

Unité d'enseignement LC 202
Atomistique et Liaison Chimique
Année 2013 – 2014

Peter REINHARDT, en utilisant un polycopié de Bernard SILVI
Laboratoire de Chimie Théorique (UMR7616)
Université Pierre et Marie Curie,
4, Place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05 (FRANCE)

Avant-propos

Ce manuscrit reflète le cours du LC202, tel qu'il a été donné au 2e semestre de l'année scolaire 2009/2010 à l'université Pierre et Marie Curie, avec des corrections mineures pour la version actuelle. Ce cours est basé sur les notes de mon prédécesseur, le professeur B. SILVI, à qui j'adresse mes remerciements pour le travail de préparation, et de m'avoir laissé ce document. L'utilisation en deuxième année de licence de Chimie à l'UPMC nécessitait quelques révisions et explications supplémentaires. En gardant la structure originale j'espère avoir pu rendre ce document accessible, sans néanmoins enlever les ouvertures vers des études plus avancées.

Dans ce fascicule différentiation et intégration en plusieurs variables seront utilisées, éléments mathématiques nécessaires et généralement enseignés en même temps dans un parcours de chimie. Bien que théorique, le cours est parsémié d'exercices et d'applications simples, complétant ainsi l'ensemble des exercices de travaux encadrés et travaux pratiques proposées dans cet enseignement.

Je remercie mes collègues K. Le Guen et L. Journal pour leurs contributions et la relecture.

P. Reinhardt, été 2010

Avant-propos, II

Ce cours s'adresse aux étudiants de deuxième et de troisième années de licence de Chimie. Il propose une introduction à la Chimie Quantique qui correspond au programme de l'unité d'enseignement LC202. Je me suis efforcé d'introduire les concepts issus de l'application de la Mécanique Quantique de façon rigoureuse et détaillée.

Les étudiants trouveront les démonstrations mathématiques qui bien que ne faisant pas partie du programme sont susceptibles d'en faciliter la compréhension. (B. Silvi, 2008)

Conseils pratiques

Le cours est divisé en parties plus faciles à assimiler que d'autres. Les parties en *italique* correspondent à des compléments qui permettent au lecteur d'approfondir ses connaissances et de lui apporter une meilleure compréhension du cours. Dans la table des matières les paragraphes correspondants sont indiquées par un ou deux astérisques. Quelques exercices ont été intégrés au texte afin d'amener le lecteur aux résultats.

(P. Reinhardt, 2008)

Préparation pour le CNED : P. Reinhardt et L. Journal

Table des matières

1	Genèse de la Mécanique Quantique	9
1.1	Le développement de la spectroscopie	9
1.2	Ondes et énergie	10
1.3	<i>*Le rayonnement du corps noir</i>	12
1.4	L'effet photoélectrique	14
1.5	Modèles d'un atome	15
1.6	Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène	16
1.7	La relation de de Broglie et la dualité onde-corpuscule	19
1.8	<i>* L'effet Compton</i>	20
1.9	Interprétation	21
1.10	L'équation de Schrödinger	22
2	Aspects mathématiques et postulats	25
2.1	Définitions	25
2.1.1	Opérateur	25
2.1.2	Opérateur linéaire	25
2.1.3	Opérateurs différentiels	25
2.1.4	Equations aux valeurs propres	26
2.1.5	Fonction de carré sommable	26
2.1.6	Fonctions orthogonales	26
2.1.7	Opérateurs hermitiques	27
2.1.8	Ensemble complet	27
2.2	Théorèmes	27
2.2.1	<i>* Démonstration du théorème 2</i>	27
2.3	Espace des états et notation de Dirac	28
2.3.1	<i>* Le 3e théorème</i>	29
2.4	Le principe de correspondance	29
2.4.1	Représentation des observables	29
2.5	Interprétation statistique de la fonction d'onde	31
2.6	Commutateurs et relations d'Heisenberg	31
2.6.1	Relations d'incertitude	32
2.6.2	<i>* Démonstration de la relation d'incertitude</i>	33
2.6.3	<i>* Relation d'Heisenberg.</i>	35
2.6.4	<i>* Relations d'Ehrenfest (~1928)</i>	36
3	Exemples de résolution analytique de l'équation de Schrödinger	37
3.1	Particule dans une boîte à une dimension (cas particulier $U = \infty$) .	37
3.1.1	Application : indicateur coloré acido-basique	38
3.2	L'oscillateur harmonique à une dimension	40

3.2.1	Traitement classique	41
3.2.2	Solution de l'équation de Schrödinger	42
3.2.3	* <i>Dérivation alternative</i>	45
3.2.4	Application aux systèmes diatomiques	46
3.3	Le rotateur rigide	48
3.3.1	Les valeurs propres	52
3.3.2	Application à des atomes et le modèle de Bohr	52
3.3.3	L^2 et L_z	53
3.3.4	Interprétation	53
3.4	Comparaison des systèmes traités	54
4	* Opérateur moment cinétique	57
4.1	* <i>Expression des composantes de l'opérateur L</i>	57
4.2	* <i>Relations de commutation</i>	57
4.3	* <i>Hermiticité</i>	58
4.4	* <i>Généralisation</i>	59
4.4.1	* <i>Commutateurs de J_+ et J_-</i>	60
4.4.2	* <i>Autres relations utiles faisant intervenir J_+ et J_-</i>	60
4.5	* <i>Valeurs propres des opérateurs J_z et J^2</i>	60
5	L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénéoïdes	63
5.1	Expression de l'opérateur laplacien en coordonnées sphériques	63
5.2	Résolution de l'équation de Schrödinger électronique	64
6	Atomes polyélectroniques	70
6.1	Généralités	70
6.2	Approche quantique	71
6.2.1	Systèmes à deux électrons	72
6.2.2	Au delà de 2 électrons	74
6.2.3	Principe variationnel	75
6.3	Simplification : le modèle de Slater (1930)	76
6.3.1	Que peut-on calculer avec le modèle de Slater ?	77
6.3.2	Systèmes polyélectroniques et opérateurs de spin total	83
6.4	* <i>Action des opérateurs \hat{S}^2 et \hat{S}_z sur les déterminants de Slater</i>	84
6.4.1	* <i>Système à trois couches ouvertes</i>	85
6.5	Etats spectroscopiques des atomes	87
7	Molécules	91
7.1	Existence d'une molécule	91
7.2	L'Hamiltonien	92
7.3	La molécule la plus simple : H_2^+	94

7.3.1	Hamiltonien électronique du système	94
7.3.2	Solution approchée avec orbitales hydrogénoïdes	94
7.3.3	Solution quasi-exacte et approximations	96
7.3.4	Principe variationnel	98
7.3.5	Le théorème de Kato	99
7.4	La molécule H_2	99
7.4.1	Approximation de Heitler et London	101
7.4.2	Améliorations	102
7.4.3	Généralisation : la méthode CLOA	104
7.5	Des molécules diatomiques homonucléaires	106
7.5.1	Ordre de liaison	108
7.6	Des molécules diatomiques hétéronucléaires	110
7.6.1	Populations et moment dipolaire	110
7.6.2	* Forces sur les atomes : le théorème de Hellmann et Feynman	111

1 Genèse de la Mécanique Quantique

Le début du XX^e siècle a été le théâtre de plusieurs révolutions scientifiques au cours desquelles le paradigme de la mécanique classique a été remis en question avec la théorie de la relativité et la mécanique quantique. Les lois de la mécanique classique, énoncées par Isaac Newton dans son ouvrage *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica* publié en 1686, ont été utilisées avec succès pendant plus de 200 ans pour interpréter tous les phénomènes connus en physique et en astronomie. Cependant, à la fin du XIX^e siècle, de nouveaux faits expérimentaux concernant la nature de la lumière, son interaction avec la matière ainsi que la structure électronique des atomes et des molécules ne pouvaient être expliqués par la mécanique classique, ce qui amena les physiciens à développer une nouvelle théorie, la mécanique quantique.

Deux conceptions apparemment antagonistes de la lumière se sont succédées au cours de l'histoire. L'optique géométrique explique les phénomènes de réflexion et de réfraction à l'aide d'un modèle où la lumière est constituée de corpuscules, émis par les corps lumineux, se propageant en ligne droite dans l'espace, l'air, les corps transparents et homogènes. La découverte des phénomènes de diffraction et d'interférences a amené les physiciens à adopter une description ondulatoire de la lumière qui trouve son apogée avec les équations de Maxwell. Au cours du XIX^e siècle, le développement de la spectroscopie, puis le problème du rayonnement du corps noir initié par Kirchhoff ont montré les limites de la description purement ondulatoire.

La chimie, parlant de la matière et ses transformations, se trouvait alors étroitement liée à ces développements spectroscopiques.

1.1 Le développement de la spectroscopie

Au début du 19^e siècle, John Dalton formule l'hypothèse d'atomes et d'éléments, constituants de la matière et dirigeant leurs transformations en proportions stoechiométriques. En 1802, William Hyde Wollaston est le premier à observer la présence de lignes sombres dans le spectre de la lumière solaire mais sans les étudier systématiquement ni émettre d'hypothèses sur leurs origines. En 1815 Joseph von Fraunhofer observe des centaines de lignes dans le spectre (continu) du soleil et en donne les fréquences avec une précision jusqu'alors inconnue.

Ceci a permis le développement de deux chemins de la chimie : d'un côté l'isolation des éléments chimiques vers le tableau de Mendeleiev (1869),¹ la détermination des masses atomiques et des réseaux cristallins ; et de l'autre l'iden-

¹notons que J. W. v. Goethe écrit en 1809 "Les affinités électives", comparant des passions humaines à des propriétés atomiques

tification des éléments chimiques par leurs spectres d'émission (Herschel 1822). Les progrès technologiques permettent au physicien suédois Anders Jonas Ångström de mesurer en 1868 les longueurs d'onde du spectre de la lumière solaire dans le domaine visible avec une grande précision. Cette précision des mesures fut encore augmentée grâce à l'enregistrement photographique mis au point par Rowland vers 1882. A cette époque les spectres de la plupart des éléments sont connus, sans pouvoir cependant trouver une systématique. Kirchhoff et Bunsen remarquent déjà en 1859 que certains spectres correspondent aux raies observées par Fraunhofer dans le spectre solaire.

En 1885, Balmer proposa² une loi de distribution des longueurs d'onde du spectre de l'hydrogène établie à partir des 14 raies connues. Dans la limite des erreurs expérimentales, chaque longueur d'onde est donnée par la relation :

$$\lambda = C \frac{m^2}{m^2 - 4} \quad (1)$$

Cette formule reste néanmoins inapplicable pour d'autres spectres connus. Johannes Rydberg propose de l'écrire de la façon suivante

$$\frac{1}{\lambda} = A - \frac{R}{(n - \alpha)^2} \quad (2)$$

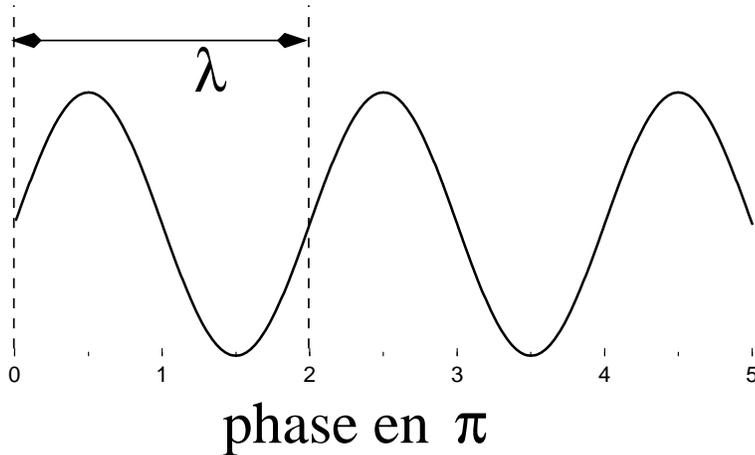
avec $R = (109677.759 \pm 0.005) \text{ cm}^{-1}$ (constante de Rydberg), puis Walter Ritz en 1908 donne une formule plus générale (anticipée déjà par Balmer dans sa publication de 1885, mais sans preuve expérimentale)

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (3)$$

avec $n = 2$ et $m > n$ pour reproduire les positions des raies que Balmer a utilisé, sans établir pour autant un lien physique entre la longueur d'onde et les nombres/constantes dans les formules. Nous savons aujourd'hui que ce lien est donné par la relation entre la longueur d'onde et l'énergie transportée par la lumière.

1.2 Ondes et énergie

Pour y voir plus clair il faut faire une petite excursion vers la nature de la lumière. Ce sont des ondes électromagnétiques, qui se propagent dans l'espace avec une vitesse limitée, la célérité mise en évidence par Ole Römer en 1675 par observation des lunes du Jupiter, puis en 1849 sur terre par A. H. Fizeau. La théorie des ondes a été bien étudié par Newton, Huygens, Fresnel et Maxwell. Ce dernier donnait



une théorie complète de l'électrodynamique, et H. Hertz montrait qu'en effet des ondes électromagnétiques pouvaient transporter de l'énergie à travers l'espace. Une onde (à une dimension) caractérisée par une fréquence et une longueur d'onde λ se déplace avec une vitesse c . Elle est décrite par une fonction du temps t et de l'espace selon

$$A(x, t + \Delta t) = A(x - c \Delta t, t) \quad (4)$$

Si la fonction a la forme $A(x, t_0) = A_0 \sin 2\pi x/\lambda$ pour un temps initial t_0 , nous avons au temps $t_0 + \Delta t$ la fonction

$$A(x, t_0 + \Delta t) = A_0 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} (x - c \Delta t) \right) = A_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{c}{\lambda} \Delta t \right) \quad (5)$$

Pour retrouver exactement la même situation qu'au temps t_0 nous pouvons

- attendre à un endroit x fixe un temps $\tau = \lambda/c$, donc nous retrouvons la fréquence $\nu = 1/\tau = c/\lambda$
- se déplacer de λ pour un temps t fixe, ce qui donne la longueur d'onde.

La fonction $A(x, t)$ est en fait la solution d'une équation différentielle partielle

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} A(x, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} A(x, t) \quad (6)$$

où la dérivée par rapport à t ne concerne pas la variable x et vice versa.

Exercice : vérifier que la fonction $A(x, t) = A_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{c}{\lambda} t \right)$ obéit à l'équation différentielle, en établissant la dérivée seconde par rapport à x , puis par rapport à t .

²Johann Jakob Balmer (1825-1898), Annalen der Physik, **261** (1885) 80

Pour l'instant rien n'est dit sur le transport d'énergie par onde électromagnétique. Nous pouvons constater qu'en augmentant l'intensité d'une source lumineuse, nous pouvons transporter davantage d'énergie, qui peut par exemple chauffer un objet. Un pas important a été établi par l'observation que la fréquence du rayonnement change avec la température de la source (braises, boulets rouges, chauffage à blanc, ...). Wilhelm Wien donne en 1894 la relation entre la longueur d'onde du maximum de la distribution de l'intensité et la température

$$\lambda_{max} \cdot T = const \quad . \quad (7)$$

Cette loi peut être combinée avec la loi de Stefan et Boltzmann (1880), qui donne la quantité d'énergie émise par unité de surface d'un corps chaud

$$E = \sigma T^4 \quad (8)$$

ce qui permet par exemple de déduire de la distribution des intensités en fonction de la fréquence du spectre continu du soleil sa température de la surface (5400 K), ou prendre par un bolomètre la température d'un objet difficilement accessible, voire même la température du corps humain sans contact matériel direct.

Cependant, nous n'avons toujours pas une relation directe entre la fréquence et l'énergie. Deux approches indépendantes pouvaient y amener via l'hypothèse de quantification, et ainsi à la mécanique quantique :

- la dérivation de la formule de Planck en 1900
- l'explication de l'effet photoélectrique par Einstein 1905

Historiquement, il a fallu attendre la deuxième approche pour donner naissance de la mécanique quantique.

1.3 *Le rayonnement du corps noir

En physique, un corps noir désigne un objet idéal dont le spectre électromagnétique ne dépend que de sa température. En pratique, un tel objet matériel n'existe pas, mais il représente un cas idéalisé servant de référence pour les physiciens. L'adjectif « noir » signifie ici que l'objet absorbe tout le rayonnement qu'il reçoit sans en réfléchir ni en transmettre. L'objet réel se rapprochant le plus du corps noir est l'intérieur d'un four dont l'une des faces est percée d'un petit trou laissant passer une infime partie du rayonnement afin de permettre l'observation. Les courbes à différentes températures de l'intensité en fonction de la longueur d'onde observées avec un modèle expérimental sont reproduites figure 1.

L'interprétation de ces résultats expérimentaux donna lieu à une controverse parce qu'une loi proposée par Wilhelm Wien

$$\phi_\lambda = \frac{C}{\lambda^5} \frac{1}{e(\frac{c}{\lambda T})} \quad (9)$$

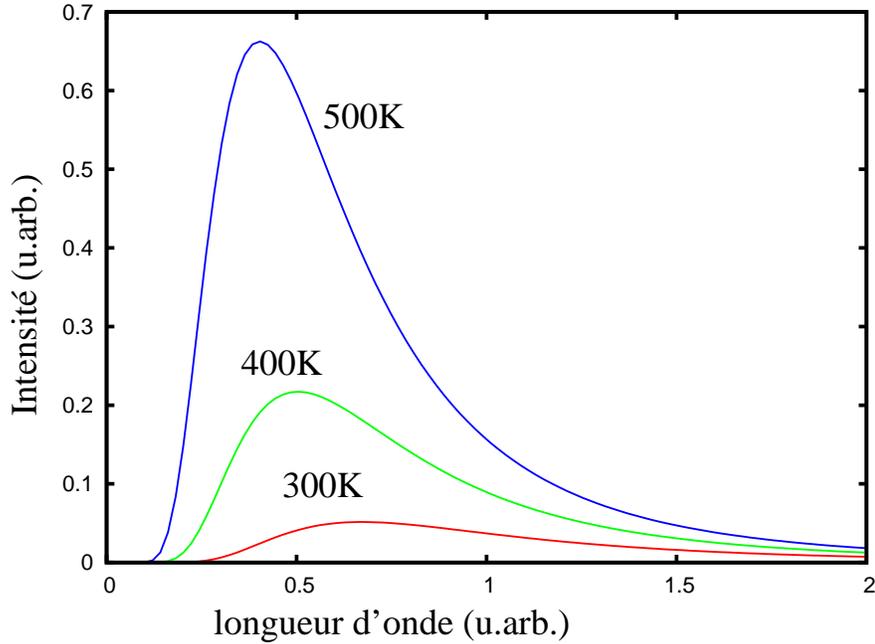


FIG. 1 – Diagramme de l'intensité lumineuse du rayonnement du corps noir en fonction de la longueur d'onde.

fournissait une très bonne représentation des résultats expérimentaux dans le domaine des hautes fréquences, tandis qu'une formule de Rayleigh et Jeans

$$L_{\lambda} = \frac{2kcT}{\lambda^4} \quad (10)$$

s'avérait très satisfaisante pour les basses fréquences. Malheureusement, ces deux formules étant très différentes, il apparut impossible de les combiner en une formule unique. D'autre part, l'utilisation de la mécanique classique conduit à une absurdité : quand la longueur d'onde tend vers zéro, l'intensité, en d'autres termes l'énergie rayonnée, tend vers l'infini. En 1900, Max Planck proposa l'hypothèse des quanta : l'énergie n'est pas émise de manière continue, mais par paquets dont la taille E dépend de la longueur d'onde :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (11)$$

$$h = 6,6260693 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

En utilisant la mécanique statistique, il put dériver une relation universelle de l'excitance énergétique en fonction de la longueur d'onde (1900) :

$$M^0(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \times \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \text{ W.m}^{-3} \quad (12)$$

En intégrant cette densité spectrale sur toutes les longueurs d'onde apparaît une loi connue et découverte par Stefan et Boltzmann en 1880 :

$$\int_0^{\infty} M^0(\lambda) d\lambda \simeq T^4 \quad (13)$$

avec la constante de Stefan-Boltzmann

$$\sigma = \frac{k^4 \pi^4}{15 c^4 h^4} = 5.6704 \times 10^{-8} \text{ JK}^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

donnant ainsi le flux d'énergie (perte par rayonnement) d'un corps noir par unité de surface en fonction de la température. En dérivant la densité spectrale (éq. 12) par rapport à λ , on obtient la loi de Wien (1894), qui décrit un rapport entre le maximum de la densité spectrale et la température :

$$\lambda_{\max} T = \text{const.} \quad (14)$$

La formule de Planck résout l'énigme posé par la loi de Wien et la formule de Rayleigh-Jeans, et contient deux lois connues liant rayonnement et température.

1.4 L'effet photoélectrique

L'effet photoélectrique découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel³ et étudié systématiquement par Heinrich Hertz et Wilhelm Hallwachs — Pierre Lenard a identifié les particules émises comme des électrons — a été expliqué par la suite par Einstein à l'aide de la théorie des quanta. L'effet photoélectrique est le phénomène de l'émission d'électrons par une surface métallique soumise à un rayonnement électromagnétique. L'émission ne se produit que si la fréquence de la lumière est supérieure à un seuil dépendant de la nature du métal. L'intensité du courant est proportionnelle à celle de la source de rayonnement, par contre la vitesse des électrons ne dépend que de la fréquence du rayonnement. La théorie classique est incapable de rendre compte de ce phénomène : si la lumière est considérée comme une onde, il est possible d'apporter suffisamment d'énergie au métal en augmentant le flux lumineux indépendamment de la longueur d'onde, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux. En 1905, Einstein postule que le rayonnement lumineux consiste en un jet de corpuscules appelés *photons* de masse nulle, d'énergie $h\nu$ et se propageant dans le vide à la vitesse c .

$$\begin{aligned} E &= h\nu = \frac{hc}{\lambda} \\ h &= 6,6260693 \times 10^{-34} \text{ J.s} \end{aligned} \quad (15)$$

³1820-1891, père de Henri Becquerel, professeur de physique au CNAM et MNHN

ϕ étant l'énergie d'extraction requise pour éjecter un électron, seuls les photons possédant une énergie $h\nu$ supérieure à ϕ sont capables d'éjecter un électron. L'énergie cinétique des électrons émis est donnée par la relation :

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi \quad (16)$$

Le nombre d'électrons émis, c'est-à-dire l'intensité du courant électrique, est proportionnel au nombre de photons possédant une énergie supérieure à ϕ .

Nous avons ainsi une relation entre une énergie et une longueur d'onde, ce qui nous permet d'écrire la formule de Balmer par des différences d'énergie

$$\Delta E \sim \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (17)$$

indiquant des sauts entre états d'énergie différents.

Avant de répondre à la question "qui saute et comment" entre deux niveaux d'énergie différents, il est nécessaire de regarder comment est constitué un atome. Nous allons discuter pour cela les différents modèles décrivant la structure atomique.

1.5 Modèles d'un atome

La grèce antique a vu proposer l'idée d'un corps le plus petit et indivisible, constituant ainsi la matière (Démocrite). Puis Dalton, Faraday et Haüy ont construit les réactions chimiques et les réseaux cristallins à partir de quantités de matière élémentaires, sans pour autant donner leur taille ou poids. Avec la possibilité de produire des rayonnements cathodiques, on a pu extraire des particules individuelles de la matière. Millikan déterminait une charge élémentaire e en regardant avec précision sous un microscope, l'accélération produite par un champ électrostatique sur des gouttelettes chargées d'huile. Une mole de cette charge élémentaire donne la constante de Faraday (96400 C), connue de l'électrochimie. En forçant un rayon cathodique sur un cercle on pouvait déterminer le rapport e/m des particules du rayonnement. On trouve toujours des particules du même signe de charge, et jamais de charge opposée. Ceci amène à l'idée qu'un atome est constitué d'un nombre Z d'électrons de masse m et de charge e , puis d'une matière complémentaire indivisible, constituant ainsi l'élément No. Z de la classification périodique. Les expériences de Rutherford de collision d'une feuille fine d'or par de noyaux d'atomes d'hélium (1911) démontraient que l'étendue de cette matière complémentaire doit être petite par rapport au volume atomique (par exemple dans un solide). Moseley⁴ pouvait démontrer en 1913 que le rayon-

⁴Moseley aurait reçu le prix Nobel 1916 pour sa découverte, s'il n'était pas tombé à Gallipoli en 1915

nement le plus énergétique d'un atome de numéro atomique Z absorbé correspond à une fréquence ν ($= 1/\lambda$) proportionnelle à $(Z - \alpha)^2$ avec un constante α .

1.6 Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

Le modèle proposé par Niels Bohr en 1913 est historiquement très important dans la mesure où il permet de reconstruire le spectre de l'atome d'hydrogène, à l'origine de la formule de Balmer. L'atome est constitué d'un noyau de charge $+e$ et d'un électron de masse m_e et de charge $-e$. Bohr formule trois hypothèses :

1. L'électron décrit une orbite circulaire de rayon a et est soumis au potentiel électrostatique électron-noyau, c'est à dire à une force attractive (en posant $4\pi\epsilon_0 = 1$)⁵

$$|\mathbf{F}| = \frac{e^2}{a^2} \quad (18)$$

Cette force est égale à la force centripète $m_e v^2/a$ où v est la vitesse de l'électron. L'énergie cinétique du système est alors

$$T = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{e^2}{2a} \quad (19)$$

L'énergie potentielle Coulombienne a pour expression

$$V = -\frac{e^2}{a} \quad (20)$$

ce qui s'obtient par intégration de la force contre le chemin pour enlever l'électron de l'atome :

$$V(r) = - \int_a^\infty F(r) dr = - \int_a^\infty \frac{e^2}{r^2} dr = \left[\frac{e^2}{r} \right]_a^\infty = -\frac{e^2}{a}$$

L'énergie totale est donc :

$$E = T + V = \frac{e^2}{2a} - \frac{e^2}{a} = -\frac{e^2}{2a} \quad (21)$$

2. Le moment angulaire multiplié par 2π est égal à un nombre entier de fois la constante de Planck (hypothèse de quantification)

$$|\mathbf{L}| = m_e a^2 \dot{\varphi} = m a v = \frac{n\hbar}{2\pi} = n\hbar \quad (22)$$

⁵En effet, la valeur du facteur $4\pi\epsilon_0$ dépend du système d'unités utilisé. Il accompagne toujours la charge élémentaire e pour transformer les unités. Ainsi le rapport $e^2/(4\pi\epsilon_0)$ porte des unités kg, m et s . Par conséquent il n'est pas utile de simplifier le facteur 2π de \hbar avec le facteur 4π de ce facteur de conversion.

où

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (23)$$

En combinant les équations (19) et (22) pour élimier v , nous avons :

$$a = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e e^2} = n^2 a_0 \quad (24)$$

où

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad (25)$$

désigne la première orbite de Bohr.

L'énergie a pour expression :

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (26)$$

3. La fréquence d'une ligne spectrale est proportionnelle à la différence d'énergie entre deux états correspondants aux rayons orbitaux a_1 et a_2

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (27)$$

et elle peut être observée en émission (spectre d'une lampe à hydrogène) et en absorption (raies noires dans le spectre du soleil, découvertes par J. Fraunhofer, montrant ainsi la présence d'atomes dans l'espace interstellaire). Remarquons que $n_1 < n_2$ doit être respecté pour que l'expression reste positive.

La constante de Rydberg est maintenant exprimé par des constantes fondamentales m_e, e, c et h . Le rayon des orbites successives a pour expression :

$$a_n = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} n^2 \quad (28)$$

dans cette dernière équation le rayon de la première orbite ($n = 1$) est historiquement noté a_0 et a pour valeur :

$$a_0 = 0,52917715 \times 10^{-10} \text{ m}$$

La série observée par Balmer est donné pour $n_1 = 2$ et $n_2 > 2$. Les autres séries sont appelés Lyman ($n_1 = 1$, mesurée 1906–1914), Paschen ($n_1 = 3$, 1908), Brackett ($n_1 = 4$, 1922) et Pfund ($n_1 = 5$, 1924), en honneur des auteurs de leur publication. Les dates d'observation reflètent le progrès des possibilités d'enregistrement des rayonnements dans des différents domaines spectraux. Dans la figure

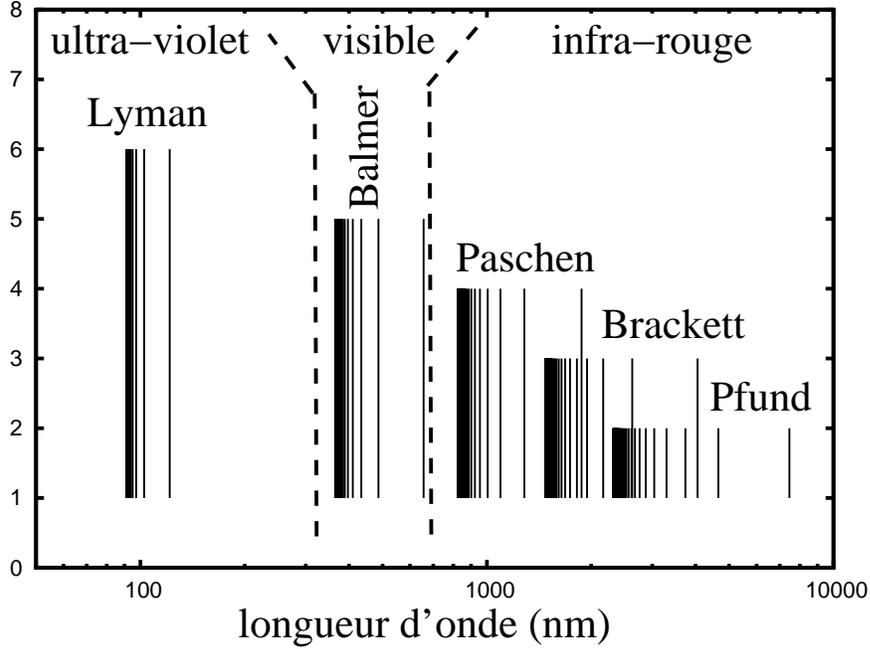


FIG. 2 – Diagramme de lignes spectrales de l'atome d'hydrogène, dans une échelle logarithmique.

nous voyons que les séries de Lyman et Balmer sont bien séparées, tandis que les autres sont intercalées.

En choisissant une charge $Z+$ (ion hydrogénoïde, He^+ , Li^{2+} etc.) au lieu de l'atome neutre d'hydrogène, on remplace e^2 par $Z e^2$ dans l'attraction électron-noyau due à la force Coulombienne. Par conséquent, la formule d'un niveau d'énergie prend sa forme générale

$$E_n(Z) = -R \frac{Z^2}{n^2} \quad (29)$$

et nous pouvons écrire pour des différences d'énergie entre deux niveaux n_1 et n_2

$$h\nu = E_{n_1, n_2}(Z) = -R Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = -R \left(\frac{1}{(n_1/Z)^2} - \frac{1}{(n_2/Z)^2} \right) \quad (30)$$

Cette dernière égalité montre que les raies du spectre de l'hydrogène peuvent être observées pour n'importe quel hydrogénoïde, il suffit de passer de $Z = 1$ et n_1 à Z et $n'_1 = Z n_1$ (de même pour n_2). Par exemple les raies de la série de Balmer de l'atome d'hydrogène sont comprises exactement dans le spectre de l'ion N^{6+} pour $n_1 = 14$, car $Z/n_1 = 1/2 (H) = 7/14 (N^{6+})$. $n_2 = 3$ correspondrait ainsi

à $n'_2 = 21$, ce qui montre que la série $n_1 = 14$ de l'azote hydrogénoïde possède bien plus de raies que la série de Balmer de l'hydrogène : toutes les raies avec $n'_2 = 15 \dots 20$ par exemple ne sont pas présentes dans le spectre de l'hydrogène. Le modèle de Bohr permettait ainsi d'expliquer l'équivalence d'absorption et d'émission, et contenait également la proportionnalité $E \sim (Z - \alpha)^2$ de la loi de Moseley en supposant que certains électrons se comportaient comme des électrons dans un atome hydrogénoïde.

Il laissait cependant des questions ouvertes :

- Comment expliquer qu'une charge en mouvement continu n'émet pas continuellement du rayonnement contrairement aux lois de l'électrodynamique ?
- Qu'est-ce qu'un électron, un noyau, bref la matière : une onde, une particule ?
- Comment faire le lien entre un mouvement "classique" d'une particule chargée (électron) libre et son mouvement dans un atome ?

1.7 La relation de de Broglie et la dualité onde-corpuscule

Dans la célèbre relation d'Einstein (1905)

$$E = mc^2 \quad (31)$$

la masse du système m n'est en général pas considérée invariante, mais dépendante de la vitesse. En introduisant la masse au repos m_0 , l'équation 31 s'écrit sous la forme :

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} \quad (32)$$

où p désigne la quantité de mouvement du système. Les photons sont des particules de masse nulle au repos dont l'énergie est inversement proportionnelle à la longueur d'onde du rayonnement

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

L'équation 32 devient ainsi :

$$E = pc = \frac{hc}{\lambda} \quad (33)$$

En 1924, de Broglie généralisa cette relation, entre la quantité de mouvement classique et la longueur d'onde, aux particules de masse au repos non nulle m_0 animées d'une vitesse v :

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} \quad (34)$$

La relation de de Broglie n'est pas en contradiction avec la relation d'Einstein : pour des particules de masse non-nulle, nous pouvons développer la racine

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{v^2}{c^2}} \approx m_0 c^2 + \frac{1}{2} m_0 v^2 \quad (35)$$

afin de séparer l'énergie associée à la masse au repos donnée par la relation d'Einstein $E = m_0 c^2$ et l'énergie cinétique $E_c = p^2/(2m_0)$ liée au mouvement. Un photon ne possède que de l'énergie cinétique.

Un corpuscule matériel en mouvement aura donc une onde qui lui sera associée. La découverte de la diffraction des électrons par les réseaux cristallins par G. P. Thomson d'une part et par Davisson et Germer d'autre part a apporté une confirmation éclatante aux idées de Louis de Broglie. Plus convaincante encore est la diffraction d'atomes ou de molécules par Stern et Gerlach en 1932. L'inverse, la collision puis transfert d'énergie d'un photon vers un électron, est appelé effet Compton : le perte de l'énergie cinétique du photon résulte en un changement de fréquence en parfaite cohérence avec les lois de collisions élastiques classiques, décrites par Newton.

Par ailleurs, une conséquence de la loi de de Broglie pour l'atome de Bohr est la suivante : du postulat $m v_n r_n = n \hbar$ suit avec $p_n = m v_n$ l'égalité

$$n h = 2 \pi r_n p_n = 2 \pi r_n \frac{h}{\lambda_n} \longrightarrow n \lambda_n = 2 \pi r_n \quad (36)$$

c'est-à-dire les orbites sont des multiples de la longueur d'onde associée à l'électron "en mouvement".

1.8 * L'effet Compton

L'effet Compton⁶ est une autre preuve en faveur de la nature corpusculaire de la lumière. Dans la diffusion inélastique des rayons X par des électrons libres ou quasi-libres, la longueur d'onde du rayonnement diffusé est supérieure à celle du rayonnement incident. La différence $\Delta\lambda$ est fonction de l'angle θ formé par la direction du rayonnement incident et la direction d'observation de la lumière diffusée (cf. schéma ci-dessous). Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement impliquent les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{hc}{\lambda} &= \frac{hc}{\lambda'} + \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{hc}{\lambda'} + \frac{1}{2} m_e (v_{\parallel}^2 + v_{\perp}^2) \\ \frac{h}{\lambda} &= \frac{h}{\lambda'} \cos \theta + m_e v_{\parallel} \end{aligned}$$

⁶ Arthur H. Compton, Phys. Rev. , **5** (1923) 483

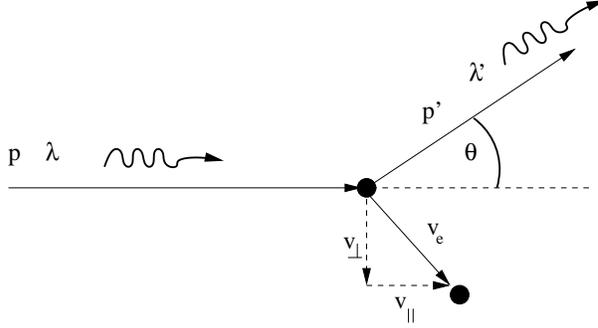


FIG. 3 – Diffusion d'un photon par un électron au repos

$$0 = \frac{h}{\lambda'} \sin \theta - m_e v_{\perp} \quad (37)$$

où m_e et v (décomposé en une composante parallèle et une composante perpendiculaire à la direction du photon initial) désignent la masse et la vitesse après collision de l'électron diffusé. En combinant ces relations pour éliminer la vitesse de l'électron nous obtenons

$$\begin{aligned} hc \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'} \right) &= \frac{h^2}{2m_e} \left(\frac{\sin^2 \theta}{(\lambda')^2} + \frac{\cos^2 \theta}{(\lambda')^2} + \frac{1}{\lambda^2} - \frac{2 \cos \theta}{\lambda \lambda'} \right) \\ &= \frac{h^2}{2m_e} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'} \right)^2 + \frac{h^2}{m_e \lambda \lambda'} \underbrace{(1 - \cos \theta)}_{2 \sin^2 \frac{\theta}{2}} \end{aligned}$$

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{2m_e c} \underbrace{\lambda \lambda' \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'} \right)^2}_{=(\lambda' - \lambda) \frac{\lambda' - \lambda}{\lambda \lambda'}} + \frac{2h}{m_e c} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (38)$$

d'où l'on déduit la formule de Compton :

$$\Delta \lambda = \lambda' - \lambda = \frac{2h}{m_e c} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (39)$$

1.9 Interprétation

De ce qui précède, nous pouvons conclure que

- Les électrons ne suivent pas des mouvements classiques dans les atomes.
- Le changement d'état d'un atome se fait par saut (quantique).
- L'ensemble d'un grand nombre d'atomes se comporte comme un corps classique.

Si l'on veut déterminer l'état d'un système, on provoque une réaction qui détruit l'état — une deuxième mesure ne donne plus le même résultat. Il faut un formalisme radicalement différent, où les lois de la causalité ne s'appliquent plus : une théorie probabiliste. Avec une certaine probabilité on trouve un système quantique dans un état, puis une deuxième mesure le donne peut-être dans le même état, mais il se peut qu'il soit dans un autre état.

Le transfert d'énergie se fait par échange de particules quantiques (photons), dont le contenu est défini par

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad (40)$$

qui lie intimement longueur d'onde et énergie transmissible par photon.

Puisqu'un photon relie deux états et exprime leur différence en énergie, Werner Heisenberg propose en 1925 une nouvelle mécanique basée sur des quantités à deux indices, des matrices. Cette théorie de mécanique matricielle, quoique équivalente, a été rapidement supplantée par l'utilisation de l'équation de Schrödinger, que nous allons utiliser par la suite.

1.10 L'équation de Schrödinger

Alternativement, Erwin Schrödinger propose en 1926 une équation différentielle, de premier ordre dans le temps et de deuxième ordre dans l'espace, dont la solution $\Psi(x, t)$ décrit un système quantique. Le premier ordre dans le temps ne nécessite que la connaissance de l'état à un temps initial ($\Psi(x, t_0)$) pour trouver la propagation dans le temps.

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t) \quad (41)$$

avec

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} .$$

En introduisant l'**opérateur** $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$ nous pouvons intégrer cette équation formellement dans le temps pour obtenir l'évolution d'une fonction d'onde à $t = t_0$:

$$\Psi(x, t) = e^{-i(\hat{H}/\hbar)(t-t_0)} \Psi(x, t_0) \quad (42)$$

Si l'exposant peut être écrit comme un simple nombre

$$e^{-i(\hat{H}/\hbar)(t-t_0)} \Psi(x, t_0) \longrightarrow e^{-i(E/\hbar)(t-t_0)} \Psi(x, t_0) \quad (43)$$

alors nous pouvons faire facilement la dérivation partielle par rapport au temps t

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{-i(E/\hbar)(t-t_0)} \Psi(x, t_0) = E e^{-i(E/\hbar)(t-t_0)} \Psi(x, t_0) \quad (44)$$

et en comparant le résultat avec l'éq. 41 nous tenons l'équation de Schrödinger indépendante du temps t :

$$\hat{H} \Psi(x, t) = E \Psi(x, t) \quad . \quad (45)$$

Quelques notions à éclaircir :

- $\Psi(x, t)$ est une fonction dans l'espace et le temps
- \hat{H} est un opérateur, qui transforme Ψ en une autre fonction dans l'espace et temps (un opérateur porte un petit chapeau \hat{H})

Pour que $\Psi(x, t)$ devienne une distribution de probabilités, Schrödinger postule avec

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx = 1 \quad (46)$$

que

- une expérience donne une valeur dont la moyenne sur un grand nombre de mesures est donnée par la moyenne d'un opérateur :

$$A_{mes} = \langle \hat{A} \rangle_{\Psi} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \hat{A} \Psi(x, t) dx \quad (47)$$

L'opérateur \hat{H} proposé dans l'équation de Schrödinger contient deux parties distinctes, une deuxième dérivée et un potentiel $\hat{V}(x)$. Par conséquent, l'énergie potentielle d'une distribution Ψ est donnée par la moyenne

$$\langle \hat{V}(x) \rangle_{\Psi} = \langle \Psi | \hat{V}(x) | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x)^* V(x) \Psi(x) dx \quad (48)$$

où nous avons introduit une notation $\langle | | \rangle$ pour exprimer les intégrations sur toutes les variables de l'espace, que nous allons utiliser par la suite.

En analogie avec la mécanique classique nous pouvons identifier la dérivée dans l'espace $-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ avec l'énergie cinétique $p^2/(2m)$. Avant de poursuivre cela, nous allons passer de l'espace unidimensionnel, décrit par x , à l'espace tridimensionnel. Nous devons alors remplacer la dérivée par le gradient ou le vecteur des dérivées partielles

$$\hat{\nabla} = \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix}$$

qui est généralement appelé Nabla,⁷ et dont le carré

$$\hat{\nabla} \hat{\nabla} = \hat{\Delta} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

⁷ $\vec{\nabla} f(\vec{x})$ est le gradient de f à la position \vec{x}

est l'opérateur laplacien, connue en mécanique par exemple dans la description des ondes, ou bien pour décrire la diffusion ou la conductivité thermique.

En toute généralité pour une particule dans l'espace tridimensionnel, soumise à un potentiel $\hat{V}(\vec{r})$, l'équation de Schrödinger indépendante du temps prend la forme

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \hat{\nabla}^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (49)$$

2 Aspects mathématiques et postulats

Les grandeurs physiques que l'on peut observer en Physique (position, vitesse, quantité de mouvement, énergie, masse, etc...) sont appelées *observables*. En mécanique classique, chaque observable est une fonction des autres variables définissant l'état du système. Par exemple, si E est l'énergie d'une particule à la position \mathbf{r} au temps t , $E(\mathbf{r}, t)$ est défini quand \mathbf{r} et t sont spécifiés, en d'autres termes l'état dynamique du système est défini à chaque instant par les valeurs prises par les variables dynamiques. En mécanique quantique, la relation entre états dynamiques et variables dynamiques est beaucoup moins directe. Cela a pour conséquence que, du point de vue mathématique, les opérateurs jouent un rôle prépondérant. L'objet des paragraphes suivants est d'apporter un ensemble minimal de définitions mathématiques et de théorèmes nécessaires pour la suite..

2.1 Définitions

2.1.1 Opérateur

Un opérateur \hat{A} est une opération mathématique qui transforme une fonction $\varphi(x)$ en une autre fonction $f(x)$:

$$f(x) = \hat{A}\varphi(x) \quad (50)$$

2.1.2 Opérateur linéaire

Si pour des nombres a et b et des fonctions $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$ on a

$$\hat{A}(a\varphi_1(x) + b\varphi_2(x)) = a\hat{A}\varphi_1(x) + b\hat{A}\varphi_2(x) \quad (51)$$

On appelle \hat{A} un opérateur linéaire. L'application de \hat{A} sur une combinaison linéaire de fonctions est égale à la combinaison linéaire des applications de l'opérateur sur les fonctions seules.

2.1.3 Opérateurs différentiels

Un opérateur faisant appel à des dérivées (nous allons en voir des exemples)

$$\hat{A} = a_0 + a_1 \frac{d}{dx} + a_2 \frac{d^2}{dx^2} + \dots; \quad a_i = \text{fonction de } x \quad (52)$$

est appelé "opérateur différentiel".

2.1.4 Equations aux valeurs propres

\hat{P} étant un opérateur quelconque et $\varphi(x)$ une fonction quelconque, il n'existe pas, en général, de relation particulière entre $\hat{P}\varphi(x)$ et $\varphi(x)$. Il existe cependant des cas où $\hat{P}\varphi(x)$ est un multiple de $\varphi(x)$:

$$\hat{P}\varphi(x) = p\varphi(x) \quad (53)$$

où p est une constante par rapport à x . Une telle équation est appelée équation aux valeurs propres. $\varphi(x)$ est une fonction propre de l'opérateur \hat{P} et p la valeur propre associée.

Exemple :

$$\hat{P} = \frac{d}{dx}, \quad \varphi(x) = e^{kx}, \quad k = \text{Cste.} \quad (54)$$

$$\hat{P}\varphi(x) = k\varphi(x) \quad (55)$$

$\varphi(x)$ est la fonction propre de l'opérateur \hat{P} associée à la valeur propre k .

2.1.5 Fonction de carré sommable

Une fonction est dite de carré sommable si l'intégrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x)\varphi(x) dx \quad (56)$$

prend une valeur finie. Nous appellerons la racine de cette intégrale la "norme de la fonction $\varphi(x)$ ". En particulier nous pouvons normer à 1 toute fonction de carré sommable par

$$\tilde{\varphi}(x) = \frac{\varphi(x)}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x)\varphi(x) dx}} \longrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\varphi}^*(x)\tilde{\varphi}(x) dx = 1 \quad (57)$$

2.1.6 Fonctions orthogonales

Si l'intégrale du produit de deux fonctions $f(x)$ et $g(x)$ est nul, nous disons que f et g sont orthogonales.

$$f \text{ et } g \text{ orthogonales} \iff \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)g(x) dx = 0 \quad (58)$$

2.1.7 Opérateurs hermitiques

Dans les relations précédentes, $\varphi^*(x)$ est le complexe conjugué de $\varphi(x)$. Considérons l'opérateur \hat{A} et les fonctions $u(x)$ et $v(x)$. Soit \hat{A}^* le complexe conjugué de l'opérateur \hat{A} (en posant qu' $\hat{A}^* u^*(x) = (\hat{A} u(x))^*$). Si, en admettant que ces intégrales existent

$$\int u^*(x) \hat{A} v(x) dx = \int (\hat{A}^* u^*(x)) v(x) dx \quad (59)$$

pour toutes les fonctions u et v de carré sommable, l'opérateur \hat{A} est appelé "hermitique".

2.1.8 Ensemble complet

On appelle ensemble complet un ensemble de fonctions de mêmes variables et de carré sommable $\{\psi_1, \psi_2, \dots\}$ tel que pour toute fonction f de mêmes variables et de carré sommable

$$f = \sum_{s=1}^{\infty} c_s \psi_s \quad (60)$$

2.2 Théorèmes

1. Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles.
2. Si φ_λ et φ_μ sont des fonctions propres de l'opérateur hermitique \hat{A} correspondant à des valeurs propres a_λ et a_μ différentes, φ_λ et φ_μ sont orthogonales.
3. Les fonctions propres d'un opérateur hermitique forment un ensemble complet. Cet ensemble est également appelé "base" de l'espace de fonctions, dans lequel l'action de l'opérateur \hat{A} est définie.

2.2.1 * Démonstration du théorème 2

Comme exemple nous démontrons ici un des théorèmes évoqués, les autres preuves faisant appel aux mêmes techniques. Nous avons

$$\begin{aligned} \hat{A} \varphi_\lambda &= a_\lambda \varphi_\lambda \\ \hat{A} \varphi_\mu &= a_\mu \varphi_\mu \\ (\hat{A} \varphi_\mu)^* &= a_\mu^* \varphi_\mu^* \end{aligned} \quad (61)$$

\hat{A} étant hermitique a_λ et a_μ sont réelles

$$\int \varphi_\mu^* \hat{A} \varphi_\lambda d\tau = a_\lambda \int \varphi_\mu^* \varphi_\lambda d\tau \quad (62)$$

D'autre part

$$\int \varphi_\mu^* \hat{A} \varphi_\lambda d\tau = \int \hat{A}^* \varphi_\mu^* \varphi_\lambda d\tau = a_\mu \int \varphi_\mu^* \varphi_\lambda d\tau \quad . \quad (63)$$

Donc

$$a_\lambda \int \varphi_\mu^* \varphi_\lambda d\tau = a_\mu \int \varphi_\mu^* \varphi_\lambda d\tau \quad . \quad (64)$$

Cette égalité ne peut être vérifiée que si

$$a_\mu = a_\lambda \quad \text{ou} \quad \int \varphi_\mu^* \varphi_\lambda d\tau = 0 \quad . \quad (65)$$

2.3 Espace des états et notation de Dirac

Pour simplifier l'écriture des intégrales, Dirac a introduit la notation

$$\langle \varphi_1 | \hat{A} | \varphi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1^*(x) \hat{A} \varphi_2(x) dx \quad (66)$$

où la partie $\langle \varphi_1 |$ est appelé "bra" et $|\varphi_2 \rangle$ "ket", formant ainsi le mot anglais "bracket" (parenthèse). L'orthonormalité s'exprime alors comme

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (67)$$

δ_{ij} vaut 1 pour $i = j$ et 0 pour $i \neq j$ (symbole de Kronecker). La conjugaison complexe est dans cette notation

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle^* = \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle \quad (68)$$

avec conséquence pour un opérateur hermitique (éq. 59)

$$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i | \hat{A}^* | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i | \hat{A} \varphi_j \rangle = \langle \hat{A} \varphi_i | \varphi_j \rangle \quad (69)$$

On notera que :

$$\begin{aligned} \langle a \varphi_a + b \varphi_b | \varphi_c \rangle &= a^* \langle \varphi_a | \varphi_c \rangle + b^* \langle \varphi_b | \varphi_c \rangle \\ \langle \varphi_a | c \varphi_c + d \varphi_d \rangle &= c \langle \varphi_a | \varphi_c \rangle + d \langle \varphi_a | \varphi_d \rangle \end{aligned} \quad (70)$$

Par conséquent, pour une fonction propre φ_i d'un opérateur hermitique \hat{A} nous avons alors

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_i \rangle &= \langle \varphi_i | \hat{A} \varphi_i \rangle = \lambda \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \\ \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_i \rangle &= \langle \hat{A} \varphi_i | \varphi_i \rangle = \lambda^* \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (71)$$

ce qui prouve le premier des théorèmes énoncés (les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles, $\lambda = \lambda^*$).

2.3.1 * Le 3e théorème

Soit ψ une fonction développée dans l'espace engendré par les fonctions propres de \hat{A} :

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_{\lambda_i} \varphi_{\lambda_i} \quad (72)$$

L'action de l'opérateur \hat{A} donne alors

$$\hat{A}\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_{\lambda_i} \hat{A}\varphi_{\lambda_i} = \sum_{i=1}^{\infty} c_{\lambda_i} \lambda_i \varphi_{\lambda_i} = \sum_{i=1}^{\infty} d_{\lambda_i} \varphi_{\lambda_i} \quad (73)$$

avec de nouveaux coefficients dans les mêmes fonctions φ_{λ_i} . L'opérateur \hat{A} ne fait donc pas sortir les fonctions de l'espace initial. Ceci n'est possible qu'à condition que les valeurs propres sont réelles et que l'opérateur est linéaire.

2.4 Le principe de correspondance

Le principe de correspondance a été énoncé par Bohr en 1923. Selon ce principe, la théorie quantique doit tendre asymptotiquement vers la théorie classique à la limite des grands nombres quantiques ce qui implique une analogie formelle entre les deux théories. Pour passer des lois classiques aux lois de la mécanique quantique, les variables dynamiques du système seront remplacées par des observables elles-mêmes représentées par des opérateurs.

2.4.1 Représentation des observables

Postulat A : A chaque observable correspond un opérateur (ou une matrice). Ces opérateurs sont construits à l'aide de règles comme celles de von Neumann, de Dirac ou de Weyl. Pour la plupart des observables, l'application des différentes règles conduit à un résultat unique. La représentation des observables les plus fondamentales est reportée dans le tableau 1.

Observable	représentation classique	opérateur associé
position	\vec{r}	$\hat{\mathbf{r}} = \vec{r}$
quantité de mouvement	$\vec{p} = m\vec{v} = m \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}$	$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$
énergie cinétique	$T = \frac{1}{2}mv^2$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
énergie potentielle	$V(\vec{r})$	$\hat{V}(\mathbf{r}) = V(\hat{\mathbf{r}})$

TAB. 1 – Représentation de quelques observables par des opérateurs

Postulat B : Les seules valeurs possibles de la mesure p_λ de l'observable P représentée par l'opérateur \hat{P} sont les valeurs propres de l'équation :

$$\hat{P}\psi_\lambda = p_\lambda\psi_\lambda \quad (74)$$

L'opérateur associé à l'énergie est l'opérateur hamiltonien $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ et l'équation aux valeurs propres correspondante est l'équation de Schrödinger pour les états stationnaires :

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (75)$$

La fonction d'onde $\Psi_i(\mathbf{r})$ définit les états stationnaires du système. La fonction d'onde dépendant du temps d'un état stationnaire a pour expression :

$$\Psi_i(\mathbf{r}, t) = \Psi_i(\mathbf{r}) \exp\left(-i\frac{E_it}{\hbar}\right) \quad (76)$$

En notation de Dirac, l'état d'énergie E_i sera représenté par le ket $|\Psi_i\rangle$.

L'opérateur hamiltonien est un opérateur hermitique, ses fonctions propres forment une base complète, ce qui entraîne que toute fonction $f(\mathbf{r})$ des mêmes variables que Ψ peut s'exprimer exactement comme une combinaison linéaire des Ψ_i :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_i c_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (77)$$

les coefficients c_i du développement peuvent être calculés facilement à l'aide du projecteur

$$\sum_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| = 1 \quad (78)$$

En effet :

$$|f\rangle = 1 \times |f\rangle = \sum_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|f\rangle \quad (79)$$

dans cette équation

$$\langle\Psi_i|f\rangle = \int \Psi_i^*(\mathbf{r})f(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (80)$$

Postulat C : Pour un système donné dans l'état $|\Psi\rangle$ la moyenne des mesures de l'observable P (la valeur moyenne de l'observable) est donnée par :

$$\langle P \rangle = \langle\Psi|\hat{P}|\Psi\rangle = \int_{\mathbf{R}^3} \Psi^*(\mathbf{r})\hat{P}\Psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (81)$$

En utilisant l'équation (81), il est également possible de calculer la variance (carré de l'écart type) à l'aide de l'opérateur

$$(\Delta\hat{P})^2 = (\hat{P} - \langle P \rangle)^2 \quad (82)$$

2.5 Interprétation statistique de la fonction d'onde

La fonction d'onde par elle-même ne possède pas de sens physique, par contre le carré de son module $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)$ représente la densité de probabilité de présence de la particule. La probabilité de trouver la particule dans l'élément de volume $d\mathbf{r}$ au temps t est donnée par :

$$P(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} \quad (83)$$

Avec la dépendance du temps donné plus haut (éq. 76), qui avec une énergie E_i réelle ne change que de phase dans le temps, nous voyons que cette probabilité est constante dans le temps.

$$\begin{aligned} \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) &= \Psi^*(\mathbf{r}, t_0) \exp\left(i\frac{E_i t}{\hbar}\right) \Psi(\mathbf{r}, t_0) \exp\left(-i\frac{E_i t}{\hbar}\right) \\ &= \Psi^*(\mathbf{r}, t_0)\Psi(\mathbf{r}, t_0) \end{aligned} \quad (84)$$

La probabilité de trouver la particule dans tout l'espace est de 1, et ceci s'exprime par l'intégrale

$$\int_{\mathbf{R}^3} \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (85)$$

Cette relation définit également la normalisation de la fonction d'onde, puisque si une fonction Ψ satisfait l'équation de Schrödinger. Il en est de même pour la fonction $a\Psi$ avec tout nombre complexe a . Pour que la fonction Ψ décrive correctement un système quantique, la condition supplémentaire de norme doit être respectée pour fixer le facteur a . On prend souvent une valeur réelle et positive pour a .

2.6 Commutateurs et relations d'Heisenberg

L'expression

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

est appelée commutateur des opérateurs \hat{A} et \hat{B} et est notée $[A, B]$. Si les opérateurs commutent, la relation

$$[\hat{A}, \hat{B}]\varphi = 0 \quad (86)$$

doit être vérifiée pour toute fonction arbitraire φ .

Si ϕ_n et φ_n sont des fonctions propres respectivement des opérateurs \hat{A} et \hat{B} avec $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$:

$$\hat{A}\phi_n = \lambda_n\phi_n \quad \hat{B}\varphi_n = \mu_n\varphi_n \quad (87)$$

alors

$$\hat{A}(\hat{B}\phi_n) = \hat{B}(\hat{A}\phi_n) = \lambda_n \hat{B}\phi_n \quad (88)$$

ce qui implique que la fonction $\hat{B}\phi_n$ est une fonction propre de l'opérateur \hat{A} avec la valeur propre λ_n . Si cette valeur propre n'est pas dégénérée, la fonction $\hat{B}\phi_n$ doit être proportionnelle à ϕ_n , autrement dit :

$$\hat{B}\phi_n = \sigma\phi_n \quad (89)$$

Si λ_n est dégénérée, l'argumentation est plus complexe mais la conclusion demeure : deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} ont des fonctions propres communes s'ils commutent.

En règle générale, deux opérateurs quelconques ne commutent pas. En particulier, les opérateurs \hat{x} et $\hat{p} = i\hbar d/dx$, vu que

$$\frac{d}{dx}(xf(x)) = f(x) + x \frac{d}{dx}f(x) \quad (90)$$

donc

$$\left(\frac{d}{dx}x - x \frac{d}{dx}\right) f(x) = \left[x, \frac{d}{dx}\right] f(x) = f(x) \quad (91)$$

et

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (92)$$

2.6.1 Relations d'incertitude

Lorsque deux opérateurs ne commutent pas, il est par principe impossible d'effectuer une mesure simultanée des deux observables associées avec une précision arbitraire. L'incertitude sur la mesure de l'une conditionne l'incertitude sur la mesure de l'autre. Comme il est toujours possible d'écrire

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \quad (93)$$

il est possible de démontrer la relation dite d'incertitude :

$$\delta A \delta B \geq \frac{1}{2} \sqrt{\langle \hat{C} \rangle^2} \quad , \quad (94)$$

La plus connue des relations d'incertitude d'Heisenberg est celle qui fait intervenir les opérateurs de moment et de position :

$$\delta p_x \delta x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (95)$$

La signification de cette relation d'incertitude peut être illustrée par l'exemple suivant : considérons une particule de masse m se déplaçant sur l'axe Ox . En physique classique, il est possible de mesurer sa vitesse v et sa position x au temps t . Ce n'est pas possible en mécanique quantique car l'application de la relation d'incertitude entraîne des erreurs considérables sur les mesures pour des corpuscules de la masse d'un atome ou plus petit. Dans le cas d'un atome de carbone, la masse du noyau est de l'ordre de 2×10^{-26} kg, comme $\hbar = 1.0546 \times 10^{-34}$ Js, une incertitude de l'ordre de grandeur de la dimension d'un noyau, 10^{-13} m, entraîne une incertitude sur la vitesse de l'ordre de $\times 10^4$ m.s⁻¹. Pour un électron avec la même incertitude sur la position, l'incertitude sur la vitesse est 20000 fois plus grande. Par contre pour un petit objet classique avec une masse de l'ordre du milligramme, l'incertitude sur la vitesse est négligeable ($\sim 10^{-16}$ m.s⁻¹ pour la même précision, alors considérable, sur la position).

L'énergie totale d'un système quantique est la somme de son énergie cinétique T et de l'énergie potentielle V , en considérant que l'incertitude sur l'énergie potentielle est négligeable, l'incertitude sur l'énergie totale se réduit à l'incertitude sur l'énergie cinétique :

$$\delta E = \delta T \quad (96)$$

En utilisant $T = p^2/(2m)$

$$\delta E = v \delta p = (\delta x / \delta t) \delta p \quad (97)$$

ce qui entraîne

$$\delta E \delta t = \delta x \delta p \geq \frac{1}{2} \hbar \quad . \quad (98)$$

La conséquence de cette relation est qu'en spectroscopie plus l'énergie d'un niveau est connue avec précision (raies fines) plus sa durée de vie est longue. Inversement, un état de courte durée de vie présente une grande incertitude de son énergie (raies larges).

2.6.2 * Démonstration de la relation d'incertitude

Nous suivons le raisonnement qui peut être trouvé dans des livres classiques, tels que premier volume d'A. Messiah, *Mécanique Quantique*. Considérons les opérateurs hermitiens \hat{A} et \hat{B} tels que :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i \hat{C} \quad (99)$$

ainsi que les opérateurs

$$\Delta \hat{A} = \hat{A} - \langle A \rangle \quad (100)$$

et

$$\Delta \hat{B} = \hat{B} - \langle B \rangle \quad . \quad (101)$$

D'abord nous allons démontrer qu'ainsi

$$\langle \Psi | [\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] | \Psi \rangle = i \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle \quad . \quad (102)$$

Nous avons

$$\begin{aligned} \langle \Psi | [\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \Delta \hat{A} \Delta \hat{B} - \Delta \hat{B} \Delta \hat{A} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)(\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) - (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \left(\hat{A} \hat{B} - \langle \hat{A} \rangle \hat{B} - \hat{A} \langle \hat{B} \rangle + \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle - \hat{B} \hat{A} + \langle \hat{B} \rangle \hat{A} - \hat{B} \langle \hat{A} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \right) | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \Psi \rangle = i \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (103)$$

puisque $\hat{A} \langle \hat{B} \rangle = \langle \hat{B} \rangle \hat{A}$ car $\langle \hat{B} \rangle$ est un simple nombre et \hat{A} un opérateur linéaire.

Les opérateurs $\Delta \hat{A}$ et $\Delta \hat{B}$ amènent à l'expression connue de la variance $Var(A) = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2$ par

$$\begin{aligned} Var(A) &= \langle \Delta \hat{A} \Delta \hat{A} \rangle \\ &= \langle \hat{A}^2 - 2\hat{A} \langle \hat{A} \rangle + \langle \hat{A} \rangle^2 \rangle \\ &= \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 = (\delta A)^2 \end{aligned} \quad (104)$$

Maintenant nous pouvons démontrer la relation

$$\langle \Delta \hat{A} \Delta \hat{B} \rangle \geq \frac{1}{2} \sqrt{\langle \hat{C} \rangle^2} \quad (105)$$

Nous écrivons le carré de la longueur de la fonction

$$|\Phi(\alpha)\rangle = (\alpha \Delta \hat{A} + i \Delta \hat{B}) \Psi \quad (106)$$

qui est toujours positive, pour toute valeur de α , et nous le développons :

$$\begin{aligned} 0 &\leq \langle \Phi(\alpha) | \Phi(\alpha) \rangle \\ &= \langle (\alpha \Delta \hat{A} + i \Delta \hat{B}) \Psi | (\alpha \Delta \hat{A} + i \Delta \hat{B}) \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | (\alpha \Delta \hat{A} - i \Delta \hat{B}) (\alpha \Delta \hat{A} + i \Delta \hat{B}) | \Psi \rangle \\ &= \alpha^2 \langle \Psi | \Delta \hat{A} \Delta \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \Delta \hat{B} \Delta \hat{B} | \Psi \rangle + i \alpha \underbrace{\langle \Psi | \Delta \hat{A} \Delta \hat{B} - \Delta \hat{B} \Delta \hat{A} | \Psi \rangle}_{\langle \Psi | [\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] | \Psi \rangle = \langle \Psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \Psi \rangle = i \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle} \\ &= \alpha^2 \langle \Psi | (\Delta \hat{A})^2 | \Psi \rangle - \alpha \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle + \langle \Psi | (\Delta \hat{B})^2 | \Psi \rangle \\ &= \underbrace{\langle (\Delta \hat{A}) \Psi | (\Delta \hat{A}) \Psi \rangle}_{\geq 0} \left[\alpha - \frac{\langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle}{2 \langle \Psi | (\Delta \hat{A})^2 | \Psi \rangle} \right]^2 + \underbrace{\quad}_{\text{peut être 0, sinon } \geq 0} \end{aligned}$$

$$\langle \Psi | (\Delta \hat{B})^2 | \Psi \rangle - \frac{\langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle^2}{4 \langle \Psi | (\Delta \hat{A})^2 | \Psi \rangle} \quad (107)$$

ce qui implique

$$\langle \Psi | (\Delta \hat{B})^2 | \Psi \rangle - \frac{\langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle^2}{4 \langle \Psi | (\Delta \hat{A})^2 | \Psi \rangle} \geq 0 \quad (108)$$

Donc

$$\langle \Psi | (\Delta \hat{A})^2 | \Psi \rangle \langle \Psi | (\Delta \hat{B})^2 | \Psi \rangle \geq \frac{1}{4} \langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle^2 \quad (109)$$

et, en assimilant les variances aux carrés des écarts types :

$$\delta A \delta B \geq \frac{1}{2} \sqrt{\langle \hat{C} \rangle^2} \quad (110)$$

2.6.3 * Relation d'Heisenberg.

La dérivée par rapport au temps de la valeur moyenne de l'observable \hat{A} est donnée par la relation d'Heisenberg :

$$d\langle \hat{A} \rangle / dt = (i/\hbar) \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{A}] | \Psi \rangle + \langle \partial \hat{A} / \partial t \rangle \quad (111)$$

En dérivant $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$ par rapport au temps on obtient :

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} | \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{A} | \frac{\partial \Psi}{\partial t} \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle \quad (112)$$

Les dérivées du bra et du ket sont évaluées directement à partir de l'équation de Schrödinger dépendant du temps

$$\hat{H} | \Psi \rangle = i\hbar | \frac{\partial \Psi}{\partial t} \rangle \quad (113)$$

et

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{H} \hat{A} | \Psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{A} \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle \quad (114)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{A}] | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle \quad (115)$$

Une observable \hat{B} telle que

$$[\hat{H}, \hat{B}] = 0, \quad \partial \hat{B} / \partial t = 0 \quad (116)$$

est appelée constante du mouvement.

2.6.4 * Relations d'Ehrenfest (~1928)

Les relations d'Ehrenfest donnent le lien entre les lois de la physique classique et de la mécanique quantique. En mécanique classique \vec{r} , $\vec{p} = m \vec{v}$ et la force $\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V(\vec{r})$ sont liés par

$$\begin{aligned} m \vec{v} &= \vec{p} = m \frac{d}{dt} \vec{r} \\ \vec{F}(\vec{r}) &= m \frac{d}{dt} \vec{v} = \frac{d}{dt} \vec{p} = m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r} \end{aligned} \quad (117)$$

La première relation d'Ehrenfest est obtenue en choisissant $\hat{A} = \hat{\mathbf{r}}$: en utilisant l'identité $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$ pour le commutateur $[\hat{\mathbf{p}}^2, \hat{\mathbf{r}}]$ on trouve

$$m[\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}] = \frac{\hbar}{i}(-i\hbar\nabla) = \frac{\hbar}{i}\hat{\mathbf{p}} \quad (118)$$

et en conséquence

$$m \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle \quad . \quad (119)$$

Avec $\hat{A} = \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] \Psi(\mathbf{r}) &= -i\hbar \left(V(\hat{\mathbf{r}})\vec{\nabla} - \vec{\nabla}V(\hat{\mathbf{r}}) \right) \Psi(\mathbf{r}) \\ &= +i\hbar \left(\vec{\nabla}\hat{V}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) = -i\hbar \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (120)$$

et

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (121)$$

Dans cette expression, la deuxième relation d'Ehrenfest, $\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r})$ est l'opérateur correspondant à la force.

En combinant ces deux relations, on obtient une équation analogue à l'équation de Newton :

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (122)$$

3 Exemples de résolution analytique de l'équation de Schrödinger

Il n'existe de solutions analytiques de l'équation de Schrödinger que pour un petit nombre de potentiels dont la plupart sont des potentiels modèles. L'objet de ce chapitre est de présenter quelques cas significatifs.

1. La particule dans une boîte à une dimension : spectroscopie UV d'états électroniques
2. L'oscillateur harmonique : spectroscopie infra-rouge de vibrations intramoléculaires
3. Le rotateur rigide : rotation des molécules et états de spin.

Dans tous ces cas nous considérerons une seule particule, souvent effective, dans un potentiel externe.

3.1 Particule dans une boîte à une dimension (cas particulier $U = \infty$)

Le problème de mécanique le plus simple est celui du mouvement d'une particule de masse m dans une boîte unidimensionnelle. La figure 4 représente le potentiel modèle considéré.

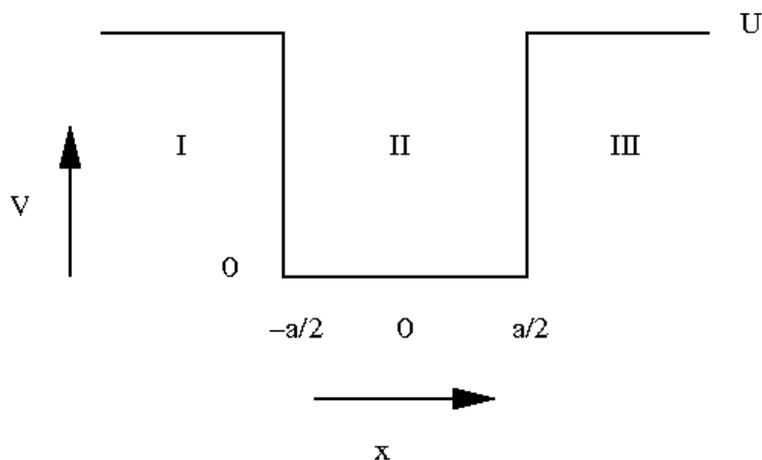


FIG. 4 – Le potentiel dans lequel se trouve la particule

Nous considérons par la suite le cas particulier $U = \infty$: le potentiel est nul dans l'intervalle $[-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}]$, et infini ailleurs. L'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (123)$$

n'est alors définie qu'à l'intérieur, $-a/2 \leq x \leq a/2$, où $V(x) = 0$. A l'extérieur seul $\Psi(x) = 0$ peut compenser le potentiel $V(x) = \infty$. Nous devons chercher les solutions de l'équation différentielle

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (124)$$

Elles sont toutes des combinaisons linéaires de $\sin kx$ et $\cos kx$

$$\Psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (125)$$

avec les trois paramètres A , B et k à déterminer. Le potentiel impose $\Psi(x) = 0$ aux bords du potentiel, ce qui est respecté pour $ka/2 = n\pi$ pour un sinus et $ka/2 = (2n+1)\pi/2$ pour le cosinus. Par conséquent, seules certaines valeurs de k sont satisfaisantes, pour $n > 0$

$$k = \frac{n\pi}{a} \begin{cases} n \text{ impaire ; } \Psi(x) = B \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \\ n \text{ paire : } \Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \end{cases} \quad (126)$$

L'insertion de ces solutions dans l'équation de Schrödinger nous donne les énergies (valeurs propres) associées comme :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} > 0 \quad (127)$$

Pour des dimensions atomiques ou moléculaires (a de quelques Ångströms, masse m de l'ordre de la masse d'un électron et n un nombre petit) les niveaux énergétiques sont bien séparés. Pour des dimensions macroscopiques, par exemple une masse d'1 g, une boîte d'1 mètre et une vitesse d'1 m/s (ce qui correspond à une énergie cinétique de 5×10^{-4} J), nous trouvons un n correspondant par

$$n^2 = \frac{8ma^2 E}{h^2} \approx 10^{60}$$

ce qui montre un principe fondamental : les lois du monde macroscopique correspondent à des nombres quantiques très élevés.

3.1.1 Application : indicateur coloré acido-basique

Un boîte unidimensionnelle peut servir comme modèle d'un indicateur coloré : la forme acide a une longueur différente de la forme basique, ce qui provoque des domaines différents d'absorption de lumière, en fonction du pH.

Le potentiel subi par des électrons dans une molécule organique conjugué (alternance de liaisons C–C et C=C) correspond relativement bien à une boîte unidimensionnelle, les électrons en résonance se partagent un espace commun. Etant

des fermions, chaque niveau n ne peut être occupé que par deux électrons de spin opposé, définissant ainsi le niveau le plus haut occupé (HO = haute occupée) et le niveau inoccupé le plus bas (BV = basse vacante). La différence énergétique entre ces deux niveaux permet l'excitation de plus petite énergie, en général de quelques eV. Le plus longue la chaîne organique, le plus petite cette différence d'énergie. Cependant le nombre d'électrons délocalisés augmente de la même façon, mais la différence entre LUMO et HOMO s'obtient en fonction de L comme

$$\Delta E = E_{BV} - E_{HO} \sim \frac{(n+1)^2 - n^2}{L^2} = \frac{2n+1}{L^2} \quad (128)$$

linéaire en n et quadratique en L . En supposant L proportionnel à n , ΔE est finalement proportionnel à $1/n$,

Un indicateur coloré par exemple est alors une molécule dont la forme acide (R-COOH) a une longueur différente de la forme basique (R-COO⁻), incluant ainsi le groupe COO⁻ dans l'espace de délocalisation des électrons du reste R. La phénolphthaleïne par exemple vire alors d'incolore (acide) à rose (basique).

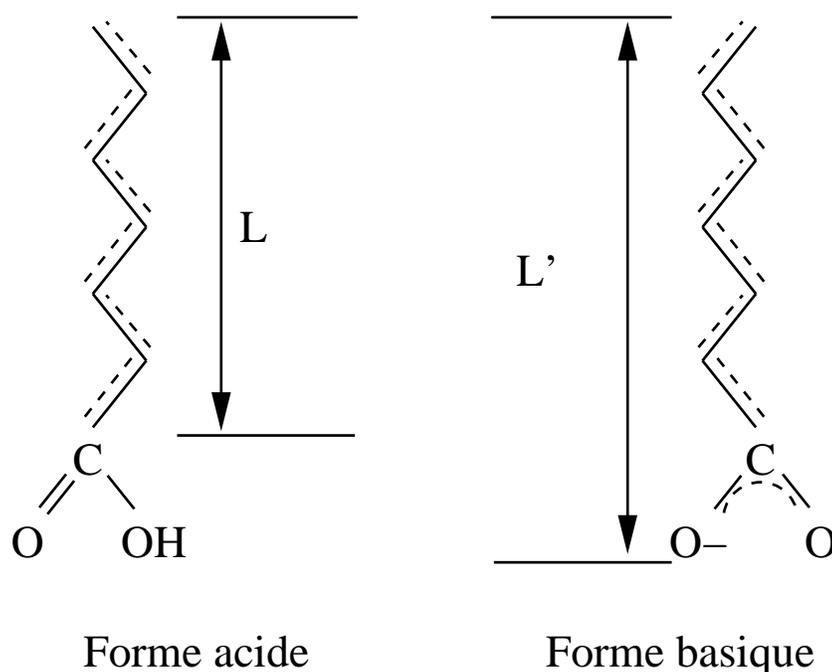


FIG. 5 – Schéma d'un indicateur coloré en comparant sa forme acide et sa forme basique. La forme basique est plus longue et possède de 2 électrons délocalisés (donc 1 niveau occupé) en plus.

3.2 L'oscillateur harmonique à une dimension

Un exemple simple d'oscillateur à une dimension est constitué par deux masses reliées par un ressort. La force associée à une déformation du ressort est proportionnelle à cette déformation autour de la position d'équilibre x_0 (loi de Hooke, "ut tensio sic vis", 1678)

$$F(x) = -k(x - x_0) \quad (129)$$

avec une constante de force k caractéristique du ressort. Le potentiel correspondant à introduire dans l'équation de Schrödinger est donc quadratique :

$$V(x) = - \int_{x_0}^x F(x') dx' = \frac{1}{2} k (x - x_0)^2 \quad (130)$$

Le système à deux masses m_1 et m_2 est ramené à un système à un seul corps en utilisant la masse réduite μ avec

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (131)$$

ce qui donne

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (132)$$

En mettant en plus x_0 à zéro nous pouvons alors poser le problème quantique de l'oscillateur harmonique.

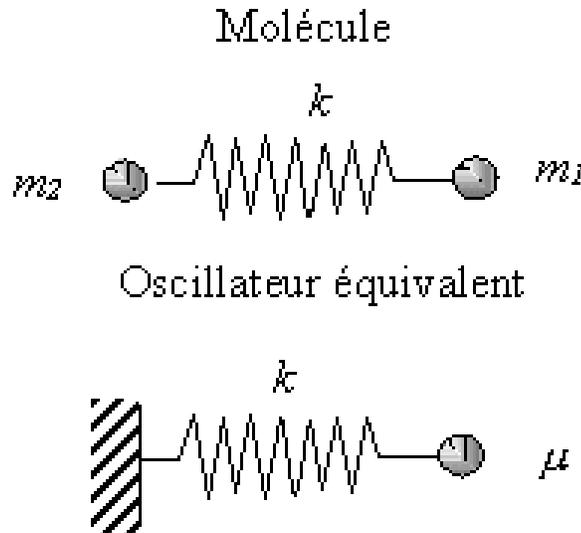


FIG. 6 – Modèle de l'oscillateur harmonique

3.2.1 Traitement classique

Avant de résoudre le problème quantique nous devons revoir le traitement classique de ce système. L'équation classique de Newton est

$$m\ddot{x} = F(x) \quad \longrightarrow \quad \mu \frac{d^2}{dt^2} x(t) = -k x(t) \quad (133)$$

avec la solution bien connue

$$x(t) = A \cos \omega t \quad (134)$$

si nous admettons $x(0) = A$ et $dx/dt(0) = 0$, et en mettant $\omega = \sqrt{k/\mu}$. La particule se balade entre $-A$ et $+A$ dans un mouvement non-uniforme, avec accélération entre $-A$ et 0 , et perte de vitesse entre 0 et $+A$ jusqu'inversion du mouvement.

Pour traduire ce mouvement en une densité de probabilité de présence (observable en mécanique quantique), nous intégrons sur le temps d'une demi-période $T_{1/2}$, et nous substituons la viable d'intégration t en une variable d'espace x

$$T_{1/2} = \int_0^{T_{1/2}} dt = \int_A^{-A} \frac{dt}{dx} dx = - \int_{-A}^A \frac{1}{dx/dt} dx \quad (135)$$

La dérivée dx/dt est connue

$$\frac{dx}{dt} = -A\omega \sin \omega t = -A\omega \sqrt{1 - \cos^2 \omega t} = -\omega \sqrt{A^2 - x(t)^2} \quad .$$

La demi-période devient alors

$$T_{1/2} = - \int_{-A}^A \frac{1}{dt/dx} dx = \frac{1}{\omega} \int_{-A}^A \frac{1}{\sqrt{A^2 - x^2}} dx = \frac{\pi}{\omega} \quad (136)$$

Le temps passé sur une intervalle $x, x + \Delta x$, par rapport à l'amplitude complète $-A \dots A$ devient la densité de probabilité de présence dans l'espace

$$\rho(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{A^2 - x^2}} \quad (137)$$

indépendante de k et de μ . La probabilité de présence ne donne aucune indication sur le temps de parcours de l'oscillation.

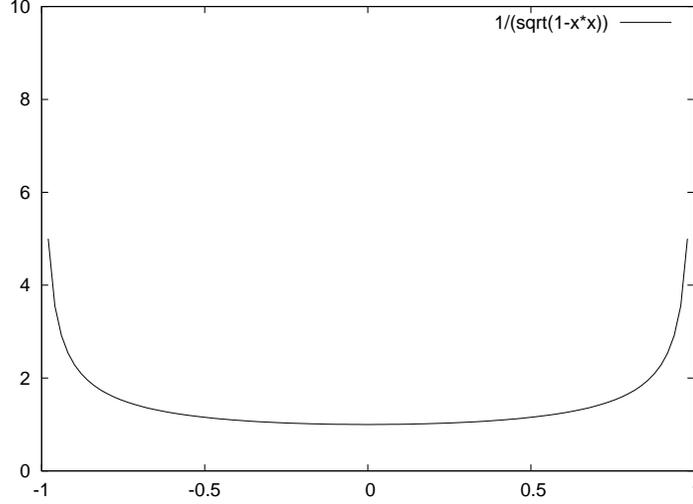


FIG. 7 – Densité de probabilité de présence d'un oscillateur classique ($A = 1$)

3.2.2 Solution de l'équation de Schrödinger

Le potentiel harmonique est de la forme $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$. Pour une particule de masse réduite μ soumise à ce potentiel, l'opérateur hamiltonien a pour expression :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (138)$$

l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (139)$$

se simplifie en faisant les transformations suivantes, en utilisant la constante $\omega = \sqrt{k/\mu}$:

$$k = \mu\omega^2 \quad \xi = x\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \quad \epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \xi^2 + \epsilon \right] \Psi(\xi) = 0 \quad (140)$$

Lorsque $\xi \rightarrow \pm\infty$, $\xi^2 \gg \epsilon$, l'équation (140) peut être remplacée par

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - \xi^2 + 1 \right] \Psi(\xi) = 0 \quad (141)$$

qui a pour solution $\exp(-\xi^2/2)$, la fonction d'onde peut toujours s'écrire sous la forme du produit d'une fonction $h(\xi)$ à déterminer par la forme asymptotique,

$$\Psi(\xi) = h(\xi) \exp(-\xi^2/2) \quad (142)$$

En substituant ce Ψ dans l'équation (140), et après division par $\exp(-\xi^2/2)$, on obtient

$$h''(\xi) - 2\xi h'(\xi) + (\epsilon - 1)h(\xi) = 0 \quad (143)$$

la fonction $h(\xi)$ est développée en série de ξ :

$$h(\xi) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \xi^i \quad (144)$$

L'équation (143) devient :

$$\begin{aligned} & \sum_{i=0}^{\infty} i(i-1)a_i \xi^{i-2} - 2ia_i \xi^i + (\epsilon - 1)a_i \xi^i = 0 \\ \Leftrightarrow & \sum_{i=0}^{\infty} ((i+2)(i+1)a_{i+2} - 2ia_i + (\epsilon - 1)a_i) \xi^i = 0 \end{aligned} \quad (145)$$

qui doit être vérifiée pour toute valeur de ξ . Ce qui conduit à la relation de récurrence

$$-a_{i+2} = \frac{\epsilon - 2i - 1}{(i+1)(i+2)} a_i \quad (146)$$

Pour que la fonction d'onde tende vers 0 à l'infini, il faut que $h(\xi)$ soit un polynôme fini, ce qui n'est possible que si $\epsilon = 2n + 1$, avec $n = 0, 1, 2, \dots$ ⁸

Ces polynômes sont les polynômes d'Hermite, $H_n(\xi)$, qui amènent à la solution générale du problème de l'oscillateur harmonique

$$\begin{aligned} \Psi_n(x) &= N_n H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ &= \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\right) H_n\left(x \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\right) e^{-\frac{\mu\omega x^2}{2\hbar}} \end{aligned} \quad (147)$$

avec le facteur N_n assurant la norme correcte de $\Psi_n(x)$.

Par ailleurs, à partir de la solution pour $n = 0$

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{\mu\omega x^2}{2\hbar}} \quad (148)$$

on peut construire les autres solutions par l'application successive de l'**opérateur** $\xi - d/d\xi$ sur la fonction fondamentale

$$\Psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^n \Psi_0(x) = \frac{N_n}{N_0} \left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} \frac{d}{dx}\right)^n \Psi_0(x) \quad (149)$$

⁸Si la série va asymptotiquement vers $\sum_{i=0}^{\infty} \frac{\xi^i}{i!} = e^\xi$, ce qui empêche que le facteur exponentiel $\exp(-\xi^2/2)$ ramène la fonction $\Psi(\xi)$ à zéro pour $\xi \rightarrow \infty$.

L'énergie de l'oscillateur harmonique a pour expression (suite à la définition de $\epsilon = 2E/(\hbar\omega)$ et la condition $\epsilon = 2n + 1$) :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (150)$$

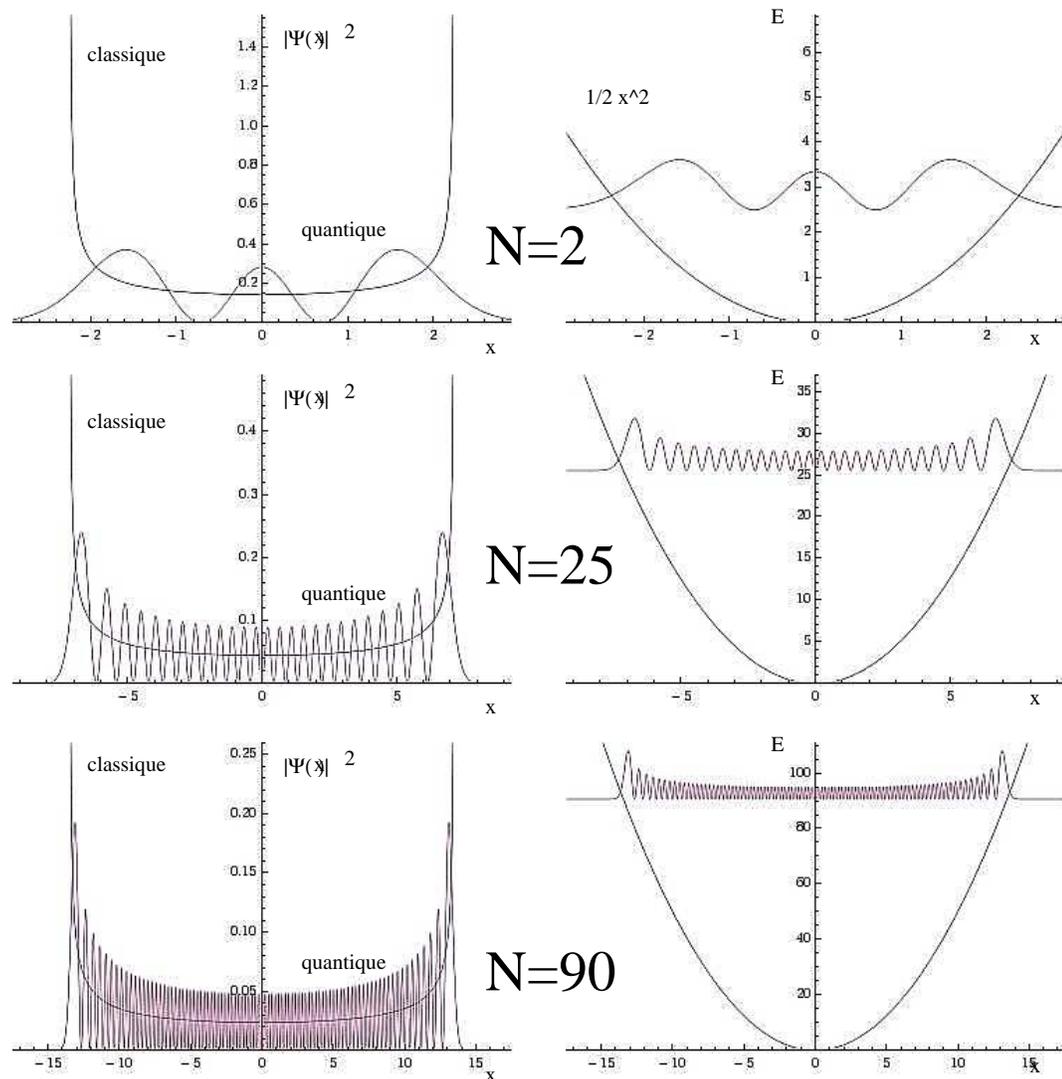


FIG. 8 – Probabilité de présence (à gauche) en fonction de x , et inséré dans le potentiel quadratique à la bonne énergie. On voit bien qu’aux extrémités du “mouvement” la particule reste confinée dans le potentiel.

3.2.3 * Dérivation alternative

Une autre méthode de résolution consiste à introduire les opérateurs :

$$\hat{P} = \frac{\hat{p}_x}{\sqrt{m\hbar\omega}} \quad \hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \quad (151)$$

l'opérateur hamiltonien divisé par $\hbar\omega$ s'écrit alors :

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} = \frac{1}{2} (\hat{P}^2 + \hat{X}^2) \quad (152)$$

On introduit⁹ alors les opérateurs d'annihilation et de création \hat{a} et \hat{a}^\dagger

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} + \imath\hat{P}) \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - \imath\hat{P}) \quad (153)$$

Le commutateur $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]$ a pour expression :

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = \frac{1}{2}(\hat{X} + \imath\hat{P})(\hat{X} - \imath\hat{P}) - \frac{1}{2}(\hat{X} - \imath\hat{P})(\hat{X} + \imath\hat{P}) \\ &= -\imath[\hat{X}, \hat{P}] = -\imath\frac{1}{\hbar}[\hat{x}, \hat{p}_x] = 1 \end{aligned} \quad (154)$$

et l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ peut s'écrire :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \frac{1}{2} = \hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \quad (155)$$

Les fonctions propres de $\hat{\mathcal{H}}$ sont également fonctions propres de $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ et de $\hat{a}^\dagger\hat{a}$. Si $|\phi_v\rangle$ est fonction propre de $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ avec la valeur propre v , les deux fonctions $\hat{a}|\phi_v\rangle$ et $\hat{a}^\dagger|\phi_v\rangle$ sont également fonction propres. En effet :

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}|\phi_v\rangle &= (\hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger)\hat{a}|\phi_v\rangle + \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}|\phi_v\rangle = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}]\hat{a}|\phi_v\rangle + \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}|\phi_v\rangle \\ &= (v-1)\hat{a}|\phi_v\rangle \end{aligned} \quad (156)$$

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger|\phi_v\rangle &= \hat{a}^\dagger(\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a})|\phi_v\rangle + \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger|\phi_v\rangle = \hat{a}^\dagger[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]|\phi_v\rangle + v\hat{a}^\dagger|\phi_v\rangle \\ &= (v+1)\hat{a}^\dagger|\phi_v\rangle \end{aligned} \quad (157)$$

L'action de l'opérateur de création \hat{a}^\dagger sur la fonction propre $|\phi_v\rangle$ est d'engendrer une nouvelle fonction propre $|\phi_{v+1}\rangle$ dont la valeur propre est $(v+1)$, l'opérateur d'annihilation \hat{a} , lui engendre la fonction propre $|\phi_{v-1}\rangle$ dont la valeur propre est $(v-1)$. Le spectre

⁹Nous voyons que ces opérateurs correspondent aux coordonnées introduites plus haut :

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right) \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)$$

des valeurs propres de $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ est constitué par la suite des entiers positifs. Si 0 est valeur propre :

$$\hat{a}|\phi_0\rangle = 0 \quad (158)$$

ce qui implique que $\phi_0(X)$ est la solution de l'équation différentielle

$$\left(X + \frac{\partial}{\partial X}\right)\phi_0(X) = 0 \quad (159)$$

donc,

$$\phi_0(X) = C_0 e^{-X^2/2} = C_0 e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \quad (160)$$

où $C_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$ est la constante de normalisation.

Les autres fonctions propres sont obtenues en faisant agir l'opérateur de création \hat{a}^\dagger

$$\phi_v(x) = (\hat{a}^\dagger)^v \phi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right)^v \phi_0(x) \quad (161)$$

Les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien de l'oscillateur harmonique sont :

$$E_n = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (162)$$

3.2.4 Application aux systèmes diatomiques

L'oscillateur harmonique est un excellent modèle du potentiel internucléaire réel d'une molécule diatomique qui fournit une bonne approximation de l'énergie des niveaux vibrationnels de la molécule. Un potentiel quelconque peut toujours être développé autour de son minimum par une série de Taylor

$$V(x) = V(x_0) + \frac{dV}{dx}(x - x_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dx^2}(x - x_0)^2 + \dots \quad (163)$$

Le premier terme est une constante qui peut être intégrée dans l'énergie E , et le deuxième terme disparaît exactement, puisque nous développons le potentiel autour du minimum. Le premier terme non-nul est alors la contribution quadratique. La figure 9 permet de comparer les deux potentiels et surtout les niveaux d'énergie. L'énergie de l'état fondamental (niveau $v = 0$) est située $\frac{1}{2}\hbar\omega$ au-dessus du minimum de l'énergie potentielle. Dans l'approximation harmonique les niveaux vibrationnels sont équidistants tandis que pour le potentiel réel l'écart entre deux niveaux consécutifs diminue lorsque le nombre quantique v augmente et tend vers zéro lorsque l'on s'approche de la limite de dissociation ($n \rightarrow \infty$).

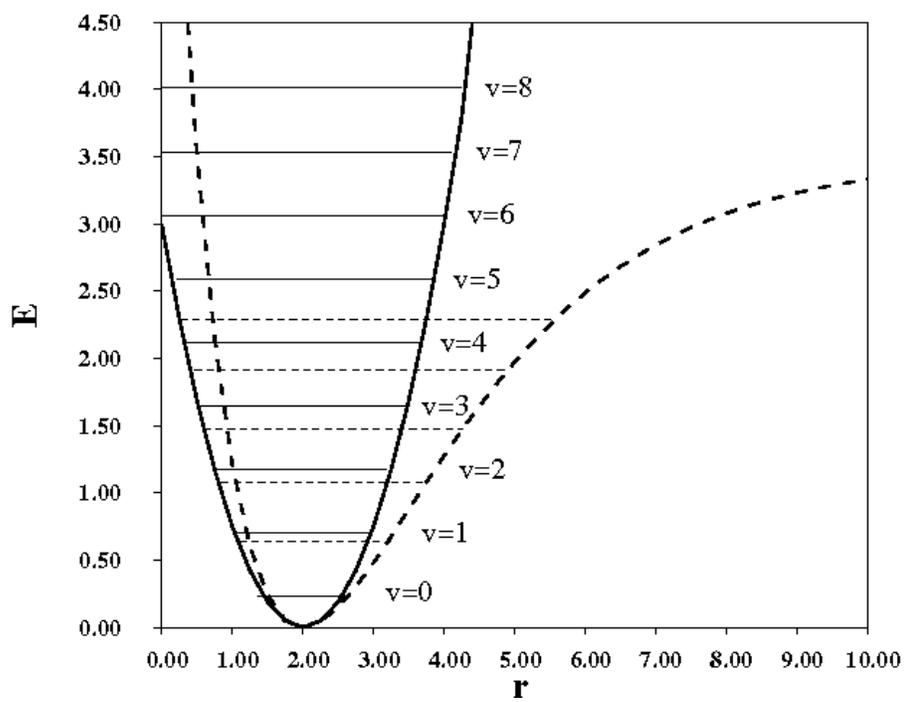


FIG. 9 – Potentiel harmonique (—) et potentiel réel (- - -) d'une molécule diatomique. Les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique et de l'oscillateur réel sont représentés avec les mêmes conventions

3.3 Le rotateur rigide

Le troisième système à une particule, important pour la chimie, est le rotateur rigide : une particule est animée d'un mouvement circulaire, dans un potentiel qui ne dépend que de la distance au centre du mouvement. En mécanique classique l'énergie associée au mouvement circulaire d'une masse (réduite) μ à une distance r est

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu r^2 \omega^2 = \frac{L^2}{2 \mu r^2} \quad (164)$$

de masse μ , vitesse angulaire ω et moment cinétique $\vec{L} = \mu \vec{r} \times \vec{v}$, donc $L^2 = \mu^2 r^2 v^2$ pour un mouvement circulaire.

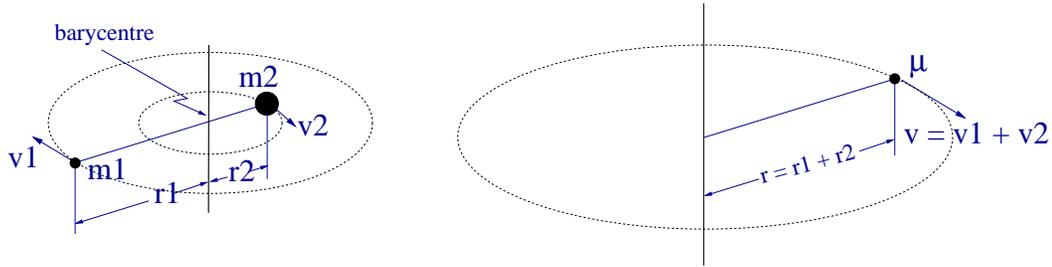


FIG. 10 – Modèle du rotateur rigide

Une molécule diatomique, qui tourne autour de son barycentre, peut être réduite à une masse (réduite) tournant autour de l'autre, fixée dans l'espace, tout comme nous l'avons fait pour l'oscillateur harmonique.

Par la relation $r_1 m_1 = r_2 m_2$, et par conséquent $m_1 v_1 = m_2 v_2$, l'énergie de rotation $\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2$ des deux masses sera conservée en mettant $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, et alors

$$\begin{aligned} E_{rot} &= \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \\ &= \frac{1}{2} \mu r^2 \omega^2 = \frac{1}{2} m_1 r_1^2 \omega^2 + \frac{1}{2} m_2 r_2^2 \omega^2 \\ &= \frac{L^2}{2 \mu r^2} = \frac{L_1^2}{2 \mu r_1^2} + \frac{L_2^2}{2 \mu r_2^2} \end{aligned} \quad (165)$$

L'analogie d'un mouvement circulaire avec l'expression du mouvement linéaire est illustrée par les équivalences suivantes.

masse	m	$I = \mu r^2$	moment d'inertie
vitesse	v	ω	vitesse angulaire
moment	\mathbf{p}	\mathbf{L}	moment angulaire
énergie	$\frac{1}{2} m v^2$	$\frac{1}{2} I \omega^2$	énergie
énergie	$\frac{p^2}{2m}$	$\frac{L^2}{2I}$	énergie

D'après le principe de correspondance nous avons alors l'équation de Schrödinger pour le rotateur rigide

$$\frac{\hat{L}^2}{2I} \Psi(x, y, z) = E_{rot} \Psi(x, y, z) \quad (166)$$

à résoudre avec l'opérateur du moment cinétique angulaire

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = - \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = -i\hbar \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \quad (167)$$

Le système de coordonnées habituelles x, y et z , décrivant un mouvement linéaire, n'est pas très utile pour ce genre de dynamique. Il convient alors de transformer \mathbf{L} en coordonnées sphériques en inversant

$$\begin{aligned} x &= r \sin \varphi \sin \theta \\ y &= r \cos \varphi \sin \theta \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (168)$$

et donc les dérivées à l'exemple de $\partial/\partial x$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{dr}{dx} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{d\theta}{dx} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{d\varphi}{dx} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Ce qui appliqué donne pour le carré de $\hat{\mathbf{L}}$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (169)$$

La distance r du centre étant une constante, le problème se ramène en effet aux seules deux variables angulaires φ, θ . On note les fonctions propres $\Psi(x, y, z) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$ avec une partie radiale $R(r)$ constante et on ne traite que la partie angulaire $Y(\theta, \varphi)$.

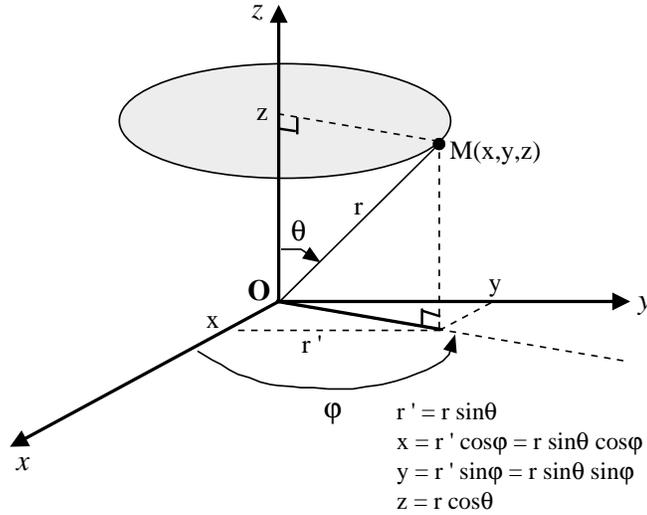


FIG. 11 – Définition des coordonnées sphériques.

Une fois l'opérateur $\partial^2/\partial\varphi^2$ appliqué, il ne reste qu'une dépendance de θ , donc l'équation $\mathbf{L}^2 Y(\theta, \varphi) = 2 I E_{rot} Y(\theta, \varphi)$ est une équation à valeurs propres simultanément en θ et en φ . L'équation en φ est bien simple pour une valeur de $\theta \neq 0$ fixée :

$$-\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi) \quad (170)$$

avec valeur propre λ . La condition $Y(\theta, 0) = Y(\theta, 2\pi)$ impose

$$Y(\theta, \varphi) = Y(\theta, 0) e^{im\varphi} \quad (171)$$

avec $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Il nous reste alors la dérivée par rapport à θ avec m comme paramètre :

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} m^2 \right) Y(\theta, \varphi) = \lambda' Y(\theta, \varphi) \quad (172)$$

Si nous substituons $\cos\theta = x$ nous pouvons utiliser les relations $\sin\theta = \sqrt{1 - \cos^2\theta} = \sqrt{1 - x^2}$ et $dx = d\cos\theta = -\sin\theta d\theta$, donc

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} = \frac{d}{d\cos\theta} = \frac{d}{dx}$$

pour transformer la dernière équation en

$$-\hbar^2 \left(\frac{d}{dx} (1 - x^2) \frac{d}{dx} - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) f(x) = \lambda' f(x) \quad (173)$$

avec une fonction $f(x)$ sur l'intervalle $x \in [-1, 1]$ et m un entier. Nous pouvons utiliser l'égalité

$$\frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{d}{dx} = (1-x^2)\frac{d^2}{dx^2} - 2x\frac{d}{dx}$$

L'équation 173 est respectée par les fonctions associées de Legendre $P_\ell^m(x)$, qui sont définies par l'équation différentielle

$$-\left[(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2} - 2x\frac{d}{dx} - \frac{m^2}{1-x^2}\right]P_\ell^m(x) = \ell(\ell+1)P_\ell^m(x) \quad (174)$$

pour des valeurs ℓ entières avec $\ell \geq |m|$.

Résubstitution $x \rightarrow \cos \theta$ et multiplication avec l'exponentielle en φ trouvée auparavant nous donne les fonctions propres de $|\hat{L}|^2$, les harmoniques sphériques

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_\ell^m(\cos \theta)e^{im\varphi} \quad (175)$$

Les facteurs de normalisation assurent que ces fonctions sont orthonormales, c'est-à-dire

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\varphi d\theta &= 1 \\ \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_\ell^m(\theta, \varphi)Y_{\ell'}^m(\theta, \varphi) \sin \theta d\varphi d\theta &= 0 \text{ pour } \ell \neq \ell' \\ \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_\ell^m(\theta, \varphi)Y_\ell^{m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\varphi d\theta &= 0 \text{ pour } m \neq m' \end{aligned} \quad (176)$$

Les premières de ces fonctions sont

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (177)$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (178)$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \quad (179)$$

$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi} \quad (180)$$

3.3.1 Les valeurs propres

Après avoir dessiné schématiquement la solution de l'équation du mouvement rotatoire, il convient de regarder les valeurs propres plus en détail. Pour une valeur de ℓ donnée, nous avons l'énergie

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2I} \quad (181)$$

pour toutes les valeurs possibles de

$$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$$

Chaque niveau d'énergie est alors réalisé pour $2\ell + 1$ fonctions différentes. Pour des transitions entre deux niveaux adjacents (les seules autorisées en spectroscopie optique, le photon ayant un moment cinétique propre d'une unité, changeant donc ℓ du système de ± 1), nous avons alors

$$\Delta E_{rot} = E_{rot}(\ell + 1) - E_{rot}(\ell) = \frac{\hbar^2}{2I}(2\ell + 2) = 2hB(\ell + 1) \quad (182)$$

Un spectre de rotation comporte alors des lignes de fréquence ν (correspondant aux différences d'énergie $\Delta E = h\nu$) égales à $2B, 4B, 6B$ etc. En observant une série de lignes de rotation d'une molécule diatomique il est possible de déduire son moment d'inertie et donc la distance intramoléculaire r entre les noyaux.

3.3.2 Application à des atomes et le modèle de Bohr

En discutant le rotateur nous avons en premier lieu pensé à une molécule diatomique. Cependant, le même raisonnement peut être appliqué au modèle de Bohr : un électron sur une orbite circulaire, avec un moment ℓ bien défini par la condition de Bohr $|\mathbf{L}| = n\hbar$, liant ainsi ℓ et n . En utilisant $r_n = n^2 a_0$ du modèle de Bohr, nous trouvons ainsi pour l'énergie cinétique de l'électron

$$E_{rot} = \frac{|L_n|^2}{2mr_n^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{2ma_0^2 n^4} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} n^2$$

ce qui donne avec

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

l'énergie obtenue auparavant.

En brisant par exemple par un champs extérieur la symétrie sphérique de l'atome, les $2\ell + 1$ états différents liés à une énergie E_n peuvent être mis en évidence (effet Zeeman).

3.3.3 L^2 et L_z

Nous avons vu que deux opérateurs hermitiques, dont le commutateur est nul, ont des fonctions propres communes. Les harmoniques sphériques Y_ℓ^m sont fonctions propres communes d'un opérateur agissant sur φ et d'un autre agissant sur θ et φ . Nous avons explicitement identifié l'opérateur L^2 , et nous pouvons vérifier que l'opérateur L_z s'exprime comme

$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (183)$$

Regardons la dérivée par rapport à φ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} &= \frac{dx}{d\varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{dy}{d\varphi} \frac{\partial}{\partial y} = -\underbrace{r \sin \theta \sin \varphi}_y \frac{\partial}{\partial x} + \underbrace{r \sin \theta \cos \varphi}_x \frac{\partial}{\partial y} \\ &= x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned} \quad (184)$$

Avec la définition en coordonnées cartésiennes (éq. 167), nous pouvons vérifier que le commutateur $[L^2, L_z]$ est nul, donc L^2 et L_z ont des fonctions propres en commun. En effet, nous avons

$$\begin{aligned} L^2 Y_\ell^m &= \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_\ell^m \\ L_z Y_\ell^m &= m\hbar Y_\ell^m \end{aligned} \quad (185)$$

3.3.4 Interprétation

En mécanique quantique \vec{L} est un vecteur de longueur $\hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$ et sa projection sur un axe z et la composante L_z . La projection ne peut avoir que de valeurs $\hbar m$ en unités de \hbar avec $|m| \leq \ell$. La projection sur x ou y reste indéterminée.

Pour $\ell \rightarrow \infty$ nous retrouvons le monde classique, à savoir un moment cinétique qui peut prendre n'importe quelle orientation dans l'espace.

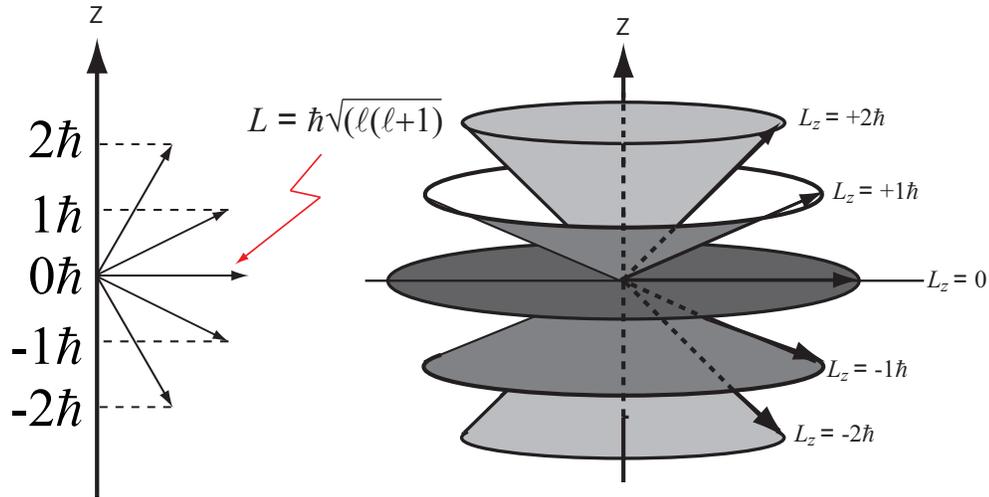


FIG. 12 – La projection sur l’axe z et les orientations possibles d’un vecteur de moment cinétique. On ne peut déterminer simultanément que la longueur du vecteur ($\langle \hat{L}^2 \rangle$) et sa projection sur l’axe z ($\langle L_z \rangle$).

3.4 Comparaison des systèmes traités

Pour les trois systèmes traités nous avons obtenu des solutions bien différentes quant aux fonctions propres et aux valeurs propres.

système	boîte	oscillateur	rotateur
potentiel	0	$\frac{1}{2}kx^2$	0
coordonnées	x	x	φ, θ
valeurs propres	$\frac{h^2}{8ml^2} n^2$	$\hbar\nu(n + \frac{1}{2})$	$\frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1)$
différences	$\sim (2n+1)$	const.	$\sim (\ell+1)$
ordre de grandeur	10000 cm^{-1} 1 eV	1000 cm^{-1} 0.1 eV	10 cm^{-1} 1 meV

TAB. 2 – Comparaison des ordres de grandeur des différentes niveaux d’énergie.

Les outils développés jusqu’à présent nous permettront de les appliquer aux systèmes réels tels que des molécules inorganiques et de comprendre leur spectroscopie, en nous basant sur les effets essentiels.

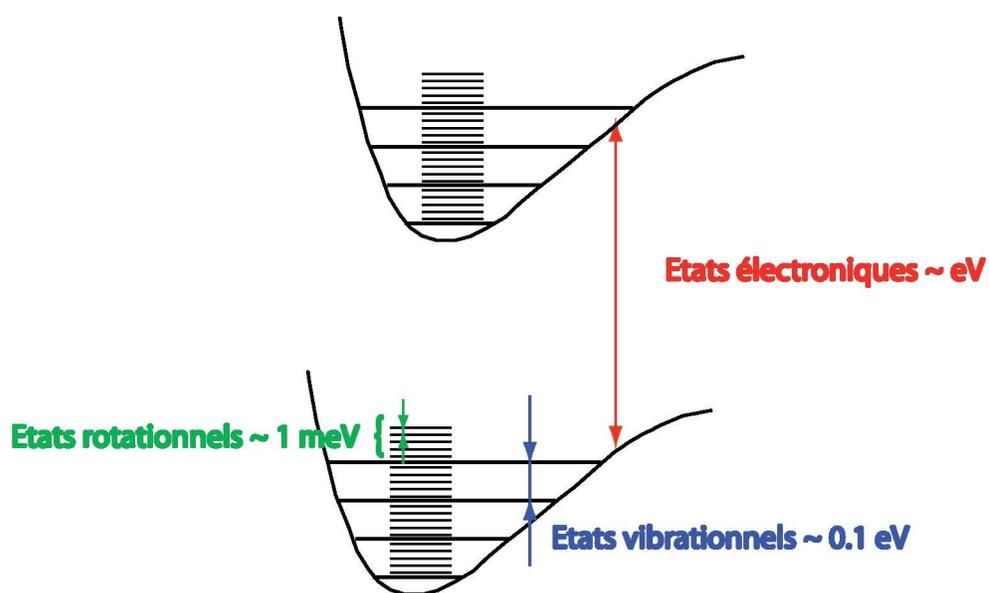


FIG. 13 – Comparaison des échelles d'énergie dans une situation d'une molécule diatomique. Une excitation électronique passe d'une courbe de potentiel à l'autre. Les deux courbes contiennent des niveaux vibrationnels et rotationnels.

4 * Opérateur moment cinétique

L'opérateur moment cinétique joue un rôle très important en mécanique quantique, non seulement dans les cas de la rotation d'une molécule diatomique et de tous les systèmes soumis à un potentiel central, comme les atomes, pour lesquels il permet de classer les états, mais aussi parce qu'il existe un moment cinétique intrinsèque des particules, le spin, qui n'a pas d'équivalent classique.

4.1 * Expression des composantes de l'opérateur \mathbf{L}

En mécanique classique l'opérateur moment cinétique \mathbf{L} est défini par la relation :

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (186)$$

En mécanique quantique, il suffit de remplacer \mathbf{r} et \mathbf{p} par leur formes opérationnelles pour obtenir l'expression de l'opérateur moment cinétique orbital :

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad \mathbf{p} = -i\hbar\nabla \quad (187)$$

et

$$\mathbf{L} = - \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = -i\hbar \begin{pmatrix} y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \\ z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \\ x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \quad (188)$$

En coordonnées cartésiennes les composantes de l'opérateur \mathbf{L} sont donc :

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y &= -i\hbar \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z &= -i\hbar \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (189)$$

On notera L^2 l'opérateur scalaire $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$.

4.2 * Relations de commutation

On peut établir facilement les relations de commutation :

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y. \quad (190)$$

Dans le cas de la première relation on a :

$$[L_x, L_y] = L_x L_y - L_y L_x$$

$$\begin{aligned}
&= -\hbar^2 \left\{ y \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial x} - y \frac{\partial}{\partial z} x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} z \frac{\partial}{\partial x} + z \frac{\partial}{\partial x} x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} y \frac{\partial}{\partial z} \right. \\
&\quad \left. + z \frac{\partial}{\partial x} z \frac{\partial}{\partial y} + x \frac{\partial}{\partial z} y \frac{\partial}{\partial z} - x \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial y} \right\} \\
&= -\hbar^2 \left\{ yz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} + y \frac{\partial}{\partial x} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + xz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - yz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \right. \\
&\quad \left. + z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} - x \frac{\partial}{\partial y} - xz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right\} \\
&= -\hbar^2 \left\{ y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right\} = i\hbar L_z \tag{191}
\end{aligned}$$

L'opérateur L^2 commute avec les composantes de \mathbf{L} , en effet

$$L^2 L_x - L_x L^2 = L_x^3 + L_y^2 L_x + L_z^2 L_x - L_x^3 - L_x L_y^2 - L_x L_z^2 \tag{192}$$

et

$$\begin{aligned}
L_y^2 L_x &= L_y L_x L_y - i\hbar L_y L_z \\
L_x L_y^2 &= L_y L_x L_y + i\hbar L_z L_y
\end{aligned} \tag{193}$$

Des relations semblables peuvent être obtenues avec $L_z^2 L_x$ et $L_x L_z^2$ qui une fois substituées dans l'expression de $[L^2, L_x]$ permettent d'établir la démonstration. Donc :

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0 \tag{194}$$

4.3 * Hermiticité

L'opérateur \mathbf{L} est un opérateur hermitique : en effet pour l'une quelconque de ses composantes, L_z par exemple, on peut établir la relation d'hermiticité :

$$\int v^* L_z u \, dx dy dz = \int (L_z^* v^*) u \, dx dy dz \tag{195}$$

où u et v sont des fonctions de carré sommable.

$$\begin{aligned}
\int v^* L_z u \, dx dy dz &= -i\hbar \left[\int v^* x \frac{du}{dy} \, dx dy dz - \int v^* y \frac{du}{dx} \, dx dy dz \right] \\
&= -i\hbar \left[\int v^* x u \, dx dz \right]_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int x \left(\frac{dv^*}{dy} \right) u \, dx dy dz \\
&\quad + i\hbar \left[\int v^* y u \, dy dz \right]_{-\infty}^{\infty} - i\hbar \int y \left(\frac{dv^*}{dx} \right) u \, dx dy dz \\
&= \int (L_z^* v^*) u \, dx dy dz \tag{196}
\end{aligned}$$

Les valeurs propres de L_x , L_y et L_z sont donc réelles, de même que celles de L^2 qui est lui aussi hermitique.

4.4 * Généralisation

On réserve le symbole \mathbf{L} au moment cinétique orbital, \mathbf{s} au moment cinétique de spin. On appellera opérateur moment cinétique, noté \mathbf{J} tout opérateur hermitique dont les composantes satisfont les relations de commutation :

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x \quad [J_z, J_x] = i\hbar J_y \quad (197)$$

de plus :

$$[J^2, J_x] = [J^2, J_y] = [J^2, J_z] = 0 \quad (198)$$

Nous allons dériver les valeurs et vecteurs propres du rotateur rigide à partir de ces relations de commutation seules.

On définit les opérateurs J_+ et J_- par les relations suivantes :

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad J_- = J_x - iJ_y \quad (199)$$

Ces opérateurs jouent un rôle semblable à celui des opérateurs a et a^+ introduits pour étudier l'oscillateur harmonique. Remarquons tout d'abord que J_+ et J_- commutent avec J^2 :

$$\begin{aligned} [J^2, J_+] &= [J^2, J_x] + i[J^2, J_y] = 0 \\ [J^2, J_-] &= [J^2, J_x] - i[J^2, J_y] = 0 \end{aligned} \quad (200)$$

ce qui implique que si $|\varphi\rangle$ est une fonction propre de J^2 et J_z :

$$\begin{aligned} J^2|\varphi\rangle &= c|\varphi\rangle \\ J_z|\varphi\rangle &= a|\varphi\rangle \end{aligned} \quad (201)$$

$J_+|\varphi\rangle$ et $J_-|\varphi\rangle$ sont également fonctions propres de J^2 avec la même valeur propre c .

$$\begin{aligned} J^2 J_+|\varphi\rangle &= J_+ J^2|\varphi\rangle = c J_+|\varphi\rangle \\ J^2 J_-|\varphi\rangle &= J_- J^2|\varphi\rangle = c J_-|\varphi\rangle \end{aligned} \quad (202)$$

Cependant, $J_+|\varphi\rangle$ et $J_-|\varphi\rangle$ sont fonctions propres de J_z , mais avec des valeurs propres différentes :

$$\begin{aligned} J_z J_+|\varphi\rangle &= J_z J_x|\varphi\rangle + iJ_z J_y|\varphi\rangle \\ &= i\hbar J_y|\varphi\rangle + J_x J_z|\varphi\rangle + \hbar J_x|\varphi\rangle + iJ_y J_z|\varphi\rangle = (a + \hbar) J_+|\varphi\rangle \\ J_z J_-|\varphi\rangle &= J_z J_x|\varphi\rangle - iJ_z J_y|\varphi\rangle \\ &= i\hbar J_y|\varphi\rangle + J_x J_z|\varphi\rangle - \hbar J_x|\varphi\rangle - iJ_y J_z|\varphi\rangle = (a - \hbar) J_-|\varphi\rangle \end{aligned} \quad (203)$$

En répétant n fois l'action de J_+ ou de J_- sur $|\varphi\rangle$ on obtient les relations générales :

$$\begin{aligned} J_z J_+^n|\varphi\rangle &= (a + n\hbar) J_+^n|\varphi\rangle \\ J_z J_-^n|\varphi\rangle &= (a - n\hbar) J_-^n|\varphi\rangle \end{aligned} \quad (204)$$

4.4.1 * Commutateurs de J_+ et J_-

Les opérateurs J_+ et J_- satisfont les relations de commutation suivantes :

$$\begin{aligned}
[J_+, J_z] &= [J_x, J_z] + i[J_y, J_z] = -i\hbar J_y - \hbar J_x = -\hbar J_+ \\
[J_-, J_z] &= [J_x, J_z] - i[J_y, J_z] = -i\hbar J_y + \hbar J_x = \hbar J_- \\
[J_+, J_x] &= [J_x, J_x] + i[J_y, J_x] = \hbar J_z \\
[J_-, J_x] &= [J_x, J_x] - i[J_y, J_x] = -\hbar J_z \\
[J_+, J_y] &= [J_x, J_y] + i[J_y, J_y] = i\hbar J_z \\
[J_-, J_y] &= [J_x, J_y] - i[J_y, J_y] = i\hbar J_z \\
[J_+, J^2] &= [J_x, J^2] + i[J_y, J^2] = 0 \\
[J_-, J^2] &= [J_x, J^2] - i[J_y, J^2] = 0 \\
[J_+, J_-] &= -[J_-, J_+] = [J_+, J_x] - i[J_+, J_y] = 2\hbar J_z
\end{aligned} \tag{205}$$

4.4.2 * Autres relations utiles faisant intervenir J_+ et J_-

On vérifiera que :

$$J_+ J_- = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z \tag{206}$$

$$J_- J_+ = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \tag{207}$$

4.5 * Valeurs propres des opérateurs J_z et J^2

Comme nous l'avons démontré précédemment si $|\varphi\rangle$ est fonction propre de J^2 et de J_z , $J_+^n |\varphi\rangle$ et $J_-^n |\varphi\rangle$, le sont aussi :

$$\begin{aligned}
J^2 J_+^n |\varphi\rangle &= c J^2 J_+^n |\varphi\rangle & J_z J_+^n |\varphi\rangle &= (a + n\hbar) J_+^n |\varphi\rangle \\
J^2 J_-^n |\varphi\rangle &= c J^2 J_-^n |\varphi\rangle & J_z J_-^n |\varphi\rangle &= (a - n\hbar) J_-^n |\varphi\rangle
\end{aligned} \tag{208}$$

En substituant J^2 par ses expressions en fonction des produits d'opérateurs $J_+ J_-$ et $J_- J_+$ déduites des équations (206) et (207) :

$$\begin{aligned}
J^2 &= J_+ J_- + J_z^2 - \hbar J_z \\
J^2 &= J_- J_+ + J_z^2 + \hbar J_z
\end{aligned} \tag{209}$$

on obtient pour $n = 0$

$$\begin{aligned}
J^2 |\varphi\rangle &= (J_+ J_- + J_z^2 - \hbar J_z) |\varphi\rangle = (J_+ J_- + a^2 - a\hbar) |\varphi\rangle = c |\varphi\rangle \\
&= (J_- J_+ + J_z^2 + \hbar J_z) |\varphi\rangle = (J_- J_+ + a^2 + a\hbar) |\varphi\rangle = c |\varphi\rangle
\end{aligned} \tag{210}$$

En multipliant à gauche par le bra $\langle\varphi|$ il vient :

$$\begin{aligned}
c &= \langle\varphi| J_+ J_- |\varphi\rangle + a^2 - a\hbar \\
&= \langle\varphi| J_- J_+ |\varphi\rangle + a^2 + a\hbar
\end{aligned} \tag{211}$$

donc,

$$\begin{aligned}(c - a^2 + a\hbar) &= \langle \varphi | J_+ J_- | \varphi \rangle \\ (c - a^2 - a\hbar) &= \langle \varphi | J_- J_+ | \varphi \rangle\end{aligned}\quad (212)$$

J_+ et J_- étant complexes conjugués l'un de l'autre, il en est de même pour $J_- | \varphi \rangle$ et $\langle \varphi | J_+$ d'une part et $J_+ | \varphi \rangle$ et $\langle \varphi | J_-$ d'autre part et les produits scalaires $\langle \varphi | J_+ J_- | \varphi \rangle$ et $\langle \varphi | J_- J_+ | \varphi \rangle$ sont positifs ou nuls ce qui conduit aux inégalités :

$$(c - a^2 + a\hbar) \geq 0, \quad (c - a^2 - a\hbar) \geq 0 \quad (213)$$

Ces inégalités impliquent qu'il existe une valeur maximale, A , de la valeur propre a de façon à satisfaire $(c - a^2 - a\hbar) \geq 0$ pour $a \geq 0$ et une valeur minimale, B , pour $a \leq 0$. Ces valeurs propres correspondent aux fonctions propres $|\psi_A\rangle$ et $|\psi_B\rangle$:

$$\begin{aligned}J_z |\psi_A\rangle &= A |\psi_A\rangle \\ J_z |\psi_B\rangle &= B |\psi_B\rangle\end{aligned}\quad (214)$$

A étant la plus grande et B la plus petite valeur propre

$$J_+ |\psi_A\rangle = J_- |\psi_B\rangle = 0 \quad (215)$$

Si les relations ci-dessus n'étaient pas satisfaites, alors il existerait une valeur propre supérieure à A et une valeur propre inférieure à B ce qui est contraire aux inégalités de l'équation (213). Ces relations impliquent également :

$$\begin{aligned}c - A^2 - A\hbar &= 0 \\ c - B^2 + B\hbar &= c - B^2 - |B|\hbar = 0\end{aligned}\quad (216)$$

ce qui entraîne $B = -A$. Le spectre des valeurs propres est donc

$$-A, -A + \hbar, -A + 2\hbar, \dots, A - 2\hbar, A - \hbar, A \quad (217)$$

et

$$2A = N\hbar \quad (218)$$

où N est un entier. Il existe deux types de valeurs propres selon que N est pair ou impair. Dans le premier cas $N = 2\ell$ et $A = \ell\hbar$. On a la suite de valeurs propres :

$$\ell\hbar, (-\ell + 1)\hbar, \dots, -\hbar, 0, \hbar, \dots, \ell\hbar \quad (219)$$

Dans le second cas $N = 2m + 1$ et $A = (m + \frac{1}{2})\hbar$. La séquence des valeurs propres est :

$$-(m + \frac{1}{2})\hbar, \dots, -\frac{1}{2}\hbar, \frac{1}{2}\hbar, \dots, (m + \frac{1}{2})\hbar \quad (220)$$

Pour calculer les valeurs propres correspondantes de J^2 on utilisera la relation

$$\begin{aligned} A &= -\frac{\hbar}{2} - c + \frac{\hbar^2}{4} \\ c &= A^2 + A\hbar = A(A + \hbar) \end{aligned} \quad (221)$$

Dans le cas de la première série de valeurs propres contenant 0 et dont le moment orbital \mathbf{L} est un exemple physique

$$c = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad (222)$$

Dans l'autre cas auquel correspond par exemple le spin électronique

$$c = \left(m + \frac{1}{2}\right)\left(m + \frac{3}{2}\right)\hbar^2 \quad (223)$$

5 L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes

Les atomes hydrogénoïdes sont constitués d'un noyau de charge $+Ze$ et de masse M_N et d'un électron de masse m et de charge $-e$. Ces deux particules exercent l'une sur l'autre un potentiel coulombien (électrostatique) attractif

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \quad (224)$$

où r est la distance de l'électron au noyau. Nous avons mis le facteur $4\pi\epsilon_0$ à 1 (voir chapitre 1.6). L'hamiltonien électronique du système est :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + \frac{Ze^2}{r} \quad (225)$$

avec la masse réduite¹⁰

$$\mu = \frac{m_e m_p}{(m_e + m_p)} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \quad (226)$$

La correction m_e/m_p est de l'ordre de $1/2000$ pour l'atome d'hydrogène.

5.1 Expression de l'opérateur laplacien en coordonnées sphériques

Le potentiel est fonction de la seule variable r ; il est donc avantageux de travailler dans un système de coordonnées où r est une variable explicite. On choisit donc le système des coordonnées sphériques r, θ, φ où :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (227)$$

On rapprochera la partie angulaire de cet opérateur de l'expression de \hat{L}^2

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (228)$$

Ce qui permet d'écrire l'hamiltonien complet comme

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 \quad (229)$$

Exercice : vérifier que

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

¹⁰Pour N particules la masse réduite se calcule comme $\frac{1}{\mu} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i}$, ce qui donne pour deux particules la formule énoncée.

5.2 Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Puisque la première partie de l'hamiltonien n'agit que sur la variable r , le commutateur $[\hat{H}, \hat{L}^2]$ vaut zéro, et \hat{H} , \hat{L}^2 et \hat{L}_z ont donc des fonctions propres en commun.

Les fonctions propres de \hat{L}^2 et de \hat{L}_z sont les harmoniques sphériques (voir chapitre 3.3). Il reste alors à chercher la partie dépendante de r pour assembler des fonctions $\Psi(r, \theta, \varphi)$, fonctions propres aux trois opérateurs.

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = |\Psi\rangle = R(r) Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (230)$$

Nous pouvons écrire ainsi

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Psi\rangle &= E|\Psi\rangle \\ \hat{L}^2|\Psi\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell+1)|\Psi\rangle \\ \hat{L}_z|\Psi\rangle &= m\hbar|\Psi\rangle \end{aligned} \quad (231)$$

L'application de la partie $\hat{L}^2/(2\mu r^2)$ de l'hamiltonien sur la fonction d'onde Ψ remplace l'opérateur par sa valeur propre $\hbar^2 \ell(\ell+1)/(2\mu r^2)$, ce qui nous amène après division de Ψ par Y_ℓ^m à une seule équation en r pour la partie radiale $R_\ell(r)$ en fonction de ℓ

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2 r} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} \right] R_\ell(r) = 0 \quad (232)$$

Les solutions satisfaisantes sont celles pour lesquelles l'intégrale de $r^2 R_\ell^2(r)$ reste finie, étant donné que Ψ doit être normé, c'est-à-dire

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\Psi|^2 dV \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi(r, \varphi, \theta)|^2 r^2 \sin \theta d\varphi d\theta dr \\ &= \int_0^\infty r^2 |R_\ell(r)|^2 dr \end{aligned} \quad (233)$$

On utilise la fonction intermédiaire $u_\ell(r)$

$$u_\ell(r) = r R_\ell(r) \quad (234)$$

qui permet d'éliminer le terme du premier ordre dans l'équation différentielle

$$u_\ell''(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{Z e^2}{r} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \right] u_\ell(r) = 0 \quad (235)$$

à l'aide de l'identité

$$r \frac{\partial^2}{\partial r^2} \frac{u_\ell(r)}{r} + 2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{u_\ell(r)}{r} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} u_\ell(r) \quad (236)$$

Exercice : démontrer le passage de l'équation (232) à l'équation (235).

Quand $r \rightarrow \infty$ l'équation différentielle tend vers

$$u_\ell''(r) + \frac{2\mu E}{\hbar^2} u_\ell(r) = 0 \quad (237)$$

et $u_\ell(r)$ tend vers

$$u_\ell(r) = \exp\left(\pm i \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar} r\right) \quad (238)$$

Suivant le signe de E on a deux cas possibles

1. E est positif

$$u_\ell(r) = \exp\left(\pm i \frac{\sqrt{2\mu|E|}}{\hbar} r\right) \quad (239)$$

$u_\ell(r)$ décrit dans ce cas une onde de valeur absolue 1 pour tout r , donc un électron libre. Cette fonction ne peut être normée à 1, et ne présente donc pas un état stationnaire de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

2. E est négatif

$$u_\ell(r) = \exp\left(\pm \frac{\sqrt{2\mu|E|}}{\hbar} r\right) \quad (240)$$

seule l'exponentielle décroissante est physique car l'intégrale

$$\int_0^\infty u_\ell^2(r) dr$$

devient infini pour l'exponentielle croissante.

Dans ce dernier cas (E négatif) on doit faire un ajustement. On posera

$$\rho = \frac{\sqrt{2\mu|E|}}{\hbar} r \quad (241)$$

et l'on exprimera $u_\ell(\rho)$ sous forme d'un produit

$$u_\ell(\rho) = y(\rho) e^{-\rho} \quad (242)$$

Après simplification par $\exp(-\rho)$, il vient

$$y'' - 2y' + \left(\frac{A}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right) y = 0 \quad (243)$$

avec

$$A = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{2\mu}{|E|}} \quad (244)$$

Pour la limite $\rho \rightarrow 0$ le terme proportionnel à ρ^{-2} est dominant, ce qui amène par $\rho^2 y'' - \ell(\ell + 1)y = 0$ à la forme

$$y(\rho) \rightarrow \rho^{\ell+1} \quad (245)$$

y est ensuite développé en série de ρ

$$y = \sum_{s=\ell+1}^{\infty} a_s \rho^s \quad (246)$$

et l'équation différentielle devient

$$\sum_{s=\ell+1}^{\infty} [(s(s+1) - \ell(\ell+1))a_{s+1} + (A - 2s)a_s] \rho^{s-1} = 0 \quad (247)$$

qui doit être vérifiée pour toute valeur de ρ . Ceci implique que pour chaque puissance s de ρ le facteur $(s(s+1) - \ell(\ell+1))a_{s+1} + (A - 2s)a_s$ est zéro, ce qui conduit à une relation de récurrence entre les coefficients a_s

$$a_{s+1} = \frac{2s - A}{s(s+1) - \ell(\ell+1)} a_s \quad (248)$$

Si l'on a un nombre fini de termes, y est un polynôme dont le produit par $\exp(-\rho) \rightarrow 0$ quand $r \rightarrow \infty$. Par contre, si l'on a une série infinie, alors $y \rightarrow \exp 2\rho$, puisque pour $s \gg \ell$ et $s \gg A$, nous obtenons $a_{s+1} \approx 2a_s/(s+1)$ ou bien la série

$$\sum_s \frac{(2\rho)^s}{s!} = e^{2\rho}$$

donc

$$u_\ell(\rho) \approx e^{2\rho} e^{-\rho} = e^\rho \quad (249)$$

ce qui n'est plus intégrable. Pour avoir une solution physique, on doit avoir un polynôme donc, à partir d'un indice n donné, les coefficients $a_{n+1}, a_{n+2} \dots$ doivent être identiquement nuls, ce qui implique

$$A = 2n \quad (250)$$

avec n entier. Tous les coefficients a_s avec $s > n$ disparaissent ainsi.

L'énergie E , proportionnelle à $1/A^2$, ne peut donc prendre que des valeurs discrètes, le spectre des valeurs propres est discret : l'énergie est quantifiée.

$$E = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \text{Ry} \quad (251)$$

avec la constante de Rydberg (env. 13.6 eV ou 109770 cm⁻¹). La fonction d'onde complète de l'atome d'hydrogène est alors

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = N_{n\ell} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^\ell Y_{\ell m}(\theta, \varphi) e^{-\frac{Zr}{na_0}} \times \text{polynôme en } r \quad (252)$$

Le polynôme est de degré $n - \ell - 1$. Ces polynômes sont les dérivées d'ordre $2\ell + 1$ des polynômes de Laguerre $L_{n+\ell}\left(2\frac{Zr}{na_0}\right)$. Ces polynômes $L_k(x)$ sont définis comme solutions de l'équation différentielle

$$x y'' + (1 - x) y' + k y = 0 \quad (253)$$

La constante a_0 est une longueur et définit l'unité de mesure de r :

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529\,177\,249 \text{ \AA} = 1 \text{ Bohr}$$

1 Bohr est 1 unité atomique de longueur.

Les conditions sur les nombres quantiques n , ℓ et m donnent la multitude des états possibles d'un atome d'hydrogène :

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots && \text{nombre principal} \\ \ell &= 0, 1, 2, \dots, n-1 && \text{nombre secondaire} \\ m &= -\ell, \dots, 0, \dots, \ell && \text{nombre magnétique} \end{aligned} \quad (254)$$

Pour chaque ℓ il y a $2\ell + 1$ valeurs possibles de m , et alors $\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$ états de même énergie.

La condition de normalisation s'écrit

$$\begin{aligned} 1 &= \int \int \int |\Psi_{n\ell m}(x, y, z)|^2 dx dy dz \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \int_0^\infty |r R_{n\ell}(r)|^2 dr \times \underbrace{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi}_{=1} \\ &= \int_0^\infty |r R_{n\ell}(r)|^2 dr \end{aligned} \quad (255)$$

ce qui permet de définir une densité de probabilité radiale $D(r)$ par

$$D(r) = |r R_{n\ell}(r)|^2 \quad (256)$$

qui s'intègre sur toutes les valeurs de r et donne 1.

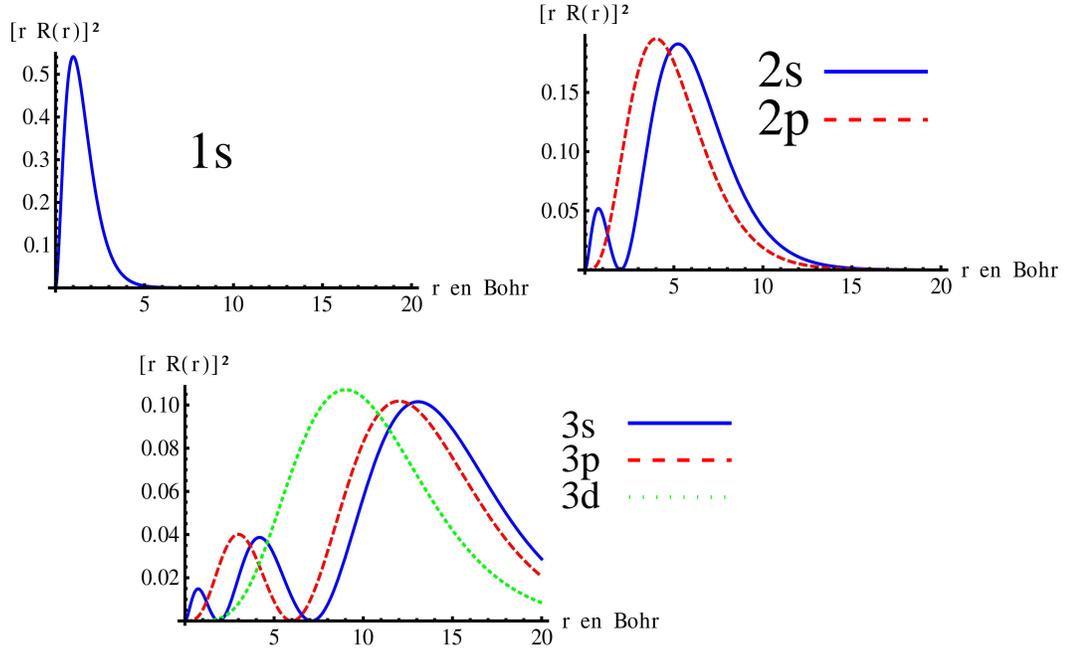


FIG. 14 – La densité radiale des différents états de l’atome d’hydrogène

Pour le modèle de Bohr le rayon d’une couche (taille de l’atome) était bien défini en supposant que l’électron suit des trajectoires circulaires autour de l’atome. Ceci n’est plus le cas pour une distribution de densité de probabilité de présence continue, il convient alors de définir la taille d’un atome d’hydrogène dans un état caractérisé par ses nombre quantiques n , ℓ et m par la moyenne de l’opérateur \hat{r} :

$$\begin{aligned} \langle \hat{r} \rangle &= \langle \Psi_{nlm} | \hat{r} | \Psi_{nlm} \rangle \\ &= \int_0^\infty r^3 R_{nl}^2(r) dr = \frac{n^2}{Z} a_0 \left(1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right) \end{aligned} \quad (257)$$

Le résultat se situe alors entre 1.5 fois le résultat du modèle de Bohr ($\ell = 0$) et $1 + (3n - 2)/(2n^2) \rightarrow 1$ pour la valeur maximale $n - 1$ de ℓ .

Sans un axe préférentiel (atome libre dans un état d’énergie E_n et moment cinétique ℓ bien définis) toutes les valeurs de m (projection sur l’axe z du moment cinétique) sont adoptées avec une probabilité identique. La densité de probabilité de cet état sans axe privilégié est donc la superposition des densités de probabilité de présence des états de même n et ℓ :

$$\rho(r, \theta, \varphi) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$$

$$= R_{nl}^2(r) \sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = R_{nl}^2(r) \frac{2\ell + 1}{4\pi} \quad (258)$$

Cette superposition de dépend plus des angles θ et φ , l'atome libre est donc parfaitement sphérique. L'identité

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2\ell + 1}{4\pi}$$

se trouve dans la littérature sous le nom de “théorème d'Unsöld”.¹¹ Comme exemple nous pouvons regarder les fonctions p , qui sont définies par $\ell = 1$:

$$\left. \begin{array}{l} r \sin \theta \cos \varphi \\ r \sin \theta \sin \varphi \\ r \cos \theta \end{array} \right\} \times e^{-\frac{zr}{na_0}} \times \text{Polynôme en } r$$

qui correspondent aux fonctions np_x , np_y et np_z . Les parties angulaires sont ainsi x/r , y/r et z/r , ce qui donne pour la somme d'éq. (258)

$$\frac{x^2}{r^2} + \frac{y^2}{r^2} + \frac{z^2}{r^2} = 1$$

indépendante de θ et φ .

¹¹A. Unsöld, Ann.Phys., **387** (1927) 355

6 Atomes polyélectroniques

6.1 Généralités

Depuis 1867 le tableau périodique de Mendeleiev est connu, bien avant la connaissance de l'équation de Schrödinger. On y trouve des périodes

H	–	He	2 éléments
Li	–	Ne	8 éléments
Na	–	Kr	8 éléments
K	–	Ar	18 éléments
Rb	–	Xe	18 éléments
Cs	–	Rn	32 éléments

Le modèle de Bohr donne des niveaux d'énergie en fonction de n , mais pas le nombre d'électrons de chaque sous-niveau que peut contenir un niveau n . Bohr, pour parvenir aux longueurs des périodes observées, propose en 1922 la répartition suivante en sous-couches

2	8	18	32
2	4+4	6+6+6	8+8+8+8

Stoner donne en 1924 (encore avant l'équation de Schrödinger 1926) une autre décomposition des périodes¹²

2	8	18	32
2	2+6	2+6+10	2+6+10+14

Pauli utilise les niveaux de l'atome d'hydrogène et constate qu'en mettant 2 électrons dans chaque sous-niveau (2 dans une couche s , 6 dans une couche p ...), on obtient la séquence correcte des périodes. Néanmoins, il n'explique pas encore pourquoi il faut deux électrons — il parle de l'“ambiguïté de l'électron”. On introduit un 4ème nombre quantique m_s , en supposant que chaque électron dans un atome porte une combinaison unique des 4 nombres n , ℓ , m et m_s , le dernier ne pouvant posséder que 2 valeurs différentes.

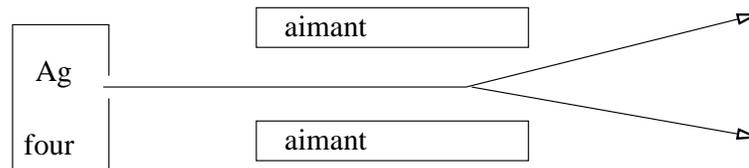


FIG. 15 – L'expérience de Stern et Gerlach

L'expérience de Stern et Gerlach avec des atomes neutres d'argent (1922) mettait en évidence les deux réalisations de ce nombre quantique : les atomes traversent

¹²E. C. Stoner, Phil.Mag, **48** (1924) 719

un champ magnétique inhomogène et arrivent sur un écran dans deux endroits distincts. Leur moment magnétique $\vec{\mu}$, qui interagit avec le champ magnétique \vec{B} par $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ donne lieu à une force par le gradient du champ en direction z par $\vec{F} = -\vec{\nabla}E = \mu_z(dB/dz)$. Puisqu'on n'observe que deux déviations différentes, μ_z ne peut avoir que deux valeurs. Le moment magnétique lié à $\vec{\mu}$ est alors incompatible avec le moment angulaire avec ℓ entier, qui produit un nombre impair $2\ell + 1$ d'orientations par le nombre quantique m . La solution est donnée en mettant le moment qui crée le moment magnétique de l'électron à $1/2$, le spin. Nous arrivons ainsi au modèle des cases quantiques :

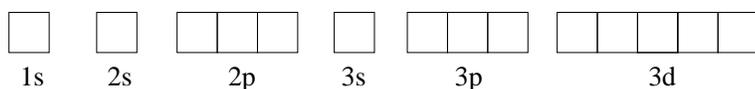


FIG. 16 – Le modèle des cases quantiques

et le tableau périodique est réalisé en remplissant les cases, par des électrons, une par une dans un ordre donné, en ne mettant au maximum que 2 électrons de spin opposé dans une case (principe de Pauli).

6.2 Approche quantique

Pour l'opérateur hamiltonien d'un système à plusieurs électrons (n), l'énergie cinétique et l'attraction avec le noyau de chaque électron doivent y figurer, ainsi que la répulsion entre les électrons :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\sum_{i=1}^n \Delta_i \right) - Ze^2 \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (259)$$

Cet Hamiltonien agit sur une fonction d'onde, qui est fonction des coordonnées spatiales et de spin de chaque électron

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, s_1, s_2, \dots, s_n) \quad (260)$$

que nous ne connaissons pas. Notons que seuls les coordonnées spatiales sont présentes dans l'hamiltonien, le spin n'apparaît pas dans l'opérateur.

L'énergie et la fonction d'onde Ψ sont données par la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (261)$$

Cette solution n'est pas connue pour plus d'un électron. Mais nous connaissons une propriété de Ψ , liée à la symétrie sous échange de particules, que nous allons regarder tout de suite :

Puisque les électrons sont des particules élémentaires de spin demi-entier (des fermions en honneur d'Enrico Fermi), deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper le même endroit dans l'espace. Ce principe fondamental peut être respecté si l'on demande que la fonction d'onde change de signe sous un échange de deux électrons :

$$\Psi((\vec{r}_1, s_1), (\vec{r}_2, s_2), \dots) = -\Psi((\vec{r}_2, s_2), (\vec{r}_1, s_1), \dots) \quad (262)$$

La densité électronique pour un système à plusieurs électrons est une fonction de \vec{r} . Dans n'importe quel endroit on trouve une densité de probabilité de présence d'un électron (parmi les n électrons du système) :

$$\rho(\vec{r}) = n \underbrace{\int \dots \int}_{3n-3 \text{ intégrales}} |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_n \quad (263)$$

L'intégration est effectuée sur les coordonnées de $n - 1$ électrons, laissant ainsi 3 coordonnées libres. L'intégration sur ces 3 dernières coordonnées donne le nombre total d'électrons, n , puisque la fonction d'onde est normée.

6.2.1 Systèmes à deux électrons

Pour 2 électrons (par exemple, l'atome d'hélium) une fonction de la forme

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &= \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)] \\ &= \Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \Theta_A(s_1, s_2) \end{aligned} \quad (264)$$

satisfait au changement de signe lors d'un échange des deux électrons. $\alpha(s_1)$ et $\beta(s_2)$ désignent ici des fonctions de spin, indiquant "électron 1 a un spin différent d'électron 2". Φ_S et Θ_A sont les parties d'espace et de spin (symétrique et antisymétrique) de la fonctions d'onde Ψ . Sous échange simultané de position et de spin des deux électrons, la fonction d'onde change de signe : la partie spatiale $\phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)$ reste invariante, mais la partie des spin change de signe. Nous échangeons les positions $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$ et les spins des électrons $\alpha(s_1)\beta(s_2) \leftrightarrow \alpha(s_2)\beta(s_1) = \beta(s_1)\alpha(s_2)$ simultanément. Le facteur $1/\sqrt{2}$ donne la normalisation pour la fonction de spin $\alpha\beta \pm \beta\alpha$:

$$\begin{aligned} \langle \Theta_A | \Theta_A \rangle &= \frac{1}{2} \langle \alpha\beta \pm \beta\alpha | \alpha\beta \pm \beta\alpha \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left(\underbrace{\langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle}_{=1} \pm 2 \underbrace{\langle \alpha\beta | \beta\alpha \rangle}_{=0} + \underbrace{\langle \beta\alpha | \beta\alpha \rangle}_{=1} \right) = 1 \end{aligned} \quad (265)$$

L'énergie totale se calcule comme

$$\langle \Phi_S \Theta_A | \hat{H} | \Phi_S \Theta_A \rangle = \langle \Phi_S | \hat{H} | \Phi_S \rangle \times \langle \Theta_A | \Theta_A \rangle = \langle \Phi_S | \hat{H} | \Phi_S \rangle \quad (266)$$

puisque le Hamiltonien n'agit pas sur les fonctions de spin, considérées normées. Si les deux électrons ne se trouvent pas dans la même orbitale spatiale $\phi(\vec{r})$, mais dans deux orbitales différentes, on peut toujours construire une combinaison symétrique par

$$\Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) + \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)] \quad (267)$$

avec le même facteur de normalisation $1/\sqrt{2}$. La fonction d'onde est alors comme avant

$$\begin{aligned} \Psi^I(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &= \Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \Theta_A(s_1, s_2) \\ &= \frac{1}{2} [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) + \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)] [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)] \end{aligned} \quad (268)$$

Nous avons ajouté un index I , puisqu'avec les mêmes orbitales spatiales et fonctions de spin on peut construire une autre fonction, antisymétrique dans l'espace et symétrique dans le spin :

$$\begin{aligned} \Psi^{II}(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &= [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)] \alpha(s_1)\alpha(s_2) \\ &= \Phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \Theta_S(s_1, s_2) \end{aligned} \quad (269)$$

dont la partie spatiale change de signe sous échange des deux électrons, mais la partie spin reste invariante.

Deux autres fonctions symétriques de spin sont possibles, qui nous amènent à trois fonctions d'onde de même énergie totale :

$$\alpha(s_1)\alpha(s_2) \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(s_1)\beta(s_2) + \beta(s_1)\alpha(s_2)) \quad \beta(s_1)\beta(s_2)$$

d'après

$$\langle \Phi_A \Theta_S | \hat{H} | \Phi_A \Theta_S \rangle = \langle \Phi_A | \hat{H} | \Phi_A \rangle \times \langle \Theta_S | \Theta_S \rangle = \langle \Phi_A | \hat{H} | \Phi_A \rangle \quad (270)$$

Ces deux fonctions Ψ^I et Ψ^{II} sont déjà une approximation à la fonction d'onde exacte, car elles ne contiennent pas un terme dans la distance inter-électronique $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Nous avons pris comme essai un produit de deux "orbitales", qui sont des fonctions qui ne dépendent que des coordonnées spatiales d'un seul électron, sans aucune information de l'emplacement de l'autre électron.

6.2.2 Au delà de 2 électrons

Le principe du changement de signe de la fonction d'onde lors de l'échange de deux électrons (position et spin simultanément) ne permet plus de séparer la fonction d'onde en une partie d'espace et une partie de spin, puisque nous devrions respecter simultanément les 5 égalités

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) &= -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2) \\ &= \Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1) = \Psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \end{aligned} \quad (271)$$

(les coordonnées \mathbf{x}_i désignent les coordonnées de l'espace et de spin ensemble : $\mathbf{x}_i = (\vec{r}_i, s_i)$). En 1929 Slater propose d'utiliser un **déterminant**

$$\Psi(\vec{r}_1 \dots, \vec{r}_n, s_1 \dots s_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\sigma_1(s_1) & \dots & \phi_1(\vec{r}_n)\sigma_1(s_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{r}_1)\sigma_n(s_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n)\sigma_n(s_n) \end{vmatrix} \quad (272)$$

Les fonctions $\phi_i(\vec{r})$ sont appelées "orbitales" pour désigner l'étendu spatiale de la probabilité de présence d'un électron (le carré $\phi_i^2(\vec{r})$ donnera cela), et les fonctions $\sigma(s)$ sont des fonctions de spin, qui peuvent prendre 2 valeurs (α et β , $m_s = 1/2$ ou $-1/2$). Il faut bien noter qu'avec cette écriture le spin est associé à l'**orbitale**, en en faisant une **spin-orbitale**.

Les règles de calcul de déterminants font

- que l'échange de 2 électrons, qui correspond à l'échange de 2 colonnes de la matrice, entraîne un changement de signe pour la fonction d'onde ;
- que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper le même endroit dans l'espace — la matrice aura 2 colonnes égales et la valeur du déterminant sera nul ;
- que les orbitales spatiales de deux électrons de même spin doivent être également différentes, ce qui correspond à la règle de ne pas occuper une case quantique par deux électrons de même spin.

Essayons le calcul du déterminant avec 2 électrons dans une seule orbitale spatiale $\phi(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_1, s_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(\vec{r}_1)\alpha(s_1) & \phi(\vec{r}_2)\alpha(s_2) \\ \phi(\vec{r}_1)\beta(s_1) & \phi(\vec{r}_2)\beta(s_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(\vec{r}_1)\alpha(s_1)\phi(\vec{r}_2)\beta(s_2) - \phi(\vec{r}_1)\beta(s_1)\phi(\vec{r}_2)\alpha(s_2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) (\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)) \end{aligned} \quad (273)$$

ce qui revient à éq. (264). Le déterminant sera noté par la suite $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_1, s_2) = |\phi\bar{\phi}\rangle$ dans la notation de Dirac. L'absence ou présence d'un trait sur l'orbitale spatiale indique sa partie spin α ou β .

Notons par ailleurs, que notre fonction Ψ^I impliquant deux orbitales spatiales différentes et deux spins différentes ne peut pas être écrite comme simple déterminant de Slater. En partant de nos deux fonction $\Phi_S \Theta_A$ et $\Phi_A \Theta_S$ du chapitre précédent, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
\Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Theta_A(s_1, s_2) &= \frac{1}{2} [\phi_1 \phi_2 + \phi_2 \phi_1] [\alpha\beta - \beta\alpha] \\
&= \frac{1}{2} [\phi_1 \phi_2 \alpha\beta - \phi_2 \phi_1 \beta\alpha - \phi_1 \phi_2 \beta\alpha + \phi_2 \phi_1 \alpha\beta] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_2(1)\beta(1) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1 \bar{\phi}_2\rangle - |\bar{\phi}_1 \phi_2\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1 \bar{\phi}_2\rangle + |\phi_2 \bar{\phi}_1\rangle) \quad (274)
\end{aligned}$$

ce qui nous amène à une fonction d'onde à plusieurs déterminants.

6.2.3 Principe variationnel

La forme explicite des orbitales est encore inconnue. On peut donc commencer avec une orbitale s d'essai $\Psi(\lambda)$ paramétrée par λ , et on calcule l'énergie associée en fonction de ces paramètres

$$E_\Psi(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \hat{H} | \Psi(\lambda) \rangle$$

Notre fonction d'essai ne satisfait sûrement pas l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$ et sera donc composée du vrai état fondamental et des états excités. Son énergie est alors toujours supérieure à l'énergie exacte. Par minimisation par rapport aux paramètres λ on peut améliorer la fonction d'onde — on est sûr de ne jamais dépasser l'énergie de l'état fondamental.

Cette procédure d'optimisation avec l'hamiltonien polyélectronique et un seul déterminant est nommé Hartree-Fock (d'après Hartree et Fock qui l'ont proposé indépendamment en 1930).

Dans les exercices nous rencontrons l'optimisation d'un seul paramètre λ pour l'orbitale $1s$ hydrogénoïde pour l'atome de hélium. Hylleraas¹³ a calculé en 1928 l'énergie totale d'un atome d'hélium avec grande précision en utilisant l'approche

$$\begin{aligned}
\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= N e^{\alpha(r_1+r_2)} \left(1 + \beta |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| + \gamma |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2 + \delta |r_1 - r_2| \right. \\
&\quad \left. + \epsilon (r_1 + r_2) + \zeta (r_1 + r_2)^2 \right) \quad (275)
\end{aligned}$$

avec les paramètres $\alpha, \beta, \dots, \zeta$.

¹³E. A. Hylleraas, Z.Phys., **48** (1928) 469

6.3 Simplification : le modèle de Slater (1930)

Après avoir vu le traitement quantique et l'impossibilité de trouver une solution exacte, on cherche une solution approchée. La première approximation consiste en un modèle à électrons indépendants. La difficulté liée au couplage des électrons sera absorbée dans un jeu de paramètres, et l'énergie totale est la somme de contributions individuelles des différents électrons :

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^n E_i \quad (276)$$

Ces contributions sont obtenues en faisant l'hypothèse qu'un électron dans un atome, décrit par un ensemble de nombres quantiques n , l et m , "ressent" les autres électrons entre celui-ci et le noyau. La charge effectivement ressentie par cet électron devient la charge du noyau diminuée par la présence moyenne des autres électrons qui possèdent une valeur de n égale ou inférieure.

Le Z du noyau devient alors un Z effectif (Z^*) :

$$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ij}$$

avec des paramètres d'écrantage σ_{ij} . En utilisant les valeurs expérimentales, Slater¹⁴ propose 4 paramètres différents :

i	j	σ_{ij}
1s	1s	0.31
n_{sp}	n_{sp}	0.35
n_d	n_d	
n_{sp}	$(n-1)_{sp,d}$	0.85
sinon		1

L'énergie associée à une orbitale sera l'énergie d'un hydrogénoïde avec nombre principal n et coeur ionique de charge Z^* :

$$E_i = -Ry \left(\frac{Z_i^*}{n} \right)^2$$

avec la constante de Rydberg $Ry = -13.6 \text{ eV}$.

Comme exemple l'atome d'aluminium ($Z=13$, configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) peut nous servir :

Les énergies sont exprimées ici en unités atomiques ($1 \text{ u.a.} = 2 Ry = 27.21 \text{ eV}$) ; l'énergie totale s'obtient en sommant toutes les contributions individuelles :

$$E_{total} = 2 \times E_{1s} + 8 \times E_{2sp} + 3 \times E_{3sp}$$

¹⁴J. C. Slater, Phys.Rev., **36** (1930) 57

couche	calcul	Z^*	$E_i = -0.5 (Z_i^*/n_i)^2$
1s	$13 - 0.31$	12.69	-80.52
2sp	$13 - 2 \times 0.85 - 7 \times 0.35$	8.85	-9.79
3sp	$13 - 2 \times 1 - 8 \times 0.85 - 2 \times 0.35$	3.50	-0.68

$$= -2 \times 80.52 - 8 \times 9.79 - 3 \times 0.68 = -241.4 \text{ u.a.} \quad (277)$$

Pour des couches avec $n > 3$ le modèle nécessite une adaptation pour donner des résultats proches de l'expérience : le n est remplacé par un n effectif n^* suivant

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

Les orbitales sont exprimées par les fonctions radiales

$$\phi(r; Z^*, n^*) = N r^{n^*-1} e^{-\frac{Z^*}{n^*} \frac{r}{a_0}} \quad (278)$$

et les $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Contrairement aux fonctions de l'atome d'hydrogène il n'y a plus de noeuds dans ces fonctions radiales. Ceci permet de calculer aisément le maximum de la densité radiale d'une orbitale :

$$r_{max} = \frac{(n^*)^2}{Z^*} a_0$$

ce qui correspond au rayon d'un système hydrogénoïde de charge nucléaire Z^* pris dans son état n^* .

6.3.1 Que peut-on calculer avec le modèle de Slater ?

Stabilité de configurations différentes : pour les éléments d (Sc – Zn par exemple) la configuration $4s^2 3d^{(n-2)}$ est plus stable que les configurations $4s^1 3d^{(n-1)}$ et $4s^0 3d^n$. Ceci est illustré dans l'exemple de l'atome de Ti ($Z=22$) pour lequel nous avons 4 électrons dans les orbitales $4s$ ou $3d$ (énergies en u.a.). Le calcul de l'énergie totale des différentes configurations mène au tableau suivant, dessiné également en figure 17 :

couche	$4s^2 3d^2$	$4s^1 3d^3$	$4s^0 3d^4$
Z_{4s}^*	3.15	2.65	—
Z_{3d}^*	3.65	3.30	2.95
E_{4s}	-0.36	-0.26	—
E_{3d}	-0.74	-0.61	-0.48
E_{tot}	-842.64	-842.51	-842.37

On voit alors la règle de Klechkowski, à savoir que le remplissage de la couche $4s$ est avantageux par rapport à la couche $3d$. Pourtant, l'énergie de l'orbitale $3d$ est

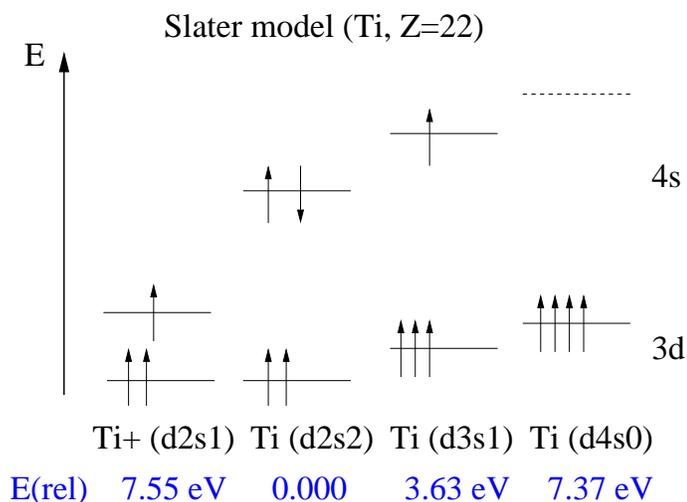


FIG. 17 – Stabilité de configurations différentes en eV, par rapport à la configuration de l'état fondamental, $3d^2 4s^2$. Les énergies des orbitales dépendent de l'occupation, ce qui montre l'inclusion implicite de la répulsion électron-électron dans le modèle de Slater.

toujours plus basse que celle de l'orbitale 4s. Ce n'est plus l'énergie de l'orbitale qui compte, mais l'énergie totale de la configuration. En outre, les énergies des orbitales dépendent du remplissage, nous n'avons plus des énergies fixes pour les orbitales comme dans l'atome d'hydrogène. L'interaction entre les électrons (absente pour l'hydrogène) entre ici en jeu.

Notons que la règle de Klechkowski connaît des exceptions, par exemple dans la première série des éléments de transition

	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
$4s^2$	Sc	Ti	V		Mn	Fe	Co	Ni		Zn
$4s^1$					Cr					Cu
$4s^0$										

et dans la deuxième série

	$4d^1$	$4d^2$	$4d^3$	$4d^4$	$4d^5$	$4d^6$	$4d^7$	$4d^8$	$4d^9$	$4d^{10}$
$5s^2$	Y	Zr								Cd
$5s^1$				Nb	Mo	Tc	Ru	Rh		Ag
$5s^0$										Pd

où il y a plus d'exceptions que d'atomes respectant cette règle. Pour les éléments f nous avons par exemple Pa (Z=91) et U (Z=92) avec les configurations $6d^1 5f^2$ et $6d^1 5f^3$ avec plusieurs couches ouvertes, ce qui rend les actinides intéressants pour la chimie. Sans connaître le couplage des spins nous ne pouvons jamais retrouver

ces exceptions à la règle de Klechkowski, puisque le spin est complètement absent du modèle de Slater.

Energie d'ionisation : une énergie d'ionisation est définie par

$$E_I = E^{ion} - E^{neutre}$$

Pour l'énergie de première ionisation l'électron le moins lié est arraché du cortège électronique, avec le nombre principal le plus élevé.

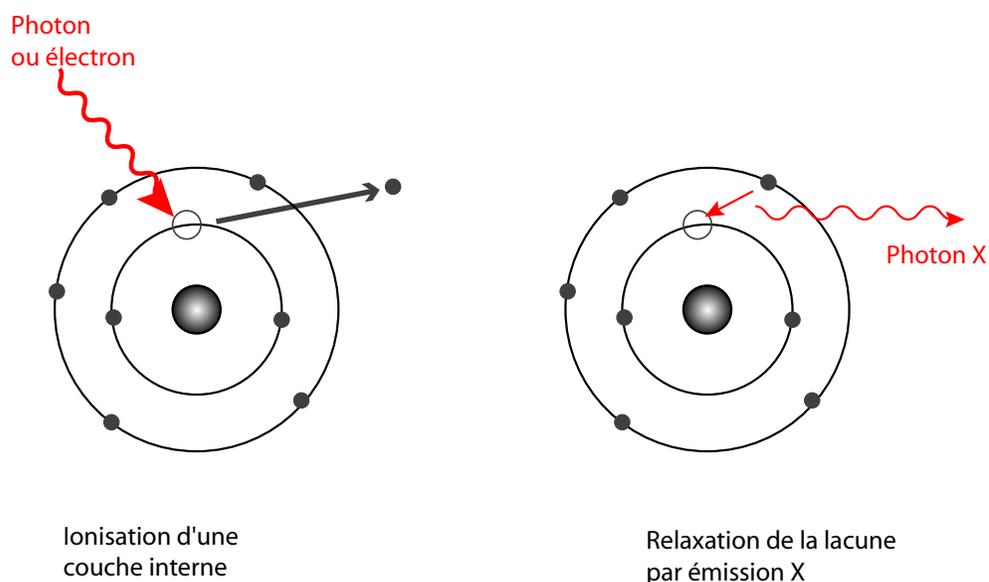


FIG. 18 – Au delà de la première ionisation on peut également arracher un électron interne. La réorganisation des électrons dans cet ion dans un état hautement excité donne lieu à l'émission de rayons X.

Prenons encore l'exemple de Ti : pour calculer l'énergie d'ionisation il suffit de ne regarder que la couche $4s$, les autres étant inchangées lors de l'ionisation. Nous trouvons un Z^* de 3.15 (neutre) et 3.50 (ion). L'énergie d'ionisation est donnée par

$$E_I = E_{4s}^{ion} - 2 \times E_{4s}^{neutre} = -Ry \frac{3.50^2 - 2 \times 3.15^2}{3.70^2} = 7.55 \text{ eV}$$

bien comparable à la valeur expérimentale de 6,82 eV.

Un autre exemple d'ionisation est la production de **rayons X** : un électron de haute énergie est envoyé sur un métal, dans lequel il ionise un atome éjectant un

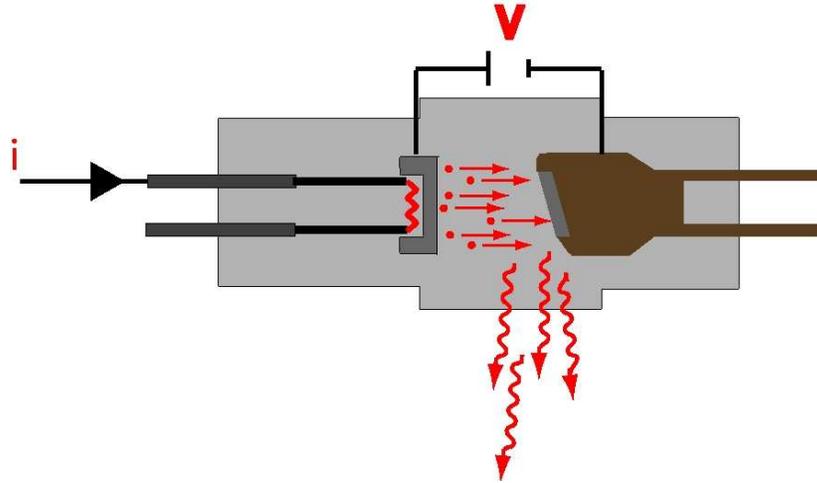


FIG. 19 – Schéma d’un tube à rayons X. Les électrons, libérés par chauffage (courant i à gauche) d’un fil métallique et accélérés par un potentiel V irradient un métal et provoquent un rayonnement X.

électron d’une couche profonde, par exemple $1s$. Puis un électron de la couche $2p$ vient combler la lacune ainsi créée en émettant un rayonnement X (un photon). La transition $2p \rightarrow 1s$ est appelée la raie K_α . K_β correspond à une transition $3p \rightarrow 1s$, etc., et les raies $3p \rightarrow 2s$ portent le nom L_α , puis M_α etc. Pour l’atome de titane la raie expérimentale K_α se trouve à 4505 eV et 4510 eV (éclatement par couplage spin-orbite). Calculons la même transition avec le modèle de Slater en comparant l’ion avec un électron $1s$ manquant et l’ion sans un électron $2p$:

couche	$\text{Ti}^+(1s)$	$\text{Ti}^+(2p)$
E_{1s}	-242.0	-235.2
E_{2sp}	-43.7	-41.4
E_{3sp}	-7.7	-7.5
E_{3d}	-1.2	-1.2
E_{4s}	-0.6	-0.6
E_{tot}	-656.71	-823.75

L’énergie de l’orbitale $1s$ du premier ion est de -242 u.a. , et une image naïf calculerait la différence comme “on gagne un $1s$, et on donne un $2p$, donc $-242.0 + 41.2 = -201 \text{ u.a.} = 5456 \text{ eV}$ ”, ce qui n’est pas très précis. En tenant compte de la relaxation des énergies par la différence des occupations, on trouve une différence de $167.05 \text{ u.a.} = 4545 \text{ eV}$, qui ne présente qu’un erreur d’environ un pourcent par rapport à l’expérience.

Affinités électroniques : l'affinité électronique correspond au processus $A + e^- \rightarrow A^-$

$$A.E. = E^{neutre} - E^{anion}$$

En chimie on connaît les ions Cl^- , F^- et Br^- , et moins connu, mais également stables l'anion H^- et les anions des métaux alcalins entre autres. Regardons les 4 exemples suivants

atome	A.E. (exp., en eV)	E^{neutre} (en u.a.)	E^{anion} (en u.a.)	A.E. (calc., en eV)
H	0.754	-0.500	-0.476	<0
F	3.399	-99.176	-99.039	<0
Cl	3.615	-458.15	-458.37	5.99
Br	3.364	-2527.15	-2527.74	16.05

Le modèle de Slater est inutilisable pour calculer les affinités électroniques. Par ailleurs, les anions ne sont pas seulement un problème pour le modèle de Slater, même les modèles plus sophistiqués de la chimie théorique nécessitent en général beaucoup plus d'attention pour calculer des anions que des atomes ou molécules neutres ou positivement chargées.

Taille des atomes, rayon covalent : La taille de l'orbitale peut être estimée en recherchant le maximum de la densité radiale :

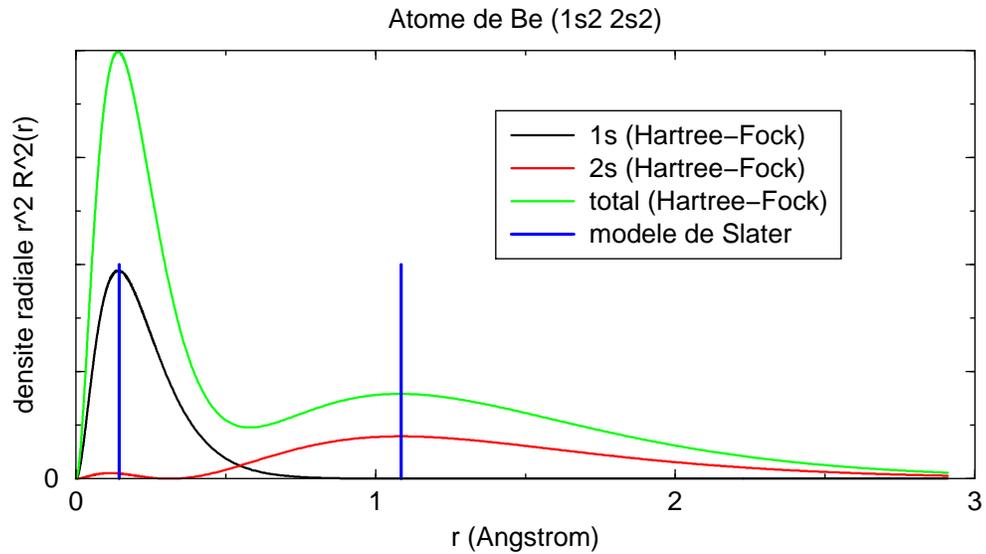
$$D_{rad}(r) = r^2 R^2(r) = N^2 r^{2n^*} \exp\left[-2\frac{Z^*}{n^*}r\right]$$

La dérivée de cette expression s'annule pour $r = 0$ et $r = r_m$ avec

$$r_m = \frac{(n^*)^2}{Z^*}$$

On trouve alors la relation connue du modèle de Bohr, quadratique en n^* et inversement proportionnel à la charge nucléaire effective Z^* (voir éq. 28). Ceci permet par exemple d'estimer la masse volumique d'un réseau dense d'un cristal ionique ou d'un métal.

Nous pouvons comparer les rayons d'orbitales obtenus par un calcul Hartree-Fock (optimisation d'un seul déterminant avec l'hamiltonien exact, voir chapitre 6.2.3) et le modèle de Slater.



Nous voyons ainsi que le modèle de Slater dans sa simplicité reproduit relativement bien la structure des couches atomiques et non seulement des énergies. Il faut néanmoins garder en mémoire que ce modèle donne des résultats qualitativement correctes, mais que souvent un calcul plus compliqué est nécessaire pour des résultats de précision spectroscopique.

6.3.2 Systèmes polyélectroniques et opérateurs de spin total

Pour un système à n particules on définit le moment de spin total en sommant les spins de toutes les particules

$$\hat{S} = \sum_i \hat{s}^{(i)} = \sum_i \begin{pmatrix} \hat{s}_x^{(i)} \\ \hat{s}_y^{(i)} \\ \hat{s}_z^{(i)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} \quad (279)$$

on définit également les opérateurs \hat{S}^2 , \hat{S}_+ et \hat{S}_-

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \\ \hat{S}_+ &= \hat{S}_x + i\hat{S}_y \\ \hat{S}_- &= \hat{S}_x - i\hat{S}_y \end{aligned} \quad (280)$$

Nous connaissons l'action des premiers deux sur une fonction de spin désignée par $\Theta(S, M_S)$ comme.

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Theta(S, M_S) &= S(S+1)\hbar^2 \Theta(S, M_S) \\ \hat{S}_z \Theta(S, M_S) &= M_S \hbar \Theta(S, M_S) \end{aligned} \quad (281)$$

Nous avons alors par $\hat{S}_+ \hat{S}_- = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 - i(\hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x)$ et $-i^2 = +1$

$$\begin{aligned} \hat{S}_- \hat{S}_+ &= \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z \\ \hat{S}_+ \hat{S}_- &= \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 + \hbar \hat{S}_z \end{aligned} \quad (282)$$

d'après les règles des commutateurs pour moments angulaires $[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$.

Si les opérateurs \hat{S}_+ et \hat{S}_- peuvent être appliqués sur la fonction $\Theta(S, M_S)$, les produits $\hat{S}_+ \hat{S}_-$ et $\hat{S}_- \hat{S}_+$ ne changent pas une fonction propre de \hat{S}^2 et \hat{S}_z , mais produisent les valeurs propres $S(S+1) - M_s^2 + M_s = S(S+1) - M_s(M_s - 1)$ et $S(S+1) - M_s(M_s + 1)$. Nous pouvons déduire que

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ \Theta(S, M_S) &= \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S + 1)} \hbar \Theta(S, M_S + 1) \\ \hat{S}_- \Theta(S, M_S) &= \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S - 1)} \hbar \Theta(S, M_S - 1) \end{aligned} \quad (283)$$

L'opérateur \hat{S}^2 ne peut pas être écrit sous la forme d'une somme d'opérateurs monoélectroniques, mais il peut être exprimé à partir des opérateurs linéaires \hat{S}_z , \hat{S}_- et \hat{S}_+ . En effet, par inversion de 282 nous écrivons

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hbar \hat{S}_z \quad (284)$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z \quad (285)$$

Le nombre quantique M_S peut prendre $m_s = 2S + 1$ valeurs comprises entre $-S$ et S . M_s est la multiplicité de spin de l'état électronique. Un état avec $m_s = 1$ est appelé singulet, $m_s = 2$ doublet, $m_s = 3$ triplet, ... etc.

6.4 * Action des opérateurs \hat{S}^2 et \hat{S}_z sur les déterminants de Slater

L'action de l'opérateur \hat{S}_z sur un déterminant de Slater est de multiplier ce déterminant par $(n_\alpha - n_\beta)/2$, où n_α et n_β désigne les nombres de spinorbitales α et β

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)| &= \hat{s}_z(1) |k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)| + \\ &\hat{s}_z(2) |k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)| + \dots \\ &+ \hat{s}_z(N) |k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)| \\ &= \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) |k_1(1), k_2(2), \dots, k_N(N)| \quad (286) \end{aligned}$$

Pour faire agir \hat{S}^2 on utilise les relations 284, 285 et en général on obtient une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Si un déterminant de Slater est toujours fonction propre de \hat{S}_z , il n'est pas toujours fonction propre de \hat{S}^2 . Pour obtenir des fonctions propre de \hat{S}^2 , on doit faire des combinaisons linéaires de déterminants de Slater. Dans le cas des systèmes à couches complètes, les orbitales (fonctions d'espace) sont toutes doublement occupées, c'est à dire qu'à chaque spinorbitale α , ϕ_k , correspond une spinorbitale $\bar{\phi}_k$ de spin β ayant la même partie spatiale.

$$D = |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) \dots \phi_N(2N-1)\bar{\phi}_N(2N)| \quad (287)$$

et

$$\begin{aligned} \hat{S}_z D &= 0 \\ \hat{S}^2 D &= \hat{S}_+ \hat{S}_- D = \hat{S}_- \hat{S}_+ D = 0 \quad (288) \end{aligned}$$

en effet

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ D &= \left(\sqrt{S(S+1) - M_s(M_s+1)} \right) (|\phi_1(1)\phi_1(2) \dots \phi_N(2N-1)\bar{\phi}_N(2N)| + \dots + \\ &|\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) \dots \phi_N(2N-1)\phi_N(2N)| = 0 \\ \hat{S}_- D &= \sqrt{S(S+1) - M_s(M_s-1)} (|\bar{\phi}_1(1)\bar{\phi}_1(2) \dots \phi_N(2N-1)\bar{\phi}_N(2N)| + \dots + \\ &|\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) \dots \bar{\phi}_N(2N-1)\bar{\phi}_N(2N)| = 0 \quad (289) \end{aligned}$$

parce que les déterminants qui apparaissent dans les sommes ont tous deux des spinorbitales identiques, et sont donc nuls. Le déterminant d'un système à couches complètes est fonction propre de \hat{S}^2 et de \hat{S}_z avec les valeurs propres $S = 0$, $M_S = 0$, c'est un état singulet.

On appelle système à couches ouvertes, un système où N orbitales sont monooccupées. Pour construire les fonctions propres de spin, il suffit de raisonner sur les 2^N déterminants construits sur orbitales simplement occupées. Le déterminant ne comprenant que des spin-orbitales α est fonction propre de \hat{S}_z avec la valeur propre $M_S = N/2$, il est également fonction propre de \hat{S}^2 puisque :

$$\hat{S}_+ |\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N)| = 0 \quad (290)$$

ce qui entraîne

$$\begin{aligned}\hat{S}^2|\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)| &= (S_-S_+ + S_z^2 + S_z)|\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)| \\ &= \frac{N}{2}\left(\frac{N}{2} + 1\right)|\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)|\end{aligned}\quad (291)$$

et $S = \frac{N}{2}$

Pour trouver les autres composantes du multiplet on fait agir l'opérateur \hat{S}_- de façon successive. Les fonctions propres de \hat{S}^2 correspondant aux valeurs de S plus petites sont à déterminer en formant des combinaisons linéaires de déterminants comme dans l'exemple suivant.

6.4.1 * Système à trois couches ouvertes

On peut former $N^3 = 8$ déterminants en distribuant les spins des 3 électrons célibataires dans les trois orbitales spatiales ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 :

$$\begin{array}{llll} M_S = \frac{3}{2} & D_1 = |\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)| & & \\ M_S = \frac{1}{2} & D_2 = |\bar{\phi}_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)| & D_3 = |\phi_1(1)\bar{\phi}_2(2)\phi_3(3)| & D_4 = |\phi_1(1)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(3)| \\ M_S = -\frac{1}{2} & D_5 = |\bar{\phi}_1(1)\bar{\phi}_2(2)\phi_3(3)| & D_6 = |\bar{\phi}_1(1)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(3)| & D_7 = |\phi_1(1)\bar{\phi}_2(2)\bar{\phi}_3(3)| \\ M_S = -\frac{3}{2} & D_8 = |\bar{\phi}_1(1)\bar{\phi}_2(2)\bar{\phi}_3(3)| & & \end{array}$$

De ces 8 déterminants nous pouvons construire un quartet ($S = \frac{3}{2}$) avec 4 composantes ($S_z = \pm\frac{3}{2}$ et $S_z = \pm\frac{1}{2}$) et deux doublets ($S = \frac{1}{2}$) avec 2 composantes chacun ($S_z = \pm\frac{1}{2}$). Les déterminants D_1 et D_8 sont fonctions propres de \hat{S}^2 avec la valeur propre $S = \frac{3}{2}$.

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 D_1 &= (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z) D_1 = 0 + \frac{9}{4} D_1 + \frac{3}{2} D_1 = \frac{15}{4} D_1 \\ \hat{S}^2 D_8 &= (\hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z) D_8 = 0 + \frac{9}{4} D_8 + \frac{3}{2} D_8 = \frac{15}{4} D_8\end{aligned}\quad (292)$$

En faisant agir \hat{S}_- on obtient, avec $\sqrt{S(S+1) - M_s(M_s - 1)} = \sqrt{15/4 - 3/4} = \sqrt{3}$:

$$\begin{aligned}\Theta\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{3}} S_- \Theta\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{S}_- D_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (D_2 + D_3 + D_4) \\ \Theta\left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{S}_+ \Theta\left(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{S}_+ D_8 = \frac{1}{\sqrt{3}} (D_5 + D_6 + D_7)\end{aligned}\quad (293)$$

ce qui nous laisse avec les 4 composantes du quartet. Le facteur $\sqrt{3}$ aurait pu être trouvé en normalisation la fonction $D_2 + D_3 + D_4$, en ignorant le facteur accompagnant l'opérateur \hat{S}_- .

On peut trouver les composantes des doublets $S = \frac{1}{2}$ en formant des combinaisons linéaires de déterminants orthogonales à $\Theta\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)$ et à $\Theta\left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right)$.

Un autre méthode est de faire agir \hat{S}_+ et \hat{S}_- sur des combinaisons linéaires représentant $\Theta(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $\Theta(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$:

$$\begin{aligned}\Theta(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) &= aD_2 + bD_3 + cD_4 \\ \Theta(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) &= dD_5 + eD_6 + fD_7\end{aligned}\quad (294)$$

L'action des opérateurs de spin doit donner zéro comme résultat, puisque $S_z = \pm\frac{3}{2}$ n'est pas possible pour $S = \frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned}\hat{S}_+\Theta(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) &= 0 \\ \hat{S}_-\Theta(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) &= 0\end{aligned}\quad (295)$$

Avec $\hat{S}_+D_2 = \hat{S}_+D_3 = \hat{S}_+D_4 = D_1$ et $\hat{S}_-D_5 = \hat{S}_-D_6 = \hat{S}_-D_7 = D_8$ nous avons nécessairement

$$\begin{aligned}a + b + c &= 0 \\ d + e + f &= 0\end{aligned}\quad (296)$$

Un choix possible est $a = 1$, $b = -1$ et $c = 0$, avec une normalisation correcte, c'est-à-dire

$$\Theta_1(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 - D_4)\quad (297)$$

ce qui nous donne le premier des deux doublets avec l'action de \hat{S}_- :

$$\hat{S}_-\Theta_1(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \Theta_1(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_5 + D_7 - D_6 - D_7) = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_5 - D_6)\quad (298)$$

Le deuxième doublet doit alors être orthogonal au quartet et au premier doublet, ce qui ne laisse pas d'autre choix (modulo le signe) que

$$\Theta_2(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}(2D_2 - D_3 - D_4)\quad (299)$$

Faisons la preuve :

$$\begin{aligned}\sqrt{12}\langle\Theta(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})|\Theta_2(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})\rangle &= \langle D_2 + D_3 + D_4|2D_2 - D_4 - D_3\rangle \\ &= 2\langle D_2|D_2\rangle - \langle D_3|D_3\rangle - \langle D_4|D_4\rangle = 0 \\ \sqrt{8}\langle\Theta_1(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})|\Theta_2(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})\rangle &= \langle D_3 - D_4|2D_2 - D_4 - D_3\rangle \\ &= \langle D_3|D_3\rangle - \langle D_4|D_4\rangle = 0\end{aligned}\quad (300)$$

Il reste à construire la 2^{ème} fonction avec $S_z = -1/2$:

$$\Theta_2(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) = S_-\Theta_2(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}(D_5 + D_6 - 2D_7)\quad (301)$$

Nous avons construit ainsi les 4 composantes du quartet, et deux doublets orthogonaux. Pour les doublets nous avons fait un choix particulier (éq. 297), et n'importe quel mélange des deux doublets par un rotation orthogonale nous amène à un autre jeu valable de deux doublets.

$$\begin{pmatrix} \Theta'_1 \\ \Theta'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Theta_1 \\ \Theta_2 \end{pmatrix} = D_2(\varphi) \begin{pmatrix} \Theta_1 \\ \Theta_2 \end{pmatrix} \quad (302)$$

pour tout angle de rotation φ .

6.5 Etats spectroscopiques des atomes

L'occupation des orbitales n'est pas une observable, seule l'énergie et les moments cinétiques le sont. Parmi différents couplages possibles nous proposons ici le plus rencontré, le couplage LS. Tous les moments cinétiques des électrons $\vec{\ell}_i$ se couplent (par addition vectorielle) pour donner un moment global \vec{L} , et tous les spins \vec{s}_i couplent également pour donner un spin global \vec{S} :

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 + \dots + \vec{\ell}_n \\ \vec{S} &= \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots + \vec{s}_n \end{aligned} \quad (303)$$

Puisqu'il s'agit de moments cinétiques, leurs projections sur l'axe z , les nombres quantiques m des électrons (moment cinétique et spin) donnent deux nombres globaux M_L et M_S :

$$\begin{aligned} M_L &= m_{\ell,1} + m_{\ell,2} + \dots + m_{\ell,n} \\ M_S &= m_{s,1} + m_{s,2} + \dots + m_{s,n} \end{aligned} \quad (304)$$

Finalement nous pouvons coupler \vec{L} et \vec{S} pour donner un moment global appelé \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

qui lui aussi est quantifié et sa projection sur l'axe z vaut :

$$M_J = M_L + M_S \quad (305)$$

La fonction d'onde de l'atome est une fonction propre de chaque opérateur \hat{J}^2 , \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{J}_z , \hat{L}_z , \hat{S}_z et \hat{H} parce que les commutateurs entre chaque paire sont strictement zéro. Un état est alors caractérisé par un symbole

$$^{2S+1}L_J$$

avec la notation S, P, D, F pour $L = 0, 1, 2, 3$ etc. $2S + 1$ donne le nombre d'orientations différentes de spin, c'est-à-dire le nombre de combinaisons de spins α et β pour un spin total S . $S=1$ donne alors 3 fonctions, $M_S = 1, 0, -1$ correspondant avec 2 spins aux combinaison $\alpha(1)\alpha(2)$, $(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$ et $\beta(1)\beta(2)$.

$$\begin{array}{ccc}
 \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} & \left(\boxed{\uparrow} \boxed{\downarrow} + \boxed{\downarrow} \boxed{\uparrow} \right) & \boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \\
 M_S = 1 & M_S = 0 & M_S = -1
 \end{array}$$

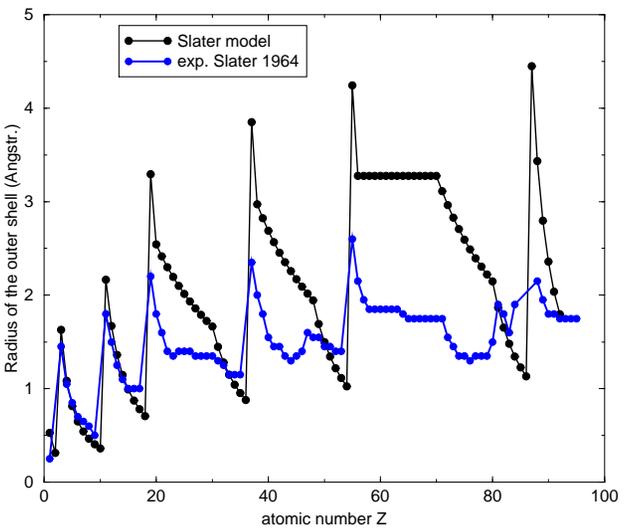
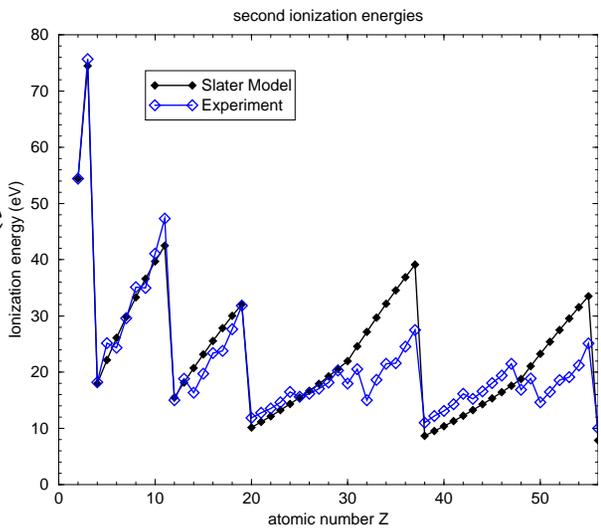
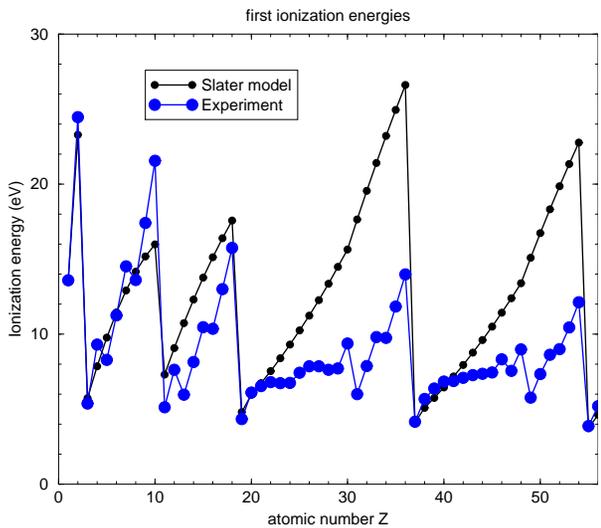
Un état spectroscopique ne correspond plus forcément à une seule configuration d'occupation de cases quantiques, mais à une combinaison linéaire de plusieurs configurations. En prenant la configuration avec le maximum de spins parallèles, il est possible de construire les autres configurations. Mais nous ne le ferons pas ici, nous utilisons la configuration de gauche sur la figure pour représenter le triplet ($S = 1$). Pour un atome d'hélium (voir section 6.2.1) on peut alors établir une série d'états de spin total zéro, et une autre série de spin total de 1, des singulets ($S=0$) et des triplets ($S=1$), avec des valeurs de L de 0 et 1 pour des électrons s et un électron p .

Une transition par radiation a pour conséquence de changer la valeur de L par une unité, mais ne touche pas à la fonction de spin. Un atome dans un état triplet peut absorber ou émettre un photon pour passer de 3S à 3P ou l'inverse, mais ne peut jamais passer à un état 1S , un singulet. Or, l'état fondamental est le singulet avec deux électrons dans l'orbitale $1s$. L'état 3S est alors métastable et ne peut tomber vers l'état fondamental par transition radiative. La perte d'énergie ne peut se faire que par transfert d'énergie (collisions entre atomes, capture d'électrons). Avant l'établissement du traitement théorique on parlait alors de "Parahélium" et d'"Orthohélium" pensant avoir deux espèces d'hélium différentes.

De même le deuxième état 1S ne peut pas se décomposer directement par une émission d'un photon vers l'état fondamental. Il est nécessaire d'absorber d'abord un photon pour passer vers un état 1P pour ensuite pouvoir émettre un photon et passer à l'état fondamental.

Cette présentation rapide de transitions entre états est valable pour des spectres d'atomes bien plus complexes. A cela s'ajoute encore le couplage des spins avec les moments cinétiques (couplage spin-orbite) et des effets purement relativistes, qui amènent à un éclatement des niveaux énergétiques par rapport au moment J . Le niveau 3P est alors en réalité composé de 3 niveaux de $J = 0, 1$ ou 2 d'énergies légèrement différentes.

La théorie et les mesures des états spectroscopiques des atomes est désormais disponible sur le Web, par l'institut national des standards et technologies (NIST) américain : <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>. Sur le site de Webelements (<http://www.webelements.com>) le fond de la page d'accueil de chaque éléments donne son spectre visible, c'est-à-dire les transitions possibles entre états spectroscopiques dans le domaine du visible. Ainsi le mystère des spectres atomiques, apparemment sans systématique lors de leur découverte et collection à la fin du 19e siècle, a trouvé une explication.



Modèle de Slater

Comparaison avec l'expérience

FIG. 20 – Comparaison du modèle de Slater avec l'expérience pour les rayons covalents et les premières et deuxièmes énergies d'ionisation. La deuxième énergie est mieux calculé car l'ionisation contre la charge positive de l'ion A^+ en donne déjà une grande partie.

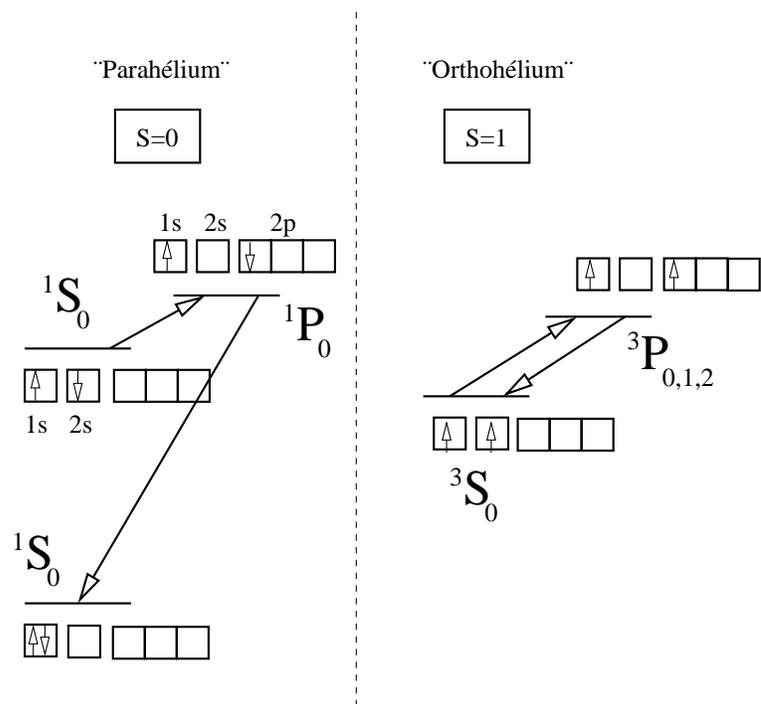


FIG. 21 – Schéma énergétique des premiers termes de l'atome d'hélium. Les cases quantiques ne représentent qu'une configuration électronique (déterminant) caractéristique, par exemple $\uparrow\uparrow$ l'état $M = 1$ d'un triplet (3 états de même énergie), et $\uparrow\downarrow$ une des deux contributions, $\uparrow\downarrow$ ou $\downarrow\uparrow$, à l'état singulet.

7 Molécules

La définition d'un système moléculaire est un peu floue : mettons "un ensemble d'atomes liés", même si nous n'avons défini ni "ensemble" ni "lié". Le livre d'or de l'IUPAC (IUPAC gold book) donne comme définition de molécule "An electrically neutral entity consisting of more than one atom ($n > 1$). Rigorously, a molecule, in which $n > 1$ must correspond to a depression on the potential energy surface that is deep enough to confine at least one vibrational state."¹⁵

7.1 Existence d'une molécule

Pour qu'une molécule existe, il doit y avoir une force liante, empêchant la séparation spontanée en ses composantes, les atomes. Noyaux et électrons étant des entités chargées, les forces électrostatiques sont alors les éléments responsables de la liaison entre les atomes. Regardons deux noyaux de charge $+Z$ et un seul électron de charge -1 (en charges élémentaires e). L'électron est supposé se trouver sur l'axe moléculaire entre les deux noyaux (Fig. 7.1). Pour qu'il y ait

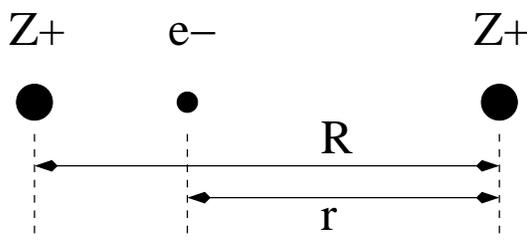


FIG. 22 – Modèle primitif d'une molécule.

stabilité de l'ensemble, son énergie potentielle doit être plus basse que l'énergie potentielle de l'hydrogénoïde correspondant : $E_{mol} < -Z/r$. Nous pouvons la calculer en unités atomiques ($e^2/(4\pi\epsilon_0) = 1$) avec la répulsion noyau–noyau et l'attraction électron–noyau comme

$$E_{mol} = \frac{Z^2}{R} - \frac{Z}{r} - \frac{Z}{R-r} \quad (306)$$

c'est-à-dire $Z^2/R - Z/(R-r) < 0$. Cette inégalité est respectée pour $Z = 1$ et toute valeur de r laissant l'électron entre les deux noyaux, mais déjà $Z = 2$ amène à une contradiction. Cependant, le petit modèle montre que la liaison entre atomes

¹⁵Traduction : une entité neutre de plus qu'un atome ($n > 1$). Rigoureusement, une molécule de plus d'un atome, doit correspondre à un minimum local d'une surface de potentiel, dans lequel au moins un état vibrationnel peut être placé.

est effectuée par des forces électrostatiques, donnant aux électrons la fonction de colle. De même, pour des cristaux ioniques l'alternance entre charges positives et négatives (Na^+Cl^- , $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ etc) suffit à expliquer leur stabilité.

7.2 L'Hamiltonien

Une molécule en toute généralité est un système de particules quantiques constitué de M noyaux de masse M_A , de charge Z_A fois la charge élémentaire e , repérés par les vecteurs position \mathbf{R}_A et de N électrons de masse m , de charge $-e$ repérés par les vecteurs position \mathbf{r}_i . L'hamiltonien d'un tel système est la somme de cinq contributions (en unités atomiques $\hbar = e = m_e = c = 1$) :

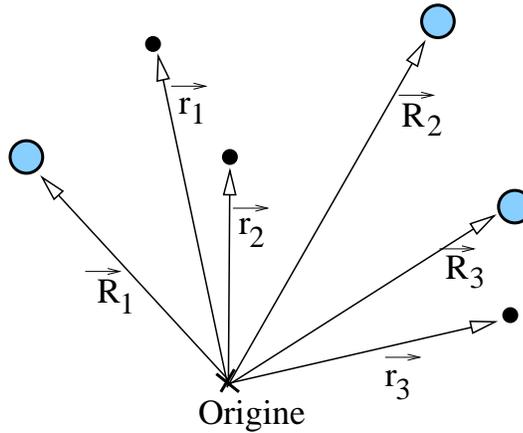


FIG. 23 – Définition de positions dans une molécule, comprenant noyaux et électrons. Les vecteurs de position partent d'un origine quelconque, seule les distances et dérivées (invariants sous une translation) interparticules interviennent dans l'Hamiltonien. L'énergie totale est invariante sous une rotation du système de coordonnées.

1. l'énergie cinétique des noyaux représentée par l'opérateur \hat{T}_N

$$\hat{T}_N = \sum_A^M -\frac{1}{2M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 \quad (307)$$

2. l'énergie cinétique des électrons représenté par l'opérateur \hat{T}_e

$$\hat{T}_e = \sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (308)$$

3. l'énergie potentielle coulombienne noyau-noyau

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|} \quad (309)$$

4. l'énergie potentielle coulombienne électron-noyau

$$\hat{V}_{eN} = \sum_A \sum_i^N -\frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (310)$$

5. l'énergie potentielle coulombienne électron-électron

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (311)$$

Ces expressions sont données dans le système des unités atomique ($m = 1, e^2/(4\pi\epsilon_0) = 1, \hbar = 1$)

L'équation de Schrödinger – tout comme pour les atomes polyélectroniques – est alors

$$\hat{H} \Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_{tot} \Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (312)$$

La masse des noyaux étant très grande devant la masse des électrons, la contribution de l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée devant les autres contributions. Nous pouvons séparer la fonction d'onde en un produit d'une fonction pour les noyaux et une fonction pour les électrons, ayant les positions des noyaux comme paramètres.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_N + (\hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}) = \hat{H}_N + \hat{H}_e \\ (\hat{H}_N + \hat{H}_e) \Psi_N(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \underbrace{\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)}_{\substack{\text{variables} \\ \text{paramètres}}} &= E_{tot} \Psi_N \Psi_e \end{aligned}$$

Nous pouvons résoudre d'abord l'équation électronique $\hat{H}_e \Psi_e = E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \Psi_e$ et introduire la solution dans l'équation complète :

$$\begin{aligned} \hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) &= E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \Psi_e \\ (\hat{H}_n + E_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)) \Psi_N(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) &= E_{tot} \Psi_N \end{aligned} \quad (313)$$

Ceci nous avons déjà fait implicitement lors du traitement de l'oscillateur harmonique et le rotateur rigide : le potentiel de l'oscillateur $V(x)$ était en fait l'énergie électronique à des distances internucléaires différentes. Cette séparation entre “mouvement” électronique et nucléaire porte dans la littérature le nom d'*approximation adiabatique* ou *Born-Oppenheimer*.¹⁶

¹⁶M.Born, R.Oppenheimer, Ann.Phys., **84** (1927) 457

7.3 La molécule la plus simple : H_2^+

L'ion moléculaire H_2^+ est la molécule la plus simple. Dans l'approximation adiabatique, séparant le mouvement des noyaux de celui de l'électron, il existe des solutions analytiques exactes à l'équation de Schrödinger électronique. De plus, dans les cas limites correspondant aux distances internucléaires nulles ou infinies, ces solutions s'expriment simplement à partir des orbitales atomiques des ions hydrogénéoïdes. La nomenclature utilisée pour nommer les orbitales moléculaires de H_2^+ a d'abord été étendue aux molécules diatomiques, puis à toutes les molécules.

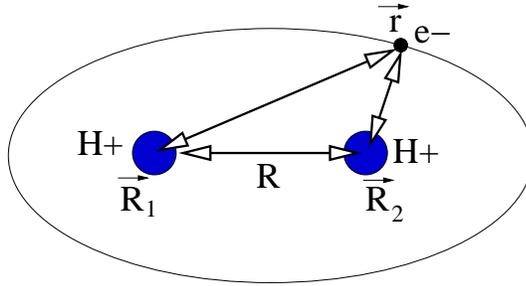


FIG. 24 – Définition des positions pour l'ion moléculaire H_2^+ .

L'hamiltonien complet de ce système à 3 particules (2 noyaux et 1 électron) est donné par

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{n,1} - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{n,2}}_{\hat{H}_n} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_e - \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{r}|} - \frac{e^2}{|\vec{R}_2 - \vec{r}|} + \frac{e^2}{R}}_{\hat{H}_e} \quad (314)$$

7.3.1 Hamiltonien électronique du système

Reste à résoudre le problème électronique pour des positions des noyaux fixées à une distance R :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_e - \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{r}|} - \frac{1}{|\vec{R}_2 - \vec{r}|} \right) \Psi_e(\vec{r}; R) = \left(E_e - \frac{1}{R} \right) \Psi(\vec{r}; R) \quad (315)$$

La répulsion des noyaux n'est qu'une contribution constante à ajouter à l'énergie électronique à la fin du calcul.

7.3.2 Solution approchée avec orbitales hydrogénéoïdes

Pour calculer l'énergie électronique nous proposons d'utiliser une forme approchée de la fonction d'onde, constituée de deux orbitales $1s$ hydrogénéoïdes

$\phi_{1s}(\vec{r}) = N e^{-r}$, centrées sur chaque noyau. Avec 2 orbitales atomiques nous pouvons former deux orbitales moléculaires normalisées, en choisissant la combinaison positive ou la combinaison négative des orbitales atomiques.

$$\Psi_{\pm}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{12}}} \left(\phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) \pm \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) \right) \quad (316)$$

Nous avons noté l'intégrale de recouvrement $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$ par S_{12} que nous n'allons pas calculer davantage, nous le retenons juste dans le facteur de normalisation $N_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{12}}}$.

Exercice : vérifier que les facteurs de normalisation N_{\pm} sont corrects.

L'action de \hat{H}_e sur cette fonction d'onde donne

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_{\pm}} \hat{H}_e \Psi_{\pm} &= -\frac{1}{2} \Delta \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) \\ &\quad \pm \left(-\frac{1}{2} \Delta \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) \right) \\ &\quad - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) \mp \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) \\ &= E_H \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) \pm E_H \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) \\ &\quad - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_2) \mp \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1) \end{aligned} \quad (317)$$

où nous avons utilisé l'identité

$$-\frac{1}{2} \Delta \phi_{1s}(\vec{r}) - \frac{1}{|\vec{r}|} \phi_{1s}(\vec{r}) = E_H \phi_{1s}(\vec{r}) \quad (318)$$

de la définition de l'orbitale ϕ_{1s} . L'énergie électronique du système s'obtient maintenant comme

$$\begin{aligned} E_e(R) &= \frac{1}{R} + \langle \Psi_{\pm} | \hat{H}_e | \Psi_{\pm} \rangle \\ &= E_N + N_{\pm}^2 (\langle \phi_1 | E_H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | E_H | \phi_2 \rangle \pm \langle \phi_1 | E_H | \phi_2 \rangle \pm \langle \phi_2 | E_H | \phi_1 \rangle \\ &\quad - \langle \phi_1 | 2 | \phi_1 \rangle \mp \langle \phi_2 | 2 | \phi_1 \rangle \mp \langle \phi_1 | 1 | \phi_2 \rangle - \langle \phi_2 | 1 | \phi_2 \rangle) \\ &= E_N + \frac{1}{2 \pm 2S_{12}} [(2 + 2S_{12}) E_H - 2\langle \phi_1 | 2 | \phi_1 \rangle \mp 2\langle \phi_1 | 1 | \phi_2 \rangle] \\ &= E_H + E_N - \frac{\langle \phi_1 | 2 | \phi_1 \rangle}{1 \pm S_{12}} \mp \frac{\langle \phi_1 | 1 | \phi_2 \rangle}{1 \pm S_{12}} \end{aligned} \quad (319)$$

Dans la notation nous avons mis $\phi_1(\vec{r}) = \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_1)$ pour désigner le centre de l'orbitale et utilisé par exemple $\langle \phi_1 | 2 | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} | \phi_1 \rangle$.

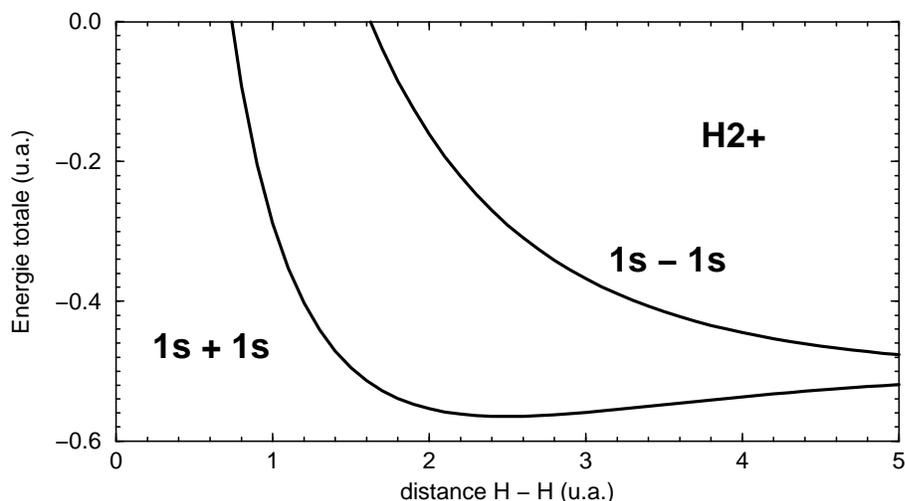
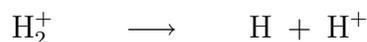


FIG. 25 – Energie totale des deux fonctions d’onde utilisées.

Pour $R_{AB} \rightarrow \infty$ cette énergie est égale à l’énergie d’un seul atome d’hydrogène, conforme à la réaction



pour les deux fonctions Ψ_+ et Ψ_- . Le calcul numérique montre que l’énergie E_+ présente un minimum, tandis que l’énergie E_- en fonction de la distance interatomique est toujours répulsive, $E_- > E_H$.

Les courbes d’énergie électronique correspondent qualitativement bien aux résultats expérimentaux. Cependant, l’énergie du minimum calculé ainsi est toujours trop élevée (minimum à 1.3190 Å avec une valeur de -0.565 a.u.). Pour obtenir un meilleur accord avec les résultats expérimentaux, il faut partir d’une fonction d’onde de meilleure qualité.

7.3.3 Solution quasi-exacte et approximations

Nous aurons pu construire des fonctions de la même façon en partant des orbitales $2s$, $2p$, $3d$ etc. des atomes d’hydrogène séparés, et les suivre — en adaptant l’exposant optimal des orbitales en fonction de R — jusqu’à l’ion hydrogénoïde uni He^+ avec une distance interatomique zéro. Nous nous aurons rendu compte qu’une association simple s’établit

Sans connaître la solution exacte nous pouvons néanmoins utiliser le principe variationnel, en proposant des fonctions avec paramètres et en minimisant l’énergie totale par rapport à ces paramètres.

atome uni	molécule H_2^+	atomes séparés
$1s$	$1s\sigma_g$	$1s + 1s$
$2s$	$2s\sigma_g$	$2s + 2s$
$2p_z$	$2p\sigma_u$	$1s - 1s$
$2p_{x,y}$	$2p\pi_u$	$2p_{x,y} + 2p_{x,y}$
$3s$	$3s\sigma_g$	$3s + 3s$
$3p_z$	$3p\sigma_u$	$2s - 2s$
$3d_{z^2}$	$3d\sigma_g$	$2p_z - 2p_z$
$3d_{xz,yz}$	$2p\pi_u$	$2p_{x,y} - 2p_{x,y}$
$4f$	$4f\sigma_u$	$2p_z + 2p_z$

TAB. 3 – Corrélations entre les états de l'atome uni et les états des atomes séparés de l'ion H_2^+ . La nomenclature en σ , π etc, avec index g et u rend compte de la réduction de la symétrie en passant d'un atome (symétrie sphérique) à une molécule (symétrie cylindrique).

Pour construire une meilleure fonction d'onde, nous faisons appel au principe variationnel : nous proposons une forme analytique avec des paramètres que nous optimisons pour minimiser l'énergie totale.

Pour cela nous introduisons des coordonnées elliptiques par

$$\begin{aligned}
 \xi &= \frac{r_1 + r_2}{R} & \text{donc} & \quad 1 \leq \xi < \infty \\
 \eta &= \frac{r_1 - r_2}{R} & \text{donc} & \quad -1 \leq \eta \leq 1 \\
 \varphi & & & \text{entre } 0 \text{ et } 2\pi
 \end{aligned} \tag{320}$$

Comme pour l'atome d'hydrogène nous décomposons la fonction Ψ en un produit de trois fonctions

$$\Psi(\vec{r}) = G(\xi) H(\eta) \Phi(\varphi) \tag{321}$$

La symétrie du problème permet de trouver immédiatement la solution de l'équation de Schrödinger pour la variable φ :

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \tag{322}$$

avec les valeurs de m de 0, ± 1 , ± 2 etc. Trouver les fonctions G et H est bien plus compliqué, et une solution quasi-exacte n'a été présentée qu'en 1953.¹⁷

¹⁷D. R. Bates, K. Ledsham, A. L. Stewart, Phil.Trans.Roy.Soc.A, **246** (1953) 215–240

7.3.4 Principe variationnel

Avec les relations

$$\begin{aligned}r_1 &= R(\xi + \eta) \\r_2 &= R(\xi - \eta)\end{aligned}\quad (323)$$

et le définition du cosinus hyperbole

$$\cosh x = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x})$$

Guillemin et Zener¹⁸ proposent la fonction

$$\Psi(\xi, \eta) = N e^{-\alpha\xi} \cosh \beta\eta \quad (324)$$

pour laquelle ils trouvent les papramètres optimisés $\alpha = 1.36$, $\beta = 0.90$ en fixant la distance des noyaux à $R = 2.0$ bohr. En développant la fonction cosh en une série de Taylor,

$$\cosh x = \frac{1}{2}(e^{-x} + e^x) \approx 1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{25} + \dots \quad (325)$$

James propose la fonction¹⁹

$$\Psi(\xi, \eta) = N e^{-\alpha\xi} (1 + \beta\eta^2) \quad (326)$$

avec $\alpha = 1.3522$ et $\beta = 0.4448$. Le minimum est atteint pour $R = 1.9966 a_0$. Avec une fonction avec seul paramètre $\alpha = 1.2601$ donne un optimum avec une distance internucléaire de 1.8468 bohr.

En prenant $\alpha = \beta$ et en identifiant $\zeta = \frac{2\alpha}{R}$ on peut récupérer une fonction semblable à celle utilisée auparavant

$$\Psi(r_1, r_2) = N (e^{-\zeta r_1} + e^{-\zeta r_2}) \quad (327)$$

mais pour calculer l'énergie totale nous ne disposons plus de l'équation de Schrödinger pour un atome d'hydrogène avec $\zeta \neq 1$. L'exposant optimal est $\zeta = 1.288$.

Comparant les différentes solution on peut trouver le tableau suivant²⁰

¹⁸V. Guillemin, C. Zener, Proc.Nat.Acad.Sci., **15** (1929) 314

¹⁹H. M. James, J.Chem.Phys., **3** (1935) 9

²⁰d'après M. Geller, O. G. Ludwig, J.Chem.Phys., **36** (1962) 1442

	E_{tot} en u.a.	ΔE en eV
LCAO ($\zeta = 1.000$)	-0.564829	1.03
James (1 paramètre)	-0.581369	0.58
LCAO ($\zeta = 1.228$)	-0.586463	0.44
James (2 paramètres)	-0.602386	0.0066
Guillemin et Zener	-0.602397	0.0063
exact	-0.602630	0

TAB. 4 – Energie totale des différentes fonctions d’onde pour la molécule H_2^+ .

7.3.5 Le théorème de Kato

En 1957 T. Kato publie un théorème remarquable,²¹ qui lie la densité électronique à la moyenne de son gradient autour d’un noyau : la moitié du rapport entre cette moyenne du gradient et la densité même à l’endroit du noyau est égale à la charge nucléaire Z pour un système moléculaire dans son état fondamental :

$$\frac{1}{2} \frac{|\vec{\nabla}\rho|}{\rho} \Big|_{\vec{R}_i, moy} = Z_i \quad (328)$$

Pour l’atome d’hydrogène le théorème est bien vérifié : avec la fonction $R(r) = N \exp -r$ la densité est $\rho(r) = N^2 \exp -2r$ et son gradient radial $d\rho(r)/dr = 2 N^2 \exp -2r = 2\rho(r)$. Pour nos fonctions d’essai pour l’ion H_2^+ nous pouvons faire de même : la moyenne sphérique autour d’un noyau est à peu près la moyenne des deux gradients le long de l’axe moléculaire.

$$|\vec{\nabla}\rho(R_i)| \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\rho(R_i + \delta z) - \rho(R_i)}{\delta z} + \frac{\rho(R_i) - \rho(R_i - \delta z)}{\delta z} \right) \quad (329)$$

Pour les fonctions introduites plus haut nous obtenons ainsi le tableau suivant

7.4 La molécule H_2

Après l’étude de l’ion H_2^+ nous pouvons nous intéresser à une autre molécule, elle aussi relativement simple : H_2 . Au delà des attractions électron-noyau, un terme supplémentaire de répulsion électron-électron doit être ajouté dans l’hamiltonien. Pour différencier électrons et noyaux, nous nommons \vec{R}_a et \vec{R}_b les positions des noyaux, et \vec{r}_1 et \vec{r}_2 les positions des électrons.

Nous avons ainsi

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 + \hat{V}$$

²¹T. Kato, Comm.Pure.Appl.Math., **10** (1957) 151

fonction	Cond. de Kato	énergie (a.u.)
fonction de Guillemin-Zener	1.002	-0.602397
fonction de James	0.958	-0.602386
fonction de James (1 param.)	0.630	-0.581369
fonction LCAO $\alpha = 1.228$	1.131	
fonction LCAO $\alpha = 1$	0.880	
exact	1.000	-0.60263

TAB. 5 – Suivi du théorème de Kato par les fonctions définies plus haut.

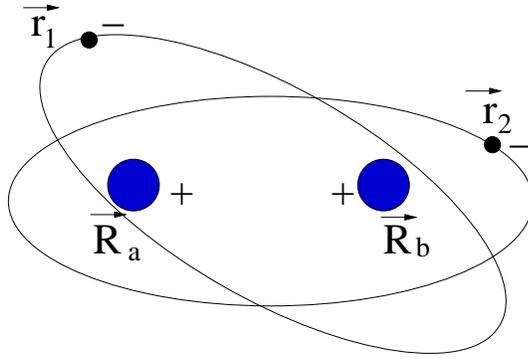


FIG. 26 – Schéma avec indication des positions des 4 particules.

$$\hat{V} = -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (330)$$

où nous avons mis toutes les constantes $m = \hbar = e$ à 1 (unités atomiques). a et b désignent les deux noyaux, et 1 et 2 les deux électrons, et par exemple $r_{a2} = |\vec{R}_a - \vec{r}_2|$.

Expérimentalement, le potentiel électronique peut être décrit avec grande précision par une courbe de Morse²²

$$E(R) = 2E_H - D + D \left(1 - e^{-\beta(R-R_e)}\right)^2 \quad (331)$$

avec les paramètres

$$\begin{aligned} D &= 0.174 \text{ u.a.} = 4.74 \text{ eV} \\ R_e &= 1.4016 \text{ u.a.} = 0.7417 \text{ \AA} \\ \beta &= 1.028 \text{ u.a.} = 1.843 \text{ \AA}^{-1} \end{aligned} \quad (332)$$

²²Ph. M. Morse, Phys.Rev., **34** (1929) 57

qui sont obtenus par spectroscopie rotationnelle ($I = 2\mu R_e^2$), vibrationnelle ($\hbar\omega = \hbar\sqrt{k/\mu} = \hbar\sqrt{2D/\mu}\beta = 4400 \text{ cm}^{-1}$), puis en mesurant l'énergie de dissociation pour déterminer D .

7.4.1 Approximation de Heitler et London

Pour calculer l'énergie totale de la molécule de H_2 , il faut tout d'abord faire le choix d'une fonction d'onde. Il semble raisonnable de considérer deux situations : un électron sera décrit par une orbitale hydrogénoïde sur noyau a (ϕ_a) et un électron sur l'autre noyau b (ϕ_b). En écrivant la fonction d'onde de deux électrons antisymétrisée avec des spins respectifs, nous avons ainsi

$$\Psi_e = N (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \quad (333)$$

Cette fonction a été proposée par Heitler et London.²³ L'énergie totale se calcule comme auparavant par les intégrales sur les parties spatiales des orbitales (en mettant la norme correcte)

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle \\ &= \frac{1}{2(1+S^2)} \langle (\phi_a\phi_b + \phi_b\phi_a)(\alpha\beta - \beta\alpha) | \hat{H}_e | (\phi_a\phi_b + \phi_b\phi_a)(\alpha\beta - \beta\alpha) \rangle \\ &= \frac{1}{2(1+S^2)} \langle \phi_a\phi_b + \phi_b\phi_a | \hat{H}_e | \phi_a\phi_b + \phi_b\phi_a \rangle \underbrace{\langle \alpha\beta - \beta\alpha | \alpha\beta - \beta\alpha \rangle}_{=1} \\ &= \frac{1}{1+S^2} \left(\langle \phi_a\phi_b | \hat{H}_e | \phi_a\phi_b \rangle + \langle \phi_a\phi_b | \hat{H}_e | \phi_b\phi_a \rangle \right) \end{aligned} \quad (334)$$

où nous avons séparé l'intégration sur l'espace et sur les spins. Nous pouvons décomposer l'hamiltonien

$$\hat{H}_e = \left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a1}} \right) + \left(-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{b2}} \right) + \hat{U} \quad (335)$$

avec

$$\hat{U} = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (336)$$

Mettons en plus les intégrales doubles

$$\begin{aligned} J &= \langle \phi_a\phi_b | \hat{U} | \phi_a\phi_b \rangle = \int \int \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) \hat{U} \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \\ K &= \langle \phi_a\phi_b | \hat{U} | \phi_b\phi_a \rangle = \int \int \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) \hat{U} \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \end{aligned} \quad (337)$$

²³ W. Heitler, F. London, Z.Phys., **44** (1927) 455

et observons que

$$\begin{aligned} \langle \phi_a \phi_b | -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a1}} | \phi_a \phi_b \rangle &= \langle \phi_a | -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a1}} | \phi_a \rangle = E_H \\ \langle \phi_b \phi_a | -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a1}} | \phi_a \phi_b \rangle &= \langle \phi_b \phi_a | E_H | \phi_a \phi_b \rangle = S^2 E_H \end{aligned} \quad (338)$$

et nous trouvons à l'arrivée l'énergie totale comme

$$E = 2 E_H + \frac{J + K}{1 + S^2} \quad (339)$$

En calculant numériquement les intégrales J , K et S en fonction de la distance entre les noyaux R , le résultat est plutôt décevant

	Heitler-London	exact
D_e (e.V.)	3.20	4.75
R_e (Å)	0.88	0.74

7.4.2 Améliorations

Le résultat peut être amélioré de plusieurs manières. La première²⁴ est d'introduire un paramètre α dans l'exposant de l'orbitale $1s$

$$\phi_a = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_a} \quad (340)$$

mais on complique un peu le calcul car

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{\alpha}{r}\right) \phi(\vec{r}) = -\frac{\alpha^2}{2} \phi(\vec{r}) \neq E_H \phi(\vec{r}) \quad (341)$$

ce qui amène à une dissociation incorrecte. Cependant, nous obtenons de meilleures valeurs autour du minimum.

	Heitler-London	$\alpha = 1.166$	exact
D_e (e.V.)	3.20	3.78	4.75
R_e (Å)	0.88	0.744	0.742

En 1931, Rosen propose de faire varier l'exposant avec la distance inter-nucléaire,²⁵ ce qui introduit un degré de liberté supplémentaire, et corrige la dissociation incorrecte, mais n'améliore pas le comportement autour du minimum.

²⁴S. Wang, Phys.Rev., **31** (1928) 579

²⁵N. Rosen, Phys.Rev., **38** (1931) 2099

Une autre proposition du même auteur consiste à déformer le nuage électronique en présence de l'autre atome ajoutant des composantes d'orbitales p aux orbitales s :

$$\begin{aligned}\phi_a(\vec{r}) &= (c_1 + c_2 z_a) e^{-\alpha r_a} \\ \phi_b(\vec{r}) &= (c_1 - c_2 z_b) e^{-\alpha r_b}\end{aligned}\quad (342)$$

ce qui revient à former une orbitale hybride $s + p_z$ sur atome a et $s - p_z$ sur atome b . L'approche d'un atome voisin à un atome d'hydrogène crée en fait un champ électrostatique, qui va certainement perturber la symétrie sphérique de l'atome seul. L'introduction de la polarisation améliore nettement la distance et l'énergie du minimum :

$$R_e = 0.749 \text{ \AA} \quad D = 4.04 \text{ eV}$$

Une correction de la même qualité est obtenue en ajoutant des configurations ioniques à la fonction de Heitler et London :

$$\begin{aligned}\Psi_{ion} &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \\ \Psi_{cov} &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))\end{aligned}$$

qui permet d'avoir deux électrons de spin opposé sur le même atome. La répulsion électrostatique est ainsi plus forte, mais l'énergie cinétique — un terme également positif — est réduite car l'attraction électron-noyau est écrantée comme dans le modèle de Slater. Pour être en équilibre entre attraction vers le noyau et force centrifuge, les électrons ont besoin de moins d'énergie cinétique.

La fonction totale est une somme des deux contributions

$$\Psi = c_1 \Psi_{cov} + c_2 \Psi_{ion} \quad (343)$$

Il faut peut-être remarquer que les deux fonctions, Ψ_{cov} et Ψ_{ion} ne sont pas orthogonales

$$\langle \Psi_{ion} | \Psi_{cov} \rangle = \int \int \Psi_{ion}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi_{cov}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 = \frac{2S}{1+S^2} \quad (344)$$

Pour un exposant $\alpha = 1.193$ des orbitales atomiques et un rapport $c_1/c_2 = 3.0$ on trouve un optimum pour

$$R_e = 0.750 \text{ \AA} \quad D = 4.03 \text{ eV}$$

ce qui est équivalent au résultat précédent avec polarisation des orbitales.

7.4.3 Généralisation : la méthode CLOA

Nous avons examiné des approches différentes qui décrivent les deux molécules les plus simples, à un ou à deux électrons. Pour des atomes, nous avons également distingué des situations à 1 électron (système hydrogénoïde), 2 électrons (séparation de la fonction d'onde en partie spatiale et partie spin), et plus de 2 électrons, où la proposition d'un déterminant de Slater permettait de construire des fonctions d'onde tout en respectant le principe de Pauli. Le concept des déterminants de Slater est également utilisé pour des molécules — il nous amène à la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques pour former des orbitales moléculaires (CLOA ou bien LCAO en anglais : linear combination of atomic orbitals).

Pour une molécule diatomique les deux atomes disposent ensemble de $N_a + N_b = N$ orbitales atomiques $\chi_\alpha(\vec{r})$ linéairement indépendantes. Celles-ci peuvent être combinées pour former N orbitales moléculaires $\phi_i(\vec{r})$ comme combinaisons d'orbitales atomiques

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha i} \chi_\alpha(\vec{r}) \quad (345)$$

avec des coefficients $c_{\alpha i}$ choisis pour qu'une orbitale moléculaire ne soit pas elle-même une combinaison linéaire d'autres orbitales moléculaires. Ceci peut être exprimé par une matrice quadratique de coefficients (quantité avec 2 indices) de dimension N :

$$\begin{pmatrix} \phi_1(\vec{r}) \\ \vdots \\ \phi_N(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & \dots & c_{N1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{1N} & \dots & c_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{r}) \\ \vdots \\ \chi_N(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (346)$$

Les orbitales atomiques ne sont pas nécessairement orthogonales (mais normalisées), mais on peut choisir les orbitales moléculaires telles qu'elles sont à la fois normalisées et orthogonales ($\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d^3r = \delta_{ij}$, c-à-d 0 si $i \neq j$ et 1 pour $i = j$).

Pour la molécule H_2 nous pouvons construire les deux orbitales moléculaires²⁶

$$\begin{aligned} \phi_g &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (\chi_a + \chi_b) && \text{orbitale } \sigma \\ \phi_u &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} (\chi_a - \chi_b) && \text{orbitale } \sigma^* \end{aligned} \quad (347)$$

ce que nous avons fait par ailleurs pour l'ion moléculaire H_2^+ . Les deux orbitales σ et σ^* sont appelées “liante” et “anti-liante”, puisque leur énergie en fonction

²⁶Les indices “g” et “u” signifient “pair” (gerade) et “impair” (ungerade) en allemand, reflétant ainsi la symétrie par rapport à l'inversion de noyau.

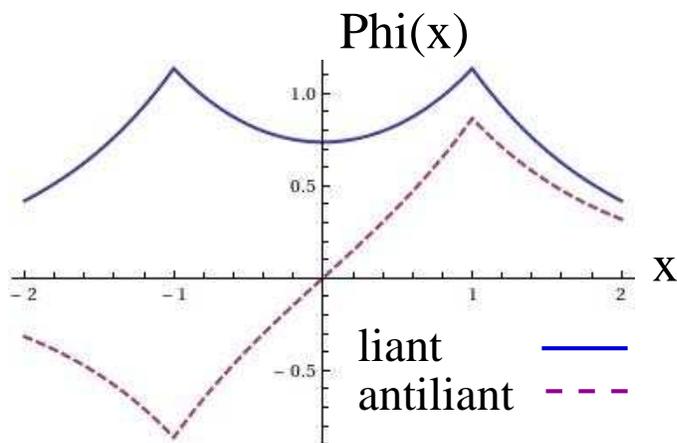


FIG. 27 – Représentation unidimensionnelle de l’orbitale liante σ et de l’orbitales anti-liante σ^* .

de la distance intermoléculaire donne lieu à un minimum ou non. L’orbitale anti-liante est caractérisée par un passage par zéro dans le plan perpendiculaire à l’axe moléculaire.

La fonction d’onde de H_2 sera l’orbitale $\phi_g = \sigma$ occupée par un électron de spin α et un électron de spin β . En décomposant la fonction d’onde de deux électrons (séparant encore fonctions d’espace et fonctions de spin)

$$\begin{aligned} \Psi &= \phi_g \bar{\phi}_g = \frac{1}{2 + 2S_{ab}} (\chi_a + \chi_b) (\chi_a + \chi_b) (\alpha\beta - \beta\alpha) \\ &= \frac{1}{2 + 2S_{ab}} \left(\underbrace{\chi_a \chi_a + \chi_b \chi_b}_{\text{ionique}} + \underbrace{\chi_a \chi_b + \chi_b \chi_a}_{\text{covalent}} \right) (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (348) \end{aligned}$$

nous voyons que les parties ioniques et covalentes sont mélangées avec les mêmes poids et ne peuvent donc pas représenter une fonction optimale, ni se dissocier correctement car les composantes ioniques sont présentes à toute distance inter-nucléaire.

La position et l’énergie de liaison sont respectivement pour des exposants des orbitales atomiques hydrogénoïdes optimisées

$$R_e = 0.7353 \text{ \AA} \quad D = 3.07 \text{ eV}$$

Dans la figure 28 les 3 propositions sont comparées aux résultats expérimentaux, et on voit clairement la dissociation incorrecte de la théorie des orbitales moléculaires.

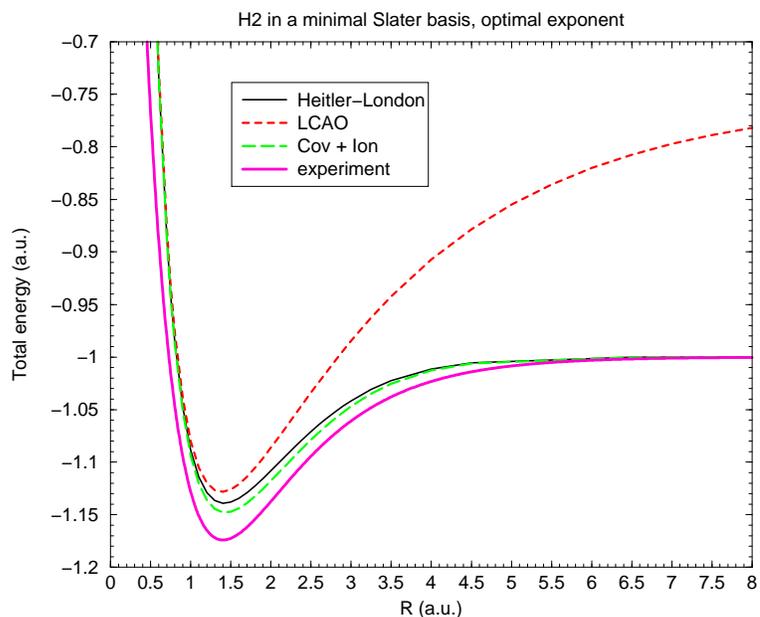


FIG. 28 – Energie totale de H_2 calculée avec des orbitales 1s optimisées sur chaque atome. “MO theory” est pour CLOA. 1 a.u. correspond à 0.529177 \AA (distance), et 27.21 eV (énergie)

7.5 Des molécules diatomiques homonucléaires

Dans le cas de deux atomes identiques, chaque atome a un jeu d’orbitales atomiques. La symétrie sphérique de l’atome laisse la place à la symétrie axiale d’une molécule linéaire. Les orbitales identiques peuvent être combinées par addition ou soustraction pour former des orbitales moléculaires. Les notations de symétrie s , p , d etc. de l’atome d’hydrogène deviennent σ , π , δ Une orbitale dite liante est identique sous échange des deux atomes, et une orbitale anti-liante change de signe lors d’une inversion de la molécule. Ces dernières sont indiquées par un “*” (voir Table 6).

Comme les orbitales atomiques sont situées à certaines énergies, leurs combinaisons + et – sont situées autour de celles-ci, la combinaison liante plus basse et la combinaison anti-liante plus haute en énergie. L’éclatement entre les combinaisons (liante et anti-liante) est proportionnelle au recouvrement des deux orbitales

$s + s$	σ	liante	$s - s$	σ^*	anti-liante
$p_z + p_z$	σ^*	anti-liante	$p_z - p_z$	σ	liante
$p_x + p_x$	π_x	liante	$p_x - p_x$	π_x^*	anti-liante
$p_y + p_y$	π_y	liante	$p_y - p_y$	π_y^*	anti-liante
$d_{z^2} + d_{z^2}$	σ	liante	$d_{z^2} - d_{z^2}$	σ^*	anti-liante
$d_{xz} + d_{xz}$	π_x^*	anti-liante	$d_{xz} - d_{xz}$	π_x	liante
$d_{yz} + d_{yz}$	π_y^*	anti-liante	$d_{yz} - d_{yz}$	π_y	liante
$d_{x^2-y^2} + d_{x^2-y^2}$	δ_{x^2}	liante	$d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2}$	$\delta_{x^2}^*$	anti-liante
$d_{xy} + d_{xy}$	δ_{xy}	liante	$d_{xy} - d_{xy}$	δ_{xy}^*	anti-liante

TAB. 6 – Combinaisons d’orbitales atomiques donnant des orbitales moléculaires.

atomiques impliquées.²⁷ Des orbitales de coeur, bien localisées sur les atomes, ont un recouvrement quasiment nul, donc les deux niveaux (liant et anti-liant) resteront à l’énergie atomique. Des orbitales p_z (sur l’axe moléculaire) se recouvrent plus que les orbitales p_x et p_y , perpendiculaires à l’axe moléculaire. Les 3 orbitales p_x , p_y et p_z , de même énergie dans l’atome, donneront 4 niveaux énergétiques, dont deux sont doublement dégénérés (voir Fig. 29).

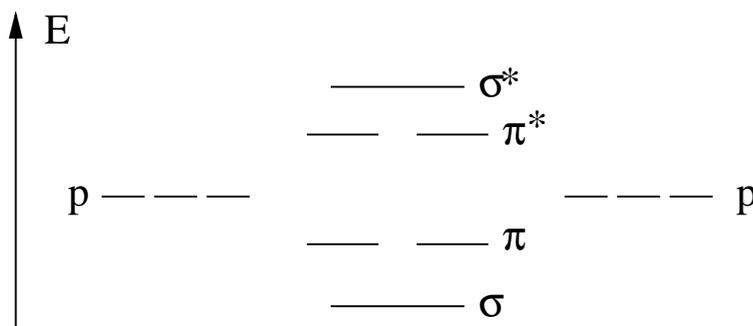


FIG. 29 – La combinaison des 3 orbitales p pour former une paire d’orbitales σ et σ^* , puis des orbitales π et π^* . L’axe de la molécule est le long de l’axe z du repère.

Une orbitale $2p$ atomique est accompagné d’une orbitale $2s$, qui peut également contribuer à la formation d’une orbitale σ ou σ^* . En règle générale ceci est le cas si l’énergie de l’orbitale $2s$ est séparée de moins de 10 eV de celle de l’orbitale $2p$. La conséquence sur l’ordre des orbitales moléculaires est dessinée sur la

²⁷Rappelons la définition du recouvrement entre deux orbitales ϕ_1 et ϕ_2 :

$$S_{12} = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \int \phi_1(\vec{r}) \phi_2(\vec{r}) d^3r$$

Figure 30. Nous observons une inversion entre le niveau π et le niveau σ . Si la différence énergétique est plus grande que 10 eV (oxygène et fluor), les deux orbitales s forment une paire σ et σ^* à part, sans perturber les orbitales moléculaires provenant des orbitales atomiques p .

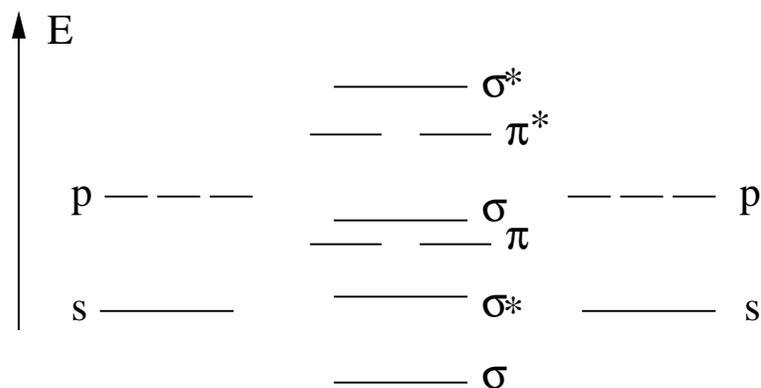


FIG. 30 – La combinaison des 3 orbitales p et une orbitale s , avec inversion $s - p$.

Après avoir vu les possibilités de combinaison d'orbitales atomiques pour former orbitales moléculaires, nous pouvons répartir les électrons dans ces orbitales. Pour cela, les règles pour les atomes s'appliquent également aux molécules : les orbitales sont remplies dans l'ordre énergétique, et les orbitales de même énergie sont remplies d'abord avec des spins de même sens — comme la règle de Hund le préconisait.²⁸ Dans la figure 31, trois molécules homonucléaires sont comparées : C_2 et N_2 (couches fermées, avec interaction sp) et le diradical O_2 sans interaction sp .

7.5.1 Ordre de liaison

En comptant le nombre d'électrons occupant des orbitales liantes, et ceux occupant des orbitales antiliantes, une relation peut être établie, qui reproduit relativement bien les liaisons mesurées des molécules diatomiques homonucléaires. On nomme "indice de liaison" l'expression

$$I = \frac{1}{2} (N_{\text{liants}} - N_{\text{anti-liants}}) \quad (349)$$

où N_{liants} et $N_{\text{anti-liants}}$ désignent les nombres d'électrons dans les types d'orbitales respectives. Pour les trois molécules de la figure 31 nous trouvons ainsi $I = 2$ (C_2), $I = 3$ (N_2) et encore $I = 2$ pour O_2 , tout comme nous le connaissons des structures Lewis. La table 7 donne les ordres de liaisons, les distances

²⁸Par ailleurs pour les mêmes raisons, que nous ne détaillerons pas ici, mais qui sont connues.

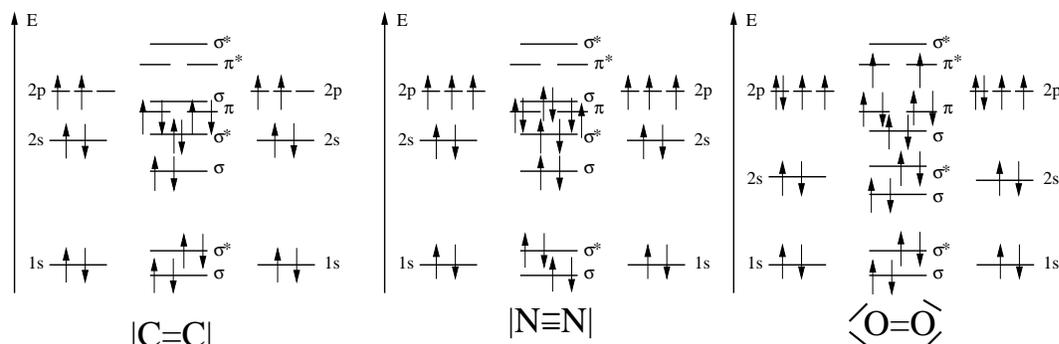


FIG. 31 – Comparaison des trois molécules diatomiques C_2 (gauche), N_2 (milieu) et O_2 (droit). En bas de chaque figure est dessinée la structure Lewis de la molécule.

internucléaires et les énergies de dissociation des molécules diatomiques homonucléaires des deux premières périodes.

	Ordre de liaison	R_e (Å)	D_e (eV)
H_2^+	$\frac{1}{2}$	1.060	3.793
H_2	1	0.731	4.7476
He_2^+	$\frac{1}{2}$	1.08	2.5
He_2	0		
Li_2	1	2.673	1.14
Be_2	0		
B_2	1	1.589	~ 3.0
C_2	2	1.242	6.36
N_2	3	1.094	9.902
O_2	2	1.207	5.213
F_2	1	1.4	1.34

TAB. 7 – Ordre de liaison attribué et résultats expérimentaux pour quelques diatomiques homonucléaires de la première et deuxième période.

On pourrait se demander pourquoi la molécule He_2^{2+} ne figure pas dans la liste des molécules stables puisqu'il devrait avoir un indice de liaison de 1 tout comme H_2 . Cependant, sa dissociation en deux ions He^+ ajoute un terme répulsif. Le dication est correctement plus stable que la situation $He + He^{2+}$, mais beaucoup moins favorable que la séparation en deux ions He^+ .

7.6 Des molécules diatomiques hétéronucléaires

Dans le cas d'atomes différents formant une molécule diatomique, les orbitales moléculaires d'énergie similaire et de symétrie compatibles sont à combiner. Nous avons vu qu'avec des orbitales s , p_z et d_{z^2} des orbitales moléculaires de symétrie σ peuvent être formées. De même p_x , p_y , d_{xz} et d_{yz} produisent des orbitales π etc. La notion "liante" et "anti-liante" n'est plus si prononcée que dans le cas des molécules homonucléaires puisque la symétrie par rapport à l'échange des deux atomes n'est plus présente. Cependant, on peut signaler si la combinaison ajoute des noeuds à l'orbitale ou non. $s + s$ a par exemple moins de noeuds (passages par zéro de l'orbitale sur l'axe internucléaire) que $s - s$. Pour exprimer une orbitale σ (invariant sous rotation autour de l'axe intermoléculaire), seules des orbitales s , p_z , d_{z^2} etc peuvent contribuer, pour une orbitale π les p_x et p_y et ainsi de suite, ce qui se trouve dans le tableau suivant :

$$\begin{aligned}
 \sigma_i &= \sum_{\alpha \in s, p_z, d_{z^2} \dots} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \\
 (\pi_x)_i &= \sum_{\alpha \in p_x, d_{xz} \dots} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \\
 (\pi_y)_i &= \sum_{\alpha \in p_y, d_{yz} \dots} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \\
 (\delta_{x^2})_i &= \sum_{\alpha \in d_{x^2} \dots} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \\
 (\delta_{xy})_i &= \sum_{\alpha \in d_{xy} \dots} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}
 \end{aligned} \tag{350}$$

7.6.1 Populations et moment dipolaire

Pour une molécule hétéronucléaire il serait intéressant de savoir, combien d'électrons sont transférés dans la liaison, pour classer des liaisons en liaisons plutôt covalentes (sans polarisation de la liaison) et plutôt ioniques (forte polarisation jusqu'à transfert d'électrons entiers). Hélas, la population d'un atome dans une molécule n'est pas une observable, et ne peut pas être déterminée par l'expérience. Cependant, avec les orbitales moléculaires nous pouvons construire une analyse de population, en essayant d'extraire combien d'électrons "atomiques" contribuent à chaque orbitale moléculaire.

Les N électrons d'une molécule peuvent être décomposés en orbitales atomiques en écrivant

$$N = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \phi_i | \phi_i \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha i} c_{\beta i} \underbrace{\langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle}_{S_{\alpha\beta}} \tag{351}$$

Les fonctions atomiques χ_α et χ_β sont attachées aux atomes, et la double somme peut être décomposée en terme avec deux orbitales atomiques sur l'atome A, deux orbitales sur l'atome B et un troisième et quatrième terme avec une somme sur les orbitales de A et une somme sur les orbitales de B, que nous pouvons attribuer par les orbitales α "démocratiquement" à A et B.

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta} = \underbrace{\sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in A} + \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B}}_{\text{attribué à A}} + \underbrace{\sum_{\alpha \in B} \sum_{\beta \in A} + \sum_{\alpha \in B} \sum_{\beta \in B}}_{\text{attribué à B}} \quad (352)$$

Les populations de A et B sont alors

$$\begin{aligned} Pop(A) &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} \left(\sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in A} c_{\alpha i} c_{\beta i} S_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} c_{\alpha i} c_{\beta i} S_{\alpha\beta} \right) \\ Pop(B) &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} \left(\sum_{\alpha \in B} \sum_{\beta \in A} c_{\alpha i} c_{\beta i} S_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha \in B} \sum_{\beta \in B} c_{\alpha i} c_{\beta i} S_{\alpha\beta} \right) \end{aligned} \quad (353)$$

Le moment dipolaire est une façon expérimentale d'estimer la population des atomes dans une molécule. Il est défini comme

$$\vec{\mu} = \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d^3r \quad .$$

Si la molécule est neutre, la valeur de l'intégrale est indépendante du choix de la position du dipôle (origine, barycentre de la molécule ...). S'il y a une charge, la position du dipôle doit être fixé auparavant pour donner une valeur unique.

Le lien entre l'analyse de populations et le moment dipolaire n'est pas toujours évident. Prenons par exemple la molécule CO, qui possède un moment dipolaire très faible. L'analyse de population attribue 5.8 électrons au C, et 8.2 électrons à l'oxygène. Comme on s'y attend d'après les électronégativités, on a C^+O^- . Cependant, le moment mesuré est de signe opposé — C^-O^+ .

L'orbitale σ du carbone ($|C \equiv O|$) est moins attirée par le noyau (charge 6+ versus charge 8+ du noyau de l'oxygène), et s'étend plus vers le vide. Le poids de sa charge négative est plus important pour le moment dipolaire plus que l'orbitales équivalent de l'oxygène. Avec une distance interatomique de $d = 1.13 \text{ \AA}$ et le moment mesuré, on peut calculer un transfert de charge de 0.02 charges élémentaires, correspondant au moment dipolaire.

Rappelons-nous que la distribution de charge est tri-dimensionnelle, et le modèle des populations et charges atomiques le réduit à des points chargés dans l'espace.

7.6.2 * Forces sur les atomes : le théorème de Hellmann et Feynman

Pour pouvoir prédire la géométrie d'une molécule, on doit minimiser l'énergie en modifiant la géométrie — nous l'avons fait pour trouver la distance d'équilibre de

la molécule H_2^+ et H_2 . En dehors de la position d'équilibre, une force agit sur les atomes. On la calcule comme la dérivée de l'énergie totale par rapport aux coordonnées des atomes. En 1933 Pauli, et indépendamment Hellmann 1937 et Feynman²⁹ 1939 trouvaient une propriété assez étonnante des forces sur les atomes. D'abord nous écrivons la force comme dérivée par rapport à un paramètre λ :

$$F_\lambda = -\frac{\partial E}{\partial \lambda} = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{\partial}{\partial \lambda} \hat{H} | \Psi \rangle - 2 \langle \frac{\partial}{\partial \lambda} \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (354)$$

Si Ψ respecte l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$ et Ψ est normalisé pour toute valeur de λ , alors le 2^{ème} terme disparaît d'après

$$2 \langle \frac{\partial}{\partial \lambda} \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 2 E \langle \frac{\partial}{\partial \lambda} \Psi | \Psi \rangle = E \frac{\partial}{\partial \lambda} \underbrace{\langle \Psi | \Psi \rangle}_{=1} = 0 \quad (355)$$

Il suffit alors de dériver l'hamiltonien par rapport aux paramètres, et de laisser la fonction d'onde intacte.

$$F_\lambda = -\langle \Psi | \left| \frac{\partial}{\partial \lambda} \hat{H} \right| | \Psi \rangle \quad (356)$$

L'hamiltonien pour une molécule est (i, j désigne les électrons, α et β les noyaux)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1} \Delta_i - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (357)$$

que nous devons dériver par rapport aux coordonnées des noyaux X_α . La dérivée partielle est

$$\frac{\partial}{\partial X_\alpha} \hat{H} = -Z_\alpha \sum_i \frac{(x_i - X_\alpha)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|^3} - Z_\alpha \sum_\beta \frac{Z_\beta (X_\alpha - X_\beta)}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|^3} \quad (358)$$

ce qui nous amène avec les 3 composantes de la position \vec{R}_α d'un noyau α avec charge Z_α à

$$\vec{F}_\alpha = Z_\alpha \left(\int \frac{\rho(\vec{r}) (\vec{r} - \vec{R}_\alpha)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|^3} + \sum_\beta \frac{Z_\beta (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|^3} \right) \quad (359)$$

ce qui n'est rien d'autre que la force sur une charge Z_α qui se trouve dans une distribution de charges électroniques $-\rho(\vec{r})$ et des autres noyaux Z_β . Les forces sont alors des forces électrostatiques seules, pourvu que la fonction d'onde obéisse à l'équation de Schrödinger.

²⁹R. P. Feynman, Phys.Rev., **56** (1939) 340