

E2021: Cours d'Atomistique et Spectroscopie  
License de Chimie

Mark E. Casida

November 23, 2002



# Contents

<b>1</b>	<b>Bases conceptuels</b>	<b>9</b>
1.1	Modèles . . . . .	9
1.2	Approache semi classique . . . . .	17
1.3	L'équation de Schrödinger . . . . .	25
<b>2</b>	<b>Solutions exactes</b>	<b>31</b>
2.1	Particule dans une boîte à une dimension . . . . .	31
2.2	Opérateurs . . . . .	42
2.3	Oscillateur harmonique simple . . . . .	56
2.4	Impulsion angulaire et la rotateur rigide . . . . .	68
2.5	Impulsion angulaire (suite) et les atomes hydrogénoïdes . . . . .	84
<b>3</b>	<b>Solutions approximatives</b>	<b>103</b>
3.1	Les théorèmes de la mécanique quantique . . . . .	103
3.2	La méthode des variations . . . . .	117
3.3	La théorie des perturbations . . . . .	132
3.4	Spin et ses conséquences polyélectroniques . . . . .	144



# Preface

Au début du dernier siècle, il a été constaté que les petites particules (voir des molécules) ne suivent plus les lois de la mécanique classique, mais montrent certaines propriétés qui rappellent la mécanique des ondes. La résolution de ce paradoxe est la mécanique quantique dont l'importance pour la chimie est immense. Tous nos notions des orbitales (d'aromaticité, des liaisons formées à partir des orbitales hybrides, des notions basées sur la théorie des orbitales frontières, et etc.) sont basées dessus! Dans ce cours, nous allons étudier les notions fondamentales de la mécanique quantique et nous allons étudier la solution de l'équation de Schrödinger pour des problèmes simples. Vers la fin du cours, nous allons considérer des notions importantes pour la solution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes polyélectroniques.

En fait, une connaissance des bases de la mécanique quantique est maintenant de rigueur pour tout chimiste. On dit que toute théorie importante doit réussir trois étapes:

1. La théorie est capable d'obtenir des résultats des expériences déjà fait.
2. La théorie doit être capable à interpréter des données et donc de suggérer des nouvelles expériences à faire.
3. La théorie devient aussi fiable qu'elle peut remplacer le besoin de faire des expériences.

Dans certaines instances dans la chimie nous nous trouvons au niveau de la troisième étape! Nous avons donc vu l'émergence de la Chimie Quantique comme véritable utile des chimistes de tout genre.

Les objectifs de mon cours sont multiples :

- Une introduction aux plus importantes modèles simples de la chimie quantique.

- La capacité de faire des solutions approximatives à partir d'une simple théorie semiclassique.
- Familiarisation avec les techniques mathématiques pour obtenir des résultats exacte à partir de la solution de l'équation de Schrödinger.
- Une compréhension des postulats de la chimie quantique et leur implications dans l'interprétation des solutions approximatives et exactes.
- Une connaissance des méthodes pour obtenir des solutions approximatives des problèmes complexes.

Paul Adrien Maurice DIRAC (un des fondateurs de la théorie moderne de la mécanique quantique) a écrit,

“Tous les lois physiques fondamentales nécessaires pour la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et l'entirété de la chimie sont complètement connues et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mènent aux équations trop compliquées à résoudre.”

Il faisait référence à l'équation de Schrödinger dont la forme unidimensionnelle et indépendante du temps pour une seule particule est

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + v(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (1)$$

Dans ce cours nous nous concentrons dans un premier temps sur des modèles assez simple que l'équation de Schrödinger puissent être résolue exactement. En addition, nous garderons bien à l'esprit que ce cours s'agit d'une introduction à la mécanique quantique et donc que nous devons bien réfléchir à la connection entre nos solutions et les solutions disponibles à partir de la mécanique classique (où plutôt semiclassique), à l'interprétation correcte des résultats exactes obtenues à partir de la mécanique quantiques, et aux techniques exactes et approximatives utilisés pour la solution de l'équation de Schrödinger pour les modèles considérés pendant le cours.

**Mark E. Casida**

Enseignant du cours d'Atomistique et Spectroscopie

Années:

2001-2002

2002-2003

Avec remerciements à tout ce que j'ai appris de mes anciens étudiants.  
Quelques références utiles: [L00], [MS00], [CG91], [Lowe].



Figure 1: Le milieu des années 1920 voyait la naissance de la mécanique quantique — une théorie qui aurait un effet profond dans le domaine de la chimie. Il n'est pas rare que les théories scientifiques sont présentés d'abord en forme de présentation aux congrès internationaux. Cette photographie des scientifiques bien connues a été prise pendant le Congrès International à Solvay en 1927. Plusieurs des noms des personnes présentes sont toujours familiers aujourd'hui. Premier rang, de gauche à droite : *I. Langmuir, M. Planck, M. Curie, H.A. Lorentz, A. Einstein, P. Langevin, C.E. Guye, C.T.R. Wilson, O.W. Richardson*. Deuxième rang, de gauche à droite : *P. Debye, M. Knudsen, W.L. Bragg, H.A. Kramers, P.A.M. Dirac, A.H. Compton, L.V. de Broglie, M. Born, N. Bohr*. Debut, de gauche à droite : *A. Piccard, E. Henriot, P. Ehrenfest, E. Herzen, T. De Donder, E. Schrödinger, E. Verschaffelt, W. Pauli, W. Heisenberg, R.H. Fowler, L. Brillouin*.

# Chapter 1

## Bases conceptuels

### 1.1 Modèles

#### Formulation Hamiltonienne

Avant de nous lancer dans les mystères de la mécanique quantique (MQ), il semble approprié à considérer de point de vue de la mécanique classique (MC) quelques systèmes physiques aux quels nous serons intéressés. En générale dans la MC, l'énergie totale,  $E$ , est représentée par la summation de son énergie cinétique,  $T$ , et son énergie potentielle,  $V$ ,

$$E = T + V . \quad (1.1)$$

Pour  $N$  particules, l'énergie cinétique est donnée par

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i} , \quad (1.2)$$

où  $m_i$  est la masse de la particule  $i$  et

$$\vec{p}_i = \begin{pmatrix} p_x^i \\ p_y^i \\ p_z^i \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

est son impulsion linéaire. Dans une seule dimension ( $x$ ),

$$p = m \frac{dx}{dt} = mv . \quad (1.4)$$

Souvent le potentiel peut être déviser dans deux partis,

$$\begin{aligned} V &= V_1 + V_2 \\ V_1 &= \sum_{i=1}^N v(i) \\ V_2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N w(i, j), \end{aligned} \quad (1.5)$$

où le potentiel  $v(i)$  agit seulement sur la particule  $i$  et le potentiel  $w(i, j)$  n'agit que sur les particules  $i$  et  $j$ .

Pour une molécule avec  $N$  électrons et  $M$  noyaux, nous pouvons écrire l'énergie totale à une bonne approximation comme

$$\begin{aligned} E_{totale} &= \sum_{I=1}^M \frac{|p_I|^2}{2m_I} + \sum_{I=1}^M \sum_{J=I+1}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ &+ \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ &- \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}, \end{aligned} \quad (1.6)$$

où  $m$  est la masse de l'électron et  $e = |e|$  est (moins) la charge d'un électron.

Le cas que nous intéressons le plus est le cas où l'énergie totale,  $E$ , est une constante.

### Unités

Ça vaut la peine à remarquer que nous utilisons les unités Gaussien dans l'éq. (1.6). Dans ce système d'unités électromagnétique, la force entre deux charges est donnée par

$$\begin{aligned} \vec{F} &= \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \hat{r} \\ &= \frac{Q_1 Q_2}{r^3} \vec{r}, \end{aligned} \quad (1.7)$$

où

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (1.8)$$

Le potentiel correspondant à ce force est donné par

$$V = -\frac{Q_1 Q_2}{r}, \quad (1.9)$$

à cause de la définition

$$\begin{aligned} \vec{F} &= -\vec{\nabla}V \\ &= -\begin{pmatrix} \partial V/\partial x \\ \partial V/\partial y \\ \partial V/\partial z \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (1.10)$$

où

$$\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

est l'opérateur du gradient. Dans le système Gaussien, nous utilisons les unités centimetre (distance), gramme (poids), seconde (temps), et "stat coulomb" ou "electrostatic unit (esu)" (charge). *Le système Gaussien est la base de la plus part de nos équations écrites!*

Par contre, un autre système, *le système internationale (SI) est préférable pour des calculs pratiques!* Dans le SI les unités sont le metre (distance), kilogramme (poids), seconde (temps), et coulomb (charge). Il est important à comprendre que l'unité de charge n'a pas la même dimensionalité dans les systèmes Gaussiens et SI. Il n'est donc pas surprennant qu'il y a une constante avec unités qui entre dans l'expression SI pour la force entre deux charges,

$$\vec{F} = \frac{Q'_1 Q'_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{r}, \quad (1.12)$$

où  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N}\cdot\text{m}^2$  est la permittivité de la vide. En comparant les éqns. (1.7) et (1.12), on déduit que

$$Q' = \sqrt{4\pi\epsilon_0} Q, \quad (1.13)$$

un facteur de conversion entre les deux systèmes d'unités suffisant pour les fins de ce cours. Le potentiel correspondant à la force en SI donnée en éq. (1.12) est

$$V = -\frac{Q'_1 Q'_2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.14)$$

### Approximation Born-Oppenheimer

Nous ferons dans la suivante l'approximation de Born et de Oppenheimer. C'est l'approximation que les électrons dans une molécule bougent tellement vite que l'énergie des électrons à chaque instant ne dépend que sur les positions des noyaux et pas sur le fait que les noyaux bougent. Dans cette approximation nous pouvons définir l'énergie électronique par l'énergie de la molécule sans compter l'énergie cinétique des électrons. Donc

$$\begin{aligned}
 V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) &= \sum_{I=1}^M \sum_{J=I+1}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\
 &+ \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 &- \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}, \tag{1.15}
 \end{aligned}$$

est à la fois l'énergie électronique et le potentiel dans le quel les noyaux bougent. L'énergie des noyaux devient

$$E = \sum_{I=1}^M \frac{|p_I|^2}{2m_I} + V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M). \tag{1.16}$$

### Molécule diatomique

L'énergie des noyaux dans une diatomique est donnée par l'expression,

$$E = T + V(r), \tag{1.17}$$

où

$$\vec{r} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \tag{1.18}$$

est la coordonnée relative et

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{R}_1 + m_2 \vec{R}_2}{m_1 + m_2} \tag{1.19}$$

est la coordonnée du centre de masse. Or, il se passe que l'énergie cinétique peut être exprimé dans ces deux coordonnées,

$$T = \frac{|p_1|^2}{2m_1} + \frac{|p_2|^2}{2m_2}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}m_1|\dot{\vec{R}}_1|^2 + \frac{1}{2}m_2|\dot{\vec{R}}_2|^2 \\
&= \frac{1}{2}m_1\left|\dot{\vec{R}} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\dot{\vec{r}}\right|^2 + \frac{1}{2}m_2\left|\dot{\vec{R}} + \frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{\vec{r}}\right|^2 \\
&= \frac{1}{2}m_1|\dot{\vec{R}}|^2 - \frac{1}{2}\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\dot{\vec{R}} \cdot \dot{\vec{r}} + \frac{1}{2}\frac{m_1m_2^2}{(m_1+m_2)^2}|\dot{\vec{r}}|^2 \\
&+ \frac{1}{2}m_2|\dot{\vec{R}}|^2 + \frac{1}{2}\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\dot{\vec{R}} \cdot \dot{\vec{r}} + \frac{1}{2}\frac{m_2m_1^2}{(m_1+m_2)^2}|\dot{\vec{r}}|^2 \\
&= \frac{1}{2}(m_1+m_2)|\dot{\vec{R}}|^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\right)|\dot{\vec{r}}|^2 \\
&= \frac{1}{2}M|\dot{\vec{R}}|^2 + \frac{1}{2}\mu|\dot{\vec{r}}|^2, \tag{1.20}
\end{aligned}$$

où

$$M = m_1 + m_2 \tag{1.21}$$

est la masse totale et

$$\mu = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \tag{1.22}$$

est la masse reduite. Nous voyons donc que l'Éq. (1.17) devient

$$E = T(R) + T(r) + V(r). \tag{1.23}$$

Comme les variables  $R$  et  $r$  sont indépendante et  $E$  est constante, nous avons les trois nouvelles équations,

$$\begin{aligned}
E &= E_{CM} + E_{rel} \\
E_{CM} &= T(R) \\
E_{rel} &= T(r) + V(r). \tag{1.24}
\end{aligned}$$

Ce qui signifie que le problème de la motion des noyaux du diatomique se sépare dans deux problèmes indépendantes : le problème du motion du centre de masse,  $M$ , et le problème du motion d'un pseudo particle de masse  $\mu$ .

### La Particule dans une Boîte

Si la molécule est dans un gaz dans une boîte finie, le potentiel pour le centre de masse de la molécule est donné par

$$V(\vec{R}) = \begin{cases} 0; & \vec{R} \text{ est à l'intérieur de la boîte} \\ +\infty; & \vec{R} \text{ est à l'extérieur de la boîte} \end{cases} \tag{1.25}$$

À l'intérieur de la boîte,

$$T(R) = \frac{1}{2}M|\dot{R}|^2 = E_{CM}. \quad (1.26)$$

Ces équations sont d'une importance fondamentale dans la dérivation des équations d'un gaz idéal à partir d'une modèle moléculaire. Mais pour nous, le modèle d'une particule dans une boîte va aussi servir comme première approximation pour le potentiel senti par les électrons  $\pi$  dans des polyènes et des molécules aromatiques.

### Rotateur Rigide

Par contre, la motion de la pseudo particule décrivant la motion interne de la diatomique est gouvernée par l'équation,

$$\frac{1}{2}\mu|\dot{r}|^2 + V(r) = E_{rel}. \quad (1.27)$$

Si nous supposons dans une première approximation que la distance  $r$  est fixe, nous avons le modèle du rotateur rigide. L'impulsion angulaire,

$$L = \mu v r \quad (1.28)$$

est conservée ( $v = |\dot{r}|$  est la vitesse). Nous avons donc que

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2\mu r^2} = E_{rel} - V(r). \quad (1.29)$$

est l'énergie rotationnelle. Nous pouvons également écrire

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I}, \quad (1.30)$$

où

$$\begin{aligned} I &= m_1|\vec{R}_1 - \vec{R}|^2 + m_2|\vec{R}_2 - \vec{R}|^2 \\ &= \mu r^2 \end{aligned} \quad (1.31)$$

est le moment d'inertie.

### Oscillateur Harmonique

Nous pouvons toujours faire un développement de type Taylor autour du longueur de liaison d'équilibre pour la diatomique,

$$\begin{aligned} V(r) &= V(r_e) + V'(r_e)(r - r_e) + \frac{1}{2}V''(r_e)(r - r_e)^2 + \frac{1}{6}V'''(r_e)(r - r_e)^3 + \dots \\ &= V(r_e) + \frac{1}{2}V''(r_e)(r - r_e)^2 + \frac{1}{6}V'''(r_e)(r - r_e)^3 + \dots, \end{aligned} \quad (1.32)$$

où la première dérivée est nulle à cause de la condition que la force,

$$F = -V'(r_e), \quad (1.33)$$

soit zéro à la géométrie d'équilibre. Pour encore simplifier les choses, nous prenons  $V(r_e) = 0$  (il suffit de rechoisir le zéro d'énergie) et nous négligeons tous les dérivées commençant avec la troisième, pour obtenir le modèle d'oscillateur harmonique,

$$E_{HO} = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{k}{2}x^2, \quad (1.34)$$

où

$$x = r - r_e. \quad (1.35)$$

Dans l'approximation du rotateur rigide et d'oscillateur harmonique, l'énergie interne d'un diatomique est donnée par

$$\begin{aligned} E_{rel} &= E_{rot} + E_{HO} \\ &= \frac{p^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{k}{2}(r - r_e)^2. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Maintenant cherchons la solution du problème de l'oscillateur harmonique en mécanique classique. La loi de Newton est

$$F = \mu a = \mu \frac{d^2x}{dt^2}. \quad (1.37)$$

La force est donnée par

$$F = -\frac{dV(x)}{dx} = -\frac{d(1/2)kx^2}{dx} = -kx. \quad (1.38)$$

Nous devons donc résoudre l'équation

$$-kx(t) = \mu \frac{d^2x(t)}{dt^2}. \quad (1.39)$$

Nous regarderons en beaucoup de détail des techniques diverses pour résoudre les équations différentielles. Il suffit pour l'instant à savoir que la solution générale de l'Éq. (1.39) peut être écrite comme,

$$x(t) = A \cos \left( \sqrt{\frac{k}{\mu}} t + \phi \right), \quad (1.40)$$

où  $A$  est l'amplitude de la motion,  $\phi$  est la phase de la motion. La période de la motion est donnée par

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tau &= 2\pi \\ \tau &= 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{k}}. \end{aligned} \quad (1.41)$$

La fréquence est donnée par

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{\tau} \\ &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \\ \omega &= 2\pi\nu \\ &= \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Donc

$$k = \mu\omega^2. \quad (1.43)$$

### Atome Hydrogéoïde

L'expression pour l'énergie d'un atome hydrogéoïde est donnée par

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}. \quad (1.44)$$

### Atomes et molécules à plusieurs électrons

Les problèmes d'une particule dans une boîte, le rotateur rigide, l'oscillateur harmonique, et les atomes hydrogéoïdes ont des solutions QM exactes. Pour aller plus loin et traiter des atomes à plusieurs électrons et même des molécules(!) nous trouverons que l'équation de Schrödinger n'a plus de solution exacte et il faut donc nous familiariser avec des différentes façons pour trouver des solutions approximatives.

## 1.2 Approache semi classique

### Un tout petit peu d'histoire

Si les premières théories concernant la nature de la lumière se montraient assez indécises sur la question de si la lumière soit de nature particule ou onde, toute reservation semble avoir disparu quand Thomas YOUNG (1801) faisait une série d'expériences montrant bien la nature ondulatoire de la lumière. Il était donc généralement accepté que la lumière consiste des ondes électromagnétiques. Ces ondes électromagnétiques obéissent la loi,

$$\nu\lambda = c, \quad (1.45)$$

où  $\nu$  est la fréquence de la lumière en unité Herz ( $s^{-1}$ ),  $\lambda$  est la longueur de la onde en unité metres, et la constante  $c = 2,997 \times 10^8$  m/s. L'équation (1.45) applique à tout le spectre électromagnétique qui va en ordre de croissance de fréquence,  $\nu$ , (ou diminution de longueur d'onde,  $\lambda$ ), comme

1. ondes radio
2. micro ondes
3. infrarouge (IR)
4. visible
5. ultraviolet (UV)
6. rayons X
7. rayons  $\gamma$

Autant plus choquant était donc l'observation au début du dernier siècle qu'un comportement de particule venait d'être constaté pour la lumière. Max PLANCK (1900) a du invoqué l'idée de *quantification* d'énergie pour expliquer les métrements de radiation émise quand un corps noir (par exemple, une brique de fer) est chauffée au point de luminescence. La relation de Planck pour l'énergie irradiée est

$$E = nh\nu, \quad (1.46)$$

où  $\nu$  est la fréquence de la radiation émise et  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J·s est une constante, maintenant appelée la constante de Planck.

Peu après, Albert EINSTEIN (1905) invoqué l'idée d'absorption d'un particule de lumière (un *photon*) pour expliquer l'effet photoélectrique. Dans l'effet photoélectrique, une surface métallique peut émettre un électron après avoir absorbé de la lumière dès que l'énergie de la lumière est plus grande qu'une certaine seuille,  $\Phi$ , appelée la fonction de travail. L'énergie cinétique,  $T$ , de l'électron émise est donnée par l'équation

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \Phi + T. \quad (1.47)$$

Luis DE BROGLIE (1923) a suggéré que si les ondes de lumière peuvent se comporter comme des particules, alors les particules (par exemple, les électrons) puissent aussi se comporter comme des ondes avec longueur,

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}. \quad (1.48)$$

Une façon pour obtenir la relation de de Broglie est de commencer avec la relation

$$E = h\nu, \quad (1.49)$$

pour photons. Or, selon la théorie de relativité de Einstein, la masse d'un photon est donné par

$$E = mc^2, \quad (1.50)$$

donc

$$E = pc, \quad (1.51)$$

où

$$p = mc \quad (1.52)$$

est l'impulsion de l'électron. La combinaison des Éqns. (1.45), (1.49), et (1.51) donne l'Éq. (1.48) :

$$\begin{aligned} E &= h\nu \\ &= pc = p\lambda\nu \\ h &= p\lambda. \end{aligned} \quad (1.53)$$

### Approximation semi classique

Nous pouvons prendre les idées historiques déjà présentées pour créer une première théorie quantique pour étudier les problèmes déjà présentés dans la dernière section. Cette théorie ressemble beaucoup à ce qu'on appelle souvent la vieille théorie de la mécanique quantique, initiée par Niels BOHR (1913) et d'autres. Malgré ce fait, il est mieux à le considerer comme une approximation semi classique de la mécanique classique — c'est-à-dire une mélange appropriée des idées de la mécanique classique de Newton et de la mécanique quantique moderne. Cette approximation semi classique ne donne pas toujours les même résultats que la vraie mécanique quantique, mais à l'avantage de nous donner des résultats assez facilement tout en gardant un bon lien avec les idées de la mécanique classique.

La théorie est applicable à deux cas unidimensionnel :

1. Systèmes avec points de retour classique.
2. Systèmes circulaires, sans points de retour classique.

La particule dans une boîte et l'oscillateur harmonique à une dimension sont des problèmes avec points de retour classique. Par ceci, on veut dire que la particule rebonde entre deux murs et le point où la particule frappe le mur et change de direction est son point de retour. Pour ces systèmes, une argumentation simple basée sur la théorie des ondes implique que nous devons avoir un nombre entier divisé par deux de longueurs de ondes de de Broglie entre deux points de retour,  $x_1$  et  $x_2$ . Nous sommes donc mener aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} p\lambda &= h \\ p(x_2 - x_1) &= \frac{nh}{2} \\ \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx &= \frac{nh}{2}. \end{aligned} \tag{1.54}$$

Or, l'énergie,  $E$ , d'une particule avec énergie cinétique,  $T$ , et énergie potentiel,  $V$ , est donnée par la relation

$$\begin{aligned} E &= T + V \\ &= \frac{p^2}{2m} + V. \end{aligned} \tag{1.55}$$

Donc

$$\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[E - V(x)]} dx = \frac{nh}{2}; n = 1, 2, 3, \dots \tag{1.56}$$

Le rotateur rigide et les atomes hydrogéoïdes sont des exemples des systèmes avec des orbites circulaires. Dans ce cas, il suffit de faire l'intégration autour de l'orbite pour obtenir la constante de Planck fois un nombre entier des longueurs de ondes de de Broglie. Dans tous nos exemples des systèmes circulaires,  $p$  est indépendante de  $x$ , donc nous pouvons écrire,

$$p2\pi r = nh, \quad (1.57)$$

où  $r$  est la rayon de l'orbitale. En fait Bohr a commencé avec l'Éq. (1.57) écrite dans une forme différente, c'est-à-dire comme,

$$L = mvr = n\hbar; n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.58)$$

Ici  $L$  est l'impulsion angulaire et  $\hbar = h/2\pi$ . Donc l'impulsion angulaire est quantifiée et nous voyons clairement que la constante de Planck a des unités d'impulsion angulaire.

### La Particule dans une Boîte

Le potentiel pour une particule dans une boîte à une dimension et de longueur  $\ell$  est donnée par

$$V(x) = \begin{cases} 0; & 0 \leq x \leq \ell \\ +\infty; & \text{autrement} \end{cases} \quad (1.59)$$

Selon la mécanique classique, la particule est toujours dans la boîte et entre les points de retour  $x_1 = 0$  et  $x_2 = \ell$ , le potentiel est zéro. Donc notre équation semi classique [Éq. (1.56)] est réduite à

$$\ell\sqrt{2mE} = \frac{nh}{2}. \quad (1.60)$$

donc

$$E = \frac{n^2 h^2}{8m\ell^2}. \quad (1.61)$$

Cette équation est notre *condition de quantification* parce qu'elle limite les choix d'énergies de la particule selon la relation ( $V = 0$  dans la boîte),

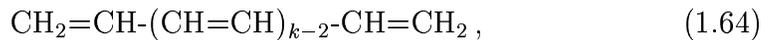
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{2}{n}\ell, \quad (1.62)$$

ou

$$E = \frac{n^2 h^2}{8m\ell^2}, \quad (1.63)$$

Cette équation nous dit que nous ne pouvons trouver notre particule que aux énergies discrètes dont les valeurs sont données par l'éq. (1.63). Nous verrons plus tard que ce resultat est le resultat QM exact à cause d'absence d'effet de tunnel dans ce problème.

Un exemple de l'applicabilité du modèle de la particule dans une boîte est au problème des spectre électronique des électrons  $\pi$  délocalisés des polyacétylènes



[des très longues molécules conjuguées qui résultent de la polymérisation d'acétylène (HCCH)] par des électrons dans une boîte. La molécule (1.58) a  $k$  double liaisons, donc  $2k$  électrons  $\pi$ . Nous avons donc  $k$  niveaux doublement occupés. L'énergie de l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO pour l'anglais "Highest Occupied Molecular Orbital") est donnée par

$$E_{HOMO} = \frac{k^2 h^2}{8m\ell^2}. \quad (1.65)$$

L'énergie de l'orbitale vacante la plus basse en énergie (LUMO pour l'anglais "Lowest Unoccupied Molecular Orbital") est donnée par

$$E_{LUMO} = \frac{(k+1)^2 h^2}{8m\ell^2}. \quad (1.66)$$

L'énergie du première excitation électronique (le "gap" HOMO-LUMO) est donc donnée par

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{LUMO} - E_{HOMO} \\ &= \frac{(k+1)h^2}{4m\ell^2}. \end{aligned} \quad (1.67)$$

Une lissage des énergies d'excitation de plusieurs polyacétylènes donne la valeur empirique,  $\ell = C(k+2)$  où  $C = 1,4 \text{ \AA}$ .

### Oscillateur harmonique

Les points de retour pour l'oscillateur harmonique à une dimension sont quand toute l'énergie est énergie potentielle,

$$\frac{1}{2}kx^2 = E. \quad (1.68)$$

Donc  $x_1 = -\sqrt{2E/k}$  et  $x_2 = +\sqrt{2E/k}$ . Selon la théorie semi classique notre équation de quantification est

$$\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2\mu E - \mu k x^2} dx = \frac{nh}{2}. \quad (1.69)$$

Il reste à faire l'intégrale. On l'écrit d'abord comme

$$\frac{nh}{2} = \sqrt{2\mu E} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 - \frac{k}{2E}x^2} dx. \quad (1.70)$$

Avec la substitution

$$\sin \theta = \sqrt{\frac{k}{2E}}x, \quad (1.71)$$

on obtient

$$\begin{aligned} \frac{nh}{2} &= 2E\sqrt{\frac{\mu}{k}} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sqrt{1 - \sin^2 \theta} \cos \theta d\theta. \\ &= 2E\sqrt{\frac{\mu}{k}} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^2 \theta d\theta. \end{aligned} \quad (1.72)$$

Nous pouvons finir l'intégration en utilisant la relation,

$$\cos^2 \theta = \frac{\cos 2\theta + 1}{2}. \quad (1.73)$$

Donc

$$\begin{aligned} \frac{nh}{2} &= E\sqrt{\frac{\mu}{k}} \left[ \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos 2\theta d\theta + \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} d\theta \right] \\ &= E\sqrt{\frac{\mu}{k}} \left[ \frac{\sin 2\theta}{2} \Big|_{-\pi/2}^{+\pi/2} + \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} d\theta \right] \\ &= E\sqrt{\frac{\mu}{k}} \pi. \end{aligned} \quad (1.74)$$

Maintenant il s'agit de résoudre l'équation pour l'énergie,

$$E = \frac{nh}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (1.75)$$

Comme  $k = \mu\omega^2$  et  $\hbar = h/2\pi$ , nous arrivons finalement à l'équation

$$E = n\hbar\omega; n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.76)$$

Pour comparaison la relation exacte pour la mécanique quantique est

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega; n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.77)$$

Nous apprendrons plus tard que la différence entre les expressions (1.76) et (1.77) est dû à l'effet tunnel.

Des transitions vibrationnelles sont observées dans les spectres de infra rouge des molécules diatomiques. Ces spectres peuvent être modélisées par la modèle d'oscillateur harmonique avec les transitions les plus intense données par la relation (*règle de sélection*),

$$\Delta n = \pm 1. \quad (1.78)$$

Donc les plus importantes transitions infra rouge ont des énergies

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{n+1} - E_n \\ &= \hbar\omega, \end{aligned} \quad (1.79)$$

avec espacement égale et indépendante du nombre quantique  $n$ .

### Rotateur Rigide

Le rotateur rigide est un exemple d'un système où les orbites sont circulaire dans la mécanique classique. Pour ce genre de système nous avons déjà remarqué que l'équation de quantification est

$$\mu vr = n\hbar; n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.80)$$

Comme le rotateur rigide est libre dans ses rotations, l'énergie de potentielle est zéro et l'énergie totale est juste l'énergie cinétique,

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}\mu v^2 \\ &= \frac{n^2\hbar^2}{2\mu r^2}. \end{aligned} \quad (1.81)$$

Nous verrons plus tard que le résultat exact de la mécanique quantique est

$$E = \frac{n(n+1)\hbar^2}{2\mu r^2}. \quad (1.82)$$

La différence entre les deux expressions (1.81) et (1.82) est que dans l'exacte solution la masse  $\mu$  est délocalisée sur la surface d'une sphère et non juste sur un cercle.

Des transitions rotationnelles sont observées dans les spectres de micro onde des molécules diatomiques. Ces spectres sont bien modélisées par la modèle de rotateur rigide avec les transitions les plus intenses données par la relation (*règle de sélection*),

$$\Delta n = \pm 1. \quad (1.83)$$

Donc les plus importantes transitions micro ondes ont des énergies,

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)\hbar^2}{\mu r^2}. \quad (1.84)$$

La séparation entre ces lignes est indépendante de  $n$ ,

$$\Delta \Delta E_n = \Delta E_{n+1} - \Delta E_n = \frac{\hbar^2}{\mu r^2}. \quad (1.85)$$

Ces spectres présentent une excellente façon à déterminer les longueurs des liaisons des diatomiques avec précision.

### Atome Hydrogéoïde

Un deuxième exemple d'un système où les orbites peuvent être circulaires dans la mécanique quantique est l'atome hydrogéoïde, consistant d'un noyau (supposé de masse infinie) de charge  $+Ze$  et un électron de masse  $m$  et de charge  $-e$ . L'énergie totale du système est donnée (en unités Gaussien) par

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r}. \quad (1.86)$$

La condition que les orbitales n'effondrent pas est que la force centripète est égale à la force d'attraction,

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}. \quad (1.87)$$

En combinaison avec la condition de quantification d'impulsion angulaire [Eq. (1.58)], nous trouvons que les rayons des orbites permises sont donnés par

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{Z m e^2}. \quad (1.88)$$

La vitesse correspondante à ce rayon est

$$v = \frac{Z e^2}{n \hbar}. \quad (1.89)$$

En substituant Éqs. (1.78) et (1.89) dans l'Éq. (1.86), nous arrivons à

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 m e^4}{n^2 \hbar^2}, \quad (1.90)$$

qui est aussi la solution exacte dans la mécanique quantique.

Une série de transitions appelée Rydberg se trouve dans les spectres UV-Vis pour l'atome H. Ces transitions correspondent aux transitions électroniques et sont gouvernés par l'équation,

$$h\nu = \hbar\omega = \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \frac{Z^2}{2} E_h, \quad (1.91)$$

où l'unité

$$E_h = \frac{m e^4}{\hbar^2} \quad (1.92)$$

est appelé un *hartree*.

## 1.3 L'équation de Schrödinger

### La fameuse équation

Erwin SCHRÖDINGER (1926) a postulé sa fameuse équation décrivant l'onde des particules. Dans une dimension l'équation de Schrödinger s'écrit comme

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}. \quad (1.93)$$

Il est à souligner que la forme de cette équation a été intuitée, pas obtenue par démonstration. L'équation donnée des énergies en bon accord avec expérience, mais l'interprétation de la fonction  $\Psi(x, t)$  n'était pas claire au début.

### Interpretation de la fonction d'onde

Maintenant tout le monde est d'accord que la quantité,

$$P(x_1, x_2; t) = \int_{x_1}^{x_2} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx \quad (1.94)$$

est la probabilité d'observation d'une particule à une position  $x$  entre  $x_1$  et  $x_2$  au temps  $t$  pourvu que la fonction d'onde est *normalisée* à un,

$$P(-\infty, +\infty; t) = 1. \quad (1.95)$$

Nous disons que le carré de la fonction d'onde,  $|\Psi(x, t)|^2$ , donne la densité de probabilité. Une notion importante est que cette probabilité est pour la répétition d'une expérience pour un grand nombre de particules et *non* pour des expériences répétées plusieurs fois sur une seule particule.

Quand

$$V(x, t) = V(x), \quad (1.96)$$

certaines solutions ont la propriété de séparabilité,

$$\Psi(x, t) = \psi(x)f(t), \quad (1.97)$$

où  $|\psi(x)|^2$  est toujours normalisé à un. Environ 90% de la Chimie Quantique se concerne de ces solutions spéciales! Comme

$$\begin{aligned} 1 &= P(-\infty, +\infty; t) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, t)^* \Psi(x, t) dx \\ &= f^*(t)f(t) \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \psi(x) dx \\ &= f^*(t)f(t), \end{aligned} \quad (1.98)$$

nécessairement

$$|f(t)|^2 = 1, \quad (1.99)$$

et donc la densité de probabilité,

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2, \quad (1.100)$$

est indépendante du temps pour ces solutions, ce qui justifie le nom d'*état stationnaire*.

### L'Équation indépendante du temps

Cherchons maintenant des équations pour  $f$  et  $\psi$ . En substituant l'Éq. (1.97) dans l'Éq. (1.93) nous obtenons,

$$\frac{1}{\psi(x)} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) \right) = i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt}. \quad (1.101)$$

La côté gauche est indépendante de  $t$  et la côté droite est indépendante de  $x$ . En conséquence l'équation est seulement vraie si les deux côtés sont égaux à la même constante, qu'on appelle l'énergie,  $E$ . L'équation pour  $f$  est

$$\frac{df(t)}{dt} = -i\frac{E}{\hbar}f(t). \quad (1.102)$$

Il s'agit d'une équation différentielle de première ordre. Sa solution est facilement obtenue,

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{f} df &= -i\frac{E}{\hbar} \int dt \\ \ln f &= -i\frac{E}{\hbar}t + i\phi \\ f(t) &= e^{-iEt/\hbar + i\phi} = e^{i\phi} e^{-iEt/\hbar}. \end{aligned} \quad (1.103)$$

Dans cette équation, la variable  $\phi$  est la *phase*. L'équation pour  $\psi(x)$  est l'Équation de Schrödinger indépendante du temps (ESIT) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (1.104)$$

### Les nombres complexes : rappèle

Les nombres complexes sont l'extension des nombres réels consistante par l'ajoute de

$$i = \sqrt{-1}. \quad (1.105)$$

Un nombre complexe typique est

$$z = x + iy, \quad (1.106)$$

où  $x$  et  $y$  sont réel. Le complexe conjugué de  $z$  est

$$z^* = x - iy. \quad (1.107)$$

Si  $y = 0$ , alors  $z$  est réel. Si  $x = 0$ , alors on dit que  $z$  est pur imaginaire.

**Théorème.**

$$z = re^{i\theta} = \underbrace{r \cos \theta}_x + i \underbrace{r \sin \theta}_y \quad (1.108)$$

où la modulus  $r$  de  $z$  est définie par la relation

$$\begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 \\ &= z^* z \\ &= |z|^2, \end{aligned} \quad (1.109)$$

et la phase  $\theta$  est définie par la relation,

$$\tan \theta = \frac{y}{x}. \quad (1.110)$$

Ce théorème est très utile pour deduire des relations trigonométriques. Donc l'équation

$$e^{i\alpha} e^{i\beta} = e^{i(\alpha+\beta)} \quad (1.111)$$

peut être développer dans la façon suivante :

$$\begin{aligned} \cos(\alpha + \beta) + i \sin(\alpha + \beta) &= (\cos \alpha + i \sin \alpha)(\cos \beta + i \sin \beta) \\ &= (\cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta) + i(\sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta) \end{aligned} \quad (1.112)$$

Comme les deux partis réels doivent être égaux et pareil pour les deux partis imaginaires,

$$\begin{aligned} \cos(\alpha + \beta) &= \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta \\ \sin(\alpha + \beta) &= \sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta \end{aligned} \quad (1.113)$$

Comme aussi

$$\begin{aligned} \cos(\alpha + \beta) &= \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta \\ \cos(\alpha - \beta) &= \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta, \end{aligned} \quad (1.114)$$

nous pouvons déduire la relation

$$\sin \alpha \sin \beta = \frac{\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)}{2}. \quad (1.115)$$

qui nous sera bientôt utile.

### Exercise

Problème Un certain système à une particule et à une dimension a la fonction d'onde,

$$\Psi(x, t) = ae^{-ibt} e^{bmx^2/\hbar}, \quad (1.116)$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes,  $m$  est la masse du particule, et  $\hbar$  est la constante de Planck divisée par  $2\pi$ . En utilisant l'équation de Schrödinger dépendante du temps, trouvez le potentiel  $V$  de ce système.

Solution La fonction d'onde a la forme

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}. \quad (1.117)$$

C'est-à dire, qu'il s'agit d'une solution séparable correspondante à un état stationaire. On reconnaît facilement que

$$E/\hbar = b \quad (1.118)$$

et que

$$\psi(x) = ae^{-bmx^2/\hbar}. \quad (1.119)$$

L'équation satisfaite par  $\psi(x)$  est l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (1.120)$$

Donc

$$V(x) = E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2}. \quad (1.121)$$

Or

$$\begin{aligned} \psi'(x) &= -\frac{2bm}{\hbar} \psi(x) \\ \psi''(x) &= \left( \frac{4b^2 m^2 x^2}{\hbar^2} - \frac{2bm}{\hbar} \right) \psi(x). \end{aligned} \quad (1.122)$$

Alors

$$V(x) = \hbar b + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{4b^2 m^2 x^2}{\hbar^2} - \frac{2bm}{\hbar} \right), \quad (1.123)$$

ou

$$V(x) = 2mb^2 x^2. \quad (1.124)$$

# Chapter 2

## Solutions exactes

### 2.1 Particule dans une boîte à une dimension

Nous avons déjà vu la solution semiclassique du problème de la particule dans une boîte à une dimension. Bien sûr que la solution semiclassique est seulement approximative (et donc pas la vraie solution). Il s'agit maintenant d'étudier la solution exacte du problème de mécanique quantique. Avant de faire ceci, il est bien de commencer avec un rappel de la mathématique des équations différentielles.

#### Équations différentielles : rappel

**A. Définitions.** Une *équation différentielle* est simplement une équation comprenant des dérivés, par exemple,

$$\begin{aligned}\frac{d^3y(x)}{dx^3} + 2x \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 + \sin x \cos y(x) &= 3e^x \\ y'''(x) + 2x[y'(x)]^2 + \sin x \cos y(x) &= 3e^x.\end{aligned}\quad (2.1)$$

Si les dérivés ne concernent qu'une seule variable, on parle d'une équation différentielle *ordinaire*, comme par exemple, l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x).\quad (2.2)$$

Sinon c'est une équation différentielle *partielle*, comme par exemple, l'équation de Schrödinger dépendante du temps,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}.\quad (2.3)$$

Si une équation différentielle ordinaire peut être écrit dans la forme

$$A_n(x)y^{(n)}(x) + A_{n-1}(x)y^{(n-1)}(x) + \cdots + A_1y'(x) + A_0y(x) = g(x), \quad (2.4)$$

on dit que c'est *linéaire d'ordre n*. Ici,

$$y^{(n)}(x) = \frac{d^n y(x)}{dx^n}. \quad (2.5)$$

Si  $g(x) = 0$ , on dit que l'équation différentielle est *homogène*. Sinon c'est *inhomogène*. Donc l'équation de Schrödinger indépendante du temps est une équation différentielle homogène et linéaire d'ordre  $n$ ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + [V(x) - E]\psi(x) = 0. \quad (2.6)$$

**B. Équations différentielles linéaires d'ordre 2.** Sans perte de généralité, on peut écrire

$$y''(x) + P(x)y'(x) + Q(x)y(x) = 0. \quad (2.7)$$

**Théorème** (facile). Si  $y_1(x)$  et  $y_2(x)$  sont des solutions de l'Éq. (2.7),  $y(x) = c_1y_1(x) + c_2y_2(x)$  est aussi une solution.

**Théorème** (difficile). Si les deux solutions  $y_1(x)$  et  $y_2(x)$  ne sont pas proportionnelles, chaque solution de l'Éq. (2.7) peut être exprimée comme une combinaison linéaire de  $y_1$  et de  $y_2$ ,

$$y(x) = c_1y_1(x) + c_2y_2(x). \quad (2.8)$$

*En fait, la solution générale d'une équation différentielle d'ordre  $n$  est déterminée à exactement  $n$  constantes près. Normalement on fixe ces  $n$  constantes par  $n$  conditions de frontières.*

**C. Un cas particulier.** On va maintenant considérer la situation quand

$$\begin{aligned} P(x) &= p \\ Q(x) &= q \end{aligned} \quad (2.9)$$

sont des constantes. Donc nous avons

$$y''(x) + py'(x) + qy(x) = 0. \quad (2.10)$$

Nous voulons trouver la solution générale. Pour faire ceci il suffit à trouver 2 solutions indépendentes. Essayons

$$y(x) = e^{sx}. \quad (2.11)$$

Comme

$$\begin{aligned} y'(x) &= sy(x) \\ y''(x) &= s^2y(x), \end{aligned} \quad (2.12)$$

nous avons

$$s^2y(x) + psy(x) + qy(x) = 0. \quad (2.13)$$

Nous ne sommes pas intéressé pas la solution triviale,  $y(x) = 0$ . Donc nous pouvons diviser par  $y(x)$  et obtenir ce qu'on appelle *l'équation auxiliaire*,

$$s^2 + ps + q = 0. \quad (2.14)$$

Bien sûr que

$$s = \frac{-p \pm \sqrt{p^2 - 4q}}{2} = s_1, s_2. \quad (2.15)$$

Si  $s_1 \neq s_2$ , la solution générale est

$$y(x) = c_1 e^{s_1 x} + c_2 e^{s_2 x}. \quad (2.16)$$

(Si  $s_1 = s_2$ , il faut chercher encore une solution.)

Nous allons combiner cette solution générale avec des conditions de frontières différentes pour étudier la physiques des simples "boîtes".

### Solution quantitative

**A. Conditions de frontières.** La boîte est divisée en trois régions,

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & x < 0 & \text{région I} \\ 0 & 0 < x < \ell & \text{région II} \\ +\infty & \ell < x & \text{région III} \end{cases} . \quad (2.17)$$

Nous pouvons réécrire l'équation de Schrödinger comme,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - V)\psi . \quad (2.18)$$

La quantité à gauche correspond à l'opérateur d'énergie cinétique. *On va supposer que cette quantité reste toujours finie* et que l'énergie,  $E$ , est aussi finie. Alors dans les régions I et III, le fait que la coté gauche est finie implique que la coté droite est finie. Comment ça se peut si  $V = +\infty$  et  $E$  est finie? La seule façon de sortir de ce paradoxe est si  $\psi = 0$  dans les régions I et III,

$$\psi_I(x) = \psi_{III}(x) = 0 . \quad (2.19)$$

Comme on suppose aussi que *la fonction d'onde est toujours continue* nous avons également que

$$\psi_{II}(0) = \psi_{II}(\ell) = 0 . \quad (2.20)$$

**B. Condition de valeur propre.** Focalisons sur la région II où l'équation de Schrödinger est

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_{II}''(x) = E\psi_{II}(x) . \quad (2.21)$$

On peut le réécrire comme

$$\psi_{II}''(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_{II}(x) = 0 . \quad (2.22)$$

L'équation auxiliaire est

$$s^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} s = 0 \quad (2.23)$$

et a les solutions

$$\begin{aligned} s &= \pm \sqrt{2mE}/\hbar \\ &= \pm p/\hbar , \end{aligned} \quad (2.24)$$

où

$$p = \sqrt{2mE} . \quad (2.25)$$

Nous avons que la solution générale est

$$\psi(x) = c_1 e^{+ipx/\hbar} + c_2 e^{-ipx/\hbar}. \quad (2.26)$$

Maintenant, appliquons les conditions de frontières. À  $x = 0$ , nous avons que

$$0 = \psi(0) = c_1 + c_2. \quad (2.27)$$

Donc nous pouvons définir

$$c = c_1 = -c_2, \quad (2.28)$$

et

$$\begin{aligned} \psi(x) &= c \left( e^{ipx/\hbar} - e^{-ipx/\hbar} \right) \\ &= 2ic \sin \left( \frac{px}{\hbar} \right). \end{aligned} \quad (2.29)$$

À  $x = \ell$ , nous avons que

$$\begin{aligned} 0 &= \psi(\ell) \\ &= 2ic \sin \left( \frac{p\ell}{\hbar} \right) \\ 0 &= \sin \left( \frac{p\ell}{\hbar} \right). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Forcement

$$\frac{p\ell}{\hbar} = n\pi. \quad (2.31)$$

Cette dernière équation est connue par le nom de *la condition de valeur propre* car elle fixe l'énergie (la valeur propre de l'équation de Schrödinger). De les éqs. (2.25) et (2.31) on arrive à

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8m\ell^2}, \quad (2.32)$$

la même chose que nous avons déjà vu dans l'éq. (1.61). La nombre,  $n$ , est appelé le *nombre quantique*.

**C. Orthonormalité.** Nous allons maintenant déduire la normalisation de  $\psi_n$  ( $\psi$  pour le *nombre quantique*  $n$ ). Sans perte de généralité

$$\psi_n(x) = c_n \sin \left( \frac{n\pi}{\ell} x \right). \quad (2.33)$$

Considérons l'intégrale,

$$\mathcal{I}_{m,n} = \int_0^\ell \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx. \quad (2.34)$$

Pour déterminer la constante de normalisation,  $c_n$ , nous demandons que

$$\mathcal{I}_{n,n} = 1 \quad (2.35)$$

(*condition de normalisation.*) Pour être plus générale nous allons évaluer l'intégrale

$$\mathcal{I}_{m,n} = c_m^* c_n \int_0^\ell \sin\left(\frac{m\pi}{\ell}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{\ell}x\right) dx. \quad (2.36)$$

Avec l'aide de la relation [à comparer avec l'éq. (1.115)]

$$\sin \alpha \sin \beta = \frac{\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)}{2}, \quad (2.37)$$

nous obtenons

$$\mathcal{I}_{m,n} = \frac{c_m^* c_n}{2} \left\{ \int_0^\ell \cos\left[(m-n)\frac{\pi}{\ell}x\right] dx - \int_0^\ell \cos\left[(m+n)\frac{\pi}{\ell}x\right] dx \right\}. \quad (2.38)$$

Mais

$$\int \cos(ax) dx = \frac{\sin(ax)}{a}. \quad (2.39)$$

Donc l'éq. (2.38) peut être réécrit comme

$$\mathcal{I}_{m,n} = \frac{c_m^* c_n}{2} \left\{ \frac{\sin\left[(m-n)\frac{\pi}{\ell}x\right]}{(m-n)\frac{\pi}{\ell}} \Big|_0^\ell - \frac{\sin\left[(m+n)\frac{\pi}{\ell}x\right]}{(m+n)\frac{\pi}{\ell}} \Big|_0^\ell \right\}. \quad (2.40)$$

En évaluant cette expression il faut faire attention à la division par zéro qui se passe quand  $m = n$ . Dans ce cas, il faut utiliser la règle de l'Hôpital,

$$\begin{aligned} \lim_{y \rightarrow 0} \frac{\sin(yx)}{y} &= \lim_{y \rightarrow 0} \frac{\frac{d \sin(yx)}{dy}}{\frac{dy}{dy}} \\ &= \lim_{y \rightarrow 0} x \cos(yx) \\ &= x. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Nous arrivons à

$$\mathcal{I}_{m,n} = \begin{cases} 0; & m \neq n \\ \frac{c_m^* c_m}{2} \ell; & m = n \end{cases} . \quad (2.42)$$

Donc la condition de normalisation [éq. (2.35)] nous donne

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{n,n} &= 1 \\ \mathcal{I}_{n,n} &= \frac{\ell}{2} |c_n|^2 \\ c_n &= \sqrt{\frac{2}{\ell}} . \end{aligned} \quad (2.43)$$

Donc

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\frac{n\pi}{\ell}x\right) , \quad (2.44)$$

et

$$\int_0^\ell \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{m,n} . \quad (2.45)$$

Le *delta de Kroenecker* est défini par

$$\delta_{m,n} = \begin{cases} 0; & m \neq n \\ 1; & m = n \end{cases} \quad (2.46)$$

On dit que les solutions sont *orthonormales*.

**Observations.** Maintenant que nous avons une solution complète et *exacte* d'un premier problème de mécanique quantique, ça vaut la peine d'arrêter un moment pour regarder les implications physique de cette solution.

1. En mécanique classique, la gamme des énergies possibles est continue – c'est-à-dire que toute valeur de l'énergie est possible. Dans la mécanique quantique, l'énergie est quantifiée – c'est-à-dire que la gamme d'énergie est discrète.
2. *Énergie de point zéro*: L'énergie de l'état fondamentale n'est pas zéro. (Dans ce cas, la valeur de l'énergie de point zéro est  $E_1 = h^2/8m\ell^2$ .)
3. La densité de probabilité (le carré de la fonction d'onde) a des noeds. Comment la particule traverse-t-elle la boîte? Le nombre des noeds moins un nous donne le nombre quantique  $n$  (ceci est vrai pour les solutions liées de toute système unidimensionnel.)

4. *Principe de correspondance*: Quand  $h \rightarrow 0$ ,

- a les niveaux d'énergie s'approchent pour approximer un continuum
- b la distribution de probabilité ressemble à une distribution classique de la particule moyennée sur temps

### La Particule Libre

Quand  $\ell \rightarrow \infty$ , nous avons le problème du *particule libre*. Comme

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\frac{n\pi}{\ell}x\right) \rightarrow_{\ell \rightarrow \infty} 0, \quad (2.47)$$

nous ne pouvons plus normaliser notre fonction d'onde. *En générale les solutions quantum mécanique nonliées ne sont pas normalisables, dans le sens que l'intégrale carré de la fonction d'onde n'est pas unité.*

Afin de simplifier le traitement en mécanique quantique de la particule libre, il est traditionnel à retourner à la solution générale pour la région intérieur de la boîte [éq. (2.26)] et de choisir les solutions

$$\begin{aligned} \psi_{\pm p}(x) &= ce^{\pm ipx/\hbar} \\ p &= \sqrt{2mE}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Ce choix est justement possible à cause de manque de quantification des niveaux des énergies pour le continuum. Il y a deux façons utilisées pour choisir la constante  $c$  dépendente de façon qu'on veut utiliser pour "normaliser le continuum":

1. *Normalisation en boîte*. On imagine que les particules sont confiné dans une très grande boîte de longueur,  $L$ , et on met  $c = 1/\sqrt{L}$ . La normalisation de la fonction d'onde est donc

$$\begin{aligned} \int_0^L |\psi_{\pm p}(x)|^2 dx &= \frac{1}{L} \int_0^L |e^{\pm ipx/\hbar}|^2 dx \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L 1 dx \\ &= \frac{1}{L} L \\ &= 1. \end{aligned} \quad (2.49)$$

La valeur de  $L$  n'est jamais spécifiée et s'annule dans toute calcul physique (sinon le calcul ne peut pas être correct!)

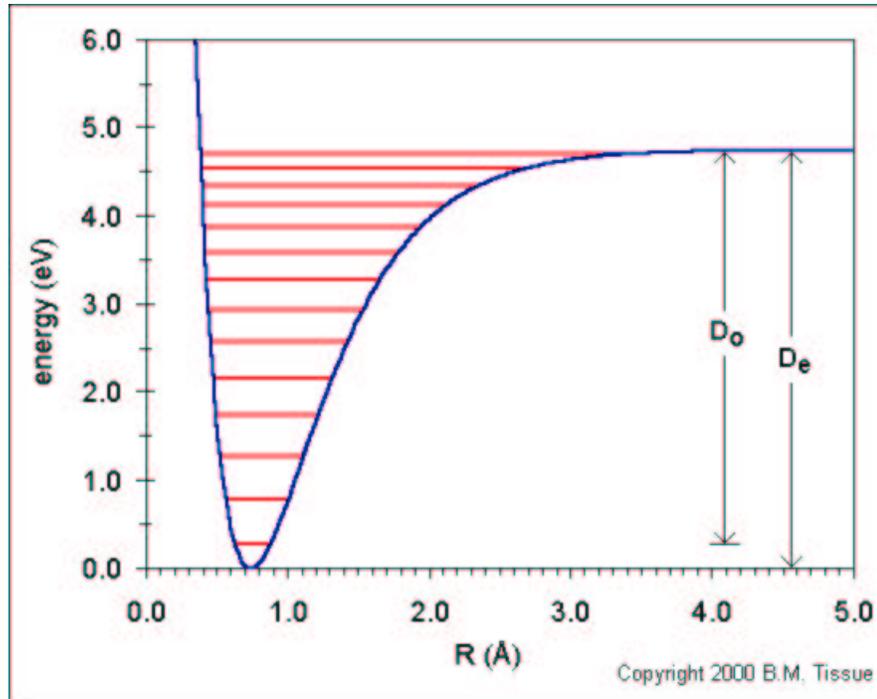


Figure 2.1: Forme générique du potentiel décrivant la force entre les deux atomes dans un diatomique

2. *Normalisation de la fonction de Dirac.* Ici  $c = 1$  et on utilise la relation

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{p_1}^*(x) \psi_{p_2}(x) dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(p_2 - p_1)x/\hbar} dx \\ &= \delta(p_1 - p_2), \end{aligned} \quad (2.50)$$

où la *fonction de Dirac* a la définition

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) f(x) dp = f(x_0). \quad (2.51)$$

### L'Effet Tunnel

Nous allons maintenant considérer le problème du potentiel  $V(r)$  décrivant la force entre les deux atomes dans un diatomique (fig. 2.1). Essayons de

modéliser ce potentiel rudement avec le potentiel,

$$V(x) = \begin{cases} +\infty; & x < 0; & \text{région I} \\ 0; & 0 < x < \ell; & \text{région II} \\ V_0; & \ell < x; & \text{région III} \end{cases} \quad (2.52)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger divisent en deux types :

- *liées* si  $E < V_0$ ,
- *continuum* si  $E > V_0$  .

Pour le continuum, nous n'avons pas de condition de valeur propre (donc les niveaux ne sont pas quantifiés) et le problème de normalisation ressemble au problème de normalisation pour une particule libre. Nous n'allons pas considérer ce cas davantage. Par contre, les solutions liées sont très intéressantes, surtout dans la région III. Dans cette région la solution générale est

$$\psi_{III}(x) = Ce^{ip_{III}x/\hbar} + De^{-ip_{III}x/\hbar}, \quad (2.53)$$

où

$$p_{III} = \sqrt{2m(E - V_0)}. \quad (2.54)$$

Comme la racine carrée est imaginaire dans ce cas (!) il est plus commode à utiliser la variable  $k$  définie par

$$p_{III} = ik. \quad (2.55)$$

La solution générale [éq. (2.53)] devient alors,

$$\psi_{III}(x) = Ce^{-ikx/\hbar} + De^{+kx/\hbar}. \quad (2.56)$$

Mais la deuxième des termes divergent dans la limite que  $x \rightarrow \infty$ . Comme les solutions liées doivent toujours être normalisable, nous concluons que  $D = 0$ . La solution générale est donc,

$$\psi_{III}(x) = Ce^{-ikx/\hbar}. \quad (2.57)$$

Par contre la constante  $C$  n'est pas zéro et mène à une certaine probabilité que la particule se trouve sous la barrière (dans la région défendue par la mécanique classique). Ceci est un nouveau effet qui se trouve ni dans la mécanique classique ni dans la mécanique semiclassique présentée au début

du cours. En fait, grâce à ce *phénomène de tunnel* une particule initialement piégée dans un puits de la forme

$$V(x) = \begin{cases} +\infty; & x < 0; & \text{région I} \\ 0; & 0 < x < \ell_1; & \text{région II} \\ V_0; & \ell_1 < x < \ell_2; & \text{région III} \\ 0; & \ell_2 < x; & \text{région IV} \end{cases} \quad (2.58)$$

peut échapper de la région III pour ensuite sortir comme “particule libre” dans la région IV. Loin d’être de la “science fiction” nous trouvons ici une explication des phénomènes très réels de radioactivité des noyaux et de préionisation des électrons des molécules dans des forts champs électrique.

### Des pages web

Il y a plusieurs pages sur le web montrant des solutions interactives ou animées des problèmes des puits unidimensionnelles. Voici quelques références :

- [http://www.chem.uci.edu/education/undergrad\\_pgm/applets/dwell/dwell.htm](http://www.chem.uci.edu/education/undergrad_pgm/applets/dwell/dwell.htm)
- <http://alta1.middlebury.edu/chemistry/class/physical/quantum/quantum.html>
- [http://physics.ucr.edu/~vandalen/phy40e/40e\\_ani.html](http://physics.ucr.edu/~vandalen/phy40e/40e_ani.html)
- <http://rugth30.phys.rug.nl/quantummechanics/tunnel.htm>

Profitez-en pour jouer un peu! Au même temps vous améliorerez votre intuition pour la mécanique quantique!

### Exercice

Problème. Une modèle simple pour les électrons  $\pi$  dans une molécule conjuguée telle que la butadiène ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ) est une boîte à une dimension. En supposant une longueur de boîte de  $7,0 \text{ \AA}$ , quelle est la longueur d’onde prédite par ce modèle pour l’absorption entre l’orbitale moléculaire haute occupée (HOMO pour l’anglais “highest occupied molecular orbital”) et l’orbitale moléculaire basse vacante (LUMO pour l’anglais “lowest unoccupied molecular orbital”)? La valeur expérimentale est  $217 \text{ nm}$ .

Solution. Butadiène a 4 électrons  $\pi$  donc seulement les niveaux  $n = 1$  et  $n = 2$  sont occupés. Le niveau  $n = 2$  est le HOMO et le niveau  $n = 3$  est le LUMO. La formule pour l'énergie d'une particule dans une boîte est

$$E = \frac{h^2}{8m\ell^2}n^2. \quad (2.59)$$

Donc l'énergie de la transition est

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m\ell^2}(3^2 - 2^2) = \frac{5}{8} \frac{h^2}{8m\ell^2}. \quad (2.60)$$

Au même temps,

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}. \quad (2.61)$$

Donc

$$\frac{5}{8} \frac{h^2}{8m\ell^2} = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.62)$$

ou

$$\lambda = \frac{8}{5} cm\ell^2/h. \quad (2.63)$$

Il reste à insérer les constantes physiques et de faire le calcul (pas toujours des étapes triviales!),

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{8(2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s})(9,10939 \times 10^{-31} \text{ kg})(7,0 \times 10^{-10} \text{ m})^2}{5 \cdot 6,62608 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}} \\ &= 323,12 \times 10^{-9} \text{ m} \\ &= 323 \text{ nm}. \end{aligned} \quad (2.64)$$

## 2.2 Opérateurs

### Notion d'Opérateur

Un *opérateur* est une règle pour transformer une fonction à une autre,

$$\hat{A}f(x) = g(x). \quad (2.65)$$

Pour donner des exemples : L'opérateur de position est défini par

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x). \quad (2.66)$$

L'opérateur du potentiel est défini par

$$\hat{V}\psi(x) = V(x)\psi(x). \quad (2.67)$$

Ce sont des exemples d'opérateurs *locals* ou *multiplicatifs*. L'opérateur d'impulsion est défini par

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx}. \quad (2.68)$$

L'opérateur d'énergie cinétique est défini par

$$\hat{T}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2}. \quad (2.69)$$

Ces derniers deux exemples sont des exemples d'opérateurs *semi-locals* ou *différentiels*.

Si  $c_A$  et  $c_B$  sont des nombres complexes, la *combinaison linéaire*,  $c_A\hat{A} + c_B\hat{B}$ , des opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  est définie par

$$(c_A\hat{A} + c_B\hat{B})\psi(x) = c_A\hat{A}\psi(x) + c_B\hat{B}\psi(x). \quad (2.70)$$

L'opérateur de l'hamiltonien,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.71)$$

dans la fameuse équation,

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (2.72)$$

est un bon exemple de la summation de deux opérateurs ( $\hat{T}$  et  $\hat{V}$ ). Donc

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x). \quad (2.73)$$

Le *produit* des opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  est défini par

$$(\hat{A}\hat{B})f(x) = \hat{A}(\hat{B}f(x)). \quad (2.74)$$

Un exemple est l'opérateur de l'énergie cinétique,

$$\hat{T} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2. \quad (2.75)$$

Comme

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}, \quad (2.76)$$

nous avons

$$\begin{aligned} \hat{p}^2 f(x) &= -i\hbar \frac{d}{dx} \left( -i\hbar \frac{df(x)}{dx} \right) \\ &= -\hbar^2 \frac{d^2 f(x)}{dx^2}. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Donc

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (2.78)$$

Le *commutateur* des opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  est défini par

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (2.79)$$

Essayons à calculer le commutateur de  $\hat{p}$  et  $\hat{x}$  !

$$\begin{aligned} \hat{p}\hat{x}f(x) &= -i\hbar \frac{d}{dx} x f(x) \\ &= -i\hbar f(x) - i\hbar x \frac{df(x)}{dx} \\ &= (-i\hbar + \hat{x}\hat{p}) f(x). \end{aligned} \quad (2.80)$$

Donc

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \quad (2.81)$$

Un peu plus subtile est l'idée que deux opérateur  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  sont *égaux* si

$$\hat{A}f(x) = \hat{B}f(x), \quad (2.82)$$

pour toute fonction  $f(x)$ . Par exemple, on sait que

$$[\hat{x}, \hat{p}]f(x) = i\hbar f(x) \quad (2.83)$$

pour toute fonction  $f(x)$ , donc on sait que

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \quad (2.84)$$

Un opérateur,  $\hat{A}$ , est *linéaire* si

$$\begin{aligned} \hat{A}(f(x) + g(x)) &= \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x) \\ \hat{A}(cf(x)) &= c\hat{A}f(x). \end{aligned} \quad (2.85)$$

Comme exemple, l'équation différentielle linéaire,

$$A_n(x)y^{(n)}(x) + A_{n-1}(x)y^{(n-1)}(x) + \cdots + A_1(x)y'(x) + A_0(x)y(x) = g(x), \quad (2.86)$$

peut être écrit comme

$$\hat{\Omega}y(x) = g(x), \quad (2.87)$$

où

$$\hat{\Omega} = A_n(x)\frac{d^n}{dx^n} + A_{n-1}(x)\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} + \cdots + A_1(x)\frac{d}{dx} + A_0(x) \quad (2.88)$$

est à la fois un opérateur différentiel et un opérateur linéaire.

Une autre équation très importante est une *équation de valeur propre*,

$$\hat{A}f(x) = af(x). \quad (2.89)$$

Ici,  $a$  est la *valeur propre* et  $f(x)$  est la *fonction propre*. Par exemple,  $f(x) = e^{ikx/\hbar}$  est une fonction propre de l'opérateur d'impulsion,  $\hat{p}$ , avec valeur propre  $k$ . Pour voir ceci,

$$\begin{aligned} \hat{p} &= -i\hbar \frac{d}{dx} \\ -i\hbar \frac{d}{dx} e^{ikx/\hbar} &= -i\hbar (ik/\hbar) e^{ikx/\hbar} \\ &= k e^{ikx/\hbar}. \end{aligned} \quad (2.90)$$

### Les Postulats de la Mécanique Quantique

- Postulat No. 1. Pour chaque propriété mesurable (observable)  $A$ , il y a un opérateur correspondant,  $\hat{A}$ .
- Postulate No. 2. La recette pour créer un opérateur de mécanique quantique à partir d'un observable de mécanique classique est,

$$\begin{aligned} x &\rightarrow \hat{x} \\ p &\rightarrow \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} \\ xp &\rightarrow \frac{1}{2} (\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x}). \end{aligned} \quad (2.91)$$

(Mais on a rarement besoin de transformer le produit  $xp!$ ) Un exemple de l'utilisation de cette recette commence avec une alternative à l'équation de Newton,

$$\vec{F} = m\vec{a}. \quad (2.92)$$

Cette alternative est l'équation de Hamilton (1805-1865) qui exprime l'énergie totale,  $E$ , comme summation de l'énergie cinétique,  $T$ , et l'énergie potentiel,  $V$ ,

$$E = T + V. \quad (2.93)$$

On voit que l'opérateur correspondant à l'énergie est l'*hamiltonien*,  $\hat{H}$ , défini par

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (2.94)$$

- Postulate No. 3. Les fonctions propres,  $f_n(\vec{r})$ , d'un observable  $\hat{A}$ ,

$$\hat{A}f_n(\vec{r}) = a_n f_n(\vec{r}), \quad (2.95)$$

peut être choisies orthonormales,

$$\int f_m^*(\vec{r}) f_n(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{n,m}, \quad (2.96)$$

et forme une *base* permettant le développement de toute fonction d'onde (avec les mêmes conditions de frontières),

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t) f_n(\vec{r}). \quad (2.97)$$

- Postulate No. 4. Le résultat d'un mesurement de la propriété  $A$  est toujours un de ces valeurs propres. La probabilité de mesurer  $a_n$  est donné par  $|c_n(t)|^2$  quand  $\Psi_n(\vec{r}, t)$  est normalisée et le résultat du mesurement est la réduction de la fonction d'onde,

$$\Psi_n(\vec{r}, t) \rightarrow f_n(\vec{r}). \quad (2.98)$$

Cette réduction de la fonction d'onde sur observation de  $a_n$  est nommé le *Principe de Copenhague*.

Evidement nous devons avoir

$$\sum_n |c_n(t)|^2 = 1, \quad (2.99)$$

c-à-d la summation sur tous les probabilités doit donner 1. Pour voir ceci,

$$\begin{aligned}
1 &= \int \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r} \\
&= \sum_{m,n} c_m^*(t) c_n(t) \int f_m^*(\vec{r}) f_n(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= \sum_{m,n} c_m^*(t) c_n(t) \delta_{m,n} \\
&= \sum_n |c_n(t)|^2.
\end{aligned} \tag{2.100}$$

Voici un exemple de l'application du Principe de Copenhague. Après une perturbation (par exemple, le passage d'un champs électrique transitoire) la fonction d'onde d'un atome n'est plus stationnaire, mais elle peut être exprimée comme combinaison linéaire des états stationnaires,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \tag{2.101}$$

où les  $\psi_n$  sont les fonctions propres de l'hamiltonien  $\hat{H}$  du système non perturbé. La probabilité de trouver l'atome dans son  $n$ ième état d'énergie est

$$|c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar}|^2 = |c_n(t)|^2. \tag{2.102}$$

Il est à repeter que le resultat d'un measurement d'une propriété  $A$  est toujours une valeur propre de  $\hat{A}$ . Par contre, le resultat moyen anticipé (aussi appelé la *valeur d'expectation* ou l'*espérance*) d'un ensemble de méseurements sur des systèmes identiques mais indépendantes est la *valeur moyenne*,  $\langle \hat{A} \rangle$ , par rapport à la fonction d'onde,  $\Psi(\vec{r}, t)$ , définie par

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r}. \tag{2.103}$$

La valeur moyenne peut être exprimée comme un moyen sur les valeur propres de  $\hat{A}$ ,

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle &= \int \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r} \\
&= \sum_{m,n} c_m^*(t) c_n(t) \int f_m^*(\vec{r}) \hat{A} f_n(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= \sum_{m,n} c_m^*(t) c_n(t) a_n \int f_m^*(\vec{r}) f_n(\vec{r}) d\vec{r}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{m,n} c_m^*(t) c_n(t) a_n \delta_{m,n} \\
&= \sum_n |c_n(t)|^2 a_n.
\end{aligned} \tag{2.104}$$

### Équation de Schrödinger à 3 Dimensions et Pour Plusieurs Particules

En trois dimensions, comme en une dimension, l'équation de Schrödinger dépendante du temps,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t), \tag{2.105}$$

a des solutions stationnaires,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}, \tag{2.106}$$

quand le potentiel,  $V(r)$ , est indépendant du temps. La fonction d'onde,  $\psi$ , et son énergie,  $E$ , sont des solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \tag{2.107}$$

La démonstration en trois dimensions se passe comme la démonstration en une dimension. Il n'y a rien de nouveau jusqu'ici!

Maintenant regardons l'opérateur  $\hat{H}$  en trois dimensions,

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\
&= \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + V(x, y, z) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z),
\end{aligned} \tag{2.108}$$

où l'opérateur laplacien (ou "del carré") est défini par

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \tag{2.109}$$

Donc l'équation de Schrödinger indépendante du temps en trois dimensions est

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z). \tag{2.110}$$

Donc l'équation de Schrödinger indépendante du temps est

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z). \quad (2.111)$$

Pour faire la généralisation à  $n$  particules, introduisons les coordonnées

$$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i), \quad (2.112)$$

pour la particule  $i$  et aussi son laplacien

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \quad (2.113)$$

L'équation de Schrödinger indépendante de temps est

$$\left[ -\sum_{i=1,n} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n). \quad (2.114)$$

Un exemple est l'hamiltonien pour les deux électrons dans l'atome de helium,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (2.115)$$

Ici l'opérateur correspondant à l'énergie cinétique est

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2), \quad (2.116)$$

l'opérateur correspondant à l'attraction aux noyaux est

$$\hat{V}_{ne} = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}, \quad (2.117)$$

est l'opérateur correspondant à la répulsion entre les électrons est

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (2.118)$$

La probabilité pour trouver simultanément la particule 1 dans une boîte de dimension  $dx_1 dy_1 dz_1$  centrée à  $\vec{r}_1$ , la particule 2 dans une boîte de dimension  $dx_2 dy_2 dz_2$  centrée à  $\vec{r}_2$ , ..., et la particule  $n$  dans une boîte de dimension  $dx_n dy_n dz_n$  centrée à  $\vec{r}_n$  est donnée par,

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n. \quad (2.119)$$

La condition de normalisation est

$$\int \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n = 1, \quad (2.120)$$

qui est souvent abrégé par

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1, \quad (2.121)$$

où

$$d\tau = d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n. \quad (2.122)$$

### Particule dans une Boîte à 3 Dimensions

Il s'agit maintenant de reconsidérer le problème de la particule dans une boîte, mais cette fois dans trois dimensions avec potentiel,

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & ; \quad 0 < x < a, 0 < y < b, \text{ et } 0 < z < c \\ +\infty & ; \quad \text{autrement} \end{cases}. \quad (2.123)$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps est

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi \quad (2.124)$$

dans la boîte.

Nous allons résoudre ce problème par la *méthode de séparation des variables*. Pour faire ceci on commence avec la fonction d'essai

$$\psi(x, y, z) = f(x)g(y)h(z). \quad (2.125)$$

Remarquons que la normalisation de  $f$ ,  $g$ , et  $h$  garantit la normalisation de  $\psi$ ,

$$\int \int \int |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = \int |f(x)|^2 dx \int |g(y)|^2 dy \int |h(z)|^2 dz. \quad (2.126)$$

Pour continuer, faisons la substitution (2.125). Alors

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} gh + f \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} h + fg \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \right) = E f g h, \quad (2.127)$$

qui peut être réécrite comme

$$-\frac{\hbar^2}{2mf} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2mg} \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2mh} \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = E. \quad (2.128)$$

Or, nous avons,

$$\text{fonction de } x + \text{fonction de } y + \text{fonction de } z = \text{constante}, \quad (2.129)$$

et ceci pour toute valeur de  $x$ ,  $y$ , et  $z$ , chose impossible sauf si chaque terme à gauche est égale à une constante,

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2mf} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} &= E_x \\ -\frac{\hbar^2}{2mg} \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} &= E_y \\ -\frac{\hbar^2}{2mh} \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} &= E_z. \end{aligned} \quad (2.130)$$

En fait, nous venons de réduire une équation de Schrödinger pour la particule dans une boîte à trois dimensions à trois équations de Schrödinger chaque une pour une particule dans une boîte à une dimension,

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2mf} \frac{\partial^2}{\partial x^2} &= E_x f \\ -\frac{\hbar^2}{2mg} \frac{\partial^2}{\partial y^2} &= E_y g \\ -\frac{\hbar^2}{2mh} \frac{\partial^2}{\partial z^2} &= E_z h! \end{aligned} \quad (2.131)$$

Evidament,

$$E = E_x + E_y + E_z. \quad (2.132)$$

Nous connaissons déjà la solution du problème à une dimension,

$$\begin{aligned} f_{n_x}(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \\ E_{n_x} &= \frac{\hbar^2}{8m} \frac{n_x^2}{a^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{n_y}(y) &= \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \\
E_{n_y} &= \frac{h^2 n_y^2}{8m b^2} \\
h_{n_z}(z) &= \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_z \pi y}{c}\right) \\
E_{n_z} &= \frac{h^2 n_z^2}{8m c^2}.
\end{aligned} \tag{2.133}$$

Donc

$$\begin{aligned}
\psi_{(n_x, n_y, n_z)} &= \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi y}{c}\right) \\
E_{(n_x, n_y, n_z)} &= \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right),
\end{aligned} \tag{2.134}$$

et nous avons maintenant 3 nombres quantiques!

Quand  $a = b = c$ , nous avons

$$E_{(n_x, n_y, n_z)} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \tag{2.135}$$

$n_x$	$n_y$	$n_z$	$\frac{8ma^2 E_{(n_x, n_y, n_z)}}{h^2}$
1	1	1	3
1	1	2	6
1	2	1	6
2	1	1	6
1	2	2	9
2	1	2	9
2	2	1	9
1	1	3	11
1	3	1	11
3	1	1	11

Nous avons plusieurs combinaisons des nom-

bres quantiques qui mènent aux mêmes énergies. Dans ce cas, on parle des niveaux qui sont 3 fois dégénérés et dit que pour ces niveaux la degré de dégénérescence est 3.

Théorème. Si  $n$  solutions  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  ont la même énergie,

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n \tag{2.136}$$

est une autre solution avec la même énergie.

Démonstration.

$$\begin{aligned}
 \hat{H}\psi &= \hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n) \\
 &= c_1\hat{H}\psi_1 + c_2\hat{H}\psi_2 + \cdots + c_n\hat{H}\psi_n \\
 &= c_1E\psi_1 + c_2E\psi_2 + \cdots + c_nE\psi_n \\
 &= E(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n) \\
 &= E\psi.
 \end{aligned} \tag{2.137}$$

Définition Les fonctions  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  sont *linéairement indépendentes* si la seule solution à l'équation,

$$0 = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n \tag{2.138}$$

est

$$c_1 = c_2 = \cdots = c_n = 0. \tag{2.139}$$

Définition. La *dégré de dégénérescence* d'un niveau d'énergie  $E$  est le nombre maximum de solutions avec l'énergie  $E$  qui sont linéairement indépendante.

Un ensemble de solutions linéairement indépendant peut toujours être orthonormalisé selon l'*algorithme de Gram et Schmidt*. L'explication de l'algorithme est facilité par l'utilisation de la *notation de Dirac*,

$$\langle f|g \rangle = \int f^*(\tau)g(\tau) d\tau. \tag{2.140}$$

L'orthonormalisation Gram-Schmidt fait la transformation des fonctions  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  à un nouveau ensemble  $\psi'_1, \psi'_2, \dots, \psi'_n$  des fonctions orthonormales, en passant par des fonctions intermédiaires  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$  orthogonales mais pas normalisées:

$$\begin{aligned}
 \phi_1 &= \psi_1 \\
 \psi'_1 &= \phi_1 / \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle^{1/2} \\
 \phi_2 &= \psi_2 - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_2 \rangle \\
 \psi'_2 &= \phi_2 / \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle^{1/2} \\
 \phi_3 &= \psi_3 - \psi'_2 \langle \psi'_2 | \psi_3 \rangle - \psi'_1 \langle \psi'_1 | \psi_3 \rangle \\
 \psi'_3 &= \phi_3 / \langle \phi_3 | \phi_3 \rangle^{1/2} \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{2.141}$$

### Quelques Remarques sur la Valeur Moyenne

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A} \rangle &= \int \psi^* \hat{A} \psi \, d\tau \\
 &= \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle \\
 \langle \hat{A} \rangle &\neq \int \hat{A} \psi^* \psi \, d\tau \\
 \langle \hat{A} \rangle &\neq \int (\hat{A} \psi)^* \psi \, d\tau = \langle \hat{A} \psi | \psi \rangle. \tag{2.142}
 \end{aligned}$$

Sauf ... quand?

$$\begin{aligned}
 \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle &= \langle \hat{A} \psi | \psi \rangle \\
 &= \int (\hat{A} \psi)^* \psi \, d\tau \\
 &= \left( \int (\hat{A} \psi) \psi^* \, d\tau \right)^* \\
 &= \left( \int \psi^* \hat{A} \psi \, d\tau \right)^* \\
 &= \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle^*. \tag{2.143}
 \end{aligned}$$

Donc la valeur moyenne doit être réelle, qui est le cas pour toute propriété expérimentale.

Un opérateur satisfaisant

$$\langle f | \hat{A} g \rangle = \langle \hat{A} f | g \rangle \tag{2.144}$$

est dit *hermitique*. Pour montrer que  $\hat{p} = -i\hbar d/dx$  est hermitique,

$$\begin{aligned}
 \langle f | \hat{p} g \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} f^* \left( -i\hbar \frac{dg}{dx} \right) dx \\
 &= -i\hbar f^* g \Big|_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df^*}{dx} g \, dx \\
 &= 0 + i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df^*}{dx} g \, dx \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left( -i\hbar \frac{df}{dx} \right)^* g \, dx \\
 &= \langle \hat{p} f | g \rangle. \tag{2.145}
 \end{aligned}$$

Evidemment des valeurs moyennes réelles peuvent être associées avec des opérateurs complexes!

**Exercice**

Problème Est-ce que les fonctions suivantes sont des fonctions propres de  $d^2/dx^2$ ? Si oui, quelles sont leur valeurs propres? a)  $e^x$ , b)  $x^2$ , c)  $\sin x$ , d)  $3 \cos x$ , e)  $\sin x + \cos x$ .

Solution

a) fonction propre égale à 1 :

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} e^x &= \frac{d}{dx} \left( \frac{de^x}{dx} \right) \\ &= \frac{de^x}{dx} \\ &= e^x \\ &= 1 \cdot e^x \end{aligned} \tag{2.146}$$

b) pas une fonction propre :

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} (x^2) &= \frac{d}{dx} \left( \frac{dx^2}{dx} \right) \\ &= \frac{d2x}{dx} \\ &= 2 \\ &\neq \text{constante} \cdot x^2 \end{aligned} \tag{2.147}$$

c) fonction propre avec valeur propre égale à -1 :

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} (\sin x) &= \frac{d}{dx} \left( \frac{d \sin x}{dx} \right) \\ &= \frac{d \cos x}{dx} \\ &= -\sin x \\ &= -1 \cdot \sin x \end{aligned} \tag{2.148}$$

d) fonction propre avec valeur propre égale à -1 :

$$\frac{d^2}{dx^2} (3 \cos x) = \frac{d}{dx} \left( \frac{d3 \cos x}{dx} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{d(-3 \sin x)}{dx} \\
&= -3 \cos x \\
&= -1 \cdot 3 \cos x
\end{aligned} \tag{2.149}$$

e) fonction propre avec valeur propre égale à -1 :

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dx^2}(\sin x + \cos x) &= \frac{d}{dx} \left( \frac{d(\sin x + \cos x)}{dx} \right) \\
&= \frac{d(\cos x - \sin x)}{dx} \\
&= -\sin x - \cos x \\
&= -1 \cdot (\sin x + \cos x)
\end{aligned} \tag{2.150}$$

## 2.3 Oscillateur harmonique simple

### Molécule diatomique

L'oscillateur harmonique est un modèle pour décrire les vibrations moléculaire pour un diatomique avec les deux noyaux de masse  $m_1$  et  $m_2$  et vecteur de position  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  respectivement. Nous avons déjà vu [Éq. (1.20)] que l'énergie cinétique pour un diatomique peut être écrit comme

$$T = \frac{1}{2}M|\dot{\vec{R}}|^2 + \frac{1}{2}\mu|\dot{\vec{r}}|^2 \tag{2.151}$$

dans la mécanique classique, où

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}, \tag{2.152}$$

est le coordonés en coordoné de centre de masse,

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1. \tag{2.153}$$

est le coordoné relatif,

$$M = m_1 + m_2 \tag{2.154}$$

est la masse totale, et

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.155}$$

est la masse reduite. L'Hamiltonien classique est donc

$$H = \frac{1}{2}M|\dot{\vec{R}}|^2 + \frac{1}{2}\mu|\dot{\vec{r}}|^2 + V(r), \quad (2.156)$$

qui est séparable. Selon les postulats de la mécanique quantique, l'opérateur correspondant à ce Hamiltonien est

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_R^2 + \hat{T}_r + \hat{V}(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r). \end{aligned} \quad (2.157)$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps est donc

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.158)$$

On dit que cette équation est séparable. C'est-à-dire qu'il existe des solutions de la forme,

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \tilde{\psi}(\vec{r})\phi(\vec{R}). \quad (2.159)$$

Pour trouver  $\tilde{\psi}$  et  $\phi$ , on fait la substitution de l'éq. (2.159) dans l'éq. (2.158) pour obtenir

$$\frac{1}{\phi(\vec{R})} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\phi(\vec{R}) \right] + \frac{1}{\tilde{\psi}(\vec{r})} \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r) \right) \tilde{\psi}(\vec{r}) \right] = E. \quad (2.160)$$

Nous avons donc une équation de la forme

$$\text{fonction de } \vec{R} \text{ seulement} + \text{fonction de } \vec{r} \text{ seulement} = \text{constante}, \quad (2.161)$$

qui doit être satisfait pour toute combinaison des valeurs de  $\vec{R}$  et de  $\vec{r}$ . La seule façon pour accomplir ce merveille est de supposer que chaque fonction est elle-même égale à une constante. Donc

$$\begin{aligned} \frac{1}{\phi(\vec{R})} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\phi(\vec{R}) \right] &= E_R \\ \frac{1}{\tilde{\psi}(\vec{r})} \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r) \right) \tilde{\psi}(\vec{r}) \right] &= E_r \\ E_R + E_r &= E, \end{aligned} \quad (2.162)$$

où

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\vec{R}}^2\phi(\vec{R}) &= E_R\phi(\vec{R}) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r)\right]\tilde{\psi}(\vec{r}) &= E_r\tilde{\psi}(\vec{r}) \\ E_R + E_r &= E. \end{aligned} \quad (2.163)$$

Nous avons donc des équations de Schrödinger indépendantes pour la motion du centre de masse ( $\vec{R}$ ) et pour la motion relative ( $\vec{r}$ ). La première a déjà été traité dans le sens qu'il s'agit simplement du problème du particule libre (où dans une très grande boîte). C'est le deuxième problème qui nous intéresse ici.

D'habitude la séparation des degrés de liberté de rotation et de vibration est aussi une bonne approximation. Après avoir fait cette séparation (pas montrée ici), l'équation de Schrödinger pour la mode de vibration est

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]P(r) = EP(r), \quad (2.164)$$

où nous avons effectué une séparation des coordonnées radial et angulaires,

$$\tilde{\psi}(\vec{r}) = rP(r)Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (2.165)$$

Dans l'éq. (2.164) nous reconnâtrons bien l'énergie du rotateur rigide,

$$E_l(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}, \quad (2.166)$$

tenant compte de la rotation éventuelle de la molécule [voir l'éq. (1.82)]. Pour maintenant nous supposons que la molécule ne rotate pas ( $l = 0$ ) et donc que nous pouvons négliger ce terme.

La forme typique pour l'énergie de potentielle  $V(r)$  pour une molécule diatomique est donnée dans la figure 2.1. Le longueur de la distance d'équilibre de la liaison est la valeur de  $r$  au minimum. En appelant ce valeur  $r_e$ , nous pouvons faire le développement,

$$V(r) = V(r_e) + V'(r_e)(r - r_e) + \frac{1}{2}V''(r_e)(r - r_e)^2 + \dots \quad (2.167)$$

Au minimum

$$V'(r_e) = 0. \quad (2.168)$$

Nous pouvons aussi faire un choix d'énergie de zéro tel que

$$V(r_e) = 0. \quad (2.169)$$

Le changement de notation,

$$\begin{aligned} x &= r - r_e \\ k &= V''(r_e) \\ \psi(x) &= P(r), \end{aligned} \quad (2.170)$$

nous permet de réécrire l'éq. (2.164) comme

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right] \psi(x) = E \psi(x). \quad (2.171)$$

Ceci est l'équation de Schrödinger pour l'oscillateur harmonique simple. Comme nous verrons, la solution exacte est

$$E_{\text{vib}} = \left( v + \frac{1}{2} \right) h \nu_e, \quad (2.172)$$

où

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.173)$$

est la fréquence vibrationnelle harmonique et le nombre quantique de vibration  $v$  ne prend que des valeurs entières,

$$v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.174)$$

À partir de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, on peut démontrer à une première approximation que seulement les molécules avec un moment dipolaire permanent montent des absorptions de photon et que seulement les transitions avec

$$\Delta v = 1 \quad (2.175)$$

sont permises. (Les transitions "interdites" sont là aussi mais sont de faible intensité.)

$$\begin{aligned} \nu_{\text{lumière}} &= \frac{E_2 - E_1}{h} \\ &= \frac{(v_2 + \frac{1}{2})h\nu_e - (v_1 + \frac{1}{2})h\nu_e}{h} \\ &= \nu_e; v_2 - v_1 = 1. \end{aligned} \quad (2.176)$$

L'unité SI de fréquence est

$$1\text{Hz} = 1\text{s}^{-1}, \quad (2.177)$$

mais les lignes d'absorption IR sont souvent spécifiés en *nombre d'onde* ( $\text{cm}^{-1}$ ) données par

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}. \quad (2.178)$$

Une meilleure approximation pour l'énergie vibrationnelle est

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_e x_e, \quad (2.179)$$

où le produit  $\nu_e x_e$  est connu par le nom de la "constante d'anharmonicité".  
Donc

$$\begin{aligned} \nu_{\text{lumière}} &= \frac{E_2 - E_1}{h} \\ &= \nu_e - 2\nu_e x_e(v_1 + 1). \end{aligned} \quad (2.180)$$

### Oscillateur harmonique classique : rappèle

La force est donnée par la dérivée de l'énergie potentielle,

$$\begin{aligned} F &= -\frac{dV(x)}{dx} \\ &= -\frac{d}{dx} \left( \frac{1}{2} kx^2 \right) \\ &= -kx. \end{aligned} \quad (2.181)$$

Comme nous avons la loi de Newton,

$$F = ma, \quad (2.182)$$

nous pouvons écrire

$$-kx(t) = \mu \ddot{x}(t), \quad (2.183)$$

une équation différentielle à résoudre pour  $x(t)$ . Essayons

$$x(t) = ae^{st}. \quad (2.184)$$

Alors l'équation auxiliaire est

$$\mu s^2 = -k \quad (2.185)$$

est la solution

$$s = \pm i\sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2.186)$$

valeur pure imaginaire! La solution générale pour l'équation différentielle (2.184) peut être écrite dans plusieurs façons équivalentes,

$$\begin{aligned} x(t) &= c_1 e^{+i\sqrt{\frac{k}{\mu}}t} + c_2 e^{-i\sqrt{\frac{k}{\mu}}t} \\ &= d_1 \cos\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t\right) + d_2 \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t\right) \\ &= c \cos\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t + \phi\right). \end{aligned} \quad (2.187)$$

La période est donnée par

$$\sqrt{\frac{k}{\mu}}\tau = 2\pi, \quad (2.188)$$

c'est-à-dire

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{\mu}{k}}. \quad (2.189)$$

Aussi

$$\nu = \frac{1}{\tau}. \quad (2.190)$$

Donc

$$\begin{aligned} \frac{1}{\nu} &= 2\pi\sqrt{\mu k} \\ k &= 4\pi^2\nu^2\mu. \end{aligned} \quad (2.191)$$

Alors

$$V = 2\pi^2\nu^2\mu x^2. \quad (2.192)$$

### Méthode de solution par développement en série : rappèle

Il nous faudra cette méthode pour obtenir la solution exacte de l'oscillateur harmonique. Autant commencer avec un exemple simple,

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t), \quad (2.193)$$

équation de cinétique des réactions à premier ordre. La solution est

$$C(t) = Ae^{-kt}. \quad (2.194)$$

Vérifions par la méthode de série,

$$\begin{aligned} C(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n t^n \\ \frac{dC(t)}{dt} &= \sum_{n=1}^{\infty} n c_n t^{n-1} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) c_{n+1} t^n. \end{aligned} \quad (2.195)$$

Donc

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+1) c_{n+1} t^n = -k \sum_{n=0}^{\infty} c_n t^n, \quad (2.196)$$

qui implique la relation récursive,

$$c_{n+1} = -\frac{k}{n+1} c_n. \quad (2.197)$$

Comme le premier coefficient reste indéterminé, l'équation récursive mène à

$$\begin{aligned} C(t) &= c_0 \left( 1 - kt + \frac{k^2}{2} t^2 - \frac{k^3}{3!} t^3 + \frac{k^4}{4!} t^4 + \dots \right) \\ &= c_0 e^{-kt}, \end{aligned} \quad (2.198)$$

équivalent à l'équation (2.194).

### Solution exacte en mécanique quantique

Nous sommes finalement en mesure de résoudre exactement l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour l'oscillateur harmonique en une dimension,

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x), \quad (2.199)$$

que nous allons réécrire comme

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left( \frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{k\mu}{\hbar^2} x^2 \right) \psi(x) = 0. \quad (2.200)$$

La quantité  $\alpha$  définie par

$$\begin{aligned}\alpha^2 &= \frac{k\mu}{\hbar^2} \\ \alpha &= \sqrt{\frac{k\mu}{\hbar^2}} \\ &= \sqrt{\frac{4\pi^2\nu^2\mu^2}{\hbar^2}} \\ &= \frac{2\pi\mu\nu}{\hbar}\end{aligned}\tag{2.201}$$

a un rôle special a jouer dans ce qui suit.

*Solution par développement en série*

En fait, l'examination du cas de grand  $|x|$  (pas présenté ici) suggère le développement,

$$\psi(x) = e^{-\alpha x^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n.\tag{2.202}$$

Les dérivées sont données par

$$\begin{aligned}\psi'(x) &= e^{-\alpha x^2/2} \left( \sum_{n=1}^{\infty} n c_n x^{n-1} - \alpha \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^{n+1} \right) \\ &= e^{-\alpha x^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ (n+1) c_{n+1} x^n - \alpha c_n x^{n+1} \right] \\ \psi''(x) &= e^{-\alpha x^2/2} \left[ \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) c_n x^{n-2} - \alpha \sum_{n=1}^{\infty} n c_n x^{n-1} - \alpha \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) c_n x^n + \alpha^2 \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^{n+2} \right] \\ &= e^{-\alpha x^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ (n+2)(n+1) c_{n+2} x^n - \alpha(2n+1) c_n x^n + \alpha^2 c_n x^{n+2} \right].\end{aligned}\tag{2.203}$$

En mettant ces expressions dans l'équation (2.200),

$$\psi'' + \left( \frac{2\mu E}{\hbar^2} - \alpha^2 x^2 \right) \psi = 0,\tag{2.204}$$

on obtient

$$e^{-\alpha x^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ (n+2)(n+1) c_{n+2} x^n - \alpha(2n+1) c_n x^n + \alpha^2 c_n x^{n+2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} c_n x^n - \alpha^2 c_n x^{n+2} \right] = 0.\tag{2.205}$$

*Relation récurrente*

Donc

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[ (n+2)(n+1)c_{n+2} + \left( \frac{2\mu E}{\hbar^2} - \alpha(2n+1) \right) c_n \right] x^n = 0, \quad (2.206)$$

qui mène à la *relation récurrente*,

$$c_{n+2} = \frac{\alpha(2n+1) - \frac{2\mu E}{\hbar^2}}{(n+2)(n+1)} c_n. \quad (2.207)$$

Evidement  $c_0$  et  $c_1$  détermine tous les autres  $c_n$ ,

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \left[ A \sum_n^{\text{pair}} c_n x^n + B \sum_n^{\text{impair}} c_n x^n \right] e^{-\alpha x^2/2} \\ &= \left[ A \sum_{l=0}^{\infty} c_l x^{2l} + B \sum_{l=0}^{\infty} c_l x^{2l+1} \right] e^{-\alpha x^2/2}. \end{aligned} \quad (2.208)$$

*Condition de quantification*

En fait, ces séries ne peuvent pas être infinies. Autrement dit: il y a une valeur de  $n$  pour le quel  $c_{n+2} = 0$ . *Pourquoi?* La démonstration est par la méthode de contradiction. On fait la supposition que tous les coefficients sont non nuls et nous chercherons une contradiction. Ce contradiction nous montrera la fausseté de la supposition que tous les coefficients soient non nuls, et donc il y a un premier coefficient égale à zéro.

Examinons les relations pour  $l$  grand! Il y a deux cas à considérer :

*Cas pair.*

$$\begin{aligned} c_{l+1} &= c_l \frac{\alpha(4l+1) - \frac{2\mu E}{\hbar^2}}{(2l+1)(2l+2)} \\ &= \rightarrow_{l \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{l} c_l. \end{aligned} \quad (2.209)$$

Dans le cas de grand  $l$ ,

$$cl + 1 \cong \frac{1}{l} c_l, \quad (2.210)$$

est la série devient

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} c_l x^{2l} &\cong \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\alpha^l}{l!} x^{2l} \\ &= e^{+\alpha x^2}. \end{aligned} \quad (2.211)$$

*Cas impair.*

$$\begin{aligned} c_{l+1} &= c_l \frac{\alpha(4l+2) - \frac{2\mu E}{\hbar^2}}{(2l+2)(2l+3)} \\ &= \rightarrow_{l \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{l} c_l. \end{aligned} \quad (2.212)$$

Dans le cas de grand  $l$ ,

$$cl + 1 \cong \frac{1}{l} c_l, \quad (2.213)$$

est la série devient

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} c_l x^{2l+1} &\cong \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\alpha^l}{l!} x^{2l+1} \\ &= x e^{+\alpha x^2}. \end{aligned} \quad (2.214)$$

Nous avons donc que

$$\begin{aligned} \psi(x) &\cong [Ae^{\alpha x^2} + Bxe^{\alpha x^2}] e^{-\alpha x^2/2} \\ &= Ae^{+\alpha x^2/2} + Be^{+\alpha x^2/2} \\ &\rightarrow_{x \rightarrow \infty} \pm \infty. \end{aligned} \quad (2.215)$$

Mais *cette solution est impossible parce que ce n'est pas normalisable!* Ceci est la contradiction qui nous montre qu'il y a une valeur de  $n$  pour le quel  $c_{n+2} = 0$ . Selon la relation réursive [Eq. (2.207)], nous devons avoir pour ce valeur de  $n$  que

$$\alpha(2n+1) - \frac{2\mu E}{\hbar^2} = 0. \quad (2.216)$$

Alors nous avons une condition de quantification!

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2 \alpha(2n+1)}{2\mu} \\ &= \frac{\hbar^2 \frac{2\pi\mu\nu}{\hbar} (2n+1)}{2\mu} \\ &= h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.217)$$

Comme cette condition correspondent à une seule valeur de  $E$  et nous ne pouvons pas avoir deux valeurs de  $n$ , soit la série paire termine et  $B = 0$ , soit la série impaire termine et  $A = 0$ . Nous ne pouvons pas avoir un mélange de symétrie paire et impaire dans la fonction d'onde!

Le changement de notation  $n \rightarrow v$  et  $\nu \rightarrow \nu_e$  transforme l'équation (2.217) à l'équation (2.172).

*Les Fonctions d'Onde*

$$\psi_v(x) = (2^v v!)^{-1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} H_v(\alpha^{1/2} x), \quad (2.218)$$

où les *polynomes de Hermite* sont définies par

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n e^{-z^2}}{dz^n}. \quad (2.219)$$

Les premières 3 solutions sont

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \\ \psi_1(x) &= \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} \\ \psi_2(x) &= \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2}. \end{aligned} \quad (2.220)$$

**Exercice**

**Problème.** La bande IR la plus intense de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  se trouve à  $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$ . En appliquant la modèle d'oscillateur harmonique, trouvez la constante de force ( $k$ ). Il vous faudra un tableau de masses isotopiques,

Isotope	Masse	Isotope	Masse	Isotope	Masse
$^1\text{H}$	1,0078250	$^{13}\text{C}$	13,003355	$^{32}\text{S}$	31,972071
$^2\text{H}$	2,014102	$^{14}\text{N}$	14,003074	$^{35}\text{Cl}$	34,968853
$^{12}\text{C}$	12,0000... <sup>a</sup>	$^{16}\text{O}$	15,994915	$^{37}\text{Cl}$	36,965903

<sup>a</sup> Exactement douze par définition.

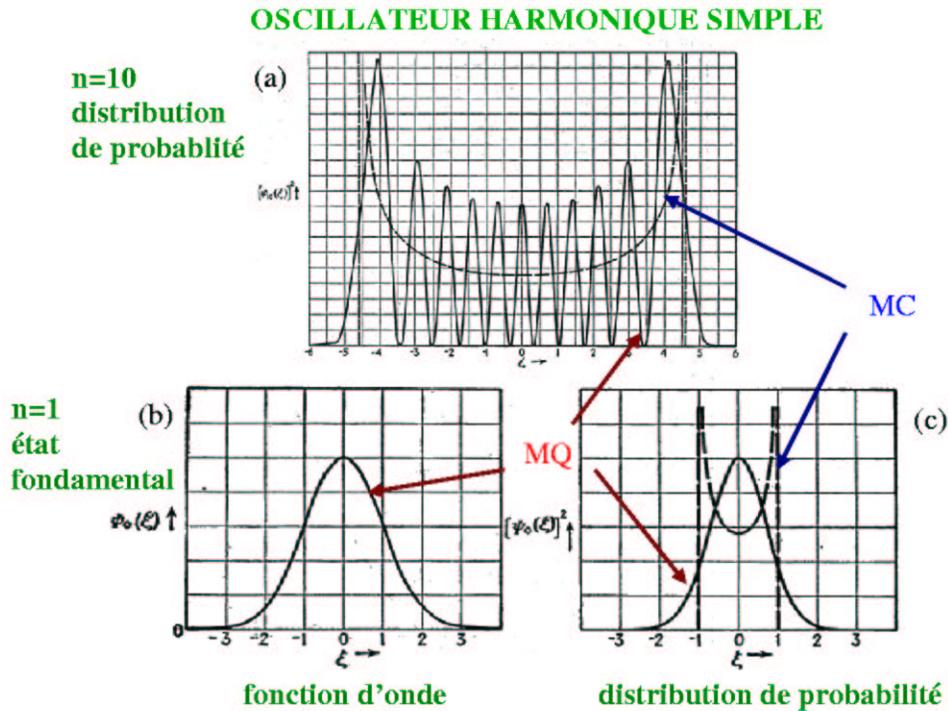


Figure 2.2: Solutions du problème d'oscillateur harmonique simple en mécanique quantique (MQ) et en mécanique classique (MC). On remarque que la solution MQ à haute énergie (nombre quantique  $n = 10$ , fonction d'onde  $\psi(\zeta)$ , distribution de probabilité  $|\psi(\zeta)|^2$ ) correspond bien à la solution MC moyennée sur le temps. La correspondance n'est pas du tout bonne à basse énergie (état fondamental,  $n = 1$ ) où la solution MC a des maxima au points de retour à  $\zeta = \pm 1$  (quand la particule frappe les murs du potentiel). Pour la même énergie, on voit que la solution MQ a un maximum au centre du puits du potentiel et qu'il y a une certaine probabilité à trouver la particule dans la région interdite à la particule classique ("effet de tunnel"). Figures tirées du Ref. [PW35].

Solution. La relation

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.221)$$

nous donne

$$k = \mu 4\pi^2 \nu^2. \quad (2.222)$$

Pour calculer  $\nu$ ,

$$\begin{aligned} \nu &= \tilde{\nu}c \\ &= (2143\text{cm}^{-1})(2,9979 \times 10^{10}\text{cm/s}) \\ &= 6,424 \times 10^{13}\text{s}^{-1} \\ &= 6,424 \times 10^{13}\text{Hz}. \end{aligned} \quad (2.223)$$

Pour calculer  $\mu$ ,

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{(12\text{g})(15,994915\text{g})}{12\text{g} + 15,994915\text{g}} / 6,02214 \times 10^{+23}\text{moléc} \\ &= 1,1385033 \times 10^{-23}\text{g/moléc} \\ &= 1,1385033 \times 10^{-26}\text{kg/moléc}. \end{aligned} \quad (2.224)$$

Et donc, pour calculer la constante de force,

$$\begin{aligned} k &= (1,1385033 \times 10^{-26}\text{kg/moléc})4\pi^2(6,424 \times 10^{13}\text{s}^{-1}) \\ &= 1855\text{kg/s}^2 \\ &= 1855\text{N/m}. \end{aligned} \quad (2.225)$$

## 2.4 Impulsion angulaire et la rotateur rigide

### I. Principe d'Incertitude

Une façon à donner une première description d'un système de mécanique quantique est de spécifier toutes les *constantes de motion*, c'est-à-dire toutes les propriétés qui peuvent être mesurées simultanément sans incertitude. Nous démarrons notre discussion d'impulsion angulaire avec une discussion de la notion de constante de motion dans la mécanique quantique.

La notation *bra-ket* de Dirac est utile,

$$\langle f|g\rangle = \int f^*g d\tau. \quad (2.226)$$

Dans cette notation la valeur moyenne de l'opérateur  $\hat{A}$  pour l'état  $\psi$  est

$$\begin{aligned}\langle \hat{A} \rangle &= \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \\ &= \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle,\end{aligned}\quad (2.227)$$

à condition que la fonction d'onde soit normalisée,

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (2.228)$$

L'*incertitude* pour une opérateur,  $\hat{A}$ , et l'état,  $\psi$ , est définie par

$$\begin{aligned}(\Delta A)^2 &= \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle \hat{A}^2 \rangle \langle \hat{A} \rangle^2.\end{aligned}\quad (2.229)$$

*Que veut dire une incertitude de zéro dans le measurement d'une propriété?*  
On ne mesure que des valeurs propres

$$\hat{A}f = a_i f. \quad (2.230)$$

Comme les fonctions propres forment une base complète,

$$\psi = \sum_i c_i f_i, \quad (2.231)$$

et nous pouvons faire la minupulation suivante :

$$\begin{aligned}0 &= (\Delta A)^2 \\ &= \sum_{i,j} c_i^* c_j \int f_i^* (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 f_j d\tau \\ &= \sum_{i,j} c_i^* c_j (a_i - \langle \hat{A} \rangle)^2 \int f_i^* f_j d\tau \\ &= \sum_{i,j} c_i^* c_j (a_i - \langle \hat{A} \rangle)^2 \delta_{i,j} \\ &= \sum_i |c_i|^2 (a_i - \langle \hat{A} \rangle)^2.\end{aligned}\quad (2.232)$$

Soit  $c_i = 0$ . Soit  $|c_i|^2 \neq 0$  et  $\langle \hat{A} \rangle = a_i$ . Donc  $\psi$  est une combinaison linéaire des fonctions dégénérés de  $\hat{A}$ , toutes avec la même valeur propre.

Théorème.

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| \quad (2.233)$$

où le commutateur

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (2.234)$$

Démonstration (un peu subtile!) Mettons

$$\begin{aligned} \alpha &= (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi \\ \beta &= i (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \psi. \end{aligned} \quad (2.235)$$

Considérons

$$f(\lambda) = \langle \alpha + \lambda\beta | \alpha + \lambda\beta \rangle, \quad (2.236)$$

où  $\lambda$  est réel. Comme

$$f(\lambda) \geq 0, \quad (2.237)$$

il y a un minimum. Alors minimiser  $f$  par rapport à  $\lambda$ .

$$f(\lambda) = \lambda^2 \langle \beta | \beta \rangle + \lambda (\langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \alpha \rangle) + \langle \alpha | \alpha \rangle. \quad (2.238)$$

$$0 = \left. \frac{df(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=\lambda_0} = 2\lambda_0 \langle \beta | \beta \rangle + (\langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \alpha \rangle). \quad (2.239)$$

$$\lambda_0 = - \frac{\langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \alpha \rangle}{2 \langle \beta | \beta \rangle}. \quad (2.240)$$

$$f(\lambda_0) = \frac{(\langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \alpha \rangle)^2}{4 \langle \beta | \beta \rangle} - \frac{(\langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \alpha \rangle)^2}{2 \langle \beta | \beta \rangle} + \langle \alpha | \alpha \rangle \geq 0 \quad (2.241)$$

ou

$$- \frac{(\langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \alpha \rangle)^2}{4 \langle \beta | \beta \rangle} + \langle \alpha | \alpha \rangle \geq 0. \quad (2.242)$$

C'est-à-dire

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle &\geq \frac{(\langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \alpha \rangle)^2}{4 \langle \beta | \beta \rangle} \\ (\Delta A)^2 (\Delta B)^2 &\geq \frac{(i \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle)^2}{4}. \end{aligned} \quad (2.243)$$

En prenant la racine carrée on obtient

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{4} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|. \quad (2.244)$$

Q.E.D.

Donc on peut seulement mesurer deux propriétés  $A$  et  $B$  simultanément et sans incertitude quand  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ .

Maintenant considérons les vecteurs propres de deux opérateurs commutants. Comme on peut mesurer les valeurs propres simultanément et avec certitude et comme on sait que la fonction d'onde est une combinaison linéaire des vecteurs dégénérés des deux opérateurs, on est porté à soupçonner que

*Les vecteurs propres de deux opérateurs qui commutent peuvent toujours être choisis d'une façon que les vecteurs sont des vecteurs propres simultanés des deux opérateurs.*

Notre raisonnement dans cette instance est seulement heuristique mais la conclusion est rigoureusement correcte et généralisent aussi à trois, même à plusieurs, opérateurs qui commutent.

#### *Quelques Règles de Comportement des Commutateurs*

Les règles suivantes sont utiles même si facile à démontrer :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (2.245)$$

$$[\hat{A}, \hat{A}] = -[\hat{A}, \hat{A}] \quad (2.246)$$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \\ [\hat{A}, \hat{A}] &= 0. \end{aligned} \quad (2.247)$$

Le commutateur  $[\hat{A}, ]$  agit un peu comme un opérateur différentiel,

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \quad (2.248)$$

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{A}^2] &= [\hat{A}, \hat{A}]\hat{A} + \hat{A}[\hat{A}, \hat{A}] \\ &= 0 \\ [\hat{A}, \hat{A}^n] &= 0. \end{aligned} \quad (2.249)$$

Le commutateur  $[\hat{A}, ]$  est un “super opérateur” (c’est-à-dire un opérateur qui opère sur d’autres opérateurs) linéaire,

$$[\hat{A}, b\hat{B} + c\hat{C}] = b[\hat{A}, \hat{B}] + c[\hat{A}, \hat{C}]. \quad (2.250)$$

Il y a aussi une loi de permutations cycliques :

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] + [\hat{C}, \hat{A}\hat{B}] + [\hat{B}, \hat{C}\hat{A}] = 0. \quad (2.251)$$

## II. Résumé des Propriétés des Vecteurs

Un vecteur  $\vec{v}$  en 3D est une quantité avec une magnitude  $v = |\vec{v}|$  et une direction. Si  $\hat{i}$ ,  $\hat{j}$ , et  $\hat{k}$  sont des vecteurs de magnitude un qui pointent respectivement dans les directions  $+x$ ,  $+y$ , et  $+z$ , on peut exprimer  $\vec{v}$  comme

$$\vec{v} = v_x\hat{i} + v_y\hat{j} + v_z\hat{k}. \quad (2.252)$$

Son magnitude est

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}. \quad (2.253)$$

L’introduction d’un deuxième vecteur,

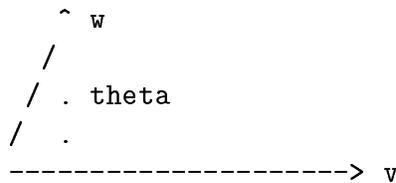
$$\vec{w} = w_x\hat{i} + w_y\hat{j} + w_z\hat{k}, \quad (2.254)$$

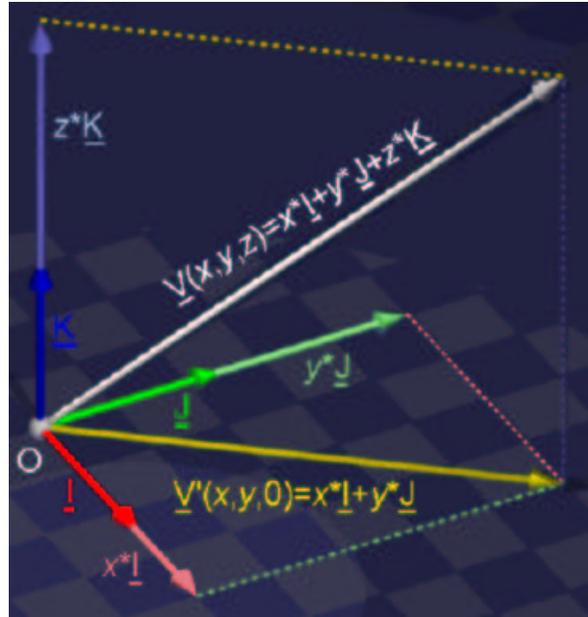
nous permet à faire le point sur les opérations vectorielles.

*Combinaison linéaire :*

$$a\vec{v} + b\vec{w} = (av_x + bw_x)\hat{i} + (av_y + bw_y)\hat{j} + (av_z + bw_z)\hat{k}. \quad (2.255)$$

*produit scalaire :*



Figure 2.3: Vecteur  $\vec{v} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$ .

$$\vec{v} \cdot \vec{w} = vw \cos \theta = \vec{w} \cdot \vec{v}. \quad (2.256)$$

Le fait que

$$\begin{aligned} \hat{i} \cdot \hat{i} &= 1 \\ \hat{i} \cdot \hat{j} &= 0 \\ \hat{i} \cdot \hat{k} &= 0 \\ \hat{j} \cdot \hat{j} &= 1 \\ \hat{j} \cdot \hat{k} &= 0 \\ \hat{k} \cdot \hat{k} &= 1 \end{aligned} \quad (2.257)$$

implique que

$$\vec{v} \cdot \vec{w} = v_x w_x + v_y w_y + v_z w_z. \quad (2.258)$$

*produit vectoriel*

$\vec{v} \times \vec{w} = \hat{\phantom{a}}$

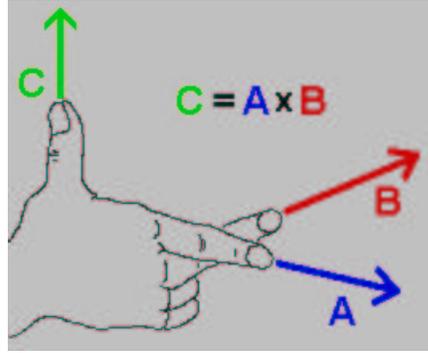
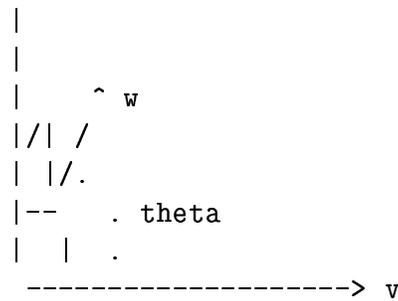


Figure 2.4: La règle de main droite pour les produits vectoriels. .



$$|\vec{v} \times \vec{w}| = vw \sin \theta. \quad (2.259)$$

$$\vec{v} \times \vec{w} = -\vec{w} \times \vec{v}. \quad (2.260)$$

$$\vec{v} \times (a\vec{w}_1 + b\vec{w}_2) = a\vec{v} \times \vec{w}_1 + b\vec{v} \times \vec{w}_2 \quad (2.261)$$

Le fait que

$$\begin{aligned} \hat{i} \times \hat{i} &= 0 \\ \hat{i} \times \hat{j} &= \hat{k} \\ \hat{i} \times \hat{k} &= -\hat{j} \\ \hat{j} \times \hat{j} &= 0 \\ \hat{j} \times \hat{k} &= \hat{i} \\ \hat{k} \times \hat{k} &= 0 \end{aligned} \quad (2.262)$$

implique que

$$\begin{aligned}
 \vec{v} \times \vec{w} &= (v_y w_z - v_z w_y) \hat{i} + (v_z w_x - v_x w_z) \hat{j} + (v_x w_y - v_y w_x) \hat{k} \\
 &= \hat{i} \det \begin{vmatrix} v_y & v_z \\ w_y & w_z \end{vmatrix} - \hat{j} \det \begin{vmatrix} v_x & v_z \\ w_x & w_z \end{vmatrix} + \hat{k} \det \begin{vmatrix} v_x & v_y \\ w_x & w_y \end{vmatrix} \\
 &= \det \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ v_x & v_y & v_z \\ w_x & w_y & w_z \end{vmatrix}.
 \end{aligned} \tag{2.263}$$

del :

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} &= \hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \\
 \hat{F} &= -\vec{\nabla} V \\
 \nabla^2 &= \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.
 \end{aligned} \tag{2.264}$$

Tous ces propriétés sont généralisables à  $n$  dimensions ...

### III. Impulsion Angulaire

#### A. Mécanique Classique

L'impulsion linéaire est

$$\vec{p} = m\vec{v} = m\dot{\vec{r}}. \tag{2.265}$$

L'impulsion angulaire est

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \det \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}. \tag{2.266}$$

Donc

$$\begin{aligned}
 L_x &= yp_z - zp_y \\
 L_y &= zp_x - xp_z \\
 L_z &= xp_y - yp_x,
 \end{aligned} \tag{2.267}$$

et

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2. \tag{2.268}$$

*B. Mécanique Quantique*

En mécanique quantique, il s'agit de travailler avec l'opérateur d'impulsion angulaire,

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}, \quad (2.269)$$

où

$$\hat{\vec{r}} = \vec{r} \quad (2.270)$$

et

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}. \quad (2.271)$$

En termes des composants,

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (2.272)$$

Aussi,

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (2.273)$$

*C. Relations de Commutation*

Les composants de le l'opérateur d'impulsion angulaire obéient des relations de commutations qui ne diffèrent que par des permutations cycliques des indices  $x$ ,  $y$ , et  $z$ ,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar \hat{L}_z \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar \hat{L}_y \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar \hat{L}_x. \end{aligned} \quad (2.274)$$

Nous avons aussi que

$$[\hat{L}_x, \hat{L}^2] = [\hat{L}_y, \hat{L}^2] = [\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0. \quad (2.275)$$

Exercise : Verifiez explicitement ces six relations.

Conclusion importante: Nous ne pouvons mesurer simultanément que  $L^2$  et un composant de  $\vec{L}$  (traditionnellement choisi d'être  $L_z$ ).

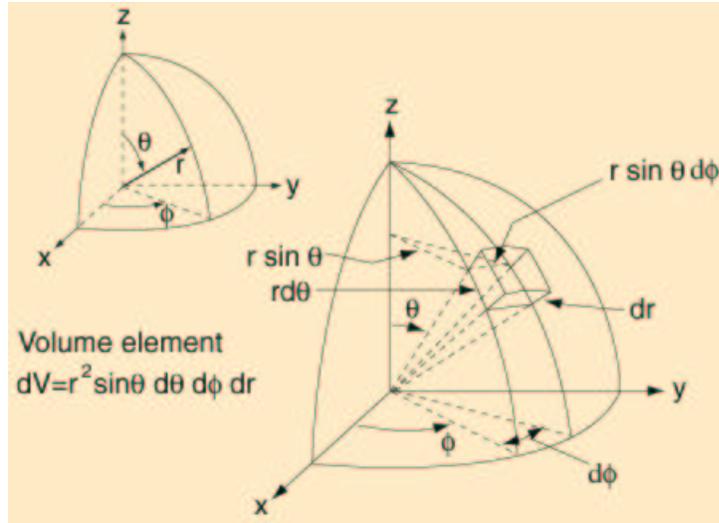


Figure 2.5: Coordonées sphériques.

#### IV. Coordonées Sphériques

Nous pouvons inverser les relations,

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta, \end{aligned} \quad (2.276)$$

pour obtenir les relations,

$$\begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ \cos \theta &= \frac{z}{r} \\ \tan \phi &= \frac{y}{x}. \end{aligned} \quad (2.277)$$

Nous pouvons transformer les expressions cartésiennes pour  $\hat{L}$ ,  $\hat{L}^2$ , et  $\nabla^2$  en coordonnées sphériques avec des transformations telles que

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial z} \right)_{x,y} &= \left( \frac{\partial}{\partial r} \right)_{\theta,\phi} \left( \frac{\partial r}{\partial z} \right)_{x,y} + \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right)_{r,\phi} \left( \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)_{x,y} + \left( \frac{\partial}{\partial \phi} \right)_{r,\theta} \left( \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_{x,y} \\ &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}. \end{aligned} \quad (2.278)$$

Exercice : vérifiez!

On trouve

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= +i\hbar \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_z &= i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}.\end{aligned}\tag{2.279}$$

Aussi

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\ \nabla^2 &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2.\end{aligned}\tag{2.280}$$

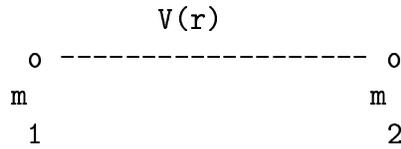
On remarque que les dérivées par rapport à  $r$  peuvent être écrites dans plusieurs façons. Par exemple,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}.\tag{2.281}$$

## V. Rotateur Rigide

### A. Modèle

Nous avons déjà discuté ce modèle un peu. Il s'agit d'un modèle pour les absorptions micro ondes (et parfois IR) associées avec des transitions purement rotationnelles pour les molécules diatomiques avec un moment dipolaire permanente.

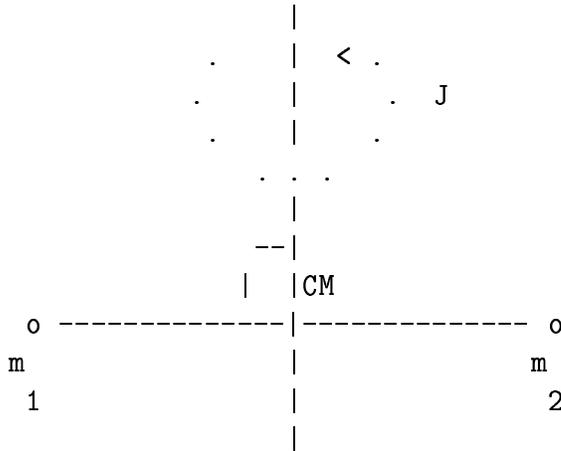


$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \right) + V(r).\tag{2.282}$$

Dans le modèle de rotateur rigide,

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = d \tag{2.283}$$

est fixe.



(Dans ce cas l'impulsion angulaire s'appellent traditionnellement  $\vec{J}$ .)

$$\vec{r}_{CM} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} . \tag{2.284}$$

Le *moment d'inertie* est donnée par,

$$\begin{aligned} I &= m_1 |\vec{r}_1 - \vec{r}_{CM}|^2 + m_2 |\vec{r}_2 - \vec{r}_{CM}|^2 \\ &= \mu d^2 . \end{aligned} \tag{2.285}$$

Exercice : verifiez.

*B. Solution Mécanique Quantique*

L'hamiltonien pour le rotateur rigide est,

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu d^2} \hat{L}^2 = \frac{1}{2I} \hat{L}^2 . \tag{2.286}$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps est

$$\frac{1}{2I} \hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = E_{\text{rot}} Y(\theta, \phi) . \tag{2.287}$$

Donc

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = 2IE_{\text{rot}} Y(\theta, \phi). \quad (2.288)$$

Comme

$$[\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0, \quad (2.289)$$

exigeons aussi

$$\hat{L}_z Y(\theta, \phi) = bY(\theta, \phi). \quad (2.290)$$

L'opérateur

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.291)$$

est indépendant de  $\theta$ . Essayons donc une séparation de variables,

$$\begin{aligned} Y(\theta, \phi) &= S(\theta)T(\phi) \\ -i\hbar S(\theta) \frac{dT(\phi)}{d\phi} &= bS(\theta)T(\phi) \\ -i\hbar \frac{dT(\phi)}{d\phi} &= bT(\phi) \\ \int \frac{dT}{T} &= \int \frac{ib}{\hbar} d\phi \\ \ln T &= \frac{ib}{\hbar} \phi + \text{constante} \\ T &= Ae^{ib\phi/\hbar}. \end{aligned} \quad (2.292)$$

On exige aussi que

$$T(\phi) = T(\phi + 2\pi), \quad (2.293)$$

pour avoir une fonction bien définie, et que  $T$  soit normalisée. Nous trouvons enfin,

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ \hat{L}_z Y(\theta, \phi) &= m\hbar Y(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (2.294)$$

Maintenant considérons l'équation,

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y(\theta, \phi) &= 2IE_{\text{rot}} Y(\theta, \phi) \\ -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) S(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} &= 2IE_{\text{rot}} S(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \\ \left( \frac{d^2 S}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{dS}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) S(\theta) &= -\frac{2IE_{\text{rot}}}{\hbar^2} S(\theta). \end{aligned} \quad (2.295)$$

Il y a une solution par moyen de développement en série. Nous allons sauter la démonstration. Le résultat est que

$$E_{\text{rot}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu d^2}; l = 0, 1, 2, \dots \quad (2.296)$$

Les fonctions propres s'appellent les *harmoniques sphériques*,

$$\begin{aligned} Y(\theta, \phi) &= Y_l^m(\theta, \phi) \\ &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}, \end{aligned} \quad (2.297)$$

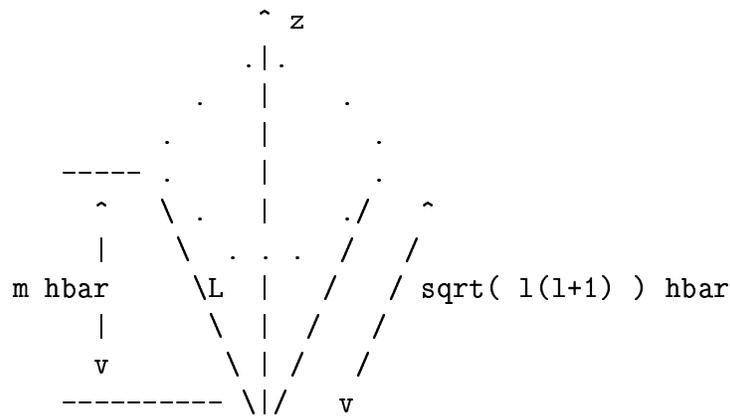
où une nouvelle limitation sur  $m$  est révellée,

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l, \quad (2.298)$$

et les fonctions,

$$P_l^{|m|}(w) = \frac{1}{2^l l!} (1-w^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dw^{l+|m|}} (w^2-l)^l, \quad (2.299)$$

sont les *fonctions associées de Legendre*. Sommaire graphique des incertitudes sur  $\vec{L}$  :



C. Spectroscopie micro onde

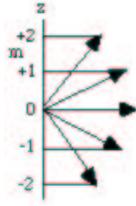


Figure 2.6: Modèl vectoriel d'impulsion angulaire montrant l'effet de quantisation.

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{8\pi^2 I}. \quad (2.300)$$

Les transitions les plus intenses obéissent la loi,

$$\Delta J = \pm 1. \quad (2.301)$$

Donc

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{E_{J+1} - E_J}{h} \\ &= \frac{[(J+1)(J+2) - J(J+1)]h}{8\pi^2 I} \\ &= 2(J+1)B; \quad J = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2.302)$$

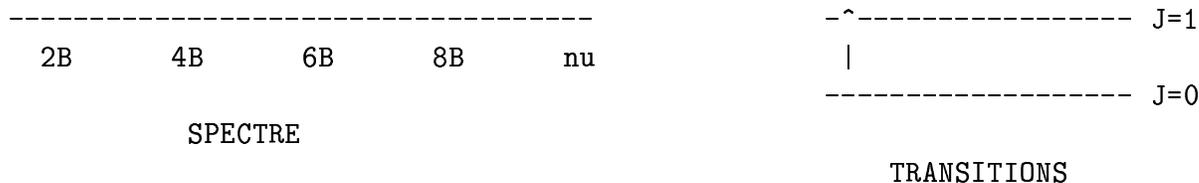
où

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (2.303)$$

est la *constante rotationnelle*.

Nous avons donc,





En mesurant la distance entre les lignes spectrales, nous pouvons déterminer la longueur de la liaison diatomique!  $B \Rightarrow I \Rightarrow d$  (À cause d'un moyennement vibrationnelle  $d$  est légèrement plus grand que  $r_e$ .)

*Ceci illustre un des rêves de la chimie physique* : Déterminer la structure des molécules à partir des measurements physiques.

### Exercice

**Problème** La ligne d'absorption de rotation pure la plus basse en énergie pour  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  est à 48 991,0 MHz. Étant donné que la masse molaire de  $^{32}\text{S}$  est 31,972 071 g, trouvez le longueur de la liaison dans la molécule.

**Solution** La fréquence pour la transition  $J \rightarrow J + 1$  est donnée par

$$\nu = 2(J + 1)B; J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.304)$$

Donc  $\nu = 2B$  pour la transition la plus basse en énergie. La constante rotationnelle est

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}. \quad (2.305)$$

Le moment d'inertie est

$$I = \mu d^2. \quad (2.306)$$

Donc

$$\begin{aligned} \nu &= 2B \\ &= \frac{2h}{8\pi^2 I} \\ &= \frac{2h}{8\pi^2 \mu d^2} \\ d &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{h}{\mu \nu}} \end{aligned} \quad (2.307)$$

Or

$$\begin{aligned}
 \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \\
 &= \left( \frac{12,0 \text{ g} \times 31,972 \text{ 071 g}}{12,0 \text{ g} + 31,972 \text{ 071 g}} \right) / 6,022 \text{ 14} \times 10^{23} \\
 &= 1,448 \text{ 85} \times 10^{-23} \text{ g}.
 \end{aligned} \tag{2.308}$$

Ce qui nous permet de calculer,

$$\begin{aligned}
 d &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{h}{\mu\nu}} \\
 &= \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{6,626 \text{ 608} \times \text{J}\cdot\text{s}}{(48 \text{ 991,0} \times 10^6 \text{ s}^{-1})(1,448 \text{ 85} \times 10^{-26} \text{ kg})} \right]^{-1/2} \\
 &= 1,537 \text{ 7} \times 10^{-10} \text{ m} \\
 &= 1,537 \text{ 7} \text{ \AA}
 \end{aligned} \tag{2.309}$$

## 2.5 Impulsion angulaire (suite) et les atomes hydrogénoïdes

### I. Opérateurs d'Échelle

Il existe en mécanique quantique une notion d'impulsion angulaire basée seulement sur les propriétés des commutateurs. Cette notion plus générale est nécessaire pour traiter l'impulsion intrinsèque d'un électron ou *spin*.

Définition. Si 3 opérateurs  $\hat{M}_x$ ,  $\hat{M}_y$ , et  $\hat{M}_z$  obéissent les règles,

$$\begin{aligned}
 [\hat{M}_x, \hat{M}_y] &= i\hbar \hat{M}_z \\
 [\hat{M}_z, \hat{M}_x] &= i\hbar \hat{M}_y \\
 [\hat{M}_y, \hat{M}_z] &= i\hbar \hat{M}_x,
 \end{aligned} \tag{2.310}$$

ils sont appelés des opérateurs d'impulsion angulaire. Définons aussi

$$\begin{aligned}
 \hat{M}^2 &= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \\
 \hat{M}_\pm &= \hat{M}_x \pm i\hat{M}_y,
 \end{aligned} \tag{2.311}$$

ou la signe “+” désigne un opérateur dite “ascendeur” et la signe “-” désigne un opérateur dite “descendeur.”

*Nous allons démontrer par moyen d'une progression de six théorèmes que ces opérateurs sont très très ressemblant à  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ , et  $\hat{L}_z$ .*

Théorème 1.

$$[\hat{M}_x, \hat{M}^2] = [\hat{M}_y, \hat{M}^2] = [\hat{M}_z, \hat{M}^2] = 0 \quad (2.312)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} [\hat{M}_x, \hat{M}^2] &= [\hat{M}_x, \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2] \\ &= [\hat{M}_x, \hat{M}_x^2] + [\hat{M}_x, \hat{M}_y^2] + [\hat{M}_x, \hat{M}_z^2] \\ &= (0) + ([\hat{M}_x, \hat{M}_y] \hat{M}_y + \hat{M}_y [\hat{M}_x, \hat{M}_y]) + ([\hat{M}_x, \hat{M}_z] \hat{M}_z + \hat{M}_z [\hat{M}_x, \hat{M}_z]) \\ &= (0) + (i\hbar \hat{M}_z \hat{M}_y + i\hbar \hat{M}_y \hat{M}_z) + (-i\hbar \hat{M}_y \hat{M}_z - i\hbar \hat{M}_z \hat{M}_y) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.313)$$

et pareil pour  $[\hat{M}_y, \hat{M}^2]$  et  $[\hat{M}_z, \hat{M}^2]$ . CQFD

Théorème 2.

$$[\hat{M}_z, \hat{M}_\pm] = \pm \hbar \hat{M}_\pm \quad (2.314)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} [\hat{M}_z, \hat{M}_\pm] &= [\hat{M}_z, \hat{M}_x \pm i\hat{M}_y] \\ &= [\hat{M}_z, \hat{M}_x] \pm i [\hat{M}_z, \hat{M}_y] \\ &= i\hbar \hat{M}_y \pm i (-i\hbar \hat{M}_x) \\ &= i\hbar \hat{M}_y \pm \hbar \hat{M}_x \\ &= \pm \hbar (\hat{M}_x \pm i\hat{M}_y) \\ &= \pm \hbar \hat{M}_\pm. \end{aligned} \quad (2.315)$$

CQFD

*Maintenant regardons les équations simultanées de valeurs propres,*

$$\begin{aligned} \hat{M}^2 Y &= cY \\ \hat{M}_z Y &= bY. \end{aligned} \quad (2.316)$$

Théorème 3.

$$\hat{M}_z (\hat{M}_\pm Y) = (b \pm \hbar) (\hat{M}_\pm Y) \quad (2.317)$$

Démonstration.

$$\begin{aligned} \hat{M}_z \hat{M}_\pm &= (\hat{M}_\pm \hat{M}_z + [\hat{M}_z, \hat{M}_\pm]) Y \\ &= (\hat{M}_\pm \hat{M}_z \pm \hbar \hat{M}_\pm) Y \\ &= (\hat{M}_\pm b \pm \hbar \hat{M}_\pm) Y \\ &= (b \pm \hbar) \hat{M}_\pm Y \end{aligned} \quad (2.318)$$

CQFD

*Donc, pour chaque  $Y$ , nous pouvons construire une échelle de vecteurs*

	$\vdots$	$\vdots$
	$\hat{M}_+^2 Y$	$b + 2\hbar$
	$\hat{M}_+ Y$	$b + \hbar$
<i>propres :</i>	$Y$	$b$
	$\hat{M}_- Y$	$b - \hbar$
	$\hat{M}_-^2 Y$	$b - 2\hbar$
	$\vdots$	$\vdots$

Théorème 4.

$$\hat{M}^2 (\hat{M}_\pm^k Y) = c (\hat{M}_\pm^k Y) \quad (2.319)$$

Démonstration. Par induction! Pour commencer l'induction,

$$\begin{aligned} [\hat{M}_\pm, \hat{M}^2] &= [\hat{M}_x \pm i\hat{M}_y, \hat{M}^2] \\ &= [\hat{M}_x, \hat{M}^2] \pm i [\hat{M}_y, \hat{M}^2] \\ &= 0 \pm i0 \\ &= 0. \end{aligned} \quad (2.320)$$

Maintenant, supposons que  $[\hat{M}_\pm^m, \hat{M}^2] = 0$  pour tout  $m < k$  et démontrons que  $[\hat{M}_\pm^k, \hat{M}^2] = 0$  :

$$\begin{aligned} [\hat{M}_\pm^k, \hat{M}^2] &= [\hat{M}_\pm \hat{M}_\pm^{k-1}, \hat{M}^2] \\ &= \hat{M}_\pm \underbrace{[\hat{M}_\pm^{k-1}, \hat{M}^2]}_{\text{zéro par supposition}} + \underbrace{[\hat{M}_\pm, \hat{M}^2]}_{\text{zéro}} \hat{M}_\pm^{k-1} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (2.321)$$

Alors

$$\begin{aligned}
 \hat{M}^2 (\hat{M}_\pm^k Y) &= \hat{M}_\pm^k \hat{M}^2 Y \\
 &= \hat{M}_\pm^k c Y \\
 &= c (\hat{M}_\pm^k Y) .
 \end{aligned} \tag{2.322}$$

CQFD

*Il y a donc plusieurs échelles, chaque une associées avec une valeur différente de  $c$ .*

Théorème 5. Les valeurs propres,  $b_k$ , dans chaque échelle obéissent la règle

$$-\sqrt{c} \leq b_k \leq \sqrt{c} . \tag{2.323}$$

Ici

$$\hat{M}_z Y_k = b_k Y_k . \tag{2.324}$$

Démonstration.

$$\begin{aligned}
 \hat{M}^2 &= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \\
 (\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2) Y_k &= (\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2) Y_k \\
 &= (c - b_k^2) Y_k .
 \end{aligned} \tag{2.325}$$

Mais l'opérateur  $\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2$  est positif. Donc,

$$c - b_k^2 \geq 0 , \tag{2.326}$$

qui implique

$$-\sqrt{c} \leq b_k \leq \sqrt{c} . \tag{2.327}$$

CQFD.

*Il y a donc une valeur  $b_{\max}$  et une valeur  $b_{\min}$ .*

Théorème 6.

$$\begin{aligned}
 c &= b_{\max} (b_{\max} + \hbar) \\
 &= b_{\min} (b_{\min} - \hbar)
 \end{aligned} \tag{2.328}$$

Démonstration. Les relations

$$\begin{aligned}
 \hat{M}_z Y_{\max} &= b_{\max} Y_{\max} \\
 \hat{M}_+ Y_{\max} &= 0
 \end{aligned} \tag{2.329}$$

impliquent

$$\begin{aligned}
0 &= \hat{M}_- \hat{M}_+ Y_{\max} \\
&= (\hat{M}_x - i\hat{M}_y) (\hat{M}_x + i\hat{M}_y) Y_{\max} \\
&= (\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + i[\hat{M}_x, \hat{M}_y]) Y_{\max} \\
&= [\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + i(i\hbar\hat{M}_z)] Y_{\max} \\
&= (\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar\hat{M}_z) Y_{\max} \\
&= [c - b_{\max}(b_{\max} + \hbar)] Y_{\max}
\end{aligned} \tag{2.330}$$

Comme  $Y_{\max} \neq 0$ , nous avons que

$$c = b_{\max}(b_{\max} + \hbar) \tag{2.331}$$

La raisonnement pour  $Y_{\min}$  est très similaire... CQFD. ; *On a donc que*

$$b_{\max}(b_{\max} + \hbar) = b_{\min}(b_{\min} - \hbar), \tag{2.332}$$

*Donc soit*

$$\begin{aligned}
b_{\max} &= b_{\min} - \hbar \\
b_{\max} &\leq b_{\min},
\end{aligned} \tag{2.333}$$

*qui est impossible, soit*

$$b_{\max} = -b_{\min}. \tag{2.334}$$

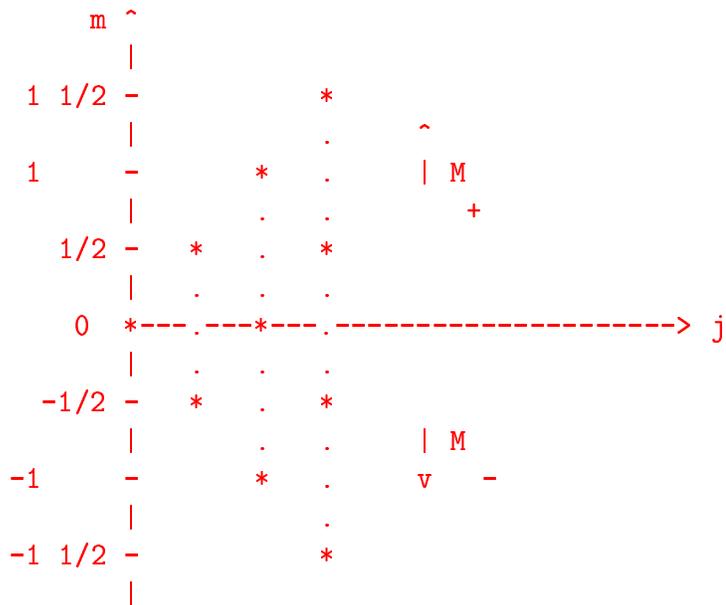
*Comme on a une échelle on sait donc que*

$$\begin{aligned}
n\hbar &= b_{\max} - b_{\min} \\
&= b_{\max} + b_{\max} \\
&= 2b_{\max} \\
b_{\max} &= \frac{n}{2}\hbar; n = 0, 1, 2, \dots
\end{aligned} \tag{2.335}$$

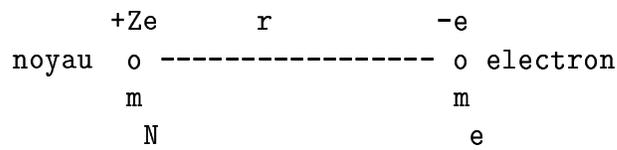
*La notation traditionnelle veut*

$$\begin{aligned}
\hat{M}^2 Y_{jm} &= j(j+1)\hbar^2 Y_{jm}; j = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \\
\hat{M}_z Y_{jm} &= m\hbar Y_{jm}; m = -j, -j+1, \dots, j-1, j
\end{aligned} \tag{2.336}$$

*Les valeurs demientières sont interdites pour l'impulsion angulaire orbitaliare mais pas pour le spin! Illustration du principe des échelles :*



## II. Les Atomes Hydrogéoïdes



$$\begin{aligned} \frac{m_e}{m_p} &= 0,000544617 \\ \mu_H &= 0,9994557m_e \end{aligned} \quad (2.337)$$

A. Équation de Schrödinger Indépendante du Temps pour le Centre de Masse ("noyau")

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \psi(\vec{R}) = T \psi(\vec{R}), \quad (2.338)$$

où

$$M = m_e + m_N \approx m_N. \quad (2.339)$$

Ces fonctions d'ondes sont celles du continuum. En général les fonction d'onde du continuum ne sont pas normalisables dans le sens strict, mais nous pouvons utiliser l'idée de normalisation "en boîte".

$$V = L^3$$

$$\psi(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{R}/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ip_x X/\hbar} e^{ip_y Y/\hbar} e^{ip_z Z/\hbar}. \quad (2.340)$$

La fonction d'onde est bien normalisée,

$$\int_0^L \int_0^L \int_0^L |\psi(X, Y, Z)|^2 dX dY dZ = \int_0^L \int_0^L \int_0^L \frac{1}{V} dX dY dZ = 1. \quad (2.341)$$

La valeur propre est l'énergie cinétique,

$$T = \frac{p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2}{2M}. \quad (2.342)$$

*A. Équation de Schrödinger Indépendante du Temps pour la Particule à Masse Réduite ("électron")*

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.343)$$

où

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \approx m_e. \quad (2.344)$$

En coordonnées radiaux,

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{\hat{L}}{\hbar^2 r^2}\right] - \frac{Ze^2}{r}\right\}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.345)$$

qui suggère une solution de la forme,

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.346)$$

L'équation radiale qu'on obtient est

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) - \frac{Ze^2}{r}\right]R(r) = ER(r), \quad (2.347)$$

ou

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}\right)P(r) = EP(r), \quad (2.348)$$

ou

$$P(r) = rR(r). \quad (2.349)$$

On remarque que l'énergie,  $E$ , est indépendante du nombre quantique azimutal,  $m$ .

Normalisation.

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\psi(\vec{r})|^2 \vec{r} \\ &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty |\psi(\vec{r})|^2 r^2 dr d\phi \sin\theta d\theta \\ &= \underbrace{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\phi d\theta}_{=1} \int_0^\infty |R(r)r|^2 dr \\ &= \int_0^\infty |R(r)r|^2 dr \\ &= \int_0^\infty |P(r)|^2 dr. \end{aligned} \quad (2.350)$$

Partie angulaire Les harmoniques sphériques sont réelles complexes,

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \underbrace{S_{lm}}_{\text{réel}} \underbrace{\frac{1}{2\pi} e^{im\phi}}_{\text{complexe}} ; -l \leq m \leq l. \quad (2.351)$$

Pour créer des fonctions réelles,

$$\begin{aligned} Y_{lm}^R &= S_{lm} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cos m\phi \\ Y_{lm}^I &= S_{lm} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sin m\phi \\ 0 &\leq m \leq l. \end{aligned} \quad (2.352)$$

- $l$  = no. planes nodales de  $Y_{lm}^{R,I}$
- $m$  = indice pour les  $2l + 1$  états dégénéré avec le même  $l$

orbitale  $s$  :

$$Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}. \quad (2.353)$$

orbitale  $p_z$  :

$$\begin{aligned} Y_{10} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r}. \end{aligned} \quad (2.354)$$

orbitale  $p_x$  :

$$\begin{aligned} Y_{11}^R &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \cos \phi \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{x}{r}. \end{aligned} \quad (2.355)$$

orbitale  $p_y$  :

$$\begin{aligned} Y_{11}^I &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \sin \phi \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{y}{r}. \end{aligned} \quad (2.356)$$

### LES HARMONIQUES SPHÉRIQUES RÉELLES

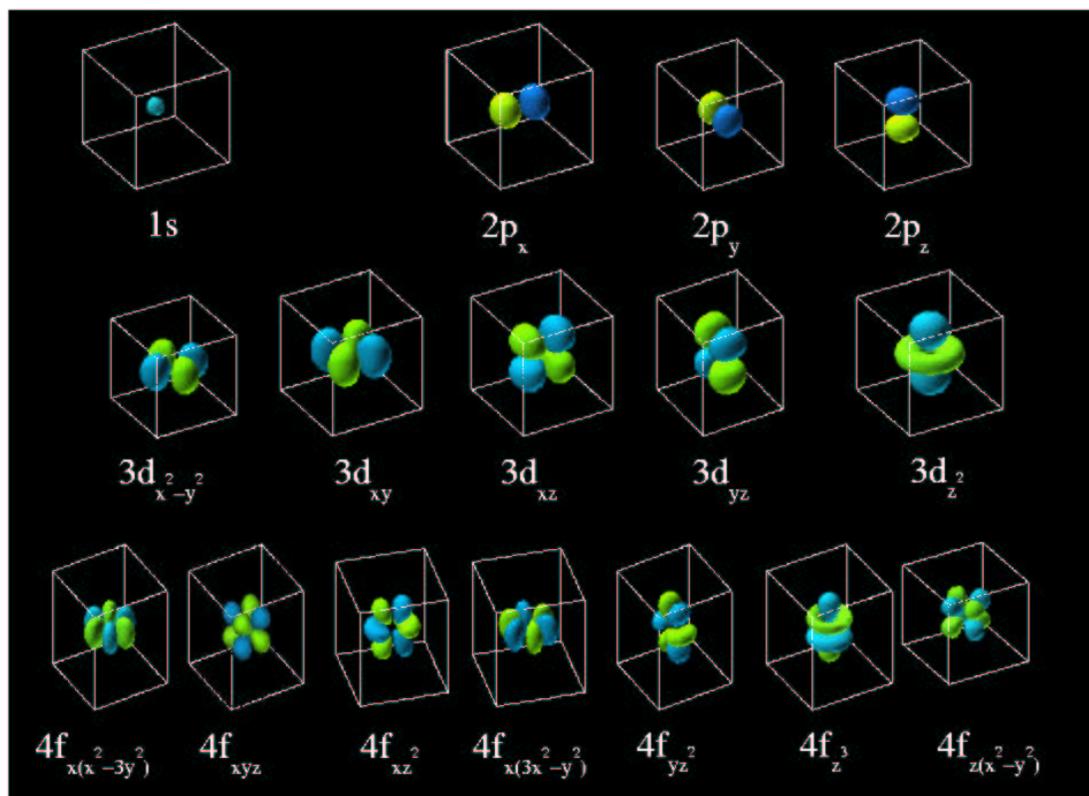


Figure 2.7: Les harmoniques sphériques réelles.

Les physiciens parle aussi des orbitales :

$$\begin{aligned} Y_{1,0} &\leftrightarrow p_0 = p_z \\ Y_{1,-1} &\leftrightarrow p_{-1} \\ Y_{1,+1} &\leftrightarrow p_{+1}. \end{aligned} \quad (2.357)$$

Ce sont des orbitales complexes, avec une apparence assez différente des orbitales préférées par les chimistes. Pourtant, il s'agit d'une représentation équivalente et aussi utile. On les représente un désin par leurs carrées.

Partie radiale Après une modification facile de l'équation différentielle pour  $R(r)$  ... Il s'agit de résoudre l'équation

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) P(r) = EP(r). \quad (2.358)$$

Regardons d'abord un cas limitant :

$$l = Z = 0 \quad (2.359)$$

(équivalent à  $r \gg 1$ .) On a

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} P(r) = EP(r). \quad (2.360)$$

Essayons

$$P(r) = Ae^{sr}. \quad (2.361)$$

L'équation auxiliaire est

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} s^2 &= E \\ s^2 &= -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \end{aligned} \quad (2.362)$$

Il y a deux espèces de solutions :

- “*continuum*” (électron libre)

$$\begin{aligned} E &> 0 \\ k &= \sqrt{2\mu E} \\ s &= \pm ik/\hbar \text{ pure imaginaire} \\ P(r) &= Ae^{+ikr/\hbar} + Be^{-ikr/\hbar} \end{aligned} \quad (2.363)$$

### LES CARRÉES DES HARMONIQUES SPHÉRIQUES COMPLEXES

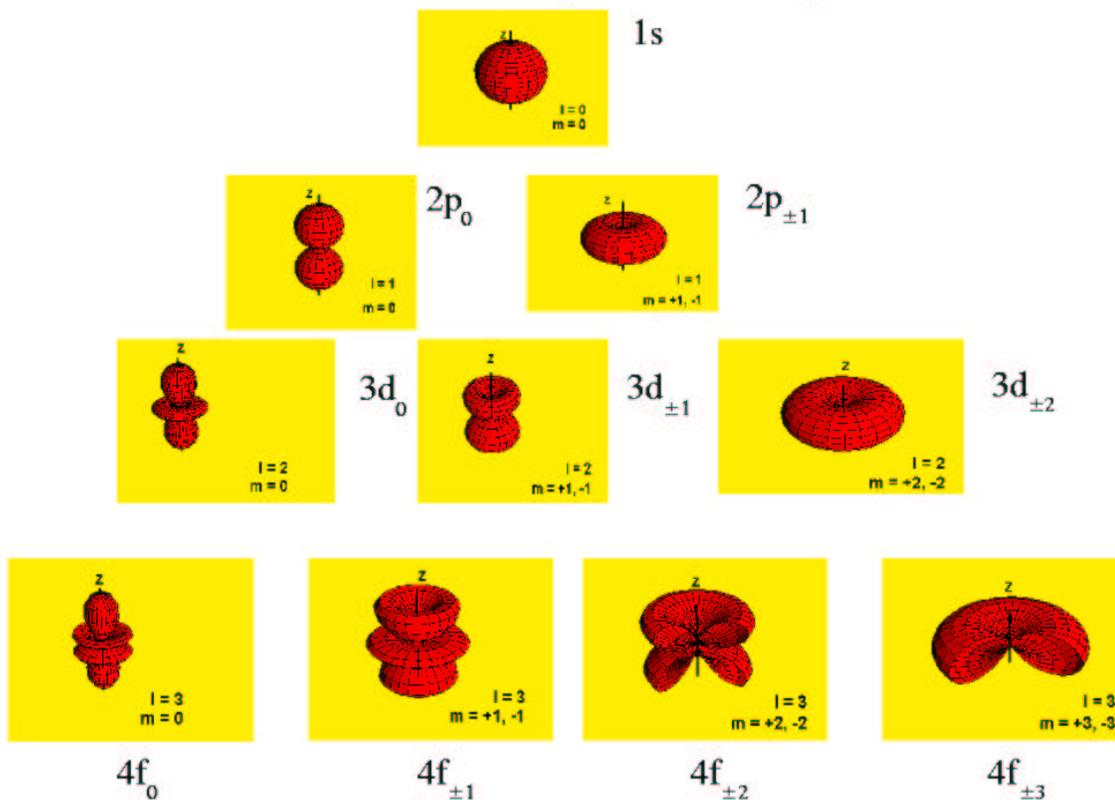


Figure 2.8: Les harmoniques sphériques complexes.

On n'exige pas que les solutions du continuum soient normalisables. (C-à-d dans le sens ordinaire du mot "normalisable". Les normalisations "en boîte" ou par fonction de Dirac sont permises.)

- "liée" (électron confiné)

$$\begin{aligned}
 E &< 0 \\
 k &= \sqrt{-2\mu E} \\
 s &= \pm k/\hbar \text{ pure réel} \\
 P(r) &= \underbrace{Ae^{+kr/\hbar}}_{\text{pas normalisable}} + Be^{-kr/\hbar} \\
 &= Be^{-kr/\hbar}
 \end{aligned} \tag{2.364}$$

Ces deux espèces de solution existent aussi pour l'équation exacte,

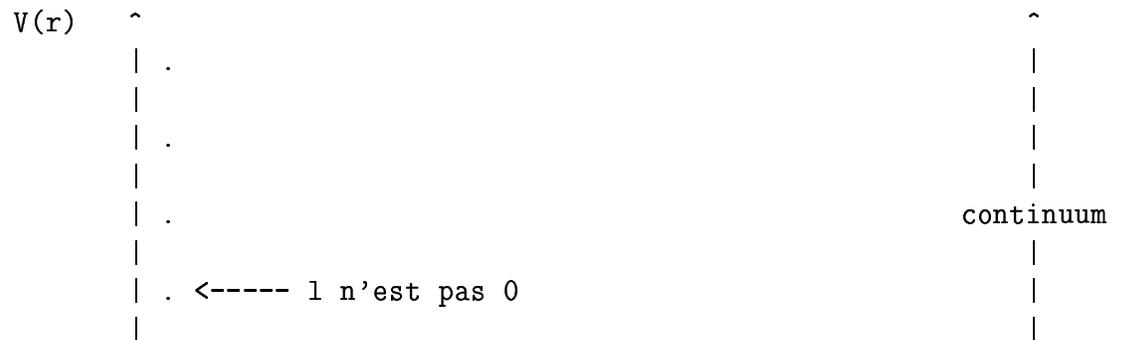
$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}}_{V(r)} \right) P(r) = EP(r). \tag{2.365}$$

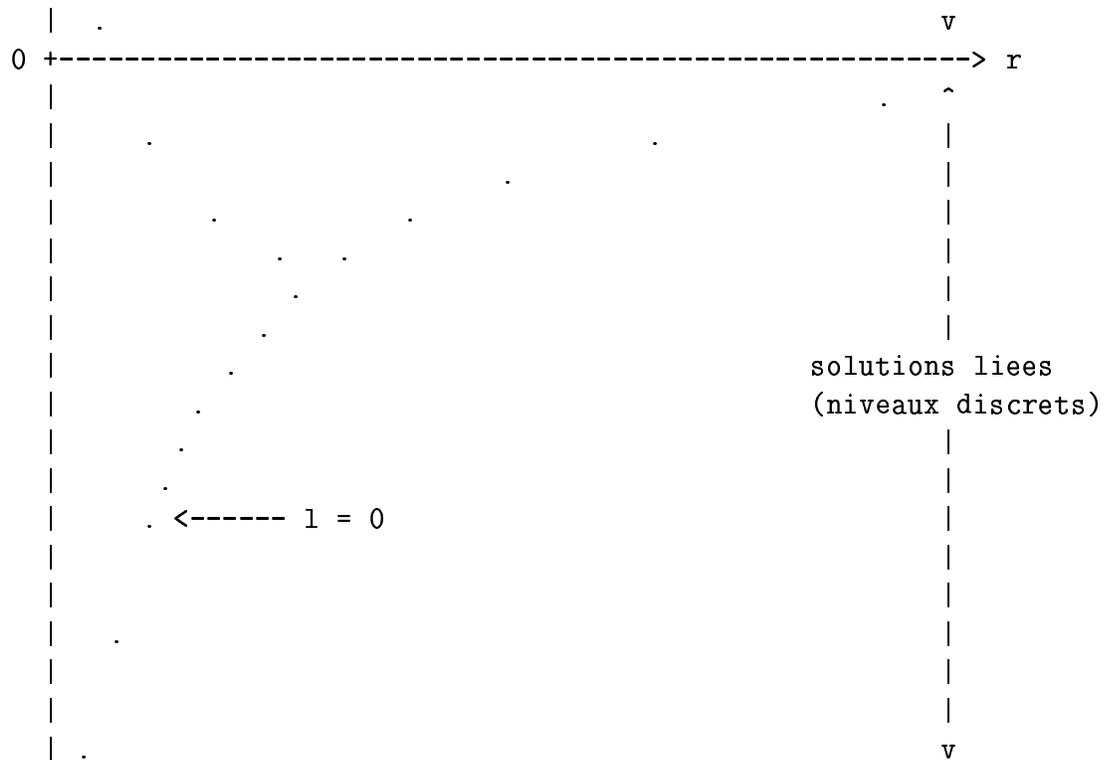
Le potentiel devient positif,

$$V(r) > 0, \tag{2.366}$$

quand

$$r < \underbrace{\frac{\hbar^2}{\mu e^2}}_{\text{rayon de Bohr}} \frac{l(l+1)}{2Z}. \tag{2.367}$$





Nous nous intéressons ici uniquement aux solutions liées. Donc

$$\begin{aligned}
 P(r) &\sim e^{-kr/\hbar} \\
 k &= \sqrt{-2\mu E}
 \end{aligned}
 \tag{2.368}$$

Essayons

$$P(r) = e^{-kr/\hbar} \sum_{m=0}^{\infty} c_m r^{m+s}
 \tag{2.369}$$

avec

$$\begin{aligned}
 c_0 &\neq 0 \\
 s &\geq 0.
 \end{aligned}
 \tag{2.370}$$

Les dérivées sont

$$P'(r) = e^{-kr/\hbar} \sum_{m=0}^{\infty} \left( -\frac{k}{\hbar} c_m r^{m+s} + (m+s) c_m r^{m+s-1} \right)$$

$$\begin{aligned}
P''(r) &= e^{-kr/\hbar} \sum_{m=0}^{\infty} \left( \frac{k^2}{\hbar} c_m r^{m+s} - \frac{k}{\hbar} (m+s) c_m r^{m+s-1} \right. \\
&\quad \left. - \frac{k}{\hbar} (m+s) c_m r^{m+s-1} + (m+s)(m+s-1) c_m r^{m+s-2} \right) \\
&= e^{-kr/\hbar} \sum_{m=0}^{\infty} \left( \frac{k^2}{\hbar^2} c_m r^{m+s} - \frac{2k}{\hbar} (m+s) c_m r^{m+s-1} \right. \\
&\quad \left. + (m+s)(m+s-1) c_m r^{m+s-2} \right) \tag{2.371}
\end{aligned}$$

Substitution dans

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} P'' + \frac{\hbar^2}{l(l+1)} 2\mu r^2 P - \frac{Ze^2}{r} P - EP = 0 \tag{2.372}$$

$$\begin{aligned}
0 &= e^{-kr/\hbar} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ -\frac{k^2}{2\mu} c_m r^{m+s} + \frac{k\hbar}{\mu} (m+s) c_m r^{m+s-1} \right. \\
&\quad \left. - \frac{\hbar^2}{2\mu} (m+s)(m+s-1) c_m r^{m+s-2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} c_m r^{m+s-2} - \frac{Ze^2}{r} c_m r^{m+s-1} \right. \\
&\quad \left. - E c_m r^{m+s} \right\} \\
&= e^{-kr/\hbar} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \left( -\frac{k^2}{2\mu} - E \right) c_m r^{m+s} \right. \\
&\quad \left. + \left[ \frac{k\hbar}{\mu} (m+s) - Ze^2 \right] c_m r^{m+s-1} \right. \\
&\quad \left. + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} - \frac{\hbar^2}{2\mu} (m+s)(m+s-1) \right] c_m r^{m+s-2} \right\} \tag{2.373}
\end{aligned}$$

et division par  $e^{-kr/\hbar} r^{s-2}$  mènent à

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \underbrace{\left( -\frac{k^2}{2\mu} - E \right)}_{\text{zéro car } k = \sqrt{-2\mu E}} c_m r^{m+2} \right. \\
&\quad \left. + \left[ \frac{k\hbar}{\mu} (m+s) - Ze^2 \right] c_m r^{m+1} \right. \\
&\quad \left. + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} - \frac{\hbar^2}{2\mu} (m+s)(m+s-1) \right] c_m r^m \right\}. \tag{2.374}
\end{aligned}$$

Comme les monomes  $r^0, r^1, r^2, \dots$  sont linéairement indépendants, leur coefficients sont égaux à zéro.

- *coefficient de  $r^0$  :*

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} - \frac{\hbar^2}{2\mu} s(s-1) \\ s(s-1) &= l(l+1) \\ s &= l+1, -l. \end{aligned} \quad (2.375)$$

Si

$$s = -l, \quad (2.376)$$

alors

$$P(r) \rightarrow_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^l} e^{-kr/\hbar} \quad (2.377)$$

ce qui n'est pas normalisable sauf si  $l = 0$ . Mais la solution  $l = 0$  ne correspond à aucune solution expérimentale connue. Donc

$$s \neq -l \Rightarrow s = l+1. \quad (2.378)$$

- *coefficient de  $r^1$  :*

$$\begin{aligned} 0 &= \left[ \frac{k\hbar}{\mu}(l+1) - Ze^2 \right] c_0 + \underbrace{\left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} - \frac{\hbar^2}{2\mu} (l+2)(l+1) \right]}_{-\frac{\hbar^2}{\mu}(l+1)} c_1 \\ c_1 &= \left[ \frac{k}{\hbar} - \frac{Ze^2\mu}{\hbar^2(l+1)} \right] c_0 \end{aligned} \quad (2.379)$$

- *coefficient de  $r^n$  pour  $n \geq l$  :* La relation recursive est

$$\begin{aligned} 0 &= \left( \frac{k\hbar}{\mu}(n+1) - Ze^2 \right) c_{n-l} + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} - \frac{\hbar^2}{2\mu} (n+2)(n+1) \right] c_{n-l+1} \\ c_{n-l+1} &= \frac{\frac{2k}{\hbar}(n+1) - \frac{2Ze^2\mu}{\hbar^2}}{(n+2)(n+1) - l(l+1)} c_{n-l}. \end{aligned} \quad (2.380)$$

Quand  $n$  devient grand,

$$c_{n-l+1} \rightarrow_{n \rightarrow \infty} \frac{2k}{\hbar} n c_{n-l}, \quad (2.381)$$

ce qui est la relation recursive pour un exponentiel,

$$P \sim r^{l+1} e^{-kr/\hbar} e^{+2kr/\hbar} = r^{l+1} e^{+kr/\hbar}. \quad (2.382)$$

Or cet exponentiel n'est pas normalisable. Donc nous avons fait une mauvaise supposition quelque part. En fait la mauvaise supposition est que la série soit infinie. Elle termine quand [Eq. (2.380)],

$$\begin{aligned} \frac{2k}{\hbar}(n+1) - \frac{2Ze^2\mu}{\hbar^2} &= 0 \\ \sqrt{-2\mu E} = k &= \frac{\mu Ze^2}{\hbar} \frac{1}{n+1}. \end{aligned} \quad (2.383)$$

Nous avons donc une condition de quantification qui mène aux niveaux d'énergie discrète,

$$\begin{aligned} E &= -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2} \frac{1}{(n+1)^2}; \quad n = 0, 1, 2, \dots; \quad n \geq l \\ &= -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}; \quad n = 1, 2, \dots; \quad n \geq l+1 \end{aligned} \quad (2.384)$$

Nous retrouvons la formule de Niels Bohr!

*Fonctions d'onde.* En terme du rayon de Bohr,

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (2.385)$$

les premières solutions de l'équation radiale sont :

$$\begin{aligned} R_{1s} &= 2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \\ R_{2s} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-Zr/a} \\ R_{2p} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/a} \end{aligned} \quad (2.386)$$

Remarques: La fonction radiale 1s a un noeud à  $r = 2a/Z$ . La fonction radiale 2p a un noeud à  $r = 0$ .

*Sommaire des nombres quantiques.*

- $E = E_n \neq E_{nlm}$
- dégénérescence :
  - $-l \leq m \leq l$  ;  $2l + 1$  valeurs dégénérées par valeur de  $l$
  - $l \leq n - 1$  ;  $n - 1$  valeurs dégénérées
  - Totale dégénérescence de  $E_n$  est

$$n^2 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1). \quad (2.387)$$

- $\psi(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$
- nombre de surfaces noeudales :
  - $l =$  nombre de surfaces noeudales angulaires
  - $n - l - 1 =$  nombre de surfaces noeudales radiales
  - $n - 1 =$  nombre total de surfaces noeudales

### Exercise

Problème Quelle est la probabilité pour trouver l'électron dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène à une distance moins que le rayon de Bohr,

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (2.388)$$

du noyau?

Solution La probabilité,

$$P(r < a) = \int_0^a |r R_{nl}(r)|^2 dr. \quad (2.389)$$

Comme

$$R_{1s}(r) = R_{10}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (2.390)$$

et

$$Z = 1, \quad (2.391)$$

il s'agit d'évaluer l'intégrale,

$$P(r < a) = \frac{4}{a^3} \int_0^a r^2 e^{-2r/a} dr. \quad (2.392)$$

Nous pouvons faire l'évaluation de cette intégrale en faisant une intégration par parties,

$$\begin{aligned} P(r < a) &= \frac{4}{a^3} \left\{ \left[ r^2 \left( -\frac{a}{2} e^{-2r/a} \right) \right]_0^a + a \int_0^a r e^{-2r/a} dr \right\} \\ &= \frac{4}{a^3} \left\{ -\frac{a^3}{2e^2} + a \left[ r \left( -\frac{a}{2} e^{-2r/a} \right) \right]_0^a + \frac{a^2}{2} \int_0^a e^{-2r/a} dr \right\} \\ &= \frac{4}{a^3} \left\{ -\frac{a^3}{2e^2} - \frac{a^3}{2e^2} + \frac{a^2}{2} \left[ -\frac{a}{2} e^{-2r/a} \right]_0^a \right\} \\ &= \frac{4}{a^3} \left\{ -\frac{a^3}{2e^2} - \frac{a^3}{2e^2} - \frac{a^3}{4e^2} + \frac{a^3}{r} \right\} \\ &= \frac{4}{a^3} \left\{ -\frac{5a^3}{4e^2} + \frac{a^3}{4} \right\} \\ &= 1 - \frac{5}{e^2} \\ &= 0,323. \end{aligned} \quad (2.393)$$

L'électron a une probabilité d'environ 2/3 d'être trouvé hors du rayon de l'orbitale semiclassique!

# Chapter 3

## Solutions approximatives

### 3.1 Les théorèmes de la mécanique quantique

Avec la particule dans une boîte, l'oscillateur harmonique, le rotateur rigide, et l'atome hydrogénoïde, nous venons de voir les plus importants cas où une solution exacte de l'équation de Schrödinger est possible. Dans la majorité des cas d'intérêt en chimie, aucune solution exacte n'est disponible et il faut chercher des solutions approximées. Les deux techniques principaux pour trouver ces solutions approximées sont

1. la méthode du principe variationnel
2. la méthode de perturbatoin

Les deux méthodes sont basées sur la notion du développement des solutions dans un jeu de base. Par rapport à un jeu de base, les opérateurs sont des matrices. Avant de considérer ces approximations, il vaut la peine de faire le point sur les propriétés des opérateurs et de leurs fonctions propres dans la mécanique quantique. Entre autres choses, nous allons faire une revue des postulats de la mécanique quantique, nous allons voir des applications directes de ces postulats, et nous allons raffiner un peu certaines notions déjà établies précédemment dans le cours.

#### I. Notation de Dirac

Dirac a introduit la notation des *bra-kets*,

$$\langle f|g\rangle = \int f^* g d\tau. \quad (3.1)$$



Figure 3.1: Paul Adrien Maurice DIRAC, physicien anglais, né 1902, morte 1984. Un des pères de la mécanique quantique.

On remarque les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \langle f|g \rangle^* &= \langle g|f \rangle \\
 \langle f|c_1g_1 + c_2g_2 \rangle &= c_1\langle f|g_1 \rangle + c_2\langle f|g_2 \rangle \\
 \langle c_1f_1 + c_2f_2|g \rangle &= c_1^*\langle f_1|g \rangle + c_2^*\langle f_2|g \rangle.
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

## II. Théorèmes Concernant Opérateurs Hermitiques

Evidement

$$\langle f|\hat{A}g \rangle = \int f^* (\hat{A}g) d\tau. \tag{3.3}$$

Quand

$$\langle \hat{A}f|g \rangle = \langle f|\hat{A}g \rangle, \tag{3.4}$$

nous disons que l'opérateur  $\hat{A}$  est *hermitique* et nous écrivons

$$\langle f|\hat{A}|g\rangle = \langle \hat{A}f|g\rangle = \langle f|\hat{A}g\rangle \quad (3.5)$$

pour indiquer que l'opérateur peut également agir à gauche et à droite.

Théorème. Toute valeur propre d'un opérateur hermitique est réel.

Démonstration. L'équation de valeur propre est

$$\hat{A}f = af. \quad (3.6)$$

Grâce à cette équation, la relation,

$$\langle f|\hat{A}f\rangle = \langle \hat{A}f|f\rangle, \quad (3.7)$$

est transformée à

$$\begin{aligned} a\langle f|f\rangle &= a^*\langle f|f\rangle^* \\ &= \langle f|f\rangle^*. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Nous avons donc

$$(a - a^*)\langle f|f\rangle = 0. \quad (3.9)$$

Soit  $\langle f|f\rangle = 0$ , ce qui est défendu! Soit  $a = a^*$  et  $a$  est donc réel! CQFD

Théorème. Tout pair de fonctions propres d'un opérateur hermitique avec des valeurs propres différentes sont orthogonale.

Démonstration. L'équation de valeur propre est

$$\hat{A}f_i = a_i f_i. \quad (3.10)$$

De cette relation et le fait que l'opérateur est hermitique, nous trouvons

$$\begin{aligned} \langle f_i|\hat{A}f_j\rangle &= \langle f_j|\hat{A}f_i\rangle^* \\ a_j\langle f_i|f_j\rangle &= a_i^*\langle f_i|f_j\rangle^* \\ a_j\langle f_i|f_j\rangle &= a_i\langle f_i|f_j\rangle \\ (a_j - a_i)\langle f_i|f_j\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Si  $a_j \neq a_i$ , alors  $a_j - a_i \neq 0$  et donc  $\langle f_i|f_j\rangle = 0$ . CQFD.

Théorème. Les fonctions propres d'un opérateur hermitique peut être toujours choisi orthogonales.

Démonstration. Il s'agit de prendre des combinaisons linéaires pour orthogonaliser les fonctions propres dégénérées :

$$\tilde{f}_i = \sum_j f_j c_{j,i}. \quad (3.12)$$

Supposons que

$$a_1 = a_2 = a_3 = \dots = a_n. \quad (3.13)$$

Prenons (procédure de Gram et Schmidt),

$$\begin{aligned} \tilde{f}_1 &= f_1 / \langle f_1 | f_1 \rangle^{1/2} \\ \bar{f}_2 &= f_2 - \tilde{f}_1 \langle \tilde{f}_1 | f_2 \rangle \\ \tilde{f}_2 &= \bar{f}_2 / \langle \bar{f}_2 | \bar{f}_2 \rangle^{1/2} \\ \bar{f}_3 &= f_3 - \tilde{f}_2 \langle \tilde{f}_2 | f_3 \rangle - \tilde{f}_1 \langle \tilde{f}_1 | f_3 \rangle \\ \tilde{f}_3 &= \bar{f}_3 / \langle \bar{f}_3 | \bar{f}_3 \rangle^{1/2} \\ &\dots \\ \bar{f}_n &= f_n - \sum_{i=1}^{n-1} \tilde{f}_i \langle \tilde{f}_i | f_n \rangle \\ \tilde{f}_n &= \bar{f}_n / \langle \bar{f}_n | \bar{f}_n \rangle^{1/2} \end{aligned} \quad (3.14)$$

CQFD.

### III. Conséquences de Certains Postulats de la Mécanique Quantique

Postulat. Tout propriété mesurable est réelle.

Conséquence. Tout opérateur de mécanique quantique correspondant à une propriété mesurable est hermitique.

Démonstration Comme il s'agit d'une propriété mesurable, on a que toute valeur moyenne est réelle,

$$\int \psi^* (\hat{A}\psi) d\tau = \left[ \int \psi^* (\hat{A}\psi) d\tau \right]^*, \quad (3.15)$$

pour toute  $\psi$ . C'est-à-dire que

$$\langle \psi | \hat{A}\psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}\psi \rangle^*. \quad (3.16)$$

Choisons

$$\begin{aligned}\psi_1 &= f + g \\ \psi_2 &= f + ig.\end{aligned}\tag{3.17}$$

Pour  $\psi_1$  :

$$\begin{aligned}\langle \psi_1 | \hat{A} \psi_1 \rangle &= \langle \psi_1 | \hat{A} \psi_1 \rangle^* \\ \langle f + g | \hat{A} f + \hat{A} g \rangle &= \langle f + g | \hat{A} f + \hat{A} g \rangle^* \\ \langle f | \hat{A} f \rangle + \langle f | \hat{A} g \rangle + \langle g | \hat{A} f \rangle + \langle g | \hat{A} g \rangle &= \langle f | \hat{A} f \rangle^* + \langle f | \hat{A} g \rangle^* + \langle g | \hat{A} f \rangle^* + \langle g | \hat{A} g \rangle^* \\ \langle f | \hat{A} f \rangle + \langle f | \hat{A} g \rangle + \langle g | \hat{A} f \rangle + \langle g | \hat{A} g \rangle &= \langle f | \hat{A} f \rangle + \langle f | \hat{A} g \rangle^* + \langle g | \hat{A} f \rangle^* + \langle g | \hat{A} g \rangle \\ \langle f | \hat{A} g \rangle + \langle g | \hat{A} f \rangle &= +\langle f | \hat{A} g \rangle^* + \langle g | \hat{A} f \rangle^*.\end{aligned}\tag{3.18}$$

Pour  $\psi_2$  :

$$\begin{aligned}\langle \psi_2 | \hat{A} \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | \hat{A} \psi_2 \rangle^* \\ \langle f + ig | \hat{A} f + i \hat{A} g \rangle &= \langle f + ig | \hat{A} f + i \hat{A} g \rangle^* \\ \langle f | \hat{A} f \rangle + i \langle f | \hat{A} g \rangle - i \langle g | \hat{A} f \rangle + \langle g | \hat{A} g \rangle &= \langle f | \hat{A} f \rangle^* - i \langle f | \hat{A} g \rangle^* + i \langle g | \hat{A} f \rangle^* + \langle g | \hat{A} g \rangle^* \\ \langle f | \hat{A} f \rangle + i \langle f | \hat{A} g \rangle - i \langle g | \hat{A} f \rangle + \langle g | \hat{A} g \rangle &= \langle f | \hat{A} f \rangle - i \langle f | \hat{A} g \rangle^* + i \langle g | \hat{A} f \rangle^* + \langle g | \hat{A} g \rangle \\ i \langle f | \hat{A} g \rangle - i \langle g | \hat{A} f \rangle &= -i \langle f | \hat{A} g \rangle^* + i \langle g | \hat{A} f \rangle^* \\ \langle f | \hat{A} g \rangle - \langle g | \hat{A} f \rangle &= -\langle f | \hat{A} g \rangle^* + \langle g | \hat{A} f \rangle^*\end{aligned}\tag{3.19}$$

En faisant l'addition des éqs. (3.18) et (3.19), on obtient

$$2\langle f | \hat{A} g \rangle = 2\langle g | \hat{A} f \rangle^*,\tag{3.20}$$

donc

$$\begin{aligned}\langle f | \hat{A} g \rangle &= \langle g | \hat{A} f \rangle^* \\ &= \langle \hat{A} f | g \rangle \\ &= \langle f | \hat{A} | g \rangle.\end{aligned}\tag{3.21}$$

CQFD.

Exemple

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}\tag{3.22}$$

est hermetique :

$$\begin{aligned}
 \langle f|\hat{p}g\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \left[ -i\hbar \frac{dg(x)}{dx} \right] dx \\
 &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \frac{dg(x)}{dx} dx \\
 &= -i\hbar \left\{ \underbrace{[f^*(x)g(x)]_{-\infty}^{\infty}}_{\text{zéro}} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df^*(x)}{dx} g(x) dx \right\} \\
 &= +i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df^*(x)}{dx} g(x) dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[ -i\hbar \frac{df^*(x)}{dx} \right] g(x) dx \\
 &= \langle \hat{p}f|g\rangle. \tag{3.23}
 \end{aligned}$$

Postulat. Soit  $\hat{A}$  un opérateur de mécanique quantique correspondant à une propriété mesurable avec fonctions propres  $f_i$ ,

$$\hat{A}f_i = a_i f_i. \tag{3.24}$$

Les fonctions  $\{f_i\}$  forment un *jeu de base* (ou simplement une *base*) complète permettant le développement de toute autre fonction *avec les mêmes conditions de frontières*,

$$f(x) = \sum_j f_j(x) c_j. \tag{3.25}$$

Relation de fermeture. Nous savons déjà que ces fonctions sont orthogonales si l'opérateur est nondégénéré. Si l'opérateur a des dégénérescences, nous pouvons toujours orthogonaliser les fonctions dégénérées entre eux. Après normalisation, le résultat est un jeu de base orthonormé,

$$\langle f_i|f_j\rangle = \delta_{i,j}. \tag{3.26}$$

Il est particulièrement facile à trouver les coefficients  $c_j$  avec cette base,

$$\begin{aligned}
 \langle f_i|f\rangle &= \sum_j \langle f_i|f_j\rangle c_j \\
 &= \sum_j \delta_{i,j} c_j \\
 &= c_i. \tag{3.27}
 \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_i f_i(x) c_i \\ &= \sum_i f_i(x) \langle f_i | f \rangle. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Nous voyons que nous pouvons exprimer l'opérateur de l'identité (c-à-d multiplication par un) en forme d'un opérateur intégrale,

$$\begin{aligned} \hat{1} &= \sum_i f_i(x) \underbrace{\int dx f_i^*(x)}_{\text{opérateur}} \\ \hat{1} f(x) &= \sum_i f_i(x) \int f_i^*(x) f(x) dx. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Exemple. Dans cette exemple, nous allons utiliser le postulat que les fonctions propre de l'hamiltonien de la particule dans une boîte forment une base complète pour trouver un développement pour la fonction,

$$f(x) = \begin{cases} x; & 0 < x < 1/2 \\ \frac{1}{2} - x; & 1/2 < x < 1 \end{cases} . \quad (3.30)$$

Nous allons travailler en "unités atomiques" :  $\ell = \hbar = m = 1$ . La boîte en question a le potentiel,

$$V(x) = \begin{cases} 0; & 0 < x < 1 \\ +\infty; & \text{autrement} \end{cases} \quad (3.31)$$

Les valeurs propres et fonctions propres de l'hamiltonien sont

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{\pi^2}{2} n^2 \\ \psi_n(x) &= \sqrt{2} \sin(n\pi x) \\ n &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (3.32)$$

Selon le postulat, chaque fonction continue,  $f$ , qui va à zéro à  $x = 0, 1$  peut être développée dans ces fonctions propres,

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(x) c_n \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{2} \sin(n\pi x) c_n. \end{aligned} \quad (3.33)$$

(Tiens! c'est le théorème de Joseph Fourier!) Pour déterminer les coefficients, il faut faire une intégrale,

$$\begin{aligned}
 c_n &= \langle \psi_n | f \rangle \\
 &= \sqrt{2} \int_0^1 \sin(n\pi x) f(x) dx \\
 &= \begin{cases} 0; & n \text{ pair} \\ \frac{2\sqrt{2}}{n^2\pi^2} (-1)^{(n-1)/2}; & n \text{ impair} \end{cases} .
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

Donc

$$\begin{aligned}
 f(x) &= \sum_{n \text{ impair } =1}^{\infty} (-1)^{(n-1)/2} \frac{4}{n^2\pi^2} \sin(n\pi x) \\
 &= \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{4}{(2m+1)^2\pi^2} \sin[(2m+1)\pi] .
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

Un effet secondaire de tout ce petit travail est que nous pouvons démontrer une jolie petite relation mathématique,

$$\frac{\pi^2}{8} = 1 + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \frac{1}{7^2} + \frac{1}{9^2} + \frac{1}{11^2} + \dots . \tag{3.36}$$

En fait, quand

$$x = \frac{1}{2}, \tag{3.37}$$

alors

$$\begin{aligned}
 f(x) &= \frac{1}{2} \\
 \sin[(2m+1)\pi x] &= (-1)^m,
 \end{aligned} \tag{3.38}$$

et on arrive à montrer que

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{4}{(2m+1)^2\pi^2} \\
 \frac{\pi^2}{8} &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2}.
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

#### IV. Matrices : revue

Nos sommes maintenant bien placé pour comprendre la relation entre la mécanique matricielle de Heisenberg et la mécanique ondulatoire de Schrödinger, mais d'abord il faut faire la revue des matrices.

Une matrice,  $\mathbf{A}$ , de dimension  $m \times n$  est un tableau,

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_{1,1} & A_{1,2} & \cdots & A_{1,n} \\ A_{2,1} & A_{2,2} & \cdots & A_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{m,1} & A_{m,2} & \cdots & A_{m,n} \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

Deux matrices de la même dimensionalité peut être combiner par des opérations linéaires selon la règle,

$$\begin{aligned} a\mathbf{A} + b\mathbf{B} &= \mathbf{C} \\ aA_{i,j} + bB_{i,j} &= C_{i,j}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Une matrice,  $\mathbf{A}$  de dimension  $n \times m$  peut être multiplié par une matrice,  $B$ , de dimension  $m \times k$ , pour former une matrice,  $\mathbf{C}$ , de dimension  $n \times k$ , selon la règle

$$\begin{aligned} \mathbf{C} &= \mathbf{AB} \\ C_{i,j} &= \sum_l A_{i,l} B_{l,j}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Une matrice de dimension  $n \times 1$  est un vecteur de column,

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}. \quad (3.43)$$

Une matrice de dimension  $1 \times n$  est un vecteur de rang,

$$\vec{v}^\dagger = \left( v_1^* \quad v_2^* \quad \cdots \quad v_n^* \right). \quad (3.44)$$

La matrice d'unité de dimension  $n \times n$  est,

$$\begin{aligned} \mathbf{1} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix} \\ 1_{i,j} &= \delta_{i,j}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Si  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$  sont deux matrices de dimension  $n \times n$  et

$$\mathbf{AB} = \mathbf{1}, \quad (3.46)$$

nous disons que  $\mathbf{B} = \mathbf{A}^{-1}$  est l'inverse de la matrice  $\mathbf{A}$ . Dans ce cas

$$\mathbf{BA} = \mathbf{1} \quad (3.47)$$

aussi.

### V. La Mécanique Matricielle

Étant donné une base  $\{\chi_\mu\}$  complète et linéairement indépendante, mais pas forcément orthonormale, la matrice de l'opérateur  $\hat{A}$  est donnée par

$$A_{\mu,\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{A} | \chi_\nu \rangle. \quad (3.48)$$

Considérons maintenant l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

$$\hat{A}\psi = E\psi. \quad (3.49)$$

On développe la fonction d'onde dans la base,

$$\psi = \sum_\nu \chi_\nu c_\nu. \quad (3.50)$$

En mettant dans l'éq. (3.49), on a

$$\sum_\nu \hat{A} \chi_\nu c_\nu = E \sum_\nu \chi_\nu c_\nu. \quad (3.51)$$

Par contre nous avons

Théorème (Relation de Fermature)

$$\hat{1} = \sum_{\mu,\nu} \chi_\mu S_{\mu,\nu}^{-1} \int d\tau \chi_\nu^*, \quad (3.52)$$

où  $S_{\mu,\nu}^{-1}$  est le  $(\mu, \nu)$  élément de la matrice  $\mathbf{S}^{-1}$ , qui est l'inverse de la *matrice de recouvrement* définie par

$$S_{\mu,\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle. \quad (3.53)$$

Démonstration. Il suffit à démontrer que

$$\sum_{\mu,\nu} \chi_{\mu} S_{\mu,\nu}^{-1} \int \chi_{\nu}^* f d\tau = f \quad (3.54)$$

pour n'importe quelle fonction  $f$ . Comme les  $\chi_{\mu}$  forme une base, nous pouvons développer

$$f = \sum_{\lambda} \chi_{\lambda} c_{\lambda}. \quad (3.55)$$

Or

$$\begin{aligned} \sum_{\mu,\nu} \chi_{\mu} S_{\mu,\nu}^{-1} \int \chi_{\nu}^* f d\tau &= \sum_{\mu,\nu} \chi_{\mu} S_{\mu,\nu}^{-1} \langle \chi_{\nu} | f \rangle \\ &= \sum_{\mu,\nu,\lambda} \chi_{\mu} S_{\mu,\nu}^{-1} \langle \chi_{\nu} | \chi_{\lambda} \rangle c_{\lambda} \\ &= \sum_{\mu,\nu,\lambda} \chi_{\mu} S_{\mu,\nu}^{-1} S_{\nu,\lambda} c_{\lambda} \\ &= \sum_{\mu,\lambda} \chi_{\mu} \left( \sum_{\nu} S_{\mu,\nu}^{-1} S_{\nu,\lambda} \right) c_{\lambda} \\ &= \sum_{\mu,\lambda} \chi_{\mu} (\mathbf{S}^{-1} \mathbf{S})_{\mu,\lambda} c_{\lambda} \\ &= \sum_{\mu,\lambda} \chi_{\mu} \delta_{\mu,\lambda} c_{\lambda} \\ &= \sum_{\lambda} \chi_{\lambda} c_{\lambda} \\ &= f. \end{aligned} \quad (3.56)$$

CQFD.

En appliquons la relation de fermeture à l'Éq. (3.51), nous trouvons

$$\sum_{\mu,\nu,\kappa} \chi_{\mu} S_{\mu,\nu}^{-1} H_{\nu,\kappa} c_{\kappa} = E \sum_{\mu} \chi_{\mu} c_{\mu}. \quad (3.57)$$

Comme les  $\chi_{\mu}$  sont linéairement indépendante (parce qu'elles constituent une base), nous pouvons identifier les coefficients pour trouver

$$\sum_{\nu,\kappa} S_{\mu,\nu}^{-1} H_{\nu,\kappa} c_{\kappa} = E c_{\mu}, \quad (3.58)$$

ou, en forme matricielle,

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}\vec{c} &= E\vec{c} \\ \mathbf{H}\vec{c} &= E\mathbf{S}\vec{c}. \end{aligned} \quad (3.59)$$

L'équation

$$\mathbf{H}\vec{c} = E\mathbf{S}\vec{c} \quad (3.60)$$

est la forme de l'équation de Schrödinger indépendante de temps dans la mécanique matricielle et est aussi la forme la plus souvent utilisée pour faire des calculs de mécanique quantique pour des problèmes polélectroniques.

## VI. Sommaire des Postulats de la Mécanique Quantique

Nous avons déjà vu une liste des postulats principaux de la mécanique quantique, mais il est un bon moment de les revisiter. La version suivante des postulats est traduite d'un sommaire trouvé dans le livre de Ira Levine [L00] (voir les pages 190-191). Elle est légèrement plus complète que la liste donnée plus tôt dans le cours (chose permise grâce à la progression des idées présentées dans le cours depuis la dernière liste) :

1. L'état d'un système est décrit par une fonction,  $\Psi$ , des coordonnées et du temps. Cette fonction, appelée *fonction d'état* ou *fonction d'onde*, comprend toute les informations qui puissent être obtenues concernant le système. Nous exigeons aussi que  $\Psi$  est une fonction de valeur unique, continue, et que l'intégrale du carré de sa magnitude est finie (donc  $\Psi$  est *normalisable*.) Pour les états non liés (dites du *continuum*) nous laissons tomber la condition d'intégrabilité.
2. À chaque propriété mesurable il y a associé un opérateur hermétique et linéaire. Pour trouver cet opérateur, il suffit d'écrire l'expression pour la grandeur physique en mécanique classique en termes des coordonnées cartésiennes et les impulsions conjuguées et ensuite de remplacer chaque coordonnée  $x$  par l'opérateur

$$\hat{x} = x \quad (3.61)$$

et chaque impulsion  $p_x$  par l'opérateur

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}. \quad (3.62)$$

3. Les seules résultats possibles d'un mesurement d'une propriété  $B$  sont les valeurs propres  $b_i$  dans l'équation

$$\hat{B}g_i = b_i g_i, \quad (3.63)$$

où  $\hat{B}$  est l'opérateur correspondant à la propriété  $B$ . Nous exigeons aussi que les fonctions propres,  $g_i$ , sont acceptables dans le sens mathématique du mot.

4. Les fonctions propres,  $g_i$ , de tout opérateur,  $\hat{B}$ , linéaire et hermétique qui représente un grandeur physique, sont un jeu de base complète.
5. Si  $\Psi(q, t)$  est une fonction d'état normalisé au temps  $t$ , alors la valeur moyenne de l'observable  $B$  au temps  $t$  est

$$\langle \hat{B} \rangle = \int \Psi(q, t)^* \hat{B} \Psi(q, t) dq. \quad (3.64)$$

6. Le développement temporel de l'état d'un système mécanique nonperturbé est donné par l'équation de Schrödinger dépendente du temps,

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt}, \quad (3.65)$$

où  $\hat{H}$  est l'opérateur représentant l'hamiltonien (c'est-à-dire l'énergie) du système.

### Exercise

#### Problème

- a) Montrer que  $d^2/dx^2$  et  $\hat{T}_x = -(\hbar^2/2m)(d^2/dx^2)$  sont hermitique.
- b) Démontrer que

$$\langle \hat{T}_x \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int \left| \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right|^2 dx \quad (3.66)$$

- c) Démontrer que  $\langle \hat{T} \rangle \geq 0$  pour un système à une seule particule.

#### Solution

- a) Le problème est fait en utilisant la méthode d'intégration par parties combinée avec la condition des frontières ( $f(\pm\infty) = g(\pm\text{infty}) = 0$ ),

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} f^* \left( \frac{d^2 g}{dx^2} \right) dx &= \underbrace{\left[ f^* \frac{dg}{dx} \right]_{-\infty}^{\infty}}_{\text{zéro}} - \int_{-\text{infty}}^{\infty} \frac{df^*}{dx} \frac{dg}{dx} \\
 &= - \int_{-\text{infty}}^{\infty} \frac{df^*}{dx} \frac{dg}{dx} \\
 &= \underbrace{\left[ - \frac{df^*}{dx} \frac{dg}{dx} \right]_{-\infty}^{\infty}}_{\text{zéro}} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2 f^*}{dx^2} g dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{d^2 f}{dx^2} \right)^* g dx. \tag{3.67}
 \end{aligned}$$

et pareil pour  $\hat{T}_x$ .

- b) Nous avons déduit dans la partie (a) que

$$\left\langle f \left| \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right. \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial f}{\partial x} \left| \frac{\partial g}{\partial x} \right. \right\rangle. \tag{3.68}$$

En méttant  $f = g = \Psi$ , nous obtenons

$$\left\langle \Psi \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right. \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x} \left| \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right. \right\rangle. \tag{3.69}$$

Quand la démonstration est répétée pour  $\hat{T}_x$ , on trouve le résultat voulu.

- c) Comme

$$\left\langle \hat{T}_x \right\rangle = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}}_{\geq 0} \underbrace{\int \left| \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right|^2 dx}_{\geq 0} \geq 0, \tag{3.70}$$

nous avons que

$$\left\langle \hat{T} \right\rangle = \underbrace{\left\langle \hat{T}_x \right\rangle}_{\geq 0} + \underbrace{\left\langle \hat{T}_y \right\rangle}_{\geq 0} + \underbrace{\left\langle \hat{T}_z \right\rangle}_{\geq 0} \geq 0. \tag{3.71}$$

## 3.2 La méthode des variations

Jusqu'ici nous n'avons considéré que des modèles simples avec solutions exactes. La majorité des problèmes de la mécanique quantique en chimie ne peuvent être traités que dans une façon approximée. Nous considérons maintenant la première grande méthode d'approximation.

### I. Le Principe Variationnel

Théorème. Soit  $\phi$  une fonction consistante avec toute condition de frontière de notre problème,

$$\frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_1, \quad (3.72)$$

où  $E_1$  est l'énergie de l'état fondamental.

Démonstration.

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad (3.73)$$

Les fonctions propres de  $\hat{H}$  forment une base complète. Sans perte de généralité nous pouvons les supposer orthonormales,

$$\langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{k,l}. \quad (3.74)$$

Donc

$$\phi = \sum_k \psi_k a_k. \quad (3.75)$$

Or

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle &= \sum_{k,l} a_k^* \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_l \rangle a_l \\ &= \sum_{k,l} a_k^* E_l \langle \psi_k | \psi_l \rangle a_l \\ &= \sum_{k,l} a_k^* E_l \delta_{k,l} a_l \\ &= \sum_l |a_l|^2 E_l. \end{aligned} \quad (3.76)$$

Mais

$$E_l \geq E_1. \quad (3.77)$$

Donc

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq E_1 \sum_l |a_l|^2. \quad (3.78)$$

Mais

$$\begin{aligned}
 \langle \phi | \phi \rangle &= \sum_{k,l} a_k^* \langle \psi_k | \psi_l \rangle a_l \\
 &= \sum_{k,l} a_k^* \delta_{k,l} a_l \\
 &= \sum_l |a_l|^2 .
 \end{aligned} \tag{3.79}$$

Donc

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq E_1 \langle \phi | \phi \rangle , \tag{3.80}$$

ou

$$\frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_1 . \tag{3.81}$$

CQFD.

La fonction  $\phi$  s'appelle une *fonction d'essai variationnelle* et

$$W = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \tag{3.82}$$

s'appelle l'*intégrale variationnelle*

## II. Extension du Principe Variationnel

Théorème. Si pour raisons de symétrie (ou autres raisons) on sait que

$$\langle \phi | \psi_1 \rangle = \langle \phi | \psi_2 \rangle = \dots = \langle \phi | \psi_{n-1} \rangle = 0 , \tag{3.83}$$

alors

$$\frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_n . \tag{3.84}$$

Démonstration.

$$\begin{aligned}
 \phi &= \sum_{k=n}^{\infty} \phi_k a_k \\
 \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle &= \sum_{k,l=n}^{\infty} a_k^* \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_l \rangle a_l \\
 &= \sum_{k=n}^{\infty} |a_k|^2 E_k \\
 &\geq E_n \sum_{k=n}^{\infty} |a_k|^2 \\
 &= E_n \langle \phi | \phi \rangle .
 \end{aligned} \tag{3.85}$$

Donc

$$\frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_n. \quad (3.86)$$

CQFD.

### III. Exemple : Les Atomes Hydrogéoïdes

En unités atomiques ( $\hbar = m = e = 1$ ), l'hamiltonien est

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hat{L}^2}{2r^2} - \frac{Z}{r}, \quad (3.87)$$

et l'énergie est

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h, \quad (3.88)$$

où

$$1E_h = \frac{me^4}{\hbar^2} = 1 \text{ hartree}. \quad (3.89)$$

Prenons pour fonction d'essai,

$$\phi(\vec{r}) = e^{-\alpha r^2 / a_0} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.90)$$

où

$$1a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 1 \text{ bohr}. \quad (3.91)$$

Alors

$$W = \frac{\int_0^\infty e^{-\alpha r^2} \left[ \left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) e^{-\alpha r^2} \right] r^2 dr}{\int_0^\infty e^{-\alpha r^2} e^{-\alpha r^2} r^2 dr}. \quad (3.92)$$

Remarquons comment les intégrations sur les angles se sont annulées! Regardons d'abord,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r e^{-\alpha r^2} &= -\frac{1}{2r} \frac{d}{dr} (1 - 2\alpha r^2) e^{-\alpha r^2} \\ &= -\frac{1}{2r} (-4\alpha r - 2\alpha r + 4\alpha^2 r^3) e^{-\alpha r^2} \\ &= (3\alpha - 2\alpha^2 r^2) e^{-\alpha r^2}. \end{aligned} \quad (3.93)$$

Alors

$$\begin{aligned}
 W &= \left( \underbrace{3\alpha \int_0^\infty r^2 e^{-2\alpha r^2} dr}_{I_2} \right. \\
 &\quad - \underbrace{2\alpha^2 \int_0^\infty r^4 e^{-2\alpha r^2} dr}_{I_4} \\
 &\quad + \frac{l(l+1)}{2} \underbrace{\int_0^\infty r e^{-2\alpha r^2} dr}_{I_0} \\
 &\quad \left. - \underbrace{\int_0^\infty r e^{-2\alpha r^2} dr}_{I_1} \right) \\
 &\quad / \underbrace{\int_0^\infty r^2 e^{-2\alpha r^2} dr}_{I_2}. \tag{3.94}
 \end{aligned}$$

Nous avons donc besoin de plusieurs intégrales :

$$\begin{aligned}
 I_0 &= \int_0^\infty r e^{-2\alpha r^2} dr = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \\
 I_1 &= \int_0^\infty r e^{-2\alpha r^2} dr = \frac{e^{-2\alpha r^2}}{-4\alpha} \Big|_0^\infty = \frac{1}{4\alpha} \\
 I_2 &= \int_0^\infty r^2 e^{-2\alpha r^2} dr = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{(2\alpha)^3}} \\
 I_4 &= \int_0^\infty r^4 e^{-2\alpha r^2} dr = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{(2\alpha)^5}} \tag{3.95}
 \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned}
 W &= \frac{\frac{3\alpha}{4} \sqrt{\frac{\pi}{(2\alpha)^3}} - \frac{6\alpha^2}{8} \sqrt{\frac{\pi}{(2\alpha)^5}} + \frac{l(l+1)}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - \frac{Z}{4\alpha}}{\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{(2\alpha)^3}}} \\
 &= \frac{\left[ \frac{3}{4} + l(l+1) \right] \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - \frac{Z}{\alpha}}{\frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}}
 \end{aligned}$$

$$= \left[ \frac{3}{2} + 2l(l+1) \right] \sqrt{\alpha} - 2\sqrt{\frac{2}{\pi}} Z. \quad (3.96)$$

Maintenant appliquons le principe variationnel :

$$0 = \frac{dW}{d\alpha} = [3 + 4l(l+1)] \sqrt{\alpha} - 2\sqrt{\frac{2}{\pi}} Z. \quad (3.97)$$

La valeur optimale de  $\alpha$  est donnée par

$$\sqrt{\alpha} = \frac{2\sqrt{\frac{2}{\pi}} Z}{3 + 4l(l+1)}. \quad (3.98)$$

Pour cette valeur,

$$W = -\frac{4Z^2}{[3 + 4l(l+1)]\pi}. \quad (3.99)$$

Comme

$$n_{\min}(l) = l + 1, \quad (3.100)$$

nous anticipons

$$\begin{aligned} W_n &= -\frac{4}{\pi} \frac{Z^2}{3 + 4n(n-1)} \\ &\geq E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}. \end{aligned} \quad (3.101)$$

Énergie (en unité de hartree)		
$n$	$W_n/Z^2$	$E_n/Z^2$
1	-0,4244	-0,5
2	-0,1157	-0,125
3	-0,04716	-0,05556
4	-0,02497	-0,03125
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\lim_{n \rightarrow \infty}$	$-0,3183/n^2$	$-0,5/n^2$

#### IV. Fonctions de Variations Linéaires

Une fonction d'essai particulièrement utile est la combinaison linéaire de plusieurs fonctions linéairement indépendantes,

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{k=1}^n f_k(\vec{r}) c_k. \quad (3.102)$$

Les  $\{f_k\}$  s'appèlent un *jeu de base*. La normalisation de  $\phi$  s'exprime,

$$\langle \phi | \phi \rangle = \sum_{k,l=1}^n c_k^* S_{k,l} c_l, \quad (3.103)$$

à travers ses coefficients et la *matrice de recouvrement*,

$$S_{k,l} = \langle f_k | f_l \rangle. \quad (3.104)$$

Aussi,

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_{k,l=1}^n c_k^* H_{k,l} c_l, \quad (3.105)$$

s'exprime à travers ces coefficients et la *matrice de l'hamiltonien*,

$$H_{k,l} = \langle f_k | \hat{H} | f_l \rangle. \quad (3.106)$$

Comme

$$W = \frac{\sum_{k,l} c_k^* H_{k,l} c_l}{\sum_{k,l} c_k^* S_{k,l} c_l} = W(\{c_k, c_k^*\}), \quad (3.107)$$

nous avons que

$$0 = \frac{\partial W}{\partial c_k^*} = \frac{(\sum_l H_{k,l} c_l)(\sum_{k,l} c_k^* S_{k,l} c_l) - (\sum_{k,l} c_k^* H_{k,l} c_l)(\sum_l S_{k,l} c_l)}{(\sum_{k,l} c_k^* S_{k,l} c_l)^2}. \quad (3.108)$$

Donc

$$\sum_l H_{k,l} c_l = \frac{\sum_{k,l} c_k^* H_{k,l} c_l}{\sum_{k,l} c_k^* S_{k,l} c_l} \sum_l S_{k,l} c_l. \quad (3.109)$$

ou

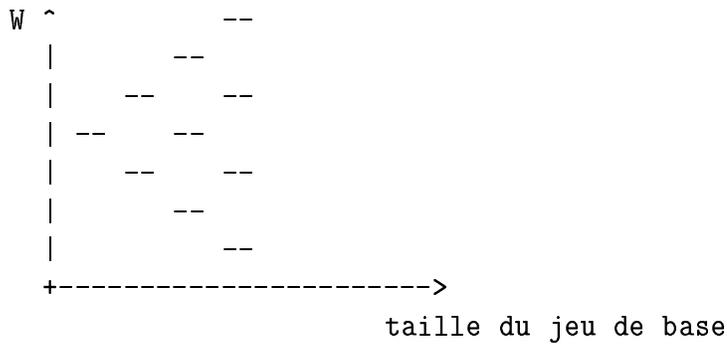
$$\begin{aligned} \sum_l H_{k,l} c_l &= W \sum_l S_{k,l} c_l \\ \mathbf{H}\vec{c} &= W\mathbf{S}\vec{c}. \end{aligned} \quad (3.110)$$

Il suffit à résoudre une équation de valeur propre pour déterminer l'énergie variationnelle.

Théorème (d'entrelacement)

$$W_n \geq E_n \quad (3.111)$$

dans la méthode des variations linéaires.



Comme nous ne sommes que des bébés chimistes quanticiens, nous ne considrons que des problèmes matriciaux de  $2 \times 2$  ou qui peuvent être réduits aux problèmes de dimension  $2 \times 2$ .

### V. Propriétés des Matrices $2 \times 2$

Soit une matrice

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}. \quad (3.112)$$

Son déterminant est

$$\det \mathbf{M} = ad - bc, \quad (3.113)$$

et sa trace est

$$\text{tr } \mathbf{M} = a + d. \quad (3.114)$$

#### A. Inverse

Considrons maintenant la matrice,

$$\mathbf{M}' = \begin{bmatrix} d & -b \\ -c & a \end{bmatrix}. \quad (3.115)$$

Nous avons que

$$\begin{aligned} \mathbf{M}\mathbf{M}' &= \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & -b \\ -c & a \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} ad - bc & -ab + ab \\ cd - dc & ad - bc \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \det \mathbf{M} & 0 \\ 0 & \det \mathbf{M} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (3.116)$$

Donc

$$\begin{aligned}\mathbf{M}^{-1} &= \frac{1}{\det \mathbf{M}} \mathbf{M}' \\ &= \frac{1}{ad - bc} \begin{bmatrix} d & -b \\ -c & a \end{bmatrix}.\end{aligned}\quad (3.117)$$

L'inverse peut être utilisé pour résoudre deux équations en deux inconnus. Le système d'équations

$$\begin{aligned}ax_1 + bx_2 &= y_1 \\ cx_1 + dx_2 &= y_2,\end{aligned}\quad (3.118)$$

est équivalent à l'équation matricielle,

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}.\quad (3.119)$$

Si le déterminant de la matrice n'est pas nulle, on peut l'invertir pour trouver la solution,

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{ad - bc} \begin{bmatrix} d & -b \\ -c & a \end{bmatrix} \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}.\quad (3.120)$$

Ce résultat s'écrit également,

$$\begin{aligned}x_1 &= \frac{dy_1 - by_2}{ad - bc} \\ x_2 &= \frac{ay_2 - cy_1}{ad - bc}.\end{aligned}\quad (3.121)$$

### B. Équation de valeur propre

#### i) cas général

Il s'agit de résoudre l'équation de valeur propre,

$$\mathbf{M}\vec{v} = \lambda\vec{v}.\quad (3.122)$$

Une forme équivalente est

$$(\mathbf{M} - \lambda\mathbf{1})\vec{v} = 0.\quad (3.123)$$

Pour avoir une solution nonnulle (celle que nous désirons trouver), il faut que l'inverse de la matrice à gauche n'existe pas. C'est-à-dire que son déterminant est nulle,

$$\begin{aligned}
 \det(\mathbf{M} - \lambda \mathbf{1}) &= 0 \\
 \det \begin{bmatrix} a - \lambda & b \\ c & d - \lambda \end{bmatrix} &= 0 \\
 (a - \lambda)(d - \lambda) - bc &= 0 \\
 \lambda^2 - \underbrace{(a + d)}_{\text{tr } \mathbf{M}} \lambda + \underbrace{ad - bc}_{\det \mathbf{M}} &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.124}$$

La solution est

$$\begin{aligned}
 \lambda &= \frac{\text{tr } \mathbf{M} \pm \sqrt{(\text{tr } \mathbf{M})^2 - 4 \det \mathbf{M}}}{2} \\
 &= \frac{(a + d) \pm \sqrt{(a + d)^2 - 4(ad - bc)}}{2} \\
 &= \frac{(a + d) \pm \sqrt{(a - d)^2 + 4bc}}{2}.
 \end{aligned} \tag{3.125}$$

Si  $b = 0$  où  $c = 0$ ,

$$\lambda = \frac{(a + d) \pm (a - d)}{2} = a, d. \tag{3.126}$$

Quelles sont les fonctions propres?

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} \tag{3.127}$$

Comme  $\vec{v} \neq \vec{0}$ , soit  $v_1 = 0$ , soit  $v_2 = 0$ . Supposons que  $v_1 \neq 0$  et divisons par  $v_1$ . Le résultat est

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ x \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} 1 \\ x \end{pmatrix}. \tag{3.128}$$

C'est équivalent au paire des équations,

$$\begin{aligned}
 a + bx &= \lambda \\
 c + dx &= \lambda x.
 \end{aligned} \tag{3.129}$$

On peut résoudre chaque équation pour  $x$  pour trouver,

$$\begin{aligned} x &= \frac{\lambda - a}{b} \\ x &= \frac{c}{\lambda - d}. \end{aligned} \quad (3.130)$$

La solution de n'importe laquelle de ces deux équations nous permet la normalisation du vecteur propre,

$$\vec{v} = \frac{1}{\sqrt{1+x^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ x \end{pmatrix}. \quad (3.131)$$

Il est peut-être intéressant aussi à remarquer que la condition  $x = x$  nous mènera de nouveau à l'équation de valeur propre,

$$\begin{aligned} \frac{\lambda - a}{b} &= \frac{c}{\lambda - d} \\ (\lambda - a)(\lambda - d) &= bc \\ (\lambda - a)(\lambda - d) - bc &= 0 \\ \det(\mathbf{M} - \lambda \mathbf{1}) &= 0. \end{aligned} \quad (3.132)$$

Normalement il y a deux valeurs propres (possiblement égales) et deux vecteurs propres linéairement indépendants. Ceci est toujours le cas quand  $\mathbf{M}$  est symétrique (c'est-à-dire  $b = c$ )! *Rarement*, et seulement quand  $\lambda_1 = \lambda_2$ , il n'y a qu'un seul vecteur propre dans le sens que  $\vec{v}_1 = \text{constante} \times \vec{v}_2$ . Exemple :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} \quad (3.133)$$

Cette équation de valeur propre n'a qu'une seule valeur propre (doublement dégénérée),

$$\lambda_1 = \lambda_2 = 1 \quad (3.134)$$

et un seul vecteur propre,

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.135)$$

*ii) matrice symétrique*

Les matrices réelles est symétriques ont toujours deux vecteurs propres linéairement indépendants,

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} a & b \\ b & c \end{bmatrix}. \quad (3.136)$$

Donc il y a une transformation qui permette à diagonaliser  $\mathbf{M}$ ,

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & b \\ b & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}. \quad (3.137)$$

On peut montrer que

$$\tan(2\theta) = \frac{2b}{a+c}. \quad (3.138)$$

Comme

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (3.139)$$

nous avons

$$\begin{bmatrix} a & b \\ b & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}, \quad (3.140)$$

ou

$$\begin{bmatrix} a & b \\ b & c \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} \\ \lambda_1 = a + b \tan \theta, \quad (3.141)$$

et

$$\begin{bmatrix} a & b \\ b & c \end{bmatrix} \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} = \lambda_2 \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \\ \lambda_2 = c - b \tan \theta. \quad (3.142)$$

Les vecteurs propres sont orthonormaux,

$$\vec{v}_i \cdot \vec{v}_j = \vec{v}_i^\dagger \vec{v}_j = \delta_{i,j}. \quad (3.143)$$

La facilité de la méthode de diagonalisation montre bien l'intérêt d'orthonormaliser les fonctions d'essai avant de commencer les calculs de la méthode de variation linéaire.

*iii) méthode variationnelle linéaire*

Dans la méthode variationnelle linéaire, nous devons résoudre l'équation de la forme,

$$\mathbf{H}\vec{c} = W\mathbf{S}\vec{c}. \quad (3.144)$$

Nous allons considérer le cas où les fonctions d'essai n'ont pas été orthonormalisées. Une façon équivalente d'écrire l'équation est

$$\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}\vec{c} = W\vec{c}. \quad (3.145)$$

Dans le cas avec deux fonctions de bases, réelles et normalisées, mais pas forcément orthogonales, nous pouvons écrire,

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta \\ \beta & \alpha_2 \end{bmatrix}}_{\mathbf{H}} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = W \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{S}} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \quad (3.146)$$

Nous pouvons le réécrire comme,

$$\frac{1}{1-S^2} \begin{bmatrix} 1 & -S \\ -S & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta \\ \beta & \alpha_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = W \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \quad (3.147)$$

ou

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 1 & -S \\ -S & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta \\ \beta & \alpha_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} &= (1-S^2)W \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \\ \begin{bmatrix} \alpha_1 - S\beta & \beta - S\alpha_2 \\ \beta - S\alpha_1 & \alpha_2 - S\beta \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} &= (1-S^2)W \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.148)$$

Nous avons appris comment résoudre cette équation de valeur propre. En termes des variables,

$$\begin{aligned} \bar{\alpha} &= \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \\ \Delta\alpha &= \alpha_1 - \alpha_2 \\ \alpha_1 &= \bar{\alpha} + \frac{1}{2}\Delta\alpha \\ \alpha_2 &= \bar{\alpha} - \frac{1}{2}\Delta\alpha, \end{aligned} \quad (3.149)$$

la solution est

$$\begin{aligned}
(1 - S^2)W &= \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 - 2S\beta) \pm \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4(\beta - S\alpha_1)(\beta - S\alpha_2)}}{2} \\
&= \frac{2(\bar{\alpha} - S\beta) \pm \sqrt{(\Delta\alpha)^2 + 4[(\beta - S\bar{\alpha}) - \frac{S}{2}\Delta\alpha][(\beta - S\bar{\alpha}) + \frac{S}{2}\Delta\alpha]}}{2} \\
&= \bar{\alpha} - S\beta \pm \frac{\sqrt{(\Delta\alpha)^2 + 4(\beta - S\bar{\alpha})^2 - S^2(\Delta\alpha)^2}}{2} \\
&= \bar{\alpha} - S\beta \pm \frac{\sqrt{(1 - S^2)(\Delta\alpha)^2 + 4(\beta - S\bar{\alpha})^2}}{2} \\
&= \bar{\alpha} - S\beta \pm (\beta - S\bar{\alpha}) \sqrt{1 + \frac{(1 - S^2)(\Delta\alpha)^2}{4(\beta - S\alpha)^2}}. \tag{3.150}
\end{aligned}$$

Pour faire la connection avec le cas  $\alpha_1 = \alpha_2$ , nous pouvons utiliser le développement,

$$\sqrt{1 + x} = 1 + \frac{x}{2} + \dots, \tag{3.151}$$

pour obtenir la relation

$$\begin{aligned}
(1 - S^2)W &= \bar{\alpha} - S\beta \pm (\beta - S\bar{\alpha}) \left(1 + \frac{(1 - S^2)(\Delta\alpha)^2}{8(\beta - S\alpha)^2} + \dots\right) \\
&= (1 \mp S)(\bar{\alpha} \pm \beta) \pm \frac{(1 - S^2)(\Delta\alpha)^2}{8(\beta - S\alpha)} + \dots \\
W &= \frac{\bar{\alpha} \pm \beta}{1 \pm S} \pm \frac{(\Delta\alpha)^2}{8(\beta - S\alpha)} + \dots, \tag{3.152}
\end{aligned}$$

valide quand

$$|\Delta\alpha| \ll 2 \frac{|\beta - S\bar{\alpha}|}{\sqrt{1 - S^2}}. \tag{3.153}$$

Pour déterminer les fonctions propres, soit  $c_1 \neq 0$  soit  $c_2 \neq 0$  (ou les deux). Si  $c_1 \neq 0$ , nous pouvons mettre  $c_1 = 1$  et  $c_2 = x$  sans perte de généralité et normaliser la solution après. Nous avons donc les deux équations,

$$\begin{aligned}
\alpha_1 + \beta x &= W(1 + SX) \\
\beta + \alpha_2 x &= W(S + x), \tag{3.154}
\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}\alpha_1 - W &= (WS - \beta)x \\ \beta - WS &= (W - \alpha_2)x.\end{aligned}\tag{3.155}$$

Donc

$$\begin{aligned}x &= \frac{\alpha_1 - W}{WS - \beta} \\ &= \frac{\beta - WS}{W - \alpha_2}.\end{aligned}\tag{3.156}$$

Comme,

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} 1 & x \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ x \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + Sx \\ S + x \end{pmatrix} \\ &= 1 + 2Sx + x^2,\end{aligned}\tag{3.157}$$

la solution normalisé est donnée par l'exigence que

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{1 + 2Sx + x^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ x \end{pmatrix}.\tag{3.158}$$

Dans le cas spécial que  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ ,

$$\begin{aligned}W &= \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \\ x &= \pm 1 \\ \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} &= \frac{1}{1 \pm S} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{3.159}$$

### Exercise

Problème Pour la particule dans une boîte avec potentiel,

$$V(x) = \begin{cases} 0; & 0 \leq x \leq \ell \\ \infty; & \text{autrement} \end{cases},\tag{3.160}$$

minimisez l'énergie variationnelle par rapport à la fonction de variation linéaire

$$\phi(x) = c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)\tag{3.161}$$

avec

$$f_1(x) = x^2(\ell - x) \quad (3.162)$$

et

$$f_2(x) = x(\ell - x)^2. \quad (3.163)$$

Rappèle : L'énergie exacte est

$$E_n = \frac{n^2\pi^2}{2} \frac{\hbar^2}{\ell^2 m}. \quad (3.164)$$

Solution

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \\ \hat{H}f_1(x) &= \frac{\hbar^2}{m}(3x - \ell) \\ \hat{H}f_2(x) &= \frac{\hbar^2}{m}(2\ell - 3x) \\ \frac{\hbar^2}{m} \begin{bmatrix} \int_0^\ell x^2(\ell - x)(3x - \ell) dx & \int_0^\ell x^2(\ell - x)(2\ell - 3x) dx \\ \int_0^\ell x(\ell - x)^2(3x - \ell) dx & \int_0^\ell x(\ell - x)^2(2\ell - 3x) dx \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \\ &= W \begin{bmatrix} \int_0^\ell x^4(\ell - x)^2 dx & \int_0^\ell x^3(\ell - x)^3 dx \\ \int_0^\ell x^3(\ell - x)^3 dx & \int_0^\ell x^2(\ell - x)^4 dx \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \ell^5 \begin{bmatrix} \frac{1}{15} & \frac{1}{60} \\ \frac{1}{60} & \frac{1}{15} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = W \ell^7 \begin{bmatrix} \frac{1}{105} & \frac{1}{140} \\ \frac{1}{140} & \frac{1}{105} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.165)$$

Les deux solutions sont,

$$\begin{aligned} \vec{c}_1 &= \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \leftrightarrow W_1 = 4,9987 \frac{\hbar^2}{\ell^2 m} \\ \vec{c}_2 &= \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \leftrightarrow W_2 = 21,000 \frac{\hbar^2}{\ell^2 m}. \end{aligned} \quad (3.166)$$

À comparer avec,

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\ell^2 m} = 4,9348 \frac{\hbar^2}{\ell^2 m} \\ E_2 &= \frac{2\pi^2 \hbar^2}{\ell^2 m} = 19,739 \frac{\hbar^2}{\ell^2 m}. \end{aligned} \quad (3.167)$$

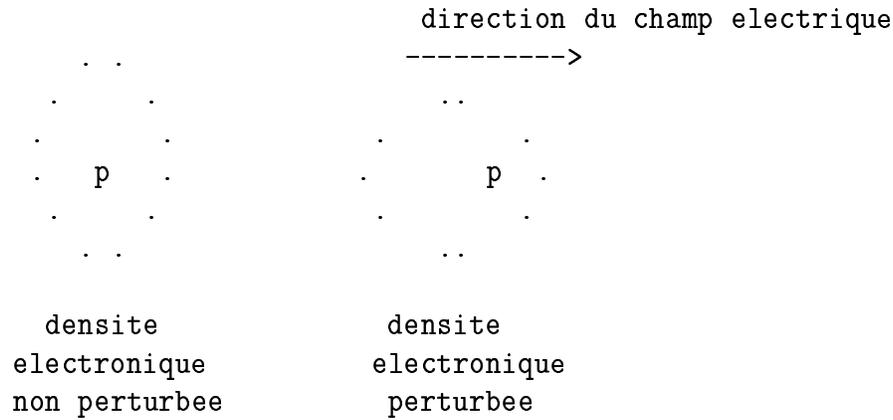
### 3.3 La théorie des perturbations

Nous allons maintenant considérer la deuxième méthode importante pour trouver des solutions approximées.

#### I. Notion d'une Perturbation

##### A. Perturbation Physique

Considérons l'atomes d'hydrogène dans la présence d'un champ électrique arbitrairement petit.



L'hamiltonien est écrit

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}}_{\hat{H}^{(0)}} + \underbrace{e\mathcal{E}z}_{\mathcal{E}\hat{V}}. \quad (3.168)$$

Nous connaissons les solutions pour le problème *nonperturbé*,

$$\hat{H}^{(0)}\psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\psi_i^{(0)}. \quad (3.169)$$

Nous cherchons les solutions pour le problème *perturbé*,

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \mathcal{E}\hat{V}\right)\psi_i(\mathcal{E}) = E_i(\mathcal{E})\psi_i(\mathcal{E}). \quad (3.170)$$

Les solutions  $\psi_i$  et  $E_i$  sont des fonctions de la magnitude,  $\mathcal{E}$ , du champ électrique. Dans la limite que  $\mathcal{E}$  soit suffisamment petit, nous pouvons exprimer les solutions comme des séries de Taylor convergentes,

$$\begin{aligned}\psi_i(\mathcal{E}) &= \psi_i(0) + \psi_i'(0)\mathcal{E} + \frac{1}{2}\psi_i''(0)\mathcal{E}^2 + \dots \\ &= \psi_i^{(0)} + \mathcal{E}\psi_i^{(1)} + \mathcal{E}^2\psi_i^{(2)} + \dots \\ E_i(\mathcal{E}) &= E_i(0) + E_i'(0)\mathcal{E} + \frac{1}{2}E_i''(0)\mathcal{E}^2 + \dots \\ &= E_i^{(0)} + \mathcal{E}E_i^{(1)} + \mathcal{E}E_i^{(2)} + \dots\end{aligned}\quad (3.171)$$

Dans ce cas, les coefficients du développement de l'énergie ont des interprétations physique comme moment dipolaire, polarisabilité, première hyperpolarisabilité, etc. Dans ce cas, la théorie des perturbations nous donne une façon exacte à calculer les dérivées  $E_i^{(1)}$ ,  $E_i^{(2)}$ , ...

### B. Perturbation Formelle

Considérons maintenant l'atome d'hélium.

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}}_{\hat{H}^{(0)}} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\lambda\hat{V}}. \quad (3.172)$$

Dans ce cas, l'hamiltonien d'ordre zéro,

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_1^{(0)} + \hat{H}_2^{(0)}, \quad (3.173)$$

est séparable et donc

$$\begin{aligned}\psi_{ij}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \psi_i^{(0)}(\vec{r}_1)\psi_j^{(0)}(\vec{r}_2) \\ E_{ij}^{(0)} &= E_i^{(0)} + E_j^{(0)},\end{aligned}\quad (3.174)$$

en terme des solutions hydrogéniques. La répulsion entre les électrons,

$$\hat{V} = \frac{1}{r_{12}}, \quad (3.175)$$

nous sert comme perturbation et  $\lambda$  est un paramètre formel qui nous permet à définir nos ordres de perturbation,

$$\begin{aligned}\psi_{ij} &= \psi_{ij}^{(0)} + \lambda\psi_{ij}^{(1)} + \lambda^2\psi_{ij}^{(2)} + \dots \\ E_{ij} &= E_{ij}^{(0)} + \lambda E_{ij}^{(1)} + \lambda E_{ij}^{(2)} + \dots\end{aligned}\quad (3.176)$$

À la fin de la détermination des différents ordres de perturbation, nous allons mettre

$$\lambda = 1. \quad (3.177)$$

Malheureusement nous n'avons aucun contrôle sur la taille de la perturbation et elle n'est pas toujours petite. Les séries peuvent converger lentement ou même pas du tout.

## II. Théorie pour les États Nondégénérés

Nous voulons résoudre l'équation,

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}) (\psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots) \\ &= (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots) (\psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots). \end{aligned} \quad (3.178)$$

Faisons les multiplications et utilisons l'indépendance linéaire des monomiales  $\lambda^n$  pour déterminer les équations de perturbation ordre par ordre.

Coefficient de  $\lambda^0$  :

$$\hat{H}^{(0)} \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)} \quad (3.179)$$

L'équation non perturbée!

Coefficient de  $\lambda^1$  :

$$\hat{H}^{(0)} \psi_i^{(1)} + \hat{V} \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \psi_i^{(0)} \quad (3.180)$$

Coefficient de  $\lambda^2$  :

$$\hat{H}^{(0)} \psi_i^{(2)} + \hat{V} \psi_i^{(1)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(2)} + E_i^{(1)} \psi_i^{(1)} + E_i^{(2)} \psi_i^{(0)} \quad (3.181)$$

...

Coefficient de  $\lambda^n$ :

$$\hat{H}^{(0)} \psi_i^{(n)} + \hat{V} \psi_i^{(n-1)} = \sum_{k=0}^{n-1} E_i^{(k)} \psi_i^{(n-k)} \quad (3.182)$$

Nous allons résoudre ces équations sujet à deux conditions :

1. orthonormalité

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{i,j} \quad (3.183)$$

## 2. normalisation intermédiaire

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i \rangle = 1 \quad (3.184)$$

Une conséquence de ces conditions est que la fonction d'onde n'est plus normalisée dans le sens normal,

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle \neq 1. \quad (3.185)$$

À la place de la normalisation normale, nous avons

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i \rangle \\ &= \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(2)} \rangle + \dots, \end{aligned} \quad (3.186)$$

donc

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(n)} \rangle = \delta_{0,n}. \quad (3.187)$$

Une conséquence immédiate suit de l'application à l'Éq. (3.182),

$$\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_i^{(n)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(n+1)} \rangle = \sum_{k=0}^n E_i^{(k)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(n-k)} \rangle \quad (3.188)$$

Nous avons

$$\underbrace{E_i^{(0)} \delta_{n,0}}_{\text{zéro}} + \langle \psi_i^{(0)} | \hat{v} | \psi_i^{(n-1)} \rangle = E_i^{(n)} \quad (3.189)$$

Donc

$$\begin{aligned} E_i^{(n)} &= \langle \psi_i^{(0)} | \hat{v} | \psi_i^{(n-1)} \rangle \\ &\Rightarrow \\ E_i^{(1)} &= \langle \psi_i^{(0)} | \hat{v} | \psi_i^{(0)} \rangle. \end{aligned} \quad (3.190)$$

Alors le  $(n-1)$ ème correction à la fonction d'onde suffit pour la détermination de la correction d'ordre  $n$  pour l'énergie. Nous serons contents avec la correction à premier ordre pour  $\psi$  :

Théorème.

$$\psi_i^{(1)} = \sum_{k=1, \infty}^{(k \neq i)} \psi_k^{(0)} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (3.191)$$

donc

$$E_i^{(2)} = \sum_{k=1, \infty}^{(k \neq i)} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (3.192)$$

Démonstration. La condition de normalisation intermédiaire

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i(1) \rangle &= 0 \\ \Rightarrow \\ \psi_i^{(1)} &= \sum_{k=1, \infty}^{(k \neq i)} \psi_k^{(0)} a_k. \end{aligned} \quad (3.193)$$

Essayons à trouver les

$$a_k = \langle \psi_k^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle. \quad (3.194)$$

Multiplication suivit par intégration (“multigratation”) de l’équation de perturbation à premier ordre [Éq. (3.180)]

$$\hat{H}^{(0)} \psi_i^{(1)} + \hat{V} \psi_i^{(1)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \psi_i^{(0)} \quad (3.195)$$

par  $\psi_k^{(0)*}$  nous donne pour  $k \neq i$ ,

$$\underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle}_{\underbrace{E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle}_{E_k^{(0)} a_k}} = E_i^{(0)} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle}_{a_k} + E_i^{(1)} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle}_{\text{zéro}}. \quad (3.196)$$

Donc

$$\begin{aligned} (E_i^{(0)} - E_k^{(0)}) a_k &= \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle \\ \Rightarrow \\ a_k &= \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ \Rightarrow \\ \psi_i^{(1)} &= \sum_{k=1, \infty}^{\infty} \psi_k^{(0)} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}. \end{aligned} \quad (3.197)$$

CQFD.

Dans le cas où le système nonperturbé a un continuum,

$$\begin{aligned} \psi_i^{(1)} &= \sum_{k \neq i} \psi_k^{(0)} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} + \int \psi_E^{(0)} \frac{\langle \psi_E^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E^{(0)}} dE^{(0)} \\ E_i^{(2)} &= \sum_{k \neq i} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} + \int \frac{|\langle \psi_E^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E^{(0)}} dE^{(0)}. \end{aligned} \quad (3.198)$$

Les intégrales sur le continuum sont souvent problématiques. En pratique,

1. si

$$|E_i^{(0)} - E^{(0)}| \gg |E_i^{(0)} - E_{i+1}^{(0)}|, \quad (3.199)$$

on laisse tomber les intégrales.

2. on mets le système nonperturbé dans une boîte pour éliminer le continuum et on fait la summation assez haut qu'il semble nécessaire.

3. On utilise une théorème variationnelle :

$$\langle \phi | \hat{H}^{(0)} - E_1^{(0)} | \phi \rangle - \langle \phi | \hat{V} - E_1^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle \geq E_i^{(2)}, \quad (3.200)$$

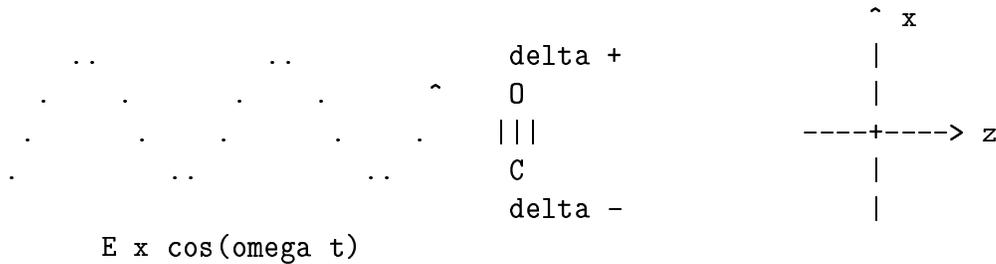
où  $\phi$  est une fonction d'essai satisfaisant les conditions de frontières.

### III. Exemple: Règle de Sélection Vibrationnelle

Nous allons étudier la règle de sélection pour la spectroscopie IR. La situation physique est l'interaction d'un photon avec un champ électrique,

$$\mathcal{E}V(\vec{r}t) = \mathcal{E}x \cos(\omega t), \quad (3.201)$$

avec le moment dipolaire d'une molécule :





qui se trouve reflétée dans une relation recursive pour les fonctions d'onde nonperturbées de l'oscillateur harmonique,

$$\begin{aligned}
x\psi_n^{(0)}(x) &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} [xH_n(\sqrt{\alpha}x)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \left[ \frac{1}{\sqrt{\alpha}} (\sqrt{\alpha}x) H_n(\sqrt{\alpha}x) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \left[ \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \left( nH_{n-1}(\sqrt{\alpha}x) + \frac{1}{2}H_{n+1}(\sqrt{\alpha}x) \right) \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2n\alpha}} \psi_{n-1}^{(0)}(x) + \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}} \psi_{n+1}^{(0)}(x) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} \left( \frac{1}{\sqrt{n}} \psi_{n-1}^{(0)}(x) + \sqrt{n+1} \psi_{n+1}^{(0)}(x) \right). \tag{3.206}
\end{aligned}$$

Cette relation recursive nous permet un calcul facile de l'élément matriciel de la perturbation,

$$\begin{aligned}
\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle &= \mathcal{E} \langle \psi_k^{(0)} | x | \psi_n^{(0)} \rangle \\
&= \mathcal{E} \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} \langle \psi_k^{(0)} | \frac{1}{\sqrt{n}} \psi_{n-1} + \sqrt{n+1} \psi_{n+1} \rangle \\
&= \mathcal{E} \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} \left( \frac{\delta_{k,n-1}}{\sqrt{n}} + \sqrt{n+1} \delta_{k,n+1} \right). \tag{3.207}
\end{aligned}$$

Le coefficient,  $a_k$ , est donné par,

$$\begin{aligned}
a_k &= \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(n)}} \\
&= \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{\hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega \left( k + \frac{1}{2} \right)} \\
&= \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{n - k} \\
&= \frac{1}{\hbar\omega} \mathcal{E} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left( \frac{\delta_{k,n-1}}{\sqrt{n}} - \sqrt{n+1} \delta_{k,n+1} \right) \\
&= \frac{\mathcal{E}}{\sqrt{2m\hbar\omega^3}} \left( \frac{\delta_{k,n-1}}{\sqrt{n}} - \sqrt{n+1} \delta_{k,n+1} \right), \tag{3.208}
\end{aligned}$$

où nous avons utilisé le fait que

$$\alpha = \frac{m\omega}{\hbar}. \quad (3.209)$$

Donc

$$|a_k|^2 = \frac{\mathcal{E}^2}{2m\hbar\omega^3} \left[ \frac{\delta_{k,n-1}}{n} - (n+1)\delta_{k,n+1} \right], \quad (3.210)$$

ce qui justifie la règle de sélection  $\Delta v = \pm 1$  parce que  $a_k = 0$  sauf quand  $k = n \pm 1$ .

Perturbation de l'énergie.

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^{(0)} + \mathcal{E} \langle \psi_0^{(0)} | x | \psi_0^{(0)} \rangle + \mathcal{E}^2 \sum_{k \neq 0} \underbrace{\frac{|\langle \psi_0^{(0)} | x | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}}}_{\text{tous zéro sauf pour } k = 1} \\ &= \frac{1}{2} \hbar \omega + 0 - \frac{\mathcal{E}^2}{\hbar \omega} \frac{1}{2\alpha} \\ &= \frac{1}{2} \left( \hbar \omega - \frac{\mathcal{E}^2}{\hbar \omega} \frac{\hbar}{m\omega} \right) \\ &= \frac{1}{2} \hbar \left( \omega - \frac{\mathcal{E}^2}{\hbar m \omega^2} \right) \\ &= \frac{\hbar \omega}{2} - \frac{\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \end{aligned} \quad (3.211)$$

Ce problème a aussi une solution exacte,

$$\begin{aligned} \frac{k}{2} x^2 + \mathcal{E} x &= \frac{k}{2} \left( x^2 + \frac{2\mathcal{E}}{k} x \right) \\ &= \frac{k}{2} \underbrace{\left( x + \frac{\mathcal{E}}{k} \right)^2}_{\text{déplacement dans l'espace}} - \frac{\mathcal{E}^2}{2k} \quad (3.212) \\ &\quad \text{déplacement du zéro de l'énergie} \end{aligned}$$

Comme

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\sqrt{km}}{\hbar} \\ &\Rightarrow \end{aligned}$$



$$\begin{array}{ccc}
 +-----+ \\
 0 & \text{lambda} \rightarrow & 1
 \end{array}$$

Le tout ce que nous pouvons dire pour un état  $\psi_n$  associé avec un niveau non-perturbé  $d$ -fois dégénéré avec énergie  $E_d^{(0)}$  et fonctions d'onde  $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_d^{(0)}$  est que

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi_n = \sum_{i=1,d} \psi_i^{(0)} c_i \quad (3.214)$$

Remarquons que j'ai renuméroté les fonctions d'onde et donc  $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_d^{(0)}$  ne sont pas forcément les  $d$  niveaux les plus bas en énergie, sauf si  $E_d^{(0)}$  est l'état fondamental pour le système non perturbé. Notre but est de trouver les coefficients  $c_i$ . Pour faire la théorie de perturbation pour un niveau  $d$  fois dégénéré,

$$\begin{aligned}
 \psi_n &= \phi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \\
 E_n &= E_d^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\
 n &= 1, 2, \dots, d.
 \end{aligned} \quad (3.215)$$

Nous avons donc

$$\left( \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V} \right) \left( \phi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \dots \right) = \left( E_d^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots \right). \quad (3.216)$$

En faisant l'équivalence des coefficients des puissances de  $\lambda$  :

- coefficient de  $\lambda^0$ ,

$$\hat{H}^{(0)} \phi_n^{(0)} = E_d^{(0)} \phi_n^{(0)} \quad (3.217)$$

(L'équation non perturbée!)

- coefficient de  $\lambda^1$ ,

$$\hat{H}^{(0)} \psi_n^{(1)} + \hat{V} \phi_n^{(0)} = \quad (3.218)$$

- etc.

“Multigratation” (c-à-d multiplication suivit par intégration) de l'Éq. (3.218) par  $\psi_i^{(0)*}$  mène à

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \langle \psi_i^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_{E_d^{(0)}} + \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle &= E_n^{(1)} \langle \psi_i^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle + E_d^{(0)} \langle \psi_i^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \\
 &\Rightarrow \\
 \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle &= E_n^{(1)} \langle \psi_i^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle.
 \end{aligned} \quad (3.219)$$

Je préfère à récrire cette équation comme

$$E_d^{(0)} \langle \psi_i^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \phi_n^{(0)} \rangle = E_d^{(0)} \langle \psi_i^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_i^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle, \quad (3.220)$$

ou

$$\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H} | \phi_n^{(0)} \rangle = (E_d^{(0)} + E_n^{(1)}) \langle \psi_i^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle. \quad (3.221)$$

Multiplication par  $c_i^*$  et summation mènent à

$$\langle \phi_n^{(0)} | \hat{H} | \phi_n^{(0)} \rangle = (E_d^{(0)} + E_n^{(1)}) \langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle, \quad (3.222)$$

ou

$$E_d^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{\langle \phi_n^{(0)} | \hat{H} | \phi_n^{(0)} \rangle}{\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle}. \quad (3.223)$$

Nous avons donc le beau

Théorème. La bonne fonction d'onde d'ordre zéro pour  $m$  état dégénéré est trouvé en performant un calcul de variation linéaire sur les fonctions dégénérées d'ordre zéro.

### Exercise

Problème L'hamiltonien pour l'oscillateur harmonique est

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2. \quad (3.224)$$

L'énergie est

$$E_v^{(0)} = \hbar\omega \left( v + \frac{1}{2} \right). \quad (3.225)$$

Aussi

$$\begin{aligned} \omega &= \sqrt{\frac{k}{m}} \\ \alpha &= \frac{m\omega}{\hbar}. \end{aligned} \quad (3.226)$$

Ajoutons une anharmonicité

$$\hat{v} = cx^3 \quad (3.227)$$

au potentiel. Trouver  $E_v^{(1)}$  et  $E_v^{(2)}$ . *Formule utile:*

$$\begin{aligned} \langle \psi_{v'}^{(0)} | x^3 | \psi_v^{(0)} \rangle &= \left[ (v+1)(v+2)(v+3)/8\alpha^3 \right]^{1/2} \delta_{v',v+3} \\ &+ 3 \left[ (v+1)/2\alpha \right]^{3/2} \delta_{v',v+1} \\ &+ 3 \left( \frac{v}{2\alpha} \right)^{3/2} \delta_{v',v-1} \\ &+ \left[ v(v-1)(v-2)/3\alpha^3 \right]^{1/2} \delta_{v',v-3}. \end{aligned} \quad (3.228)$$

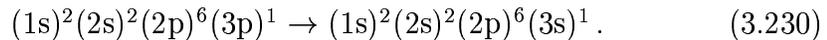
### Solution

$$\begin{aligned} E_v^{(1)} &= c \langle \psi_v^{(0)} | x^3 | \psi_v^{(0)} \rangle = 0 \\ E_v^{(2)} &= c^2 \sum_{v' \neq v} \frac{\langle \psi_{v'}^{(0)} | x^3 | \psi_v^{(0)} \rangle}{E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}} \\ &= \frac{c^2}{\hbar\omega} \left[ -\frac{1}{3} \frac{(v+1)(v+2)(v+3)}{8\alpha^3} - 9 \frac{(v+1)^3}{8\alpha^3} + 9 \frac{v^3}{\alpha^3} + \frac{1}{3} \frac{v(v-1)(v-2)}{3\alpha^3} \right] \\ &= -\frac{c^3}{\hbar\omega\alpha^3} \frac{30v^2 + 30v + 11}{8}. \end{aligned} \quad (3.229)$$

## 3.4 Spin et ses conséquences polyélectroniques

### I. Spin pour un Seul Électron

En 1925, Uhlenbeck et Goudsmit a proposé la modélisation d'un électron par une sphère chargée qui rotate afin d'expliquer le dédoublement de la ligne D de Na responsable pour le couleur jaune des flammes. (Voir <http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/ChemHistory/Uhlenbeck-Goudsmit-spin.html> ) En fait il s'agit de la déexcitation,



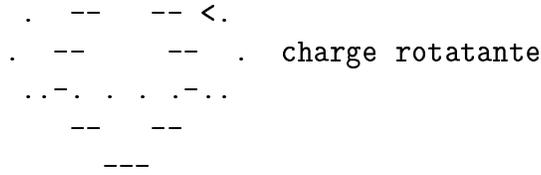
Si on imagine l'électron comme une charge rotatante,

^ moment magnetique  
|  
|  
---



Figure 2.2 Oscar Klein (1894–1977), George E. Uhlenbeck (1900–1988), and Samuel A. Goudsmit (1902–1978), 1926 [Photograph by H. Knauss, Courtesy of AIP Emilio Segrè Visual Archives]

Figure 3.2: Oscar KLEIN (1894-1977), George E. UHLENBECK (1900-1988), et Samuel A. GOUDSMIT (1902-1978). Photo prise en 1926 par H. Knauss (grâce aux AIP Emilio SEGRÈ Visual Archives).



elle va générer un moment magnétique ( $s = 1/2$ ) et ce moment peut coupler avec le moment magnétique orbitaire de l'électron 3p ( $l = 1$ ) pour créer deux états  $3p_{3/2}$  et  $3p_{1/2}$  avec des nombres quantiques d'impulsion angulaire ( $j = l \pm s = 3/2, 1/2$ ). Ce sont l'existence de ces deux états qui explique la présence de l'éclatement de la ligne D.

Pauli a expliqué à Uhlenbeck et Goudsmit que leur modèle était incompatible avec le principe de relativité de Einstein. Mais il était trop tard pour retirer l'article! C'était seulement avec la théorie relativiste de la mécanique quantique de l'électron, qui valait le prix Nobel pour Dirac, que nous avons trouvé une explication satisfaisant pour le spin.

Comme nous nous contrainons à une théorie non relativiste, il faut accepter l'impulsion angulaire intrinsèque de l'électron (c-à-d son spin) comme un donné empirique. Le résultat est que la fonction d'onde d'un électron ne dépend pas juste sur  $x$ ,  $y$ , et  $z$ , mais aussi sur un coordonné de spin. Pour exprimer ceci nous utilisons les fonctions propres des opérateurs de spin obéissant les règles de commutation d'impulsion angulaire,

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i\hbar \hat{S}_z \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= i\hbar \hat{S}_y \\ [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= i\hbar \hat{S}_x, \end{aligned} \quad (3.231)$$

d'où suit

$$[\hat{S}_z, \hat{S}^2] = 0, \quad (3.232)$$

avec

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2. \quad (3.233)$$

Nous savons que nous pouvons trouver des fonctions propres simultanées de  $\hat{S}_z$  et  $\hat{S}^2$  avec

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \sigma &= \hbar^2 s(s+1) \sigma \\ \hat{S}_z \sigma &= \hbar m_s \sigma \end{aligned}$$

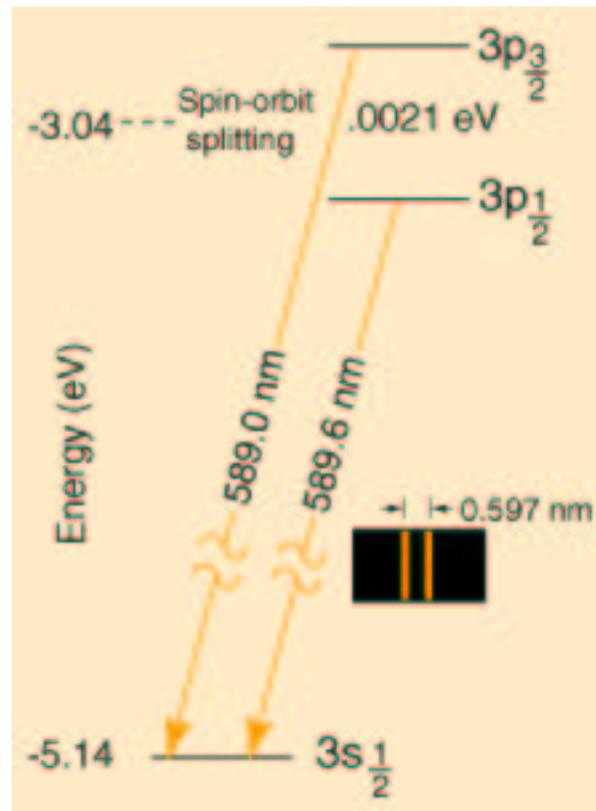


Figure 3.3: Explication spin-orbite de la dédoublement de la ligne D observée dans le spectre de l'atome de sodium.

$$\begin{aligned}
 m_s &= -s, -s+1, \dots, s-1, s \\
 s &= 0, 1/2, 1, 3/2, \dots
 \end{aligned}
 \tag{3.234}$$

---



---

*La valeur de  $s$  dépend de la nature de la particule.*

particule	$s$
électron	1/2
proton	1/2
neutron	1/2
pion	0
photon	1

Nous sommes surtout intéressé par les fonctions propres pour un électron. Il y en a deux :  $\sigma = \alpha, \beta$ . Elle sont orthonormales

$$\begin{aligned}
 1 &= \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle \\
 0 &= \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle.
 \end{aligned}
 \tag{3.235}$$

La fonction  $\alpha$  satisfait les relations :

$$\begin{aligned}
 \hat{S}^2 \alpha &= \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha \\
 \hat{S}_z \alpha &= +\frac{1}{2} \hbar \alpha.
 \end{aligned}
 \tag{3.236}$$

La fonction  $\beta$  satisfait les relations :

$$\begin{aligned}
 \hat{S}^2 \beta &= \frac{3}{4} \hbar^2 \beta \\
 \hat{S}_z \beta &= -\frac{1}{2} \hbar \beta.
 \end{aligned}
 \tag{3.237}$$

En terme de ces fonctions abstraites, nous pouvons écrire la fonction d'onde pour un électron comme,

$$\psi = \psi_\alpha(\vec{r})\alpha + \psi_\beta(\vec{r})\beta.
 \tag{3.238}$$

Dans cette notation, pour un opérateur qui n'agit que sur les coordonnées spatiales,

$$\begin{aligned}
 \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle &= \langle \phi_\alpha | \hat{A} | \psi_\alpha \rangle + \langle \phi_\beta | \hat{A} | \psi_\beta \rangle \\
 &= \sum_{\sigma=\alpha}^{\beta} \int \phi_\sigma^*(\vec{r}) \hat{A} \psi_\sigma(\vec{r}) d\vec{r}.
 \end{aligned}
 \tag{3.239}$$

Pour faciliter l'écriture on traite souvent la sommation comme une intégrale,

$$\begin{aligned}\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle &= \int \int \phi^*(\vec{r}, \sigma) \hat{A} \psi(\vec{r}, \sigma) d\vec{r} d\sigma \\ &= \int \phi^* \hat{A} \psi d\tau.\end{aligned}\quad (3.240)$$

Quelles sont les implications pour les atomes hydrogénoïdes? Comme  $\hat{H}$  n'agit que sur les coordonnées spatiales, la fonction d'onde est séparable,

$$\psi(\vec{r}, \sigma) = \psi(\vec{r})\sigma, \quad (3.241)$$

où

$$\begin{aligned}\sigma &= c_\alpha \alpha + c_\beta \beta \\ 1 &= |c_\alpha|^2 + |c_\beta|^2.\end{aligned}\quad (3.242)$$

Petite démonstration :

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi(\vec{r})\sigma &= [\hat{H}\psi(\vec{r})]\sigma \\ &= E\psi(\vec{r})\sigma.\end{aligned}\quad (3.243)$$

Chaque orbitale spatiale est donc doublement dégénéré car il y a deux spin orbitales,  $\psi(\vec{r})\alpha$  et  $\psi(\vec{r})\beta$ , qui donne la même énergie! (Mais pas quand on tient en compte la couplage spin orbite!)

## II. Le Principe de Pauli

En mécanique classique, on peut suivre les trajectoires des différentes particules autrement identiques. On dit que les particules sont *déscernables*. Ceci n'est pas possible dans la mécanique quantique et on dit que les particules sont *indéscernables*. En particulier,

$$|\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)|^2 = |\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)|^2. \quad (3.244)$$

Si nous définons l'opérateur de transposition,  $\hat{P}_{ij}$ , des électrons  $i$  et  $j$  par,

$$\hat{P}_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N), \quad (3.245)$$

nous reconnaissons que l'Éq. (3.244) est équivalent à l'équation,

$$\hat{P}_{ij}\Psi = e^{i\theta}\Psi. \quad (3.246)$$

Mais nous savons aussi que

$$\hat{P}_{ij}\hat{P}_{ij}\Psi = \Psi. \quad (3.247)$$

Donc

$$\begin{aligned} e^{i2\theta} &= 1 \\ &\Rightarrow \\ e^{i2\theta} &= \begin{cases} +1; \text{ symétrie} \\ -1; \text{ antisymétrie} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.248)$$

Empiriquement il est trouvé que chaque type de particule obéit soit la loi de symétrie (bosons) soit la loi d'antisymétrie (fermions) selon si la valeur du nombre quantique  $s$  est entier ou demi entier. *L'électron est un fermion.*

La forme la plus simple pour décrire en terme des orbitales orthonormalisées la fonction d'onde de  $N$  électrons est un déterminant de Slater,

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \\ &= |\psi_1\psi_2 \dots \psi_N|. \end{aligned} \quad (3.249)$$

*Le principe d'exclusion de Pauli*

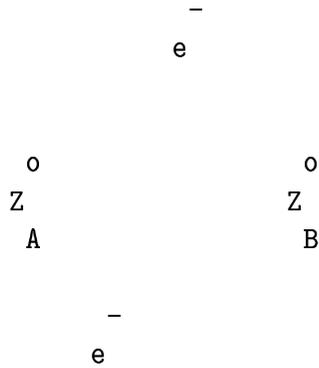
Comme

$$|\psi_1\psi_2 \dots \phi \dots \phi \dots \psi_N| = 0, \quad (3.250)$$

il est évident qu'on ne peut pas mettre plus qu'un électron dans une spin orbitale. Mais on peut mettre jusqu'à deux électrons dans une orbitale (spatiale),  $\psi$ , car  $\psi_\alpha$  et  $\psi_\beta$  sont deux spin orbitales différentes.

### III. Conséquences pour $H_2$

La molécule de  $H_2$  est constituée de deux noyaux (que nous allons considérer comme figés en place) et deux électrons.



L'hamiltonien électronique est

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|} - \frac{Z_B e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_B|} \right)}_{\hat{h}_1} \\
 &+ \underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_A|} - \frac{Z_B e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_B|} \right)}_{\hat{h}_2} \\
 &+ \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} \\
 &= \underbrace{\hat{h}_1 + \hat{h}_2}_{\hat{H}^{(0)}} + \underbrace{\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{\lambda \hat{V}} + \underbrace{\frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|}}_{\text{à traiter comme constante}} \quad . \quad (3.251)
 \end{aligned}$$

Les solutions de

$$\hat{h}\psi = \epsilon\psi \quad (3.252)$$

sont les orbitales moléculaires.



$$\begin{array}{ccc} & & \begin{array}{cc} +++ & +++ \\ ++H++ & ++H++ \\ +++ & +++ \end{array} \\ \text{sigma} & ---- & \end{array}$$

Les solutions de

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\Psi_i^{(0)} \quad (3.253)$$

sont les déterminants de Slater correspondant aux remplissages différentes des orbitales moléculaires.

•

$$\begin{array}{ccc} & * & \begin{array}{cc} --- & +++ \\ --H-- & ++H++ \\ --- & +++ \end{array} \\ \text{sigma} & ---- & \\ & \wedge & \begin{array}{cc} +++ & +++ \\ ++H++ & ++H++ \\ \text{v} & +++ & +++ \end{array} \\ \text{sigma} & -|- & \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= |\sigma\alpha, \sigma\beta| \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma(1)\sigma(2) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \\ E_0^{(0)} &= 2\epsilon_\sigma \end{aligned} \quad (3.254)$$

•

$$\begin{array}{ccc} & * & \begin{array}{cc} --- & +++ \\ --H-- & ++H++ \\ --- & +++ \end{array} \\ \text{sigma} & -|-- & \\ & \wedge & \begin{array}{cc} +++ & +++ \\ ++H++ & ++H++ \\ \text{v} & +++ & +++ \end{array} \\ \text{sigma} & --|- & \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 \Phi_1 &= |\sigma^* \alpha, \sigma \beta| \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma^* (1) \alpha(1) \sigma(2) \beta(2) - \sigma(1) \beta(1) \sigma^* \alpha(2)) \\
 E_1^{(0)} &= \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*}
 \end{aligned}
 \tag{3.255}$$

•

sigma	*	-- -	---	+++
		v	--H--	++H++
			---	+++
sigma		^	---	+++
		- --	++H++	++H++
			+++	+++

$$\begin{aligned}
 \Phi_2 &= |\sigma \alpha, \sigma^* \beta| \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(1) \alpha(1) \sigma^*(2) \beta(2) - \sigma^*(1) \beta(1) \sigma(2) \alpha(2)) \\
 E_2^{(0)} &= \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*}
 \end{aligned}
 \tag{3.256}$$

•

sigma	*	^	---	+++
		- --	--H--	++H++
			---	+++
sigma		^	+++	+++
		- --	++H++	++H++
			+++	+++

$$\begin{aligned}
 \Phi_3 &= |\sigma\alpha, \sigma^*\alpha| \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(1)\sigma^*(2) - \sigma^*(1)\sigma(2)) \alpha(1)\alpha(2) \\
 E_3^{(0)} &= \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*}
 \end{aligned} \tag{3.257}$$

•

*		---	+++
sigma	-- -	--H--	++H++
	v	---	+++
		+++	+++
sigma	-- -	++H++	++H++
	v	+++	+++

$$\begin{aligned}
 \Phi_4 &= |\sigma\beta, \sigma^*\beta| \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(1)\sigma^*(2) - \sigma^*(1)\sigma(2)) \beta(1)\beta(2) \\
 E_4^{(0)} &= \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*}
 \end{aligned} \tag{3.258}$$

•

*	^	---	+++
sigma	-  -	--H--	++H++
	v	---	+++
		+++	+++
sigma	----	++H++	++H++
		+++	+++

$$\Phi_5 = |\sigma^*\alpha, \sigma^*\beta|$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma^*(1)\sigma^*(2) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \\
 E_5^{(0)} &= 2\epsilon_{\sigma^*} \tag{3.259}
 \end{aligned}$$

Considérons maintenant

$$E_i \approx E_i^{(0)} + E_i^{(1)}. \tag{3.260}$$

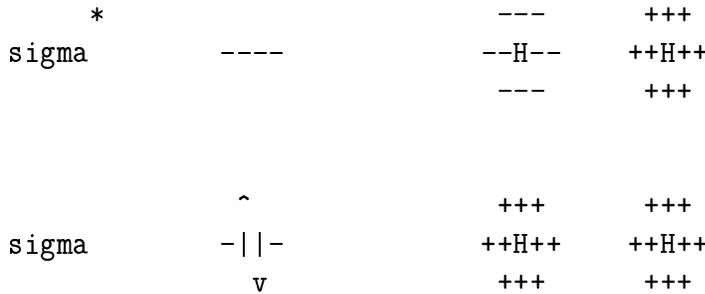
•  $E_0$  et  $E_5$  :

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \\
 &= \langle \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma\sigma(\alpha\beta - \beta\alpha) | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}} | \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma\sigma(\alpha\beta - \beta\alpha) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \left( \langle \sigma\sigma | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 | \sigma\sigma \rangle + \langle \sigma\sigma | \frac{e^2}{r_{12}} | \sigma\sigma \rangle \right) \underbrace{\langle \alpha\beta - \beta\alpha | \alpha\beta - \beta\alpha \rangle}_{\frac{\langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle + \langle \beta\alpha | \beta\alpha \rangle}{2}} \\
 &= 2\epsilon_{\sigma} + J_{\sigma,\sigma}, \tag{3.261}
 \end{aligned}$$

où l'intégrale colombienne est

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^*(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_j^*(\vec{r}_2)\psi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \tag{3.262}$$

Physiquement il y a une seule repulsion entre les deux électrons  $\sigma$  :



De pareil pour obtenir

$$E_5 = 2\epsilon_{\sigma^*} + J_{\sigma^*,\sigma^*}. \tag{3.263}$$

- $E_3$  et  $E_4$  :

$$\begin{aligned}
 E_3 &= \langle \Phi_3 | \hat{H} | \Phi_3 \rangle \\
 &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma\sigma^* - \sigma^*\sigma) \alpha\alpha \middle| \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \middle| \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma\sigma^* - \sigma^*\sigma) \alpha\alpha \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2} \langle \sigma\sigma^* - \sigma^*\sigma \middle| \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \middle| \sigma\sigma^* - \sigma^*\sigma \rangle \underbrace{\langle \alpha\alpha | \alpha\alpha \rangle}_1 \\
 &= \langle \sigma\sigma^* | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}} | \sigma\sigma^* - \sigma^*\sigma \rangle \\
 &= \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*} + J_{\sigma,\sigma^*} - K_{\sigma,\sigma^*} , \tag{3.264}
 \end{aligned}$$

où l'intégrale d'échange est

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_j^*(\vec{r}_2) \psi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \tag{3.265}$$

Elle représente le phénomène non classique que deux électrons avec le même spin s'évitent et donc réduisent la répulsion électronique.

*	^	---	+++
sigma	- --	--H--	++H++
		---	+++
	^	+++	+++
sigma	- --	++H++	++H++
		+++	+++

L'expression pour  $E_4$  est identique.

Énergie Hartree-Fock Pour une molécule avec  $N$  électrons, l'énergie de la fonction d'onde

$$\Phi = |\psi_1\alpha, \psi_2\alpha, \dots, \psi_m\alpha, \psi_{m+1}\beta, \psi_{m+2}\beta, \dots, \psi_N\beta| \tag{3.266}$$

est donnée par l'expression,

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_{i=1, N} \epsilon_i + \sum_{i,j=1, N}^{(i<j)} J_{ij} - \sum_{i,j=1, m}^{(i<j)} K_{ij} - \sum_{i,j=m+1, N}^{(i<j)} K_{ij} . \tag{3.267}$$

En générale, un déterminant de Slater est une fonction propre de

$$\hat{S}_z = \sum_{i=1,N} \hat{S}_z(i) \quad (3.268)$$

avec

$$\hat{S}_z \Phi = \frac{n_\alpha - n_\beta}{2} \hbar \Phi, \quad (3.269)$$

mais le déterminant n'est pas toujours une fonction propre de

$$\hat{S}^2 = \left( \sum_{i=1,N} \hat{S}(i) \right) \cdot \left( \sum_{i=1,N} \hat{S}(i) \right). \quad (3.270)$$

Une expression plus utile pour  $\hat{S}^2$  est

$$\hat{S}^2 \Phi = \hbar^2 \left[ \sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} + \left( \frac{n_\alpha - n_\beta}{2} \right)^2 + \frac{n_\alpha + n_\beta}{2} \right] \Phi, \quad (3.271)$$

où la notation

$$\sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} \quad (3.272)$$

veut dire qu'il faut la sommation sur tous les transpositions des paires de spin opposés :  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . *Dans la description minimale, la fonction d'onde à  $N$  électrons n'est pas toujours un déterminant de Slater!*

Pour voir une description minimale correcte, nous allons prendre les 4 fonctions dégénérées à zéro ordre et faire un calcul variationnel (*interaction de configuration*). Nous allons supposer que

$$\Psi = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3 + c_4 \Phi_4, \quad (3.273)$$

et résoudre les 4 équations simultanées

$$\begin{aligned} \sum_{j=1,4} \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle c_j &= E \sum_{j=1,4} \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle c_j \\ \sum_{j=1,4} H_{ij} c_j &= E c_i \\ \mathbf{H} \vec{c} &= E \vec{c}. \end{aligned} \quad (3.274)$$

La matrice de l'hamiltonien est

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*} + J_{\sigma,\sigma^*} & K_{\sigma,\sigma^*} & 0 & 0 \\ K_{\sigma,\sigma^*} & \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*} + J_{\sigma,\sigma^*} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*} + J_{\sigma,\sigma^*} - K_{\sigma,\sigma^*} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*} + J_{\sigma,\sigma^*} - K_{\sigma,\sigma^*} \end{bmatrix}. \quad (3.275)$$

Les solutions du problème de vecteur propre

$$\mathbf{H}\vec{c} = E\vec{c} \quad (3.276)$$

sont des fonctions propres de  $\hat{S}^2$ .

- *Singulet* :  $S = 0, M_S = 0, \Psi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 + \Phi_2)$   
 $= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma(1)\sigma^*(2) + \sigma^*(1)\sigma(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$   
 $E_{0,0} = \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*} + J_{\sigma,\sigma^*} + K_{\sigma,\sigma^*}$
- *Triplet* :  $S = 1, M_S = 1, \Psi_{1,1} = \Phi_3$   
 $= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma(1)\sigma^*(2) - \sigma^*(1)\sigma(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2),$   
 $E_{1,1} = \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*} + J_{\sigma,\sigma^*} - K_{\sigma,\sigma^*}$
- *Triplet* :  $S = 1, M_S = 0, \Psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 - \Phi_2),$   
 $= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma(1)\sigma^*(2) - \sigma^*(1)\sigma(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)],$   
 $E_{1,0} = \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*} + J_{\sigma,\sigma^*} - K_{\sigma,\sigma^*}$
- *Triplet* :  $S = 1, M_S = -1, \Psi_{1,-1} = \Phi_4$   
 $= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma(1)\sigma^*(2) - \sigma^*(1)\sigma(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1)\beta(2),$   
 $E_{1,-1} = \epsilon_\sigma + \epsilon_{\sigma^*} + J_{\sigma,\sigma^*} - K_{\sigma,\sigma^*}$

On remarque que les solutions triplets ont la même énergie totale,  $E$ , à cause du fait que la partie spatiale des fonctions d'onde est identique.

### Exercice

Problème a) Montrer que les singulets et triplets peuvent être représentés comme

$$\begin{aligned} \Psi_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\sigma\alpha, \sigma^*\beta\rangle - |\sigma\beta, \sigma^*\alpha\rangle) \\ \Psi_{1,1} &= |\sigma\alpha, \sigma^*\alpha\rangle \\ \Psi_{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\sigma\alpha, \sigma^*\beta\rangle + |\sigma\beta, \sigma^*\alpha\rangle) \\ \Psi_{1,-1} &= |\sigma\beta, \sigma^*\beta\rangle. \end{aligned} \quad (3.277)$$

b) Montrer que ces quatre solutions sont des fonctions propres de  $\hat{S}_z$  et de  $\hat{S}^2$ .

Solution a)

$$\begin{aligned}
\Psi_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\sigma\alpha, \sigma^*\beta\rangle - |\sigma\beta, \sigma^*\alpha\rangle) \\
&= \frac{1}{2} (\sigma(1)\alpha(1)\sigma^*(2)\beta(2) - \sigma^*(1)\beta(1)\sigma(2)\alpha(2)) - \frac{1}{2} (\sigma(1)\beta(1)\sigma^*(2)\alpha(2) - \sigma^*(1)\alpha(1)\sigma(2)\beta(2)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(1)\sigma^*(2) + \sigma^*(1)\sigma(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) . \tag{3.278}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_{1,1} &= |\sigma\alpha, \sigma^*\alpha\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(1)\alpha(1)\sigma^*(2)\alpha(2) - \sigma^*(1)\alpha(1)\sigma(2)\alpha(2)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(1)\sigma^*(2) - \sigma^*(1)\sigma(2)) \alpha(1)\alpha(2) . \tag{3.279}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\sigma\alpha, \sigma^*\beta\rangle + |\sigma\beta, \sigma^*\alpha\rangle) \\
&= \frac{1}{2} (\sigma(1)\alpha(1)\sigma^*(2)\beta(2) - \sigma^*(1)\beta(1)\sigma(2)\alpha(2)) + \frac{1}{2} (\sigma(1)\beta(1)\sigma^*(2)\alpha(2) - \sigma^*(1)\alpha(1)\sigma(2)\beta(2)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(1)\sigma^*(2) - \sigma^*(1)\sigma(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) . \tag{3.280}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_{1,-1} &= |\sigma\beta, \sigma^*\beta\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(1)\beta(1)\sigma^*(2)\beta(2) - \sigma^*(1)\beta(1)\sigma(2)\beta(2)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(1)\sigma^*(2) - \sigma^*(1)\sigma(2)) \beta(1)\beta(2) . \tag{3.281}
\end{aligned}$$

b) Nous allons commencer avec

$$\hat{S}_z \Phi = \frac{n_\alpha - n_\beta}{2} \hbar \tag{3.282}$$

pour trouver

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z \Psi_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{S}_z |\sigma\alpha, \sigma^*\beta\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{S}_z |\sigma\beta, \sigma^*\alpha\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1-1}{2} \hbar |\sigma\alpha, \sigma^*\beta\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1-1}{2} \hbar |\sigma\beta, \sigma^*\alpha\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 0\hbar \frac{1}{\sqrt{2}} (|\sigma\alpha, \sigma^*\beta\rangle - |\sigma\beta, \sigma^*\alpha\rangle) \\
&= 0\hbar \Psi_{0,0} \\
&\Rightarrow \\
M_S &= 0. \tag{3.283}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z \Psi_{1,1} &= \hat{S}_z |\sigma\alpha, \sigma^*\alpha\rangle \\
&= \frac{1+1}{2} \hbar |\sigma\alpha, \sigma^*\alpha\rangle \\
&= 1\hbar \Psi_{1,1} \\
&\Rightarrow \\
M_S &= +1. \tag{3.284}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z \Psi_{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{S}_z |\sigma\alpha, \sigma^*\beta\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{S}_z |\sigma\beta, \sigma^*\alpha\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1-1}{2} \hbar |\sigma\alpha, \sigma^*\beta\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1-1}{2} \hbar |\sigma\beta, \sigma^*\alpha\rangle \\
&= 0\hbar \frac{1}{\sqrt{2}} (|\sigma\alpha, \sigma^*\beta\rangle + |\sigma\beta, \sigma^*\alpha\rangle) \\
&= 0\hbar \Psi_{1,0} \\
&\Rightarrow \\
M_S &= 0. \tag{3.285}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{S}_z \Psi_{1,-1} &= \hat{S}_z |\sigma\beta, \sigma^*\beta\rangle \\
&= \frac{-1-1}{2} \hbar |\sigma\beta, \sigma^*\beta\rangle \\
&= -1\hbar \Psi_{1,-1} \\
&\Rightarrow \\
M_S &= -1. \tag{3.286}
\end{aligned}$$

Maintenant utiliser

$$\hat{S}^2 \Phi = \hbar^2 \left[ \sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} + \left( \frac{n_\alpha - n_\beta}{2} \right)^2 + \frac{n_\alpha + n_\beta}{2} \right] \Phi \tag{3.287}$$

pour trouver

$$\begin{aligned}
\sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} \Psi_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} |\sigma\alpha, \sigma^*\beta| - \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} |\sigma\beta, \sigma^*\alpha| \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} |\sigma\beta, \sigma^*\alpha| - \frac{1}{\sqrt{2}} |\sigma\alpha, \sigma^*\beta| \\
&= -\Psi_{0,0} \\
\hat{S}^2 \Psi_{0,0} &= \hbar^2 [-1 + 0 + 1] \Psi_{0,0} \\
&\Rightarrow \\
S(S+1) &= 0 \\
&\Rightarrow \\
S &= 0. \tag{3.288}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} \Psi_{1,1} &= \sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} |\sigma\alpha, \sigma^*\alpha| \\
&= 0\hbar \Psi_{1,1} \\
\hat{S}^2 \Psi_{1,1} &= \hbar^2 [0 + 1 + 1] \Psi_{1,1} \\
&\Rightarrow \\
S(S+1) &= 2 \\
&\Rightarrow \\
S &= 1. \tag{3.289}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} \Psi_{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} |\sigma\alpha, \sigma^*\beta| + \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} |\sigma\beta, \sigma^*\alpha| \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} |\sigma\beta, \sigma^*\alpha| + \frac{1}{\sqrt{2}} |\sigma\alpha, \sigma^*\beta| \\
&= +\Psi_{1,0} \\
\hat{S}^2 \Psi_{1,0} &= \hbar^2 [+1 + 0 + 1] \Psi_{1,0} \\
&\Rightarrow \\
S(S+1) &= 2 \\
&\Rightarrow \\
S &= 1. \tag{3.290}
\end{aligned}$$

$$\sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} \Psi_{1,-1} = \sum_{\mathcal{P}} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha,\beta} |\sigma\beta, \sigma^*\beta|$$

$$\begin{aligned} &= 0\hbar\Psi_{1,-1} \\ \hat{S}^2\Psi_{1,-1} &= \hbar^2[0+1+1]\Psi_{1,-1} \\ &\Rightarrow \\ S(S+1) &= 2 \\ &\Rightarrow \\ S &= 1. \end{aligned} \tag{3.291}$$

# Bibliography

- [L00] I.N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, 5ème édition (Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458, 2000).
- [MS00] Donald A. McQUARRIE et John D. SIMON, *Chimie PHyrique: Approche Molculaire*, Ghania BOUCEKING, Gilberte DOSSEH, et Allain MERMET, traducteurs (Dunod, Paris, 2000).
- [CG91] Maritial CHABANEL et P. GRESSIER, *Liaison Chimique et Spectroscopie*, (Edition Marketing, Paris, 1991).
- [Lowe] J.P. LOWE, *Quantum Chemistry*
- [PW35] L. PAULING et E.B. WILSON, *Introduction to Quantum Mechanics, with Applications to Chemistry* (McGraw-Hill Book Company, New York et London, 1935).