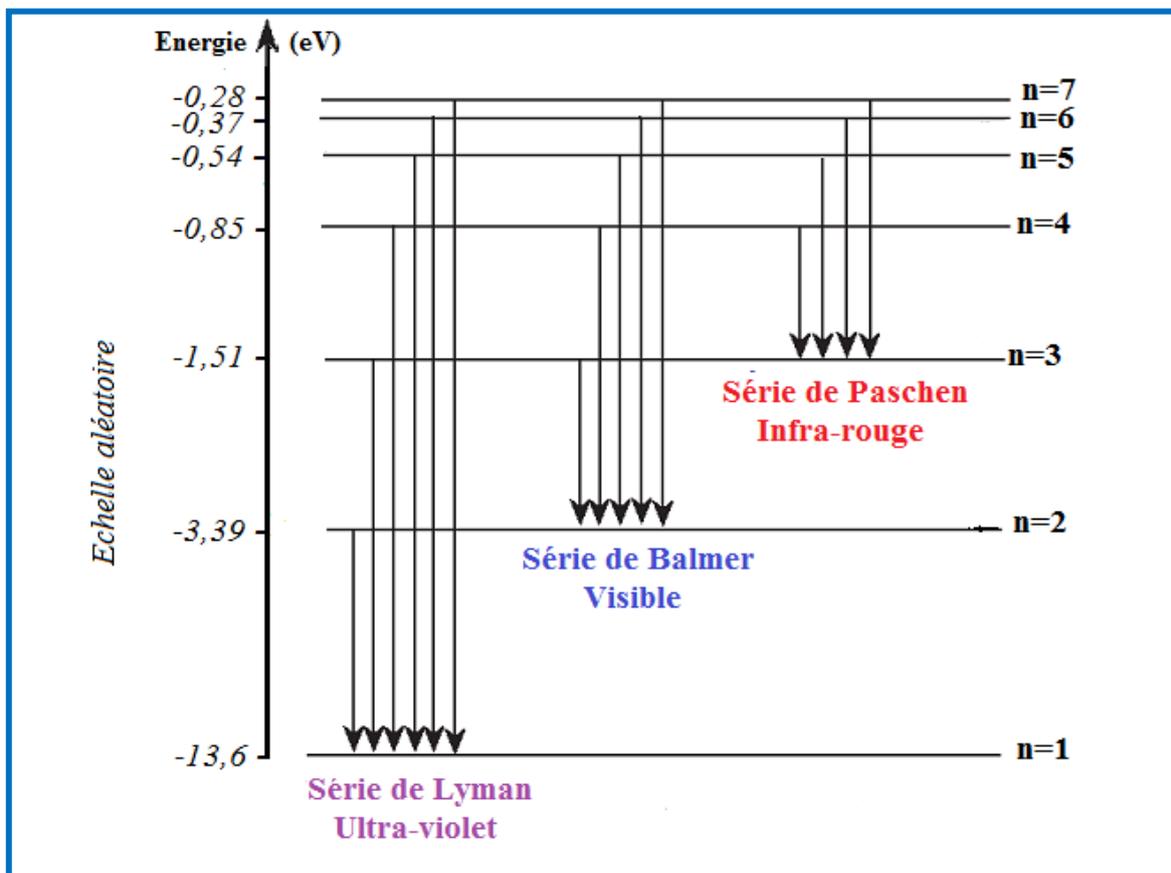


Figure 6 . Spectre d'émission de l'hydrogène avec les premières séries de raies

Remarque : Il existe différents types de transitions énergétiques dans la matière, selon les atomes et molécules qui la constituent, conduisant à des gammes d'énergies émises ou absorbées très variées et définissant ainsi les différents domaines spectraux. Les rayonnements les plus énergétiques sont générés par des transitions nucléaires (Figure 7).

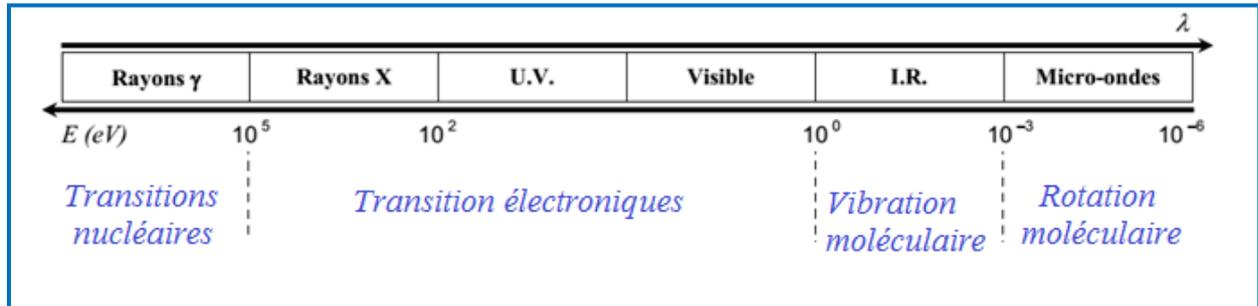


Figure 7 . Domaines spectraux selon le type de transition

Le modèle de Bohr a été raffiné par Wilson-Sommerfeld afin d'expliquer la structure hyperfine du spectre de raies de l'atome d'hydrogène. En se basant sur la loi d'attraction électromagnétique et en traitant le problème en coordonnées polaires, il montre que les électrons gravitent non pas autour d'orbites circulaires mais elliptiques et introduit par la suite deux nouveaux nombres quantiques "l" azimutal ou secondaire ($0 \leq l \leq n-1$) et "m" le nombre magnétique ($-1 \leq m \leq +1$) avec un incrément de 1; apparaît alors le concept de couches (K, L, M, N...etc.) et sous couches (s, p, d, f).

Chapitre II- Le formalisme mathématique de la mécanique quantique

II.1. Introduction

II.2. Espaces de Hilbert

II.2.1. Définition

II.2.2. Propriétés d'un espace Hilbertien

II.2.3. Espace vectoriel et fonction d'onde

II.3. Notation de Dirac

II.4. Notion d'opérateurs

II.4.1. Définition

II.4.2. Différents types d'opérateurs

II.4.3. Algèbre des opérateurs

II.4.4. Propriétés des opérateurs

II.4.4.1. Opérateurs commutateurs

II.4.4.2. Opérateurs linéaires

II.4.4.3. Opérateurs adjoints

II.4.4.4. Opérateurs hermitiques ou auto-adjoints

II.4.4.5. Opérateurs unitaires

II.5. Norme hermitique et orthogonalité

II.6. Représentation matriciel d'un opérateur

II.7. L'opérateur moment cinétique

Chapitre II

Le formalisme mathématique de la mécanique quantique

II.1. Introduction

La résolution des problèmes reposant sur les théories classiques s'est avérée insuffisante à l'échelle atomique, en particulier à la description du mouvement de l'électron et la détermination de son énergie. Heisenberg (1925) et Schrödinger (1926) ont développé une nouvelle approche permettant d'interpréter de façon rigoureuse tous les résultats expérimentaux : la théorie quantique pour laquelle Dirac et Von Newman ont donné la structure algébrique dite le formalisme mathématique de la mécanique quantique qui nécessitait, pour son application, l'introduction des espaces de Hilbert et de la théorie des opérateurs.

II.2. Espace de Hilbert

II.2.1. Définition

Cette notion a été introduite en 1912 par David Hilbert dans ses travaux sur les équations intégrales, mais une définition axiomatique complète de l'espace de Hilbert n'a pu être donnée qu'après la réalisation des travaux de Von Neumann en 1927 sur les fondements mathématiques de la mécanique quantique qui ont été raffinés par la suite par Schwartz et Gelfand et ont aboutis à une écriture et une description de manière précise de toutes les observables en mécanique quantique.

Un espace de Hilbert, noté \mathcal{H} , de dimension finie ou infinie est un ensemble de vecteurs repérés par un nombre respectivement fini ou infini de coordonnées, il peut être réel ou complexe et dans lequel on peut effectuer plusieurs opérations comme c'est le cas pour l'espace euclidien \mathbb{R}^n ou dans l'espace hermitien \mathbb{C}^n . Pour la description des états d'une particule dans l'espace, par exemple, on considère les vecteurs d'un espace tridimensionnel ayant chacun trois coordonnées.

II.2.2. Propriétés d'un espace Hilbertien :

II.2.2.1. Groupe abélien :

Un espace hilbertien \mathcal{H} complexe munit d'une application $*$ est tel que:

a) Le résultat de la combinaison de deux ou plusieurs éléments appartenant à \mathcal{H} par l'application $*$ doit appartenir à \mathcal{H} , l'application constitue donc une loi de composition interne dans $\mathcal{H} : (\mathcal{H} \times \mathcal{H}) \xrightarrow{*} \mathcal{H}$

b) Quel que soit x, y et z de l'espace \mathcal{H} , l'application doit être associative :

$$x * y * z = (x * y) * z = x * (y * z)$$

c) Existence d'un élément neutre O tel que : $O * x = x$

d) Existence d'un élément réciproque x^{-1} ou \bar{x} tel que : $\bar{x} * x = O$

e) Quel que soit x et y de l'espace \mathcal{H} , l'application doit être commutative :

$$x * y = y * x$$

Conclusion : L'espace \mathcal{H} munit de l'application $*$ est donc un groupe commutatif ou abélien.

II.2.2.2. Espace vectoriel

On considère l'espace hilbertien \mathcal{H} et le corps des nombres complexes \mathbb{C} tel que :

1. $(\mathcal{H}, *)$ est un groupe abélien

2. Soit \mathcal{H} munit d'une deuxième application (\cdot) produit scalaire telle que

$$(\mathbb{C} \times \mathcal{H}) \rightarrow \mathcal{H}$$

et quel que soit x et y de l'espace \mathcal{H} et quel que soit λ et μ éléments de \mathbb{C} , on a :

- $(\lambda * \mu) \cdot x = \lambda \cdot x * \mu \cdot x$
- $(\lambda \cdot \mu) \cdot x = \lambda \cdot (\mu \cdot x)$
- $\lambda \cdot (x + y) = \lambda \cdot x + \lambda \cdot y$
- $1 \cdot x = x$

Conclusion : L'espace $(\mathcal{H}, *, \cdot)$ est dans ce cas un espace vectoriel complexe sur \mathbb{C} .

Remarque : On parle d'espace vectoriel réel, si la loi externe est : $(\mathbb{R} \times \mathcal{H}) \rightarrow \mathcal{H}$

II.2.3. Espace vectoriel et fonction d'onde

Une fonction d'onde est une description de l'état d'une particule dans l'espace, on la note généralement Ψ . Cette notion a été introduite par De Broglie pour expliquer les observations expérimentales relatives à la nature ondulatoire de la particule ce qui conduit à associer une fonction d'un champ scalaire dépendant du temps, soit $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Dans l'interprétation de Born, la connaissance de $\Psi(\mathbf{r}, t)$ permet de connaître l'évolution dynamique de la probabilité de trouver la particule dans un volume autour de tout point \mathbf{r} possible en fonction du temps.

C'est une fonction est en général à valeurs complexes. En effet, si l'espace est à une dimension c'est-à-dire que la particule a un seul degré de liberté paramétré par la position de valeur réelle ($x \in \mathbb{R}$) la fonction d'onde correspondante sera complexe ($\Psi(x) \in \mathbb{C}$).

L'ensemble des fonctions d'ondes qui décrivent une particule quelconque forme un espace vectoriel complexe qu'on note \mathcal{H} . Ces fonctions doivent donc vérifier les propriétés d'un espace hilbertien. Il s'agit dans ce cas d'un espace infini car les fonctions $\Psi(x)$ sont prises en une infinité de valeurs de x correspondant aux différentes positions de la particule.

II.3. Notation de Dirac

Afin de simplifier l'écriture des différentes équations et intégrales souvent rencontrées en mécanique quantique nous adoptons une nouvelle notation proposée par Dirac dans laquelle il représente une fonction d'onde et sa fonction imaginaire conjuguée comme suit :

$$\text{De l'anglais } \underline{\text{Braket}} \text{ (parenthèses)} : \begin{cases} \text{Ket } f \text{ pour la fonction : } f(x) = |f\rangle \\ \text{Bra } f \text{ pour sa conjuguée } f^*(x) = \langle f| \end{cases}$$

Les intégrales prennent la forme : $\langle f|g\rangle = \int f^*(x).g(x).dx$

Dans cette notation, Dirac et autres mathématiciens considèrent la fonction comme un point extrémité d'un vecteur appartenant à un espace \mathcal{H} et suggèrent par conséquent, une image vectorielle dans un espace de dimension infinie.

Remarque : L'intégrale se calcule sur l'espace considéré et selon sa dimension.

II.4. Notion d'opérateurs

II.4.1. Définition

Un opérateur est un outil mathématique, généralement noté $\hat{\Omega}$ ou \hat{A} , qui transforme une fonction $f(x)$ en une autre fonction $g(x)$ en d'autres termes un opérateur agit sur une fonction pour engendrer une autre selon l'expression : $\hat{\Omega} \cdot f(x) = g(x)$

Ainsi on peut décrire les grandeurs par des opérateurs, on cite à titre d'exemple :

- L'opérateur position qui décrit une coordonnée : $\hat{x} \cdot = x \cdot$ ou $\hat{y} \cdot = y \cdot$ ou $\hat{z} \cdot = z \cdot$
- L'opérateur dérivée, racine carrée, logarithme, etc
- L'opérateur quantique impulsion $\hat{p} \cdot = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d \cdot}{dx}$, ou l'hamiltonien \hat{H} ...etc

Remarque : Le point à droite de l'opérateur indique que celui-ci est simplement multiplicatif.

II.4.2. Différents types d'opérateurs

- Opérateur Zéro qui annule la fonction : $\hat{0} f(x) = 0$
- Opérateur identité qui laisse la fonction inchangée : $\hat{1} f(x) = f(x)$
Exemple : $\hat{1} \text{Log}(x) = \text{Log}(x)$
- Opérateur multiplicatif, son action consiste à multiplier la fonction par un réel ou par une autre fonction : $\hat{A} \cdot = g(x) \times \cdot$ ou bien $\hat{A} \cdot = \lambda \times \cdot$

Exemple :

- Soient $\hat{A} \cdot = 3 \times \cdot$ et $f(x) = 2x$
 $\hat{A} f(x) = 3 \times 2x = 6x$
- Soient $\hat{A} \cdot = (x + 2) \times \cdot$ et $f(x) = 3x$;

$$\widehat{A} f(x) = (x + 2) \times (3x) = 3x^2 + 6x$$

- Opérateur différentiel qui contient des opérations de dérivation

Exemple : Soit l'opérateur dérivée : $\widehat{A} \cdot = \frac{d}{dx}$ et $f(x) = \sin(ax)$

$$\widehat{A}(\sin(ax)) = \frac{d}{dx} \sin(ax) = a \cos(ax)$$

- Opérateur parité défini par $\widehat{P}f(x) = f(-x)$

Exemple : Soit la fonction $f(x) = 2x$, l'opérateur parité donne $\widehat{P}f(x) = f(-2x)$

II.4.3. Algèbre des opérateurs

- Produit d'un opérateur par un scalaire λ : $\widehat{A} \cdot \lambda = \lambda \cdot \widehat{A}$
- Opérateur inverse noté \widehat{A}^{-1} tel que : $\widehat{A} \cdot \widehat{A}^{-1} = \widehat{A}^{-1} \cdot \widehat{A} = \widehat{I}$
- La somme de deux opérateurs \widehat{A} et \widehat{B} est un opérateur. Soit, $\widehat{S} = \widehat{A} + \widehat{B}$

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

Notons que la somme des opérateurs est commutative et associative

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

$$\widehat{S}'f(x) = (\widehat{A} + \widehat{B} + \widehat{C})f(x) = (\widehat{A} + (\widehat{B} + \widehat{C}))f(x) = ((\widehat{A} + \widehat{B}) + \widehat{C})f(x)$$

Le produit de deux opérateurs \widehat{A} et \widehat{B} est un opérateur. Lorsqu'on applique un produit de plusieurs opérateurs à une fonction, on applique, dans l'ordre, chaque opérateur en partant par celui qui se trouve le plus à droite à la fonction. A priori, le produit des opérateurs n'est pas commutatif.

Soit, $\widehat{P} = \widehat{A} \times \widehat{B}$ tel que : $\widehat{P}f(x) = (\widehat{A} \times \widehat{B})f(x) = \widehat{A} [\widehat{B}f(x)]$

Exemple : On considère les deux opérateurs \widehat{A} et \widehat{B} et la fonction $f(x)$ tels que :

$$\widehat{A} \cdot = \frac{d}{dx} \quad \text{et} \quad \widehat{B} \cdot = (x + 2) \times \cdot \quad \text{et} \quad f(x) = 2x$$

Calculons d'abord l'action du produit $\widehat{P} = \widehat{A} \times \widehat{B}$ sur $f(x)$ ensuite $\widehat{P}' = \widehat{B} \times \widehat{A}$

$$\widehat{P}f(x) = \widehat{A} [\widehat{B} f(x)] = \frac{d}{dx} [\widehat{B} f(x)] = \frac{d}{dx} [(x+2) \times (2x)] = \frac{d}{dx} [(2x^2 + 4x)] = 4x + 4$$

$$\widehat{P}'f(x) = \widehat{B} [\widehat{A} f(x)] = (x+2) \times \left[\frac{d}{dx} f(x) \right] = (x+2) \times \left[\frac{d}{dx} 2x \right] = 2(x+2) = 2x + 4$$

On voit bien que la commutativité n'est pas vérifiée pour le produit des opérateurs.

Remarque : Il y a un ordre à suivre dans la distributivité par rapport à la somme :

$$(\widehat{A} + \widehat{B}) \times \widehat{C} = \widehat{A} \cdot \widehat{C} + \widehat{B} \cdot \widehat{C}$$

$$\widehat{A} \cdot (\widehat{B} + \widehat{C}) = \widehat{A} \cdot \widehat{B} + \widehat{A} \cdot \widehat{C}$$

II.4.4. Propriétés des opérateurs

II.4.4.1. Opérateurs commutateurs

On définit le commutateur \widehat{C} de deux opérateurs \widehat{A} et \widehat{B} comme suit :

$$\widehat{C} = (\widehat{A}, \widehat{B}) = [\widehat{A}, \widehat{B}] = \widehat{A} \cdot \widehat{B} - \widehat{B} \cdot \widehat{A}$$

Si l'opérateur $\widehat{C} = 0$, on dit que les opérateurs \widehat{A} et \widehat{B} commutent.

Exemple : Soient les opérateurs : $\widehat{A} = \frac{d}{dx}$, $\widehat{B} = x$;

Calculons le commutateur $\widehat{C} = (\widehat{A}, \widehat{B})$

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

$$\widehat{B} \cdot \widehat{A} f(x) = \widehat{B} \cdot (\widehat{A} f(x)) = x \cdot \left(\frac{d}{dx} f(x) \right) = x \cdot f'(x)$$

$$\widehat{C}f(x) = \widehat{A} \cdot \widehat{B} f(x) - \widehat{B} \cdot \widehat{A} f(x) = (f(x) + x \cdot f'(x)) - (x \cdot f'(x)) = f(x)$$

$$\widehat{C}f(x) = f(x) \Leftrightarrow \widehat{C} \cdot = 1 \cdot \neq 0 \Leftrightarrow \text{les opérateurs } \widehat{A} \text{ et } \widehat{B} \text{ ne commutent pas.}$$

II.4.4.2. Opérateurs linéaires

Un opérateur \hat{A} est dit linéaire s'il vérifie simultanément les 2 conditions suivantes :

- $\hat{A}[f(x) + g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x)$
- $\hat{A}(\lambda \cdot f(x)) = \lambda \cdot \hat{A}f(x)$ où λ étant un scalaire indépendant de la variable x .

Exemple : Les opérateurs position (x) et dérivée ($\frac{d}{dx}$) sont linéaires par contre les opérateurs racine carrée (\sqrt{i}) et exponentielle (e^i) ne le sont pas.

Remarque : Tous les opérateurs de la mécanique quantique sont linéaires

II.4.4.3. Opérateurs adjoints

Définition : On considère un opérateur \hat{A} permettant d'obtenir un état $F_2(x)$ à partir d'un état $F_1(x)$ qu'on peut traduire mathématiquement par l'expression :

$$\langle F_2(x) | \hat{A} | F_1(x) \rangle = \int F_2^*(x) \cdot (\hat{A} \cdot F_1(x)) \cdot dx$$

On appelle opérateur adjoint, noté \hat{A}^+ , l'opérateur qui appliqué à $F_2(x)$ donne la fonction conjuguée de $F_1(x)$ c'est-à-dire $F_1^*(x)$ d'où la nouvelle expression :

$$\langle F_2(x) | \hat{A} | F_1(x) \rangle^* = \langle F_1(x) | \hat{A}^+ | F_2(x) \rangle = \int F_1^*(x) \cdot (\hat{A}^+ \cdot F_2(x)) \cdot dx$$

Propriétés des opérateurs adjoints

- $(\hat{A}^+)^+ = \hat{A}$
- $(\hat{A}_1 + \hat{A}_2)^+ = \hat{A}_1^+ + \hat{A}_2^+$
- $(\lambda \cdot \hat{A})^+ = \lambda^* \cdot \hat{A}^+$; λ étant un nombre complexe et λ^* son conjugué
- $(\hat{A}_1 \cdot \hat{A}_2)^+ = \hat{A}_2^+ \cdot \hat{A}_1^+$
- $(\hat{A}_1 \cdot \hat{A}_2)^+ = (\hat{A}_2 \cdot \hat{A}_1)^+$ si et seulement si \hat{A}_1 et \hat{A}_2 commutent

II.4.5. Opérateurs hermitiques ou auto-adjoints

Définition : La condition nécessaire et suffisante pour qu'un opérateur soit hermitique encore dit hermitien ou auto-adjoints, est qu'il doit coïncider ou se superposer avec son opérateur adjoint donc il doit vérifier l'expression suivante

$$\int f^*(x) \cdot \hat{A} \cdot g(x) \cdot dx = \int f(x) \cdot \hat{A}^+ \cdot g^*(x) \cdot dx \Leftrightarrow \hat{A} = \hat{A}^+$$

\hat{A}^+ est l'opérateur conjugué de \hat{A} et $f^*(x)$ et $g^*(x)$ sont les fonctions imaginaires conjuguées des fonctions $f(x)$ et $g(x)$ respectivement.

Propriétés des opérateurs hermitiens

- La somme de deux opérateurs hermitiques est un opérateur hermitique
- Le produit d'un opérateur hermitique par un réel est un opérateur hermitique
- Le produit de deux opérateurs hermitiques n'est pas un opérateur hermitique sauf si les deux opérateurs de départ commutent entre eux.
- L'inverse d'un opérateur hermitien est hermitien
- En multipliant un opérateur hermitique par le nombre imaginaire "i" on obtient un opérateur anti-hermitique.
- Le commutateur de deux opérateurs hermitiques est hermitique
- Deux opérateurs hermitiques qui commutent possèdent un ensemble commun de fonctions propres.

Remarque : A l'aide d'opérateurs hermitiques, il est possible de faire toutes les opérations de l'algèbre ordinaire il suffit juste de respecter l'ordre d'intervention quand ils sont différents.

II.4.6. Opérateurs unitaires

Un opérateur est unitaire si le produit avec son adjoint est égale à l'unité:

$$\hat{A} \cdot \hat{A}^+ = 1.$$

Un opérateur \hat{A} unitaire peut s'écrire sous la forme d'une somme en fonction de deux autres opérateurs \hat{B} et \hat{C} hermitiens et qui commutent tels que : $\hat{A} = \hat{B} + i \hat{C}$

avec : $\hat{B} = (\hat{A} + \hat{A}^+) / 2$ et $\hat{C} = i.(\hat{A}^+ - \hat{A}) / 2$

Remarque : En pratique, on ne manipule que les opérateurs linéaires et hermitiques.

II.5. Norme hermitique et orthogonalité

- Le produit hermitique de deux fonctions $f(x)$ et $g(x)$ est donné par l'expression:

$$\langle f|g \rangle = \int f^*(x) \cdot g(x) \cdot dx$$

- La norme hermitique d'une fonction $f(x)$ est généralement notée N et s'écrit :

$$N = \langle f|f \rangle = \int f^*(x) \cdot f(x) \cdot dx$$

Si $N = 1$, on dit que la fonction $f(x)$ est normée à l'unité.

- L'orthogonalité de deux fonctions $f(x)$ et $g(x)$ est donné par l'expression suivante :

$$\langle f|g \rangle = \langle g|f \rangle = \int f^*(x) \cdot g(x) \cdot dx = \int g^*(x) \cdot f(x) \cdot dx = 0$$

II.6. Représentation matricielle d'un opérateur

On considère deux fonctions $f(x)$ et $g(x)$ telles que :

$$\hat{A} \cdot f(x) = g(x)$$

L'opérateur \hat{A} peut être représenté par une matrice ou un déterminant si les fonctions $f(x)$ et $g(x)$ mises en jeu s'écrivent sous forme d'un développement linéaire sur une base de n autres fonctions orthonormées qu'on désigne par $h_i(x)$ (i variant de 1 jusqu'à n) telles que :

$$\langle h_i|h_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$(\delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j ; \delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j)$$

Les deux fonctions exprimées dans cette base s'expriment sous la forme suivante :

$$f(x) = \sum_{i=1}^n c_i h_i(x) \quad \text{et} \quad g(x) = \sum_{i=1}^n d_i h_i(x)$$

Par suite on aura :

$$\sum_{i=1}^n d_i h_i(x) = \hat{A} \sum_{i=1}^n c_i h_i(x)$$

Cette équation peut se transcrire en écriture matricielle comme suit :

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_i \\ \vdots \\ d_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & A_{ii} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & A_{ij} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & \dots & \dots & A_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ c_j \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

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

Les quantités A_{ij} sont les éléments de la matrice $(n \times n)$ qui représentent l'opérateur \hat{A} sur la base des n fonctions orthonormées h_i considérée.

Pour un opérateur linéaire :

$$g(x) = \hat{A} f(x) = \hat{A} \sum_{i=1}^n c_i h_i(x) = \sum_{i=1}^n c_i \hat{A}.h_i(x)$$

$$\hat{A}.h_i(x) = A_{i1}.h_1(x) + A_{i2}.h_2(x) + \dots + A_{ij}.h_j(x) + \dots + A_{in}.h_n(x)$$

En multipliant par $h_j(x)$ de part et d'autres de l'égalité, on obtient :

$$h_j(x).\hat{A}.h_i(x) = h_j(x) \left(A_{i1}.h_1(x) + A_{i2}.h_2(x) + \dots + A_{ij}.h_j(x) + \dots + A_{in}.h_n(x) \right)$$

En intégrant, on obtient l'expression suivante donnée en notation de Dirac :

$$\langle h_j | \hat{A} | h_i \rangle = A_{i1} \langle h_j | h_1 \rangle + A_{i2} \langle h_j | h_2 \rangle + \dots + A_{ij} \langle h_j | h_j \rangle + \dots + A_{in} \langle h_j | h_n \rangle$$

La base étant orthonormée, le seul membre non nul dans cette égalité est $\langle h_j | h_j \rangle = 1$;

d'où :

$$\langle h_j | \hat{A} | h_i \rangle = A_{ij} \langle h_j | h_j \rangle$$

$$A_{ij} = \langle h_j | \hat{A} | h_i \rangle / \langle h_j | h_j \rangle$$

II.7. L'opérateur moment cinétique

Le vecteur moment cinétique \vec{L} est le résultat du produit vectoriel entre les vecteurs position et impulsion : $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$. Les composantes du vecteur \vec{L} dans un repère de coordonnées cartésiennes sont notées L_x , L_y et L_z et sont incompatibles entre elles mais sont compatibles avec le carré de la norme L^2 du vecteur moment cinétique.

Les opérateurs correspondants sont donnés par les expressions suivantes :

$$\hat{L}_x \Psi(\vec{r}, t) = (\hat{y} \hat{P}_z - \hat{z} \hat{P}_y) \Psi(\vec{r}, t)$$

$$\hat{L}_y \Psi(\vec{r}, t) = (\hat{z} \hat{P}_x - \hat{x} \hat{P}_z) \Psi(\vec{r}, t)$$

$$\hat{L}_z \Psi(\vec{r}, t) = (\hat{x} \hat{P}_y - \hat{y} \hat{P}_x) \Psi(\vec{r}, t)$$

En remplaçant chaque opérateur par sa formule, on a :

$$L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$L_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

En coordonnées sphériques, les expressions prennent la forme suivante

$$L_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot g \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot g \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

La norme du vecteur moment cinétique est égale :

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

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

On peut vérifier aisément que les composantes du moment cinétique ne sont pas commutables et on a :

$$\begin{aligned} [\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] &= i \hbar \widehat{L}_z \\ [\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] &= i \hbar \widehat{L}_x \\ [\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] &= i \hbar \widehat{L}_y \end{aligned}$$

Comme on peut vérifier que le module L^2 vérifie les relations de commutation avec chacun des opérateurs des composantes L_x , L_y et L_z :

$$[\widehat{L}^2, \widehat{L}_x] = [\widehat{L}^2, \widehat{L}_y] = [\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] = 0$$

Chapitre III- Les principaux postulats de la mécanique quantique

III.1. Introduction

III.2. Les postulats de la mécanique quantique

III.2.1. Equation aux valeurs propres

III.2.2. Définition d'une fonction d'onde

III.2.3. Principaux postulats

III.3. Equation d'onde de Schrödinger

III.3.1. Equation de Schrödinger pour un état stationnaire

III.3.2. Hamiltonien pour des électrons n'interagissant pas

III.3.3. Fonctions propres de systèmes dégénérés

III.3.4. Orthogonalité des fonctions propres

III.3.5. Normalisation des fonctions propres

III.3. 6. Signe des fonctions propres

III.3.7. Principe d'indiscernabilité et

III.3.8. Structure de la fonction d'onde

III.3.9. Généralisation de l'équation de Schrödinger

Chapitre III

Les postulats de la mécanique quantique

III.1. Introduction

De nombreuses découvertes et observations expérimentales ont prouvé l'insuffisance de la mécanique newtonienne à l'échelle atomique conduisant ainsi à l'édification de la mécanique quantique.

Après un demi-siècle d'exploitation intensive et bien que des contradictions insurmontables apparurent dès 1920 dans la théorie des quanta concernant l'étude des niveaux énergétiques de l'atome d'hélium et de la molécule d'hydrogène, la mécanique quantique, et malgré son caractère abstrait, apparaît comme l'outil le plus puissant dont on dispose pour aborder et interpréter les problèmes à l'état microscopique. Elle repose sur un ensemble de postulats énoncés, généralisés et développés sur la base de la mécanique ondulatoire mais qui ne découlent pas de faits expérimentaux relativement simples.

III.2. Postulats de la mécanique quantique

III.2.1. Equation aux valeurs propres

En mécanique quantique, la mesure d'une grandeur physique A d'une particule, s'exprime par l'action de l'opérateur adéquat (\hat{A}) sur la fonction d'onde qui la décrit. De cette action résultent d'une part une modification ou une perturbation de l'état quantique initiale et une valeur mesurée. Le résultat de l'action est donné par l'expression suivante :

$$\underbrace{\hat{A}}_{\text{Opérateur}} \cdot \underbrace{\Psi(\mathbf{r}, t)}_{\substack{\text{Fonction} \\ \text{d'onde}}} = \underbrace{a}_{\substack{\text{Valeur} \\ \text{propre}}} \cdot \underbrace{\Psi(\mathbf{r}, t)}_{\substack{\text{Fonction} \\ \text{propre}}}$$

Cette équation est appelée équation aux valeurs propres de la grandeur A. Elle peut avoir plusieurs voire une infinité de solutions qui seront indicées.

L'ensemble des valeurs propres de A est en général discontinu ou discret. En effet, les valeurs possibles de A ne sont pas toutes permises. On dit alors qu'il est quantifié.

L'ensemble des fonctions propres de A forme une base orthonormée où n'importe quelle fonction d'onde peut être exprimée sous forme de combinaison linéaire de n autres fonctions propres.

Remarque : Notons qu'un état quantique quelconque peut toujours être interprété comme une superposition d'états propres.

Dégénérescence d'une valeur propre : Une valeur propre est dite dégénérée s'il existe plusieurs vecteurs propres (fonctions propres) orthogonaux entre eux. On appelle ordre de dégénérescence le nombre de tels vecteurs.

III.2.2. Définition d'une fonction d'onde

L'étude de l'aspect ondulatoire d'un rayonnement, considéré comme un faisceau de particules individuelles, montre que l'intensité de l'onde est proportionnelle au carré du module de l'amplitude qui lui est associée. Cette dernière est caractérisée par une fonction Ψ qui dépend en général des coordonnées de l'espace et du temps, l'intensité de l'onde est égale au produit de la fonction Ψ par la fonction complexe conjuguée Ψ^* :

$$|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$$

Si on considère l'aspect corpusculaire du rayonnement électromagnétique, l'intensité du faisceau serait égale au nombre de particules par unité de volume (dv) à un temps t qui est égale aussi à $|\Psi|^2$ d'où l'appellation de la fonction Ψ par fonction d'onde, c'est une fonction en général complexe.

Une fonction d'onde est dite normée si elle vérifie la condition de normalisation

$$\int_{\text{espace}} \Psi^* \cdot \Psi \cdot dv = 1$$

Remarque : Une fonction d'onde, encore appelée fonction d'état n'a aucune réalité physique, elle est purement mathématique.

III.2.3. Principaux postulats

1^{er} Postulat : La mécanique quantique substitue aux notions classiques de position et trajectoire d'un point une description probabiliste.

Axiome : Tout état d'un système de N particules est complètement décrit par une fonction $\Psi(\vec{r}_i, t)$, l'indice i variant de 1 jusqu'à N (ou bien $\Psi(x, y, z, t)$ selon le repère de coordonnées considéré). Le produit de cette fonction par sa conjuguée représente la probabilité de trouver chaque particule dans un élément de volume dv (ou $dx.dy.dz$) approprié à un point et à un instant donné.

$$\Psi^*(\vec{r}_i, t) \cdot \Psi(\vec{r}_i, t) \cdot dv = |\Psi^2| \cdot dv = dP$$

$$\int_{\text{espace}} \Psi^*(\vec{r}_i, t) \cdot \Psi(\vec{r}_i, t) \cdot dv = \int_{\text{espace}} dP$$

La connaissance de la fonction d'onde permet la prédiction de l'évolution d'un système au cours du temps et ainsi comprendre le changement de la distribution de la probabilité de trouver une particule. La fonction doit être finie et continue sur l'ensemble des valeurs possibles des coordonnées.

Contrairement à la mécanique classique, on est incapable de connaître parfaitement le mouvement d'une particule. On peut seulement déterminer la probabilité de la trouver. La probabilité P varie entre 0 et 1. La probabilité maximale pour trouver certainement la particule dans l'espace à un instant donné doit satisfaire la condition : $\int_{\text{espace}} dP = 1$

Remarque : La fonction d'onde Ψ appartient à la classe des fonctions à carré sommable et la quantité $|\Psi^2|$ peut être interprétée comme étant la densité de probabilité de trouver une particule en un point particulier de l'espace.

2^{ème} Postulat : A toute grandeur physique mesurable (observable) est associé un opérateur linéaire et hermitique.

Notons que les valeurs propres des opérateurs hermitiques sont réelles donc adéquates pour la description des observables mesurables. On cite à titre d'exemple :

- Opérateur quantité de mouvement : $\hat{P} = -i \hbar \cdot \left(\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy} + \frac{d}{dz} \right)$
- Opérateur énergie cinétique : $\hat{T} = \hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right)$
- Opérateur énergie potentielle selon x : $\hat{V}_x = \frac{1}{2} k \cdot x^2$
- Opérateur Hamiltonien de l'énergie totale dans l'espace (à 3 dimensions) :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) + \hat{V}_{(x,y,z)}$$

3^{ème} Postulat : Pour toute mesure d'une observable, associée à l'opérateur \hat{A} , seules les valeurs « a » obéissant à l'équation aux valeurs propres sont observées.

$$\hat{A} \cdot \Psi(\mathbf{r}, t) = a \cdot \Psi(\mathbf{r}, t)$$

Remarque: L'équation aux valeurs propres pour l'opérateur de l'énergie totale d'un système est une notion très importante en mécanique quantique.

4^{ème} Postulat : Il existe deux types de grandeurs physiques :

a)- Grandeur exactement mesurable : Soit A une grandeur physique auquel on associe un opérateur \hat{A} et une fonction d'état du système Ψ tels que : $\hat{A} \cdot \Psi = a \cdot \Psi$

Si « a » est une valeur réelle précise alors l'observable A est une grandeur physique exactement mesurable.

Exemple : L'énergie pour un état stationnaire

Remarque : Il n'existe pas beaucoup de grandeurs exactement mesurables.

b)- Grandeur non exactement mesurable : En partant de la même équation et si A admet plusieurs valeurs propres différentes, elle serait une grandeur non exactement mesurable pour laquelle on prend une valeur moyenne qu'on note \bar{A} telle que :

$$\bar{A} = \frac{\int_{espace} \Psi^* \cdot \hat{A} \cdot \Psi \cdot dv}{\int_{espace} \Psi^* \cdot \Psi \cdot dv} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

5^{ème} Postulat : L'évolution dans le temps d'une particule en mouvement est gouverné par l'équation d'onde de Schrödinger qui est l'équation principale de la mécanique quantique et dont la résolution conduit à la fonction d'onde décrivant un tel système et l'énergie associée.

$$\hat{H} \cdot \Psi(\mathbf{r}, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \cdot \Psi(\mathbf{r}, t)$$

Notons que l'opérateur Hamiltonien \hat{H} associé à l'énergie du système ne contient pas explicitement la variable temps « t », d'où la possibilité de séparation des variables, ainsi on peut écrire la fonction d'onde sous forme d'un produit de deux fonctions une radiale et une temporelle :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) \cdot f(t)$$

6^{ème} Postulat : Pour les systèmes renfermant deux ou plusieurs particules identiques, la résolution de l'équation de Schrödinger devient plus délicate. En effet, pour la détermination de la fonction d'onde on doit tenir compte de plusieurs paramètres entre autres du principe d'incertitude de Heisenberg du fait de l'indiscernabilité des particules et aussi du principe d'exclusion de Pauli qui stipule que "Deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même orbitale".

III.3. Equation d'onde de Schrödinger

Enoncé en 1926, le postulat de Schrödinger constitua l'équation centrale de la physique quantique dont le rôle principale était de donner les lois qui gouvernent le comportement des objets à l'état microscopique et leur évolution dans le temps à l'instar des équations de Newton en mécanique classique.

C'est une équation linéaire aux dérivées partielles du premier ordre dans le temps qui permet de déterminer avec précision la modification instantanée de l'onde et par conséquent de définir complètement la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ d'une particule à tout instant si l'on connaît celle-ci à un instant initial.

L'équation de Schrödinger relative à un système constitué de plusieurs électrons placés dans un potentiel ou dans un champ de forces ne peut être résolue de façon rigoureuse. On ne peut qu'utiliser des méthodes de calculs approchés ou approximations pour la détermination des différentes valeurs permises de l'énergie ainsi que les fonctions d'ondes correspondantes ou orbitales atomiques.

Remarque 1 : L'équation de Schrödinger est un postulat, donc elle n'admet pas de démonstration ! La validité de cette équation réside dans ses conséquences.

Remarque 2 : Souvent on confond équation de Schrödinger et équation aux valeurs propres de l'Hamiltonien H où l'énergie E est la valeur propre de H .

$$\hat{H} \cdot \Psi(\mathbf{r}, t) = E \cdot \Psi(\mathbf{r}, t)$$

III.3. 1. Equation de Schrödinger pour un état stationnaire

La compréhension des problèmes d'évolution dans le temps du mouvement des particules consiste à résoudre l'équation de Schrödinger en imposant certaines conditions aux limites à la fonction d'onde.

Dans un premier temps et avec l'aide du mathématicien Herman Weyl, Schrödinger a pu calculer toutes les solutions de son équation pour un état stationnaire c'est-à-dire lorsque les forces agissant sur le système sont indépendantes du temps et l'énergie totale E du système est constante. Il retrouve alors toutes les formules empiriques des phénomènes spectroscopiques établies par Balmer et Rydberg.

La résolution de l'équation consiste à chercher la partie de l'espace correspondant à la fonction d'onde décrivant le système étudié en partant de l'équation de propagation d'une onde selon la loi de De Broglie qui s'écrit dans le cas général :

$$v^2 \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}$$

ou bien:

$$v^2 \Delta \Psi(x, y, z, t) = \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial t^2}$$

avec Δ l'opérateur Laplacien : $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

La séparation de variables conduit à écrire :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) \cdot \exp\left(-2i\pi \frac{v}{\lambda} \cdot t\right)$$

Qui peut aussi prendre la forme suivante :

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \cdot \cos\left(2\pi \frac{v}{\lambda} \cdot t\right)$$

Puisqu'on étudie les états stationnaires, la composante temporelle est connue et la variable temps ne sera plus considérée lors de la dérivation et par conséquent on aura une dérivée totale par rapport à la variable position et l'équation de Schrödinger correspondante s'écrit :

$$\Delta \Psi(x, y, z) + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \Psi(x, y, z) = 0$$

Sachant que l'énergie totale d'une particule, dans un champ extérieur, est la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle V (quelques fois notée U) :

$$E = \frac{1}{2} \cdot m v^2 + V$$

$$E = \frac{p^2}{2m} + V$$

d'où :

$$p = \sqrt{2m(E - V)}$$

Par suite la longueur d'onde associée est :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - V)}}$$

En remplaçant la longueur d'onde λ par cette dernière expression dans l'équation de propagation on obtient :

$$\Delta \Psi(x, y, z) + \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m}{h^2} \cdot (E - V) \cdot \Psi(x, y, z) = 0$$

C'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour des particules de masse m , de vitesse v et d'énergie totale E . Cette équation peut prendre d'autres formes :

$$E \cdot \Psi(x, y, z) = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{-ih \cdot \nabla}{2\pi} \right)^2 + V \right] \cdot \Psi(x, y, z)$$

avec $\Delta = \nabla^2$ et ∇ (nabla) c'est l'opérateur différentiel gradient.

Dans cette équation, on remarque que la quantité $\left(\frac{-ih \cdot \nabla}{2\pi} \right)$ est un opérateur qui remplace l'expression de l'impulsion p en mécanique classique. Par suite on peut définir l'Hamiltonien \hat{H} qui est un opérateur linéaire de dérivée seconde tel que :

$$\hat{H} = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{-ih \cdot \nabla}{2\pi} \right)^2 + V \right]$$

$$\hat{H} \cdot \Psi(x, y, z) = E \cdot \Psi(x, y, z)$$

III.3. 2. Hamiltonien pour des électrons n'interagissant pas

Dans le cas d'un système de deux électrons n'ayant aucune interaction entre eux c'est-à-dire que chacun des deux se comporte comme si l'autre n'existait pas. On définit alors un opérateur Hamiltonien relatif à chaque électron, soient H_1 et H_2 . On aura par conséquent un ensemble de fonctions propres qu'on note Ψ_1 et Ψ_2 qui décrivent chacun des deux électrons à part ce qui va générer un ensemble de valeurs propres d'énergies E_1 et E_2 respectivement.

$$\hat{H}_1 \cdot \Psi_1 = E_1 \cdot \Psi_1$$

$$\hat{H}_2 \cdot \Psi_2 = E_2 \cdot \Psi_2$$

Les deux électrons étant supposés totalement indépendants l'un de l'autre, l'opérateur H_1 est défini comme n'agissant que sur Ψ_1 et n'agira pas sur Ψ_2 qui sera considérée comme un terme constant, ce qui nous donne la possibilité de multiplier les deux membres de la première équation par Ψ_2 :

$$\hat{H}_1 \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2 = E_1 \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2$$

De même pour la deuxième équation, on aura :

$$\hat{H}_2 \cdot \Psi_2 \cdot \Psi_1 = E_2 \cdot \Psi_2 \cdot \Psi_1 \quad \text{ou bien} \quad \hat{H}_2 \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2 = E_2 \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2$$

L'addition membre à membre des équations relatives aux deux électrons conduit à :

$$\hat{H}_1 \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2 + \hat{H}_2 \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2 = E_1 \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2 + E_2 \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2$$

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \cdot \Psi_1 \Psi_2 = (E_1 + E_2) \cdot \Psi_1 \Psi_2$$

L'équation du système peut ainsi s'écrire :

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

avec
$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 ; \quad E = E_1 + E_2$$

et
$$\Psi = \Psi_1 \cdot \Psi_2$$

Conclusion : Pour un système où les électrons ont des comportements totalement indépendants les uns des autres, l'Hamiltonien global est égale à la somme des opérateurs Hamiltonien mono-électroniques et par conséquent l'énergie totale est la somme des énergies. La fonction d'onde totale fonction propre de l'Hamiltonien global est le produit des fonctions d'ondes particulières pour chaque électron.

III.3. 3. Fonctions propres de systèmes dégénérés

Un système est dit dégénéré s'il possède pour une même valeur de l'énergie, plusieurs fonctions propres différentes. Supposons que l'action de l'Hamiltonien H conduit à deux fonctions propres Ψ et Ψ' dégénérées

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad \text{et} \quad \hat{H} \cdot \Psi' = E \cdot \Psi'$$

Règle : Toute combinaison linéaire des deux fonctions propres dégénérées sera aussi solution de l'équation de Schrödinger avec la même valeur propre.

Dans ce cas, en considérant deux constantes a et b, on peut poser :

$$\Phi = a \cdot \Psi + b \cdot \Psi'$$

Si on applique l'opérateur Hamiltonien sur Φ on aura :

$$H \Phi = H(a \cdot \Psi + b \cdot \Psi') = a \cdot H \cdot \Psi + b \cdot H \cdot \Psi'$$

$$H \Phi = a \cdot E \cdot \Psi + b \cdot E \cdot \Psi' = E \cdot (a \cdot \Psi + b \cdot \Psi')$$

$$H \Phi = E \Phi$$

Donc la combinaison linéaire des fonctions dégénérées est bien une fonction propre de H.

Remarque : La combinaison linéaire de fonctions propres non dégénérées n'est pas solution de l'équation de Schrödinger et n'est pas fonction propre de l'Hamiltonien.

III.3. 4. Orthogonalité des fonctions propres

Si pour un système donné, deux fonctions propres d'un opérateur Hamiltonien ont des valeurs propres différentes, ces fonctions doivent être orthogonales ce qui traduit un recouvrement nul.

$$\text{Soit par exemple : } \hat{H} \cdot \Psi_1 = E_1 \cdot \Psi_1 \quad \text{et} \quad \hat{H} \cdot \Psi_2 = E_2 \cdot \Psi_2$$

Si on multiplie à gauche les deux membres de la première équation par la fonction imaginaire conjuguée Ψ_2^* on obtient :

$$\Psi_2^* \cdot \hat{H} \cdot \Psi_1 = \Psi_2^* \cdot E_1 \cdot \Psi_1$$

De la même manière, on multiplie dans la deuxième équation par Ψ_1^* on obtient :

$$\Psi_1^* \cdot \hat{H} \cdot \Psi_2 = \Psi_1^* \cdot E_2 \cdot \Psi_2$$

En intégrant à tout l'espace les deux équations, on obtient :

$$\int_{\text{espace}} \Psi_2^* \cdot \hat{H} \cdot \Psi_1 \cdot dv = \int_{\text{espace}} \Psi_2^* \cdot E_1 \cdot \Psi_1 \cdot dv = E_1 \cdot \int_{\text{espace}} \Psi_2^* \cdot \Psi_1 \cdot dv$$

$$\int_{\text{espace}} \Psi_1^* \cdot \hat{H} \cdot \Psi_2 \cdot dv = \int_{\text{espace}} \Psi_1^* \cdot E_2 \cdot \Psi_2 \cdot dv = E_2 \cdot \int_{\text{espace}} \Psi_1^* \cdot \Psi_2 \cdot dv$$

Afin de simplifier la démonstration, on va considérer tous les termes des deux équations réels pour avoir des intégrales simplifiées, on peut donc omettre l'astérisque de la fonction conjuguée, d'où :

$$\int_{\text{espace}} \Psi_2 \cdot \hat{H} \cdot \Psi_1 \cdot dv = E_1 \cdot \int_{\text{espace}} \Psi_2 \cdot \Psi_1 \cdot dv$$

$$\int_{\text{espace}} \Psi_1 \cdot \hat{H} \cdot \Psi_2 \cdot dv = E_2 \cdot \int_{\text{espace}} \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot dv$$

En utilisant la notation de Dirac, ces équations s'écrivent comme suit :

$$\langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = E_1 \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle$$

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = E_2 \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$$

Notons que pour des fonctions réelles, les termes $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$ et $\langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle$ sont équivalents. L'intégrale correspondante désigne une sorte de recouvrement entre les deux fonctions et le donne en termes d'espace.

Cependant les termes $\langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle$ et $\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle$ sont reliés à l'image d'une interaction ou d'un couplage entre les deux fonctions sous l'action de l'Hamiltonien. Les intégrales ci-dessus donnent ce couplage entre les fonctions en termes d'énergie. Dans ce cas, on peut changer l'ordre des fonctions dans les intégrales puisqu'elles sont réelles et la force ou l'énergie de couplage ne dépend pas de la manière dont on les répertorie.

$$\langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle$$

Par soustraction membre à membre :

$$\langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle - \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle = E_1 \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle - E_2 \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$$

$$\text{Or : } \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle \quad \text{et} \quad \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle$$

$$\text{Donc : } 0 = (E_1 - E_2) \cdot \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$$

Par hypothèse de départ on a : $E_1 \neq E_2$ donc $(E_1 - E_2) \neq 0$

$$\text{Par suite : } \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0$$

L'intégrale étant nulle, on dit que les deux fonctions sont orthogonales.

Remarque : Quand il s'agit de fonctions complexes, on utilise la propriété d'hermiticité de l'opérateur Hamiltonien qui donne :

$$\langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle^*$$

III.3. 5. Normalisation des fonctions propres

L'intégration de l'équation aux valeurs propres ($\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi$) permet d'obtenir la fonction d'onde Ψ dont le carré du module représente la probabilité de

présence du système considéré dans un élément de volume dv . La probabilité de présence dans un volume V quelconque de l'espace est par conséquent :

$$\int_V \Psi^* \cdot \Psi \cdot dv$$

Si on considère un volume infini V_∞ autrement dit tout l'espace, la probabilité de trouver le système dans ce volume est donc maximale et devient égale à l'unité, soit :

$$\int_{V_\infty} \Psi^* \cdot \Psi \cdot dv = 1$$

Les fonctions qui vérifient cette condition sont dites normalisées ou normées à l'unité.

Remarque : L'ensemble des fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien forment un jeu ou une base de fonctions orthonormales.

III.3. 6. Signe des fonctions propres

Supposons que la fonction Ψ soit une solution normalisée de l'équation de Schrödinger telle que :

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

$$\int_{\text{espace}} \Psi^* \cdot \Psi \cdot dv = \int_{\text{espace}} \Psi^2 \cdot dv = 1$$

En admettant que l'Hamiltonien est linéaire, il vérifie alors les relations suivantes :

$$\hat{H} (\Psi_i + \Psi_j) = \hat{H} \Psi_i + \hat{H} \Psi_j$$

$$\hat{H} (\lambda \cdot \Psi_j) = \lambda \cdot \hat{H} \Psi_j$$

Par suite si on considère la fonction $\lambda \Psi$ où λ est un scalaire et compte tenu des relations précédentes on obtient :

$$\hat{H} (\lambda \cdot \Psi) = \lambda \cdot (\hat{H} \Psi) = \lambda \cdot (E \cdot \Psi) = E \cdot (\lambda \cdot \Psi)$$

La fonction $(\lambda\Psi)$ est donc aussi une solution de l'équation de Schrödinger associée à la même valeur propre E. Cette fonction doit être normalisée :

$$\int_{\text{espace}} (\lambda\Psi)^2 \cdot dv = 1 \implies \lambda^2 \int_{\text{espace}} \Psi^2 \cdot dv = 1$$

Par suite : $\lambda^2 = 1 \implies \lambda = \pm 1$

Il y a donc deux solutions possibles selon les valeurs de λ , la fonction Ψ de départ et sa fonction opposée $(-\Psi)$. Ces deux fonctions sont toutes les deux normalisées et sont associées à la même valeur propre E et conduisent à la même densité de probabilité de présence. Elles donnent, par conséquent, la même description de l'électron.

Remarque : On ne peut pas attribuer un sens physique au signe global d'une fonction propre solution de l'équation de Schrödinger.

III.3. 7. Principe d'indiscernabilité

Pour un système à n corpuscules identiques, la fonction d'onde globale doit contenir les coordonnées de toutes ces particules, ainsi on la note $\Psi(1, 2, \dots, n)$. Puisque il est physiquement impossible de discerner les électrons l'un de l'autre, on peut intervertir les rôles joués par deux électrons quelconques parmi eux. Considérons par exemple les électrons 1 et 2, outre la première fonction, ces deux électrons seront représentés par une nouvelle fonction globale $\Psi(2, 1, \dots, n)$ qui doit également vérifier la condition de normalisation, soit :

$$|\Psi(1, 2, \dots, n)|^2 = |\Psi(2, 1, \dots, n)|^2$$

Cette égalité conduit ainsi à deux possibilités : ou bien la fonction d'onde ne change pas de signe lors de la permutation des électrons et elle est donc symétrique, ou bien elle change de signe et elle est antisymétrique :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \Psi(2, 1, \dots, n)$$

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = -\Psi(2, 1, \dots, n)$$

Remarque : L'expérience montre que pour un système d'électrons, la fonction d'onde totale devrait être antisymétrique.

III.3. 8. Structure de la fonction d'onde

Dans le cas du système le plus simple, celui à 2 électrons, la fonction d'onde globale $\Psi(1, 2)$ s'écrit sous forme du produit des fonctions monoélectroniques partielles qu'on va noter $\chi_1(1)$ et $\chi_2(2)$ qui décrivent les deux électrons indépendamment:

$$\Psi(1, 2) = \chi_1(1) \cdot \chi_2(2)$$

Cependant une telle fonction ne respecte pas le principe d'indiscernabilité des particules, il faut donc lui adjoindre le produit après la permutation: $\chi_1(2) \cdot \chi_2(1)$, ainsi la fonction totale peut s'écrire sous forme d'une combinaison linéaire, telle que :

$$\Psi(1, 2) = N \cdot [(\chi_1(1) \cdot \chi_2(2)) \pm (\chi_1(2) \cdot \chi_2(1))]$$

Pour que la fonction globale du système soit antisymétrique on prend seulement:

$$\Psi(1, 2) = N \cdot [(\chi_1(1) \cdot \chi_2(2)) - (\chi_1(2) \cdot \chi_2(1))]$$

N étant un facteur de normalisation, il vaut $\frac{1}{\sqrt{2}}$ si les deux fonctions sont orthogonales :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [(\chi_1(1) \cdot \chi_2(2)) - (\chi_1(2) \cdot \chi_2(1))]$$

Cette égalité peut s'écrire sous forme d'une matrice, soit :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix}$$

III.3. 9. Généralisation de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger ne peut être rigoureusement résolue que pour les systèmes mono-électroniques. La description de systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations.

L'opérateur Hamiltonien exact d'un système comportant N noyaux et n_e électrons, où les noyaux sont désignés par A et B et les électrons par k et l. Cet opérateur tient compte des différentes interactions, il s'écrit ainsi en fonction de plusieurs opérateurs à savoir : l'opérateur cinétique des électrons, l'opérateur d'attraction des électrons par les noyaux, l'opérateur de répulsion entre les électrons, l'opérateur cinétique des noyaux et l'opérateur de répulsion entre les noyaux. D'où l'expression :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{m_e} \cdot \nabla_k^2}_{\text{opérateur cinétique des électrons}} - \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}}}_{\text{opérateur d'attraction des électrons par les noyaux}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot r_{kl}}_{\text{opérateur de répulsion entre les électrons}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{R_A}^2}_{\text{opérateur cinétique des noyaux}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{opérateur de répulsion entre les noyaux}}$$

III.3. 9. 1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) consiste à simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons étant plus légers que les noyaux (la masse d'un proton est égale à 1836 fois celle de l'électron), ils se déplacent plus rapidement et par conséquent réagissent instantanément à toute modification de la position des noyaux.

L'équation de Schrödinger peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. La fonction d'onde approchée du système, solution de cette équation, s'écrit alors sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \psi_N(\mathbf{R})$$

où $\psi_N(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la fonction d'onde électronique pour des positions données des noyaux figés. Les positions des électrons et des noyaux sont désignées respectivement par \mathbf{r} et \mathbf{R} .

L'opérateur Hamiltonien dans ce cas s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e(r, R)$$

où : \hat{H}_N est l'opérateur nucléaire

\hat{H}_e est l'opérateur électronique.

Par suite, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e(r, R) \Psi_e(r, R) = \varepsilon(R) \Psi_e(r, R)$$

L'énergie de Born-Oppenheimer, pour un ensemble de positions R des noyaux fixés est :

$$E(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}$$

Cette énergie permet, pour la totalité des positions des noyaux, de définir la surface d'énergie potentielle dite de Born-Oppenheimer dont le minimum de plus basse énergie correspond à la géométrie d'équilibre du système. Connaissant cette énergie, on peut résoudre l'équation nucléaire suivante et avoir ainsi accès aux constantes de force du système et à ses fréquences de vibration.

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + E(R) \right] \cdot \Psi_N(R) = E_N \cdot \Psi_N(R)$$

Cependant, l'équation ainsi formulée ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogéoïdes. Pour un système poly-électronique, il est indispensable d'introduire de nouvelles approximations afin de décrire les électrons en interaction.

Deux approches sont connues et seront brièvement introduites dans cette partie du cours et seront plus amplement détaillées dans la deuxième partie. La première approximation fait appel à la fonction d'onde et l'autre à la densité électronique.

III.3. 9. 2. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928, consiste à écrire la fonction d'onde pour un système polyélectronique sous forme de produit de spin-orbitales monoélectroniques supposées normalisées.

$$\Psi_e(1,2,3,\dots,n_e) = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \cdot \varphi_3(3) \cdot \dots \cdot \varphi_{n_e}(n_e)$$

Sachant que chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction de position de l'électron $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ et d'une fonction de spin $\eta(s_i)$.

$$\varphi_i(\mathbf{n}_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i) \cdot \eta(s_i)$$

On associe à la fonction $\eta(s_i)$ deux formes : α pour le spin $\left(\frac{1}{2}\right)$ et β pour le spin $\left(-\frac{1}{2}\right)$.

Ce concept a été ensuite généralisé par Hartree et Fock en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli . Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant, l'énergie à l'aide du principe variationnel.

$$\Psi_e(1,2,3,\dots,n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \varphi_3(1) & \dots & \varphi_{n_e}(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \varphi_3(2) & \dots & \varphi_{n_e}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n_e) & \varphi_2(n_e) & \varphi_3(n_e) & \dots & \varphi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix}$$

$\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ est le facteur de normalisation.

Malgré les résultats très satisfaisants obtenus, cette approche négligeant le terme de corrélation, présente une limitation majeure : elle surestime la distance moyenne entre les

électrons puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans un champ moyen créé par tous les autres sans tenir compte des interactions interélectroniques et elle surestime l'énergie de répulsion électronique.

Pour décrire correctement le système, Löwdin a défini l'énergie de corrélation E_{corr} comme étant la différence entre l'énergie définie par la méthode Hartree-Fock (E_{HF}) et l'énergie exacte non relativiste du système.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}$$

Ces interactions électroniques, qui ne sont pas négligeables, ont été prises en compte pour améliorer les résultats et ont donné naissance aux nouvelles méthodes dites post-Hartree-Fock dont la méthode d'interaction de configuration (CI), la méthode multi-configuration SCF (MC-SCF), la perturbation Moller-Plesset (MP) et la méthode Coupled-Cluster (CC). Notons que dans ce cas, la fonction d'onde s'exprime sous forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater.

Bien qu'elles donnent de bons résultats, ces méthodes sont très faramineuses en terme de temps et en puissance de calculs et ne sont, par conséquent, applicables que pour de petits systèmes.

III.3. 9. 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

En mathématique, une fonction f associe à une variable x le nombre $f(x)$. Une fonctionnelle F est une fonction de fonctions qui fait correspondre à une fonction f un nombre noté $F[f]$.

Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT de l'anglais *Density Functional Theory*), il paraît évident de définir son élément central : la densité électronique qu'on note généralement ρ . C'est une fonction positive qui dépend des trois coordonnées de l'espace seulement. Cette quantité, intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n_e$$

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ représente, par définition, la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume défini par \mathbf{r} . Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ses propriétés contrairement à la fonction d'onde ; c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les méthodes de la DFT ont acquis une popularité grandissante pendant ces dernières années. Elles constituent une alternative de choix aux méthodes ab-initio citées précédemment. Elles utilisent la densité électronique au lieu de la fonction d'onde à n électrons comme variable du système.

L'énergie est donc une fonctionnelle de la densité électronique et s'écrit $E[\rho]$. Par suite, l'énergie électronique totale s'écrit sous forme d'une somme de fonctionnelles : énergies cinétique et potentielle d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho]$$

La DFT permet d'obtenir, à un relatif faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec les méthodes post-HF. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années, montrent que les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...). Les développements récents utilisent un formalisme dépendant du temps (TD-DFT de l'anglais *Time Dependant Density Functional Theory*) qui permet de décrire les états excités.

Remarque : L'étude de la structure électronique des atomes et des molécules ainsi que l'ensemble des méthodes de calcul quantique, tous basés sur la résolution de l'équation de Schrödinger, seront présentés en détail dans la partie 2 de ce support de cours.

Références bibliographiques

Ouvrages :

- 1) R. Ouahes, B. Devallez , *Chimie générale*, 1986.
- 2) H. B. Gray, G. P. Haight, *Principes de chimie*, 1985.
- 3) Michel Fayard, *Atomes et molécules simples, Chimie physique*, 1969.
- 4) André Julg, *Chimie quantique structurale et éléments de spectroscopie*, 1978.
- 5) Valerio Scarani, *Initiation à la physique quantique*. Vuibert, 2003.
- 6) Jean-Louis Rivail, *Eléments de chimie quantique*, 1989.
- 7) B. Vidal, *Chimie quantique, de l'atome à la théorie de Huckel*, 1992.
- 8) Roland Lissillour, *Chimie Théorique, Applications à la spectroscopie*, 2001.
- 9) Yves Jean, François Volatron, *Structure électronique des molécules*, 1993.
- 10) Jean Hladik, *Eléments de chimie quantique*, 1971.

Liens internet :

- <http://www.quantum-physics.polytechnique.fr>
- http://www.canal-u.tv/./universite_de_tous_les_savoirs/la_chimie_quantique.1085
- <http://chimie.coursgratuits.net/chimie-quantique/>
- http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/chimie-quant_M.html
- http://lptms.u-psud.fr/wiki-cours/./Mécanique_quantique_L3_Physique_Chimie

Constantes usuelles et Facteurs de Conversion

Grandeur physique	Unité (S.I)*	Symbole
Longueur	mètre	<i>m</i>
Masse	kilogramme	<i>kg</i>
Temps	seconde	<i>s</i>
Courant électrique	ampère	<i>A</i>
Température	kelvin	$^{\circ}K$
Quantité de matière	mole	<i>mol</i>
Intensité lumineuse	candela	<i>cd</i>

* S.I. : Système internationale

Préfixes des puissances de 10 (S.I)					
Facteur	préfixe	symbole	Facteur	préfixe	symbole
10	déca-	da	10^{-1}	déci-	d
10^2	hecto-	h	10^{-2}	centi-	c
10^3	kilo-	k	10^{-3}	milli-	m
10^6	méga-	M	10^{-6}	micro-	μ
10^9	giga-	G	10^{-9}	nano-	n
10^{12}	tera-	T	10^{-12}	pico-	p
10^{15}	peta-	P	10^{-15}	femto-	f
10^{18}	exa-	E	10^{-18}	atto-	a

Constante	symbole	valeur
Nombre d'avogadro	\mathcal{N} (ou N_A)	$6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,6253 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Planck molaire	$\mathcal{N} \cdot h$	$3,990313 \cdot 10^{-10} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Planck réduite	$\hbar = h / 2\pi$	$1,05457168 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Charge élémentaire	e	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	m_e	$9,10938 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du proton	$m_p = 1836 \cdot m_e$	$1,67252 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masse du neutron	m_n	$1,67482 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Unité de masse atomique*	$m_u (u.m.a)$	$1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Unité atomique d'énergie**	E_h	$4,359744775 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
Vitesse de la lumière	c	$299\,792\,458 \text{ m/s}$
Rayon de Bohr	a_0	$0,5291772108 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Constante de Boltzmann	k	$1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{°K}^{-1}$
Constante de Rydberg	R_H	$1,096775 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Rydberg	R_y	$2,17972 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
Constante de Faraday	F	$96485,309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante des gaz	R	$8,314510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}$
Volume molaire (gaz parfait)	V_m	$22,41410 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$

* : $m_u = \frac{1}{12} \cdot m(^{12}\text{C})$

** : E_h : c'est l'énergie de Hartree (1hartree)

Conversions des unités d'énergie :

$$1\text{J} = 1\text{N} \cdot \text{m} = 1\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$1\text{J} = 6,241 \cdot 10^{18} \text{ eV} = 5,034 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-1} = 2,294 \cdot 10^{17} \text{ hartree}$$

$$1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 8065 \text{ cm}^{-1} = 3,675 \cdot 10^{-2} \text{ hartree}$$

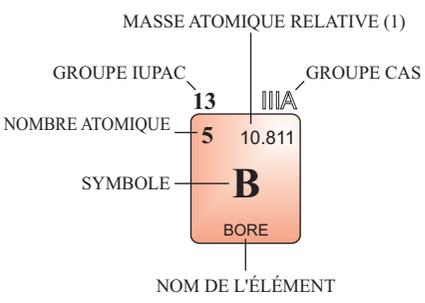
$$1 \text{ cm}^{-1} = 1,98648 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 1,240 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 4,556 \cdot 10^{-6} \text{ hartree}$$

Remarque : Les valeurs en unités S.I. de toutes les données de ce tableau proviennent de la liste des valeurs des constantes fondamentales recommandées par CODATA, publiée par P.J. Mohr et B.N. Taylor, Rev. Mod. Phys., **2005**, 77.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.periodni.com/fr/>

PÉRIODE	GROUPE																	
	1 IA	2 IIA	GROUPE IUPAC										13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	1 1.0079 H HYDROGÈNE																	2 4.0026 He HÉLIUM
2	3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BÉRYLLIUM																10 20.180 Ne NÉON
3	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNÉSIMUM																18 39.948 Ar ARGON
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.38 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SÉLÉNIUM	35 79.904 Br BROME	36 83.798 Kr KRYPTON
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.96 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn ETAIN	51 121.76 Sb ANTIMOINE	52 127.60 Te TELLURE	53 126.90 I IODE	54 131.29 Xe XÉNON
6	55 132.91 Cs CÉSIUM	56 137.33 Ba BARYUM	57-71 La-Lu Lanthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb PLOMB	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	86 (222) Rn RADON
7	87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 (267) Rf RUTHERFORDIUM	105 (268) Db DUBNIUM	106 (271) Sg SEABORGIUM	107 (272) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (276) Mt MEITNERIUM	110 (281) Ds DARMSTADIUM	111 (280) Rg ROENTGENIUM	112 (285) Cn COPERNICIUM						



■ Métaux	■ Métalloïdes	■ Non-métaux
■ Métaux alcalins	■ Chalcogènes	
■ Métaux alcalino-terreux	■ Halogènes	
■ Métaux de transition	■ Gaz nobles	
■ Lanthanides		
■ Actinides		

ETAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)
■ Ne - gaz ■ Fe - solide
■ Hg - liquide ■ Tc - synthétique

LANTHANIDES

57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRIUM	59 140.91 Pr PRASÉODYME	60 144.24 Nd NÉODYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.05 Yb YTTERBIUM	71 174.97 Lu LUTÉTIUM
------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDES

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMÉRICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKÉLIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELÉVIUM	102 (259) No NOBÉLIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)
 La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.