

RESEARCH OUTPUTS / RÉSULTATS DE RECHERCHE

Éléments de mécanique ondulatoire

Deconninck, Gaston

Publication date:
1971

[Link to publication](#)

Citation for published version (HARVARD):
Deconninck, G 1971, *Éléments de mécanique ondulatoire*.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix

Namur

**Eléments
de
Mécanique ondulatoire**

G Deconninck

1971

TABLE DES MATIERES.

CHAPITRE I.- L'EQUATION DE SCHROEDINGER	1
1. Dualité ondes corpuscules.	
2. Interprétation de la fonction d'onde.	
3. Description des mesures par les opérateurs.	
4. Les opérateurs associés à l'énergie et à la quantité de mouvement.	
5. L'équation de Schroedinger.	
6. Le moment cinétique et les opérateurs associés.	
7. Les principes d'incertitude de Heisenberg.	
CHAPITRE II.- QUELQUES SYSTEMES SIMPLES	19
1. La vibration des molécules diatomiques.	
2. La rotation des molécules diatomiques.	
3. Mouvement général des molécules diatomiques.	
4. L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes - Les orbitales atomiques.	
5. Les atomes en général. L'approximation hydro- genoïde.	
CHAPITRE III.- L'HYBRIDATION DES ORBITALES ATOMIQUES	43
1. Représentation des fonctions d'ondes atomiques - dégénérescence.	
2. Hybridation sp^3 .	
3. Hybridation sp^2 .	
CHAPITRE IV.- LES SYSTEMES A PLUSIEURS ELECTRONS	53
1. Le spin de l'électron.	
2. Système de plusieurs électrons.	
APPENDICE I	A1
Propriété de l'équation $\Delta u = a u$	
APPENDICE II	A9
Les fonctions de L	
APPENDICE III	A11
Les polynomes de Hermite.	
APPENDICE IV	A13
Perturbation des niveaux non dégénérés.	
APPENDICE V	A17
Solution de l'équation de Schroedinger par diagonalisation.	

CHAPITRE I

L'équation de Schroedinger

Toutes les équations de la Physique reposent sur des faits expérimentaux, c'est-à-dire que nous y croyons réellement parce que de nombreuses mesures les confirment.

Lorsqu'une mesure vient à mettre en défaut une loi que nous supposions bien établie, nous rejettons la loi et nous en recherchons une nouvelle qui puisse expliquer cette mesure.

La société des êtres microscopiques que sont les électrons, protons et neutrons ainsi que leurs associations que sont les atomes et les molécules constitue une vaste assemblée d'individus qui obéissent à une loi simple et dont le comportement est régi par une équation qui reste un postulat auquel nous croirons parce qu'une multitude de faits le prouvent à chaque instant : l'équation de Schroedinger.

Pour une particule cette équation s'écrit :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 u + V u = E u \quad (1)$$

lorsque le problème ne dépend pas du temps, ce qui est souvent le cas.

Dans cette équation u est une fonction des coordonnées et son interprétation est la suivante :

$|u|^2$ est la densité de probabilité de présence de la particule dont le comportement est décrit par l'équation (1)

Tout le problème sera d'écrire cette équation et ensuite de la résoudre.

Remarquons que mise sous la forme suivante :

$$\nabla^2 u = \frac{2\mu(E-V)}{\hbar^2} u$$

c'est-à-dire

$$\nabla^2 + k^2 u = 0$$

l'équation de Schroedinger nous devient familière, c'est l'équation des ondes stationnaires. Nous pouvons donc nous faire une idée dès maintenant de la nature des solutions que nous devons trouver (cfr. cours de Physique Théorique).

Dans ce qui suit nous allons justifier l'équation de Schroedinger (+).

1. Des faits expérimentaux contradictoires : la dualité ondes CORPUSCULES.

Quelques expériences célèbres ont semé la confusion chez les physiciens au début du siècle, ces expériences font apparaître que la lumière et les corpuscules ont des comportements assez semblables mais aussi contradictoires tantôt ondulatoire et tantôt corpusculaire.

(+) Les paragraphes suivants : 2, 3, 4, 5 ne sont pas essentiels au chimiste qui voit dans la mécanique ondulatoire un outil de travail. Ils servent à "reconstituer" l'équation de Schroedinger et à mieux comprendre ses conséquences.

1° - La lumière à un comportement ondulatoire, les expériences de diffraction le prouvent. On peut donc associer à la lumière une longueur d'onde λ et une fréquence ν , et on a la relation évidente

$$c = \lambda \nu$$

c est la vitesse de la lumière.

λ est la longueur d'onde.

ν est la fréquence des ondes.

- La lumière à un comportement corpusculaire, c'est-à-dire que tout comme les corpuscules les photons possèdent une énergie E et une quantité de mouvement \vec{p} , c'est l'expérience qui le prouve (l'effet photoélectrique, l'effet Compton, la production de paires).

On a les relations suivantes :

$$E = h\nu \quad \text{ou encore en posant}$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

$$h = \frac{R}{2\pi}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$E = h \omega$$

$$p = h k$$

On le voit les paramètres "corpusculaires" sont liés aux paramètres "ondulatoires".

2° - Les corpuscules ont une nature corpusculaire et sont caractérisés par une énergie E et une impulsion \vec{p} , les expériences de collisions le prouvent (diffusion de Rutherford, collisions d'ions).

Les corpuscules ont une nature ondulatoire ainsi que le montrent les expériences de diffraction d'électrons ou de neutrons. Ces expériences montrent que l'on peut attribuer aux ondes associées à ces corpuscules une longueur λ telle que :

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad \text{comme pour la lumière.}$$

Posons encore $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ et écrivons les relations suivantes :

$$\begin{array}{l} E = \hbar \omega \\ p = \hbar k \end{array}$$

nous ne spécifions pas la signification de ω qui n'apparaît pas dans les expériences.

En fait l'impulsion p est un vecteur et par conséquent k l'est également.

En résumé, pour la lumière comme pour les corpuscules nous constatons un comportement à la fois ondulatoire et corpusculaire, cette dualité est caractérisée par les relations suivantes :

$$E = \hbar \omega$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

2. Interprétation de la fonction d'onde.

Comment interpréter physiquement l'onde ainsi associée à un corpuscule ?

La réponse est basée sur les constatations suivantes : 1. partout où se trouve la particule, l'onde s'y retrouve également.

2. le nombre de particules détectées dans une expérience de diffraction est proportionnel au carré de l'amplitude de l'onde. On en conclut que le carré de l'amplitude de l'onde mesure la probabilité de présence de la particule.

La fonction $u^2(xyz)$ représente donc la densité de probabilité de présence de la particule. Il faut bien entendu que la fonction $u(xyz)$, qui n'est définie qu'à une constante près l'éq. (1), ait été préalablement normée, c'est-à-dire

$$\iiint_{\text{espace}} u^2(xyz) dv = 1$$

Lorsque la fonction $u(xyz)$ est complexe, la densité sera représentée par $|u(xyz)|^2$

Ceci s'étend au cas où la fonction dépend du temps puisque les expériences de diffraction sont faites dans ces conditions.

3. Description des mesures par des opérateurs.

Nous avons vu que certains opérateurs linéaires permettent d'écrire des équations aux valeurs propres (v. rappel en Appendice 1) du type suivant :

$$\boxed{A u = a u} \quad (2) \quad \begin{array}{l} A \text{ est un opérateur et } \underline{a} \\ \text{une valeur propre de } A. \end{array}$$

En mécanique ondulatoire nous postulerons qu'à chaque mesure on peut associer un opérateur A . On doit alors lire l'équation (2) de la manière suivante :

"J'effectue la mesure A sur le système u et j'obtiens le résultat \underline{a} ."

Le tout sera de découvrir les opérateurs A susceptibles de représenter les mesures, alors, dès que l'état $u(xyzt)$ d'un système sera donné on pourra obtenir le résultat de la mesure de A par l'équation :

$$A u(xyzt) = a u(xyzt)$$

Si nous découvrons des opérateurs tels que cette loi ne soit pas mise en défaut nous les admettrons comme corrects ainsi que la loi.

Une condition nécessaire vient immédiatement à l'esprit : il faut que les résultats des mesures s'expriment par des nombres réels et seuls les opérateurs dont les valeurs propres sont réelles pourront convenir. Il faut donc que les opérateurs soient Hermitiens pour pouvoir représenter des mesures.

4. Les opérateurs associés à l'énergie et à la quantité de mouvement.

Plaçons nous dans la situation physique simple d'une particule libre, c'est-à-dire animée d'une certaine vitesse et d'une énergie E .

L'expérience de diffraction des électrons nous montre qu'à cette particule est associée une onde plane, comme dans le cas des rayons X.

On peut donc écrire :

$$u(x,y,z,t) = e^{i [k_x x + k_y y + k_z z - \omega t]}$$

$$\text{Or } \begin{cases} \vec{p} = \hbar \vec{k} \\ E = \hbar \omega \end{cases} \quad \text{donc } \begin{cases} \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \\ \omega = \frac{E}{\hbar} \end{cases}$$

il vient donc

$$u(x,y,z,t) = e^{\frac{i}{\hbar} [p_x x + p_y y + p_z z - Et]}$$

On vérifie aisément que la relation suivante est correcte.

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial u}{\partial x} = p_x u$$

Or elle est de la forme

$$A u = a u$$

C'était précisément ce que nous recherchions.

L'opérateur associé à l'impulsion p_x sera donc

$$\boxed{\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}}$$

Par analogie on obtient les opérateurs associés à p_y et p_z .
On observe également la relation suivante :

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial u}{\partial t} = E u$$

On associera donc à l'énergie E l'opérateur

$$\boxed{\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}}$$

Nous pouvons résumer ces résultats de la manière suivante :

$$\boxed{\begin{array}{l} p_x \longrightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \\ p_y \longrightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \\ p_z \longrightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \\ E \longrightarrow \frac{-\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \end{array}}$$

Ces 4 opérateurs représentent donc les mesures correspondantes, ce postulat n'a pas encore été mis en défaut.

Pour un développement plus complet sur ces notions d'opérateurs nous renvoyons à l'Appendice I.

5. L'équation de Schroedinger.

En mécanique classique l'énergie d'une particule ou d'un système de particules peut se décrire par la relation :

$$T + V = E$$

T est l'énergie cinétique.

V l'énergie potentielle.

La fonction $T + V(xyz)$ s'appelle l'Hamiltonien du système.

$$H = T + V = E$$

Pour une particule d'impulsion p_x p_y p_z et de masse m on aura :

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + V(xyz) = E$$

Remplaçons arbitrairement les grandeurs p_x p_y p_z et E par les opérateurs qui les représentent, on aura

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(xyz) = \frac{-\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$$

Appliquons cet opérateur à une fonction $u(xyzt)$ et on obtient l'équation de Schroedinger dépendant du temps.

$$\boxed{\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 u + V u = \frac{-\hbar}{i} \frac{\partial u}{\partial t}} \quad (3)$$

dont les solutions $u(xyzt)$ représentent les systèmes et leur évolution dans le temps.

Nous allons dériver maintenant l'équation (1) à partir de l'équation (3).

Supposons qu'un système soit dans un état stationnaire, c'est-à-dire un état d'énergie constante E . C'est le cas par exemple d'un électron fixé dans un atome à l'état normal. Dans ce cas une mesure de l'énergie de cet électron doit donner comme résultat la valeur fixe E . Exprimons cela dans notre nouveau formalisme

$$\underbrace{\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} u(xyzt)}_{\text{mesure}} = E \underbrace{u(xyzt)}_{\text{résultat}}$$

La solution de cette équation est immédiate :

$$u(xyzt) = u(xyz) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

Portons cette solution dans l'équation (3) et on obtient

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u(xyz) + V u(xyz) = E u(xyz)$$

c'est-à-dire l'équation (1).

Cette équation décrira donc des états stationnaires.

La plupart des problèmes physiques et physico-chimiques relatifs au monde microscopique se ramènent à la résolution de cette équation. Certains problèmes peuvent être résolus formellement, la plupart cependant nécessiteront l'emploi de solutions numériques et l'usage d'ordinateurs.

En physique nucléaire on connaît généralement la donnée numérique E qui est obtenue à partir d'expériences, on tente alors d'en déduire V .

En chimie quantique ou en physique atomique on connaît généralement V de manière assez correcte et on tente de déterminer E lorsque l'expérience ne peut être réalisée.

Dans les deux cas on obtient également la fonction d'onde $u(xyz)$ ce qui permet d'interpréter le résultat d'autres expériences que des mesures d'énergie.

6. Le moment cinétique et les opérateurs associés.

a) Le moment cinétique.

Après l'énergie et la quantité de mouvement, il nous reste à découvrir l'opérateur associé au moment cinétique.

Nous pourrions ainsi caractériser complètement un système.

Le moment cinétique est un vecteur $\vec{\ell}$ défini par

$$\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p}$$

Ses composantes sur 3 axes perpendiculaires x y et z s'expriment donc par

$$\begin{cases} l_x = y p_z - z p_y \\ l_y = z p_x - x p_z \\ l_z = x p_y - y p_x \end{cases}$$

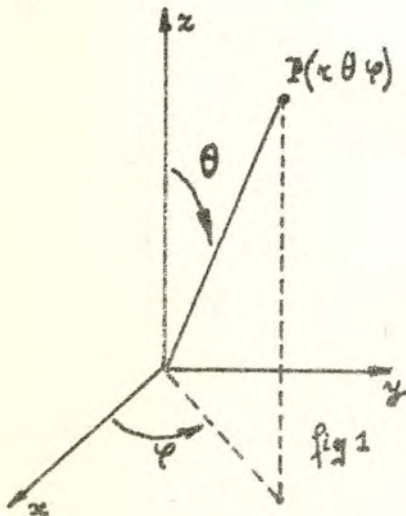
Remplaçons nos grandeurs par les opérateurs convenables.

$$\begin{cases} L_x = \frac{\hbar}{i} (y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}) \\ L_y = \frac{\hbar}{i} (z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}) \\ L_z = \frac{\hbar}{i} (x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}) \end{cases}$$

Le carré de la longueur du vecteur \vec{l} s'écrit :

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

Son expression est très compliquée dans le système (xyz) .
Par contre si nous l'exprimons en coordonnées sphériques par la transformation (fig. 1)



$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

On obtient une expression bien connue.

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

Nous avons en effet rencontré précédemment l'opérateur qui figure entre les crochets de cette expression; c'est l'opérateur de Laplace L , il représente donc le carré du moment cinétique.

On peut écrire :

$$L^2 = -\hbar^2 L$$

Recherchons les fonctions propres ψ et les valeurs propres a du carré du moment cinétique

$$L^2 \psi = a \psi$$

Comme L^2 dépend de θ et φ les fonctions ψ en dépendront également

$$L^2 \psi(\vartheta, \varphi) = a \psi(\vartheta, \varphi)$$

et on a l'équation

$$L \psi = \frac{-a}{\hbar^2} \psi$$

Nous connaissons bien cette équation, nous l'avons rencontrée à l'occasion de la vibration d'un milieu à symétrie sphérique. Ses solutions dépendent de 2 nombres quantiques l et m et elles peuvent prendre deux formes différentes.

$$\psi_{l, m} = e^{i m \varphi} P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

$$\begin{cases} l = 0, 1, 2, \dots \\ m = -l, \dots, 0, 1, 2, \dots, l \end{cases}$$

ou

$$\Psi_{\ell, m} = \begin{cases} \sin m\phi \\ \cos m\phi \end{cases} P_{\ell}^m(\cos \theta)$$

Nous verrons plus loin la différence physique entre ces deux types de solutions.

Pour chacune d'elles cependant on a

$$L \Psi_{\ell, m} = -\ell(\ell + 1) \Psi_{\ell, m}$$

c'est-à-dire que la valeur propre de L est $-\ell(\ell + 1)$

et par conséquent

$$-\frac{a}{\hbar^2} = -\ell(\ell + 1)$$

$$a = \ell(\ell + 1) \hbar^2$$

La mesure du carré du moment cinétique est quantifié par le nombre quantique ℓ et on dira que la mesure de L donne comme résultats

$$\sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar \qquad \ell = 0, 1, 2 \dots$$

Ce résultat est bien vérifié en pratique.

b) La projection du moment cinétique.

Nous connaissons la longueur du vecteur, il nous reste à rechercher sa projection sur un axe.

Calculons L_z en coordonnées sphériques, on obtient

$$L_z = \hbar m$$

On peut donc se proposer de mesurer L_z il suffit d'écrire

$$L_z \psi = a \psi$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = a \psi$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \frac{a i}{\hbar} \psi$$

On obtient comme solutions de cette équation différentielle

$$\psi = e^{i m \varphi}$$

m est un nombre entier pour des raisons physiques (v. cours Phys. Théor.).

En portant ces solutions dans (4) on obtient

$$\frac{a i}{\hbar} = i m$$

On a donc

$$a = m \hbar$$

$$L_z \psi = m \hbar \psi$$

Les résultats d'une mesure de la composante de L sur oz , c'est-à-dire L_z sera toujours $m \hbar$ (un nombre entier de fois \hbar). Ce résultat se retrouve toujours dans les mesures physiques et c'est là la justification de ce qui précède.

Remarque.

1) Les fonctions propres $\Psi_{\ell, m} = e^{im\phi} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta)$ sont également fonctions propres de L_z , on le vérifie immédiatement.

On peut donc mesurer simultanément L^2 et L_z sur un système dont la fonction d'onde est de ce type.

Ces fonctions sont des fonctions propres du moment cinétique et de sa composante sur un axe que nous avons appelé oz.

Il est inutile de refaire le calcul pour Ox et Oz . On n'aboutirait pas à un résultat semblable. Il est impossible de mesurer simultanément L^2 , L_x , L_y et L_z .

La raison est la suivante :

$$[L^2, L_z] = 0 \text{ mais } [L^2, L_x] \neq 0 \text{ et } [L^2, L_y] \neq 0$$

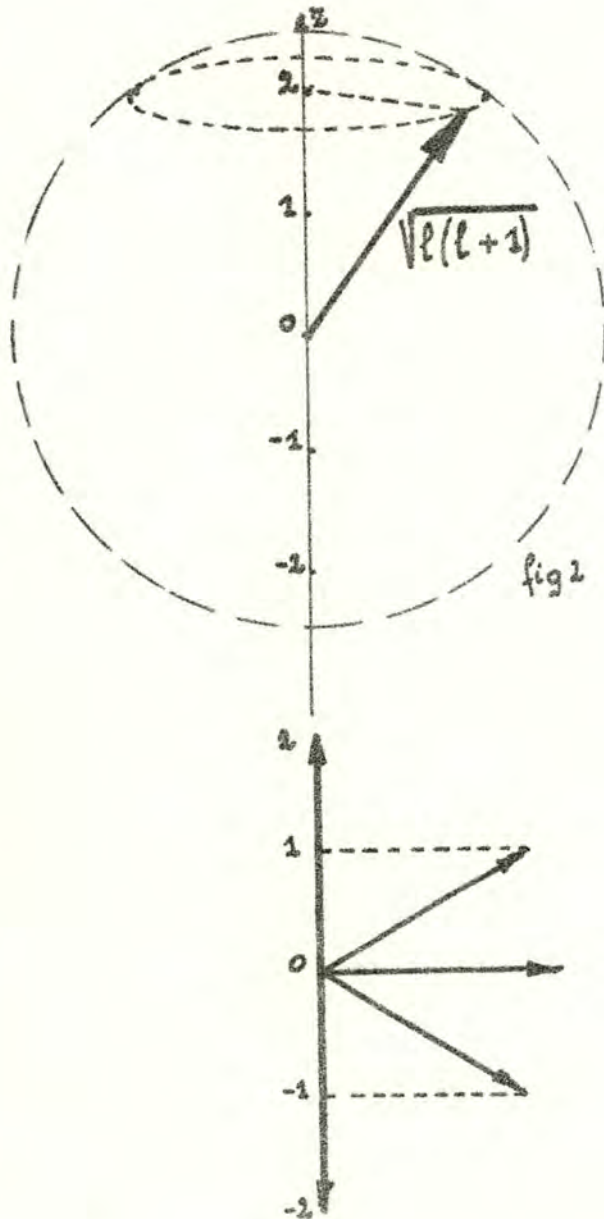
(v. Appendice 1).

On représente schématiquement cette situation par les dessins de la fig. 2 exécutés pour le cas où $\ell = 2$.

D'autre part on peut également représenter les fonctions propres de l'opérateur L correspondant au nombre quantique $\ell = 2$ par le tableau suivant dans lequel :

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = e^{im\phi} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta)$$

$$\ell = 2 \quad \left| \begin{array}{lll} \underline{m = -2} & Y_{2, -2} & = e^{-2i\phi} P_2^2(\cos \theta) \\ \underline{m = -1} & Y_{2, -1} & = e^{-i\phi} P_2^1(\cos \theta) \\ \underline{m = 0} & Y_{2, 0} & = P_2^0(\cos \theta) \\ \underline{m = 1} & Y_{2, 1} & = e^{i\phi} P_2^1(\cos \theta) \\ \underline{m = 2} & Y_{2, 2} & = e^{2i\phi} P_2^2(\cos \theta) \end{array} \right.$$



On a donc

$$\sqrt{l(l+1)} = \sqrt{6} = 2,45$$

Le premier dessin représente le moment angulaire et ses projections :

-2 -1 , 0 1 2 .

Nous avons dessiné le cas où $m = 2$.

Comme L_x et L_y ne sont pas mesurables, tout ce qu'on peut affirmer c'est que L est sur un cône.

Pour des raisons de simplicité on représente souvent cette situation par le second dessin de la fig. 2.

7. Les principes d'incertitude de Heisenberg.

Lorsque 2 grandeurs sont représentées par des opérateurs qui ne commutent pas, elles ne sont pas mesurables simultanément avec précision.

Pour certains couples de grandeurs qui sont dans ce cas il existe cependant des relations qui relient les incertitudes sur l'observation de ces grandeurs. L'impulsion et la position sont dans ce cas, on a en effet :

$$\begin{cases} \Delta x \cdot \Delta p_x = \hbar \\ \Delta y \cdot \Delta p_y = \hbar \\ \Delta z \cdot \Delta p_z = \hbar \end{cases}$$

L'énergie et le temps sont aussi dans ce cas, on a en effet

$$\Delta E \cdot \Delta t = \hbar$$

Ces relations ont été démontrées autre part (v. Cours Phys. Théor.), elles limitent la précision que l'on peut attendre d'une expérience mais rendent moins sévère la restriction imposée par la non commutation des opérateurs.

Exemple. - Un état atomique est caractérisé par un temps de vie de 10^{-6} sec, avec quelle précision son énergie est-elle déterminée ?

$$\Delta t = 10^{-6} \text{ sec.}$$

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t} = \frac{10^{-27} \text{ erg sec}}{10^{-6} \text{ sec}} = 10^{-21} \text{ erg.}$$

- Une particule libre possède une énergie parfaitement connue, montrer que sa position est complètement indéterminée ?

Soit E l'énergie de la particule, on connaît donc son impulsion p

$$p = \sqrt{2 m E}$$

p est donc parfaitement connue $\Delta p = 0$

Orientons l'axe des x suivant l'impulsion \vec{p} , on aura

$$\begin{cases} p_x = \sqrt{2 m E} \\ p_y = 0 \\ p_z = 0 \end{cases}$$

La fonction d'onde associée à une particule est une onde plane qui s'écrit :

$$\psi = e^{i(k_x x - \omega t)} \quad \text{avec} \quad k_x = \frac{p_x}{\hbar} \quad k_y = 0 \quad k_z = 0$$

cette fonction n'est pas normée car la norme serait infinie. La probabilité de trouver la particule en un point est proportionnelle à $|\psi|^2$

Or $|\psi|^2 = 1$, cette probabilité est donc indépendante de x , la particule a la même chance de se trouver partout dans l'espace. L'incertitude sur la position est donc infinie. C'est ce qu'on retrouve par le principe d'Heisenberg :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \hbar$$

Comme $\Delta p_x = 0$ on obtient $\Delta x = \infty$

CHAPITRE II

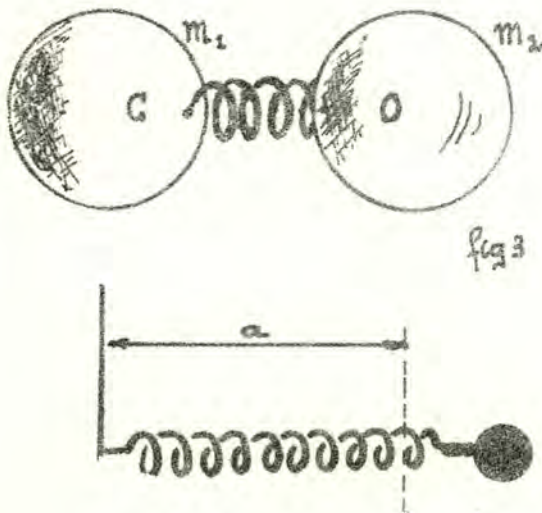
Quelques systèmes simples

Dans ce chapitre nous traiterons quelques situations physiques simples, il s'agira de problèmes qui peuvent se ramener au problème d'une seule particule.

En mécanique classique nous avons montré que le problème de 2 particules dont l'interaction mutuelle ne dépend que de la distance qui les sépare, peut se ramener à celui d'une seule particule de masse égale à leur masse réduite; cette particule unique est située à une distance du centre égale à celle qui sépare les deux particules initiales. Cette particularité se transpose devient problème à la mécanique ondulatoire et nous comptons l'utiliser.

1. La vibration des molécules diatomiques.

Considérons une molécule diatomique, telle que CO.



On peut se la représenter comme deux masses en interaction mutuelle. L'expérience montre que les molécules diatomiques ont une interdistance constante a qui est de l'ordre de l'Angström. On imagine que les molécules vibrent autour de leur position d'équilibre. Qu'en est-il réellement ?

Supposons que la force qui maintient les masses à cette distance constante a soit proportionnelle à l'écart qui les sépare (c'est une force de rappel).

Ce problème est analogue à celui de l'oscillateur harmonique dont la masse serait

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

qui est l'expression de la masse réduite.

Appelons x l'écart à la position d'équilibre.

On aura $F = -k x$

et le potentiel sera donc

$$V = \frac{k x^2}{2}$$

L'équation de Schroedinger qui décrit cette particule s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 u + \frac{k x^2}{2} = E u$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{k x^2}{2} u = E u$$

c'est une équation différentielle à coefficients non constants. La forme de cette équation est

$$L u = E u$$

c'est donc une équation aux valeurs propres, de plus L est hermitique, ces valeurs sont réelles et les fonctions propres sont orthogonales (v. Appendice 3). Les solutions cependant n'existent que pour certaines valeurs de E données par

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

dans cette expression n est un nombre entier positif :

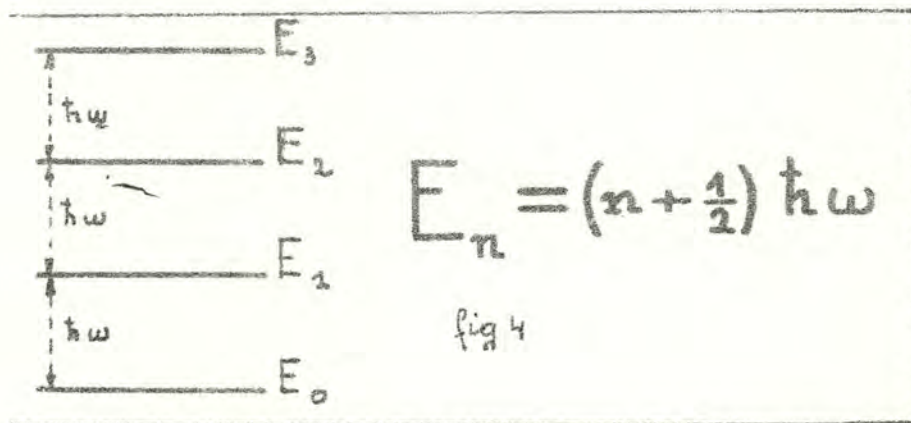
$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

a) L'énergie n'est donc pas quelconque, elle est quantifiée et dépend d'un nombre quantique n . Les valeurs permises sont donc

$$E_0 = \frac{\hbar \omega}{2}$$

$$E_1 = \frac{3\hbar\omega}{2}$$

$$E_2 = \frac{5\hbar\omega}{2}$$



Elles sont régulièrement espacées et deux valeurs voisines diffèrent de $\hbar \omega$ (fig. 4). Par analogie avec l'oscillateur harmonique on dit que la molécule vibre bien qu'en fait on ne connaisse rien de son mouvement.

b) Intéressons nous aux fonctions d'ondes u . A chaque valeur propre de l'énergie E_n correspond une seule fonction propre u_n .

Pour la simplicité de l'écriture on a pris l'habitude d'effectuer le changement d'échelle défini par

$$\xi = \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}} x$$

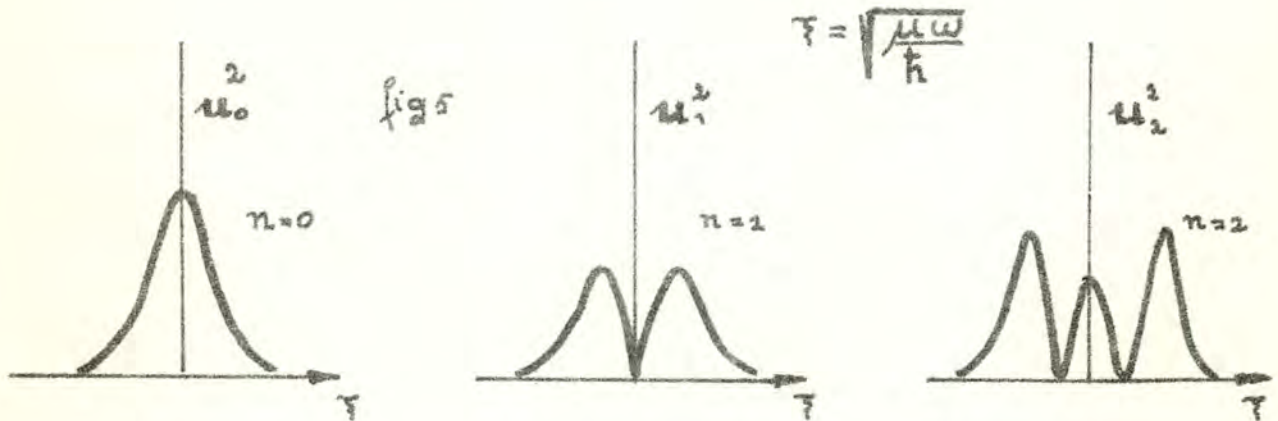
On a alors le tableau suivant des énergies et des fonctions d'ondes (*)

(*) Un tableau plus complet de ces fonctions d'ondes peut se trouver dans P.W pages 80 et 81.

$$\left\{ \begin{array}{l} n = 0 \quad E_0 = \frac{\hbar \omega}{2} \quad u_0 = N_0 e^{-\xi^2/2} \quad u_0^2 = N_0^2 e^{-\xi^2} \\ n = 1 \quad E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega \quad u_1 = 2 N_1 \xi e^{-\xi^2/2} \quad u_1^2 = 4 N_1^2 \xi^2 e^{-\xi^2} \\ n = 2 \quad E_2 = \frac{5}{2} \hbar \omega \quad u_2 = N_2 (4\xi^2 - 2) e^{-\xi^2/2} \quad u_2^2 = N_2^2 (4\xi^2 - 2)^2 e^{-\xi^2} \end{array} \right.$$

Les normes N_n sont données par $N_n = \left(\sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar \pi}} \frac{1}{2^n n!} \right)^{1/2}$

A la figure 5 nous avons représenté les fonctions u^2 , c'est-à-dire les densités de probabilité de présence des 2 atomes dans les états quantiques correspondant à $n = 0$, $n = 1$ et $n = 2$



- Application.
- Interpréter les figures précédentes.
 - Montrer que si n est grand on retrouve la mécanique classique (principe de correspondance).
 - Vérifier que les fonctions u_n sont de parité paire ou impaire suivant que n est pair ou impair.

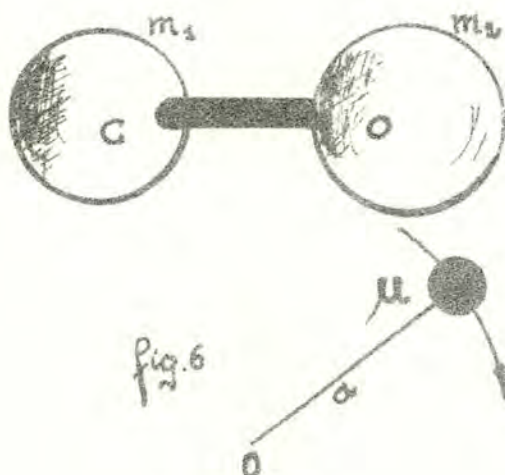
CONCLUSION.

Les molécules diatomiques peuvent posséder des états dit de vibration. Ce sont des états d'énergie régulièrement espacés et séparés par la valeur constante d'un quantum $\hbar\omega$ et provenant de transitions entre états voisins différents; en pratique cependant la loi de Hookes est mal vérifiée et des potentiels plus compliqués sont nécessaires pour expliquer les spectres observés.

En plus de l'application aux molécules diatomiques le problème de l'oscillateur harmonique a d'importantes applications pratiques et théoriques en mécanique ondulatoire et en physique nucléaire.

2. La rotation des molécules diatomiques.

Reprenons le cas de la molécule précédente et imaginons que les deux masses soient rigidement liées. L'interdistance restera donc constante et égale à a , le seul mouvement possible classiquement est donc une rotation de ce système. Ce système est encore équivalent à une masse μ située à une distance a de l'origine (fig. 6). Ecrivons l'équation de Schroedinger d'un tel système



$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 u = E u$$

Réolvons ce problème dans le système de coordonnées $(r \theta \phi)$ en remarquant que la variable r est cette fois constante $r = a$, et que les dérivées par rapport à r sont nulles.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{du}{dr} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta \frac{\partial u}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 u}{\partial\phi^2} \right] \right) = E u$$

L

dont il reste, pour $r = a$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} L u = E u$$

$$L u = -\frac{2\mu a^2}{\hbar^2} E u$$

Or nous savons que cette équation n'admet de solution que pour des valeurs propres telles que

$$L u = -l(l+1) u$$

et donc

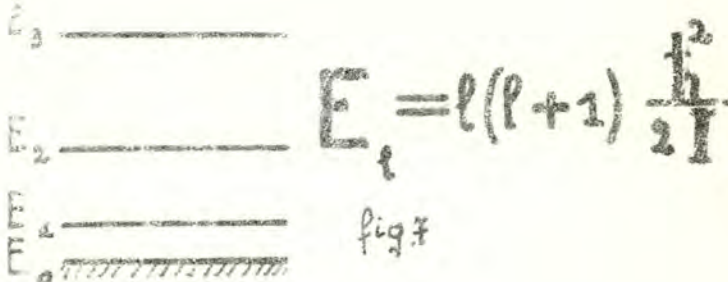
$$\frac{2\mu a^2}{\hbar^2} E = l(l+1)$$

c'est-à-dire que E dépend du nombre quantique l .

$$E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}$$

Remarquons le terme μa^2 est le moment d'inertie I de cette molécule.

1) L'énergie de la molécule est donc quantifiée. On a des niveaux dit de rotation et dont la séquence est la suivante :

$$\begin{cases}
 n = 0 & E_0 = 0 \\
 n = 1 & E_1 = \frac{\hbar^2}{I} \\
 n = 2 & E_2 = \frac{3 \hbar^2}{I} \\
 n = 3 & E_3 = \frac{6 \hbar^2}{I} \\
 \vdots & \vdots
 \end{cases}$$


$$E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

fig.7

Cette fois les niveaux ne sont plus régulièrement espacés.

2) Les fonctions d'onde ne sont autres que les fonctions $Y_{\ell m}$; à une valeur de ℓ correspondent donc toutes les fonctions $Y_{\ell, m}$, il y en a $(2\ell + 1)$ qui sont :

$$Y_{\ell, -\ell} \dots\dots\dots Y_{\ell, 0} \dots\dots\dots Y_{\ell, \ell}$$

A une valeur propre déterminée de l'énergie correspondent donc $(2\ell + 1)$ états différents. On dit qu'une telle valeur propre est dégénérée. On aura donc le tableau suivant :

	$m = -2$	-1	0	1	2
$\ell = 2$	_____ Y_{2-2}	_____ Y_{2-1}	_____ Y_{20}	_____ Y_{21}	_____ Y_{22}
$\ell = 1$		_____ Y_{1-1}	_____ Y_{10}	_____ Y_{11}	
$\ell = 0$			////// Y_{00}		

Exercice. La molécule d'hydrogène H_2 est caractérisée par une interdistance de $0,85 \cdot 10^{-10}$ m. et la masse de chaque noyau d'hydrogène est de $1,67 \cdot 10^{-27}$ Kgr, calculer les niveaux d'énergie de rotation de cette molécule.

3. Mouvement général d'une molécule diatomique. - Approximation adiabatique.

Dans ce qui précède nous avons envisagé indépendamment les mouvements de vibration et de rotation. Comment résoudre l'ensemble des deux problèmes ? L'hamiltonien total est la somme des 2 hamiltoniens

$$\psi = \psi_{\text{vibr.}} + \psi_{\text{rot}}$$

L'équation de Schroedinger s'écrit $H\psi = E\psi$ et la fonction d'onde totale ψ sera supposée être le produit des fonctions d'ondes de rotation et de vibration. Cette hypothèse est en fait une hypothèse d'indépendance des deux mouvements car si

$$\psi = \psi_{\text{vibr.}} \cdot \psi_{\text{rot.}}$$

on en déduit que la probabilité est le produit des probabilités de chacun des mouvements pris séparément. C'est l'hypothèse adiabatique, elle s'applique notamment lorsque deux mouvements sont de vitesses très différentes.

$$H_v \psi_v = E_v \psi_v$$

$$H_r \psi_r = E_r \psi_r$$

multiplions respectivement par ψ_r et ψ_v et additionnons on obtient

$$H \psi = (E_v + E_r) \psi$$

et par conséquent

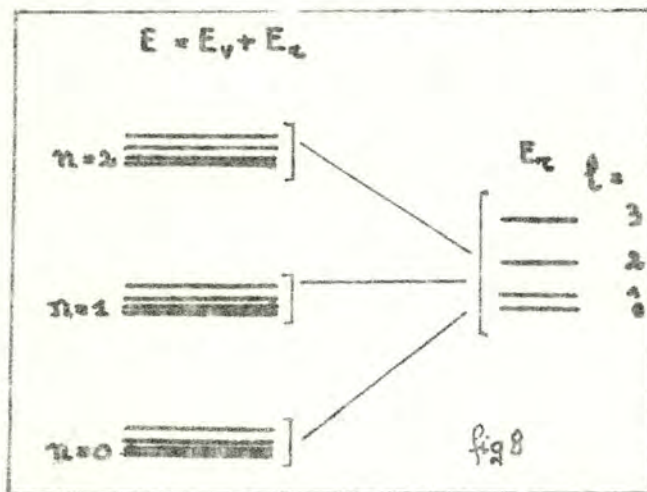
$E = E_v + E_r$

Utilisant les expressions des sections précédentes pour E_v et E_r on trouve:

$$E^* = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega + l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

L'énergie dépend des 2 nombres quantiques n et l .

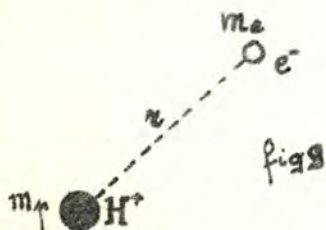
Comme en général les énergies E_v sont très distantes par rapport aux énergies E_r le spectre résultant sera formé de bandes rotationnelles construites sur une série vibrationnelle (fig. 8).



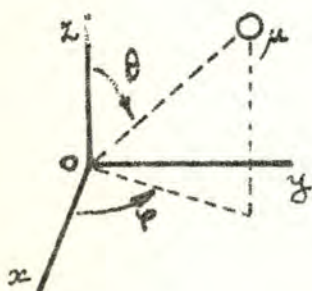
Une théorie tenant compte simultanément des deux mouvements donne des résultats assez proches de ceux que nous avons obtenus par l'approximation adiabatique.

4. L'atome d'hydrogène et les hydrogénéoïdes.

Le système de 2 corps le plus célèbre est certainement l'atome d'hydrogène. Il est composé d'un proton et d'un électron qui forment un ensemble lié qui est donc d'énergie négative (fig. 9).



Depuis le début du siècle on savait que ce système ne pouvait exister que dans certains états d'énergie quantifiés. On connaissait même la formule empirique de Balmer qui donnait la séquence des énergies :



$$E_n = - \frac{R}{n^2}$$

$$n = 1, 2, \dots$$

$$R = \frac{ue^4}{2K^2} = 2,178 \cdot 10^{-11} \text{ ergs}$$

Pour les hydrogénéoïdes, formés d'un noyau de nombre atomique Z et d'un électron, la formule devient

$$E_n = - \frac{R Z^2}{n^2}$$

Le grand mérite de la mécanique ondulatoire est d'avoir dès ses débuts rendu compte de cette formule empirique.

La masse réduite du système hydrogène est donné par

$$\frac{1}{u} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}$$

elle est voisine de la masse de l'électron car $m_p \approx 1870 m_e$.

L'interaction des deux corps est décrite par le potentiel coulombien.

c'est-à-dire,

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \text{ pour l'hydr. et } V(r) = -\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

pour les hydrogénéoïdes.

L'équation de Schrodinger s'écrit pour l'hydrogénéoïde

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = E\psi \quad \text{nous supposons } E < 0$$

ψ dépend de r θ et ϕ

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\delta^2 \psi}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta \psi}{\delta r} + \frac{1}{r^2} [L] \psi \right) - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi$$

On peut séparer les variables en posant $\psi = R(r) Y(\theta\phi)$

$$\frac{r^2}{R} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R \right) = \frac{1}{Y} [L] Y$$

Les 2 membres sont égaux à une constante $-\lambda$.

On obtient donc deux équations différentielles.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} + \frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2 4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\lambda}{r^2} \right) R = 0 \quad (1) \\ \frac{1}{Y} [L] Y + \lambda = 0 \end{array} \right.$$

La première équation régit le comportement radial de la fonction d'onde ψ tandis que la seconde va déterminer le comportement angulaire.

- Comportement angulaire et moment cinétique.

L'équation (2) s'écrit :

$$[L] Y = -\lambda Y$$

équation dont nous connaissons bien les solutions, (voir pages 11 et 12) ce sont les harmoniques sphériques $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$. Ce comportement était prévisible, nous avons vu qu'un système de deux corps possédait un moment cinétique quantifié. L'atome d'hydrogène n'échappe pas à cette règle.

En résumé on a donc

$$Y = Y_{\ell, m}(\theta, \phi)$$

- Comportement radial.

L'équation (2) nous a appris que $\lambda = \ell(\ell + 1)$, portons cette valeur dans (1)

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

c'est l'équation radiale. On voit que la constante λ a donné un terme qui s'est introduit dans le crochet, ce crochet s'interprète aisément car il s'écrit

$$\frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right]$$

il contient

{	l'énergie totale E	
	l'énergie potentielle	$\frac{Z e^2}{r}$
	l'énergie de rotation	$\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$ (voir rotateur rigide),

pour cette raison on appelle le terme $\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$ le terme centrifuge car classiquement il produirait une force centrifuge due à la rotation.

Cette équation n'admet de solutions physiquement acceptables que si le paramètre encore inconnu E prend des valeurs quantifiées

$$E_n = - \frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} \quad n \text{ entier et } \ell < n$$

posons

$$\frac{\mu e^4}{2 \hbar^2} = R$$

$$E_n = - \frac{R Z^2}{n^2}$$

c'est la formule de Balmer !

C'est là la première grande victoire de la mécanique ondulatoire.

Les fonctions propres $R(r)$ sont les polynômes de Laguerre associés multipliés par une exponentielle.

Les états d'énergie vont en croissant lorsque n augmente.

$$E_1 = - R Z^2 \quad E_2 = - \frac{R Z^2}{4} \quad E_3 = - \frac{R Z^2}{9} \dots$$

Lorsque n tend vers l'infini E_n tend vers zéro (fig. 10).

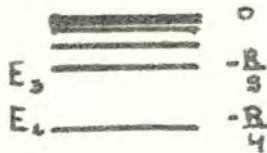


fig 10

$$E_1 \text{ ————— } -R$$

Dans le cas de l'atome d'hydrogène

$$Z = 1 \quad \text{et} \quad E_1 = - 13,6 \text{ e.v.}$$

L'énergie nécessaire pour séparer l'électron du proton dans cet atome de l'état fondamental est donc 13,6 e.v. (énergie d'ionisation).

- Fonctions d'ondes complètes.

La solution générale dépend finalement de 3 nombres quantiques n , ℓ et m , on l'écrira $\psi_{n\ell m}$.

Respectant les conventions sur n , ℓ et m on a les possibilités suivantes :

$$\begin{array}{l}
 n = 1 \quad \ell = 0 \quad \psi_{100} \quad \text{état s : } E_1 = -R Z^2 \\
 \\
 n = 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \ell = 0 \\ \ell = 1 \quad m = -1, 0, 1 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_{200} \quad \text{état s} \\ \psi_{21-1} \\ \psi_{210} \\ \psi_{211} \end{array} \right. \quad \left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} \psi_{21-1} \\ \psi_{210} \\ \psi_{211} \end{array} \right.}} \right\} \text{états p} \quad E_2 = -\frac{R Z^2}{4} \\
 \\
 n = 3 \quad \left\{ \begin{array}{l} \ell = 0 \quad m = 0 \\ \ell = 1 \quad m = -1, 0, 1 \\ \ell = 2 \quad m = -2, -1, 0, 1, 2 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_{300} \quad \text{état s} \\ \psi_{31-1} \\ \psi_{310} \\ \psi_{311} \\ \psi_{32-2} \\ \psi_{32-1} \\ \psi_{320} \\ \psi_{321} \\ \psi_{322} \end{array} \right. \quad \left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} \psi_{31-1} \\ \psi_{310} \\ \psi_{311} \\ \psi_{32-2} \\ \psi_{32-1} \\ \psi_{320} \\ \psi_{321} \\ \psi_{322} \end{array} \right.}} \right\} \text{états p} \\
 \left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} \psi_{31-1} \\ \psi_{310} \\ \psi_{311} \\ \psi_{32-2} \\ \psi_{32-1} \\ \psi_{320} \\ \psi_{321} \\ \psi_{322} \end{array} \right.}} \right\} \text{états d} \quad E_3 = -\frac{R Z^2}{9}
 \end{array}$$

etc...

Ces fonctions s'écrivent :

$$\psi_{n\ell m}(r\theta\phi) = R_{n\ell}(r) P_{\ell}^{|m|} e^{im\phi}$$

Dans cette expression $R_{n\ell}(r)$ représente la solution radiale.

On pose

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e Z^2}$$

c'est-à-dire que

$$a_0 \approx 0,53 \text{ \AA}$$

a_0 apparaît un peu comme l'unité naturelle de l'atome d'hydrogénoïde

on trouve

(I)

$$\left. \begin{aligned} R_{1,0}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2 e^{-\frac{Zr}{a_0}} \\ R_{2,0}(r) &= \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \\ R_{2,1}(r) &= \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z \cdot r}{a_0 \sqrt{3}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \end{aligned} \right\}$$

Les coefficients qui apparaissent dans ces fonctions sont dus à la norme. Il faudra en effet que ψ représente une densité de probabilité c'est-à-dire que

$$\int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi|^2 r^2 \sin\theta \, d\theta \, dr \, d\phi = 1$$

Les orbitales atomiques.

Les états s ($l=0$) de l'atome d'hydrogène - Orbitales s.

Pour les états s on a $l = m = 0$ or $P_l^{|m|} e^{im\phi}$ est constant pour $l = m = 0$, dans ce cas les fonctions d'ondes s'écrivent (à la norme près)

$$\psi_{n00} = R_{n0}(r) \quad (\text{voir formules I})$$

elles sont indépendantes de θ et ϕ elles sont donc à symétrie sphérique, ce sont les orbitales s.

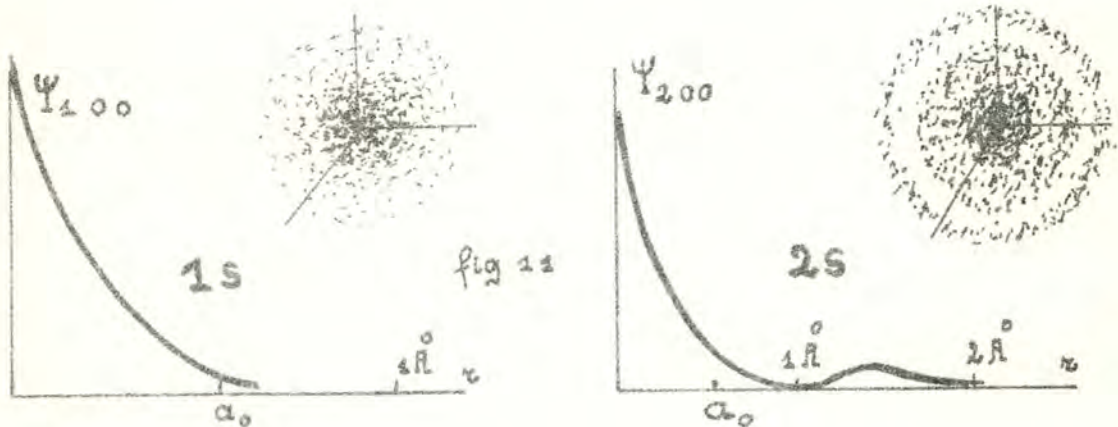
Les densités de probabilités ψ^2 représentent pour chaque cas la densité de probabilité de trouver l'électron autour du noyau.

Nous allons écrire les densités des 2 premiers états s pour l'atome d'hydrogène ($Z = 1$)

1° Orbitale 1 s.

$$n = 1 \quad \psi_{100}^2 = e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad a_0 = 0,53 \text{ \AA}$$

C'est une exponentielle décroissante, la densité est maximum pour $r = 0$ c'est-à-dire à l'endroit du noyau. On représente la densité de présence par un nuage en rendant plus obscures les régions de haute densité. Dans le cas de l'orbitale 1 s le nuage est dense au centre et s'atténue rapidement lorsqu'on s'en écarte (essaim d'abeilles). C'est l'orbitale ψ_{1s} .



2° Orbitale 2 s.

$$n = 2 \quad \psi_{200}^2 = \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

C'est le produit d'une exponentielle par une fonction parabolique qui s'annule en $r = 2a_0$.

Le produit est une fonction maximum à l'origine, qui décroît et s'annule en $r = 2a_0 = 1,06 \text{ \AA}$, ensuite la fonction croît légèrement et finit par décroître rapidement.

Le nuage a la forme du nuage précédent mais il est entouré d'une couche extérieure, c'est l'orbitale ψ_{2s} (fig. 11).

3° Les orbitales p.

Lorsque ℓ est différent de zéro nous avons vu que l'on peut choisir des fonctions $\phi(\phi)$ telles que $e^{im\phi}$ et $e^{-im\phi}$ et m est alors un nombre quantique qui mesure la composante du moment cinétique sur Oz

$$L_z = m \hbar$$

On peut également choisir les fonctions $\cos m\phi$ et $\sin m\phi$ mais alors on ne peut plus mesurer L_z , dans ce cas plusieurs directions privilégiées de l'espace vont se dessiner et ces directions vont apparaître dans les liaisons entre atomes, c'est pourquoi les chimistes emploient ces fonctions, on les appellera les orbitales p.

Pour $\ell = 1$ il y a 2 possibilités pour m : $m = 0$ et 1 . Les fonctions $\phi(\phi)$ deviennent $\cos 0\phi$, $\cos \phi$, $\sin 0\phi$, $\sin \phi$ c'est-à-dire :

$$\cos \phi, 1 \quad \sin \phi$$

On aura donc les fonctions $\psi_{2,1,m}$ suivantes

$$\psi_{2,1,m} = R_{2,1} P_1^1 \cos \phi \quad \text{et} \quad R_{2,1} P_1^1 \sin \phi$$

$$\psi_{2,1,0} = R_{2,1} P_1^0$$

or
$$R_{2,1} = r e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

est la fonction radiale (formule I) c'est le produit d'une parabole par une exponentielle, elle s'annule à l'origine et présente un maximum en $r = 2 a_0$.

Le nuage est donc d'intensité nulle à l'origine, il va en s'épaississant avec un maximum à une distance $2 a_0$ du noyau. Il nous reste à étudier sa dépendance angulaire.

Orbitale p_z .

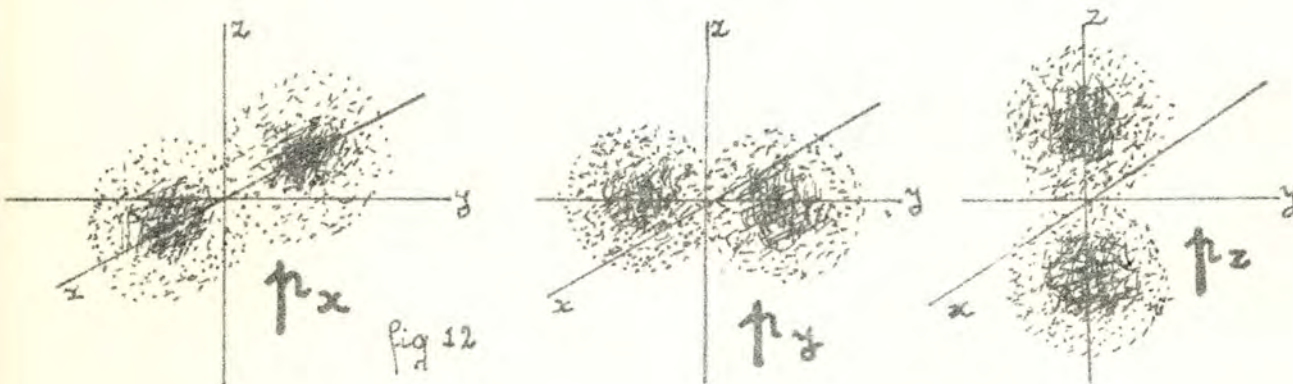
$$\psi_{210} \approx R_{21} P_1^0(\cos \theta)$$

$$|\psi_{210}|^2 \approx R_{21}^2 \cos^2 \theta$$

Cette fonction présente un maximum lorsque $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ c'est-à-dire le long de l'axe Oz elle est nulle pour $\theta = 90^\circ$ c'est-à-dire dans le plan X O Y.

Le dessin montre que le nuage est nettement centré sur l'axe Oz d'où le nom d'orbitale p_z (fig. 12).

$$\psi_{2pz}^2 \approx r^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \cos^2 \theta$$



Orbitales p_x et p_y .

$\psi_{2,1,m}$ peut prendre deux aspects.

$$\psi_{2,p,y} = R_{21} P_1^1 \sin \phi = R_{21} \sin \theta \sin \phi$$

$$\psi_{2,p,y}^2 \approx r^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \sin^2 \theta \sin^2 \phi$$

Cette densité est maximum pour

$$\theta = \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad \phi = \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad \frac{3\pi}{2}$$

c'est-à-dire le long de l'axe Oy . C'est l'orbitale p_y .

De même

$$\psi_{2,p,x}^2 \approx r^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \sin^2 \theta \cos^2 \phi$$

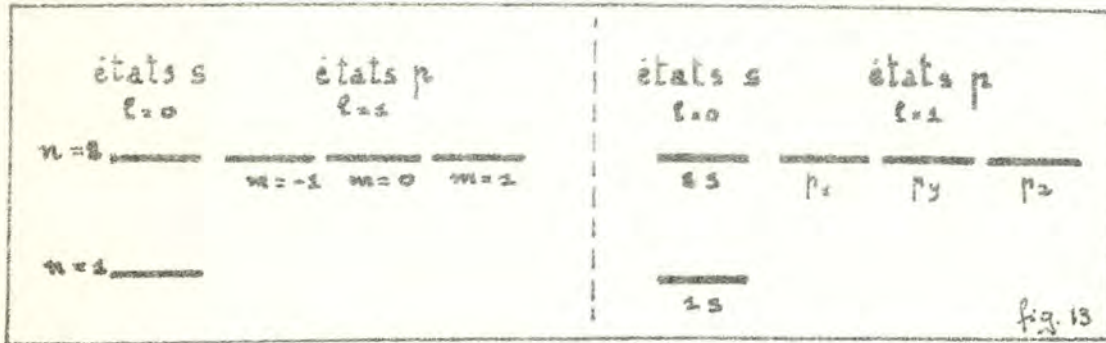
Cette densité est maximum le long de l'axe Ox . C'est l'orbitale p_x .

Ces trois orbitales sont physiquement équivalentes, par une simple rotation de $\pi/2$ autour de l'axe Ox l'orbitale p_y devient p_z l'axe Oz n'est plus privilégié, il y a 3 directions équivalentes Ox , Oy , Oz .

Résumé.

L'atome d'hydrogène possède des états d'énergie quantifiés et l'énergie ne dépend que du nombre quantique n . En spectroscopie atomique on classe les états suivant les valeurs de l et de m . En théorie de la liaison chimique on utilise les orbitales,

On a donc les possibilités suivantes (fig. 13).



On peut continuer ce tableau pour $l = 2, 3 \dots$

La probabilité de trouver l'électron dans un élément de volume dv est égale à $|\psi|^2 dv$ c'est-à-dire $\psi^2 r^2 \sin\theta d\theta dr d\phi$.

Densité radiale.

La probabilité de trouver un électron à une distance r du centre et plus exactement entre r et $(r + dr)$, quels que soient θ et ϕ est égale à

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi|^2 r^2 \sin\theta d\theta dr d\phi$$

La densité de probabilité correspondante est la densité radiale D , c'est une fonction en $r^2 |\psi|^2$.

Par exemple pour l'état $1s$ de l'atome d'hydrogène

$$\psi_{1s} = \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

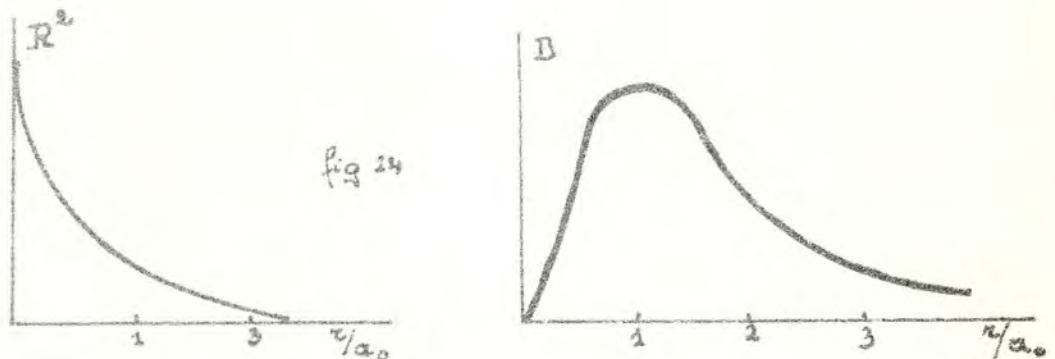
$$D(r) = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\theta} \int_{\phi} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 \sin\theta d\theta d\phi$$

$$D_{1s}(r) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

Si on compare $D(r)$ à $\psi(r)$ on remarque que

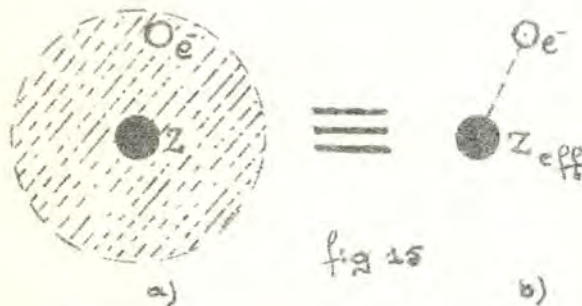
$$D(r) \approx |\psi|^2 r^2$$

Cette densité est importante en théorie de la liaison chimique. La figure 14 permet de comparer R^2 et D dans l'état 1 s.



Dans le tableau suivant nous reprenons les diverses densités radiales.

Orbitale	Fonction d'onde	Densité radiale
1 s	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$	$\frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$
2 s	$\frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{1}{8a_0^3} r^2 \left(\frac{r}{a_0} - 2\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}$
2 p	$\frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \begin{cases} \cos \theta \\ \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \end{cases}$	$\frac{1}{32\pi a_0^5} r^2 e^{-\frac{r}{a_0}}$

5° Les atomes en général - L'approximation hydrogénoïde.

Le traitement précédent supposait une charge centrale (noyau) et une charge orbitale unique.

Qu'advient-il lorsque plusieurs électrons sont liés à un noyau ? Le problème est trop complexe pour pouvoir être traité formellement, on devra utiliser des approximations. Le modèle le plus simple est celui de l'électron

indépendant, dans ce modèle on supposera que l'électron se comporte comme celui d'un hydrogénoïde mais baignant dans le brouillard des autres électrons (fig. 15a), on tient compte de la charge de ceux-ci en remplaçant la charge du noyau Z par un paramètre Z_{eff} (charge effective), (fig. 15b), il est bien évident que :

$$Z_{\text{eff}} < Z$$

car la charge centrale positive est compensée partiellement par la charge négative des électrons.

On est ainsi ramené au cas d'un atome hydrogénoïde de charge centrale Z_{eff} . e. Nous connaissons bien les solutions de ce problème, l'électron peut occuper des états

1 s 2 s 2 p

On construit alors les atomes en plaçant deux électrons par état, cette façon de faire à été induite par l'expérience, on a remarqué en effet que les électrons occupent les états systématiquement. Il y a au maximum deux électrons par état. Nous verrons plus loin que ceci a conduit à énoncer un principe d'exclusion (Pauli) et à émettre l'hypothèse d'existence d'un nouveau nombre quantique : le nombre quantique dû à l'orientation du spin de l'électron.

Les états seront ceux de l'hydrogénoïde de charge centrale Z_{eff} . Les valeurs de Z_{eff} sont déterminées par des formules empiriques, on obtient Z_{eff} en affectant Z d'un certain coefficient établi suivant des critères empiriques simples.

On a donc la succession suivante :

H(1s), He(1s)², Li(1s)²(2s), Be(1s)²(2s)², B(1s)²(2s)²(2p), C(1s)²(2s)²(2p)², etc...

Application. Ionisation de l'hélium.

L'atome d'hélium He se compose de deux électrons 1s, on écrit (1s)², l'énergie de chacun est donnée par

$$E_1 = -R Z_{\text{eff}}^2$$

Or

$$Z = 2 \text{ mais } Z_{\text{eff}} = 1,69$$

$$E_1 = - (1,69)^2 R$$

Pour extraire un électron de l'Hélium il faut donc une énergie de

$$- E_1 = (1,69)^2 R = (1,69)^2 \times 13,6 = 39,44 \text{ e.v.}$$

Le second électron de cet atome ionisé He⁺ sera dans un état d'énergie différent car c'est un hydrogénoïde pur

$$E_1 = -R Z^2$$

$$E_1 = -4 \times 13,6 = -54,4 \text{ e.v.}$$

Il faut donc 54,4 ev. pour extraire le second électron de l'Hélium. Cette difficulté est bien connue en physique des plasmas et des gaz ionisés, l'extraction successive d'électrons d'un atome est d'autant plus difficile que l'atome est ionisé.

Remarque sur le concept de charge effective.

Lorsqu'un problème physique prend une complexité telle qu'aucun traitement simple ne peut le résoudre on tente de se ramener à une situation physique très simple, bien connue et équivalente à la première. On y arrive parfois grâce aux grandeurs effectives.

Par exemple une masse m se déplace dans un milieu complexe, mal défini et qui oppose une certaine résistance au déplacement. Lorsqu'une force F est appliquée à la masse il en résulte une accélération j mais on n'a pas

$$F = m j$$

Il se peut que dans un certain domaine de forces on a une relation

$$F = k j$$

où k est à peu près constant.

On écrira alors

$$F = m_{\text{eff}} j$$

On a ainsi fait en sorte que les équations de la mécanique soient conservées. Tout se passe comme si la masse était égale à m_{eff} (masse effective) et comme si la loi de Newton était valable.

C'est cette façon de faire qui nous a conduit à remplacer Z par Z_{eff} .

CHAPITRE III

L'hybridation des orbitales atomiques

1. Représentation des fonctions d'ondes atomiques - dégénérescence.

Considérons les états 2s et 2p, ils correspondent à une même énergie E_2 pour l'électron, ce sont des fonctions propres dégénérées de H correspondant à la valeur propre unique E_2 :
On a donc :

$$H \psi_2 = E_2 \psi_2$$

avec $\psi_2 = 2s$ ou $2p_x$ ou $2p_y$ ou $2p_z$
et toute combinaison linéaire de ces quatre fonctions est aussi une solution (Appendice).

Soit
$$\psi = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y + d_1 p_z$$

une combinaison linéaire, un électron peut fort bien occuper l'état qu'elle représente, il faut bien entendu que ψ soit normée, ce qui exige

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = 1$$

Le choix des composantes a_1 , b_1 , c_1 et d_1 est arbitraire en principe, cependant on rencontrera dans la nature des architectures moléculaires à haute symétrie, ces symétries proviennent de symétries propres aux atomes qui composent ces molécules et ceci permettra d'établir la symétrie des fonctions d'ondes de ces atomes.

Il faut rappeler ici la disposition spatiale des orbitales :

1 s est à symétrie sphérique

2 p_x , 2 p_y et 2 p_z sont équivalentes mais orientées suivant

O_x , O_y et O_z .

On pourra considérer les trois orbitales p comme des vecteurs orientés \vec{X} , \vec{Y} et \vec{Z} dont les combinaisons linéaires formeront des orbitales hybrides. Pour la clarté des dessins on ne dessine qu'une seule branche des orbitales p et on la représente par une flèche épaisse (fig. 16).

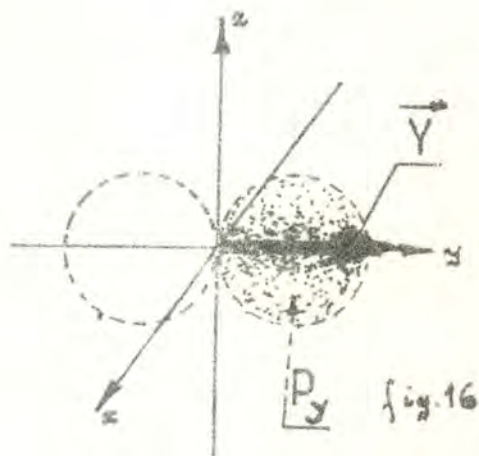
Par exemple si nous voulons former une fonction orientée suivant \vec{U} , on l'obtient par une combinaison telle que

$$\psi_U = p_x + p_y + p_z$$

et on écrit

$$\vec{U} = \vec{X} + \vec{Y} + \vec{Z} \quad (\text{fig. 17})$$

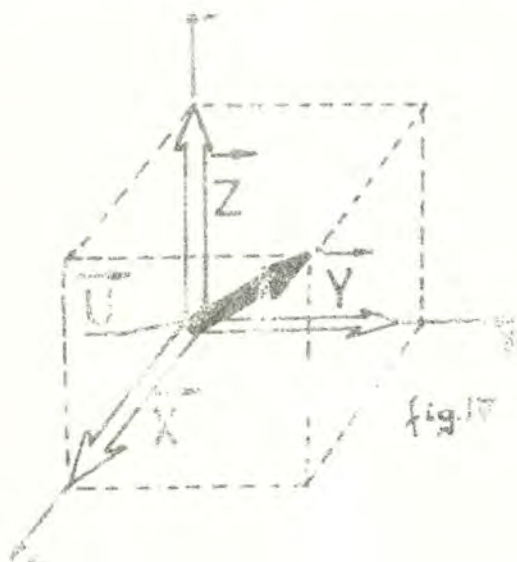
L'adjonction d'une composante s ne modifie pas l'orientation d'un mélange car l'orbitale s est à symétrie sphérique.



2. Hybridation s p³.

Dans la nature on rencontre des composés d'atomes possédant des symétries bien définies. Par exemple les atomes de carbone peuvent former des structures à symétrie tétraédrale, c'est le cas du diamant et de la molécule de méthane CH₄ où les atomes d'hydrogène sont aux sommets d'un tétraèdre régulier. Il faut que la répartition spatiale des électrons autour du carbone possède

la même symétrie, c'est-à-dire que la même structure se reproduise dans les changements de coordonnées qui superposent le tétraèdre à lui-même. (Groupe de symétrie d'un tétraèdre) fig. 18.



On voit aisément que ces transformations sont des rotations définies par

$$R_2 \begin{cases} x = -x \\ y = -y \\ z = z \end{cases} \quad \text{qui superpose} \quad [1 \ 2 \ 3 \ 4] \quad \text{à} \quad [2 \ 1 \ 4 \ 3]$$

$$R_3 \begin{cases} x = -x \\ y = y \\ z = -z \end{cases} \quad \text{qui superpose} \quad [1 \ 2 \ 3 \ 4] \quad \text{à} \quad [3 \ 4 \ 1 \ 2]$$

$$R_4 \begin{cases} x = x \\ y = -y \\ z = -z \end{cases} \quad \text{qui superpose} \quad [1 \ 2 \ 3 \ 4] \quad \text{à} \quad [4 \ 3 \ 2 \ 1]$$

Les matrices associées à ces rotations s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Considérons donc l'atome de carbone, $(1s)^2 (2s) (2p)^3$, l'état $n = 2$ est dégénéré et les 4 électrons peuvent occuper 4 états tels que

$$\begin{aligned}\vec{U}_1 &= a_1 \vec{S} + b_1 \vec{X} + c_1 \vec{Y} + d_1 \vec{Z} \\ \vec{U}_2 &= a_2 \vec{S} + b_2 \vec{X} + c_2 \vec{Y} + d_2 \vec{Z} \\ \vec{U}_3 &= a_3 \vec{S} + b_3 \vec{X} + c_3 \vec{Y} + d_3 \vec{Z} \\ \vec{U}_4 &= a_4 \vec{S} + b_4 \vec{X} + c_4 \vec{Y} + d_4 \vec{Z}\end{aligned}$$

On peut décrire ces états par les matrices (vecteurs)

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \\ d_1 \end{pmatrix} \quad \psi_2 = \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \\ d_2 \end{pmatrix} \quad \psi_3 = \begin{pmatrix} a_3 \\ b_3 \\ c_3 \\ d_3 \end{pmatrix} \quad \psi_4 = \begin{pmatrix} a_4 \\ b_4 \\ c_4 \\ d_4 \end{pmatrix}$$

ceci nous permettra d'utiliser les conclusions de l'algèbre des matrices.

Détermination des coefficients.

a) Il faut que ces états soient normés ce qui entraîne (*)

$$\psi_i \cdot \psi_i = 1, \text{ c'est-à-dire}$$

$$\underline{a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1}$$

$$(i = 1, 2, 3, 4).$$

(*) Rappelons ici que par définition le produit scalaire $\psi_i \cdot \psi_j$ s'obtient par

$$(a_i \ b_i \ c_i \ d_i) \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \\ c_j \\ d_j \end{pmatrix} = a_i a_j + b_i b_j + c_i c_j + d_i d_j$$

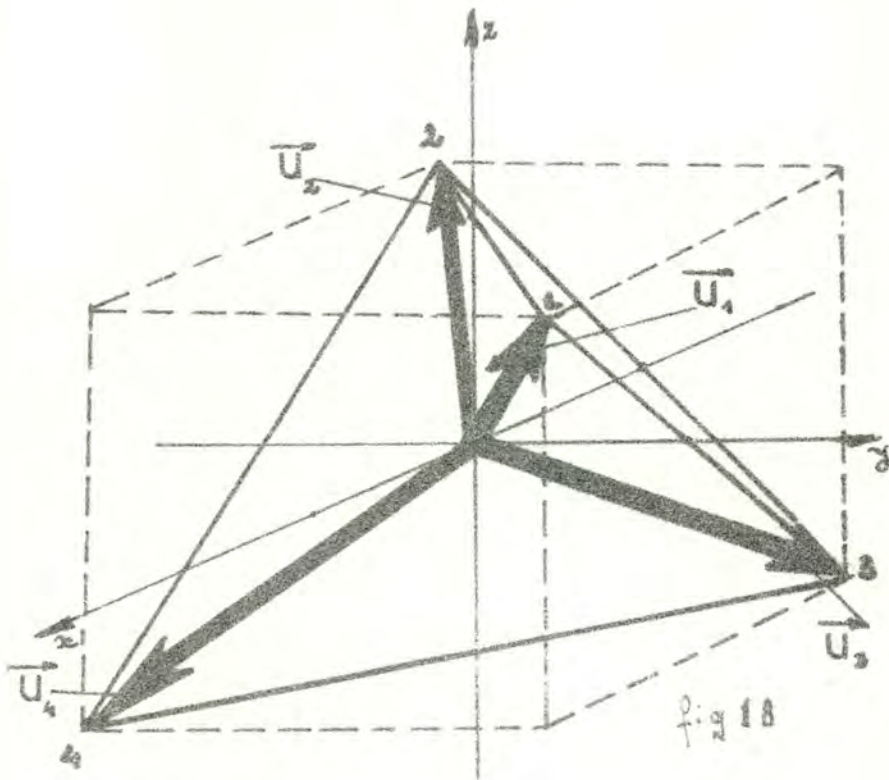
b) Il faut que ces états soient orthogonaux ce qui entraîne :

$$\psi_i \cdot \psi_j = 0 \quad (i \neq j)$$

A partir de ces propriétés on va déterminer les 16 coefficients inconnus.

c) Partons de l'état ψ_1 et que nous écrivons :

$$\vec{U}_1 = a_1 \vec{S} + b_1 \vec{X} + c_1 \vec{Y} + d_1 \vec{Z}$$



Orientons les axes pour que ψ_1 pointe suivant la direction 1 (fig. 18), il faut pour cela

$$\underline{b_1 = c_1 = d_1}$$

a_1 est quelconque car l'état s est invariant pour les rotations.

Posons $a_1 = a$ et $b_1 = c_1 = d_1 = b$

$$\underline{\vec{U}_1} = a \vec{S} + b \vec{X} + b \vec{Y} + b \vec{Z} \quad \text{ou encore} \quad \psi_1 = \begin{pmatrix} a \\ b \\ b \\ b \end{pmatrix}$$

On doit pouvoir retrouver ψ_2 ψ_3 ψ_4 à partir de ψ_1 par des rotations spatiales, elles n'affectent pas s et on trouvera nécessairement :

$$\underline{a_2 = a_3 = a_4 = a}$$

d) Calcul de ψ_2

$$\psi_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ b \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ -b \\ -b \\ b \end{pmatrix}$$

De même :

$$\psi_3 = \begin{pmatrix} a \\ -b \\ b \\ -b \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \psi_4 = \begin{pmatrix} a \\ b \\ -b \\ -b \end{pmatrix}$$

Utilisons les deux premières propriétés et exprimons que $\psi_1^2 = 1$ et $\psi_1 \cdot \psi_2 = 0$

$$\psi_1^2 = a^2 + 3b^2 = 1$$

$$\psi_1 \cdot \psi_2 = a^2 - b^2 = 0$$

$$a^2 = \frac{1}{4} \quad a = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad b = \frac{1}{2}$$

Les fonctions sont donc

$$\begin{cases}
 \psi_1 = \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z) \\
 \psi_2 = \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z) \\
 \psi_3 = \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z) \\
 \psi_4 = \frac{1}{2} (s + p_x - p_y - p_z)
 \end{cases}$$

Leurs carrés représentent des densités de probabilité disposées suivant une symétrie des tétraèdres. C'est l'hybridation $s p_3$. A partir de cette disposition on pourra expliquer la structure de méthane et du diamant.

3. Hybridation $s p^2$.

Envisageons un cas moins symétrique où une liaison sera orientée suivant oz et trois liaisons dans le plan xy comme à la figure 19.

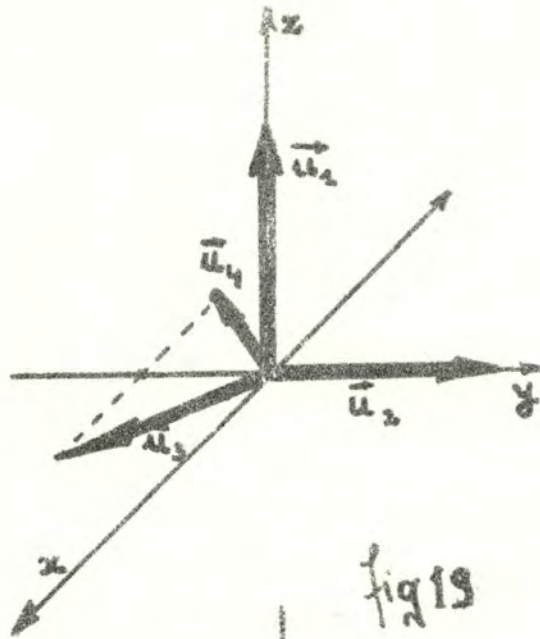
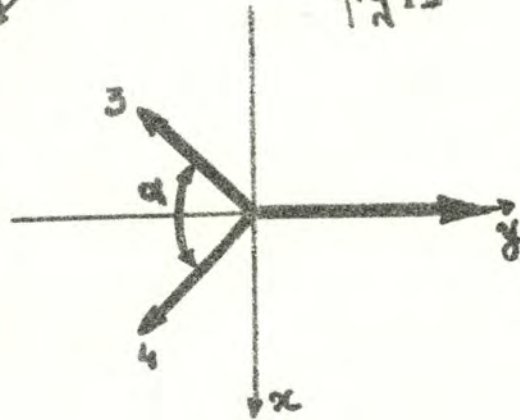


fig 19



On aura

$$\begin{aligned}
 \vec{U}_1 &= 0 \vec{S} + 0 \vec{X} + 0 \vec{Y} + \vec{Z} & \psi_1 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
 \vec{U}_2 &= a_2 \vec{S} + b_2 \vec{Y} \\
 \vec{U}_3 &= a_3 \vec{S} + b_3 \vec{X} + c_3 \vec{Y} \\
 \vec{U}_4 &= a_4 \vec{S} + b_4 \vec{X} + c_4 \vec{Y}
 \end{aligned}
 \quad
 \psi_2 = \begin{pmatrix} a_2 \\ 0 \\ c_2 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \psi_3 = \begin{pmatrix} a_3 \\ b_3 \\ c_3 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\psi_4 = \begin{pmatrix} a_4 \\ b_4 \\ c_4 \\ 0 \end{pmatrix}$$

La figure montre de suite que :

$$b_3 = -b_4 = b$$

$$c_3 = c_4 = c$$

Il faut de plus respecter l'angle α , celui-ci est l'angle des 2 directions \vec{U}_3 et \vec{U}_4 dans le plan $x y$.

On a donc :

$$\cos \alpha = \frac{b_3 b_4 + c_3 c_4}{\sqrt{b_3^2 + c_3^2} \sqrt{b_4^2 + c_4^2}} = \frac{c^2 - b^2}{\sqrt{b^2 + c^2}}$$

Il faut encore $\psi_2^2 = \psi_3^2 = \psi_4^2 = 1$ et $\psi_2 \cdot \psi_3 = \psi_3 \cdot \psi_4 = \psi_2 \cdot \psi_4 = 1$
Ceci permet le calcul des coefficients.

En particulier si $\alpha = 120^\circ$ on obtiendra aisément les coefficients par des arguments de symétrie (faire 2 rotations de 120° sur ψ_2 pour obtenir ψ_3 et ψ_4).

On obtient alors l'hybridation trigonale :

ψ_1	=	p_z
ψ_2	=	$\frac{1}{\sqrt{3}} (s + \sqrt{2} p_y)$
ψ_3	=	$\frac{1}{\sqrt{3}} (s + \frac{\sqrt{6}}{2} p_x - \frac{\sqrt{2}}{2} p_y)$
ψ_4	=	$\frac{1}{\sqrt{3}} (s - \frac{\sqrt{6}}{2} p_x - \frac{\sqrt{2}}{2} p_y)$

A partir de cette disposition on pourra rendre compte de l'architecture de la molécule d'éthylène et de la structure du graphite (réseau hexagonal formé par ψ_2, ψ_3 et ψ_4).

4. Généralisation.

Le calcul que nous avons fait pour l'hybridation $s p^3$ qui se trouve dans la nature, dans les composés à haute symétrie (diamant, méthane, ion NH_4^+) est pour l'hybridation sp_2 qui se rencontre dans la molécule d'éthylène peuvent être étendus à d'autres structures. Ainsi l'hybridation sp_3 se rencontre également dans l'azote qui entre en liaison avec des atomes d'hydrogène pour constituer l'ammoniac NH_3 qui a une forme tétraédrale et dans laquelle l'angle moyen $\widehat{H\text{N}H}$ vaut 107° , on en déduira encore les coefficients des règles de symétrie.

Les orbitales d peuvent également participer à une hybridation, il faudra d'abord les écrire en coordonnées cartésiennes pour obtenir l'expression de leurs composantes sur les axes, elles sont au nombre de cinq et peuvent donner des hybridations telles que $s p_3 d$, $s p_3 d_2$, etc...

CHAPITRE IV

Les systèmes à plusieurs électrons

1. Le Spin de l'électron.

a) Définition.- Le spin est une évidence expérimentale. Placé dans un champ magnétique H un état d'énergie E que l'on croyait unique se dédouble.

$$\begin{aligned} E_1 &= E + \Delta E \\ E_2 &= E - \Delta E \end{aligned}$$

La variation d'énergie ΔE correspond à l'énergie d'un dipôle de moment magnétique μ aligné suivant H , comme la variation d'énergie est positive ou négative, il y aurait 2 positions possibles pour ce dipôle, la position "up" dans le sens de H ou la position "down" en sens opposé.

- D'autre part l'électron apparaît doué d'un moment cinétique propre (intrinsèque), à la manière d'une toupie qui tourne autour de son axe vertical. Ce moment cinétique constant est le spin, on n'observe que 2 composantes de ce moment sur l'axe oz et elles sont $\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

Comment rendre compte de ces phénomènes ?

Comme nous l'avons vu à un moment cinétique l correspond la valeur $\sqrt{l(l+1)} \hbar$ et il existe $(2l+1)$ composantes correspondant à L_z .

Par analogie nous appliquons ce principe au moment cinétique intrinsèque.

Ici il n'y a que 2 composantes $\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$

Donc $(2\ell + 1) = 2$

Le nombre quantique correspondant est donc :

$$\boxed{\ell = \frac{1}{2}}$$

c'est-à-dire que ℓ est unique et non entier, on le notera S il y correspond le moment cinétique :

$$S = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

$$S^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

et $S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$

b) Matrices de Pauli.

Comme précédemment nous sommes à la recherche d'un formalisme qui décrira ces phénomènes. Nous cherchons un opérateur pouvant décrire l'état de spin.

Or cet opérateur S^2 ne peut avoir qu'une seule valeur propre

$$\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 = \frac{3}{4} \quad (x)$$

et sa composante S_z ne peut avoir que deux valeurs propres $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

Afin d'éliminer le facteur $\frac{1}{2}$ on multipliera S_z par 2, on obtient l'opérateur $\sigma_z = 2S_z$

Existe-t-il un opérateur tel que σ_z qui admette deux valeurs propres $+1$ et -1 ?

On connaît la matrice : $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ qui admet deux fonctions propres $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ qui correspondent aux deux valeurs propres 1 et -1 .

(x) Nous choisissons \hbar comme unité.

En effet :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \times \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

et

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -1 \times \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Les deux équations aux valeurs propres (1) et (2) peuvent s'écrire :

$$\begin{cases} \sigma_z \chi^+ = 1 \chi^+ \\ \sigma_z \chi^- = -1 \chi^- \end{cases}$$

En posant

$$\begin{cases} \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \chi^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \chi^- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{cases}$$

σ_z est l'opérateur qui représente la projection du spin sur oz (multiplié par 2).

χ^+ est la fonction d'onde dite de spin up, en effet sa valeur propre est 1.

χ^- est la fonction d'onde dite de spin down, en effet sa valeur propre est -1.

Notre formalisme est acceptable car il représente toute notre connaissance sur le spin de l'électron, à savoir : les seules composantes sur oz sont $+\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$

On écrit aussi α pour χ^+ et β pour χ^- . On peut aussi conserver la notation matricielle

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Ces êtres mathématiques sont des spinneurs, ils forment un système orthonormé, ce sont des fonctions propres du moment cinétique intrinsèque.

c) Fonction d'onde de l'électron.

On construit la fonction d'onde totale en multipliant la fonction d'onde d'espace par la fonction propre de spin.

$$\psi = \psi_{\text{espace}} \times \psi_{\text{spin}}.$$

1° Electron isolé.

Soit un électron isolé qui se meut avec une énergie E sur un axe ox .

Sa fonction d'onde se repérera par la coordonnée x mais aussi par la valeur propre σ de la "coordonnée" de spin. σ est une variable spéciale, elle n'a que 2 valeurs possibles 1 ou -1 suivant que le spin est up ou down.

On écrira donc $\psi(x, \sigma)$

Si l'électron à son spin up $\sigma = 1$

Si l'électron à son spin down $\sigma = -1$

$$\text{Dans le premier cas : } \psi_1 = e^{-i\left(kx - \frac{E}{\hbar}t\right)} \chi^+ = e^{-i\left(kx - \frac{E}{\hbar}t\right)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{Dans le second cas : } \psi_2 = e^{-i\left(kx - \frac{E}{\hbar}t\right)} \chi^- = e^{-i\left(kx - \frac{E}{\hbar}t\right)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Si le spin n'est pas connu

$$\psi(x, \sigma) = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2$$

2° Electron lié à un atome.

Soit l'électron 1 s de l'atome d'hydrogène, il dépend de 3 coordonnées d'espaces et de σ , en coordonnées sphériques on aura $(r\theta\phi\sigma)$ que l'on note (\vec{r}, σ) .

Alors si le spin est up :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Si il est down :

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \chi^-$$

Si l'on n'a aucune connaissance sur le spin la fonction de spin sera un mélange des deux états

$$\chi = a_1 \chi^+ + a_2 \chi^-$$

avec
$$a_1^2 + a_2^2 = 1$$

de sorte que
$$\chi^* \chi = 1$$

Ou encore en notations matricielles :

$$\chi = a_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

et on dira que a_1^2 représente la probabilité de trouver dans une expérience l'électron avec le spin up tandis que a_2^2 mesure la probabilité de le trouver avec spin down.

Il n'y a aucune chance de le trouver autrement.

2. Système de plusieurs électrons.

a) Généralisation du principe de Pauli.

Soit un système de 2 électrons e_1 et e_2 .

Cette appellation de e_1 et e_2 n'est pas une marque d'identité car les électrons sont absolument équivalents et indiscernables par des mesures physiques.

Pour repérer l'électron e_1 nous disposons de 3 coordonnées :

$$\vec{r}_1 (x_1, y_1, z_1)$$

De même e_2 dépend de \vec{r}_2 ($x_2 y_2 z_2$).

Ecrivons la fonction du système ψ , elle dépend de \vec{r}_1 et \vec{r}_2 et s'écrit donc $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Son carré mesure la probabilité de trouver e_1 et e_2 en (\vec{r}_1, \vec{r}_2) .

Livrons nous à une expérience mentale en permutant e_1 et e_2 ce qui revient à permuter \vec{r}_1 et \vec{r}_2 . La fonction d'onde devient $\psi'(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$.

1° Au point de vue physique le système est inchangé, aucune expérience ne pourrait mettre en évidence une telle permutation. En d'autres termes la répartition électronique est la même $|\psi|^2$ est inchangé

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = |\psi'(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2 \quad (x)$$

$$|\psi|^2 = |\psi'|^2 \quad (1)$$

2° Au point de vue fonction d'onde le système doit être différent après permutation car autrement les deux électrons auraient individuellement la même fonction d'onde (les mêmes nombres quantiques) ce qui violerait le principe de Pauli.

$$\text{Donc} \quad \psi \neq \psi' \quad (2)$$

Comment concilier (1) et (2).

$$\text{Si } \psi \text{ est réel (x) d'après (1) : } \psi = \pm \psi'$$

$$\text{d'après (2) : } \psi \neq \psi'$$

$$\text{donc : } \psi = -\psi'$$

$$\boxed{\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)} \quad (3)$$

(x) Si ψ est complexe on écrira $|\psi|^2 = |P\psi|^2$ P opérateur qui permute r_1 et r_2 .

$$|\psi|^2 = P^2 |\psi|^2 \quad P = \pm 1.$$

La fonction d'onde d'un système de 2 électrons est donc anti-symétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace. On peut faire le même raisonnement pour les coordonnées de spin comme pour celles d'espace.

Nous allons illustrer ce principe dans le paragraphe suivant.

b) Equation de Schrodinger d'un système de 2 électrons.

Pour fixer les idées considérons l'atome d'Hélium, il est formé du noyau et de deux électrons que nous supposerons indépendants l'un de l'autre.

Chaque électron obéit à l'équation.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi(r, \sigma) = E \psi(r, \sigma)$$

le premier obéit à l'équation

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_1 \right) \psi_1(r_1, \sigma_1) = E_1 \psi_1(r_1, \sigma_1) \quad (4) \quad V_1 = \frac{-Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

le second obéit à

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_2 \right) \psi_2(r_2, \sigma_2) = E_2 \psi_2(r_2, \sigma_2) \quad (5) \quad V_2 = \frac{-Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

multiplions la première équation par $\psi_2(r_2)$ et la seconde par $\psi_1(r_1)$ puis additionnons :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_1 + V_2 \right) \psi_1 \psi_2 = (E_1 + E_2) \psi_1 \psi_2 \quad (6)$$

Or on remarque que le crochet du premier membre est l'hamiltonien H du problème des deux électrons. On peut donc écrire (6) sous la forme

$$H \psi_1 \psi_2 = (E_1 + E_2) \psi_1 \psi_2$$

C'est-à-dire que $\psi_1 \psi_2$ est une fonction propre de l'atome d'Hélium correspondant à la valeur propre $(E_1 + E_2)$.

Sous la restriction du début on peut donc dire que les états de l'atome d'Hélium peuvent se déduire de ceux des deux électrons séparément par

$$\begin{cases} \psi_{12} = \psi_1 \psi_2 \\ E = E_1 + E_2 \end{cases}$$

L'approx. Zeff vient à remplacer 2 par 1,69 dans le potentiel.

La restriction est que les fonctions ψ_1 et ψ_2 soient découplées et que les électrons puissent obéir aux équations séparées (4) et (5), nous avons vu que l'on doit remplacer Z par Z_{eff} pour que ce résultat soit valable.

- Principe d'antisymétrisation.

La solution $\psi_1\psi_2$ est bien une solution de l'hamiltonien du problème mais elle n'est pas toujours physiquement acceptable car nous ne pouvons accepter que les solutions antisymétriques.

Or $\psi_{12} = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)$ est solution de (6), permutons-y \vec{r}_1 et \vec{r}_2 et construisons $\psi_{21} = \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)$, c'est également une solution de (6) car les électrons jouent des rôles identiques.

Donc :

$$H \psi_{12} = E \psi_{12}$$

$$H \psi_{21} = E \psi_{21}$$

Et en soustrayant :

$$H (\psi_{12} - \psi_{21}) = E (\psi_{12} - \psi_{21})$$

C'est-à-dire que $(\psi_{12} - \psi_{21})$ est également une solution de (6), de plus elle est antisymétrique. On le vérifie immédiatement car elle change de signe si on permute \vec{r}_1 et \vec{r}_2 .

Nous avons ainsi obtenu une solution qui respecte le principe de Pauli : $(\psi_{12} - \psi_{21})$.

c) Règle.

Pour obtenir des solutions antisymétriques on forme des combinaisons linéaires antisymétriques de produits de solutions des 2 équations (4) et (5).

On écrit de préférence la fonction antisymétrisée sous la forme d'un déterminant :

$$\begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) \end{vmatrix} = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_2)\psi_2(r_1)$$

Généralisation.

Un système de n électrons autour d'un noyau possède des états propres construits à partir des états propres des électrons à l'aide d'un déterminant (dit de Slater) de la manière suivante :

$$\begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_2(q_1) & \psi_3(q_1) & \dots \\ \psi_1(q_2) & \psi_2(q_2) & \psi_3(q_2) & \dots \\ \psi_1(q_3) & \psi_2(q_3) & \psi_3(q_3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}$$

où q_i représente 4 coordonnées : $x_i y_i z_i \sigma_i$.

d) Fonctions d'ondes de l'atome d'Hélium dans l'état fondamental.

L'atome d'Hélium se compose d'un noyau de charge 2 et de 2 électrons e_1 et e_2 .

L'atome He^+ ne comprend qu'un seul électron et a déjà été étudié car c'est un hydrogénoïde, il comprend donc tous les états de l'atome d'hydrogène mais avec $Z=2$, ce qui revient à dire que les énergies sont à multiplier par $Z^2 = 4$.

L'état fondamental correspond à une énergie $E = -4R$ et sa fonction d'onde est

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a}} e^{-\frac{r}{a}} \quad \text{avec} \quad a = \frac{a_0}{2}$$

Qu'advient-il lorsque nous ajoutons un second électron ?

Ces deux électrons interagissent mutuellement et la forme de ψ_{100} est modifiée, à l'approximation de la charge effective il suffira de remplacer Z par 1,69 au lieu de 2.

Etat fondamental.

Dans l'état fondamental, le plus bas en énergie, on peut loger deux électrons sans violer le principe de Pauli, ces deux électrons ont la même fonction d'onde d'espace.

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a}} e^{-r/a} \quad (\text{approximation hydrogénoïde}).$$

La fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ s'écrit $\phi(\vec{r}_1)$ pour e_1
 $\phi(\vec{r}_2)$ pour e_2

La fonction d'onde totale d'un électron est le produit de la fonction d'espace $\psi_1(\vec{r})$ par la fonction de spin $\chi(\sigma)$.

$$\psi = \phi(\vec{r}) \chi(\sigma)$$

Il y a deux solutions différentes pour ψ

$$\psi = \phi(r) \chi^+(\sigma)$$

$$\psi = \phi(r) \chi^-(\sigma)$$

Avec ces deux solutions on peut construire un déterminant de Slater de 2 lignes et 2 colonnes.

$$\begin{vmatrix} \phi(r_1) \chi^+(\sigma_1) & \phi(r_1) \chi^-(\sigma_1) \\ \phi(r_2) \chi^+(\sigma_2) & \phi(r_2) \chi^-(\sigma_2) \end{vmatrix} = \phi(r_1) \phi(r_2) \left[\chi^+(\sigma_1) \chi^-(\sigma_2) - \chi^+(\sigma_2) \chi^-(\sigma_1) \right]$$

C'est la fonction d'onde antisymétrique qui représente l'atome d'Hélium dans son état fondamental.

Elle apparaît comme un produit d'une fonction d'espace par une fonction de spin.

$$\psi_{\text{total}} = \psi_{\text{espace}} \times \psi_{\text{spin}}$$

$$\begin{cases} \psi_{\text{espace}} = \phi(r_1) \phi(r_2) \text{ est symétrique pour l'échange de } r_1 \text{ et } r_2. \\ \psi_{\text{spin}} = \chi^+(\sigma_1) \chi^-(\sigma_2) - \chi^+(\sigma_2) \chi^-(\sigma_1) \text{ est antisymétrique} \end{cases}$$

que pour l'échange des variables de spin.

A P P E N D I C E I

PROPRIETES DE L'EQUATION : $\underline{A} \underline{u} = \underline{a} \underline{u}$

Soit A un opérateur hermitique et

$$u_1 \quad u_2 \quad u_3 \quad \dots \quad u_i \quad \dots$$

un système de fonctions propres correspondant aux valeurs propres :

$$a_1 \quad a_2 \quad a_3 \quad \dots \quad a_i \quad \dots$$

Celles-ci sont réelles et de plus A possède les propriétés de linéarité (Voir cours de Physique Théorique).

Dans ce qui suit nous traitons de propriétés se rapportant à des systèmes physiques; ceci s'exprime mathématiquement par des conditions frontières qui définissent chaque fois le problème.

Nous allons rechercher des propriétés de l'équation aux valeurs propres et les interpréter physiquement.

1. L'ensemble des fonctions propres u_i de l'opérateur A constitue une suite orthogonale et si l'on a choisi les solutions de sorte que

$$\int_{\text{espace}} u_i^* u_i \, dy = 1 \quad (*)$$

elle est orthonormée et constitue une base de l'espace vectoriel des fonctions Ψ admettant les mêmes conditions aux limites que celles imposées aux fonctions u_i :

$$\Psi = \sum \alpha_i u_i$$

(*) Dans ce qui suit les intégrales sont supposées être étendues à tout le domaine physique considéré.

A.2

avec

$$\alpha_i = \int u_i^* \psi \, dv$$

Lorsque ψ est normé on a donc

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

ce qui entraîne

$$\sum |\alpha_i|^2 = 1$$

POSTULAT : Lorsqu'un système est dans un état décrit par ψ , la mesure représentée par A ne donne pas un résultat certain, mais un des résultats $a_1, a_2, a_3, \dots, a_i, \dots$ et on obtiendra le résultat a_i avec la probabilité $|\alpha_i|^2$

L'expérience montre en effet que si l'on mesure l'énergie du système électron proton (atome d'Hydrogène) on obtient toujours une des valeurs fixes E_0, E_1, E_2, \dots , on vérifie que ce sont bien les valeurs propres de l'opérateur H qui est associé à l'énergie

$$H \psi = E \psi$$

A.3

2. Deux opérateurs commutent lorsque

$$AB = BA$$

ou
$$AB - BA = 0$$

ce que l'on écrit

$$(AB) = 0$$

La C.N.S. pour qu'il en soit ainsi est qu'ils aient en commun un système complet de fonctions propres. Démontrons la condition nécessaire.

Si
$$A u_i = a_i u_i$$

et
$$B u_i = b_i u_i$$

alors

$$BA u_i = B(A u_i) = B a_i u_i = a_i B u_i = a_i b_i u_i$$

$$AB u_i = A(B u_i) = A b_i u_i = b_i A u_i = a_i b_i u_i$$

On a donc
$$AB u_i - BA u_i = 0$$

$$(AB - BA) u_i = 0$$

par conséquent
$$(AB) = 0$$

POSTULAT. Lorsque deux mesures sont représentées par des opérateurs qui commutent, on peut les effectuer simultanément.

On peut se représenter en effet que dans ce cas l'ordre dans lequel on effectue les mesures n'a pas d'influence sur le résultat. La mesure de A n'affecte pas le système de fonctions propres communes avec B et par conséquent B est encore mesurable.

Exemple 1. - On peut mesurer l'impulsion et l'énergie simultanément car

$$(\vec{p}, E) = 0$$

En effet

$$\begin{aligned} (p_x, E) &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \times \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= \hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial t} - \frac{\partial^2}{\partial t \partial x} \right) \end{aligned}$$

Comme on peut permuter l'ordre de dérivation lorsque les fonctions sont continues, nous obtenons bien

$$(p_x, E) = 0$$

Exemple 2. - On ne peut mesurer l'impulsion et la position simultanément car

$$(\vec{p}, x) \neq 0$$

En effet

$$(p_x, x) = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} x - x \frac{\partial}{\partial x} \right) \neq 0$$

On a donc $(p_x, x) \neq 0$

Exemple 3.

On vérifierait de même que

$$(L^2, L_x) = 0$$

mais que

$$(L_y, L_z) \neq 0$$

$$(L_x, L_y) \neq 0$$

$$(L_x, L_z) \neq 0$$

3. Lorsque plusieurs fonctions propres correspondent à la même valeur propre on dit qu'il y a dégénérescence.

Ainsi $A u_1 = a u_1$

$$A u_2 = a u_2$$

Alors par la linéarité

$$A(\alpha u_1 + \beta u_2) = a(\alpha u_1 + \beta u_2)$$

c'est-à-dire que la fonction

$$\psi = \alpha u_1 + \beta u_2$$

est également solution de l'équation pour la même valeur propre a car

$$A \psi = a \psi$$

En général si $u_1, u_2, \dots, u_i, \dots$ sont fonctions propres pour la valeur propre a la fonction

$$\psi = \sum \alpha_i u_i \quad \text{l'est également.}$$

Si ψ est normée on a encore

$$\sum |\alpha_i|^2 = 1$$

A.6

Lorsqu'un système est dans un état dégénéré on peut mesurer la grandeur \underline{a} mais l'état du système ne peut être déduit avec certitude de cette mesure. Il faudra des mesures d'une autre nature pour déterminer cet état, par exemple on peut découvrir un opérateur B qui commute avec A et mesurer ses valeurs propres \underline{b} , l'ensemble des 2 valeurs \underline{a} et \underline{b} spécifiera l'état.

Une application importante est celle des états de l'atome d'hydrogène correspondant à une énergie et un moment angulaire défini (par ex. : $l = 1$), grâce à une mesure de L_z on peut spécifier mieux l'état du système (c'est-à-dire la valeur de m).

Une autre application est l'hybridation des orbitales atomiques.

4. En calcul des probabilités on montre que la moyenne d'une série d'observation donnant les résultats

$$a_1, a_2, a_3, \dots a_i \dots$$

avec une probabilité

$$p_1, p_2, p_3, \dots p_i \dots$$

est donnée par

$$\bar{a} = \sum a_i p_i \quad (1)$$

Supposons un système dans l'état non dégénéré Ψ défini par

$$\Psi = \sum \alpha_i u_i \quad (2)$$

avec bien entendu

$$A u_i = a_i u_i \quad (3)$$

Quelle sera la valeur moyenne des observations de la mesure de A sur ce système Ψ ?

Nous savons que les résultats des mesures seront les a_i avec les probabilités $p_i = |\alpha_i|^2$, alors par (1) on a

$$\boxed{\bar{a} = \sum |\alpha_i|^2 a_i}$$

A.7

Or on remarque que

$$\int \Psi^* A \Psi \, dv = \int (\sum \alpha_i^* u_i^*) A (\sum \alpha_i u_i) \, dv$$

et par (2) et (3) on a

$$\int \Psi^* A \Psi \, dv = \sum |\alpha_i|^2 a_i$$

donc

$$\bar{a} = \int \Psi^* A \Psi \, dv$$

Si la fonction Ψ n'est pas normée on aura à diviser par la norme c'est-à-dire que

$$\bar{a} = \frac{\int \Psi^* A \Psi \, dv}{\int \Psi^* \Psi \, dv}$$

L'expression qui précède représente donc la valeur moyenne des résultats que l'on obtiendrait en effectuant une série d'observations A sur un système physique dans un état décrit par Ψ si cela était possible.

A P P E N D I C E II.

LES FONCTIONS PROPRES DE L .

A la page 11 nous avons rencontré l'équation :

$$L \psi = \lambda \psi$$

où L est l'opérateur de Laplace, c'est-à-dire que nous devons résoudre l'équation

$$\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\delta}{\delta \theta} \left(\sin \theta \frac{\delta}{\delta \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\delta^2}{\delta \phi^2} \right) \psi = \lambda \psi$$

Séparons les variables en posant

$$\psi(\theta, \phi) = \phi(\phi) \theta(\theta)$$

il vient :

$$-\frac{1}{\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) - \lambda \sin^2 \theta \right) \theta = \frac{1}{\phi} \frac{d^2 \phi}{d\phi^2}$$

Les 2 membres de cette équation dépendent de variables indépendantes différentes θ et ϕ , ils sont donc égaux à une constante presque qui doit être négative (v. cours Phys. Théor.) : $-m^2$.
Le second membre conduit à l'équation

$$\frac{d^2 \phi}{d\phi^2} = -m^2 \phi$$

et m est un nombre entier positif ou négatif.

Le premier membre conduit à l'équation

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \theta = 0$$

Pour la résoudre on pose $z = \cos \theta$ et obtient l'équation

$$\frac{d}{dz} \left\{ (1-z^2) \frac{dT}{dz} \right\} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-z^2} \right) T = 0$$

que l'on résout par développement série (voir par exemple la référence P.W. page 128).

Cette équation n'admet de solutions physiquement acceptables que

si $\lambda = \ell(\ell+1)$ où ℓ est un nombre entier non négatif et
si $|m| < \ell$, ces solutions sont les polynômes $P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta)$.

A P P E N D I C E I I I

LES POLYNOMES DE HERMITE.

Réolvons l'équation :

$$\frac{d^2u}{d\zeta^2} - \zeta^2 u + \frac{2E}{\hbar\omega} u = 0 \quad (1)$$

obtenue en effectuant la substitution

$$\zeta = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x$$

dans l'équation différentielle de l'oscillateur harmonique (v.p. 20).

Posons d'abord la solution

$$u = e^{-\zeta^2/2} f(\zeta)$$

en portant dans (1) on obtient l'équation

$$\frac{d^2f}{d\zeta^2} - 2\zeta \frac{df}{d\zeta} + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - 1\right) f = 0 \quad (2)$$

Essayons une solution en série potentielle

$$f(\zeta) = c_0 + c_1\zeta + c_2\zeta^2 + \dots$$

calculons $f'(\zeta)$ et $f''(\zeta)$ et portons les dans (2), en annulant les coefficients des puissances successives de x on obtient

$$c_2 = \frac{1}{1 \cdot 2} \left(1 - \frac{2E}{\hbar\omega}\right) c_0$$

$$c_3 = \frac{1}{2 \cdot 3} \left(3 - \frac{2E}{\hbar\omega}\right) c_1$$

⋮

$$c_{n+2} = \frac{1}{(n+1)(n+2)} \left[2_{n+1} - \frac{2E}{\hbar\omega}\right] c_n$$

Il y a donc deux coefficients arbitraires c_0 et c_1 .
On choisira deux types de solutions en faisant

$$\begin{cases} c_0 = 0 & c_1 = 1 \\ c_1 = 1 & c_1 = 0 \end{cases}$$

ces solutions correspondent respectivement à des polynômes de degré impair et pair.

Remarquons qu'on obtient des polynômes de degré fini n en faisant

$$\frac{2 E}{\hbar \omega} = 2 n + 1$$

c'est-à-dire

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

on note ces valeurs E_n .

Lorsque cette condition n'est pas réalisée les solutions divergent.

Etudions en effet le produit $e^{-\zeta^2/2} f(\zeta)$, à partir des développements en série :

1) les coefficients de $f(\zeta)$ sont tels que $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{c_{n+2}}{c_n} = \frac{2}{n}$

2) les coefficients de $e^{-\zeta^2/2}$ dans la série

$$e^{-\zeta^2/2} = \sum a_n \zeta^{2n} = \sum \frac{1}{n!} \left(\frac{\zeta^2}{2}\right)^n$$

sont tels que la limite du rapport des coefficients de ξ^{n+2} et ξ^n est $\frac{1}{2n}$. Par conséquent les séries $f(\xi)$ et $c \frac{\xi^2}{2}$ croissent de la même manière, c'est-à-dire suivant une loi en $\frac{1}{n}$, par conséquent $\frac{f(\xi)}{c \frac{\xi^2}{2}}$ diverge.

A P P E N D I C E I V .

PERTURBATION DES NIVEAUX NON DEGENERES.

Jusqu'à présent nous avons traité les problèmes qui peuvent se mettre sous la forme

$$H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0 \quad (1)$$

et dont la résolution était possible formellement. On a obtenu des solutions

$$\psi_0^0, \psi_1^0, \psi_2^0 \dots \psi_n^0 \dots$$

correspondant à des énergies :

$$E_0^0, E_1^0, E_2^0 \dots E_n^0 \dots$$

Supposons maintenant qu'une légère perturbation V soit apportée au système, c'est-à-dire que l'hamiltonien se trouve légèrement modifié et prenne la forme

$$H = H^0 + W$$

que nous écrirons :

$$H = H^0 + \epsilon H'$$

ce paramètre ϵ marque l'ordre de grandeur et permettra de guider nos calculs et nos approximations (x). En raison de la continuité dans les problèmes physiques, il est plausible d'admettre que les solutions de la nouvelle équation :

$$H\psi = E\psi \quad (2)$$

sont voisines des solutions de (1). On pourrait les écrire sous la forme

$$\psi_i = \psi_i^0 + \epsilon \psi_i' + \epsilon^2 \psi_i'' + \dots$$

et

$$E_i = E_i^0 + \epsilon E_i' + \epsilon^2 E_i'' + \dots$$

Alors on obtient (1) sous la forme

$$(H^0 + \epsilon H')(\psi_i^0 + \epsilon \psi_i' + \dots) = (E_i^0 + \epsilon E_i' + \dots)(\psi_i^0 + \epsilon \psi_i' + \dots)$$

(x) Cette écriture peut se comparer à l'écriture suivant
 $4,0002 = (4 + 2\epsilon)$ avec $\epsilon = 0,0001$.

et négligeant les termes d'ordre supérieur à ϵ on a

$$(H^0 + \epsilon H')(\psi_i^0 + \epsilon \psi_i') = (E_i^0 + \epsilon E_i')(\psi_i^0 + \epsilon \psi_i')$$

négligeant les termes en ϵ^2 et remarquant que

$$H^0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0$$

il reste

$$H^0 \psi_i' + H' \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i' + E_i' \psi_i^0 \quad (3)$$

On peut toujours exprimer ψ_i' dans la base des ψ_r^0

$$\psi_i' = \sum a_r^i \psi_r^0 \quad (4)$$

Portons (4) dans (3)

$$H^0 (\sum a_r^i \psi_r^0) + H' \psi_i^0 = E_i' \psi_i^0 + E_i^0 (\sum a_r^i \psi_r^0)$$

et par (1)

$$\sum a_r^i E_r^0 \psi_r^0 + H' \psi_i^0 = E_i' \psi_i^0 + \sum a_r^i E_i^0 \psi_r^0.$$

Multipliant scalairement par ψ_i^0 et nous souvenant que

$$\psi_r^0 \cdot \psi_i^0 = \delta_{ri}$$

il vient

$$a_i^i E_i^0 + \int \psi_i^0 H' \psi_i^0 dv = E_i' + a_i^i E_i^0$$

$$E_i' = \int \psi_i^0 H' \psi_i^0 dv$$

La perturbation de l'état d'énergie E_i^0 est donc

$$\epsilon E_i' = \int \psi_i^0 \epsilon H' \psi_i^0 dv$$

c'est-à-dire

$$\Delta E_i^0 = \int \psi_i^0 W \psi_i^0 dv$$

La perturbation apparait donc au premier ordre comme la valeur moyenne de l'interaction V , "pesée" sur l'état non perturbé. On remarquera que les ΔE_1^0 sont les éléments de matrice diagonaux de V .

Cette démonstration s'applique à toute équation du type

$$L u = a u$$

pourvu que L soit hermitien.

Application.- Perturbation de l'oscillateur harmonique. Nous avons vu que le potentiel harmonique est une approximation utile, elle reflète l'approximation linéaire bien connue

$$F = -k x \quad (\text{loi de Hookes})$$

1° Nous allons pousser plus loin cette approximation et supposer qu'un faible terme du troisième degré existe dans l'expression du potentiel, c'est-à-dire que celui-ci s'écrit :

$$U = \frac{\mu \omega^2}{2} x^2 + \alpha x^3 \quad \alpha \ll \frac{\mu \omega^2}{2}$$

L'énergie du premier niveau de l'oscillateur est

$$E_0^0 = \frac{\hbar \omega}{2}$$

la fonction propre correspondante s'écrit (v. p. 22)

$$\psi_0^0 = N_0 e^{-\zeta^2/2} \quad \text{avec} \quad \zeta = \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}} x$$

$$d\zeta = \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}} dx$$

L'équation de Schrödinger du problème s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{\mu \omega^2}{2} x^2 + \alpha x^3 \right) \psi = E\psi$$

et la perturbation αx^3 modifiera l'énergie du premier niveau E_0^0 de

$$\Delta E_0^0 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^0 \alpha x^3 \psi_0^0 d\zeta$$

$$\Delta E_0^0 = \frac{\alpha N_0^2 \hbar^2}{(\mu \omega)^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\zeta^2} \zeta^3 d\zeta$$

La fonction à intégrer étant impaire, son intégrale est nulle, par conséquent :

$$\Delta E_0^0 = 0$$

La perturbation du niveau fondamental est nulle au premier ordre.

2° Essayons une perturbation en βx^4

$$\Delta E_0^0 = \frac{\beta N_0^2 \hbar^{5/2}}{(\mu \omega)^{5/2}} \int e^{-\zeta^2} \zeta^4 d\zeta$$

Pour résoudre cette intégrale on remarque que

$$e^{-\zeta^2} \zeta d\zeta = -\frac{1}{2} d e^{-\zeta^2}$$

par conséquent :

$$\begin{aligned} \int e^{-\zeta^2} \zeta^4 d\zeta &= -\frac{1}{2} \left[\zeta^3 e^{-\zeta^2} \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{3}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\zeta^2} \zeta^2 d\zeta \\ &= -\frac{3}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \zeta d(e^{-\zeta^2}) \\ &= -\frac{3}{4} \left[\zeta e^{-\zeta^2} \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{3}{4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta \\ &= -\frac{3}{4} \sqrt{\pi} \end{aligned}$$

Finalemeht :

$$\Delta E_0^0 = -\frac{3}{4} \frac{\beta N_0^2 \hbar^{5/2} \pi^{1/2}}{(\mu \omega)^{5/2}}$$

APPENDICE V.SOLUTION DE L'EQUATION DE SCHROEDINGER PAR DIAGONALISATION.

Supposons que la résolution de l'équation

$$H \psi = E \psi \quad (1)$$

ne soit pas possible analytiquement, ce qui est généralement le cas.

Admettons que l'on connaisse un ensemble complet de fonctions propres orthogonales satisfaisant aux conditions frontières du problème, appelons les :

$$u_1 \quad u_2 \quad \dots \quad u_n \quad \dots$$

et supposons les orthonormées.

Cet ensemble peut être infini, en pratique cependant, on limitera à N le nombre de ces fonctions à partir de critères objectifs.

Exprimons la solution ψ de l'équation à travers la base

$$u_1, u_2, \dots, u_N$$

On écrira donc :

$$\psi = \sum_{n=1}^N a_n u_n \quad (2)$$

et on va tenter dans ce qui suit, d'exprimer les coefficients a_n

L'équation (1) devient :

$$\sum_n a_n H u_n = E \sum_n a_n u_n$$

Multiplions à gauche par u_k^+ et intégrons sur tout l'espace de définition.

$$\sum_n a_n \int u_k H u_n d\tau = E a_k \quad (3)$$

Par définition
$$H_{kn} = \int u_k H u_n d\tau$$

On appellera cette grandeur, un élément de matrice de H dans la représentation u_n , cet élément de matrice est calculable par intégration.

On peut écrire (3) sous la forme

$$\sum_{n=1}^N a_n H_{kn} = E a_k$$

ou encore

$$a_1 H_{k1} + a_2 H_{k2} + \dots + a_2 (H_{kk} - E) + \dots + a_N H_{kN} = 0$$

Si nous donnons à k les valeurs 1, 2, 3, N on obtient un système homogène de N équations à N inconnues a_1, a_2, \dots, a_N et l'éliminant de ce système doit être nul :

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E) & H_{12} & H_{1N} \\ H_{21} & (H_{22} - E) & H_{2N} \\ H_{31} & H_{32} & \\ H_{N1} & H_{N2} & (H_{NN} - E) \end{vmatrix} = 0$$

Cette équation (dite séculaire) fournit les valeurs propres E à l'approximation utilisée, c'est-à-dire lorsque l'on limite la série des u_n .

A chaque valeur de E correspond une série de coefficient a_1, a_2, \dots, a_N que l'on calcule en résolvant le système de N équations à N inconnues.

On obtient alors la fonction propre correspondant à E par la formule

$$\psi = \sum_{n=1}^N a_n u_n$$

Un ensemble de fonctions couramment utilisé en physique nucléaire est constitué par les fonctions propres de l'oscillateur harmonique quantique à 3 dimensions.

En physique atomique dans les problèmes à plusieurs électrons, on prend souvent comme base les fonctions d'ondes des atomes hydrogénoïdes.

REFERENCES.

Pauling and Wilson. Introduction to quantum mechanics.

(Mc Graw Hill Book Cy. 1935).

Un traitement approfondi de la mécanique quantique de base et son application à de nombreux problèmes de la physique atomique et moléculaire. Ce livre est particulièrement adapté à la formation du physicien atomique et du chimiste.

Schiff. Quantum mechanics (Mc Graw, Hill Book Cy 1955).

Livre du niveau du précédent mais orienté vers les problèmes fondamentaux de la physique atomique, moléculaire et nucléaire. Il constitue une introduction remarquable par sa simplicité, malgré sa large ouverture, à tous les problèmes de la physique microscopique, il s'adresse aux physiciens théoriciens et expérimentateurs.

A. Julg et O. Julg. Exercices de chimie quantique.

Un ensemble d'exercices résolus et remarquablement choisis : coefficients dans les orbitales hybridées, calculs d'énergies d'ionisation, moments dipolaires, transitions spectrales, etc... Ce livre s'adresse au chimiste théoricien et aux chercheurs en chimie atomique moderne.