



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**École Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie
(ENSTI)**

Polycopié de
Cours et Exercices Corrigés

INITIATION A LA CHIMIE QUANTIQUE

Réalisé par :

Dr. LABIDI Malika

2025



Avant-propos

La mécanique quantique est une science née au vingtième siècle, à la suite des expériences réalisées essentiellement pour sonder l'infiniment petit, et dont les résultats contredisaient complètement les prédictions de la physique de l'époque, que nous appelons aujourd'hui 'la physique classique'. Cette nouvelle branche de la physique a provoqué un bouleversement profond et inédit, en imposant des idées étranges et mystérieuses. Elle nous apprend par exemple qu'à l'échelle microscopique, une particule n'est pas un objet localisable en un point de l'espace, dont nous pouvons savoir la vitesse et par la suite déterminer la trajectoire. C'est plutôt une chose étendue dont la position et la vitesse ne peuvent être connues qu'avec une certaine incertitude, et qui peut interférer avec d'autres particules. Ce n'est pas tout à fait une onde. Ce n'est pas non plus un corpuscule. C'est les deux à la fois ! Cette dualité onde –corpuscule avait d'abord été découverte pour la lumière avant d'être étendue à une particule matérielle. Ainsi, particule de lumière et particule de matière sont décrites par une fonction d'onde qui donne une description de toutes les propriétés des systèmes qu'elles constituent. Cependant, elle ne permet de prédire que des probabilités lors d'une mesure qu'un système peut subir. Et lors de toute mesure, ce système est perturbé d'une manière incontrôlée et la fonction d'onde subit un saut imprévisible ! Cet indéterminisme heurte le bon sens. Il a donc été difficile à accepter par les physiciens. Néanmoins, à ce jour, aucune expérience n'a réussi à mettre en échec la mécanique quantique.

La mécanique quantique a été formulée entre 1925 et 1927 par un ensemble de physiciens (Schrödinger, Heisenberg, Dirac, Bohr et Pauli). Leurs efforts ont conduit à une interprétation qu'on appelle 'interprétation de l'Ecole de Copenhague'. Dans cette interprétation, on renonce aux principes de déterminisme et de causalité pour une physique indéterministe à vision probabiliste, mais dont les succès ont été fulgurants. En effet, la mécanique quantique a permis de comprendre et d'interpréter une multitude de phénomènes. Aujourd'hui, elle constitue un outil indispensable pour une compréhension approfondie de la majorité des phénomènes physiques et par conséquent doit faire partie intégrante du bagage intellectuel des étudiants.

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

Le polycopié contient quatre chapitres : le premier est sur les origines de la chimie quantique, le deuxième est sur la fonction d'onde et les grandeurs physiques attachées à un mouvement, le troisième est sur les outils mathématiques pour la mécanique quantique et le quatrième est sur les postulats de la mécanique quantique, ce polycopié contient des exercices corrigés sur le premier et le troisième chapitre.

Afin de permettre à l'étudiant d'assimiler le cours, nous avons traité plusieurs exemples d'application.

On souhaite à tous nos étudiants un très bon cursus universitaire et un parcours plein de réussite.

Table des matières

Constantes usuelles et Facteurs de Conversion.....	7
CHAPITRE I. LES ORIGINES DE LA CHIMIE QUANTIQUE	
I. Naissance de la mécanique quantique.....	11
I.1. Introduction.....	11
I.2. Retour aux sources.....	11
I.2.1. Différences et relations entre mécanique classique et mécanique quantique	11
I.2.2. Fin de la mécanique classique et élaboration de la mécanique quantique.....	13
I.3. La mécanique ondulatoire.....	14
I.3.1. Introduction.....	14
I.3.2. Modes de transmission de la chaleur.....	14
I.3.2.1. Transfert de chaleur par conduction.....	14
I.3.2.2. Transfert de chaleur par convection.....	14
I.3.2.3. Transfert de chaleur par rayonnement.....	15
I.4. Bref historique.....	15
I.5. Rayonnement du corps noir.....	15
I.5.1. Introduction.....	15
I.5.2. Loi de Planck.....	16
I.6. Effet photoélectrique.....	18
I.6.1. Description électromagnétique du phénomène.....	18
I.6.2. Application de la collision d'un photon.....	19
I.6.3. Caractéristique de l'effet photoélectrique.....	20
I.6.4. La quantification de la lumière.....	20
I.7. Effet Compton.....	22
I.8. Principe d'incertitude d'Heisenberg.....	23
I.9. Dualité onde-corpuscule.....	24
I.9.1. Relation de Louis De Broglie.....	24
I. 10. Les postulats de Bohr.....	25
Exercices du chapitre I.....	28

CHAPITRE II LA FONCTION D'ONDE

II.1. Définition : fonction d'onde et grandeurs physiques associées à un mouvement.....	31
II.2. Produit scalaire de deux fonctions numériques	32
II.3. Propriétés de la fonction d'onde : les fonctions de classe Q.....	32
II.4. Intérêt d'une base orthonormée.....	33
II.5. Introduction de la notation de dirac (« notation bracket »).....	34
Exercices du chapitre II	35

CHAPITRE III OUTILS MATHÉMATIQUES POUR LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

III.1. Propriétés essentielles des opérateurs utilisés.....	36
III.2. Espaces de Hilbert.....	36
III.2.1. Définition.....	36
III.2.2. Propriétés d'un espace Hilbertien.....	37
III.2.2.1. Groupe abélien.....	37
III.2.2.2. Espace vectoriel.....	37
III.3. Notion d'opérateurs.....	38
III.3.1. Définition.....	38
III.3.2. Différents types d'opérateurs.....	38
III.3.3. Algèbre des opérateurs.....	39
III.3.4. Propriétés des opérateurs.....	40
III.3.4.1. Opérateurs commutateurs.....	40
III.3.4.2. Opérateurs linéaires.....	40
III.3.4.3. Opérateurs adjoints.....	41
III.3.4.3.1. Définition.....	41

III.3.4.3.2. Propriétés des opérateurs adjoints.....	41
III.3.5. Opérateurs hermétiques ou auto-adjoints.....	41
III.3.6. Propriétés des opérateurs hermitiens	42
III.3.7. Opérateurs unitaires.....	42
III.4. Rappel de quelques opérateurs importants.....	43
III.4.1. Principaux opérateurs de la mécanique quantique	43
III.4.1.1. L'impulsion.....	43
III.4.1.2. Le moment d'impulsion.....	43
III.4.1.3. L'énergie.....	44
III.4.1.4. Moment linéaire (quantité de mouvement).....	44
III.4.1.5. Moment cinétique.....	44
III.4.1.6. Énergie.....	45
III.4.1.7. Opérateurs d'inversion (ou de parité).....	46
III.4.1.8. Opérateurs de glissement (ou opérateurs de recouvrement, shift operators)	47
Exercices du chapitre III	48

CHAPITRE IV LES POSTULATS DE LA MECANIQUE QUANTIQUE

Introduction.....	49
IV.1. Postulats de la mécanique quantique.....	49
IV.1.1. Vecteur d'état.....	49
IV.1.2. Opérateur représentant une grandeur physique.....	49
IV.1.3. Mesure d'une grandeur physique.....	49
IV.1.4. Etat après la mesure.....	52
IV.1.5. Evolution des systèmes dans le temps.....	54
IV.1.6. Principe de correspondance et justification	55
IV.1.6.1. Principe.....	55

IV.2. Conséquence physique des postulats.....	56
IV.2.1. Quantification de certaines grandeurs physiques.....	56
IV.2.2. Valeur moyenne d'une grandeur physique.....	56
IV.3. Généralisation de l'équation de Schrödinger.....	58
IV.4. Approximations basées sur la fonction d'onde.....	60
IV.4.1. Méthodes de Hartree.....	60
IV.4.2. L'approche de Hartree-Fock.....	60
IV.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	62
IV.6. Résolution de l'équation de Schrödinger.....	63
IV.6.1. Etats stationnaires.....	65
IV.6.2. Constante du mouvement.....	65
Exercices du chapitre IV	67
Solutions des exercices du chapitre I.....	72
Solutions des exercices du chapitre II.....	79
Solutions des exercices du chapitre III.....	80
Solutions des exercices du chapitre IV.....	83
Références bibliographiques	100

Constantes usuelles et facteurs de conversion

Grandeur physique	Unité (SI)*	Symbole
Longueur	mètre	<i>m</i>
Masse	kilogramme	<i>Kg</i>
Temps	seconde	<i>s</i>
Courant électrique	ampère	<i>A</i>
Température	kelvin	<i>K</i>
Quantité de matière	mole	<i>mol</i>
Intensité lumineuse	candela	<i>cd</i>

(SI)* :Système internationale

Préfixes des puissances de 10 (SI)*					
Facteur	préfixe	symbole	Facteur	préfixe	symbole
10	déca-	<i>da</i>	10 ⁻¹	déci-	<i>d</i>
10 ²	hecto-	<i>h</i>	10 ⁻²	centi-	<i>c</i>
10 ³	kilo-	<i>k</i>	10 ⁻³	milli-	<i>m</i>
10 ⁶	méga-	<i>M</i>	10 ⁻⁶	micro-	<i>μ</i>
10 ⁹	giga-	<i>G</i>	10 ⁻⁹	nano-	<i>n</i>
10 ¹²	tera-	<i>T</i>	10 ⁻¹²	pico-	<i>p</i>
10 ¹⁵	peta-	<i>P</i>	10 ⁻¹⁵	femto-	<i>f</i>
10 ¹⁸	exa-	<i>E</i>	10 ⁻¹⁸	atto-	<i>a</i>

Constante	symbole	valeur
Nombre d'avogadro	N_A	$6,0221367.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,6253.10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Planck molaire	$N_A.h$	$3,990313.10^{-10} \text{ J.s.mol}^{-1}$
Constante de Planck réduite	$\hbar = h/2\pi$	$1,05457168.10^{-34} \text{ J.s}$
Charge élémentaire	e	$1,60219.10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	m_e	$9,10938.10^{-31} \text{ Kg}$
Masse du proton	$m_p = 1836m_e$	$1,67252.10^{-27} \text{ Kg}$
Masse du neutron	m_n	$1,67482.10^{-27} \text{ Kg}$
Unité de masse atomique*	$m_u (u.m.a)$	$1,66054.10^{-27} \text{ Kg}$
Unité atomique d'énergie**	E_h	$4,3597441775.10^{-18} \text{ J}$
Vitesse de la lumière	c	299792458 m/s
Rayon de Bohr	a_0	$0,5291772108.10^{-10} \text{ m}$
Constante de Boltzmann	k	$1,380658.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante de Rydberg	R_H	$1,096775.10^7 \text{ m}^{-1}$
Rydberg	R_y	$2,17972.10^{-18} \text{ J}$
Constante de Faraday	F	$96485,309 \text{ C.mol}^{-1}$
Constante des gaz	R	$8,314510 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$
Volume molaire (gaz parfait)	V_m	$22,41410 \text{ l.mol}^{-1}$

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

E_h : L'énergie de Hartree (1hartree)

Conversions des unités d'énergie :

$$1J = 1N.m = 1m^2kg s^{-2}$$

$$1J = 6,241.10^{18} eV = 5,034.10^{22} cm^{-1} = 2,294.10^{17} hartree$$

$$1eV = 1,602.10^{-19} J = 8065 cm^{-1} = 3,675.10^{-2} hartree$$

$$1cm^{-1} = 1,98648.10^{-23} J = 1,240.10^{-4} eV = 4,556.10^{-6} hartree$$

CHAPITRE I

LES ORIGINES DE LA CHIMIE QUANTIQUE

I. Naissance de la mécanique quantique

I.1. Introduction

Au XVII^{ème} siècle, Newton considérait la lumière comme un jet de corpuscules, qui par exemple rebondissaient lors de la réflexion sur un miroir.

Dans la première moitié du XIX^{ème} siècle, une démonstration a été faite sur la nature ondulatoire de la lumière à travers des expériences mettant en évidence les phénomènes d'interférences ou de diffraction, ce qui permit par la suite l'intégration de l'optique dans la théorie électromagnétique. Dans ce cadre, la vitesse de la lumière s'est reliée à des constantes électriques et magnétiques, et des phénomènes de polarisation lumineuse s'interprètent comme des manifestations du caractère vectoriel du champ électrique.

I.2. Retour aux sources

I.2.1. Différences et relations entre mécanique classique et mécanique quantique

Le changement radical entre la mécanique quantique et la mécanique classique est essentiellement qu'en mécanique classique une particule est un objet ponctuel décrit par un point (\vec{x}, \vec{p}) dans l'espace des phases (position - vitesse), alors qu'en mécanique quantique, une particule est un objet étendu, décrit par une fonction d'onde $\psi(\vec{x})$. Une conséquence est la possibilité d'interférences. Le rôle de la mécanique est de donner les lois qui gouvernent l'évolution de ces objets; ce sont les équations de Hamilton (ou Newton) dans le cas classique et l'équation de Schrödinger dans le cas quantique.

La théorie quantique est valable pour des constituants élémentaires ou pour une assemblée de quelques constituants (atomes, molécules) tant qu'ils sont parfaitement « isolés » de leur environnement. Ici le mot « isolé » signifie précisément que le système étudié ne modifie pas son environnement au sens où il ne change pas l'état quantique de l'environnement de façon « significative ».

Si le système étudié n'est pas isolé et influence un système extérieur, il est nécessaire d'inclure ce système extérieur dans la description quantique. Cette affirmation sera justifiée ; sinon, nous pouvons nous contenter d'une description classique du système extérieur.

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

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

- ❖ Antoine de Lavoisier (1777-1789) : loi de conservation des masses « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »
- ❖ Joseph Proust (1802) : loi des proportions définies qui stipule que les éléments se combinent toujours selon un même rapport pondéral pour former un composé.
- ❖ John Dalton (1804) : loi des proportions multiples et première théorie de l'atome, la loi de Dalton montre la nature discontinue de la matière, en effet le rapport des masses qui réagissent ne varie pas de façon continue et les espèces chimiques ne s'engagent dans des réactions que par quantités discrètes extrêmement petites mais indestructibles que Dalton désigne par le nom « atomes » qui s'unissent entre elles dans des proportions bien définies et par conséquent un composé chimique ou molécule n'est qu'une combinaison de deux ou plusieurs atomes.
- ❖ Louis Joseph Guy Lussac (1809) : loi volumétriques des gaz, il découvre plusieurs propriétés chimiques et physiques de l'air et de beaucoup d'autres gaz et arrive à interpréter expérimentalement les lois de Boyle et de Charles
- ❖ Amedeo Avogadro (1811) : a développé plusieurs théories mais il meurt en 1856 sans les voir reconnues, il a énoncé la fameuse loi d'Avogadro qui stipule que « dans les mêmes conditions de température et de pression, le nombre d'atomes ou de molécules dans un volume de gaz donné est toujours le même quel que soit le gaz ». Cette loi a permis la détermination du nombre d'Avogadro (N) en 1865 par Johann Josef Loschmidt, ce nombre correspond au nombre d'atomes dans 12 grammes soit une mole de carbone :

$$N = 6.02214729.1023 \text{mol}^{-1}$$

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

$$q = n.e \text{ avec } e = 1.601.10^{-19} \text{ coulomb } e/m = 1.758.10^{11} \text{ CKg}^{-1}$$
- ❖ Ernest Rutherford (1911) : découvre que presque toute la masse et toute la charge positive d'un atome sont localisées en son centre ce qu'il appelle noyau autour duquel gravitent les électrons sur des couches d'où la conception du modèle planétaire.

I.2.2. Fin de la mécanique classique et élaboration de la mécanique quantique

Le modèle planétaire de Rutherford a soulevé des difficultés quant à sa mise en évidence par la physique classique. En effet, les théories de la mécanique classique basées sur les lois d'Isaac Newton (1687) prévoient qu'un tel édifice est instable et d'après les premières lois de l'électromagnétisme, il paraît logique qu'une charge électrique en mouvement rayonne et par conséquent elle perd de l'énergie ; ainsi l'électron planétaire doit finir par tomber sur le noyau. En outre, le rayonnement de l'atome dans ce cas devrait se faire spontanément et son spectre serait continu. Or les expériences menées pour l'analyse du spectre électromagnétique d'un rayonnement lumineux par James Maxwell (1862) infirmait cela : l'émission n'est ni spontanée ni continue. Pourquoi l'électron ne tombe pas sur le noyau ? C'est par conséquent,

l'une des premières questions qui marquait l'insuffisance de la mécanique classique. A l'aube du XXème siècle, quelques expériences ont mis en évidence l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière mais qui échappait aussi aux lois Newtoniennes et qui restait inexpliquée à l'époque, tel que le rayonnement thermique et l'effet photoélectrique.

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

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

I.3. La mécanique ondulatoire

I.3.1. Introduction

I.3.2. Modes de transmission de la chaleur

La diversité des opérations thermiques industrielles est considérable : traitement thermique, cuisson, séchage . . . Ces opérations thermiques nécessitent une source de production de chaleur puis le transfert de cette chaleur vers l'objet à traiter.

La transmission de la chaleur peut s'effectuer :

- par conduction,
- par convection,
- par rayonnement.

I.3.2.1. Transfert de chaleur par conduction

Ce mode de transfert réside dans la propagation de la chaleur de molécule à molécule dans un ou plusieurs corps contigus, opaques et solides.

I.3.2.2. Transfert de chaleur par convection

La convection caractérise la propagation de la chaleur dans un fluide gazeux ou liquide en mouvement. L'étude de la convection (naturelle ou forcée) est liée à l'écoulement des fluides.

I.3.2.3. Transfert de chaleur par rayonnement

Le rayonnement thermique est un phénomène se caractérisant par un échange d'énergie électromagnétique, sans que le milieu intermédiaire ne participe nécessairement à cet échange. Par exemple, le rayonnement solaire est capable d'échauffer la terre bien que le milieu traversé soit à une température plus basse que la terre

I.4. Bref historique

Malgré la grande diversité des faits expérimentaux mettant en évidence les propriétés énergétiques du rayonnement électromagnétique, les lois scientifiques du rayonnement thermique ne datent que de la fin XIXe siècle.

1668 Newton : mise en évidence du spectre solaire,

1681 Mariotte, Du Fay et Pictet : expériences sur la propagation du rayonnement,

1800 Herschell mit en évidence des propriétés calorifiques du rayonnement infrarouge,

1879 Stefan découvre que l'énergie totale émise par un élément de surface est proportionnelle à la quatrième puissance de sa température,

1895 Rayleigh et Wien établissent des formules empiriques donnant la répartition de l'énergie en fonction de la longueur d'onde et de la température,

1895 Kirchhoff établit la loi liant la puissance émise par un corps dans une longueur d'onde particulière et l'absorption de ce corps pour la même longueur d'onde,

1900 Planck introduit la notion de corpuscules et ouvre la voie de la synthèse en établissant la loi liant la puissance émise par un corps, la longueur d'onde du rayonnement émis et la température.

I.5. Rayonnement du corps noir

I.5.1. Introduction

Le corps noir est un corps théorique permettant de modéliser l'émission thermique du rayonnement électromagnétique. Il présente les trois propriétés suivantes :

Le corps noir absorbe tous les rayonnements, quel que soient leur longueurs d'onde et leur directions.

A une température et une longueur d'onde données, le rayonnement thermique d'un corps réel est inférieur à celui du corps noir. Le corps noir émet de manière diffuse, c.a.d. indépendamment de la direction.

Si un corps (solide ou liquide) absorbe fortement le rayonnement sur une bande de longueur d'onde, alors il peut être modélisé par un corps noir sur cette bande.

I.5.2. Loi de Planck

La distribution spectrale de la puissance surfacique du rayonnement émis par un corps noir est donnée par la loi de Planck. La puissance surfacique émise entre les longueurs d'onde λ et $\lambda + d\lambda$ est :

$$E_{\lambda}(\lambda, T)d\lambda$$

où $E_{\lambda}(\lambda, T)$ est la densité spectrale de puissance surfacique, appelée aussi exitance monochromatique. La loi de Planck est :

$$E_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right)}$$

où h est la constante de Planck, k la constante de Boltzmann et c la célérité de la lumière dans le vide.

Définition de la fonction exitance en $Wm^{-2}/\mu m$:

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

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

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

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

$$R(\lambda) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

Où : k est la constante de Boltzmann $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, T est la température (en Kelvin) et λ est la longueur d'onde du rayonnement.

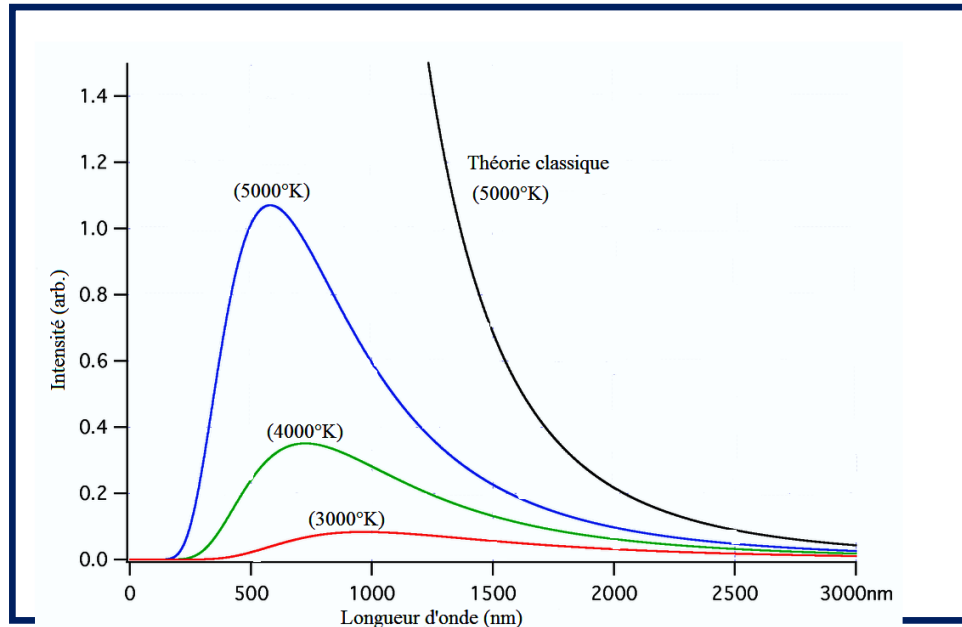


Figure 1: Courbes du rayonnement thermique de Planck selon la température

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

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

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

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

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{4.965.k_B T} = \frac{2.898.10^{-3}}{T}$$

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

I.6. Effet photoélectrique

En 1886, le physicien allemand Heinrich Rudolf Hertz réalisa expérimentalement qu'un matériau métallique exposé à la lumière pouvait émettre des particules chargées négativement (qui porteront le nom « d'électron »). Cette découverte fut baptisée au nom de l'effet photoélectrique. Malheureusement, Hertz ne fut pas en mesure d'expliquer théoriquement le phénomène, car certaines caractéristiques de cet effet ne fonctionnaient pas avec la théorie classique de l'électromagnétisme de l'époque.



Rudolf Hertz
(1857-1894)

I.6.1. Description électromagnétique du phénomène

Un électron lié à une structure possède une énergie potentielle électrique U_e négative et la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle électrique est également négative ($K + U_e < 0$).

Pour éjecter des électrons de la structure, il faut fournir beaucoup d'énergie aux électrons. Dans ce phénomène, l'énergie acquise par les électrons provient du champ électromagnétique de la lumière.

Après absorption de la lumière, le gain d'énergie de l'électron se transforme en énergie cinétique et l'électron se déplace plus rapidement. Il peut ainsi s'éloigner de la structure en augmentant son énergie potentielle ce qui réduit son énergie cinétique. L'électron sera éjecté si son énergie totale (après le travail W de la lumière) est supérieure à zéro

(éjection d'un électron si : $(K_i + U_{ei} + W) > 0$).

I.6.2. Application de la collision d'un photon

De nos jours, une variante à l'effet photoélectrique est utilisée dans plusieurs composants électroniques (les électrons ne sont pas éjectés, mais subissent des variations d'énergie potentielles électriques pouvant générer des courants électriques).

Cellule photoélectrique

Capteur photosensible dont la résistance varie selon l'exposition à la lumière. Cette cellule est utilisée par exemple pour activer des systèmes d'éclairage automatisés.



Détecteur de luminosité

Cellule photovoltaïque

Composante électronique qui génère une tension électrique de l'ordre de 0,5 V lorsqu'elle est exposée à la lumière. Cette cellule est utilisée par exemple dans les panneaux solaires.



Panneau solaire

I.6.3. Caractéristique de l'effet photoélectrique

Malgré l'expertise de l'époque en électromagnétisme, l'effet photoélectrique demeurait incompris théoriquement pour la raison suivante :

1) Longueur d'onde très courte

Lorsque la longueur d'onde est très courte (fréquence élevée), le nombre d'électron éjecté est proportionnel à l'intensité de la lumière.

2) Longueur d'onde trop longue

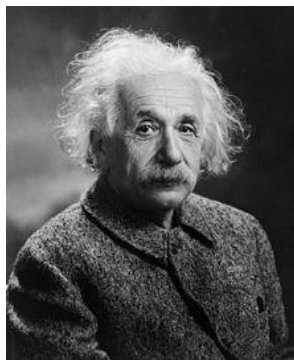
Lorsque la longueur d'onde est trop grande (basse fréquence), il n'y a pas d'électron éjecté de la structure même si l'intensité lumineuse est très élevée.

3) Longueur d'onde inférieure au seuil

Lorsque la longueur d'onde est inférieure à la longueur d'onde de seuil (fréquence supérieure à la fréquence de seuil), il y a des électrons éjectés de la structure même si l'intensité lumineuse est très faible.

I.6.4. La quantification de la lumière

Après l'exploit théorique réalisé par Max Planck en 1900 sur son interprétation du spectre du corps noir, Albert Einstein généralisa en 1905 le concept de perte d'énergie électromagnétique par quanta au transport d'énergie de la lumière par quanta. Selon Albert Einstein, si un corps noir perdait de l'énergie lumineuse par quanta, alors la lumière devait uniquement transporter de l'énergie par quanta. On peut résumer le quanta d'énergie à une quantité d'énergie finie transportée par une seule particule. Cette hypothèse a permis à Albert Einstein d'introduire la notion de « photon » :



Albert Einstein
(1879-1955)

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

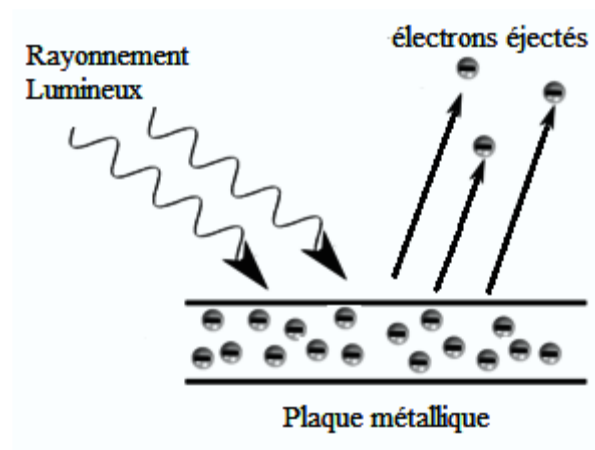


Figure 2. Illustration de l'effet photoélectrique

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

$$E_c = h\nu - W$$

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

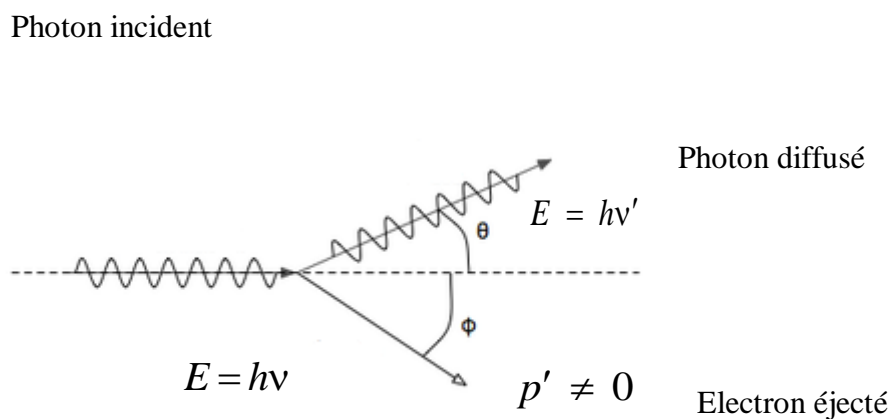
« W » est une constante caractéristique du matériau utilisé indépendante de la fréquence de la lumière incidente, c'est le travail d'extraction c'est-à-dire l'énergie que doit avoir un photon pour pouvoir extraire un électron du métal avec une vitesse nulle. Par ailleurs, il existe une valeur minimale de la fréquence en dessous de laquelle l'effet photoélectrique n'est plus observé : c'est le seuil photoélectrique de fréquence ν_0 et qu'on note « W_0 ».

$$E_c = h\nu - W_0 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$$

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

I.7. Effet Compton

La quantification de l'énergie du photon par la longueur d'onde ainsi que son aspect corpusculaire furent vérifiés expérimentalement en 1923 par Arthur Holly Compton (Prix Nobel 1927). L'effet Compton est la diffusion d'un photon très énergétique (rayon X dur ou rayon γ de longueur d'onde $\lambda < 10^{-10}$ m environ) sur un électron. Cette diffusion se comporte comme le choc relativiste élastique des deux particules, elle se traduit par l'échange d'une partie de l'énergie entre le photon et l'électron.



Diffusion Compton : collision d'un photon avec un électron au repos

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

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

où :

λ_i : Longueur d'onde initiale du photon

λ_f : Longueur d'onde finale du photon

θ : Angle de déviation du photon

p : Quantité de mouvement du photon

p' : Quantité de mouvement de l'électron éjecté

m_e : masse de l'électron $m_e = 9,1.10^{-31} \text{Kg}$

c : célérité de la lumière dans le vide $c = 3.10^8 \text{ m. s}^{-1}$

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

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

longueur d'onde de Compton, elle vaut : $\frac{h}{m_e c} = 2.42.10^{-12} \text{ m} = 0.024 \text{ \AA}$

I.8. Principe d'incertitude d'Heisenberg

En mécanique quantique, le principe d'incertitude ou, plus correctement, principe d'indétermination, aussi connu sous le nom de principe d'incertitude de Heisenberg, désigne toute inégalité mathématique affirmant qu'il existe une limite fondamentale à la précision avec laquelle il est possible de connaître simultanément deux propriétés physiques d'une même particule ; ces deux variables dites complémentaires peuvent être sa position et sa quantité de mouvement. Présenté pour la première fois en 1927, par le physicien allemand Werner Heisenberg, il énonce que toute amélioration de la précision de mesure de la position d'une

particule se traduit par une moindre précision de mesure de sa vitesse et vice-versa. L'inégalité formelle reliant l'écart type de la position et l'écart type de la quantité de mouvement a été établie par Earle Hesse Kennard plus tard la même année et par Hermann Weyl en 1928.

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

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

La quantité de mouvement $p = mv$ donc on peut aussi écrire $\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{\hbar}{2m}$

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

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

I.9. Dualité onde-corpuscule

En 1923, alors que les scientifiques ont prouvé que la lumière peut se comporter comme une onde ou comme des particules, Louis de Broglie émit l'hypothèse que l'on peut associer une onde à des particules matérielles comme les électrons.

I.9.1. Relation de Louis De Broglie

La relation de Louis De Broglie, associe une longueur d'onde λ à une particule matérielle de

quantité de mouvement p , telle que: $p = \frac{h}{\lambda}$

$$\text{Donc : } \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

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

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

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

I. 10. Les postulats de Bohr

En 1885, Johann Jacob Balmer publia une formule empirique permettant de calculer les longueurs d'onde du spectre de l'atome d'hydrogène. Cette formule, que Johannes Robert Rydberg généralisa en 1890, peut s'écrire pour la partie visible du spectre de l'atome H.

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

Où R_H est la Constante de Rydberg dont la valeur expérimentale est : $R_H = 109677.30 \text{cm}^{-1}$

En 1913, Niels Bohr proposa son modèle atomique basé sur des principes classiques (2^{ème} principe de Newton) mais aussi sur des principes de la physique moderne (transport de l'énergie rayonnée par paquets indivisibles: les photons). Son modèle remplaça celui de Rutherford (modèle planétaire) qui, à cause de son approche purement classique, n'était pas dans la mesure d'interpréter l'émission discontinue des spectres atomiques. D'autre part, selon la théorie classique de l'émission électromagnétique, toute charge accélérée émet un rayonnement c-à-d. qu'elle perd de l'énergie. Vu qu'un électron qui tourne autour d'un noyau est une charge accélérée, le système noyau - électron devrait perdre continuellement de l'énergie ce qui signifie que l'électron devrait tôt ou tard finir sa course dans le noyau. Mais ce n'est pas le cas.

Pour expliquer les spectres discontinus et, en même temps, contourner le problème de la perte continue d'énergie de l'électron accéléré, Bohr, dans son modèle, eut recours à des postulats.

1^{er}Postulat: postulat des orbites

Sans émission de rayonnement, les électrons ne peuvent graviter autour du noyau que sur certaines orbites permises. Celles-ci sont déterminées par la condition de quantification suivante:

$$mv_n r_n = n \frac{h}{2\pi}$$

Avec

n : nombre quantique principal, $n \in \{1; 2; 3; \dots\}$

m : masse de l'électron

r_n : rayon de l'orbite de l'électron autour du noyau

v_n : vitesse linéaire de l'électron sur son orbite

h : constante de Planck

2^{ème}Postulat: postulat des émissions et absorptions d'énergie

A chaque orbite permise correspond un niveau énergétique déterminé. Les transitions électroniques d'une orbite vers une autre se font par sauts (Quantensprünge) et sont accompagnées de l'émission ou de l'absorption d'un photon d'énergie:

$$E = |E_f - E_i| = hf$$

Avec:

E_i : énergie correspondant à l'orbite de départ

E_f : énergie correspondant à l'orbite d'arrivée

f : fréquence du rayonnement émis ou absorbé

Conséquences

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

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

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

ϵ_0 constante diélectrique du vide ou permittivité $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$

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

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

$$E_n = \frac{m e^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \frac{Z^2}{2n^2}$$

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

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

EXERCICES DU PREMIER CHAPITRE

LE PHOTON

Exercice 1

Répondre par vrai ou faux tout en justifiant.

1- Un corps solide chauffé à une certaine température émet un rayonnement lumineux discret monochromatique.

2- Lorsque la température d'un corps solide augmente, son spectre d'émission tend vers la région infrarouge du domaine des ondes électromagnétiques.

3- Sur la figure-1, on a indiqué les courbes représentant la variation de la densité spectrale d'énergie avec la longueur d'onde pour différentes températures d'un corps noir : les courbes en couleur correspondent aux prévisions quantiques et la courbe noire correspond aux prévisions classiques.

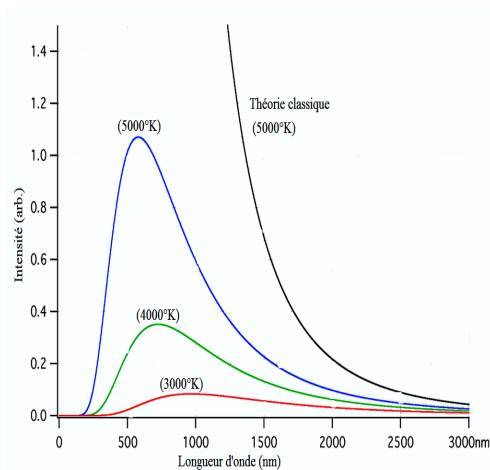


figure -1

4- un corps noir est un objet réel qui absorbe toutes les radiations visibles.

5- un corps noir peut être coloré.

6- la loi de Wien permet de déterminer la température d'un corps assimilé à un corps noir.

7- La loi de Rayleigh-Jeans est corroborée par l'expérience pour les courtes fréquences.

EFFET PHOTOELECTRIQUE

Exercice 2

Les constantes

$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$; $c = 3.00 \cdot 10^8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; $1\text{eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{J}$; $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$; $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$.

Calculer l'énergie $E(\text{eV})$ d'un photon si :

a) $\lambda = 400 \text{nm}$

b) $\lambda = 700 \text{nm}$

Exercice 3

Une lumière poly chromatique comprenant 3 radiations ($\lambda_1 = 450 \text{nm}$, $\lambda_2 = 610 \text{nm}$, $\lambda_3 = 750 \text{nm}$) irradie un échantillon de potassium, contenu dans une ampoule. L'énergie d'ionisation vaut 2,14 eV (énergie nécessaire à arracher un électron de l'atome de potassium).

Etablir la relation $E = \frac{1241}{\lambda(\text{nm})}$

1. Quelle(s) radiation(s) donne(nt) lieu à l'effet photoélectrique?
2. Quelle est la vitesse des électrons expulsés du métal ?

Exercice 4

On dispose d'une photocathode au césium éclairée par une lumière monochromatique.

1. La longueur d'onde seuil pour le césium est $\lambda_0 = 0.66 \text{mm}$. Déterminer le travail d'extraction W_0 d'un électron.
2. La lumière qui éclaire cette photocathode a une longueur d'onde $\lambda = 0.44 \text{mm}$.
 - a- Déterminer l'énergie cinétique maximale d'un électron émis par la cathode.
 - b- Déterminer la vitesse de cet électron.

Exercice 5

La fréquence du seuil photoélectrique d'un métal est 10^{15} Hz. Le métal est illuminé avec une radiation électromagnétique de fréquence 2×10^{15} Hz. Quelle est l'énergie cinétique des électrons extraits par effet photoélectrique?

ENERGIE DE BOHR POUR UN SYSTEME HYDROGENOÏDE EN (eV)

Exercice 6

La fonction d'onde décrivant l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental est :

$$\Psi(r) = \Psi_0 \times e^{-r/a_0}$$

- 1- Préciser les significations de Ψ_0 et de a_0
- 2- En mettant à profit la condition de normalisation, déterminer la valeur de Ψ_0
- 3- Exprimer la densité de probabilité de présence $D(r)$ de l'électron de l'atome hydrogène dans un volume élémentaire $d\tau = d\tau^3$.
- 4- En déduire l'expression du rayon r_p le plus probable de l'orbite électronique.

Comparer cette valeur à la prévision de Bohr.

- 5- La coïncidence observée est qualifiée d'accidentelle. Expliquer pourquoi?

A toutes fins utiles on donne :

- Rayon quantifié des orbites circulaires de Bohr pour l'atome d'hydrogène : $r_n = n^2 a_0$
- $\int_0^{\infty} x^p e^{-\sigma x} dx = \frac{p!}{\sigma^{p+1}}$; σ une constante positive, p un entier naturel ;
- Condition de normalisation : $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(r)|^2 d\tau = 1$
- Probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume dr^3 :
$$dp = |\Psi|^2 d^3r$$
- Densité de probabilité de présence $D(r)$ de l'électron à la distance $r + dr$
$$dp(r) = D(r)dr.$$

CHAPITRE II

LA FONCTION D'ONDE

II.1. Définition : fonction d'onde et grandeurs physiques associées à un mouvement

Le mouvement d'une particule est décrit par une fonction numérique de ses coordonnées: la fonction d'onde ψ . En général, cette fonction est à valeurs complexes, mais les calculs de la chimie théorique portent pratiquement toujours sur des fonctions réelles. Le produit $\psi^* \psi$ (ou ψ^* représente la fonction conjuguée de ψ), qui est aussi le carré du module de la fonction d'onde, décrit la densité de probabilité de présence de la particule en tout point de l'espace ; dans un volume élémentaire dv autour d'un point M (x,y,z), la probabilité de présence de la particule est égale à

$$\psi^*(x, y, z) \cdot \psi(x, y, z) dv$$

La particule se trouvant nécessairement en un point de l'espace, il faut que :

$$\int_{R^3} \psi^* \psi dv = 1$$

ce qui est noté plus simplement :

$$\int \psi^* \psi = 1$$

On exprime ce résultat en disant que ψ est normée (l'expression 2.3 est la « condition de normalisation »).

Par l'action d'opérateurs appropriés \hat{G} appliqués à la fonction d'onde ψ , on peut calculer les diverses grandeurs physiques g (moments, énergies, etc.) associées au mouvement qu'elle décrit. Ainsi, quelle que soit la grandeur g , on lui fait correspondre un opérateur \hat{G} tel que :

$$g = \frac{\hat{G}\psi}{\psi}$$

Et g se présente donc sous la forme d'un quotient de deux fonctions des coordonnées, de la forme $g = g(x, y, z)$. Il en résulte qu'on ne peut définir qu'une valeur moyenne \bar{g} de g , soit :

$$\bar{g} = \int \frac{\widehat{G}\psi}{\psi} dv = \frac{\int \psi^* \psi}{\psi^* \psi} \int \frac{\widehat{G}\psi}{\psi} = \frac{\int \psi^* \psi \frac{\widehat{G}\psi}{\psi}}{\int \psi^* \psi} = \frac{\int \psi^* \widehat{G}\psi}{\int \psi^* \psi}$$

Et si ψ est normée, on a donc :

$$\bar{g} = \int \psi^* \widehat{G}\psi$$

II.2. Produit scalaire de deux fonctions numériques

Les intégrales écrites précédemment sont des produits scalaires de fonctions. De façon générale, si φ et ψ sont deux fonctions à valeurs complexes sur l'espace \mathfrak{R}^3 et si $\int_{\mathfrak{R}^3} \varphi^* \psi dv$ a un sens, on lui donne le nom de produit scalaire et on l'écrit :

$$(\varphi, \psi) = \int_{\mathfrak{R}^3} \varphi^* \psi dv = \int \varphi^* \psi$$

Ce produit, généralement complexe, n'est commutatif que s'il est réel. Cela va de soi si φ et ψ sont des fonctions réelles, mais aussi si: $(\varphi, \psi) \in \mathfrak{R}^3$, car alors $(\varphi, \psi) = (\varphi, \psi)^* = (\psi, \varphi)$.

On peut également noter que : $\forall \lambda \in \mathfrak{R}, (\varphi, \lambda\psi) = \lambda(\varphi, \psi)$ et $(\lambda\varphi, \psi) = \lambda^*(\varphi, \psi)$

II.3. Propriétés de la fonction d'onde : les fonctions de classe Q

La fonction d'onde n'est pas quelconque. Elle doit posséder certaines propriétés :

- c'est une fonction numérique complexe de trois variables réelles (x,y,z), coordonnées d'un point M dans \mathfrak{R}^3 ;
- elle est de carré sommable (pour que sa norme ait un sens) ;
- elle doit permettre de calculer toute grandeur physique g attachée au mouvement, ce qui signifie que pour tout \widehat{G} , le produit scalaire $(\psi, \widehat{G}\psi)$ est défini, ce qui entraîne que ψ est uniforme, définie, continue et dérivable jusqu'au 2^e ordre en tout point de \mathfrak{R}^3 sauf éventuellement sur un ensemble de mesure nulle, tel que des points isolés, des lignes ou des surfaces (mais pas un volume).

Les fonctions de ce type sont dites de classe Q : sur cet ensemble, on peut définir une structure d'espace vectoriel et une métrique hermitique (analogue à celle qu'on peut définir sur un espace complexe ayant un nombre fini de dimensions).

Pour être plus précis, on peut montrer que si $\forall \varphi \in Q, \forall \psi \in Q$ et $\forall (\lambda, \mu) \in \mathbb{R}^2, \lambda\varphi + \mu\psi \in Q$ les fonctions de classe Q présentent une structure d'espace vectoriel complexe.

On définit par ailleurs une métrique hermitique d en posant que la distance de deux fonctions φ et ψ est une grandeur positive, réelle, racine carrée de la norme de leur différence, soit :

$d = \sqrt{(\varphi - \psi), (\varphi - \psi)}$. Tel que d est ainsi défini, si $d \rightarrow 0, \varphi \rightarrow \psi$ presque partout, autrement dit φ et ψ sont indiscernables du point de vue de la mécanique quantique.

En conclusion, l'ensemble des fonctions de classe Q, muni de sa structure d'espace vectoriel et de sa métrique hermitique, constitue ce que l'on appelle un espace de Hilbert et que l'on notera H . C'est le cas pour l'ensemble des fonctions d'onde.

II.4. Intérêt d'une base orthonormée

L'utilisation d'une base orthonormée permet d'exprimer par des séries simples la norme d'une fonction et les produits scalaires de deux fonctions. En effet, tous les produits scalaires des fonctions de base sont nuls.

Soit : $\psi = \alpha_1\varphi_1 + \alpha_2\varphi_2 + \alpha_3\varphi_3 + \dots$ et $\psi' = \alpha'_1\varphi_1 + \alpha'_2\varphi_2 + \alpha'_3\varphi_3 + \dots$

Sachant que : $(\varphi_2, \varphi_1) = 0, (\varphi_3, \varphi_1) = 0, (\varphi_3, \varphi_2) = 0 \dots$ etc., on trouve :

$(\psi, \psi) = \alpha_1^*\alpha_1 + \alpha_2^*\alpha_2 + \alpha_3^*\alpha_3 + \dots$ et $(\psi, \psi') = \alpha_1^*\alpha'_1 + \alpha_2^*\alpha'_2 + \alpha_3^*\alpha'_3 + \dots$

Les expressions de (ψ, ψ) ou (ψ, ψ') comportent ainsi une infinité dénombrable de termes, alors que si l'on considère le produit scalaire de deux vecteurs $\vec{V}(x, y, z)$ et $\vec{V}'(x', y', z')$ dans un espace complexe hermitique à trois dimensions, ce produit s'écrit :

$$(\vec{V}, \vec{V}') = x^*x' + y^*y' + z^*z'$$

Cependant, dans l'ensemble des fonctions de classe Q, normes et produits scalaires s'exprimeront en séries infinies au lieu de comporter un nombre fini de termes. Pour les fonctions de classe Q, cependant, les normes et produits scalaires pourront comporter un nombre fini de termes : dans le cas d'une approximation (développement en série limitée) ; si les fonctions sur lesquelles se font les calculs appartiennent à une variété linéaire de l'espace de Hilbert construite sur un nombre fini de fonctions de base.

Si la base de l'espace de Hilbert est orthonormée, on a $\alpha_n = (\varphi_n, \psi)$ et, en conséquence :

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} (\varphi_n, \psi) \varphi_n$$

Réciproquement, si cette dernière expression est valable $\forall \psi$ de l'espace de Hilbert, cela signifie que les φ_n constituent une base orthonormée complète de cet espace.

II.5. Introduction de la notation de dirac (« notation bracket »)

Les normes et produits scalaires considérés précédemment, soit $(\psi, \psi) = \alpha_1^* \alpha_1 + \alpha_2^* \alpha_2 + \alpha_3^* \alpha_3 + \dots$ et $\psi' = \alpha'_1 \varphi_1 + \alpha'_2 \varphi_2 + \alpha'_3 \varphi_3 + \dots$ peuvent être considérés comme le produit de deux matrices infinies, d'une matrice ligne d'éléments α_n^* par une matrice d'éléments α_n ou α'_n dans (ψ, ψ') .

Dirac a introduit une notation commode : il sera convenu de noter \vec{V} le vecteur de l'espace de Hilbert qui représente ψ et \vec{V}' , celui qui représente ψ'

Il est possible de faire correspondre un vecteur \vec{V}' :

- soit une matrice ligne (encore appelée : vecteur ligne ou vecteur gauche) d'éléments α_n^* que l'on notera $\langle V |$

- soit une matrice colonne (encore appelée : vecteur colonne ou vecteur droit) d'éléments α_n que l'on notera $|V\rangle$

Avec cette convention la norme (ψ, ψ) s'écrira $\langle V | V \rangle$ et le produit scalaire (ψ, ψ') , $\langle V | V' \rangle$

Le vecteur gauche $\langle V |$ ou $\langle V' |$ est aussi appelé **vecteur-bra** ou **bra-vector**, ou simplement **Bra**.

et le vecteur droit $|V\rangle$ ou $|V'\rangle$ **vecteur-ket** ou **ket-vector**, ou simplement **ket**.

Le symbole $\langle \rangle$ est appelé **bracket**.

Avec cette notation, on écrira par exemple, pour un atome d'hydrogène, que le ket $|2,1,-1\rangle$ représente l'état correspondant aux trois nombres quantiques $n=2$, $l=1$ et $m=1$ et si $\langle 2,1,-1 | 2,1,-1 \rangle = 1$, la fonction d'onde correspondant à cet état est normée.

EXERCICES DU CHAPITRE II

INTERPRETATION DE LA FONCTION D'ONDE

Exercice1

Répondre par vrai ou faux tout en justifiant

- 1- La fonction d'onde associée à une particule élémentaire est un champ vectoriel dépendant du temps.
- 2- La fonction d'onde susceptible de décrire l'état physique d'une particule est toujours une fonction complexe.
- 3- Une amplitude de probabilité est forcément une grandeur positive.

Exercice2

Choisir la bonne réponse

1- Soit $\psi(\vec{r}, t)$ la fonction d'onde d'une particule. La densité de probabilité de trouver la particule, à l'instant t , dans le volume élémentaire $d\tau = d\tau^3$ est égale à :

- a) $|\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r$ b) $\psi(\vec{r}, t) \times \psi^*(\vec{r}, t) d^3r$ c) $|\psi(\vec{r}, t)|^2$

2- Dans tout l'espace la fonction d'onde $|\psi(\vec{r}, t)|$ associée à une particule satisfait à la condition :

- a) $\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r \geq 1$ b) $\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = 1$ c) $\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r \leq 1$

3- On pose $\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = C$. La fonction d'onde $|\psi(\vec{r}, t)|$ est dite normalisée si :

- a) $C = 1$ b) $C > 1$ c) $C < 1$

4- la condition de normalisation satisfaite par une fonction d'onde impose qu'elle soit:

- a) linéaire b) homogène c) de carré sommable.

CHAPITRE III

OUTILS MATHÉMATIQUES POUR LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

III.1. Propriétés essentielles des opérateurs utilisés

Entre 1923 et 1927, deux formalismes équivalents de la mécanique quantique ont été élaborés simultanément :

- Formulation ondulatoire conduite par Schrödinger et basée sur les travaux de Louis de Broglie.
- Formulation matricielle due à Heisenberg, Born et Jordan.

Vers 1927, Dirac montre que ces deux formalismes sont des représentations particulières de l'algèbre des opérateurs linéaires dans un espace vectoriel abstrait celui des vecteurs d'état. Les fondements mathématiques de cette théorie ont été élaborés par Hilbert et Neuman.

La formulation générale des vecteurs d'état de l'espace de Hilbert permet d'étudier de façon élégante et avec des notations simples et comporte n'importe quel système quantique.

III.2. Espaces de Hilbert

III.2.1. Définition

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

Les espaces de Hilbert sont les espaces vectoriels de dimension infinie les plus simples. Ils interviennent entre autres

- dans l'étude des équations différentielles et aux dérivées partielles
- en mécanique classique (fréquences propres)
- en physique (équation de Schrödinger, mécanique quantique).

On se placera ici dans le cas d'espaces vectoriels complexes, le cas réel étant analogue.

III.2.2. Propriétés d'un espace Hilbertien

III.2.2.1. Groupe abélien

Un espace hilbertien H complexe munit d'une application $*$ est tel que

a) Le résultat de la combinaison de deux ou plusieurs éléments appartenant à H par l'application $*$ doit appartenir à H , l'application constitue donc une loi de composition

interne dans H : $(H \times H) \xrightarrow{*} H$

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

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

c) Existence d'un élément neutre 0 tel que : $0 * x = x$

d) Existence d'un élément réciproque x^{-1} ou tel que :

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

$$x * y = y * x$$

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

III.2.2.2. Espace vectoriel

On considère l'espace hilbertien H et le corps des nombres complexes tel que :

1. $(H, *)$ est un groupe abélien

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

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

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

- $(\lambda * \mu) * x = \lambda * x * \mu * x$

- $(\lambda * \mu) * x = \lambda * (\mu * x)$

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

- $1 * x = x$

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

III.3. Notion d'opérateurs

III.3.1. Définition

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

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

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

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

III.3.2. Différents types d'opérateurs

- Opérateur Zéro qui annule la fonction : $\hat{0}f(x) = 0$
- Opérateur identité qui laisse la fonction inchangée : $\hat{I}f(x) = f(x)$
- Opérateur multiplicatif, son action consiste à multiplier la fonction par un réel ou par une autre fonction : $\hat{A}. = g(x) \times .$ ou bien $\hat{A}. = \lambda \times .$
- Exemple :
 - Soient $\hat{A}. = 4 \times .$ et $f(x) = 3x$
$$\hat{A}f(x) = 4 \times 3x = 12x$$
 - Soient $\hat{A}. = (x + 3) \times .$ et $f(x) = 2x$
$$\hat{A}f(x) = (x + 3) \times 2x = 2x^2 + 6x$$
- Opérateur différentiel $\hat{A}. = \frac{d}{dx}$

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

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

- Opérateur parité définit par $\hat{p}f(x) = f(-x)$

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

III.3.3. Algèbre des opérateurs

- Produit d'un opérateur par un scalaire λ : $\hat{A}\lambda = \lambda\hat{A}$

- Opérateur inverse noté \hat{A}^{-1} tel que : $\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{I}$

- La somme de deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} est un opérateur. Soit, $\hat{S} = \hat{A} + \hat{B}$

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

Notons que la somme des opérateurs est commutative et associative

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.3.4. Propriétés des opérateurs

III.3.4.1. Opérateurs commutateurs

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

$$\hat{C} = (\hat{A}, \hat{B}) = [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}.\hat{B} - \hat{B}.\hat{A}$$

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

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

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

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

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

$$\hat{C}f(x) = \hat{A}.\hat{B}f(x) - \hat{B}.\hat{A}f(x) = (f(x) + x.f'(x)) - (x.f'(x)) = f(x)$$

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

III.3.4.2. Opérateurs linéaires

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

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

III.3.4.3. Opérateurs adjoints

III.3.4.3.1. Définition

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

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

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

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

III.3.4.3.2. Propriétés des opérateurs adjoints

$$(\hat{A}^+)^+ = \hat{A}$$

$$(\hat{A}_1 + \hat{A}_2)^+ = \hat{A}_1^+ + \hat{A}_2^+$$

$$(\lambda \cdot \hat{A})^+ = \lambda^* \cdot \hat{A}^+ \quad ; \lambda \text{ étant un nombre complexe et } \lambda^* \text{ son conjugué}$$

$$(\hat{A}_1 \cdot \hat{A}_2)^+ = \hat{A}_2^+ \cdot \hat{A}_1^+$$

$$(\hat{A}_1 \cdot \hat{A}_2)^+ = (\hat{A}_2 + \hat{A}_1)^+ \quad \text{si seulement } \hat{A}_1 \text{ et } \hat{A}_2 \text{ commutent}$$

III.3.5. Opérateurs hermétiques ou auto-adjoints

C'est un opérateur important en mécanique quantique. Pour le définir on passe par l'expression matricielle de façon analogue que précédemment.

On dira qu'une matrice (A) est hermétique si elle est égale à sa propre adjointe :

$$(A) = (A)^+$$

Ce qui se traduit pour l'opérateur \hat{A} par :

$$\hat{A} = \hat{A}^+ \Rightarrow [\hat{A}, \hat{A}^+] = 0$$

et conduit à :

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

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

III.3.6. Propriétés des opérateurs hermitiens

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

III.3.7. Opérateurs unitaires

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

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

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

$$\text{Avec : } \hat{B} = \frac{(\hat{A} + \hat{A}^+)}{2} \text{ et } \hat{C} = \frac{i(\hat{A}^+ - \hat{A})}{2}$$

III.4. Rappel de quelques operateurs importants

III.4.1. Principaux operateurs de la mécanique quantique

III.4.1.1. L'impulsion

$$\vec{P} = m\vec{v} \text{ on a : } \vec{P} = -\hbar i \vec{\text{grad}}$$

Soit :

$$\vec{P}_x = -\hbar i \partial_x, \quad \vec{P}_y = -\hbar i \partial_y, \quad \vec{P}_z = -\hbar i \partial_z$$

III.4.1.2. Le moment d'impulsion

$$\vec{M} = \vec{OM} \wedge \vec{P}$$

$$m_x = yp_z - zp_y \quad \rightarrow \widehat{M}_x = -\hbar i (y\partial_z - z\partial_y)$$

$$m_y = zp_x - xp_z \quad \rightarrow \widehat{M}_y = -\hbar i (z\partial_x - x\partial_z)$$

$$m_z = xp_y - yp_x \quad \rightarrow \widehat{M}_z = -\hbar i (x\partial_y - y\partial_x)$$

Pour calculer le carré du module du moment d'impulsion, on applique

$$\vec{M}^2 = \widehat{M}_x^2 + \widehat{M}_y^2 + \widehat{M}_z^2$$

$$\vec{M}^2 = \widehat{M}_x(\widehat{M}_x) = [-\hbar i (y\partial_z - z\partial_y)][-\hbar i (y\partial_z - z\partial_y)] = -\hbar^2 (y\partial_z - z\partial_y)(y\partial_z - z\partial_y)$$

Et il en va de même pour \widehat{M}_y^2 et \widehat{M}_z^2

En coordonnées polaires, on peut aisément calculer :

$$\widehat{M}_x = \hbar i (\sin \varphi \partial_\theta + \cot \theta \cos \varphi \partial_\varphi)$$

$$\widehat{M}_y = \hbar i (-\cos \varphi \partial_\theta + \cot \theta \sin \varphi \partial_\varphi)$$

$$\widehat{M}_z = -\hbar i \partial_\varphi$$

III.4.1.3. L'énergie

L'énergie totale s'écrit : $E = W_T = W_C + W_p$

A l'énergie cinétique W_C correspond l'opérateur $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$

avec un Laplacien $\Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2 = \partial_r^2 + \frac{2}{r}\partial_r + \frac{1}{r^2}\hat{M}^2$

A l'énergie potentielle W_p correspond $\hat{V} = V(x, y, z) = V(r)$ qui est une fonction numérique de point \Rightarrow appliquer l'opérateur \hat{V} revient à multiplier par cette fonction.

La somme des 2 opérateurs \hat{T} et \hat{V} est l'opérateur Hamiltonien \hat{H} qui permet de calculer l'énergie totale E , associée au mouvement que décrit la fonction d'onde ψ . Il faut, à cette fin, résoudre l'équation de Schrödinger du système :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

4) Les opérateurs d'inversion (opérateurs de parité)

L'opération d'inversion consiste, géométriquement, en une symétrie par rapport à l'origine, soit : $x \mapsto -x$, $y \mapsto -y$, $z \mapsto -z$

\hat{P} étant l'opérateur correspondant, on aura, en coordonnées sphériques :

$$\hat{P}r = r \quad \hat{P}\theta = r - \theta \quad \hat{P}\varphi = r + \varphi \quad \hat{P}\cos\theta = -\cos\theta$$

$$\hat{P}\sin\theta = \sin\theta \quad \hat{P}\sin\varphi = -\sin\varphi \quad \hat{P}\cos\varphi = -\cos\varphi \quad \hat{P}e^{i\alpha\varphi} = (-1)^\alpha e^{i\alpha\varphi}$$

III.4.1.4. Moment linéaire (quantité de mouvement)

$$\vec{P} = m\vec{v}$$

III.4.1.5. Moment cinétique

Le moment cinétique est le moment de \vec{P} par rapport au point O :

$$\vec{M} = \vec{OM} \wedge \vec{P}$$

En coordonnées polaires, les opérateurs utilisés pour calculer la projection du moment cinétique sur un axe Oz et le carré du module du moment cinétique s'écrivent, respectivement

$$\widehat{M}_z = -\hbar i \partial_\varphi \text{ et } \widehat{M}^2 = -\hbar \left(\partial_\theta^2 + \cot \theta \partial_\theta + \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_\varphi^2 \right).$$

On peut vérifier que \widehat{M}_z et \widehat{M}^2 commutent. Comme l'axe Oz a été choisi arbitrairement, et que rien ne le distingue donc des autres à priori, ce qui est vrai pour l'axe Oz l'est aussi pour des axes Ox ou Oy. Ainsi \widehat{M}_z , \widehat{M}_x et \widehat{M}_y commutent avec \widehat{M}^2 . On peut également remarquer que, dans \widehat{M}_z et \widehat{M}^2 , n'intervient pas une variable de position radiale r telle que $f(r)$ ou ∂_r et ce qui est démontré pour \widehat{M}_z et \widehat{M}^2 reste vrai pour \widehat{M}_x et \widehat{M}_y : il suffirait en effet de changer le système de référence des coordonnées pour que les expressions de \widehat{M}_x et \widehat{M}_y deviennent analogues à celles de \widehat{M}_z .

. En conséquence \widehat{M}_x , \widehat{M}_y , \widehat{M}_z et \widehat{M}^2 commutent avec $f(r)$ ou ∂_r .

. En revanche, \widehat{M}_x , \widehat{M}_y et \widehat{M}_z ne sont pas commutables entre eux et l'on peut calculer :

$$\widehat{M}_x \widehat{M}_y - \widehat{M}_y \widehat{M}_x = \hbar i \widehat{M}_z$$

$$\widehat{M}_y \widehat{M}_z - \widehat{M}_z \widehat{M}_y = \hbar i \widehat{M}_x$$

$$\widehat{M}_z \widehat{M}_x - \widehat{M}_x \widehat{M}_z = \hbar i \widehat{M}_y$$

III.4.1.6. Énergie

L'hamiltonien \widehat{H} , appliqué à la fonction d'onde ψ qui décrit le mouvement, permet de calculer l'énergie totale E qui lui est associée, à travers l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\widehat{H}\psi}{\psi} = E$$

L'équation de Schrödinger est linéaire, c'est-à-dire que, $\forall \lambda \in \mathbb{C}$, si ψ est une fonction propre de \widehat{H} associée à la valeur propre \widehat{H} , $\lambda\psi$ est également fonction propre de \widehat{H} et associée à la même valeur propre.

De surcroît, à partir d'une solution ψ non normée, on peut toujours tirer une solution normée

ψ' telle que : $\psi' = \frac{\psi}{\sqrt{(\psi, \psi)}}$, ψ' étant définie à un facteur arbitraire près de la forme $e^{i\alpha}$ c'est-à-dire de module 1.

III.4.1.7. Opérateurs d'inversion (ou de parité)

L'opération d'inversion consiste en une symétrie par rapport à l'origine. Cet opérateur, aussi nommé opérateur de parité, est désigné par \hat{P} .

Si ψ est une fonction propre de \hat{P} associée à la valeur propre k , $k \in \mathfrak{R}$, $\hat{P}\psi = k\psi$ implique que $\hat{P}^2\psi = k^2\psi$, puisque \hat{P}^2 se confond avec l'identité. Donc $k^2 = 1$ et $k = \pm 1$.

Par conséquent, les deux seules valeurs propres de \hat{P} sont $+1$ et -1 . Les fonctions propres associées la valeur propre $+1$ ne changent pas si l'on applique \hat{P} , c'est-à-dire si l'on change

le signe des coordonnées : ce sont des fonctions paires f_p , comme par exemple : $x^2, xy, r, \sin \theta, \exp(i\alpha)$ avec α pair. Les fonctions associées à la valeur propre -1 sont des fonctions impaires f_i : elles changent de signe lorsqu'on change le signe des coordonnées. Par exemple : $x, y, z, xyz, rx, \cos \theta, \sin \varphi, \cos \varphi, \exp(i\alpha)$ avec α impair.

Il est dès lors facile de comprendre quelques règles :

- pour le produit de deux fonctions : $f_p \cdot f_p = f_p$; $f_i \cdot f_i = f_p$; $f_p \cdot f_i = f_i$.

- pour la dérivation, \hat{P} change le signe des accroissements de x , de y ou de z alors qu'il change ou ne change pas le signe de la fonction, selon qu'elle est impaire ou paire.

Ainsi : $\partial_x f_i, \partial_y f_i, \partial_z f_i = f_p$ et $\partial_x f_p, \partial_y f_p, \partial_z f_p = f_i$. On raisonnerait de la même façon si l'on dérivait par rapport à des variables paires : par exemple, $\partial_r f_p = f_p$ ou $\partial_r f_i = f_i$. Et l'on constate donc que la dérivation d'une fonction par rapport à une variable paire n'en modifie pas la parité, alors qu'on aboutit au résultat inverse si l'on dérive par rapport à une variable impaire.

- pour les fonctions de fonctions, toute fonction d'une variable paire est une fonction paire et, par exemple, toute fonction uniforme de $\sin \theta$ est paire.

- en revanche, toute fonction paire d'une variable impaire est paire, alors qu'une fonction impaire d'une variable impaire est impaire et, par exemple : $F(\cos^2 \theta) = F_p$, alors que $F(\cos^3 \theta) = F_i$.

III.4.1.8. Opérateurs de glissement (ou opérateurs de recouvrement, shift operators)

On définit les opérateurs de glissement \hat{N}_z^+ et \hat{N}_z^- comme suit : si \hat{N}_z est un opérateur de moment cinétique – c'est par exemple le cas de \hat{N}_z – on a $\hat{N}_z = n\hbar\psi$ et l'on va écrire, d'une part : $\hat{N}_z \hat{N}_z^+ \psi = (n+1)\hbar \hat{N}_z^+ \psi$, et d'autre part : $\hat{N}_z \hat{N}_z^- \psi = (n-1)\hbar \hat{N}_z^- \psi$.

EXERCICES DU TROISIEME CHAPITRE

Exercice 1 (Notion de Dirac)

Montrer que si ψ_n et ψ_m sont fonctions propres de l'opérateur \hat{P} avec des valeurs propres :

$$E_n \neq E_m, \text{ il est possible d'écrire : } \langle \psi_n | \hat{P} | \psi_m \rangle = 0$$

Cette expression est écrite en notation de Dirac (notation bra-ket) faire le problème en notation de Dirac et en notation utilisant le formalisme standard d'intégrales.

Exercices 2 (Commutation d'opérateurs)

Les opérateurs \hat{A} et \hat{B} commutent-ils si $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ et $\hat{B} = x$?

Exercices 3

Dans un cas où il n'y a pas de dégénérescence, prouvez que si deux opérateurs commutent un ensemble de fonctions peut être obtenu, dont les fonctions sont simultanément fonctions propres des deux opérateurs.

Exercices 4

Quelle est la valeur propre de l'opérateur $\frac{d}{dx}$ correspondant à sa fonction propre e^{2x} ?

Exercices 5

A) Quelles sont les fonctions propres de l'opérateur moment cinétique : $P_x = \left(\frac{h}{2\pi i} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$?

B) Quelles sont les valeurs propres de cet opérateur ?

C) Pour x variant de moins l'infini à plus l'infini, quelle contrainte doit-on imposer pour qu'une fonction propre soit une quantité purement imaginaire ?

CHAPITRE IV

LES POSTULATS DE LA MECANIQUE QUANTIQUE

Introduction

Les théories se construisent à partir de postulats, et c'est l'expérience qui juge de la validité de ces postulats et donc de la théorie entière. La validité de la mécanique quantique a été largement confirmée par l'expérience. et pour résoudre un problème en mécanique quantique on doit définir :

- Comment décrire à un instant donné un système physique ?
- Comment prévoir les résultats de mesure d'une grandeur physique ?
- Comment prévoir l'évolution d'un système à partir de son état à t_0 donné ?

IV.1. Postulats de la mécanique quantique

IV.1.1. Vecteur d'état

Le vecteur d'état $|\psi\rangle$ appartenant à l'espace de Hilbert E définit l'état du système quantique à l'instant t . Ce vecteur d'état vérifie la propriété $\langle\psi|\psi\rangle = 1$.

IV.1.2. Opérateur représentant une grandeur physique

A une grandeur physique mesurable est associée une observable A . Cet opérateur est linéaire et hermétique.

Remarque

Contrairement à la mécanique classique, la mécanique quantique décrit de façon fondamentalement différente l'état d'un système et les grandeurs associées. Un état est représenté par un ket et la grandeur par un opérateur.

IV.1.3. Mesure d'une grandeur physique

La mesure d'une grandeur physique \mathcal{A} ne peut donner comme résultat qu'une des valeurs propres de l'observable A correspondante.

Remarque

- Une mesure de A donne toujours des valeurs réelles puisque A est hermétique.
- Si le spectre de A est discret, les résultats de mesure sont quantifiés.

- A étant une observable, les états propres de A vérifient les relations de fermeture et d'orthonormalisation :

$$A|u_n^\alpha\rangle = a_n|u_n^\alpha\rangle$$

$$\sum_n \sum_\alpha |u_n^\alpha\rangle\langle u_n^\alpha|$$

$$\langle u_n^\alpha | u_{n'}^{\alpha'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\alpha\alpha'}$$

Principe de décomposition spectrale

Considérons un système physique décrit à l'instant t par le ket $|\psi\rangle$ tel que $\langle\psi|\psi\rangle = 1$. On veut prédire le résultat de mesure de la grandeur \mathcal{A} dans cet état. On distingue deux cas :

- **Les valeurs propres a_n sont non dégénérées**

$|\psi\rangle$ se décompose sur les kets propres $|u_n\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle$$

La probabilité de trouver a_n est

$$P(a_n) = |\langle u_n | \psi \rangle|^2 = c_n^2$$

1^{er} Postulat : lorsqu'on mesure la grandeur physique \mathcal{A} sur un système physique dans l'état $|\psi\rangle$ normé, la probabilité $P(a_n)$ d'obtenir comme résultat la valeur propre non dégénérée a_n

de l'observable A correspondante est $P(a_n) = |\langle u_n | \psi \rangle|^2$

où $|u_n\rangle$ est le vecteur propre normé de A associé à la valeur propre a_n .

- **La valeur propre a_n est dégénérée**

- Si a_n est g_n fois dégénérée donnant lieu aux vecteurs propres $|u_n^\alpha\rangle$, $\alpha = 1, \dots, g_n$

On a aussi :

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_n^\alpha |u_n^\alpha\rangle$$

La probabilité $P(a_n)$ de trouver a_n lors d'une mesure de la grandeur physique \mathcal{A} est égale à :

$$P(a_n) = \sum_{\alpha=1}^{g_n} \left| \langle u_n^\alpha | \psi \rangle \right|^2 = \sum_{\alpha=1}^{g_n} |c_n^\alpha|^2$$

2^{ème} Postulat : lorsqu'on mesure la grandeur physique \mathcal{A} sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ donné, la probabilité $P(a_n)$ d'obtenir comme résultat la valeur propre a_n de l'observable A

correspondante vaut : $P(a_n) = \sum_{\alpha=1}^{g_n} \left| \langle u_n^\alpha | \psi \rangle \right|^2$

où g_n est le degré de dégénérescence de a_n et $\{u_n^\alpha\}$ un système orthonormé de vecteurs formant une base dans (E_n) .

Ce résultat est indépendant du choix de la base dans (E_n) .

Soit : $P_n = \sum_{\alpha=1}^{g_n} |u_n^\alpha\rangle\langle u_n^\alpha|$ avec $\sum_n P_n = 1$, on a

$$P_n |\psi\rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} |u_n^\alpha\rangle\langle u_n^\alpha | \psi \rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_n^\alpha |u_n^\alpha\rangle = |\psi_n\rangle$$

$|\psi_n\rangle$ est la projection de $|\psi\rangle$ sur le sous espace (E_n) .

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} |c_n^\alpha|^2 = P(a_n)$$

Donc la probabilité $P(a_n)$ de trouver a_n pour la mesure de A est le carré de la norme de $|\psi_n\rangle = P_n |\psi\rangle$. Un changement de base dans (E_n) n'a aucun effet sur $P(a_n)$.

Par ailleurs,

$$P(a_n) = \langle \psi_n | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | P_n + P_n | \psi_n \rangle \stackrel{P_n^\dagger = P_n}{=} \left\langle \psi_n | P_n^2 | \psi_n \right\rangle \stackrel{P_n^2 = P_n}{=} \langle \psi_n | P_n | \psi_n \rangle$$

En utilisant la similitude entre la base continue et la base discrète, on peut généraliser les résultats à une base continue.

3^{ème} Postulat : lorsqu'on mesure la grandeur physique \mathcal{A} sur un système dans l'état $|\psi\rangle$ normé, la probabilité $dP(\alpha)$ d'obtenir un résultat compris entre α et $\alpha + d\alpha$ vaut

$$dP(\alpha) = |\langle v_\alpha | \psi \rangle|^2$$

où $|v_\alpha\rangle$ est le vecteur propre correspondant à la valeur propre α de \mathcal{A} associée à A.

Remarques

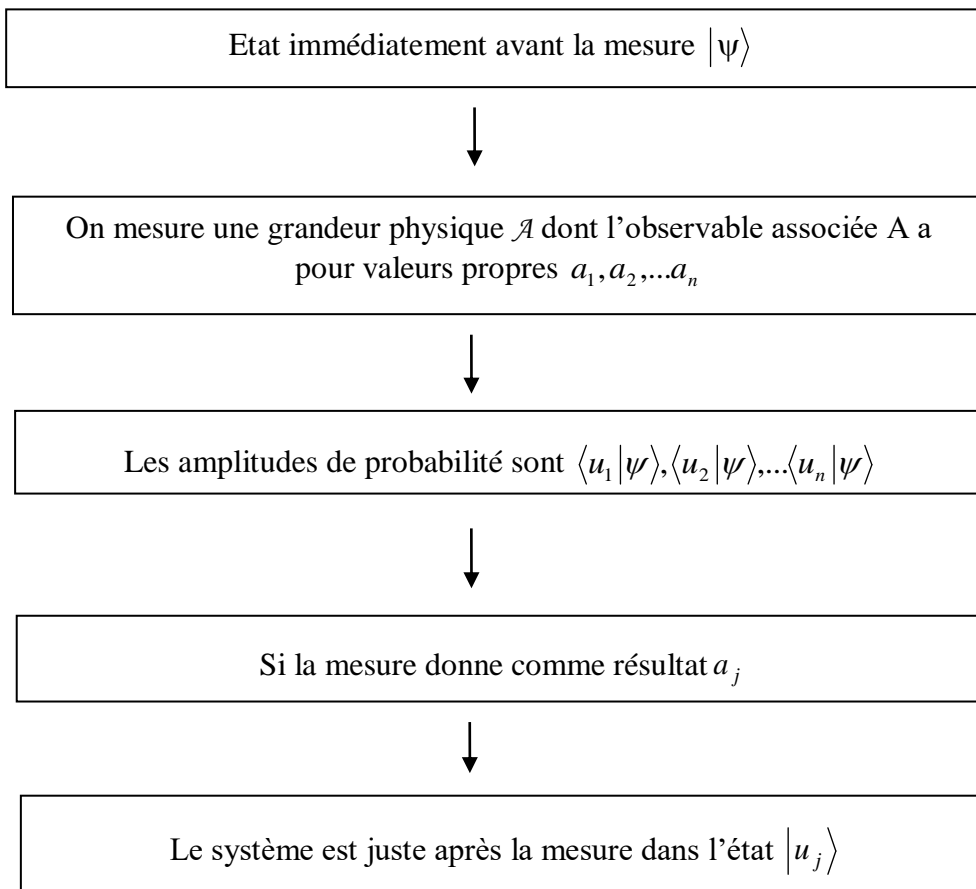
- Il est nécessaire que l'opérateur A associé à la grandeur physique \mathcal{A} soit une observable pour pouvoir décomposer tout état sur le système des vecteurs propres de A.
- Soient $|\psi\rangle$ et $|\psi'\rangle$ deux états tel que $|\psi'\rangle = e^{j\theta}|\psi\rangle$, où θ est un réel. Si $|\psi\rangle$ est normé, $|\psi'\rangle$ l'est aussi.

$$\left| \langle u_n^\alpha | \psi' \rangle \right|^2 = \left| e^{j\theta} \langle u_n^\alpha | \psi \rangle \right|^2 = \left| \langle u_n^\alpha | \psi \rangle \right|^2$$

Donc deux vecteurs d'état proportionnel représentent le même état physique.

IV.1.4. Etat après la mesure

Si le résultat de la mesure de \mathcal{A} donne une valeur a_j non dégénérée, l'état du système est décrit par le vecteur propre $|u_j\rangle$ correspondant à la valeur propre a_j .



Si on effectue une deuxième mesure de \mathcal{A} après la première, on trouvera à coup sûr le même résultat a_j .

Si le résultat de la mesure est la valeur a_i dégénérée, la modification du vecteur d'état lors de la mesure est selon le digramme suivant :

Avant la mesure le système est dans l'état

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^{g_i} c_i^\alpha |u_i^\alpha\rangle$$



Si la mesure donne comme résultat a_i



Le système est juste après la mesure dans l'état correspondant à la projection normée de $|\psi\rangle$ sur le sous-espace propre associé à a_i .

$$\frac{\sum_{\alpha=1}^{g_i} c_i^\alpha |u_i^\alpha\rangle}{\sqrt{\sum_{\alpha=1}^{g_i} |c_i^\alpha|^2}} = \frac{|\psi_i\rangle}{\sqrt{\langle\psi_i|\psi_i\rangle}} = \frac{P_i|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_i|\psi\rangle}}$$

4^{ème} Postulat : si la mesure de la grandeur physique \mathcal{A} sur le système dans l'état $|\psi\rangle$ donne le résultat a_n , l'état du système immédiatement après la mesure est la projection normée

$\frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}}$ de $|\psi\rangle$ sur le sous espace propre associé à a_n .

IV.1.5. Evolution des systèmes dans le temps

L'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi\rangle$ d'un système physique est déterminée par l'équation de Schrödinger

$$j\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$

H est l'observable associée à l'énergie totale du système. H est l'opérateur hamiltonien que l'on obtient à partir de la fonction de Hamilton classique

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}, t)$$

$V(\vec{r}, t)$ est l'opérateur associé à l'énergie potentielle qui peut se calculer à partir des forces agissantes sur le système physique étudié.

IV.1.6. Principe de correspondance et justification

Ce principe indique comment on associe à une grandeur physique \mathcal{A} une observable A .

IV.1.6.1. Principe

A la position $\vec{r}(x, y, z)$ d'une particule on associe l'observable $\vec{R}(X, Y, Z)$

$$x \leftrightarrow X$$

$$y \leftrightarrow Y$$

$$z \leftrightarrow Z$$

$$X |x_o\rangle = x_o |x_o\rangle$$

X possède un spectre continu ($x_o \in]-\infty, +\infty[$). Ceci est cohérent avec l'expérience qui montre que toutes les valeurs sont possibles pour la position de la particule.

- A l'impulsion $\vec{p}(x, y, z)$ d'une particule on associe l'observable $\vec{P}(P_x, P_y, P_z)$.

$$p_x \leftrightarrow P_x = -j\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$p_y \leftrightarrow P_y = -j\hbar \frac{\partial}{\partial y}$$

$$p_z \leftrightarrow P_z = -j\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

p_x possède aussi un spectre continu : $p_x |p_o\rangle = p_o |p_o\rangle$.

Les composantes de \vec{R} et \vec{P} vérifient les relations de commutation :

$$[R_i, R_j] = [P_i, P_j] = 0 \text{ avec } i, j = x, y, z$$

$$[R_i, P_j] = j\hbar\delta_{ij}$$

Principe

A toute grandeur physique $\mathcal{A} = f(\vec{r}, \vec{p})$ on associe l'observable $A = f(\vec{R}, \vec{P})$.

Toutefois cette procédure pose parfois des problèmes. Par exemple, supposons que dans $\vec{A}(\vec{r}, \vec{p})$ apparaisse un terme en $\vec{r} \cdot \vec{p}$, l'observable $\vec{A}(\vec{R}, \vec{P})$ fait apparaître le produit $\vec{R} \cdot \vec{P}$ qui n'est pas hermétique. On remédie à cette difficulté par une règle de symétrisation qui associe

au produit $\vec{r} \cdot \vec{p}$ l'opérateur $\frac{\vec{R} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{R}}{2}$

$$\vec{r} \cdot \vec{p} = \frac{\vec{r} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{r}}{2} \rightarrow \frac{\vec{R} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{R}}{2}$$

IV.2. Conséquence physique des postulats

Les postulats ci-dessus permettent-ils de répondre aux questions posées par les résultats d'expériences ?

IV.2.1. Quantification de certaines grandeurs physiques

Le spectre d'un opérateur hermétique peut être discret. Cela explique qu'une grandeur peut être quantifiée. Si le spectre d'un opérateur A (valeurs propres) est discret, on a une quantification.

IV.2.2. Valeur moyenne d'une grandeur physique

Soit un système physique dans l'état $|\psi\rangle$, on veut mesurer une grandeur physique \mathcal{A} à laquelle est associée l'observable A.

Il existe des états où l'on est sûr du résultat obtenu lors d'une mesure de \mathcal{A} . Ce sont les états représentés par les fonctions propres de l'observable A. Par contre, si le système est dans un état quelconque

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$$

Le résultat de mesure s'exprimera comme une superposition linéaire des fonctions propres de A et on ne peut pas connaître avec certitude les résultats de mesure. On ne peut que faire des prévisions statistiques.

$$P(a_i) = |\langle u_i | \psi \rangle|^2 = |c_i|^2$$

Mesurons \mathcal{A} sur un grand nombre de systèmes physiques identiques tous dans l'état $|\psi\rangle$. Soit N le nombre de mesures et supposons que le spectre de A est discret. Sur N mesures on obtient :

Résultat	Nombre d'apparition	Probabilité de mesure
a_1	n_1	$ \langle u_1 \psi \rangle ^2$
a_2	n_2	$ \langle u_2 \psi \rangle ^2$
.	.	.
.	.	.
a_n	n_n	$ \langle u_n \psi \rangle ^2$

La valeur moyenne de A dans l'état $|\psi\rangle$ est

$$\langle A \rangle_\psi = \frac{n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots + n_n a_n}{N}$$

$\frac{n_n}{N} = P(a_n)$ est la probabilité de trouver comme mesure a_n . Elle est donnée par $|\langle u_n | \psi \rangle|^2$.

Donc

$$\langle A \rangle_\psi = \sum_n a_n P(a_n) = \sum_n a_n |\langle u_n | \psi \rangle|^2 = \sum_n \langle \psi | u_n \rangle a_n \langle u_n | \psi \rangle$$

Comme $A|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle$, on a

$$\langle A \rangle_{\Psi} = \sum_n \langle \Psi | A | u_n \rangle \langle u_n | \Psi \rangle = \langle \Psi | A \left(\sum_n | u_n \rangle \langle u_n | \right) | \Psi \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle$$

Donc si $|\Psi\rangle$ est normé alors on a

$$\langle A \rangle_{\Psi} = \langle \Psi | A | \Psi \rangle$$

IV.3. Généralisation de l'équation de Schrödinger

La connaissance des propriétés électroniques d'un système nécessite la détermination de son énergie interne. Pour cela, il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps pour le système de N noyaux α et n électrons i.

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

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

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{m_e} \cdot \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{kl}} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}$$

$$T_i = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{m_e} \cdot \nabla_k^2 : \text{opérateur cinétique des électrons}$$

$$V_{\alpha i} = \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} : \text{opérateur d attraction des électrons par les noyaux}$$

$$V_{ij} = \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{kl}} : \text{opérateur de répulsion entre les électrons}$$

$$T_{\alpha} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{R_A}^2 : \text{opérateur cinétique des noyaux}$$

$$V_{\alpha\beta} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} : \text{opérateur de répulsion entre les noyaux}$$

La description de systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations.

Comme première approximation adoptée pour résoudre cette équation de Schrödinger est celle de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique). Comme les noyaux sont bien plus lourds que les électrons, leur mouvement est beaucoup plus lent ; on peut donc séparer dans l'expression de la fonction d'onde les contributions électroniques et nucléaires. Le mouvement des noyaux est traité classiquement et celui des électrons de façon quantique.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux :

$$E_{tot} = E_{noyau} + E_{elect}$$

Il faut résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien électronique total :

$$\left\{ \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i,\alpha} V_{\alpha i} + \sum_{i,j} V_{ij} \right\} |\Psi_e\rangle = |E_e\rangle |\Psi_e\rangle$$

La principale difficulté pour résoudre cette équation est liée au terme bi-électronique V_{ij} (interaction électron-électron), l'équation de Schrödinger n'a pas de solution exacte si $n \geq 2$ électrons. Pour de tels systèmes, il est nécessaire de faire appel à des méthodes approchées si l'on souhaite accéder à une solution réaliste de H . L'application d'une méthode variationnelle où la fonction d'onde d'essai est un produit de fonctions monoélectroniques (méthode de Hartree) permet de transformer $E_{tot} = E_{noyau} + E_{elect}$ en n équations monoélectroniques.

Chaque état (E_i, φ_i) de l'électron i est obtenu à partir d'équations de type :

$$(T_i + V(\varphi_i, \varphi_{i \neq j})) \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r)$$

Où V est l'énergie potentielle de l'électron i dans le solide. Ce terme contient les interactions électron-électron sous la forme de l'énergie potentielle de chaque électron i soumis au potentiel moyen des autres électrons (potentiel de Hartree). Dans la méthode Hartree-Fock, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode tient compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. Les méthodes avec interaction de configuration sont alors apparues, mais toutes ces méthodes dérivées de Hartree-Fock ne tiennent compte que d'une partie de l'énergie de corrélation et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en

temps de calculs. Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, la méthode utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional theory) s'avère bien plus adaptée.

IV.4. Approximations basées sur la fonction d'onde

IV.4.1. Méthodes de Hartree

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, l'hamiltonien se réécrit comme une somme de termes monoélectroniques. L'approche développée par Hartree consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif $V_{Hartree}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par

$$V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_{j(r')} \psi_j^*(r) \frac{1}{|r'-r|}$$

et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde monoélectroniques.

$$\psi(r) = \prod_{i=1}^{N_{el}} \psi_i(r)$$

Chaque fonction d'onde monoélectronique est alors solution de

$$H_{eff} \psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (*)$$

Le potentiel de Hartree dépendant de l'orbitale i , la résolution de l'équation (*) doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction. Elle souffre cependant de différents problèmes : l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

IV.4.2. L'approche de Hartree-Fock

Dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930, on ne fait aucune approximation sur l'hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli

$$\Psi_{el}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix}$$

La fonction d'onde étant normalisée, on peut montrer que l'énergie s'écrit

$$E_{HF}(\mathbf{r}) = \langle \Psi_{el}(\{\mathbf{r}\}) | H | \Psi_{el}(\{\mathbf{r}\}) \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij})$$

$$\text{Avec } \begin{cases} H_i = \int d\mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r})^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{el-nu}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) \\ J_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \\ K_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{cases}$$

Le terme J_{ij} est l'intégrale de Coulomb, déjà présent dans l'approche de Hartree, tandis que K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock, qui découle de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Pour déterminer les fonctions $\psi_i(\mathbf{r})$, on utilise le principe de minimisation de Rayleigh- Ritz pour l'énergie $E_{HF}(\mathbf{r})$, avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde.

$$\delta \left(E_{HF}(\mathbf{r}) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{i,j}) \right) = 0$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de

Lagrange $\lambda_{i,j}$, ce qui conduit aux équations mono-électroniques de Fock :

$$[T_{el} + V_{el-nu} + V_{Hartree} + V_{Fock}(\{\Psi(\mathbf{r})\})] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$\text{Avec } \left\{ \begin{array}{l} V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \\ V_{Fock} = \left[\sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \right] \frac{\psi_j(r)}{\psi_i(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{array} \right.$$

où l'on identifie le paramètre de Lagrange ε_i à une énergie à un électron. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (via le terme de Hartree et le terme non local de Fock).

IV.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes ab initio est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. La densité électronique est le carré de la fonction d'onde, intégrée sur $N - 1$ coordonnées électroniques. Alors que la fonction d'onde d'un système à N électrons dépend des $3N$ coordonnées d'espace mais aussi de N coordonnées de spin, entraînant une dépendance à $4N$ variables, la densité électronique dépend uniquement des 3 coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin.

Ainsi, alors que la complexité de la fonction d'onde augmente avec le nombre de variables, la densité électronique, elle reste indépendante de la taille du système. Le but des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de connecter la densité avec l'énergie.

Les premières bases de la DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn, qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ensuite, Kohn et Sham ont rendu possible les applications de la DFT en chimie quantique. Dans leur formalisme, ils font intervenir une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui modélise le trou d'échange-corrélation, partie critique des calculs de chimie quantique. Dans ce chapitre, nous rappellerons les théorèmes de Hohenberg et Kohn, le principe de la méthode et les différentes approches d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Remarque

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

IV.6. Résolution de l'équation de Schrödinger

L'opérateur d'évolution de l'état $|\psi(t)\rangle$ d'un système physique tel que $|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$ vérifie l'équation de Schrödinger

$$j\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle = H(t)U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$$

$$j\hbar \frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = H(t)U(t, t_0)$$

avec $U(t, t_0) = I$

- La solution de cette équation en tenant compte de la condition initiale est

$$U(t, t_0) = I - \frac{j}{\hbar} \int_{t_0}^t H(\tau)U(\tau, t_0)d\tau$$

- Pour un système conservatif, H est indépendant du temps, on a :

$$\frac{dU(t, t_0)}{U(t, t_0)} = \frac{1}{j\hbar} H dt$$

$$U(t, t_0) = e^{\frac{-j}{\hbar} H(t-t_0)}$$

Connaissant l'opérateur d'évolution pour un système conservatif, il est possible maintenant de déterminer l'évolution d'un état quelconque $|\psi(t)\rangle$ du système. Pour cela, considérons l'équation aux valeurs propres de l'observable H :

$$H|n, \lambda\rangle = E|n, \lambda\rangle$$

où λ regroupe l'ensemble des indices autres que n , nécessaires pour spécifier l'état. λ est en général une suite de valeurs propres d'opérateurs qui forment un ECOOC avec H .

$|\psi(t)\rangle$ se développe sur la base $|n, \lambda\rangle$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,\lambda} C_{n,\lambda}(t) |n,\lambda\rangle$$

De même,

$$|\psi(t_o)\rangle = \sum_{n,\lambda} C_{n,\lambda}(t_o) |n,\lambda\rangle$$

En prenant $t_o = 0$ comme origine du temps,

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{n,\lambda} C_{n,\lambda}(0) |n,\lambda\rangle$$

Or

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= u(t,0) |\psi(0)\rangle \\ &= u(t,0) \sum_{n,\lambda} C_{n,\lambda}(0) |n,\lambda\rangle \\ &= \sum_{n,\lambda} C_{n,\lambda}(0) u(t,0) |n,\lambda\rangle \end{aligned}$$

$$= \sum_{n,\lambda} C_{n,\lambda}(0) e^{\left(\frac{-jEt}{\hbar}\right)} |n,\lambda\rangle$$

$$= \sum_{n,\lambda} C_{n,\lambda}(0) e^{\left(\frac{-jEnt}{\hbar}\right)} |n,\lambda\rangle$$

Donc :

$$C_{n,\lambda}(t) = C_{n,\lambda}(0) e^{\left(\frac{-jEnt}{\hbar}\right)}$$

Donc connaissant $|\psi(0)\rangle$, c'est-à-dire les $C_{n,\lambda}(t_o)$, on connaît $|\psi(t)\rangle$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,\lambda} C_{n,\lambda}(0) e^{\left(\frac{-jEnt}{\hbar}\right)} |n,\lambda\rangle$$

IV.6.1. Etats stationnaires

Un cas particulier important est celui où l'état initial $|\psi(0)\rangle$ est un état propre de H .

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{n,\lambda} C_{n,\lambda}(0) |n,\lambda\rangle = |n',\lambda'\rangle$$

Donc

$$C_{n,\lambda}(0) = \delta_{nn'} \delta_{\lambda\lambda'}$$

Dans ce cas,

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_{n,\lambda} C_{n,\lambda}(0) e^{\left(-\frac{jEnt}{\hbar}\right)} |n,\lambda\rangle \\ &= \sum_{n,\lambda} \delta_{nn'} \delta_{\lambda\lambda'} e^{-\frac{jEnt}{\hbar}} |n,\lambda\rangle \\ &= e^{-\frac{jEn't}{\hbar}} |n',\lambda'\rangle \end{aligned}$$

$|\psi(t)\rangle$ et $|\psi(0)\rangle$ sont physiquement indiscernables. Donc toutes les propriétés physiques à un système qui se trouve dans un état propre de H ne varient pas au cours du temps.

Les états propres de H sont appelés pour cette raison états stationnaires. Ils constituent les seuls états stationnaires pour le système.

IV.6.2. Constante du mouvement

Une constante du mouvement est une grandeur dont la valeur moyenne reste constante dans le temps quel que soit l'état dans lequel se trouve le système. Autrement dit

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0$$

or

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{j\hbar} \langle [A, H] \rangle + \left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle$$

Dire que A est une constante du mouvement est équivalent à dire que $\frac{dA}{dt} = 0$ et que $[A, H] = 0$.

Cas particulier : pour un système conservatif, H est une constante du mouvement.
Si A et H commutent, on peut trouver une base propre commune

$$H|n, a, \lambda\rangle = E_n|n, a, \lambda\rangle$$

$$A|n, a, \lambda\rangle = a|n, a, \lambda\rangle$$

λ désigne les valeurs propres des observables qui forment avec H et A .

Les états $|n, a, \lambda\rangle$ étant stationnaires demeurent toujours états propres de H et A à tout instant.

Les valeurs propres de A sont appelées pour cette raison bons nombres quantiques et peuvent servir à indexer les différentes valeurs de l'énergie.

Remarque

- En mécanique classique $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ se conserve si $\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{0}$.

\vec{L} est une constante du mouvement. On a la même condition en mécanique quantique. Mais comme les opérateurs ne commutent pas on a alors une condition supplémentaire.

- Soit $|\psi(t)\rangle$ un état quelconque. La probabilité de trouver la valeur a_o lors d'une mesure de A , constante du mouvement, ne dépend pas du temps.

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{n,a,\lambda} C_{n,a,\lambda}(0)|n, a, \lambda\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,a,\lambda} C_{n,a,\lambda}(t)|n, a, \lambda\rangle$$

Avec

$$C_{n,a,\lambda}(t) = C_{n,a,\lambda}(0)e^{\frac{-jE_n t}{\hbar}}$$

$$P(a = a_o, t_o) = \sum_{n,a,\lambda} |C_{n,a,\lambda}(0)|^2$$

$$= P(a = a_o, t)$$

EXERCICES DU CHAPITRE IV

EQUATION DE SHRÖDINGER

Exercice 1

Répondre par vrai ou faux tout en justifiant

- 1- L'équation de Schrödinger est une équation différence non relativiste.
- 2- La connaissance de la fonction d'onde à l'instant initial ne suffit pas pour déterminer l'évolution de la fonction d'onde à un instant t donnée.
- 3- L'équation de Schrödinger est linéaire et inhomogène par rapport à la fonction d'onde.
- 4- La fonction d'onde associée à une particule est constante dans un état stationnaire.
- 5- L'amplitude complexe d'une fonction d'onde stationnaire satisfait à l'équation de Schrödinger dépendante du temps.
- 6- La probabilité de trouver une particule se trouvant dans un état stationnaire décroît exponentiellement avec le temps.

Exercice 2

Choisir la bonne réponse

- 1- L'équation de Schrödinger admet un principe de superposition parce qu'elle est une équation :
 - a- du premier ordre par rapport au temps
 - b- homogène par rapport à la fonction d'onde
 - c- linéaire par rapport à la fonction d'onde
- 2- les conditions aux limites imposées à toute fonction d'onde ψ impliquent que :
 - a- ψ est continue
 - b- ψ et sa dérivée première sont discontinues
 - c- ψ et ses dérivées sont continues.

Exercice 3

La fonction d'onde décrivant l'évolution d'un système permet de calculer la probabilité de trouver le système en un point r de l'espace. Cette fonction permet aussi de calculer les valeurs moyennes des grandeurs caractérisant le système telles qu'énergie, impulsion,... etc, le problème est alors de savoir comment trouver une telle fonction d'onde. De toute évidence, l'onde plane de De Broglie ne saurait être utilisée puisqu'elle présente un caractère d'uniformité temporelle et spatiale incompatible avec la localisation de la particule dans l'espace. Le mérite revient alors au physicien autrichien Erwin Schrödinger (1887-1967) qui postula en 1926, l'équation fondamentale de la mécanique quantique décrivant l'évolution de toute fonction d'onde. Cette équation qui porte son nom ne peut pas être démontrée par voie logique (du fait même qu'elle découle d'un postulat). Sa validité est confirmée par les conséquences physiques importantes qu'on en tire. Néanmoins, par une voie purement inductive, on arrive à retrouver l'équation de Schrödinger. Dans cet exercice, on se propose de retrouver cette équation à partir de la relation de De Broglie.

On considère un problème à une dimension. Soit q la coordonnée généralisée, $q = x, y$ ou z . Soit par ailleurs une onde électromagnétique $\psi(q, t)$ en propagation dans le vide. Elle satisfait à l'équation différentielle générale :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (1)$$

L'équation de Schrödinger étant vérifiée pour tout état quantique, on considère le cas particulier d'un état stationnaire pour lequel la fonction d'onde solution de l'équation de propagation (1) est de la forme :

$$\psi(q, t) = \phi(q) \times e^{i\omega t} \quad (2)$$

Telle que choisie, la fonction d'onde stationnaire $\psi(q, t)$ oscille au cours du temps avec la pulsation ω , son amplitude variant avec la coordonnée généralisée q .

1- Exprimer l'équation différentielle de propagation en fonction de la longueur d'onde et la fréquence avec laquelle oscille au court du temps l'onde électromagnétique $\psi(q, t)$.

2- En utilisant la relation de De Broglie, montrer que :

$$\frac{\partial^2 \psi(q)}{\partial q^2} = -4\pi^2 \frac{p^2}{h^2} \phi(q)$$

3- Exprimer l'énergie totale E d'un système conservatif soumis au potentiel $V(q)$.

- 4- Retrouver alors l'équation de Schrödinger des états stationnaires à une dimension.
- 5- Généraliser le résultat précédent à trois dimensions.

Exercice 4

Un cas particulier très simple d'oscillateur harmonique quantique est le modèle de la molécule de chlorure d'hydrogène assimilée à un dipôle oscillant. En effet, le chlore étant plus électronégatif que l'hydrogène, le doublet électronique ne se situe pas à équidistance des centres d'inertie des atomes H et Cl . L'énergie potentielle du dipôle ainsi constituée est de la

$$\text{forme : } U(x) = \frac{1}{2}k(x-a)^2$$

Par ailleurs, la fonction d'onde $\phi_0(x)$ de l'état fondamental et celle $\phi_1(x)$ du premier état existé sont données par les expressions :

$$\phi_0(x) = A_0 e^{-\alpha^2(x-a)^2/2} \qquad \phi_1(x) = A_1 (x-a)^2 e^{-\beta^2(x-a)^2/2}$$

Dans ces expressions, A_0 et A_1 sont des constantes de normalisation et α et β des constantes strictement positives.

- 1- Ecrire l'équation de Schrödinger des états stationnaires de vibration de la molécule de chlorure d'hydrogène.
- 2- Montrer que $\alpha = \beta$.
- 3- Déterminer les expressions des énergies E_0 et E_1 respectives de l'état fondamental et du premier état excité de la molécule HCl .
- 4- Quelles sont les valeurs des constantes A_0 et A_1 ? En déduire les expressions des fonctions d'onde normées de l'état fondamental et du premier état excité.

Données :

Pour la famille d'intégrales du type $I_p = \int_0^\infty x^p e^{-\rho x^2} dx$ (avec ρ une constante strictement positive), la relation de récurrence s'écrit :

$$I_p = \frac{p-1}{2\rho} I_{p-2}$$

$$\text{avec: } I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\rho}} \quad \text{et} \quad I_1 = \frac{1}{2\rho}$$

Exercice 5

On se propose de déterminer l'expression de l'énergie quantifiée des systèmes hydrogénoïdes. Pour de tels systèmes se trouvant dans un état stationnaire, on considère les fonctions d'onde présentant une symétrie sphérique et ne dépendant que de la variable radiale r . L'équation de Schrödinger décrivant l'évolution de la fonction radiale est du même type que l'équation suivante :

$$\frac{d^2\phi(r)}{dr^2} = \frac{2}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} + \left(\sigma + \frac{2\rho}{r} \right) \phi(r) = 0$$

Opérons les changements suivants $\sigma = \varepsilon^2$ et $2\rho = \delta$ alors l'équation se met alors sous la forme :

$$\frac{d^2\phi(r)}{dr^2} = \frac{2}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} + \left(\frac{\delta}{r} + \varepsilon^2 \right) \phi(r) = 0 \quad (1)$$

Dans cette équation, la fonction d'onde varie avec r selon l'expression :

$$\phi(r) = \frac{x(r)}{r} e^{-\varepsilon r} \quad (2)$$

La fonction $x(r)$ dans l'équation (2) est écrite sous la forme d'une série entière :

$$x(r) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k \quad (3)$$

Où ν est un nombre entier positif à déterminer

1- En utilisant l'équation (1), établir l'équation différentielle satisfaite par la fonction $x(r)$.

2- En mettant à profit l'équation (3) démontrer les relations suivantes :

$$\begin{cases} \nu(\nu-1) = 0 \\ k(k+1)a_{k+1} - 2\varepsilon k a_k + \delta a_k = 0 \end{cases} \quad (4)$$

3- Dédurre des équations (4) les valeurs possibles de ν . Laquelle de ces valeurs doit-on retenir ? Pourquoi ?

4- Exprimer le rapport a_{k+1}/a_k . Quel est le comportement asymptotique de ce rapport à l'infini ?

5- Comparer le comportement du rapport a_{k+1}/a_k à l'infini à celui du développement en série entière de la fonction $e^{2\epsilon r}$. Conclure.

6- En mettant à profit la condition de coupure de la série équation (3), exprimer l'énergie quantifiée des systèmes hydrogénoïdes conformément à la théorie de Bohr.

SOLUTIONS DES EXERCICES DU CHAPITRE I

Exercice 1 : (le photon)

1- faux

L'expérience montre qu'un corps solide chauffé à une certaine température émet un rayonnement électromagnétique continu polychromatique.

2- faux

Aux températures relativement basse, le rayonnement est invisible (domaine infrarouge). Puis, lorsque la température augmente, le rayonnement lumineux devient rouge sombre, puis clair, puis ensuite jaune, blanc aveuglant (correspondant aux rayons ultraviolets). Les couleurs observées correspondent aux différentes longueurs d'onde du spectre électromagnétique. Ainsi, lorsque la température d'un corps solide augmente, son spectre d'émission tend vers la région ultraviolette du domaine des ondes électromagnétiques (domaine des courtes longueurs d'onde ou domaine des grandes fréquences).

3- Vrai

Les courbes en couleurs sont corroborées par les observations expérimentales. La courbe en noire correspond aux prévisions classiques mettant en évidence la notion de « catastrophe ultraviolette » pour les courtes longueurs d'onde.

4- faux

Un corps noir est un objet idéal (donc fictif) qui a la propriété spécifique d'absorber toutes les radiations du spectre visible quelque soit la fréquence des ondes lumineuses (le coefficient d'absorption $a = 1$). Par définition, le coefficient d'absorption a est égal au quotient du flux absorbé par le flux incident. Pour un corps gris $a < 1$. Notons qu'un corps gris n'est pas forcément de couleur grise. C'est tout corps pour lequel $a < 1$.

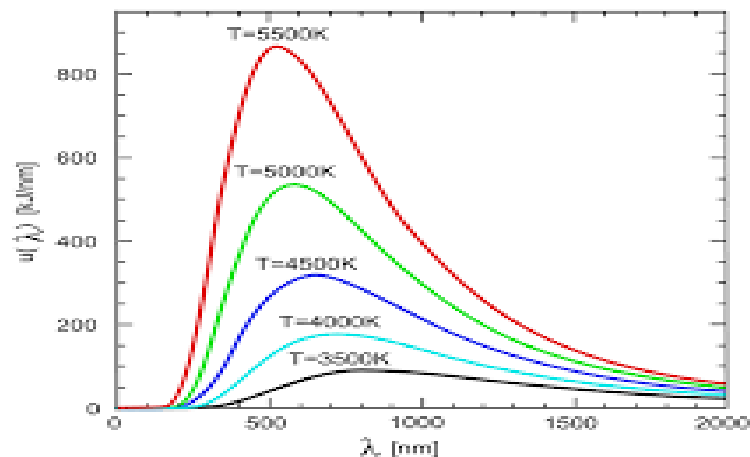
5- Vrai

L'adjectif « noir » traduit seulement le fait que le corps absorbe toutes les radiations du spectre visible de sorte qu'il paraît noir. Pratiquement, on peut réaliser un corps noir en perçant d'un petit trou la paroi d'une enceinte thermostatée (enceinte dont les parois sont portées à une température T fixée). Toute radiation pénétrant dans l'enceinte ne peut en sortir. Le trou se comporte alors comme un corps noir. Notons cependant qu'il sort du trou une quantité insignifiante de rayonnement thermique, insuffisante pour perturber l'équilibre

thermique établi dans l'enceinte (cependant suffisante pour être étudiée expérimentalement). Le velours noir et l'encre noire sont des exemples de corps noirs colorés.

6- Vrai

La figure-1 ci-dessous traduit la variation de la densité d'énergie électromagnétique $\mu(\lambda)$. Lorsque la température est importante, le pic de la courbe se déplace vers les courtes longueurs d'onde. La situation est inversée pour les plus basses températures.



Or, la loi de Wien décrit la relation liant la longueur d'onde λ_{\max} correspondant au pic d'émission lumineuse du corps noir et la température T. Cette loi permet donc de déterminer la température d'un corps assimilé à un corps noir. Lorsque la longueur d'onde λ_{\max} est exprimée en mètres (m) et la température en Kelvin (K), la loi de Wien se met sous la forme

$$\lambda_{\max} \cdot T = \sigma_w \text{ avec } \sigma_w = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \times \text{K la constante de Wien.}$$

7- Vrai

La loi de Rayleigh-Jeans est l'expression classique de la loi de variation de densité spectrale d'énergie électromagnétique $\mu(\omega)$ tendant vers zéro lorsque la fréquence diminue conformément aux observations expérimentales (voir figure 1 ci-dessus : lorsque λ

augmente, ω diminue puisque $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$. La densité d'énergie $\mu(\omega)$ tend donc vers zéro).

EFFET PHOTOELECTRIQUE

Exercices 2

$$E(eV) = \frac{1241}{\lambda(nm)}$$

$$a) E = \frac{1241}{400} = 3,10eV$$

$$b) E = \frac{1241}{700} = 1,77eV$$

Exercice3

1) La radiation qui donne lieu à l'effet photoélectrique est $\lambda_1 = 450nm$ puisque

$$E = \frac{1241}{450} = 2,75eV > 2,14eV$$

$$2) E_c = h\nu - W_0 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0) = hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right) = \frac{1}{2}m_e v^2$$

$$E = E_1 - E_2 = 2,75 - 2,14 = 0,61eV = 0,61 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 0,976 \cdot 10^{-19} J$$

$$E = E_1 - E_2 = \frac{1}{2}m_e v^2$$

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 0,976 \cdot 10^{-19}}{9,1 \cdot 10^{-31}}} = \sqrt{0,214 \cdot 10^{12}} = 0,463 \cdot 10^6 = 4,63 \cdot 10^5 m.s^{-1}$$

Exercice 4

$$1) W_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{0,66 \cdot 10^{-3}} = 30,136 \cdot 10^{-23} J$$

2)

$$a- E_1 = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{0,44 \cdot 10^{-3}} = 45,20 \cdot 10^{-23} J$$

$$E = E_1 - W_0 = (45,20 - 30,13) \cdot 10^{-23} = 15,17 \cdot 10^{-23} J$$

$$\mathbf{b-} \quad v = \sqrt{\frac{2E}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 15,17 \cdot 10^{-23}}{9,1 \cdot 10^{-31}}} = \sqrt{3,33 \cdot 10^8} = 1,82 \cdot 10^4 m \cdot s^{-1}$$

Exercice 5

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

$$E_c = h(\nu - \nu_0) = 6,63 \cdot 10^{-34} (2 \cdot 10^{15} - 10^{15}) = 6,63 \cdot 10^{-19} J$$

ENERGIE DE BOHR POUR UN SYSTEME HYDROGENOÏDE EN (eV)

Exercice 6

1- Significations

Ψ_0 : constante de normalisation;

a_0 : rayon de Bohr

2- Constante de normalisation

Fonction d'onde de l'état fondamental

$$\Psi(r) = \Psi_0 \times e^{-r/a_0} \quad (1)$$

-Condition de normalisation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(r)|^2 d\tau = 1 \quad (2)$$

En portant (1) dans (2) il vient

$$\Psi_0^2 \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2r/a_0} d\tau = 1$$

En coordonnées sphériques, l'élément de volume élémentaire $d^3r = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$
l'expression ci-dessus s'écrit alors

$$\psi_0^2 \times \int_0^{2\pi} d\varphi \times \int_0^\pi \sin \theta d\theta \times \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^2 dr = 1$$

Par intégration de la partie angulaire de cette équation, on obtient

$$4\pi\psi_0^2 \times \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^2 dr = 1 \quad (3)$$

considérons la famille d'intégrales

$$\int_0^\infty x^p e^{-\sigma x} dx = \frac{p!}{\sigma^{p+1}} \quad (4)$$

posons $\sigma = 2/a_0$, $r = x$ et $p = 2$, l'équation (3) donc

$$4\pi\psi_0^2 \times \frac{2!}{(2/a_0)^3} = 1$$

D'ou l'on tire

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \quad (5)$$

3- Expression de la densité de probabilité de présence

La probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume d^3r vaut:

$$dp(r) = |\psi(r)|^2 d^3r$$

C'est-à-dire:

$$dp(r) = |\psi(r)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

En utilisant (1), cette équation devient

$$dp(r, \theta, \varphi) = \pi^{-1} a_0^{-3} e^{-2r/a_0} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

La probabilité de présence de l'équation de l'atome d'hydrogène s'écrit alors

$$dp(r) = \pi^{-1} a_0^{-3} e^{-2r/a_0} r^2 dr \times \int_0^{2\pi} d\varphi \times \int_0^\pi \sin \theta d\theta$$

C'est-à-dire après intégration de la partie angulaire et simplification

$$dp(r) = 4a_0^{-3} e^{-2r/a_0} r^2 dr \quad (6)$$

Par définition, la densité de probabilité de présence $D(r)$ de l'électron à la distance $r + dr$ est donnée par la relation

$$dp(r) = D(r) dr$$

Soit en utilisant (6)

$$D(r) = 4a_0^{-3} e^{-2r/a_0} r^2 \quad (7)$$

4- Expression du rayon le plus probable comparaison

Mathématiquement, la densité de probabilité $D(r)$ est maximale au point $r = r_{\max} = r_p$ si

$$\left. \frac{dD(r)}{dr} \right|_{r=r_p} = 0 \quad (8)$$

Dérivant (7) puis maximisant le résultat obtenu d'après(8), on trouve

$$r_p \left(1 - \frac{r_p}{a_0} \right) e^{-2r_p/a_0} = 0$$

Soit

$$r_p = a_0$$

Comparaison

Le rayon r_p le plus probable de l'orbite électronique à l'état fondamental est égal à a_0 , conformément aux prévisions de Bohr.

5- Coïncidence accidentelle

La coïncidence précédente traduite par l'égalité doit être expliquée, car la mécanique quantique ne saurait cautionner l'idée d'orbites électronique, contrairement à la théorie de Bohr. En effet, l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est caractérisé par l'orbitale 1s à symétrie sphérique (une sorte de sphère centrée sur le noyau). Du point de vue de la théorie de Bohr, l'électron suit une orbite circulaire bien déterminée de rayon égal à a_0 .

Du point de vue de la mécanique quantique, la distribution de probabilité dans l'orbitale 1s est une sorte de "nuage" sphérique dans lequel la densité de probabilité est maximale pour une distance noyau-électron égale à

sans qu'en aucun cas l'on puisse matérialiser par une ligne la trajectoire empruntée par l'électron dans ce nuage. Lorsque l'on passe à la sous-couche excitée 2p par exemple, le résultat que fournit la mécanique quantique est alors différent de celui que prévoit la théorie de Bohr. Ainsi la coïncidence observée est purement accidentelle.

SOLUTIONS DES EXERCICES CHAPITRE II

INTERPRETATION DE LA FONCTION D'ONDE

Exercice 1

1- Faux

La fonction d'onde associée à une particule élémentaire est un champ scalaire dépendant du temps. On la note $\psi(\vec{r}, t)$

2- Faux

La fonction d'onde susceptible de décrire l'état physique d'une particule n'est pas toujours une fonction complexe. Elle est peut être réelle (cas des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène, de l'oscillateur harmonique quantique, etc...). Cependant, dans le cas général, $\psi(\vec{r}, t)$ est une fonction d'onde complexe.

3- Faux

Une amplitude de probabilité n'est pas forcément une grandeur positive. En vertu de l'interprétation de Born, $\psi(\vec{r}, t)$ désigne l'amplitude de probabilité et elle peut être positive, négative ou complexe. Seule la densité de probabilité $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi(\vec{r}, t) \times \psi^*(\vec{r}, t)$ doit être positive (ψ^* étant le conjugué complexe de ψ).

Exercice 2

1- Soit $\psi(\vec{r}, t)$ la fonction d'onde d'une particule. La densité de probabilité de trouver la particule, à l'instant t , dans le volume élémentaire $d\tau^3$ égale à : c) $|\psi(\vec{r}, t)|^2$

2- Dans tout l'espace la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ associée à une particule satisfait à la condition : b) $\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 dr^3 = 1$

3- On pose $\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 dr^3 = c$. La fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ est dite normalisée si : a) $C = 1$

4- la condition de normalisation satisfaite par une fonction d'onde impose qu'elle soit : c) de carré sommable.

SOLUTIONS DES EXERCICES

CHAPITRE III

NOTION DE DIRAC

Exercice 1

Si la fonction ψ_m est une fonction propre de l'opérateur \widehat{P} , il est possible d'écrire l'équation aux valeurs propres :

$$\widehat{P}\psi_m = E_m\psi_m \quad \text{ou bien} \quad \widehat{P}|\psi_m\rangle = E_m|\psi_m\rangle$$

Prenons la première expression. ψ_n étant une autre fonction propre, multiplions à gauche les deux membres par ψ_n^* et intégrons à tout l'espace :

$$\langle \psi_n^* | P | \psi_m \rangle = \langle \psi_n^* | E_m | \psi_m \rangle$$

Dans l'intégration E_m est une constante, elle peut sortir de dessous le signe de l'intégrale :

$$\langle \psi_n | P | \psi_m \rangle = E_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle$$

Deux fonctions propres aux valeurs propres différentes sont orthogonales : leur intégrale de recouvrement $\langle \psi_n | \psi_m \rangle$, est nulle :

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = 0, \text{ donc : } \langle \psi_n | P | \psi_m \rangle = 0$$

Utilisons le formalisme standard d'intégration (le terme « espace » utilisé en bornes d'intégration signifie que l'intégration est étendue à tout l'espace) :

$$\int_{\text{espace}} \psi_n^* P \psi_m d\nu = \int_{\text{espace}} \psi_n^* E_m \psi_m d\nu$$

$$\int_{\text{espace}} \psi_n^* P \psi_m d\nu = E_m \int_{\text{espace}} \psi_n^* \psi_m d\nu$$

Or $\int_{\text{espace}} \psi_n^* \psi_m dv = 0$ donc : $\int_{\text{espace}} \psi_n^* P \psi_m dv = 0$

COMMUTATION D'OPERATEURS

Exercice 2

Pour que les opérateurs \hat{A} et \hat{B} commutent il faut satisfaire la condition : $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$

Vérifions que cette expression est plausible. Soit une fonction $f(x)$ dérivable :

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = x \left(\frac{d}{dx} \right) f(x) \Rightarrow \hat{A}\hat{B}f(x) - \hat{B}\hat{A}f(x) = f(x) \Rightarrow \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 1$$

Les deux opérateurs ne commutent pas. Leur commutateur est 1.

Exercice 3

Supposons que les fonctions propres de l'opérateur \hat{A} constituent l'ensemble des fonctions a_i non dégénérées (ou plutôt : dont les valeurs propres ne sont pas dégénérées), et les fonctions propres de l'opérateur \hat{B} l'ensemble des fonctions b_j non dégénérées. Les valeurs propres correspondantes sont les ensembles A_i et B_j . Il est possible d'écrire les équations aux valeurs propres :

$$\hat{A}a_i = A_i a_i \quad \text{et} \quad \hat{B}b_j = B_j b_j$$

Faisons agir sur les deux membres de la deuxième équation l'opérateur \hat{A} :

$$\hat{A}\hat{B}b_j = \hat{A}B_j b_j \quad \hat{A}\hat{B}b_j = B_j \hat{A}b_j$$

Or $\hat{A}B - B\hat{A} = 0$ (relation de commutation), d'où : $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. L'action de $\hat{A}\hat{B}$ sur une fonction : $\hat{A}\hat{B}b_j = B_j \hat{A}b_j$, on peut aussi écrire :

$$\hat{B}\hat{A}b_j = B_j \hat{A}b_j \quad \text{ou} \quad \hat{B}(\hat{A}b_j) = B_j (\hat{A}b_j)$$

En regroupant certains termes entre parenthèses.

L'opérateur \widehat{B} , en agissant sur la fonction obtenue par l'opération de \widehat{A} sur b_j , c'est-à-dire en agissant sur la fonction (\widehat{A}, b_j) , laisse cette dernière fonction inchangée à un facteur multiplicatif B_j près. Il s'agit là d'une équation aux valeurs propres. Donc (\widehat{A}, b_j) est une fonction propre de l'opérateur \widehat{B} avec la valeur propre B_j . Or b_j est déjà fonction propre de \widehat{B} . Donc $\widehat{A}b_j$ ne peut différer de b_j que d'une constante multiplicative : $\widehat{A}b_j = kb_j$. Cette équation est une équation aux valeurs propres. b_j est alors aussi une fonction propre de \widehat{A} . b_j appartient à l'ensemble a_i des fonctions propres de \widehat{A} .

Exercice 4

L'opérateur $\frac{d}{dx}$ est un opérateur de dérivation.

L'action de cet opérateur sur e^{2x} donne la dérivée de cette fonction, soit : $2e^{2x}$. L'action de l'opérateur laisse la fonction inchangée à un facteur 2 près. La valeur propre correspondant à cette fonction propre est donc 2.

Exercices 5

L'opérateur moment cinétique contient l'opérateur de dérivation première. Or, il existe des fonctions dont la dérivée première est, à un facteur près, la fonction elle-même. Ce sont les fonctions exponentielles du type e^{kx} :

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)e^{kx} = ke^{kx} \Rightarrow \left(\frac{h}{2\pi i}\right)\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)e^{kx} = k\left(\frac{h}{2\pi i}\right)e^{kx}$$

Où k est une constante, réelle ou complexe. Les valeurs propres sont $k\left(\frac{h}{2\pi i}\right)$.

Si nous voulons une fonction propre finie pour x variant de moins l'infini à plus l'infini, k doit être un imaginaire pur : $k = iq$.

Alors, la fonction propre e^{iqx} a une valeur propre réelle : $\frac{qh}{2\pi}$.

SOLUTIONS DES EXERCICES

CHAPITRE IV

EQUATION DE SHRÖDINGER

Exercice 1

Répondre par vrai ou faux tout en justifiant

1- vrai

L'équation de Schrödinger est une équation différentielle non relativiste. Cette équation temporelle s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

Dans cette équation, ∇^2 désigne le Laplacien, m la masse de la particule (masse au repos) et $V(\vec{r})$ est l'énergie potentielle de la particule au point r .

2- Faux

La connaissance de la fonction d'onde à l'instant initial suffit pour déterminer son évolution à un instant t donnée. Ceci tient au fait que l'équation de Schrödinger (1) est une équation au premier ordre par rapport au temps. Ainsi, la connaissance de $\psi(\vec{r}, 0)$ suffit pour déterminer l'évolution de $\psi(\vec{r}, t)$.

3- Faux

L'équation de Schrödinger est linéaire et homogène par rapport à la fonction d'onde comme l'indique l'expression (1).

4- Faux

La fonction d'onde associée à une particule n'est pas constante dans un état stationnaire. En effet, on appelle états stationnaires, les états d'une particule caractérisés par une énergie constante. Ces états sont obtenus pour les systèmes conservatifs pour lesquels l'énergie potentielle ne dépend pas explicitement du temps (cas de l'atome d'hydrogène, de l'oscillateur harmonique quantique, etc). ainsi, en règle générale, seules les grandeurs physiques (énergie, impulsion, etc) caractérisant l'état stationnaire sont constantes. La fonction décrivant l'état stationnaire oscille au cours du temps en conservant une amplitude constante. Notons enfin qu'une fonction d'onde est une grandeur inobservable c'est-à-dire non mesurable. Parler d'une fonction d'onde constante n'a donc aucun sens physique.

5- Faux

L'amplitude complexe d'une fonction d'onde stationnaire satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En effet, pour un état stationnaire donné, la fonction $\psi(\vec{r}, t)$ peut être écrite sous la forme d'un produit d'une fonction radiale $\phi(\vec{r})$ et d'une fonction temporelle $\chi(t)$: soit $\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) \times \chi(t)$. En portant cette fonction dans l'équation (1) on trouve :

$$i\hbar\phi(\vec{r})\frac{d\chi(t)}{dt} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) \times \chi(t) \quad (2)$$

Remarque

On prendra garde de ne pas simplifier l'équation (2) de part et d'autre par $\phi(\vec{r})$. En effet le terme de droite contient la dérivée seconde de $\phi(\vec{r})$ qui n'est pas égale à $\phi(\vec{r})$. En divisant (2) de part et d'autre par $\phi(\vec{r}) \times \chi(t)$, on obtient :

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{1}{\phi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) \quad (3)$$

Sachant que le terme du membre de gauche de (3) ne dépend que du temps et celui du membre de droite ne dépend que de la variable r , alors les deux termes sont égaux à une constante C . De plus, chacun de ces termes est homogène à une énergie. Donc $C = E$. Ce qui donne:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d\chi(t)}{dt} = E\chi(t) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \end{cases} \quad (4)$$

La première équation du système (4) peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = -i \frac{E}{\hbar} \chi(t)$$

Cette équation différentielle s'intègre facilement et admet pour solution :

$$\chi(t) = \chi(0)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

On convient de poser la constante $\chi(0) = 1$ (cette constante n'intervient pas dans les prévisions physiques). Ce qui donne :

$$\chi(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (5)$$

La deuxième des équations (4)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (6)$$

Correspond à ce que l'on appelle l'équation de Schrödinger des états stationnaires. C'est l'équation différentielle à laquelle satisfait l'amplitude complexe $\phi(\vec{r})$.

6- Faux

La probabilité de trouver une particule se trouvant dans un état stationnaire est indépendante du temps. En effet, comme expliqué plus haut, la fonction d'onde stationnaire

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

En utilisant la solution (5), on obtient :

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (7)$$

La probabilité de trouver la particule dans le volume d^3r autour du point r est alors égale à

$$dp = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = |\phi(\vec{r})|^2 d^3r \quad (8)$$

Le résultat (8) montre bien que la probabilité de trouver une particule se trouvant dans un état stationnaire est indépendante du temps.

Exercice 2

Choisir la bonne réponse

1- L'équation de Schrödinger admet un principe de superposition parce qu'elle est une équation : (c) linéaire par rapport à la fonction d'onde.

2- les conditions aux limites imposées à toute fonction d'onde ψ impliquent que : (c) ψ et

ses dérivées sont continues.

Exercice 3

1- Rappelons l'équation différentielle de propagation :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (1)$$

Pour une onde électromagnétique, la fréquence $\nu = c/\lambda \Rightarrow c = \lambda\nu$. L'équation (1) s'écrit alors :

$$\nu^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} = \frac{1}{\lambda^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (2)$$

2- Démonstration :

La fonction d'onde solution de l'équation de propagation précédente est de la forme :

$$\psi(q, t) = \phi(q) \times e^{-i\omega t} \quad (3)$$

En vertu de la relation de De Broglie $\lambda = h/p$ en portant cette expression de λ dans (2) on obtient :

$$\nu^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} = \frac{p^2}{h^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (4)$$

En outre, en utilisant (3), les dérivées secondes de la fonction d'onde par rapport à la coordonnée cartésienne généralisée q et par rapport au temps s'écrivent :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \psi(q, t)}{\partial q^2} = \frac{\partial^2 \psi(q, t)}{\partial q^2} \times e^{i\omega t} \\ \frac{\partial^2 \psi(q, t)}{\partial t^2} = -\omega^2 \phi(q) \times e^{i\omega t} \end{cases} \quad (5)$$

En utilisant (5), l'équation (4) devient après simplification :

$$v^2 \frac{\partial^2 \psi(q, t)}{dq^2} = \frac{p^2}{h^2} \omega^2 \phi(q) \quad (6)$$

Puisque $\omega = 2\pi\nu$, on trouve en définitive

$$\frac{\partial^2 \psi(q, t)}{dq^2} = -4\pi^2 \frac{p^2}{h^2} \phi(q) \quad (7)$$

3- Expression de l'énergie

L'énergie totale E d'un système conservatif soumis au potentiel $V(q)$ est donnée par la relation :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(q) \quad (8)$$

Cette expression donne l'énergie totale d'une particule non relativiste (ce qui annonce déjà le fait que l'équation de Schrödinger est une équation non relativiste).

4- Equation de Schrödinger des états stationnaires

De l'équation (8), on tire l'impulsion P de la particule de masse m , d'énergie E et soumise au potentiel scalaire $V(q)$:

$$P^2 = 2m[E - V(q)] \quad (9)$$

En portant (9) dans (7), et en tenant compte du fait que $\frac{h^2}{4p} = \hbar^2$ on trouve

$$-\hbar \frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial q^2} = 2m[E - V(q)]\phi(q)$$

Soit après arrangement

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(q, t)}{\partial q^2} = [E_x - V(q)]\phi(q) \quad (10)$$

On retrouve bien l'équation différentielle de Schrödinger des états stationnaires.

5- Généralisation à trois dimensions

A trois dimensions (x, y, z) , l'équation (10) donne

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} = [E_x - V(x)]\phi(x, y, z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} = [E_y - V(y)]\phi(x, y, z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} = [E_z - V(z)]\phi(x, y, z)$$

En faisant la somme de ces équations, on trouve :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \phi(x, y, z) = [(E_x + E_y + E_z) - \{V(x) + V(y) + V(z)\}]\phi(x, y, z)$$

C'est-à-dire en introduisant le Laplacien :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\vec{r}) = [E - V(\vec{r})]\phi(\vec{r})$$

On retrouve bien l'équation différentielle de Schrödinger des états stationnaires donnée par l'expression (6) de la question 5 de l'exercice 1.

Exercice 4

On étudie dans cet exercice le mouvement de vibration de la molécule HCl assimilée à un oscillateur harmonique linéaire d'énergie potentielle :

$$U(x) = \frac{1}{2} k(x - a)^2 \quad (1)$$

Dans cette expression, a désigne la distance moyenne entre les centres d'inertie des atomes H et Cl (figure 1)

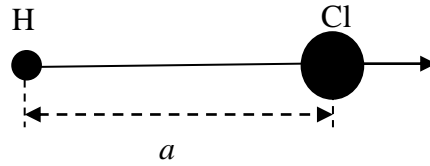


Figure 1 Molécule de chlorure d'hydrogène HCl assimilée à un oscillateur harmonique quantique.

Par ailleurs, les fonctions d'onde $\phi_0(x)$ de l'état fondamental et celle $\phi_1(x)$ du premier état excité sont données par les expressions :

$$\phi_0(x) = A_0 e^{-\alpha^2(x-a)^2/2} \quad (2)$$

$$\phi_1(x) = A_1 (x-a)^2 e^{-\beta^2(x-a)^2/2} \quad (3)$$

1- Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger des états stationnaires de vibration de la molécule de chlorure d'hydrogène est donnée par l'expression :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \phi(x) = E \phi(x)$$

En portant (1) dans cette équation, il vient :

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2} k(x-a)^2 \right] \phi(x) = 0 \quad (4)$$

2- Démonstration

Déterminons les dérivées secondes des fonctions d'ondes (2) et (3) par rapport à la variable x .

On obtient

$$\begin{cases} \frac{d\phi_0(x)}{dx} = [-\alpha^2(x-a)]\phi_0(x) \\ \frac{d^2\phi_0(x)}{dx^2} = \alpha^2[\alpha^2(x-a)^2 - 1]\phi_0(x) \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} \frac{d\phi_1(x)}{dx} = [1 - \beta^2(x-a)^2]\phi_1(x) \\ \frac{d^2\phi_1(x)}{dx^2} = \beta^2[-3 + \beta^2(x-a)^2]\phi_1(x) \end{cases} \quad (6)$$

Portons maintenant (2) dans (4). On obtient après factorisation :

$$\left[\alpha^4(x-a)^2 - \alpha^2\right] + \left[\frac{2mE_0}{\hbar^2} - \frac{km}{\hbar^2}(x-a)^2\right] = 0$$

C'est-à-dire après factorisation :

$$\left(\alpha^4 - \frac{km}{\hbar^2}\right)(x-a)^2 + \left[\frac{2mE_0}{\hbar^2} - \alpha^2\right] = 0$$

Cette équation est vérifiée dans tous les cas si :

$$\begin{cases} \left(\alpha^4 - \frac{km}{\hbar^2}\right) = 0 \Rightarrow \alpha^2 = \sqrt{\frac{km}{\hbar^2}} \\ \left(\frac{2mE_0}{\hbar^2} - \alpha^2\right) = 0 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{2mE_0}{\hbar^2}} \end{cases} \quad (7)$$

Portons de même (6) dans (4). On obtient après arrangement et factorisation :

$$\left(\beta^4 - \frac{km}{\hbar^2}\right)(x-a)^2 + \left[\frac{2mE_1}{\hbar^2} - 3\beta^2\right] = 0$$

Comme expliqué précédemment, cette équation est vérifiée dans tous les cas si

$$\begin{cases} \left(\beta^4 - \frac{km}{\hbar^2}\right) = 0 \Rightarrow \beta^2 = \sqrt{\frac{km}{\hbar^2}} \\ \left(\frac{2mE_1}{\hbar^2} - 3\beta^2\right) = 0 \Rightarrow \beta = \sqrt{\frac{2mE_1}{3\hbar^2}} \end{cases} \quad (8)$$

En comparant les premières relations des équations (7) et (8), on voit que $\alpha = \beta$.

3- Expressions des énergies E_0 et E_1

Pour l'oscillateur harmonique, la pulsation des oscillations est donnée par (6). D'où l'on tire :

$$km = \omega^2 m^2$$

En utilisant cette expression, la première des relations (7) donne :

$$\alpha^2 = \sqrt{\frac{\omega^2 m^2}{\hbar}} = \frac{\omega m}{\hbar}$$

Puisque $\alpha = \beta$, alors il vient :

$$\alpha = \beta = \sqrt{\frac{\omega m}{\hbar}} \quad (9)$$

Les expressions des énergies E_0 et E_1 respectives de l'état fondamental et du premier état excité de la molécule HCl sont alors automatiquement exprimées en considérant les deuxièmes relations des équations (7) et (8) soit :

$$\begin{cases} \alpha = \sqrt{\frac{2mE_0}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{\omega m}{\hbar}} \\ \beta = \sqrt{\frac{2mE_1}{3\hbar^2}} = \sqrt{\frac{\omega m}{\hbar}} \end{cases}$$

D'où :

$$\begin{cases} E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \\ E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega \end{cases} \quad (10)$$

4- Les valeurs des constantes A_0 et A_1

Les constantes A_0 et A_1 sont déterminées par la condition de normalisation à laquelle satisfait la fonction d'onde. Soit :

$$\int_0^{\infty} |\phi_1(x)|^2 dx = 1 \quad (11)$$

Rappelons les données de l'énoncé relatives à la famille d'intégrales :

$$I_p = \int_0^{\infty} x^p e^{-\rho x^2} dx \quad (12)$$

La relation de récurrence s'écrit :

$$I_p = \frac{p-1}{2\rho} I_{p-2} \quad (13)$$

avec $I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\rho}}$ et $I_1 = \frac{1}{2\rho}$

En utilisant (2) et (3), on obtient d'après (11) :

$$\begin{cases} |A_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(x-a)^2/2} dx = 1 \\ |A_1|^2 \int_{-\infty}^{\infty} (x-a)^2 e^{-\alpha^2(x-a)^2} dx = 1 \end{cases} \quad (14)$$

Opérons le changement de variable suivant : $y = x - a$. Tenant compte de fait que les fonctions d'ondes sont paires, les équations (14) s'écrivent :

$$\begin{cases} 2|A_0|^2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 y^2} dy = 1 \\ 2|A_1|^2 \int_0^{\infty} y^2 e^{-\alpha^2 y^2} dy = 1 \end{cases}$$

C'est-à-dire d'après (12) et (13) :

$$\begin{cases} 2|A_0|^2 I_0 = 1 \Rightarrow |A_0|^2 = \frac{1}{2I_0} \\ 2|A_1|^2 I_2 = 1 \Rightarrow |A_1|^2 = \frac{1}{2I_2} = \frac{\rho}{I_0} \end{cases}$$

Avec $\rho = \alpha^2$. Sachant que :

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\rho}}$$

$$|A_0|^2 = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}, \quad |A_1|^2 = 2 \frac{\alpha^3}{\sqrt{\pi}}$$

En utilisant (9), on trouve en définitive

$$\begin{cases} A_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \\ A_1 = \left[\frac{4}{\pi} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^3 \right]^{1/4} \end{cases} \quad (15)$$

En portant (15) dans (2) et (3), on trouve les expressions des fonctions d'ondes normées de l'état fondamental et du premier état excité :

$$\phi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{1m\omega}{2\hbar}(x-a)^2} \quad (16)$$

$$\phi_1(x) = \left[\frac{4}{\pi} \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^3 \right]^{1/4} (x-a)^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} (x-a)^2} \quad (17)$$

Remarque

Les fonctions d'ondes associées aux états stationnaires de l'oscillateur harmonique sont données par l'expression générale :

$$\phi_n(x) = \left[\frac{1}{2^n n!} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^n \right] \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{1/4} \times \left[\frac{m\omega}{\hbar} x - \frac{d}{dx} \right]^n e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad (18)$$

On vérifie facilement que la fonction d'onde du deuxième état excité s'écrit :

$$\phi_2(x) = \left(\frac{m\omega}{4\pi\hbar} \right)^{1/4} \left[2 \frac{m\omega}{\hbar} (x-a)^2 - 1 \right]^n \times e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} (x-a)^2}$$

Exercice 5

Rappelons l'équation de Schrödinger telle que donnée dans l'énoncée :

$$\frac{d^2\phi(r)}{dr^2} = \frac{2}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} + \left(\frac{\delta}{r} - \varepsilon^2 \right) \phi(r) = 0 \quad (1)$$

Dans cette équation, la fonction d'onde varie avec r selon l'expression :

$$\phi(r) = \frac{x(r)}{r} e^{-\varepsilon r} \quad (2)$$

La fonction $x(r)$ dans l'équation (2) est écrite sous la forme d'une série entière :

$$x(r) = \sum_{k=\nu}^{\infty} a_k r^k \quad (3)$$

Ou ν est un nombre entier positif à déterminer

1- L'équation différentielle satisfaite par la fonction $x(r)$.

En utilisant (2), on trouve pour la dérivée première:

$$\frac{d\phi(r)}{dr} = \left(-\frac{x}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{dx}{dr} - \frac{\varepsilon}{r} \right) e^{-\varepsilon r}$$

D'ou

$$\frac{2}{r} \frac{d\phi(r)}{dr} = \left(-\frac{2x}{r^3} + \frac{2}{r^2} \frac{dx}{dr} - \frac{2\varepsilon x}{r^2} \right) e^{-\varepsilon r} \quad (4)$$

Pour la dérivée seconde, on obtient

$$\frac{d^2\phi(r)}{dr^2} = \left(\frac{2x}{r^3} + \frac{2}{r^2} \frac{dx}{dr} - \frac{2\varepsilon x}{r^2} \right) e^{-\varepsilon r} + \left(\frac{1}{r} \frac{d^2x}{dr^2} - \frac{2\varepsilon}{r^2} \frac{dx}{dr} + \frac{\varepsilon^2 x}{r} \right) e^{-\varepsilon r} \quad (5)$$

De plus,

$$\left(\frac{\delta}{r} + \varepsilon^2 \right) \phi(r) = \left(\delta \frac{x}{r^2} - \frac{\varepsilon^2 x}{r} \right) e^{-\varepsilon r} \quad (6)$$

En faisant la somme des équations (4), (5) et (6), on trouve :

$$\frac{d^2x(r)}{dr^2} = 2\varepsilon \frac{dx(r)}{dr} + \frac{\delta}{r} x(r) = 0 \quad (7)$$

2- Démonstration

Exprimons les dérivées première et seconde de $x(r)$ en utilisant (3). Il vient :

$$\begin{cases} \frac{dx}{dr} = \sum_{k=\nu}^{\infty} k a_k r^{k-1} \\ \frac{d^2x}{dr^2} = \sum_{k=\nu}^{\infty} k(k-1) a_k r^{k-2} \end{cases} \quad (8)$$

Portant (8) dans (7) ; on trouve :

$$\sum_{k=\nu}^{\infty} k(k-1)a_k r^{k-2} - 2\varepsilon \sum_{k=\nu}^{\infty} k a_k r^{k-1} + \frac{\delta}{r} \sum_{k=\nu}^{\infty} a_k r^k = 0 \quad (9)$$

Distinguons deux cas.

Premier cas : $k = n$

L'équation (9) donne :

$$\nu(\nu-1)a_\nu r^{\nu-2} + (\delta - 2\varepsilon\nu)a_\nu r^{\nu-1} = 0$$

Cette équation est vérifiée dans tous les cas, si :

$$\begin{cases} \nu(\nu-1) = 0 \\ (\delta - 2\varepsilon\nu) = 0 \end{cases} \quad (10)$$

Deuxième cas : $k \neq n$

En développant (9), on obtient des termes de même puissance en r^k . Par identification de ces

termes, on trouve :

$$k(k+1)a_{k+1}r^{k-1} - 2\varepsilon k a_k r^{k-1} + \delta a_k r^{k-1} = 0$$

C'est-à-dire :

$$[k(k+1)a_{k+1} - 2\varepsilon k a_k + \delta a_k]r^{k-1} = 0$$

Considérant cette dernière équation et les résultats (10), on trouve :

$$\begin{cases} \nu(\nu-1) = 0 \\ k(k+1)a_{k+1} - 2\varepsilon k a_k + \delta a_k = 0 \end{cases} \quad (11)$$

3- les valeurs possibles de ν , valeur à retenir, justification

La première des solutions (11) conduit à $\nu = 0$ ou $\nu = 1$. Pour $\nu = 0$, la série (3) contient un terme constant et s'écrit

$$x(r) = a_0 + \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k \quad (12)$$

La fonction d'onde (2) prend alors la forme :

$$\phi(r) = \frac{a_0}{r} + \frac{1}{r} \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k e^{-\varepsilon r} \quad (13)$$

L'expression (13) montre que pour $\nu = 0$, la fonction d'onde contient un terme qui tend vers l'infini lorsque $r \rightarrow 0$ puisque a_0 n'est pas nul. Or, ceci ne correspond pas aux conditions générales imposées à toute fonction d'onde. En conséquence, seule la solution $\nu = 1$ est à conserver. Pour cette solution, il vient

$$\phi(r) = a_1 e^{-\varepsilon r} \quad (14)$$

4- Expression du rapport a_{k+1}/a_k , comportement asymptotique

E utilisant la deuxième équation des résultats (11), il vient :

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\varepsilon k - \delta}{k(k+1)} \quad (15)$$

A l'infini ($k \rightarrow \infty$), ce rapport tend vers

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\varepsilon}{k+1} \quad (16)$$

5- Comparaison

Le développement en série entière de la fonction $e^{2\varepsilon r}$ s'écrit :

$$e^{2\varepsilon r} = \sum_{k=0}^{\infty} b_k r^k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (2\varepsilon)^k r^k \quad (17)$$

Les fonctions b_k de ce développement sont données par la relation :

$$b_k = \frac{1}{k!} (2\varepsilon r)^k \quad (18)$$

En utilisant cette expression, le rapport b_{k+1}/b_k s'écrit alors

$$\frac{b_{k+1}}{b_k} = \frac{2\varepsilon}{k+1} \quad (19)$$

Ce qui correspond à la limite de convergence (16) du rapport a_{k+1}/a_k . Il s'ensuit qu'à l'infini, la série (3) se comporte que la fonction $e^{2\varepsilon r}$.

Conclusion

La série (3) se comportant à l'infini comme $e^{2\varepsilon r}$ est donc convergente : elle présente donc une coupure c'est-à-dire qu'elle s'arrête pour une certaine valeur entière de k bien déterminée.

6- Energie totale quantifiée des systèmes hydrogénéoïdes

La condition de coupure de la série (3) est obtenue pour $k = n$, n un nombre entier positif prenant les valeurs 1, 2, 3... (on rappelle que la plus petite valeur de k est égale à $k_{\min} = \nu = 1$). Ainsi, la série s'arrête pour $k = n$. Ce qui implique que le coefficient a_{k+1} dans l'expression (15) est nul. Soit : $2\varepsilon n = \delta$. Sachant que $\sigma = -\varepsilon^2$ et $2\rho = \delta$, alors $\rho = \varepsilon n$ c'est-à-dire $\varepsilon = \frac{\rho}{n}$. D'où $\sigma = \frac{-\rho^2}{n^2}$. En utilisant (10), il vient :

$$\sigma = \frac{2mE}{\hbar^2} = \left(\frac{Zme}{\hbar^2} \right)^2 \times \frac{1}{n^2}$$

En arrangeant cette relation, on trouve pour l'état caractérisé par le nombre quantique n l'énergie ($E = E_n$)

$$E_n = \frac{Z^2 m e^4}{2 \hbar^2 n^2} \quad (20)$$

En introduisant la constante de structure fine $\alpha = e^2 / \hbar c$, cette expression s'écrit

$$E_n = - \frac{Z^2 \alpha^2 m c^4}{2 n^2} \quad (21)$$

Les formules (20) et (21) généralisent les résultats (15) et (16) valables pour l'état fondamental ($n = 1$). Ce qui est conforme à la théorie de Bohr de 1913.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ouvrages

- 1- Mécanique quantique Cours de l'Ecole polytechnique Jean-Louis Basdevant et Jean Dalibard Février, 2002.
- 2- CHM-13212 Chimie quantique par T. Tung Nguyen-Dang Département de chimie, FSG Université Laval, Québec A-2005.
- 3- Notes de cours sur la Mécanique quantique Université Joseph Fourier, Grenoble ; Master Physique M1 (version : 11 novembre 2015).
- 4- Ouahes R. & Duvallez B., 1988- Chimie générale. Editions Publisud, Paris, 502pp.
- 5- Gray B.H. & Haight G.P., 1985- Principes de chimie. InterEditions, Paris, 578pp
- 6- Michel Fayard, Atomes et molécules simples, Chimie physique, 1969.
- 7- André Julg, Chimie quantique structurale et éléments de spectroscopie, 1978.
- 8- Valerio Scarani, Initiation à la physique quantique. Vuibert, 2003.
- 9- Jean-Louis Rivail, Eléments de chimie quantique, 1989.
- 10- B. Vidal, Chimie quantique, de l'atome à la théorie de Huckel, 1992.
- 11- Roland Lissillour, Chimie Théorique, Applications à la spectroscopie, 2001.
- 12- Jean Hladik, théorie des groupes en physique et chimie quantiques. masson 1995