

# INTRODUCTION A LA MECANIQUE QUANTIQUE

## HISTORIQUE :

Le XIX Siècle a connu deux grandes découvertes qui ont bouleversé le monde scientifique et qui ont conduit à la découverte de la théorie de la physique moderne :

Sur le plan théorique il s'agit de l'élaboration de la classification périodique des éléments (G3 en 1869).

- Sur le plan expérimental c'est l'observation des spectres des atomes en particulier l'atome d'hydrogène pour lequel on peut citer la série de Balmer découverte en 1885. Cet aspect sera développé dans le cadre de l'introduction à la spectroscopie.

Historiquement la physique de la fin du XIX reposait sur deux branches fondamentales :

- La mécanique rationnelle ou "Mécanique Classique" régit par la relation de Newton :

$$F = m M$$

La mécanique classique prolongée par la mécanique statistique conduisait à la thermodynamique.

- La théorie électromagnétique de Maxwell (1855) :

$$\left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \right) \begin{cases} \bar{E}(x) \\ \bar{B}(x) \end{cases} = 0$$

Cette théorie jointe à la mécanique classique commandait l'électricité et l'optique.

A la fin du XIX siècle, la physique classique constituait donc un édifice achevé et suffisait à elle-même pour interpréter tous les phénomènes.

Mais deux crises viennent alors ébranler la physique :

- incompatibilité entre la mécanique classique et l'électromagnétisme de Maxwell, ce qui a conduit à la découverte de la **Relativité Restreinte** .
- Une série d'échecs en particulier au niveau de la microphysique, ce qui allait donner lieu à la naissance de la physique moderne : **physique quantique**.

Pour ce qui est des phénomènes microscopiques, un des exemples typiques que la mécanique classique ne pouvait expliquer, est la stabilité de l'atome. En effet l'atome d'hydrogène, par exemple, est constitué d'un électron gravitant autour du noyau positif, la mécanique classique impose à l'électron de décrire une trajectoire elliptique. L'électromagnétisme nous apprend que l'atome se comporte comme une antenne émettrice c'est à dire que l'atome perd de l'énergie de façon continue. Le mouvement de l'électron s'accompagne d'un rayonnement d'énergie donc de la diminution continue de sa trajectoire. L'électron finira par tomber sur le noyau. Or on sait qu'il n'en est rien.

Bien avant 1900, les physiciens pensaient que la lumière pouvait être représentée par une association de champs électrique et magnétique oscillants qui se propagent dans l'espace avec un mouvement ondulatoire : c'est à dire des ondes électromagnétiques. C'était la définition du Corpuscule qui était donnée par **Newton**.

Par ailleurs l'étude des chaleurs spécifiques des gaz et des solides mène également à l'échec de la théorie classique.

En 1887 Hertz a découvert **l'effet photoélectrique** en constatant qu'une plaque de zinc isolée électriquement et chargée négativement se déchargeait lorsqu'on l'éclairait avec de la lumière UV.

Ce phénomène comme tous les précédents n'ait pas pu être expliqué par la physique classique.

La structure de la matière (atome) restait encore inexpliquée et par voie de conséquence tout ce qui concerne les échanges rayonnement - matière. Ainsi à la fin du XIX siècle les phénomènes telles que la réflexion, la réfraction et les franges d'interférences n'avaient pas trouvé d'explication. On ne comprenait pas pourquoi par exemple :

## *lumière + lumière = Ombre ?*

(deux ondes en opposition de phase)

Enfin le phénomène qui allait accélérer la découverte de la théorie moderne, capable d'expliquer les observations précédentes, est le problème du **corps noir** : En bref, c'est une cavité creusée dans la matière qui portée à une certaine température émet un rayonnement lumineux qui se propage dans le vide avec la vitesse  $C$  et peut-être décomposé en une infinité de radiations monochromatiques. La mécanique classique ne pouvait expliquer ce nouveau phénomène.

C'est donc le 12 décembre 1900 à 10h du matin que Max PLANCK (Allemand de l'Université de Berlin) donna une explication du rayonnement du corps noir en annonçant sa célèbre théorie. Dans cette théorie, PLANCK émet l'hypothèse que les échanges entre matière et rayonnement ne se font pas de façon continue, mais par quantités discrètes indivisibles qu'il appelle les quanta d'énergie.

Chaque quantum est un grain de lumière porteur d'une énergie proportionnelle à la fréquence du rayonnement et ayant pour valeur  $E = hv$

$h$  est appelée constante de Planck et vaut  $6,62 \times 10^{-34}$  J.S.

Comme ce fût le cas des grandes découvertes scientifiques, au début les physiciens se refusaient à admettre cette théorie, mais sa confirmation par de nombreuses expériences a permis sa consolidation et son développement très rapide. Ainsi donc les bases de la **physique moderne sont jetées.**

Une des premières applications importantes est celle réalisée par Einstein en 1905 dans son interprétation de l'effet photoélectrique. Ce phénomène qui consiste en l'émission d'électrons par la surface de certains métaux quand cette dernière est soumise à l'action des radiations électromagnétiques. Einstein postule que le rayonnement lumineux qui frappe la plaque est constitué par des corpuscules appelés des photons et qui sont porteurs d'une quantité d'énergie  $hv$ .

En 1913 Bohr pour sa part, a mis en évidence la première structure lacunaire de l'atome : l'atome de Bohr.

Ce dernier émet l'hypothèse que l'électron décrit des orbites circulaires mais seules certaines trajectoires sont stables ce qui correspond à des états stationnaires, et quand l'électron passe d'un niveau à un autre il émet (ou absorbe) un quantum d'énergie  $h\nu$ . Avec cette nouvelle hypothèse on retrouve aisément la série de Balmer.

Bien que le modèle de Bohr permettait d'interpréter avec succès le spectre d'absorption, ou d'émission de systèmes simples (hydrogène ou hydrogénoïdes) son application restait encore limitée.

L'atome est constitué de niveaux d'énergie discrets et lorsqu'il absorbe un photon son énergie est modifiée  $E_j - E_i = h\nu$ .

$E_j$  et  $E_i$  sont des niveaux d'énergie avant et après excitation.

Cependant la théorie reste incapable d'expliquer l'expérience de Franck et Hertz de 1914 (Collisions inélastiques entre atomes et électrons). L'effet Zeeman anormal n'a pas non plus trouvé d'explication par cette théorie appelée "**Ancienne Théorie des Quantas**".

Le modèle de Bohr a été ensuite développé petit à petit par Sommerfeld. On s'achemine vers une théorie élaborée complète capable d'expliquer tous les phénomènes en suspend.

C'est entre 1923 et 1927 que la mécanique quantique est fondée.

En effet en 1924 Louis De BROGLIE soutient sa thèse dans laquelle il jeta les bases d'une nouvelle théorie quantique. Il avait montré l'analogie existante entre une onde et un corpuscule.

Einstein a formulé son hypothèse qu'à une onde électromagnétique on devait associer une particule (photon) dont l'énergie est  $W$ .

$$\text{telle que : } W = h\nu \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu}$$

De Broglie a formulé l'hypothèse qu'une particule matérielle d'énergie  $W$  et de quantité de mouvement  $P$  on devait associer une onde telle que :

$$W = h\nu = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{P^2}{2m}$$

Il suggère que le mouvement d'un point matériel dissimule toujours la propagation d'une onde, autrement dit il y a dualité onde-corpuscule. **La mécanique quantique** est donc née. Selon De Broglie la lumière a un double aspect : **Ondulatoire et Corpusculaire**.

$$W = mc^2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$$

C'est la célèbre formule de De Broglie, qui exprime la relation entre la quantité de mouvement du corpuscule et la longueur d'onde de l'onde associée.

Cette proposition a été confirmée par les expériences de Davisson et Germer en 1927.

Enfin, en 1926 **Ervin SCHRODINGER** formula la fameuse équation portant son nom permettant de relier l'énergie d'un système à ses propriétés ondulatoires.

Cette mécanique reconnaît l'impossibilité de calculer la trajectoire individuelle de chaque électron et dès lors sa position instantanée. La mécanique quantique permet d'obtenir par contre des renseignements sur le mouvement d'ensemble des électrons évoluant dans le champ des noyaux et ainsi d'évaluer des grandeurs physiques caractérisant une molécule dans son ensemble.

### **Quelques ouvrages :**

- MESSIAH** : Mécanique Quantique T. II  
**AYANT ET BELORIZKY** : Cours de Mécanique Quantique.  
**DAUDEL** : Théorie Quantique de la Liaison Chimique  
**BARRIOL** : Eléments de Mécanique Quantique.  
**COHEN – TANNOUDJI** : Mécanique Quantique  
**RIVAIL** : Eléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes.

# FONDEMENTS MATHÉMATIQUES

## I - NOTION D'OPÉRATEURS :

Considérons une fonction  $\phi(x)$  de la variable  $x$  :

- On peut lui faire subir des transformations pour aboutir à une autre fonction.
- On peut la multiplier par une autre fonction :

$$f(x) \phi(x)$$

- On peut calculer ses dérivées successives :

$$\frac{d}{dx} \phi(x), \frac{d^2}{dx^2} \phi(x), \dots, \left( \frac{d}{dx} \right)^n \phi(x)$$

- On peut prendre le sin , le cos , le log etc ...

En résumé on peut écrire :

$$\psi(x) = \hat{A} \phi(x)$$

$\hat{A}$  symbolise les transformations effectuées, ce symbole que l'on place devant la fonction est appelé : Opérateur

### ❶ Définition :

Un opérateur est le symbole d'une opération mathématique qui transforme une fonction d'un certain espace fonctionnel en une autre fonction du même espace. En d'autres termes, c'est une fonctionnelle (fonction de fonction) et non une fonction.

**Exemple** :

$$\psi(x) = \hat{A} \phi(x)$$

$$\hat{A} = \hat{f}(x) \rightarrow \psi(x) = f(x) \phi(x)$$

$$\hat{A} = \frac{\hat{d}}{dx} \rightarrow \psi(x) = \frac{d}{dx} \phi(x) = \phi'(x)$$

$$\phi(x) = ax^2 + by^4 + xy$$

$$\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \psi(x) = 2ax + y$$

## ② Propriétés des opérateurs

### a) Opérateurs linéaires

La physique utilise des opérateurs linéaires. Un opérateur est dit linéaire si et seulement si les conditions suivantes sont satisfaites :

$\psi$  et  $\varphi$  étant 2 fonctions,  $\hat{A}$  opérateur et  $\lambda$  une constante :

$$- \hat{A} (\psi + \varphi) = \hat{A}\psi + \hat{A}\varphi$$

$$- \hat{A} (\lambda\varphi) = \lambda (\hat{A}\varphi)$$

Ce qui peut s'écrire aussi :

$$\hat{A} (\lambda\psi + \mu\varphi) = \lambda \hat{A} \psi + \mu \hat{A} \varphi$$

**Exemple** : Les opérateurs de multiplication ou de dérivation sont des opérateurs linéaires. Par contre les opérateurs sinus et log ne sont pas linéaires.

### b) Somme de deux opérateurs

$$(\hat{A} + \hat{B})\varphi = \hat{A}\varphi + \hat{B}\varphi$$

### c) Produit de deux opérateurs

$$\hat{D} = \hat{A}.\hat{B}$$

$$\hat{A}(\hat{B}\varphi) = \hat{A}.\hat{B}\varphi = \hat{D}\varphi$$

Notons que la multiplication se fait dans le même sens que la composition des applications.

$$(g \circ f)(x) = g[f(x)]$$

Il en découle que l'on peut faire agir deux ou plusieurs fois le même opérateur :

$$\hat{A}(\hat{A}\varphi) = \hat{A}.\hat{A}\varphi = \hat{A}^2\varphi$$

Par convention  $\hat{A}^2$  est l'itération de l'opérateur  $\hat{A}$ .

## ③ commutateur de deux opérateurs

Comme dans la composition de deux applications, deux opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  commutent si :

$$\hat{A}.\hat{B} = \hat{B}.\hat{A} \Rightarrow \hat{A}.\hat{B} - \hat{B}.\hat{A} = 0$$

**Exemple :**  $\hat{A} = x \quad \hat{B} = x^2$

$$\hat{A}\hat{B}\psi \rightarrow \hat{B}\psi = x^2\psi \rightarrow \hat{A}\hat{B}\psi = x^3\psi$$

$$\hat{B}\hat{A}\psi \rightarrow \hat{A}\psi = x\psi \rightarrow \hat{B}\hat{A}\psi = x^3\psi$$

$$\Rightarrow \hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi \Rightarrow (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi = 0 \quad \forall \psi$$

$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$  est appelé le commutateur de  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  et il est noté :

$$[\hat{A}, \hat{B}]$$

Si  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$  les deux opérateurs commutent

**Autre exemple :**

$$\hat{B} = x \quad A = \frac{d}{dx}$$

$$\hat{A}\hat{B}\psi \rightarrow \hat{B}\psi = x\psi \rightarrow \hat{A}\hat{B}\psi = \frac{d}{dx}(x\psi) = x\frac{d\psi}{dx} + \psi$$

$$\hat{B}\hat{A}\psi \rightarrow \hat{A}\psi = \frac{d\psi}{dx} \rightarrow \hat{B}\hat{A}\psi = x\frac{d\psi}{dx}$$

d'où :  $\hat{A}\hat{B}\psi - \hat{B}\hat{A}\psi = \psi \Rightarrow \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = \hat{1}$

$$\Rightarrow [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{1} \quad \text{Les opérateurs } \hat{A} \text{ et } \hat{B} \text{ ne commutent pas.}$$

Par ailleurs la quantité  $(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$  est appelée anti-commutateur de  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$ . Si elle est nulle on dit que les deux opérateurs anti-commutent.

**Remarque :**

Deux opérateurs qui commutent admettent le même système de fonctions propres.

## II – VALEURS PROPRES-FONCTIONS PROPRES

Soit un opérateur  $\hat{A}$  qui agit sur une fonction  $\varphi$ . Si  $\hat{A}\varphi = a\varphi$ , où  $a$  est une constante alors on dira que :

$a$  est la valeur propre de l'opérateur  $\hat{A}$ .

$\varphi$  est la fonction propre associée à la valeur propre  $a$  de l'opérateur  $\hat{A}$ .

On peut dire que l'action de l'opérateur  $\hat{A}$  sur la fonction  $\varphi$  redonne la même fonction à une constante multiplicative près.

**Exemple :**

$$\text{Si } \hat{A} = \frac{d}{dx}$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = a\varphi \Rightarrow \varphi = N e^{ax}.$$

Ce nombre  $N$  reste indéterminé, mais c'est sans importance car toutes les fonctions propres des opérateurs en physique sont déterminées à une constante multiplicative près.

Dans certains cas on peut trouver plusieurs fonctions propres associées à une même valeur propre on dit alors que l'on a un "état dégénéré"

**Exemple :**

$$\hat{A} = \frac{d^2}{dx^2} \text{ et } \varphi = e^{ikx}, \quad \varphi' = e^{-ikx}$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = ik e^{ikx} \rightarrow \frac{d^2\varphi}{dx^2} = -k^2 e^{ikx}$$

$$\frac{d\varphi'}{dx} = -ik e^{-ikx} \rightarrow \frac{d^2\varphi'}{dx^2} = -k^2 e^{-ikx}$$

$\varphi$  et  $\varphi'$  sont associées à la même valeur propre  $-k^2$ , dans ce cas, on dit qu'il y a dégénérescence d'ordre 2.

**Remarque :**

Démontrons que si  $n$  fonctions propres ont la même valeur propre, toute combinaison linéaire de ces fonctions propres est une fonction propre associée à cette même valeur propre à la condition que l'opérateur soit linéaire.

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n \text{ (Combinaison linéaire des } \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$$

$$\hat{A}\psi = \hat{A}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n) = c_1\hat{A}\varphi_1 + c_2\hat{A}\varphi_2 + \dots + c_n\hat{A}\varphi_n$$

d'après la propriété de linéarité de  $\hat{A}$ .

Or  $\hat{A}\varphi_1 = a\varphi_1, \hat{A}\varphi_2 = a\varphi_2, \text{ etc...}$

donc :  $\hat{A}\psi = c_1 a\varphi_1 + c_2 a\varphi_2 + \dots + c_n a\varphi_n$   
 $= a(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n)$   
 $= a\psi$

On en déduit que la dégénérescence entraîne l'existence d'une infinité de fonctions propres associée à une même valeur propre.

### III - FONCTION DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

La mécanique quantique utilise exclusivement des fonctions uniformes, continues ainsi que leurs dérivées premières, de carré sommable (ou intégrable) dans tout l'espace et bornées. Ces fonctions sont dites des "bonnes fonctions" ou des fonctions convenables. Elles appartiennent à un espace qu'on appelle l'espace de Hilbert, espace vectoriel sur le corps C qui a la propriété d'être complet.

Ce sont des fonctions des coordonnées des différentes particules étudiées.

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \text{ etc...})$$

#### ❶ Notation de Dirac

Un élément quelconque ou vecteur de l'espace considéré est appelé vecteur ket ou tout simplement ket. Une notation très commode a été introduite par Dirac. Elle consiste à représenter une fonction  $\psi_j$  par le symbole  $|\psi_j\rangle$  ou  $|j\rangle$  tandis que la fonction complexe conjuguée par le symbole  $\langle\psi_j|$  : **bra**

$$\psi_j = |\psi_j\rangle \text{ et } \psi_j^* = \langle\psi_j|$$

$\langle \quad | \quad \rangle$  BRAKET ou CROCHET

## ②- Fonction de carré sommable (Intégrable)

Soit  $\psi(x)$  une fonction réelle ou complexe de variable  $x$ .  $\psi(x)$  est interprétée comme l'amplitude de la probabilité de présence.

$$dP = |\psi(x)|^2 d\tau$$

$\psi(x)$  est supposée définie continue.

Si l'intégrale :

$$\int_D |\psi(x)|^2 d\tau = \langle \psi(x) | \psi(x) \rangle = \int_D \psi^*(x) \psi(x) d\tau$$

converge on dit que la fonction  $\psi(x)$  est de carré sommable dans un intervalle  $D$ .

### Remarque :

Si  $\varphi(x)$  et  $\psi(x)$  sont deux fonctions de carré sommable dans un intervalle  $D$  alors :

$$|\langle \varphi | \psi \rangle|^2 \leq \langle \varphi^2 \rangle \langle \psi^2 \rangle$$

Inégalité de **SCHWARTZ**

## ③- Produit Scalaire :

Soient deux fonctions  $\varphi(x)$  et  $\psi(x)$  de carré sommable, on appelle produit scalaire le nombre :

$$\langle \varphi(x) | \psi(x) \rangle = \int_D \varphi^*(x) \psi(x) dx$$

Le produit scalaire est linéaire

### a) Norme :

$$N = \langle \varphi(x) | \varphi(x) \rangle$$

On appelle norme de la fonction  $\varphi$  le produit scalaire de cette fonction par elle-même. Une fonction  $\varphi(x)$  est dite normée si sa norme est égale à 1. On dit aussi fonction normée à l'unité. Certains auteurs appellent la norme la racine carré de ce produit scalaire.

## Exemple

$$\begin{aligned} 1/ \quad \varphi(x) &= \pi^{-1/2} \sin x \\ \langle \varphi(x) | \varphi(x) \rangle &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 x \, dx \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[ x + \frac{\sin 2x}{2} \right]_0^{2\pi} \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2/ \quad \varphi(x) &= \sin x \\ \langle \varphi(x) | \varphi(x) \rangle &= \int_0^{2\pi} \sin^2 x \, dx = \pi \end{aligned}$$

### **b) Orthogonalité :**

Un ensemble de fonctions  $f_0, f_1, \dots, f_n$  est dit orthogonal si :

$$\langle f_i | f_j \rangle = \int_a^b f_i^*(x) f_j(x) \, dx = 0 \quad i \neq j$$

Deux fonctions sont orthogonales si leur produit scalaire est nul.

### **c) Système complet orthonormé :**

Un ensemble de fonctions est dit orthonormé si :

$$\langle f_i | f_j \rangle = \delta_{ij}$$

$\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker : 
$$\begin{cases} = 1 & \text{si } i = j \\ = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

### **Exemple :**

$$f_0 = (2\pi)^{-1/2}, f_1 = (\pi)^{-1/2} \cos x; \quad f_n = \pi^{-1/2} \cos nx$$

n entier positif.

$$\langle f_n | f_p \rangle = \int_0^{2\pi} \frac{\cos nx \cos px}{\pi} \, dx = 0 \quad \text{si } n \neq p$$

L'ensemble  $f_i$  constitue une base si toute fonction  $\psi(x)$  peut-être développée de façon unique sur cette base.

$$\psi(x) = \sum_i C_i f_i(x)$$

$$\begin{aligned} \langle f_j | \psi \rangle &= \langle f_j, \sum_i C_i f_i \rangle = \sum_i C_i \langle f_j, f_i \rangle \\ &= \sum_i C_i \delta_{ij} = C_j \end{aligned}$$

$$C_j = \langle f_j | \psi \rangle$$

**Remarques :**

Une base complète : c'est toutes les fonctions propres d'un Opérateur hermétique.

Les bases dans lesquelles on travaille ne sont jamais complètes, on les tronque.

## IV- REPRÉSENTATION D'UN OPÉRATEUR PAR UNE MATRICE

**①- Représentation d'un vecteur :**

Soit un vecteur  $\vec{V}$  développé sur la base d'un espace à 3 dimensions on écrit :

$$\vec{V} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$$

$$\vec{V} = (\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \text{ ce qui s'écrit : } V = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Pour un vecteur au sens large, d'un espace à n dimensions

$$|V\rangle = \sum_n C_n |n\rangle$$

Les quantités  $C_n$  sont appelés les composantes du vecteur  $|V\rangle$  dans la base  $\{|n\rangle\}$ .

$$(V) = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix}$$

On dit que la matrice (V) est la représentation du ket dans la base  $\{|n\rangle\}$ .

## ②- Représentation d'un opérateur

Soit  $\hat{A}$  un opérateur et  $\{\varphi_n\}$  un ensemble de fonctions formant une base dans l'espace de Hilbert, les intégrales (ou produits scalaires) :

$$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = A_{ij}$$

sont appelés éléments de matrice.

L'ensemble des éléments  $A_{ij}$  forme une matrice carrée qui est la représentation de l'opérateur  $\hat{A}$  dans la base  $\{\varphi_n\}$ . Cette matrice a les mêmes valeurs propre que l'opérateur  $\hat{A}$ .

### Propriétés :

$$\begin{aligned} - \langle \varphi_i | \hat{A} + \hat{B} | \varphi_j \rangle &= \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \hat{B} | \varphi_j \rangle \\ &= A_{ij} + B_{ij} \\ - \langle \varphi_i | \hat{A}\hat{B} | \varphi_j \rangle &= \langle \varphi_i | \hat{A} | \hat{B}\varphi_j \rangle \end{aligned}$$

$\hat{B}\varphi_j$  est une fonction de l'espace sous-tendu par la base  $\{\varphi_n\}$

donc :

$$\hat{B}\varphi_j = \sum_k C_{kj} \varphi_k$$

$\{\varphi_n\}$  étant supposée orthonormée.

$$\begin{aligned} \hat{B}\varphi_j = \sum_k C_{kj} \varphi_k &\Rightarrow C_{kj} = \langle \varphi_k | \hat{B}\varphi_j \rangle \\ &= B_{kj} \end{aligned}$$

donc :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | \hat{A} | \hat{B}\varphi_j \rangle &= \langle \varphi_i | \hat{A} | \sum_k B_{kj} \varphi_k \rangle \\ &= \sum_k B_{kj} \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_k \rangle \\ &= \sum_k A_{ik} B_{kj} \\ (AB)_{ij} &= \sum_k A_{ik} B_{kj} \end{aligned}$$

Les opérateurs et leurs représentations matricielles obéissent aux mêmes règles de calcul : Addition et multiplication.

Considérons une fonction  $\psi$  telle que :

$$\psi = \sum_i C_i \varphi_i \Rightarrow C_i = \langle \varphi_i | \psi \rangle$$

On représentera un vecteur par une matrice colonne dont les éléments sont les coefficients de développement de  $\psi$  dans la base  $\{\varphi_n\}$

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix} \quad \text{ket ou chet}$$

et  $\langle\psi| = (C_1^*, C_2^*, \dots, C_n^*)$  : bra ou Cro matrice conjuguée transposée.

Le produit d'un vecteur ligne par un vecteur colonne donne un nombre unique qui n'est autre que le produit scalaire de ces deux vecteurs.

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_n C_n^* C_n = \sum_n C_n^2 \quad \text{un réel.}$$

On peut de la même façon représenter un opérateur

$$P_n = |n\rangle\langle n| = |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$$

C'est la représentation du projecteur.

### ③-Recherche des valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur

La recherche des valeurs propres  $a_i$  et des fonctions propres  $f_i$  d'un opérateur  $\hat{A}$  consiste à rechercher les solutions de l'équation :  $\hat{A}f_i = a_i f_i$

On peut développer  $f_i$  sur une base  $\{\varphi_n\}$  et écrire :

$$f_i = \sum_k C_{ik} \varphi_k = \sum_k \varphi_k C_{ik}$$

$\varphi_k$  vecteur ligne  $(\varphi) = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$ , donc une matrice ligne.

La matrice  $(C)$  des coefficients de développement est une matrice colonne :

$$(C) = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix}$$

L'équation aux valeurs propres peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\hat{A}(\varphi)(C) = a_i(\varphi)(C)$$

Si on multiplie par la matrice  $(\varphi^*)^t$ , matrice conjuguée transposée de la matrice  $(\varphi)$ , on a :

$$(\varphi^*)^t(\varphi) = I$$

ce qui conduit à :  $(\varphi^*)^t \hat{A}(\varphi)(C) = a_i(\varphi^*)^t(\varphi)(C)$

Si on note :  $(\varphi^*)^t \hat{A}(\varphi) = (A)$  matrice dont les éléments sont  $A_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle$

et compte tenu de la propriété :

$$(\varphi^*)^t(\varphi) = I \text{ puisque } \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

l'équation aux valeurs propres devient :

$$(A)(C) = a_i(C)$$

ou :

$$\boxed{(A)(C) = (C)(a)}$$

(a) : matrice des valeurs propres de  $\hat{A}$  : matrice diagonale

(C) : matrice des vecteurs propres.

Si  $(C) \neq 0$ , on obtient :  $(C)^{-1}(A)(C) = (a)$

- On dit que la matrice (A) est diagonalisée par la matrice (C) de ses vecteurs propres.
- La recherche des valeurs propres d'un opérateur peut être ramenée à la recherche des vecteurs propres qui diagonalisent la matrice des représentants de l'opérateur dans une base connue. C'est le problème fréquemment rencontré en mécanique quantique.

## V - OPÉRATEURS HERMÉTIQUES

### ❶ Opérateurs adjoints :

La matrice adjointe d'une matrice  $(A)^+$  est la matrice transposée conjuguée .

$$A_{ij}^+ = A_{ji}^*$$

Nous pouvons traduire cette définition en langage d'opérateurs compte tenu des correspondances existantes entre matrices et opérateurs.

Soit  $\hat{A}^+$  opérateur adjoint de  $\hat{A}$

$$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle^* \quad (1)$$

Comme :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle^* &= \langle \varphi_j | (\hat{A} \varphi_i) \rangle^* \\ &= \langle \hat{A} \varphi_i | \varphi_j \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

En notation intégrale on écrit :

$$(1) \rightarrow \int \varphi_i^* \hat{A}^+ \varphi_j d\tau = \int [\varphi_j^* \hat{A} \varphi_i]^* d\tau$$

$$(2) \rightarrow \int [\varphi_j^* \hat{A} \varphi_i]^* d\tau = \int (\hat{A} \varphi_i)^* \varphi_j d\tau$$

donc :

$$\boxed{\langle \varphi_i | \hat{A}^+ | \varphi_j \rangle = \langle \hat{A} \varphi_i | \varphi_j \rangle}$$

**Exemple :**

L'opérateur adjoint de :  $\hat{A} = \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} \left(x - \frac{d}{dx}\right)$  est

$$\hat{A}^+ = \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} \left(x + \frac{d}{dx}\right)$$

**Remarque :**

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

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

**② Opérateur hermétique :**

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

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

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

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

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

et conduit à :  $\langle \varphi_i | \hat{A}^+ | \varphi_j \rangle = \langle \hat{A} \varphi_i | \varphi_j \rangle$

donc :  $\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = \langle \hat{A} \varphi_i | \varphi_j \rangle$

$$\text{Si } \hat{A} \text{ est réel. } \left\{ \begin{aligned} \int \varphi_i^* \hat{A} \varphi_j d\tau &= \int \left[ (\hat{A} \varphi_j)^* \varphi_i \right]^* d\tau = \int \left[ \varphi_j^* (\hat{A} \varphi_i) \right]^* d\tau \\ &= \int (\hat{A} \varphi_i)^* \varphi_j d\tau \end{aligned} \right.$$

$$\int \varphi_i^* \hat{A} \varphi_j d\tau = \int (\hat{A} \varphi_i)^* \varphi_j d\tau$$

$$= \int \hat{A} \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \int \varphi_j \hat{A} \varphi_i^* d\tau$$

**Exemples** 1/  $\hat{A} = \frac{d}{dx}$

Il faut vérifier que  $\int \varphi_i^* \hat{A} \varphi_j d\tau = \int \varphi_j \hat{A}^* \varphi_i^* d\tau$

Remarquons que :

$$\begin{aligned} \int_a^b \frac{d}{dx}(\varphi_i^* \varphi_j) d\tau &= [\varphi_i^* \varphi_j]_a^b \\ &= \int_a^b \left( \varphi_i^* \frac{d}{dx} \varphi_j \right) d\tau + \int_a^b \left( \varphi_j \frac{d}{dx} \varphi_i^* \right) d\tau \end{aligned}$$

Les fonctions  $\varphi_i^*$  et  $\varphi_j$  s'annulent aux bornes du domaine donc :

$$\int_a^b \varphi_i^* \frac{d\varphi_j}{dx} d\tau = - \int_a^b \varphi_j \frac{d\varphi_i^*}{dx} d\tau$$

A cause du signe (-) l'opérateur  $\frac{d}{dx}$  n'est pas hermitique.

$$2/ \hat{A} = \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\text{montrons que : } \int_a^b \left[ \varphi_i^* \frac{d^2 \varphi_j}{dx^2} \right] d\tau = \int_a^b \left[ \varphi_j \frac{d^2 \varphi_i^*}{dx^2} \right] d\tau$$

$$\int \left[ \varphi_i^* \frac{d^2 \varphi_j}{dx^2} - \varphi_j \frac{d^2 \varphi_i^*}{dx^2} \right] d\tau = \left[ \varphi_i^* \frac{d\varphi_j}{dx} - \varphi_j \frac{d\varphi_i^*}{dx} \right] d\tau$$

On peut montrer aisément que cette égalité est vérifiée et pour raison des conditions limites elle est nulle, ce qui donne :

$$\int_a^b \varphi_i^* \frac{d^2 \varphi_j}{dx^2} d\tau = \int_a^b \varphi_j \frac{d^2 \varphi_i^*}{dx^2} d\tau$$

Par conséquent  $\hat{A}$  est hermitique.

### ③ - Propriétés :

⇒ Les valeurs propres d'un opérateur hermétique sont réelles, en effet:

$$\hat{A}\varphi_n = a_n \varphi_n \rightarrow \hat{A}^* \varphi_n^* = a_n^* \varphi_n^*$$

multiplions la première expression par  $\varphi_n^*$  et la seconde par  $\varphi_n$  et intégrons

$$\langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_n \rangle = a_n \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle$$

de même :  $\int \varphi_n^* \hat{A}^* \varphi_n^* d\tau = a_n^* \int \varphi_n^* \varphi_n^* d\tau$

Si l'opérateur est hermétique :

$$\int \varphi_n^* \hat{A}^* \varphi_n^* d\tau = \int \varphi_n^* \hat{A} \varphi_n^* d\tau$$

ainsi :  $a_n \int \varphi_n^* \varphi_n^* d\tau = a_n^* \int \varphi_n^* \varphi_n^* d\tau$

$$\Rightarrow a_n = a_n^*$$

Ce qui implique que  $a_n$  est réel.

⇒ Les fonctions propres correspondant à des valeurs propres différentes sont orthogonales.

$$\hat{A}\varphi_i = a_i \varphi_i$$

$$\hat{A}\varphi_j = a_j \varphi_j \quad a_i \neq a_j$$

$$\langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle = a_i \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle$$

$$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = a_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

Or  $\langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle$  en raison de hermécité de  $\hat{A}$

$$\Rightarrow (a_i - a_j) \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0$$

$$a_i \neq a_j \Rightarrow \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0$$

Ceci n'est valable que si  $\varphi_n$  n'est pas dégénérée, si oui il faut considérer une combinaison linéaire des fonctions dégénérées.

Beaucoup d'opérateurs en physique sont hermétiques et leurs valeurs propres sont réelles, en particulier l'opérateur Hamiltonien dont il sera question dans l'équation de Schrödinger et qui aura pour valeur propre l'énergie totale du système étudié.

Dans le cas de dégénérescence, les fonctions propres pour lesquelles les valeurs propres sont égales, peuvent ne pas être orthogonales.

# POSTULATS DE LA MECANIQUE QUANTIQUE

## I - NOTION DE FONCTION D'ETAT (POSTULAT I)

L'état dynamique d'un système en mécanique classique est déterminé par la connaissance de la position  $\vec{r}(x, y, z)$  et de la quantité de mouvement  $\vec{P}(px, py, pz)$ . En mécanique quantique toutes les informations concernant le mouvement d'une particule (ou d'un système) sont fournies par une fonction, dépendant des coordonnées du système et du temps, notée en général

$\psi(x, y, z, t)$ , appelée Fonction d'Etat. Elle appartient à l'espace de Hilbert et ne permet pas d'attribuer à chaque particule une position bien définie, mais peut donner seulement un aspect probabilistique de la présence de la particule décrite dans un domaine déterminé. La probabilité de la présence P est donnée par la relation :

$$dP = \psi^2(r, t) d\mathcal{G}$$

La fonction  $\psi$  possède les propriétés de : continue, uniforme, de carré sommable,

donc : 
$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\mathcal{G} = 1$$

Il en résulte alors que la probabilité de rencontrer la particule dans un élément de volume  $d\mathcal{G}$  ne dépend pas du temps car la certitude de trouver la particule demeure et à force a priori lorsqu'on intègre sur tout l'espace. Cette fonction obéit à toutes les conditions qui ont été citées et en plus elle doit s'annuler en dehors du domaine de définition.

Aucun autre renseignement que ceux contenus implicitement dans cette fonction, ne peut être obtenu. Pour un système de particules, dépendant chacune des coordonnées  $x_i, y_i, z_i$

on écrit : 
$$\psi(q, t) = \psi(x_1, y_1, z_1; \dots; x_i, y_i, z_i; \dots; t)$$

Comme tout vecteur de l'espace de Hilbert, de telles fonctions peuvent être développées sur une base.

## II- PRINCIPE DE CORRESPONDANCE (POSTULAT II)

A chaque grandeur physique observable ( que l'on peut mesurer) on associe un opérateur hermétique linéaire. Cette correspondance peut se faire de la manière suivante :

On exprime la variable dynamique en mécanique classique sous forme des coordonnées  $x_j, y_j, z_j$  des particules, de leur impulsion  $P_{xj}, P_{yj}, P_{zj}$  et du temps et à tout moment conjugué  $\vec{p}$  on associe l'opérateur :

$$-\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial y} \text{ou} \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

### Exemples

1/ On cherche l'opérateur qui correspond à  $\hat{T} = \frac{1}{2} m v^2$ , énergie cinétique :

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \frac{m v^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \\ &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ P_x^2 &= P_x P_x \end{aligned}$$

2/ On cherche l'expression de l'opérateur moment cinétique orbital et de ses composantes :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \quad \vec{r} \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases} \quad \vec{p} \begin{cases} p_x \\ p_y \\ p_z \end{cases}$$

$$\hat{L}_z = \frac{h}{2\pi i} \left[ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

$$\hat{L}_y = \frac{h}{2\pi i} \left[ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right]$$

$$\hat{L}_x = \frac{h}{2\pi i} \left[ y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right]$$

3/ Carré de  $\vec{L}$  :

$$|\vec{L}|^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

Nous calculons  $\hat{L}_x^2$  à titre d'exemple, ce qui revient à faire agir deux fois l'opérateur  $\hat{L}_x$ .

$$\hat{L}_x = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left( y^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - y \frac{\partial}{\partial y} - z \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

### III - VALEUR MOYENNE ( POSTULAT III)

A toute grandeur dynamique classique est associée un opérateur hermétique  $\hat{A}$  agissant sur la fonction d'état  $\psi(q,t)$ . La mesure de la grandeur dynamique, faite sur un système dans l'état  $\psi$ , est donnée par la valeur moyenne de l'opérateur écrite sous forme  $\langle \hat{A} \rangle$  ou  $\bar{A}$  est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \frac{\langle \psi(q,t) | \hat{A} | \psi(q,t) \rangle}{\langle \psi(q,t) | \psi(q,t) \rangle} \\ &= \langle \psi(q,t) | \hat{A} | \psi(q,t) \rangle \text{ si } \psi \text{ est normée, c'est à dire que :} \\ &\langle \psi(q,t) | \psi(q,t) \rangle = 1 \end{aligned}$$

Si l'opérateur  $\hat{A}$  possède un système complet de fonctions propres (ce qui est le cas des opérateurs représentant des grandeurs physiques) on lui donnera le nom de l'Observable.

Si on développe  $\psi$  sur une base  $\{\varphi_n\}$  de fonctions orthonormées, fonctions propres de  $\hat{A}$  que l'on suppose non dégénérées.

$$\psi = \sum_i C_i \varphi_i = \sum_j C_j \varphi_j \quad \text{et} \quad \hat{A} \varphi_i = a_i \varphi_i$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\left\langle \sum_i C_i \varphi_i \left| \hat{A} \right| \sum_j C_j \varphi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_i C_i \varphi_i \left| \sum_j C_j \varphi_j \right\rangle \right.} \\ &= \frac{\sum_i \sum_j C_i^* C_j \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle}{\sum_i \sum_j C_i^* C_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle} \end{aligned}$$

Or  $\hat{A} \varphi_j = a_j \varphi_j$  donc

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\sum_i \sum_j C_i^* C_j a_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}{\sum_i \sum_j C_i^* C_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}$$

Le système de base est orthonormé, ce qui signifie que :

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Il en résulte que :

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\sum_i C_i^* C_i a_i}{\sum_i C_i^* C_i} = \frac{\sum_i |C_i|^2 a_i}{\sum_i |C_i|^2}$$

Si  $\psi$  est normalisée :  $\sum_i C_i^2 = 1$

Ce qui conduit à l'expression final de la valeur moyenne de  $\hat{A}$  :

$$\boxed{\langle \hat{A} \rangle = \sum_i |C_i|^2 a_i}$$

#### IV- EQUATION DE SCHRODINGER (POSTULAT IV)

##### ①- Forme générale :

Nous avons vu que l'état dynamique d'un système est complètement déterminé par la connaissance de la fonction d'état décrivant ce système. Toutes les informations le concernant sont contenues dans cette fonction. Pour la déterminer

en tout instant, il faut connaître l'équation de propagation de l'onde. Aucun raisonnement objectif ne permet de parvenir par démonstration à cette équation, qui possède les propriétés suivantes :

⇒ Equation linéaire et homogène

⇒ Equation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre par rapport au temps.

Mais on vérifie aisément que l'évolution d'un système est régit par cette équation dont la forme générale est :

$$\hat{H}\psi(q,t) = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi(q,t)}{\partial t}$$

C'est l'équation de SCHRODINGER (fonction potentielle ne contenant pas de terme de couplage spin-orbite). C'est le cas des systèmes conservatifs qui correspondent aux systèmes classiques dont l'énergie est une constante du mouvement.

$\hat{H}$  est défini comme opérateur hermétique correspond à l'énergie totale du système :

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

$\hat{T}$  : énergie cinétique

$\hat{V}$  : énergie potentielle constante du mouvement

$$\hat{T} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{P^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$\hat{T} = \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$= -\frac{h^2}{8m\pi^2} \Delta \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{est le laplacien.}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$-\frac{h^2}{8m\pi^2} \Delta + \hat{V}\psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi(q,t)}{\partial t}$$

Dans cette équation le premier membre contient les termes  $\hat{T}$  et  $\hat{V}$  qui ne dépendent que des coordonnées spatiales de la particule ou du système, alors que le second membre ne dépend que du temps.

On peut alors procéder à une séparation de variables, en écrivant :

$$\psi(q,t) = \phi(q)\varphi(t)$$

En remplaçant  $\psi(q,t)$  par cette expression, on obtient :

$$-\left(\frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta + \hat{V}\right)\phi(q)\varphi(t) = -\frac{h}{2\pi i}\phi(q)\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t}$$

si on divise les deux membres par le produit  $\phi \varphi$ , on a :

$$-\frac{1}{\phi(q)}\frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta\phi(q) + \frac{1}{\phi(q)} = -\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{\varphi(t)}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t}$$

Le premier membre de cette équation ne dépend effectivement que des coordonnées (x, y, z) de la particule alors que le second n'est fonction que du temps. Ceci signifie que les 2 membres sont égaux à une constante en vertu d'un théorème mathématique, dont l'essentiel est résumé comme suit :

$$\text{Si } g(x) = f(y) \quad \forall x, y \Rightarrow g(x) = f(x) = C^{\text{st}}$$

Donc :

$$\frac{1}{\phi}\left(-\frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta + \hat{V}\right)\phi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{\varphi(t)}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = E = \text{constante}$$

En séparant l'expression en deux équations, on a :

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = E\varphi(t) \Rightarrow \varphi(t) = e^{-\frac{2\pi i}{h}Et}$$

$$-\left(\frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta + V\right)\phi = E\phi$$

Cette dernière équation qui ne dépend pas du temps est l'équation de Shrödinger indépendante du temps ou équation aux états stationnaires.

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

$\hat{H}$  : Opérateur Hamiltonien

$\phi$  : Fonction propre de  $\hat{H}$

E : Valeur propre associé à  $\hat{H}$

L'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$  est un opérateur hermétique, ses valeurs propres sont réelles. Elles représentent les valeurs possibles de l'énergie totale du système considéré. Toutefois pour déterminer entièrement les énergies E et les fonctions  $\phi$ , il faut préciser les conditions imposées à la fonction et qui sont liées à la nature de l'énergie.

- Si **E < 0** : L'équation  $\hat{H}\psi = E\psi$  n'a de solutions que pour certaines valeurs particulières de E formant ce qu'on appelle un spectre discret, (non continu). Les fonctions propres correspondant à chaque valeur de E satisfont aux conditions limites :

$$\psi(q) \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad q \rightarrow \infty$$

- Elle est de carré sommable : c'est à dire que  $\int \psi^* \psi d\tau$  est convergente et la probabilité de trouver l'électron, décrit par  $\psi$  à l'infini, est nulle.
- L'électron reste dans un domaine fini : il est dans **un état lié**.

- Si **E > 0** : L'équation peut être résolue pour n'importe quelle valeur positive de E. On dit que les valeurs propres forment un spectre continu. Les fonctions propres correspondantes ne sont plus de carré sommable et la particule ne reste pas dans un domaine fini. On dit qu'on est dans un **état non lié**.

## V) PRINCIPE D'INCERTITUDE DE HEISENBERG.

L'une des conséquences de la dualité onde-corpuscule est le principe d'incertitude formulé par Heisenberg en 1926.

Il stipule qu'il est impossible de déterminer simultanément et avec suffisamment de précision la position et la quantité de mouvement d'une particule. Ainsi, la détermination simultanée, suivant l'axe des  $x$ , de la position  $x$  de la particule se fait avec une incertitude  $\Delta x$  et de sa quantité de mouvement  $P_x$  avec une incertitude  $\Delta P_x$ . Ces deux incertitudes  $\Delta x$  et  $\Delta P_x$  étant liées par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x > \frac{h}{2\pi} \quad (h \text{ constante de Planck})$$

On rencontre aussi  $\Delta x \cdot \Delta p_x \sim \frac{h}{2\pi}$

La conclusion tirée de cette formulation est très importante : En effet on n'a pas le droit d'appliquer la mécanique classique à l'infiniment petit. Le principe de Heisenberg indique que l'on ne peut pas connaître simultanément et avec une précision aussi grande la position et la vitesse d'une particule.

# MOMENT CINETIQUE

C'est une grandeur de grande importance en mécanique quantique, car c'est à travers elle que les liens sont établis entre la mécanique classique et la physique moderne.

En mécanique quantique les deux grandeurs qui sont couramment utilisées sont le moment cinétique orbital dont l'équivalent en mécanique classique est  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ , et le moment cinétique de spin qui n'a pas d'équivalent en mécanique classique.

Nous allons dans ce chapitre développer les aspects analytiques, les applications et les propriétés de ces opérateurs.

## I- MOMENT CINETIQUE ORBITAL

### ① -Coordonnées cartésiennes

En mécanique classique le moment cinétique d'une particule est défini par le vecteur  $\vec{L}$  dont l'expression est :  $\vec{L} = \frac{h}{2\pi i} (\vec{r} \wedge \vec{\nabla})$  auquel correspond l'opérateur vectoriel  $\hat{L}$ .

Ceci est obtenu en appliquant le principe de correspondance qui consiste à remplacer  $\vec{p}$  par son correspondant en mécanique quantique :  $\hat{L}$ , dont Les composantes en coordonnées cartésiennes sont :

$$\hat{L}_x = yp_z - zp_y = \frac{h}{2\pi i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = zp_x - xp_z = \frac{h}{2\pi i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = xp_y - yp_x = \frac{h}{2\pi i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

② Coordonnées sphériques :

Les expressions des composantes de  $\hat{L}$  en coordonnées sphériques sont obtenues à partir de celles de x, y et z.

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

Partant de la relation :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

On peut montrer que :  $\hat{L}_x = \frac{-i\hbar}{2\pi} \left[ -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$

$$\hat{L}_y = \frac{-i\hbar}{2\pi} \left[ +\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

$$\hat{L}_z = \frac{-i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

Sachant que :  $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$

L'expression de  $L^2$  en fonction de r,  $\theta$  et  $\varphi$  est la suivante :

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \frac{-\hbar^2}{4\pi^2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ &= \frac{-\hbar^2}{4\pi^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \end{aligned}$$

### ③ Relations de commutations :

Les relations de commutations sont :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \frac{i\hbar}{2\pi} \hat{L}_z$$

$$[L_y, L_z] = \frac{i\hbar}{2\pi} \hat{L}_x$$

$$[L_z, L_x] = \frac{i\hbar}{2\pi} \hat{L}_y$$

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

Ces relations peuvent se vérifier aisément, On peut donc constater que :

⇒ Les composantes du moment cinétique ne commutent pas entre elles.

⇒ Chacune d'entre elles commute avec l'opérateur  $\hat{L}^2$  associé au carré du module du vecteur  $\vec{L}$ .

On en déduit donc que l'opérateur  $\hat{L}^2$  et l'opérateur associé à l'une des composantes de  $\hat{L}$  admettront le même système de fonctions propres et pourront donc être des observables simultanées à l'exclusion des deux autres.

Pour un système à N particules sans spins, le moment cinétique total est :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \text{avec} \quad \vec{l}_i = \vec{r}_i \wedge \vec{p}_i$$

Chacun des moments cinétiques individuels  $\vec{l}_i$  vérifie les relations de commutation ci-dessus.

## II- GÉNÉRALISATION

Nous admettrons, d'une façon générale, que toute observable  $\hat{J}(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$  qui vérifie les relations de commutations est appelé moment cinétique. Ainsi :

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i \frac{\hbar}{2\pi} \hat{J}_z$$

$$[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i \frac{\hbar}{2\pi} \hat{J}_x$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = \frac{\hbar}{2\pi} \hat{J}_y$$

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$$

$\hat{J}^2$  : Commute avec toutes les composantes de  $\hat{J}$ .

### III- ETUDE DES FONCTIONS ET DES VALEURS PROPRES

#### DE $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ .

Nous avons vu que  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  commutent, ils admettent donc le même système de fonctions propres, soit  $\psi_j$  ces fonctions, le système d'équations à résoudre est :

$$\begin{cases} \hat{L}^2 \psi_j = \beta^2 \psi_j \\ \hat{L}_z \psi_j = m \psi_j \end{cases}$$

#### ❶ - Valeurs propres

Il est utile de définir au préalable les opérateurs suivants :

$$\hat{L}^+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$$

$$\hat{L}^- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$

Ces deux opérateurs sont adjoints l'un de l'autre mais non hermétiques.

$$(\hat{L}^+)^+ = \hat{L}^- \quad \text{et} \quad (\hat{L}^-)^+ = \hat{L}^+$$

#### Démonstration

$$\langle \varphi_1 | \hat{L}^+ | \varphi_2 \rangle = \int \psi_1^* \hat{L}^+ \psi_2 d\tau$$

D'après la définition de l'opérateur adjoint :

$$\begin{aligned} \int \psi_1^* (\hat{L}^+)^+ \psi_2 d\tau &= \int \psi_2 (\hat{L}^+)^* \psi_1^* d\tau \\ &= \int \psi_2 \hat{L}^- \psi_1^* d\tau \quad \text{car} \quad (\hat{L}^+)^* = \hat{L}^- \\ &= \int \psi_2 (\hat{L}_x - i\hat{L}_y) \psi_1^* d\tau \\ &= \int \psi_2 \hat{L}_x \psi_1^* d\tau - i \int \psi_2 \hat{L}_y \psi_1^* d\tau \end{aligned}$$

$\hat{L}_x$  et  $\hat{L}_y$  sont des opérateurs hermétiques donc :

$$\int \psi_2 \hat{L}_x \psi_1^* d\tau = \int \psi_1^* \hat{L}_x \psi_2 d\tau$$

$$\int \psi \hat{L}_y \psi_1^* d\tau = \int \psi_1^* \hat{L}_y \psi_2 d\tau$$

$$\Rightarrow (\hat{L}^+)^y = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hat{L}^-$$

On peut montrer aussi que :

$$\hat{L}^+ \cdot \hat{L}^- = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \frac{h}{2\pi} \hat{L}_z = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \frac{h}{2\pi} \hat{L}_z$$

$$\hat{L}^- \cdot \hat{L}^+ = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - \frac{h}{2\pi} \hat{L}_z = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \frac{h}{2\pi} \hat{L}_z$$

d'où la relation de commutation :

$$[\hat{L}^+, \hat{L}^-] = 2 \frac{h}{2\pi} \hat{L}_z, \quad [\hat{L}^-, \hat{L}^+] = -\frac{h}{2\pi} 2\hat{L}_z$$

D'autre part, on peut montrer que :

$$\hat{L}_z \hat{L}^+ = \hat{L}^+ \left( \hat{L}_z + \frac{h}{2\pi} \right) \quad [\hat{L}_z, \hat{L}^+] = \frac{h}{2\pi} \hat{L}^+$$

$$\hat{L}_z \hat{L}^- = \hat{L}^- \left( \hat{L}_z - \frac{h}{2\pi} \right) \quad [\hat{L}_z, \hat{L}^-] = -\frac{h}{2\pi} \hat{L}^-$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}^+] = [\hat{L}^2, \hat{L}^-] = 0$$

Si on pose  $\frac{h}{2\pi} = 1$  on peut écrire

$$\begin{aligned} \hat{L}^+ \hat{L}^+ \psi_j &= [\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z] \psi_j \\ &= [\hat{L}^2 - \hat{L}_z(\hat{L}_z + 1)] \psi_j \\ &= \beta^2 \psi_j - m^2 \psi_j - m \psi_j \\ &= [\beta^2 - m(m+1)] \psi_j \end{aligned} \quad (1)$$

de la même façon on peut montrer que :

$$\hat{L}^+ \hat{L}^- \psi_j = [\beta^2 - m(m-1)] \psi_j \quad (2)$$

Calculons les valeurs moyennes des opérateurs  $\hat{L}^+.\hat{L}^-$  et  $\hat{L}^-\hat{L}^+$ , pour cela évaluons les expressions :  $\langle \psi_j | \hat{L}^+ \hat{L}^- | \psi_j \rangle$  et  $\langle \psi_j | \hat{L}^- \hat{L}^+ | \psi_j \rangle$

La propriété de  $\hat{L}^+$  et  $\hat{L}^-$  d'être adjoints l'un de l'autre entraîne :

$$\begin{aligned} \langle \psi_j | \hat{L}^- \hat{L}^+ \psi_j \rangle &= \langle \psi_j | \hat{L}^- | \hat{L}^+ \psi_j \rangle \\ &= \langle \hat{L}^+ \psi_j | \hat{L}^+ \psi_j \rangle \\ &= \langle \hat{L}^+ \psi_j \rangle^2 \geq 0 \end{aligned}$$

expression toujours  $> 0$  car c'est un carré.

Compte tenu des relations (1) et (2), on obtient les inégalités suivantes :

$$\beta^2 - m(m+1) \geq 0 \quad (3)$$

$$\beta^2 - m(m-1) \geq 0 \quad (4)$$

Si on additionne membre à membre ces deux inégalités on obtient  $\beta^2 \geq m^2$ .

Signalons que les relations (3) et (4) découlent de (1) et (2), en effet :

$$\begin{aligned} (1) \quad \rightarrow \quad \hat{L}^- \hat{L}^+ \psi_j &= [\beta^2 - m(m+1)] \psi_j \\ \langle \psi_j | \hat{L}^- \hat{L}^+ | \psi_j \rangle &= [\beta^2 - m(m+1)] \langle \psi_j | \psi_j \rangle \geq 0 \\ \Rightarrow \quad \beta^2 - m(m+1) &\geq 0 \end{aligned}$$

Etudions maintenant les solutions de ces deux inéquations, la variable étant m, pour cela recherchons les solutions des équations correspondantes :

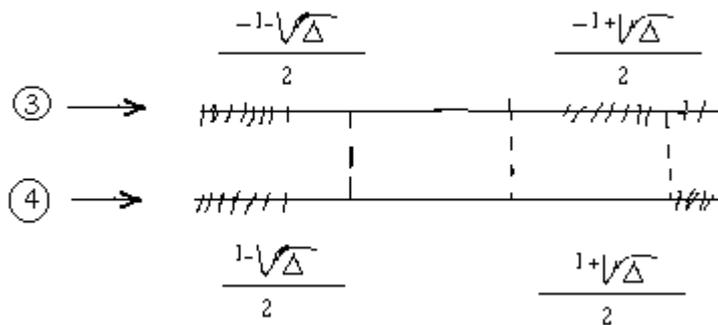
$$(3) \quad \rightarrow -m^2 - m + \beta^2 = 0 \quad \Delta = 1 + 4\beta^2$$

$$m = \frac{1 \pm \sqrt{\Delta}}{-2}$$

$$(4) \quad \rightarrow -m^2 + m + \beta^2 = 0 \quad \Delta = 1 + 4\beta^2$$

$$m = \frac{-1 \pm \sqrt{\Delta}}{2}$$

m étant une valeur propre, associée à la même fonction, elle doit vérifier les deux relations (3) et (4). Les solutions sont représentées sur un axe comme suit :



**La solution qui satisfait les deux inéquations de façon simultanée est**

$$\text{donc : } \frac{1-\sqrt{\Delta}}{2} \leq m \leq \frac{-1+\sqrt{\Delta}}{2}$$

$$\text{En posant } L = \frac{-1+\sqrt{\Delta}}{2} \text{ ce qui donne : } -L \leq m \leq L$$

$$\Rightarrow 2L = -1 + \sqrt{\Delta} = -1 + \sqrt{1+4\beta^2} \Rightarrow 2L+1 = \sqrt{1+4\beta^2}$$

$$(2L+1)^2 = 1+4\beta^2$$

$$4L^2 + 4L + 1 = 1 + 4\beta^2$$

$$4(L^2 + L) = 4\beta^2 \Rightarrow \beta^2 = L(L+1)$$

On obtient donc un résultat très important en mécanique quantique :

$$\boxed{\hat{L}^2 \psi = L(L+1)\psi}$$

Ou d'une façon plus générale :

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \psi &= J(J+1) & -J \leq m \leq J \\ \hat{J}_z \psi &= m \psi \end{aligned}$$

On peut ainsi à toute valeur propre de  $\hat{L}^2$ , caractérisée par le nombre quantique L, associer un certain nombre de fonctions propres communes à  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$ . Le spectre de ces valeurs propres est donné comme suit :

$$m \pm 1, m \pm 2, \text{ etc.....}$$

On notera  $|L, m\rangle$  les fonctions propres ainsi obtenues et en utilisant la notation de Dirac on peut écrire :

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |L, m\rangle &= L(L+1) |L, m\rangle \\ \hat{L}_z |L, m\rangle &= m |L, m\rangle \quad \dots \quad -L \leq m \leq L \end{aligned}$$

Ces fonctions qui sont à la fois fonctions propres de  $\hat{L}^2$  et de  $\hat{L}_z$  sont également notées  $\psi_m^L$  ou  $\psi_{L,m}$ .

**a) Recherche des valeurs associées à  $\hat{L}^+$  et  $\hat{L}^-$**

Montrons que  $[\hat{L}_z, \hat{L}^+] = \hat{L}^+$  et  $[\hat{L}_z, \hat{L}^-] = \hat{L}^-$

on suppose toujours que :  $\frac{h}{2\pi} = 1$

Nous avons vu ci-dessus que :

$$[\hat{L}_z, \hat{L}^+] = \hat{L}^+ \quad \text{ou} \quad \hat{L}_z \hat{L}^+ = \hat{L}^+ (\hat{L}_z + 1)$$

en effet :

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{L}^+] &= \hat{L}_z \hat{L}^+ - \hat{L}^+ \hat{L}_z = \hat{L}_z (\hat{L}_x + i\hat{L}_y) - (\hat{L}_x + i\hat{L}_y) \hat{L}_z \\ &= \hat{L}_z \hat{L}_x + i\hat{L}_z \hat{L}_y - \hat{L}_x \hat{L}_z - i\hat{L}_y \hat{L}_z \\ &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x] - i[\hat{L}_y, \hat{L}_z] \\ &= i\hat{L}_y - i^2 \hat{L}_x = (\hat{L}_x + i\hat{L}_y) \\ \hat{L}_z \hat{L}^+ - \hat{L}^+ \hat{L}_z &= \hat{L}^+ \quad \Rightarrow \quad \hat{L}_z \hat{L}^+ = \hat{L}^+ (\hat{L}_z + 1) \end{aligned}$$

De même

$$\hat{L}_z \hat{L}^- - \hat{L}^- \hat{L}_z = -\hat{L}^- \quad \Rightarrow \quad \hat{L}_z \hat{L}^- = \hat{L}^- (\hat{L}_z - 1)$$

Appliquons ces opérateurs au système des fonctions propres  $\psi_{L,m} = |L, m\rangle$

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \hat{L}^+ |L, m\rangle &= \hat{L}^+ (\hat{L}_z + 1) |L, m\rangle \\ &= \hat{L}^+ (m+1) |L, m\rangle \end{aligned}$$

$$\hat{L}_z \hat{L}^+ |L, m\rangle = (m+1) \hat{L}^+ |L, m\rangle$$

de même

$$\hat{L}_z \hat{L}^- |L, m\rangle = (m-1) \hat{L}^- |L, m\rangle$$

On constate alors que  $(\hat{L}^+ \psi_{L,m})$  est fonction propre de l'opérateur  $\hat{L}_z$  pour la valeur propre  $(m+1)$  et  $(\hat{L}^- \psi_{L,m})$  est fonction propre de  $\hat{L}_z$  pour la valeur propre  $(m-1)$ .

Ainsi l'application de  $\hat{L}^+$  à  $|L, m\rangle$  fait monter l'indice  $m$  d'une unité et  $\hat{L}^-$  fait baisser  $m$  d'une unité.

Voyons maintenant comment on applique  $\hat{L}^-$  et  $\hat{L}^+$  avec  $\hat{L}^2$  ?

On sait que  $\hat{L}^2$  commute avec  $\hat{L}^+$  et  $\hat{L}^-$ , c'est à dire  $[\hat{L}^2, \hat{L}^+] = [\hat{L}^2, \hat{L}^-] = 0$ , on s'attend alors qu'ils aient le même système de fonctions propres.

$$\hat{L}^+ \cdot \hat{L}^2 |L, m\rangle = \hat{L}^2 \hat{L}^+ |L, m\rangle = L(L+1) \hat{L}^+ |L, m\rangle$$

$$\hat{L}^- \cdot \hat{L}^2 |L, m\rangle = \hat{L}^2 \hat{L}^- |L, m\rangle = L(L+1) \hat{L}^- |L, m\rangle$$

$\hat{L}^+ |L, m\rangle$  et  $\hat{L}^- |L, m\rangle$  sont aussi fonctions propres de  $\hat{L}^2$  pour les mêmes valeurs propres  $L(L+1)$  que les fonctions  $|L, m\rangle$ .

Cherchons maintenant les valeurs  $\lambda$  et  $\mu$  correspondant à  $\hat{L}^+$  et  $\hat{L}^-$  telles que

:

$$\hat{L}^+ |L, m\rangle = \lambda |L, m+1\rangle \quad (1)$$

$$\hat{L}^- |L, m\rangle = \mu |L, m-1\rangle \quad (2)$$

Prenons la première équation et la multiplier par  $(\hat{L}^- |L, m\rangle)^*$  et puis intégrons :

$$\langle \hat{L}^- \psi_{L,m} | \hat{L}^+ \psi_{L,m} \rangle = \lambda^2 \langle L, m+1 | L, m+1 \rangle$$

$$= \lambda^2 \quad (\text{car les fonctions sont orthonormées})$$

donc :

$$\lambda^2 \langle \hat{L}^- \psi_{L,m} | \hat{L}^+ \psi_{L,m} \rangle = \langle \psi_{L,m} | \hat{L}^- \hat{L}^+ \psi_{L,m} \rangle, (\hat{L}^+ \text{ et } \hat{L}^- \text{ sont adjoints l'un de l'autre}).$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \psi_{L,m} | L(L+1) - m(m+1) | \psi_{L,m} \rangle \text{ (d'après ce qui précède)} \\
&= [L(L+1) - m(m+1)] \langle \psi_{L,m} | \psi_{L,m} \rangle \\
&\Rightarrow \boxed{\lambda = \sqrt{L(L+1) - m(m+1)}}
\end{aligned}$$

De même :

$$\boxed{\mu = \sqrt{L(L+1) - m(m-1)}}$$

ce qui donne alors :

$$\begin{aligned}
&\frac{\hat{L}^+ |L, m\rangle = \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} |L, m+1\rangle}{\hat{L}^- |L, m\rangle = \sqrt{L(L+1) - m(m-1)} |L, m-1\rangle} \\
&-L \leq m \leq L
\end{aligned}$$

On peut aisément vérifier que pour  $m = L$  ou  $m = -L$

$$\hat{L}^+ |L, L\rangle = 0 \quad \hat{L}^- |L, -L\rangle = 0$$

En effet :

$$\hat{L}^+ |L, L\rangle = \sqrt{L(L+1) - L(L+1)} |L, L+1\rangle = 0$$

Ces deux valeurs sont les limites extrêmes de la suite. Nous montrons ci-dessous que cette suite peut être construite en appliquant successivement l'un des opérateurs  $\hat{L}^+$  ou  $\hat{L}^-$ .

Prenons par exemple  $\hat{L}^-$ , on sait que :

$$\hat{L}_z (\hat{L}^- \psi_{L,m}) = (m-1) (\hat{L}^- \psi_{L,m})$$

Appliquons une 2<sup>ème</sup> fois  $\hat{L}^-$  :

$$\hat{L}^- \hat{L}_z (\hat{L}^- \psi_{L,m}) = (m-1) \hat{L}^- (\hat{L}^- \psi_{L,m})$$

on a montré précédemment que :

$$\hat{L}^- \hat{L}_z = \hat{L}_z \hat{L}^- + \hat{L}^-$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned}(\hat{L}_z \hat{L}^- + \hat{L}^-)(\hat{L}^- \psi_{L,m}) &= (m-1) \hat{L}^2 \psi_{L,m} \\ \hat{L}_z \hat{L}^{-2} \psi_{L,m} + \hat{L}^{-2} \psi_{L,m} &= (m-1) \hat{L}^{-2} \psi_{L,m} \\ \hat{L}_z (\hat{L}^{-2} \psi_{L,m}) &= (m-2) \hat{L}^{-2} \psi_{L,m}\end{aligned}$$

De façon générale on peut montrer que :

$$\underline{\hat{L}_z (\hat{L}^{-p} \psi_{L,m}) = (m-p) \hat{L}^{-p} \psi_{L,m}}$$

La suite des valeurs propres de  $\hat{L}_z$  peut donc s'écrire :

$$\dots\dots\dots, (m-2), (m-1), m, (m+1), (m+2), \dots\dots\dots$$

**b) Relation de récurrence entre les fonctions propres de  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$ .**

On sait que :  $\hat{L}^+ |L, L\rangle = 0$        $\hat{L}^- |L, -L\rangle = 0$

Appliquons p fois  $\hat{L}^-$  au ket  $|L, L\rangle$

Par la relation :

$$\begin{aligned}\hat{L}^- |L, m\rangle &= \sqrt{L(L+1) - m(m-1)} |L, m-1\rangle \\ L(L+1) - m(m-1) &= L^2 - m^2 + L + m \\ &= (L-m)(L+m) + (L+m) \\ &= (L+m)(L-m+1) \\ \hat{L}^- |L, m\rangle &= \sqrt{(L+m)(L-m+1)} |L, m-1\rangle\end{aligned}$$

Pour  $m = L$

$$\hat{L}^- |L, L\rangle = \sqrt{1 \cdot 2L} |L, L-1\rangle$$

On applique une 2<sup>ème</sup> fois  $\hat{L}^-$ .

$$\begin{aligned}\hat{L}^{-2} |L, L\rangle &= \sqrt{1 \cdot 2L} \hat{L}^- |L, L-1\rangle \\ &= \sqrt{1 \cdot 2L} \sqrt{[L+L-1][L-L+1+1]} |L, L-2\rangle \\ &= \hat{L}^{-2} |L, L\rangle = \sqrt{1 \cdot 2 \cdot 2L \cdot (2L-1)} |L, L-2\rangle\end{aligned}$$

Pour p on a :

$$\hat{L}^{-P}|L, L\rangle = \sqrt{1 \cdot 2 \cdot p \cdot 2L(2L-1)(2L-p+1)}|L, L-p\rangle$$

donc :

$$\boxed{\hat{L}^{-P}|L, L\rangle = \sqrt{\frac{P!(2L)!}{(2L-P)!}}|L, L-p\rangle}$$

En posant  $p = L - m$  on obtient l'expression d'une fonction  $|L, m\rangle$  quelconque en fonction de  $|L, L\rangle$  :

$$\boxed{\hat{L}^{-(L-m)}|L, L\rangle = \sqrt{\frac{(L-m)!(2L)!}{(L+m)!}}|L, m\rangle}$$

d'où :

$$|L, m\rangle = \sqrt{\frac{(L+m)!}{(2L)!(L-m)!}}\hat{L}^{-(L-m)}|L, L\rangle$$

Connaissant l'expression de  $\hat{L}^-$  dans un système de coordonnées adéquates et l'expression de la fonction, on peut arriver à construire le système des fonctions propres de  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$ .

Si on applique  $\hat{L}^+$  au Ket  $|L, -L\rangle$  on obtient :

$$\boxed{|L, m\rangle = \sqrt{\frac{(L-m)!}{(2L)!(L+m)!}}\hat{L}^{+(L+m)}|L, -L\rangle}$$

Nous savons que d'une façon générale

$$\langle \hat{L}^2 \rangle = \langle L, m | \hat{L}^2 | L, m \rangle = L(L+1)$$

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \langle L, m | \hat{L}_z | L, m \rangle = m$$

$$\langle \hat{L}_x \rangle = \langle L, m | \hat{L}_x | L, m \rangle = 0$$

$$\langle \hat{L}_y \rangle = \langle L, m | \hat{L}_y | L, m \rangle = 0$$

En effet  $\hat{L}_x = \frac{\hat{L}^+ + \hat{L}^-}{2}$   $\hat{L}_y = \frac{\hat{L}^+ - \hat{L}^-}{2i}$

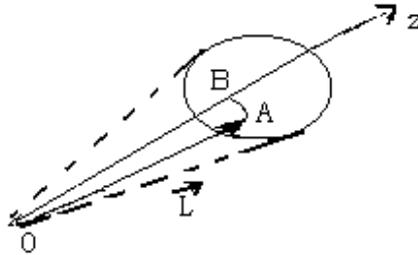
$$\begin{aligned}
\langle L, m | \hat{L}_x | L, m \rangle &= \frac{1}{2} \langle L, m | \hat{L}^+ + \hat{L}^- | L, m \rangle \\
&= \frac{1}{2} [\langle L, m | \hat{L}^+ | L, m \rangle + \langle L, m | \hat{L}^- | L, m \rangle] \\
\langle L, m | \hat{L}_x | L, m \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} \langle L, m | L, m+1 \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \sqrt{L(L+1) - m(m-1)} \langle L, m | L, m-1 \rangle
\end{aligned}$$

La base des fonctions  $|L, m\rangle$  est orthonormée.

$$\langle L, m | L, m+1 \rangle = \langle L, m | L, m-1 \rangle = 0$$

donc : 
$$\underline{\langle L, m | \hat{L}_x | L, m \rangle = 0}$$

On constate alors que l'on a une représentation du moment cinétique, de façon générale, et le moment cinétique orbital en particulier, sous forme d'un vecteur tournant autour de l'axe oz.



$$\overline{OB} = m \quad \text{projecteur sur la direction } z$$

$$\overline{OA} = \sqrt{L(L+1)} \quad \text{module du vecteur } \vec{L}$$

L'angle  $\overline{AOB}$  est constant.

## ② Etude des fonctions propres

La recherche des fonctions  $\psi_{L,m}$  qui doivent satisfaire les deux conditions :

$$\begin{cases} \hat{L}^2 |L, m\rangle = \hat{L}^2 \psi_{L,m} = L(L+1) \psi_{L,m} \\ \hat{L}_z \psi_{L,m} = m \psi_{L,m} \end{cases}$$

n'est possible que si la fonction  $\psi_{L,m}$  est fonction des variables  $\theta$  et  $\varphi$  selon l'expression :

$$\psi_{L,m}(\theta, \varphi) = \theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi).$$

### a) Fonctions propres de $\hat{L}_z$

Nous connaissons l'expression analytique de l'opérateur  $\hat{L}_z$  en fonction de  $\varphi$  :

$$\hat{L}_z = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Si on l'applique à  $\psi_{L,m}$ , on a :

$$\hat{L}_z \psi_{L,m} = -i\hbar \frac{\partial \psi_{L,m}}{\partial \varphi} = m \psi_{L,m}$$

En posant  $\frac{\hbar}{2\pi} = 1$ , on obtient :

$$\psi_{L,m} = N e^{im\varphi} \Rightarrow \frac{\partial \psi_{L,m}}{\partial \varphi} = N i m e^{im\varphi}$$

N est la constante de normation  $N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ .

La fonction  $\psi_{L,m}$  est de révolution autour de l'axe z. Le changement de  $\varphi$  en  $\varphi + 2\pi$

laisse invariant  $\hat{L}_z \psi_{L,m}$  est identique à  $\Phi(\varphi)$ .

$$m(\varphi + 2\pi) = m\varphi + 2k\pi$$

$$m\varphi + 2m\pi = 2k\pi + m\varphi$$

$\Rightarrow m = k$ ,  $\Phi$  est uniforme c'est à dire qu'à chaque valeur de  $\varphi$  correspond une fonction  $\Phi$ .

Donc :  $m$  est entier  $\Rightarrow L$  est aussi entier

Nous voyons apparaître la quantisation :

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \frac{mh}{2\pi} \quad m = 0, \pm 1, 2, \text{etc...}$$

La fonction  $\Phi$ , fonction propre de  $\hat{L}_z$ , a donc pour expression :

$$\Phi_{L,m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

**b) Fonctions propres de  $\hat{L}^2$**

$$\psi_{L,m} = \theta(\theta)\Phi(\varphi) = \theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

$$\hat{L}^2 \psi_{L,m} = L(L+1) \psi_{L,m}$$

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

Nous avons vu que  $\psi_{L,m}$  s'exprime sous forme d'un produit de deux fonctions ne dépendant pas des mêmes variables.

Nous pouvons procéder à une séparation des variables,  $\theta$  et  $\varphi$  :

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \psi_{L,m} &= - \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \theta\Phi = L(L+1)\theta\Phi \\ &= - \left[ \frac{\Phi}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \frac{\theta}{\sin^2\theta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \right] = L(L+1)\theta\Phi \end{aligned}$$

Multiplions par  $-\frac{\sin^2\theta}{\theta\Phi}$

$$\Rightarrow \frac{\sin\theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = L(L+1)\sin^2\theta$$

$$\frac{\sin\theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + L(L+1)\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \text{cte}$$

Les deux membres de cette équation sont fonctions de variables différentes, ils sont donc égaux à une même constante. (voir atome d'hydrogène).

$$\begin{cases} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = +A \\ \frac{\sin\theta}{\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \sin^2\theta.L(L+1) = A \end{cases}$$

Supposons que A est positive  $A = m^2$

$$\Rightarrow \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = +m^2\Phi \Rightarrow \Phi = Ne^{m\varphi} + Ne^{-m\varphi}$$

Or  $\Phi$  doit être définie en tout point de l'espace, c'est à dire que :

$$M(r, \theta, \varphi) = M(r, \theta, \varphi + 2k\pi)$$

$$\Phi(\varphi) \neq \Phi(\varphi + 2k\pi) \Rightarrow \text{Fonction pas convenable.}$$

Supposons que  $A = -m^2$

$$\Rightarrow \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}$$

On peut montrer que m ne peut être qu'entier. C'est donc la forme qui convient.

Calcul de  $\theta(\theta)$ .

$$\theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2L+1)[(L-|m|)!]}{2[(L+|m|)!]}} P_L^{|m|}(\cos\theta)$$

$$\text{avec : } P_L^{|m|}(\cos\theta) = \frac{(-L)^L}{2L^L L!} \sin^{|m|}\theta \frac{d^{L+|m|}(\sin^{2L}\theta)}{d(\cos\theta)^{L+|m|}}$$

C'est l'expression du Polynôme associé de légende.

$$\psi_{L,m}(\theta, \varphi) = \theta(\theta).\Phi(\varphi)$$

Ces fonctions sont appelées : harmoniques sphériques, on les note aussi :

$$Y_m^L(\theta, \varphi)$$

**Remarque :**

Les fonctions  $\psi_{L,m}$  sont à la fois fonctions propres des opérateurs  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$ . Mais les fonctions propres  $\Phi(\varphi)$  de  $\hat{L}_z$  ne sont pas identiques à toutes les fonctions propres de  $\hat{L}^2$ .

**Calcul des fonctions  $\theta(\theta)$**

D'après la définition de  $\hat{L}^+$  et  $\hat{L}^-$  et compte tenu des expressions de  $\hat{L}_x$  et  $\hat{L}_y$  en fonction de  $\theta$  et  $\varphi$ , on obtient :

$$\hat{L}^+ = e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{i} \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}^- = e^{-i\varphi} \left( -\frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{i} \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

L'expression générale de  $\psi_{L,m}$  est exprimée sous la forme :

$$\psi_{L,m} = \sin^m \theta P_{L,m}(\theta) e^{im\varphi}$$

Si on applique  $\hat{L}^+$  à  $\psi_{L,m}$  on a :

$$\begin{aligned} \hat{L}^+ \psi_{L,m} &= e^{i\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{i} \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \sin^m \theta P_{L,m}(\theta) e^{im\varphi} \\ &= e^{i(m+1)\varphi} \left[ m \sin^{m-1} \theta \cos \theta P_{L,m}(\theta) + \sin^m \theta \frac{\partial P_{L,m}(\theta)}{\partial \theta} - m \cotg \theta \sin^m \theta P_{L,m}(\theta) \right] \\ &= e^{i(m+1)\varphi} \left[ \sin^m \theta \frac{\partial P_{L,m}(\theta)}{\partial \theta} \right] \\ &= \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} \psi_{L,m+1} \\ &= \sqrt{L(L+1) - m(m+1)} \sin^{m+1} \theta P_{L,m+1}(\theta) e^{i(m+1)\varphi} \end{aligned}$$

Par identification on obtient :

$$\begin{aligned} P_{L,m+1}(\theta) &= \frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{\sqrt{L(L+1) - m(m+1)}} \frac{d}{d\theta} P_{L,m}(\theta) \\ &= \frac{-1}{\sqrt{L(L+1) - m(m+1)}} \frac{dP_{L,m}(\theta)}{d(\cos \theta)} \end{aligned}$$

Nous avons donc obtenu une expression entre  $P_{L,m+1}$  et  $P_{L,m}$ , c'est une formule de récurrence.

$$P_{L,m}(\theta) = \frac{-1}{\sqrt{(L-m+1)(L+m)}} \frac{d}{d \cos \theta} P_{L,m-1}(\theta)$$

En remplaçant  $P_{L,m}$  par son expression ci-dessus et petit à petit on obtient l'expression en fonction  $P_{L,-L}$

$$\begin{aligned} P_{L,m} &= (-1)^{L+m} [(2L)(2L-1)(L-m+1) \dots (L+m)]^{\frac{1}{2}} \\ &= (-1)^{L+m} \sqrt{\frac{(L-m)!}{(2L)!(L+m)!}} \left( \frac{d}{d \cos \theta} \right)^{L+m} P_{L,-L}(\theta) \end{aligned}$$

Il reste à déterminer le polynôme  $P_{L,-L}$ . Pour cela on sait que :

$$\begin{aligned} \hat{L}^- \psi_{L,-L} &= 0 \\ \hat{L}^- &= e^{-i\varphi} \left( -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}^- \psi_{L,-L} &= e^{-i\varphi} \left[ \left( -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \sin^{-L} \theta P_{L,-L}(\theta) e^{-iL\varphi} \right] = 0 \\ \hat{L}^- \psi_{L,-L} &= e^{i(L+1)\varphi} \left[ -\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot g \theta \right] \sin^{-L} \theta P_{L,-L}(\theta) \\ \Rightarrow e^{i(L+1)\varphi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot g \theta \right) \sin^{-L} \theta P_{L,-L}(\theta) &= 0 \end{aligned}$$

équation dont la solution est de type :

$$\begin{aligned} P_{L,-L} &= N (\sin \theta)^{2L} \\ \psi_{L,-L} &= N \sin^L \theta e^{-iL\varphi} \end{aligned}$$

N facteur de normalisation.

En normalisant on obtient :

$$\begin{aligned} N &= \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{(2L+1)!}{(L!)^2 2^{2L+1}}} \\ \psi_{L,-L} &= \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{(2L+1)!}{(L!)^2 2^{2L+1}}} \sin^L \theta e^{-iL\varphi} \end{aligned}$$

On sait que :

$$\begin{aligned} \psi_{L,m} &= \sin^m \theta P_{L,m}(\theta) e^{im\varphi} \\ P_{L,m}(\theta) &= (-1)^{L+m} \sqrt{\frac{(L-m)!}{(2L)!(L+m)!}} \left(\frac{d}{d \cos \theta}\right)^{L+m} P_{L,-L}(\theta) \\ P_{L,-L}(\theta) &= \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{(2L+1)!}{(L!)^2 2^{2L+1}}} (\sin \theta)^{2L} \\ \psi_{L,m}(\theta, \varphi) &= (-1)^{L+m} \sin^m \theta \sqrt{\frac{(L-m)!}{(2L)!(L+m)!}} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{(2L+1)!}{(L!)^2}} \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2^{2L+1}}} \left(\frac{d}{d \cos \theta}\right)^{L+m} \sin^{2L} \theta e^{im\varphi} \\ &= (-1)^{L+m} \sqrt{\frac{(L-m)!(2L+1)!}{2\pi(2L)!(L!)^2 2^{2L+1}(L+m)!}} \sin^m \theta \\ & \times \left(\frac{d}{d \cos \theta}\right)^{L+m} \sin^{2L} \theta e^{im\varphi} \end{aligned}$$

$$\psi_{L,m}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{L+m}}{2^L L!} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi} \frac{(L-m)!}{(L+m)!}} \sin^m \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta}\right)^{L+m} \sin^{2L} \theta e^{im\varphi}$$

On aurait pu partir de  $\psi_{L,L}$  pour obtenir une expression  $\psi_{L,m}$  analogue à celle-ci qui s'écrit :

$$\psi_{L,m}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^L}{2^L L!} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi} \frac{(L+m)!}{(L-m)!}} \frac{1}{\sin^m \theta} \left(\frac{d}{d \cos \theta}\right)^{L+m} \sin^{2L} \theta e^{im\varphi}$$

Le polynôme  $P_{L,m}(\theta)$  est appelé polynôme de Legendre ou **polynôme associé de Legendre**. Les fonctions  $\psi_{L,m}(\theta, \varphi)$  sont appelées des **harmoniques sphériques**.

On peut montrer aussi que :

$$\psi_{L,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \psi_{L,m}^*(\theta, \varphi)$$

**Application** :

En appliquant la formule ci-dessus, on peut retrouver les expressions analytiques des premières harmoniques sphériques.

ainsi pour  $L = 0, m = 0$ , on a :

$$\begin{aligned}\psi_{0,0} &= 1x\sqrt{\frac{1}{4\pi}}(\sin\theta)^0 x^1 \\ &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}\end{aligned}$$

Pour  $L=1, m = 0$ , on obtient :

$$\begin{aligned}\psi_{1,0} &= -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{d}{d(\cos\theta)}\sin\theta \\ &= -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{-1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta \\ &= \frac{1}{2\sin\theta}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}2x\sin\theta\cos\theta \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\end{aligned}$$

Le reste des premières valeurs de  $L$  et  $m$  avec les expressions correspondantes de  $\psi_{L,m}$  sont reportés sur le tableau ci-après.

$$\psi_{2,0} : L = 2, m = 0$$

$$\begin{aligned}\psi_{2,0} &= \frac{(-1)^2}{2^2 \cdot 2!} \sqrt{\frac{2x^2 + 1}{4\pi}} x \frac{2}{2} \sin^0 \theta \left( \frac{d}{d \cos \theta} \right)^2 \sin^4 \theta e^0 \\ &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left( \frac{d}{d \cos \theta} \right)^2 \sin^4 \theta\end{aligned}$$

On pose :  $\mu = \cos \theta \Rightarrow d\mu = -\sin \theta d\theta$

$$\sin^4 \theta = (1 - \cos^2 \theta)^2 = (1 - \mu^2)^2$$

$$\frac{d^2}{d\mu^2} (1 - \mu^2)^2$$

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

$$\frac{d}{d\mu}4\mu(1-\mu^2) = -4(1-\mu^2) + 8\mu^2$$

$$= 12\mu^2 - 4$$

$$\psi_{2,0} : \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$$

On donne dans le tableau ci-après les expressions analytiques de  $\psi_{L,m}$  pour quelques valeurs de L et de m.

L	m	$\psi_{L,m}$
0	0	$\psi_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
1	0	$\psi_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	$\pm 1$	$\psi_{1,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\psi_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	$\pm 1$	$\psi_{2,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
	$\pm 2$	$\psi_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm i\varphi}$

**Remarque :**

D'après ce tableau on constate que pour chaque valeur de L il y a  $(2L+1)$  fonctions propres.

## IV ADDITION DES MOMENTS CINÉTIQUES

Le problème de l'addition des moments cinétiques est posé même lorsqu'il ne s'agit que d'une seule particule. En effet, chaque particule possède un moment cinétique orbital  $\vec{L}$  et un moment cinétique de spin  $\vec{S}$  (voir plus loin). Le moment cinétique, somme de  $\vec{L}$  et de  $\vec{S}$ , appelé moment cinétique interne noté  $\vec{J}$ , est (voir termes spectraux) défini comme suit :  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Dans le cas de deux systèmes ayant pour moments cinétiques internes  $\hat{J}_1$  et  $\hat{J}_2$  leur somme s'exprime ainsi :  $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$

Par ailleurs, on sait que  $\hat{J}_1^2$  et  $\hat{J}_{1z}$  ont pour système de fonctions propres  $|j_1, m_1\rangle$  et  $\hat{J}_2^2$  et  $\hat{J}_{2z}$  ont pour systèmes de fonctions propres  $|j_2, m_2\rangle$  avec :

$$2j_1 + 1 \text{ Valeurs de } m_1$$

$$2j_2 + 1 \text{ Valeurs de } m_2$$

donc :

$$2j_1 + 1 \text{ fonctions } |j_1, m_1\rangle$$

$$2j_2 + 1 \text{ fonctions } |j_2, m_2\rangle$$

la fonction produit :

$$\psi_{j_1, j_2, m_1, m_2} = |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = \psi_{j_1, m_1} \psi_{j_2, m_2}$$

est simultanément fonction propre de  $\hat{J}_1^2$  et  $\hat{J}_2^2$ ,  $\hat{J}_{1z}$  et  $\hat{J}_{2z}$ , avec les valeurs propres respectivement :

$$J_1(J_1+1), J_2(J_2+1), m_1 \text{ et } m_2.$$

Elles sont au nombre de  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  fonctions notées :  $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ .

$$\hat{J}^2 = (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2$$

$$\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2 = \hat{J}_{1x} \cdot \hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1y} \cdot \hat{J}_{2y} + \hat{J}_{1z} \cdot \hat{J}_{2z}$$

$$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}.$$

$\hat{J}_1^2$  et  $\hat{J}_2$  commutent car ils n'agissent pas sur les mêmes fonctions d'onde et également  $\hat{J}_{1z}$  et  $\hat{J}_{2z}$ , mais le produit  $\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2$  ne commute ni avec  $\hat{J}_{1z}$  ni avec  $\hat{J}_{2z}$  du fait de la présence des composantes en x et y.

Les Opérateurs  $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}$  constituent un ensemble d'opérateurs qui commutent et qui admettent le système  $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$  comme fonctions propres.

**Recherche des valeurs propres de  $\hat{J}^2$  et  $\hat{J}_z$ .**

On écrit :

$$\hat{J}^2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = J(J+1) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$$

$$\hat{J}_z |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = M |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$$

On note  $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = |J, m\rangle$

On sait que :  $m - J < M < J$

J : nombre quantique associé à  $\hat{J}$ .

M =  $m_1 + m_2$  : valeur propre associée à  $\hat{J}_z$ .

La valeur maximum de M sera la somme des valeurs maximales de  $m_1$  et  $m_2$  soient respectivement  $j_1$  et  $j_2$ .

donc :  $M_{\max} = j_1 + j_2$  d'où  $J_{\max} = j_1 + j_2$

puisque :  $M_{\max} = m_{1\max} + m_{2\max}$

Or :  $m_{1\max} = j_1$  et  $m_{2\max} = j_2$   $M_{\max} = j_1 + j_2$

Cela correspond aussi à  $J_{\max} = J_1 + J_2$ ,

Quel est donc la valeur minimale de  $J_1$ ? Nous savons qu'il y a  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  fonctions et  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  valeurs de M.

Pour chaque valeur de J, il y a  $2J+1$  valeurs de M, soit  $2J+1$  fonctions. Le nombre total des valeurs de J tel que  $J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - k$ , est égal à  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  qui est la somme des valeurs de J.

$$\sum_{J=j_1+j_2-k}^{j_1+j_2} (2J+1) = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

$$\begin{aligned} \sum_{j_1+j_2-k}^{j_1+j_2} (2J+1) &= 2(j_1+j_2-k)+1 + 2[(j_1+j_2-k-1)]+1 + \dots \\ &+ 2[(j_1+j_2-(k-n))] + 1 \dots + \dots + 2(j_1+j_2)+1 \end{aligned}$$

Il y a  $(k+1)$  valeurs de  $2(j_1+j_2)$  puisqu'on part de  $k, k-1, \dots, 0$ , c'est à dire de 0 à  $k$  soit  $k+1$ ,

de même il y a  $(k+1)(+1)$  ce qui donne :  $(k+1)(2j_1+2j_2+1)$ .

Il reste :

$$\begin{aligned} &-2k - 2(k-1) - 2(k-2) \dots - 2(k-n) \dots 0 \\ &= -2 \sum_{n=0}^k n = -2 \frac{k(k+1)}{2} \end{aligned}$$

Somme des  $k$  premiers nombres entiers.

Ce qui donne enfin :

$$\begin{aligned} \sum_{J=j_1+j_2-k}^{j_1+j_2} (2J+1) &= (k+1)(2j_1+2j_2+1) - 2 \sum_{n=0}^k n \\ &= (k+1)(2j_1+2j_2+1) - k(k+1) \\ &= (k+1)(2j_1+2j_2+1-k) = (2j_1+1)(2j_2+1) \\ 2j_1k + 2j_2k - k^2 - 4j_1j_2 &= 0 \\ (k-2j_1)(k-2j_2) &= 0 \Leftrightarrow \begin{cases} k=2j_1 \\ k=2j_2 \end{cases} \end{aligned}$$

Pour avoir  $J_m > 0$ , il faut choisir la plus petite des valeurs.

Si  $j_1 > j_2$  on a  $j_1+j_2-k = j_1+j_2-2j_2 = j_1-j_2$

$$j_1-j_2 \leq J \leq j_1+j_2.$$

ou d'une façon générale

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$$

Pour la valeur M on aura dégénérescence autant de fois qu'on pourra trouver des couples  $m_1$  et  $m_2$  tels que  $m_1 + m_2 = M$  et par conséquent toute combinaison de fonctions propres sera également fonction propre des mêmes opérateurs.

$$|J, M\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{m_1 m_2} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad M = m_1 + m_2$$

on aura  $2J + 1$  valeurs de M, soit  $2J + 1$  fonctions propres.

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$$

Un moyen simple d'établir le nombre de fonctions propres  $|J, M\rangle$ , correspondant à une valeur propre M telle que  $M = m_1 + m_2 \leq j_1 + j_2$ , est de construire un diagramme de type ci-dessous.

On prend pour exemple :  $j_1 = 3, j_2 = 2$ .

Pour une valeur donnée de M, le nombre de fonctions dégénérées est donné par le nombre de manière d'obtenir cette valeur de M en additionnant les valeurs de  $m_1$  et  $m_2$ .

On peut voir sur cet exemple que :

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 35$$

Ainsi à partir des deux fonctions propres dégénérées associées à  $M = 4$  on pourra construire deux combinaisons linéaires, l'une fonction propre de  $\hat{J}^2$  pour la valeur propre  $J = 5$ , l'autre pour  $J = 4$ .

$J$		fonctions
$j_1 + j_2 = 5$	$-5 < M < 5$	11
$j_1 + j_2 - 1 = 4$	$-4 < M < 4$	9
$j_1 + j_2 - 2 = 3$	$-3 < M < 3$	7
$j_1 + j_2 - 3 = 2$	$-2 < M < 1$	5
$j_1 + j_2 - 4 = 1$	$-1 < M < 1$	3
		35

J prend toutes les valeurs :

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$$

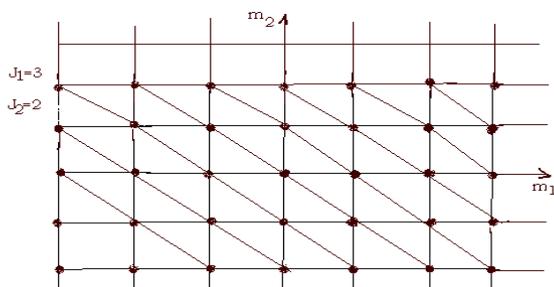
Autres exemples :

$$j_1 = 3, j_2 = 1$$

$$j_1 + j_2 = 4$$

$$j_1 - j_2 = 2$$

M	$ J, M\rangle$	J
4	$ 3,1\rangle$	4
3	$ 2,1\rangle,  3,0\rangle$	4 3
2	$ 1,1\rangle,  2,0\rangle,  3,-1\rangle$	4 3 2
1	$ 0,1\rangle,  1,0\rangle,  2,-1\rangle$	4 3 2
0	$ 0,0\rangle,  1,-1\rangle,  -1,1\rangle$	4 3 2
-1	$ 0,-1\rangle,  -1,0\rangle,  -2,1\rangle$	4 3 2
-2	$ -1,-1\rangle,  -2,0\rangle,  -3,1\rangle$	4 3 2
-3	$ -2,1\rangle,  -3,0\rangle$	4 3
-4	$ -3,-1\rangle$	4



Dans ce diagramme les couples donnant la même valeur de  $M$  sont les points situés sur la même parallèle à la seconde diagonale.

sur cet exemple on a :  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 35$

$M = m_1 + m_2$	Nombre de Couples	fonctions dégénérées
5	1	1
4	2	2 " "
3	3	3 " "
2	4	4 " "
1	5	5 " "
0	5	5 " "
-1	5	5 " "
-2	4	4 " "
-3	3	3 " "
-4	2	2 " "
-5	1	1 " "

## V- MOMENT CINÉTIQUE DE SPIN

Pour interpréter certains résultats expérimentaux, plus particulièrement la célèbre Expérience de Stern et Gerlach, on a été amené à associer à chaque électron un moment cinétique intrinsèque, appelé spin, à valeur propre demi entière.

Ce moment cinétique n'a pas d'équivalent en mécanique classique, il est interprété comme un moment de rotation de l'électron sur lui-même. On explique aussi le dédoublement des raies par interaction entre le moment cinétique **de spin** et le **moment cinétique orbital**.

L'équation de Dirac, analogue à celle de Schrödinger, introduit la notion de spin (équation relativiste).

Dans la mécanique de Schrödinger, il sera nécessaire d'introduire dans son formalisme, les termes traduisant l'existence du spin.

Ainsi donc l'électron tourne sur son orbite, ce qui se traduit par  $\vec{L}$ , moment cinétique orbital de l'électron ; en même temps l'électron tourne sur lui-même, ce qui se traduit par  $\vec{S}$ , moment cinétique de spin.  $\hat{S}_z$  (similaire  $\hat{L}_z$ ) est la projection du moment cinétique de spin sur l'axe Oz.

S : nombre quantique associé à  $\hat{S}$ , qui ne peut prendre que la valeur  $\frac{1}{2}$  lorsqu'il s'agit d'un seul électron.

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \text{ (correspond à } m_l \text{)}.$$

⇒ **Formalisme de Pauli** :

L'opérateur  $\hat{S}$  possède toutes les propriétés d'un moment cinétique avec la seule limitation que sa projection sur l'axe z soit  $\pm \frac{1}{4\pi}$  pour un seul électron.

$$\hat{S}_z \varphi = m_s \varphi \quad m_s = \pm \frac{h}{4\pi}.$$

$$\hat{S}^2 \varphi = S(S+1)\varphi \quad \text{avec} \quad S = \frac{1}{2}, \frac{h}{2\pi} = 1$$

Aux deux valeurs propres de  $\hat{S}_z$ , il correspond deux fonctions propres notées

$$\alpha \text{ et } \beta \text{ telles que : } \hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha \text{ et } \hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \beta$$

ou :  $\hat{S}_z \alpha(1) = \frac{1}{2} \alpha(1)$

Ces fonctions sont normées et orthogonales :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle = \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle = 1$$

$$\langle \beta | \beta \rangle = \langle \beta(1) | \beta(1) \rangle = \langle \beta(2) | \beta(2) \rangle = 1$$

$$\langle \alpha(1) | \beta(2) \rangle \text{ n'a aucun sens.}$$

L'application des résultats déjà connus pour le moment cinétique entraîne :

$$\hat{S}^2 \alpha = S(S+1)\alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4} \alpha \text{ pour un électron}$$

$$\hat{S}^2 \beta = \frac{3}{4} \beta$$

$$\hat{S}^+ \alpha = 0 \text{ on rappelle que : } \hat{S}^+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y \text{ et } \hat{S}^- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$$

$$\hat{S}^+ \beta = \alpha$$

$$\hat{S}^- \alpha = \beta$$

$$\hat{S}^- \beta = 0$$

sous forme matricielle on peut écrire :  $S^+ \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, S^- \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$

⇒ **Matrices de Pauli :**

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \beta \quad \hat{S}_z \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} (S^+ + S^-)$$

$$\hat{S}_x \alpha = \frac{1}{2} \beta \quad \hat{S}_x \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_x \beta = \frac{1}{2} \alpha$$

$$\hat{S}_y = \frac{1}{2i} (\hat{S}^+ - \hat{S}^-)$$

$$\hat{S}_y \alpha = \frac{i}{2} \beta \qquad \hat{S}_y \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{2} \\ -\frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_y \beta = -\frac{i}{2} \alpha$$

On peut donc représenter chaque opérateur dans la base  $(\alpha, \beta)$  par les matrices suivantes :

$$S_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sigma_x$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

En opérant de la même façon, on peut obtenir les composantes de l'opérateur du moment cinétique de spin par les matrices de spin :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & +i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

On vérifie que :

$$\langle \alpha | \hat{S}_x | \alpha \rangle = 0 \qquad \langle \beta | \hat{S}_x | \beta \rangle = 0$$

$$\langle \alpha | \hat{S}_x | \beta \rangle = \frac{1}{2} \qquad \langle \beta | \hat{S}_x | \alpha \rangle = \frac{1}{2}$$

En notation de Dirac :

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \alpha | \hat{S}_x | \alpha \rangle & \langle \alpha | \hat{S}_x | \beta \rangle \\ \langle \beta | \hat{S}_x | \alpha \rangle & \langle \beta | \hat{S}_x | \beta \rangle \end{pmatrix}$$

On peut aussi montrer que :

$$(\sigma_X)^2 + (\sigma_Y)^2 + (\sigma_Z)^2 = 3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

de telle sorte que :

$$S^2 = \frac{1}{4}(\sigma_X^2 + \sigma_Y^2 + \sigma_Z^2) = 3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

de même que :

$$\sigma_X \cdot \sigma_Y + \sigma_Y \cdot \sigma_Z + \sigma_Z \cdot \sigma_X = 0$$

Ces matrices sont donc normées et orthogonales.

# ATOME HYDROGENOIDE

Nous avons traité dans le chapitre précédent la construction des harmoniques sphériques qui peuvent être utilisées dans la détermination des fonctions d'onde des systèmes atomiques.

Nous allons, dans le présent chapitre, aborder la description des systèmes atomiques en commençant par le cas le plus simple des atomes hydrogénéoïdes et comme exemple l'atome d'hydrogène.

L'atome d'hydrogène est le plus simple des atomes puisqu'il est constitué d'un proton et d'un électron. L'équation de Schrödinger relative à ce système peut s'avérer être facilement intégrable. Nous envisagerons ici le cas général d'un électron gravitant autour d'un noyau de charge  $+Ze$  c'est le cas de  $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ .

## I - RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRODINGER.

### ① Expression de l'hamiltonien

L'étude des systèmes atomiques ou moléculaires, de façon générale, consiste à considérer les interactions des électrons entre eux, des noyaux entre eux et celles entre noyaux électrons. L'hamiltonien d'un système s'écrit :  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

Avec  $\hat{T}$  opérateur énergie cinétique et  $\hat{V}$  opérateur énergie potentielle.

Pour un atome :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \Delta_N - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_i + \hat{V}$$

$\Delta$  est le Laplacien.

Le terme relatif à l'interaction entre les noyaux est absent du fait qu'il s'agit d'un seul atome.

$M$  : masse du noyau et  $m$  celle de l'électron.

On sait que :

$$M \gg m \Rightarrow \frac{1}{M} \ll \frac{1}{m}$$

Négliger le terme en  $\frac{1}{M}$  devant celui en  $\frac{1}{m}$ , cela revient à négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, c'est à dire, considérer la vitesse des noyaux comme très faible devant celle des électrons, autrement dit considérer les noyaux comme étant fixes. C'est l'approximation de **Born-Oppenheimer**.

L'hamiltonien électronique s'écrit alors :  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta + \hat{V}$  pour un seul électron.

L'opérateur  $\hat{V}$ , qui représente l'énergie potentielle, peut- être obtenu à partir de la relation :  $dV = Fdr$ ,  $F$  est la force d'attraction.

$$\hat{V} = \int_{\infty}^r F dr = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Cela suppose qu'il s'agit de l'atome d'hydrogène avec  $Z=1$ ,  $e$  est la charge de l'électron. En remplaçant dans l'expression de  $\hat{H}$  on obtient :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

L'équation à résoudre est :  $\hat{H}\psi = E\psi$

En remplaçant  $\Delta$  et  $\hat{V}$  par leurs expressions on a :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi = E\psi$$

L'utilisation des coordonnées sphériques constitue un moyen bien pratique qui permet de séparer facilement les variables, puisque  $\hat{V}$  ne dépend que de  $r$ , et par conséquent l'intégration de l'équation de Schrödinger devient plus accessible. Pour cela on rappelle que :

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

Le laplacien en coordonnées sphériques s'écrit :

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

Compte tenu de l'expression analytique du carré du moment cinétique, l'hamiltonien peut inclure  $\hat{L}^2$  dans sa formulation, ce qui permet d'écrire :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2mr^2} (\hat{D} - \hat{L}^2) - \frac{e^2}{r}$$

avec : 
$$\hat{D} = \frac{\partial}{\partial r^2} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) h^2$$

$$\hat{L}^2 = \frac{-h^2}{4\pi^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

On peut montrer aisément que :  $\hat{H}$  et  $\hat{L}^2$  commutent.

en effet : 
$$\hat{H}\hat{L}^2 = -\frac{1}{2mr^2} (\hat{D} - \hat{L}^2)\hat{L}^2 - \frac{e^2}{r} \hat{L}^2$$

$$\hat{L}^2 \hat{H} = -\frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 (\hat{D} - \hat{L}^2) - \hat{L}^2 \frac{e^2}{r}$$

Ceci est vrai si  $\hat{D}\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{D} = 0$

Or  $\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \hat{L}^2 = \hat{L}^2 \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$  puisque  $\hat{L}^2$  est indépendant de r.

donc :

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad \Rightarrow \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 ; \text{ par conséquent } \hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z \text{ admettent le même}$$

système de fonctions propres.

## ② Séparation des variables

La résolution de l'équation de Schrödinger va permettre d'accéder à la détermination des valeurs propres, qui sont les différents niveaux d'énergie de l'atome et les fonctions propres qui sont les orbitales atomiques. Cette résolution est donc possible grâce à une séparation des variables. Nous pouvons, comme auparavant, écrire  $\psi(r, \theta, \varphi)$  sous la forme :

$$\begin{aligned}\psi(r, \theta, \varphi) &= R(r) Y(\theta, \varphi) \\ &= R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)\end{aligned}$$

$R(r)$  est appelé fonction radiale.  $Y(\theta, \varphi)$  sont les fonctions angulaires ou les harmoniques sphériques dont la détermination a été obtenue dans le chapitre précédent.

Nous avons à résoudre :  $\hat{H}\psi = E\psi$

d'après ce qui précède  $\hat{L}^2$ , nous savons que :

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L(L+1)Y(\theta, \varphi)$$

cette équation s'écrit alors, en remplaçant  $\hat{L}^2$  par son expression analytique :

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \right] - \frac{e^2}{r} \psi = E\psi$$

Si on divise cette équation par  $R\Theta\Phi$  on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \\ = -\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \lambda\end{aligned}$$

C'est donc une séparation de variables entre  $r$  d'un côté et  $(\theta, \varphi)$  de l'autre. le même raisonnement nous conduit, comme précédemment, à séparer aussi les variables  $\theta$  et  $\varphi$ .

on obtient alors :

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

L'équation en  $\theta$  et  $\varphi$  donne comme valeur propre  $L(L+1)$  à  $\frac{h^2}{4\pi^2}$  près, selon la formulation déjà connue :

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L(L+1) Y(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{1}{\theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2\theta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = L(L+1) Y(\theta, \varphi) \frac{h^2}{4\pi^2}$$

Ce qui impose :  $\lambda = L(L+1)$  ( $L$  entier  $\geq 0$ )

Nous avons déjà établi que  $\theta(\theta)$  dépend des nombres quantiques  $L$  et  $m$  et  $\Phi(\varphi)$  dépend uniquement de  $m$ .

Nous rappelons ci-dessus les expressions analytiques des fonctions  $\theta(\theta)$  et  $\Phi(\varphi)$  déjà obtenues dans le chapitre précédent.

⇒ **Solutions de l'équation en  $\phi$**

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \Rightarrow \Phi = Ae^{im\varphi}$$

avec  $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$  ,  $\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

La fonction doit être uniforme, c'est à dire qu'elle ne doit qu'une seule valeur pour chaque valeur de  $\varphi$  ⇒ m entier.

⇒ **Solution de l'équation en  $\theta$**

$$\theta(\theta) = N(\sin\theta)^{|m|} P_2^m(\cos\theta)$$

$$P_L^m(\cos\theta) = \sum_p a^p (\cos\theta)^p$$

⇒ Solution de l'équation radiale

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) = L(L+1)$$

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) R = L(L+1)R$$

On montre que les solutions de cette équation sont de type :

$$R(r) = N e^{-\frac{r}{na_0}} L_n^L(r)$$

$L_n^L(r)$  est appelé, polynôme de **Laguerre associé**.

La fonction radiale  $R(r)$  dépend des nombres quantiques  $n$  et  $L$ .

Les valeurs propres associées aux fonctions radiales sont les niveaux d'énergie de l'atome, leur expression générale est :

$$E_n = -\frac{Z}{n^2} \cdot \frac{4\pi m e}{2h^2} \quad e = \text{Charge de l'électron}$$

$m =$  masse de l'électron

ou encore :

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \quad \text{avec} \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}$$

Pour l'atome d'hydrogène on retrouve la formulation connue :

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{2n^2}} \quad \text{avec} \quad a_0 = 1 \quad \text{en unités atomiques.}$$

La fonction d'onde totale dépend donc des nombres quantique  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et à chaque système de valeurs  $(n, l, m)$  correspond une fonction  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ . Ces nombres quantiques résultent de la forme mathématique de l'équation de Schrödinger, donc des expressions analytiques des fonctions  $R$ ,  $\theta$  et  $\Phi$  des conditions physiques imposées à la fonction  $\psi(r, \theta, \varphi)$ .

### ③ Conditions aux limites

Lorsque  $r \rightarrow \infty$  si le potentiel  $\rightarrow 0$  (ce qui est le cas pour le potentiel coulombien) les solutions doivent tendre asymptotiquement vers les solutions de l'équation radiale et la fonction s'annule aux limites du domaine.

Rappelons que :

- n est toujours  $> 0$

- $l < n$

- $-l \leq m \leq l$

### ④ Expressions des fonctions propres

Nous donnons ci-dessous un tableau récapitulatif des fonctions d'onde  $\psi_{n,l,m}$  pour quelques valeurs de ces paramètres.

n	l	m	$R_l^n(r)$	$Y_m^l(\theta, \varphi)$	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \mu)$	$E_n$
1	0	0	$R_0^1 = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	13,6
2	0	0	$2 \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$3,4 Z^2$
	1	0	$\frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{2a_2} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	“ $Y_0^1$	-3,4 $Z^2$
		+1	idem	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	“ $Y_1^1$	-3,4 $Z^2$
		-1	idem	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	“ $Y_{-1}^1$	-3,4 $Z^2$

On rappelle que :  $\psi_{n,l,m} = R(r)\gamma(\theta, \phi)$

## II- ANALYSE DES RESULTATS

Dans ce qui suit nous allons analyser les résultats obtenus dans le cas de l'atome d'hydrogène pour lequel  $Z=1$ .

### ① Etat fondamental :

L'état fondamental de l'atome d'hydrogène a la valeur minimum du spectre énergétique.

$$\text{soit : } E_n = -\frac{e^2}{2n^2} \cdot \frac{1}{a_0} \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

$$\text{en u . a : } \quad \frac{h}{2\pi} = 1 \quad a_0 = 1 \quad (a_0 = 0.529167 \text{ \AA}) \quad \text{et } e = 1$$

$$\text{pour } \underline{n=1} \quad E_1 = -\frac{1}{2} u.a \quad \text{soit : } \boxed{E_1 = -13,6 \text{ eV}}$$

### a) Potentiel d'ionisation :

C'est l'énergie nécessaire à l'arrachement de l'électron pour l'envoyer à l'infini.

$$PI = -E_1 = 13,6 \text{ eV}$$

### b) Etude de la fonction d'onde :

$$\psi_{n,l,m} = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

pour  $Z=1$

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad \text{c'est l'orbitale } 1s \text{ pour l'atome d'hydrogène}$$

$\psi_{100} = \psi_{1s}$  ne dépend ni de  $\theta$  ni de  $\varphi$ , elle est donc de symétrie sphérique ; on dit qu'elle présente une isotropie dans l'espace.

$$\psi_{1s} = N e^{-\frac{r}{a_0}} \Rightarrow N^2 = \langle \psi_{1s} | \psi_{1s} \rangle$$

$$\boxed{\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}}$$

La densité de présence (ou probabilité de présence) est donnée par la relation :

$$P_{1s} = \psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

On définit aussi la densité radiale : ou probabilité de présence de l'électron entre deux sphères de rayons  $r$  et  $r + dr$  comme suit :

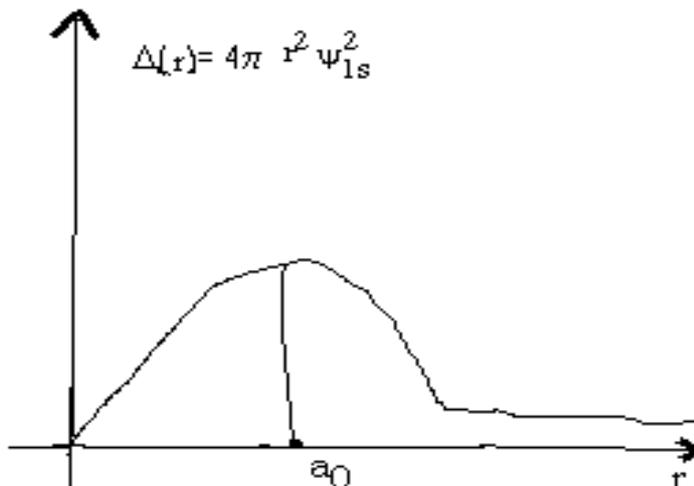
$$dP = \psi^2 d\tau \quad d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$$= 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 \, dr \quad = 4\pi r^2 \, dr$$

$$\frac{dP}{dr} = D(r) = 4\pi r \psi_{1s}^2$$

$$= \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Le maximum est obtenu pour  $r = a_0$  , c'est ce qui est illustré sur la représentation graphique ci-dessous.



La question qu'on peut se poser est quel est le rayon moyen de cette première orbitale de l'atome d'hydrogène dite orbite de Bohr ? Le rayon moyen de l'orbitale 1s est donnée par la relation ; qui est la valeur moyen de l'opérateur  $\hat{r}$  .

$$\langle r_{1s} \rangle = \langle \psi_{1s} | \hat{r} | \psi_{1s} \rangle$$

$$= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{4}{a_0^3} \cdot \frac{3a_0^4}{8}$$

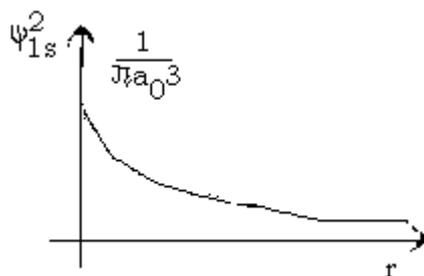
$$= \frac{3}{2} a_0$$

Comme le montre la figure précédente, la sphère de plus forte densité électronique est celle qui correspond à la première orbite de Bohr de rayon  $a_0$ . Or le rayon moyen de l'orbite 1s calculé est supérieur à celui de cette orbite de Bohr.

$r_{moyen} = \frac{3}{2}a_0$  : c'est la grandeur observable éventuellement accessible à l'expérience.

Examinons maintenant la densité de présence donnée par le carré de la fonction d'onde :  $\psi_{1s}^2$

Sa représentation graphique nous donne :



Nous constatons sur cette figure que la densité de présence est maximale sur le noyau. Ce qui ne signifie pas que l'électron doit se positionner sur le noyau, mais tout simplement que celui-ci doit être constamment présent dans le voisinage immédiat du noyau. Rappelons que nous avons à faire à un système lié et donc que l'électron a le plus de chance de se trouver en moyenne dans une orbite légèrement plus grande que celle de Bohr.

Pour l'orbitale 2s, elle a l'expression suivante :

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

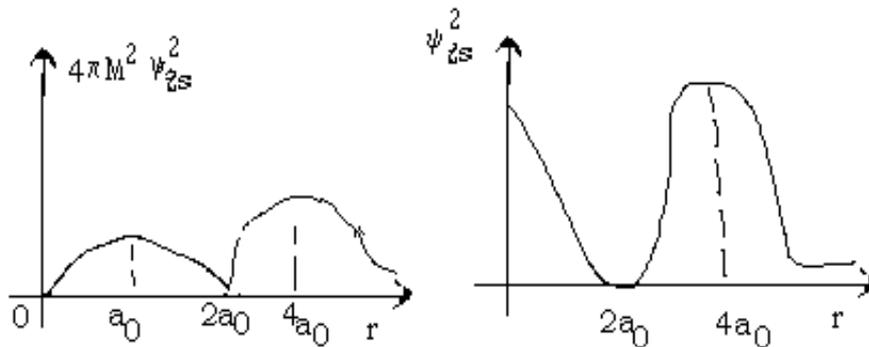
$P_{2s}$  est la densité de présence de l'électron décrit par l'orbitale  $\psi_{2s}$  :

de façon similaire à  $P_{1s}$  :

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

Les extremums de cette fonction sont donnés par :  $\frac{dP_{2s}}{dr} = 0$  ; les valeurs correspondantes sont  $r = 0$  ,  $r = 2a_0$  et  $r = 4 a_0$  qui correspondent aux maximum et minimum de la fonction  $P_{2s}$ .

Les représentations graphiques de  $D(r)$ , densité radiale, et  $P_{2s}$ , densité de présence, sont données ci-dessous.



En ce qui concerne le rayon moyen de l'orbitale 2s on obtient :

$$\begin{aligned} \langle r_{2s} \rangle &= \langle \psi_{2s} | r | \psi_{2s} \rangle \\ &= 6 a_0 \end{aligned}$$

Cette valeur indique aussi que le rapport entre les sphères 1s et 2s est de 4.

D'une façon générale et pour un n donné et un l donné, le rayon moyen d'une orbitale est donné par la relation :

$$\langle r \rangle_{n1} = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - 1(1+1)] \neq r_{Bohr}$$

Connaissant l'expression des orbitales et leurs caractéristiques, leur énergie est donné par :

$$\iiint \psi \hat{H} \psi r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$\psi^2 d\tau$  : est la probabilité de présence de l'électron dans un élément de volume  $d\tau$ .

$4\pi r \psi^2 dr$  : est la probabilité de trouver l'électron à une distance r du noyau.

$-e|\psi|^2$  : est la probabilité de densité de charge.

La probabilité de présence est maximale pour  $r = 0$ . Par exemple :  $\psi_{100}^2$  est maximale sur le noyau, et montre que la position probable de l'électron est située dans un voisinage immédiat du noyau ce qui signifie que la chance de trouver l'électron au voisinage du noyau est grande.

Par ailleurs :

$$\langle r \rangle_{1s} = \frac{3}{2} a_0 > a_0 \qquad a_0 = 0,529367 \text{ \AA}$$

Cette valeur indique clairement que la probabilité moyenne de présence de l'électron est plus grande à l'extérieur de l'orbite de Bohr de sorte qu'on ne retrouve pas la prévision du modèle de Bohr.

**\* Signification des nombres quantiques.**

Nous avons vu que les fonctions d'onde de l'atome hydrogénoïde dépendent de 3 nombres quantiques  $n, l, m$ .

$n$  : nombre quantique principal, positif, et détermine l'énergie de l'électron.

$l$  : nombre quantique secondaire et lié au module du moment cinétique orbital  $\vec{l}$  de l'électron.

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$m$  : nombre quantique magnétique, lié à la projection de  $\vec{l}$  sur l'axe  $oz$ .

Pour chaque valeur de  $n$  il y a  $(n-1)$  valeurs possibles de  $l$  et pour une valeur de  $l$  il y a  $(2l + 1)$  valeurs possibles de  $m$ .

A chaque valeur de  $n$  se trouvent associés  $N$  états propres tel que  $N = n^2$ .

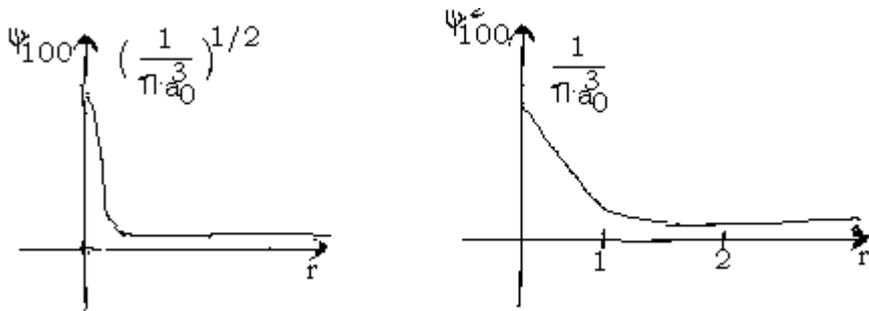
Si on tient compte du spin en plus, ce nombre devient  $2 n^2$ .

Pour  $n = 1$  il n'y a qu'un état propre (non dégénéré).

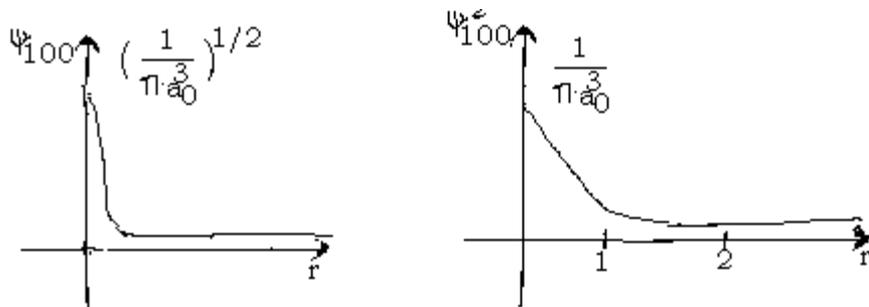
**c) Représentation graphique des fonctions d'onde.**

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

Comme on le constate cette expression ne dépend ni de  $\theta$  ni de  $\varphi$  et représente par conséquent une fonction d'onde isotrope. Elle possède une symétrie sphérique. Pour illustrations nous reportons ci-dessous les fonctions  $\psi_{1s}$  et  $\psi_{2s}$ .



$$\psi_{200} = \psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad Z=1 \text{ pour l'atome d'hydrogène}$$



On retrouve ainsi un résultat voisin de la théorie de Bohr à savoir que dans l'état fondamental la première pellicule a plus de chance de renfermer l'électron. En effet, elle possède un rayon moyen relativement proche de celui de la première orbite de Bohr.

Ces fonctions hydrogénéoïdes forment un système orthogonal :

$$\langle \psi_{nlm} | \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Pour  $l=1, \forall n$  on a trois fonctions dont la forme :

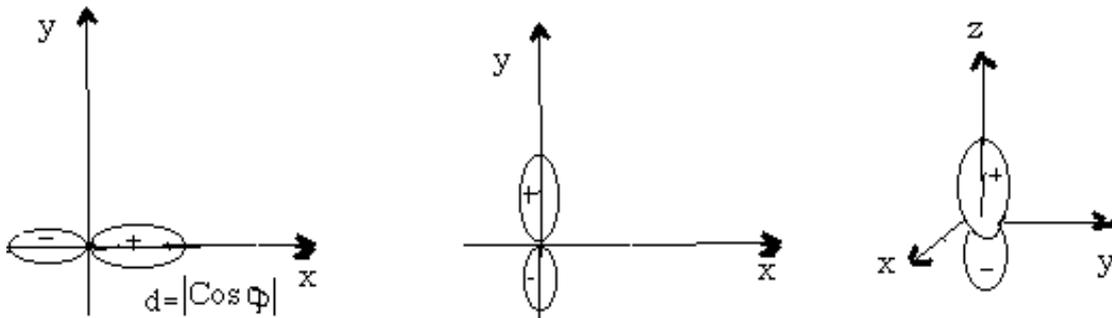
$$R(r) \cos \theta = R(r) \frac{z}{r}$$

$$R(r) \sin \theta \cos \varphi = R(r) \frac{x}{r}$$

$$R(r) \sin \theta \sin \varphi = R(r) \frac{y}{r}$$

Nous représentons les projections sur les axes  $ox$ ,  $oy$  et  $oz$  des expressions des fonctions :

$$\psi_{n10}, \psi_{n11} \text{ et } \psi_{n1-1}$$



L'orientation axiale de ces fonctions découle des expressions ci-dessus.

Les signes représentent conventionnellement ceux de la fonction selon les régions de l'espace. Ils n'ont pas de signification physique comme la fonction d'onde elle-même.

Ces courbes s'appellent **les orbitales atomiques hydrogénoïdes**.

Pour  $n=2, l=1, m=1, 0, -1$ , on a trois OA équivalentes qui pointent chacune dans une direction déterminée ( $x, y$  ou  $z$ ) compte tenu de son expression analytique

### ② Etat excité

La résolution de l'équation de Schrödinger donne une succession d'états possibles,  $E_1, E_2, E_3, \dots$  et une transition électronique (absorption ou émission) correspond au passage d'un électron d'un niveau  $E_i$  à un nouveau  $E_j$  tel que :

$$\Delta E = E_j - E_i = h\nu$$

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

On retrouve ainsi la série de Balmer.

$$h\nu = E_j - E_i = -\frac{Z^2}{2n_j^2} + \frac{Z^2}{2n_i^2} + \frac{Z^2}{2} \left( \frac{1}{n_i^2} + \frac{1}{n_j^2} \right)$$

$$\nu = \frac{Z^2}{2h} \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

Cette formule, dont l'interprétation avait fait le succès du modèle de Bohr, permet de rendre compte du spectre d'absorption des atomes hydrogénoïdes.

## LES METHODES D'APPROXIMATIONS

Nous avons vu que dans le cas de l'atome hydrogénoïde , il est possible de résoudre rigoureusement l'équation de Schrödinger. Mais, comme nous allons le voir, c'est le seul cas où la solution exacte peut-être atteinte.

Pour aborder la résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes plus compliqués (plusieurs noyaux et plusieurs électrons), il faut faire appel à des méthodes, moins rigoureuses, dites méthodes d'approches ou méthodes d'approximations. Les deux principales méthodes connues et couramment utilisées sont : la méthode des perturbations et la méthode des variations. En préparation de l'étude des systèmes à plus d'un électron, nous allons dans ce qui suit développer ces deux méthodes.

### A - METHODE DES PERTURBATIONS.

#### I - CAS DE NON DÉGÉNÉRESCENCE.

##### ① Exposé de la méthode.

Nous traiterons tout d'abord le cas de non dégénérescence, c'est à dire qu'à chaque valeur propre correspond une fonction propre et une seule. Nous nous intéresserons ici qu'à la perturbation indépendante du temps.

La méthode des perturbations permet d'obtenir les valeurs propres et les fonctions propres approchées pour une équation de Schrödinger qui n'a pas de solution exacte, soit :  $\hat{H}\psi = E\psi$

L'approche consiste donc à partir des valeurs propres et des fonctions propres, d'un système ayant des solutions exactes et qui est assez peu différent de celui-ci qui nous intéresse, déduire les solutions approchées de ce dernier.

Soit  $\hat{H}_0$  l'hamiltonien du système non perturbé dont on connaît les solutions exactes, tel que :  $\hat{H}_0\psi_i^0 = E_i^0\psi_i^0$  (1)

On admet que l'hamiltonien du système à déterminer peut s'écrire sous la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{P}$$

$\hat{H}_0$  est connu,  $\hat{P}$  est un opérateur de perturbation, qui exprime la différence entre les deux systèmes. Il est plus commode d'écrire cet opérateur sous la forme  $\lambda \hat{P}$ , avec  $\hat{P}$  hermétique indépendant du temps et  $\lambda$  un paramètre réel.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{P} \quad 0 < \lambda < 1$$

L'équation à résoudre est donc :

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{P})\psi_i = E_i \psi_i$$

On sait résoudre  $\hat{H}_0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0$

$$\text{Si } \lambda \rightarrow 0 \quad \hat{H} \rightarrow \hat{H}_0$$

$\psi_i^0$  fonctions propres associées à  $\hat{H}_0$ .

$\lambda$  est un paramètre qui est utilisé pour déterminer l'ordre de la perturbation.

**Exemple** : cas de deux électrons et un seul noyau.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

$$\hat{P} = \frac{e^2}{r_{12}}$$

Le terme d'interaction entre électrons représente le terme de perturbation.

On sait résoudre :  $\hat{h}_1 \varphi_1 = e_1 \varphi_1$  et  $\hat{h}_2 \varphi_2 = e_2 \varphi_2$

Selon le modèle hydrogéoïde :

$$\psi_0(1,2) = \varphi_1 \varphi_2 \text{ est solution de } H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

$$\hat{H}_0 \varphi_1 \varphi_2 = (e_1 + e_2) \varphi_1 \varphi_2 \Rightarrow E_0 = e_1 + e_2$$

Dans le cas général, on se propose de résoudre l'équation inconnue :

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad (2)$$

On admet pour cela que  $E_i$  et  $\psi_i$  peuvent être développées en série sous la forme

:

$$E_i = E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots$$

$$\psi_i = \psi_i^0 + \lambda \psi_i^1 + \lambda^2 \psi_i^2 + \dots \quad (3)$$

Cela signifie que l'énergie  $E_i$  et la fonction  $\psi_i$  du niveau  $i$  peuvent être déduites de  $E_i^0$  et  $\psi_i^0$  moyennant une correction à apporter à l'énergie et la fonction d'onde.

Les termes de perturbation en  $\lambda$  et  $\lambda^2$  sont petits devant  $\hat{H}_0$  (ou plutôt leurs effets énergétiques sont faibles comparés à ceux de  $\hat{H}_0$ ).

Il s'agit alors d'évaluer les termes successifs de perturbation d'ordre 1, 2 etc...et accéder à  $E_i$  et  $\psi_i$ , soient :

$$E_i^{(1)}, E_i^{(2)}, \psi_i^1 \text{ et } \psi_i^2 \quad \text{si on se limite à l'ordre 2.}$$

Pour se faire nous allons remplacer  $E_i$  et  $\psi_i$  par leurs expressions (3) dans la relation (2), ce qui donne :

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{P})(\psi_i^0 + \lambda \psi_i^1 + \dots) = (E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots)(\psi_i^0 + \lambda \psi_i^1 + \lambda^2 \psi_i^2 + \dots) \quad (4)$$

qu'on peut écrire encore, en limitant le développement en série à l'ordre 2 :

$$(\hat{H}_0 \psi_i^0 - E_i^0 \psi_i^0) + \lambda [\hat{H}_0 \psi_i^1 + \hat{P} \psi_i^0 - E_i^0 \psi_i^1 - E_i^1 \psi_i^0] + \lambda^2 [\hat{H}_0 \psi_i^2 + \hat{P} \psi_i^1 - E_i^0 \psi_i^2 - E_i^1 \psi_i^1 - E_i^2 \psi_i^0] = 0$$

On obtient un polynôme en  $\lambda$  qui n'est nul que si tous les coefficients sont nuls. Ce qui nous amène à écrire les équations aux différents ordres envisagés.

- **Ordre zéro** :

$$\hat{H}_0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0 \quad (5)$$

- **Ordre 1** :

$$(\hat{H}_0 - E_i^0) \psi_i^1 + (\hat{P} - E_i^1) \psi_i^0 = 0 \quad (6)$$

- **Ordre 2** :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \psi_i^2 + \hat{P} \psi_i^1 - E_i^0 \psi_i^2 - E_i^2 \psi_i^0 - E_i^1 \psi_i^1 &= 0 \\ (\hat{H}_0 - E_i^0) \psi_i^2 + (\hat{P} - E_i^1) \psi_i^1 - E_i^2 \psi_i^0 &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

On peut voir tout de suite que l'équation (5) est l'équation de Schrödinger pour le système non perturbé. Les autres équations (6) et (7) contiennent respectivement les corrections d'ordre 1 et 2 pour les énergies et les fonctions. Nous allons alors résoudre successivement chacune de ces équations, en se limitant aux ordres 1 et 2.

## ② Perturbation d'ordre 1

### a) Energie

La résolution de l'équation (6) doit permettre la détermination des corrections  $E_i^1$  et  $\psi_i^1$  en énergie et en fonction.

Multiplions l'équation (6) par  $\psi_i^{0*}$  à gauche et intégrons :

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^0 | \hat{H}_0 - E_i^0 | \psi_i^1 \rangle + \langle \psi_i^0 | \hat{P} - E_i^1 | \psi_i^0 \rangle &= 0 \\ \langle \psi_i^0 | \hat{H}_0 | \psi_i^1 \rangle - E_i^0 \langle \psi_i^0 | \psi_i^1 \rangle + \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle - E_i^1 \langle \psi_i^0 | \psi_i^0 \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

$\hat{H}_0$  est un opérateur hermétique, l'ensemble de ses fonctions propres est un ensemble complet de fonctions orthonormées sur lequel on peut développer n'importe quelle autre fonction. Nous pouvons, en particulier, développer  $\psi_i^1$  sur la base  $\psi_j^0$  :

$$\psi_i^1 = \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \quad (9)$$

Ce qui permet d'écrire, en remplaçant dans l'équation (8) :

$$\langle \psi_i^0 | \hat{H}_0 - E_i^0 | \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \rangle + \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^1 \rangle - E_i^1 \langle \psi_i^0 | \psi_i^0 \rangle = 0$$

Le 1<sup>er</sup> terme de cette équation est nul, en effet :

$$\begin{aligned} & \langle \psi_i^0 | \hat{H}_0 | \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \rangle - E_i^0 \langle \psi_i^0 | \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \rangle \\ &= \sum_j \alpha_{ij} \langle \psi_i^0 | \hat{H}_0 | \psi_j^0 \rangle - E_i^0 \sum_j \alpha_{ij} \langle \psi_i^0 | \psi_j^0 \rangle \end{aligned}$$

$\psi_j^0$  est fonction propre de l'opérateur  $\hat{H}_0$  pour la valeur propre  $E_j^0$  ce qui donne :

$$\sum_j \alpha_{ij} (E_j^0 - E_i^0) \langle \psi_i^0 | \psi_j^0 \rangle$$

La base est orthogonale :  $\langle \psi_i^0 | \psi_j^0 \rangle = 0$  pour  $i \neq j$  et  $\langle \psi_i^0 | \psi_i^0 \rangle = 1$

L'équation (8) devient alors :

$$\boxed{E_i^1 = \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle} \quad (10)$$

On constate que la correction énergétique au premier ordre est tout simplement la valeur moyenne de l'opérateur  $\hat{P}$  prise sur la fonction non perturbée  $\psi_i^0$ .

### **b) Fonction d'onde**

La fonction d'onde  $\psi_i^1$  est déterminée par la connaissance des coefficients de développement  $\alpha_{ij}$ , pour cela multiplions l'équation (6) par  $\psi_k^0$  et intégrons pour le cas où  $k \neq i$

$$\langle \psi_k^0 | \hat{H}_0 - E_i^0 | \psi_i^1 \rangle + \langle \psi_k^0 | \hat{P} - E_i^1 | \psi_i^0 \rangle = 0$$

qui d'après l'équation (9) s'écrit :

$$\left\langle \psi_k^0 \left| \hat{H}_0 - E_i^0 \right| \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \right\rangle + \langle \psi_k^0 | \hat{P} - E_i^1 | \psi_i^0 \rangle = 0$$

avec pour le premier terme :

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_K^0 | \hat{H}_0 - E_i^0 | \sum_j \alpha_{ij} \psi_j^0 \rangle &= \sum_j \alpha_{ij} [\langle \psi_K^0 | \hat{H}_0 | \psi_j^0 \rangle - E_i^0 \langle \psi_K^0 | \psi_j^0 \rangle] \\
 &= \sum_j \alpha_{ij} [E_j^0 - E_i^0] \langle \psi_K^0 | \psi_j^0 \rangle \\
 &= \alpha_{iK} [E_K^0 - E_i^0]
 \end{aligned}$$

Le deuxième terme est égal à :

$$\langle \psi_K^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle - E_i^1 \langle \psi_K^0 | \psi_i^0 \rangle = \langle \psi_K^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle \quad \text{car } k \neq i, \text{ donc } \langle \psi_K^0 | \psi_i^0 \rangle = 0.$$

d'où :

$$\alpha_{iK} = \frac{\langle \psi_K^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_K^0} \quad (11)$$

Au niveau de l'approximation d'ordre 1 et si  $\lambda = 1$  on a :

$$\begin{aligned}
 E_i = E_i^0 + \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle &= E_i^0 + P_{ii} \quad \text{avec} \quad P_{ii} = \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle \\
 \psi_i = \psi_i^0 + \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_j^0} \psi_j^0 & \quad (12)
 \end{aligned}$$

### ③ Perturbation d'ordre 2

L'équation (9) permet, de la même façon que précédemment, de calculer les corrections d'ordre 2 en énergie,  $E_i^2$ , et en fonction,  $\psi_i^2$ .

On obtient, après calcul, les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}
 E_i^2 &= \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle^2}{E_j^0 - E_i^0} \\
 \psi_i^2 &= \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle^2}{E_j^0 - E_i^0} \psi_j^0
 \end{aligned} \quad (13)$$

d'où la valeur de l'énergie :

$$E_i = E_i^0 + \langle \psi_i^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle + \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_j^0 | \hat{P} | \psi_i^0 \rangle^2}{E_j^0 - E_i^0} \quad (14)$$

## II- CAS DE DÉGÉNÉRESCENCE

Si  $E_i^0$  est m fois dégénérée, elle lui correspond un système de m fonctions qui peuvent former une base. Nous savons que leur combinaison linéaire est aussi fonction propre du même opérateur pour la même valeur propre.

Dans le développement précédent, nous remplacerons  $\psi_i^0$  par une combinaison linéaire des m fonctions dégénérées :  $\Phi_{1i}^0, \Phi_{2i}^0, \dots, \Phi_{mi}^0$ , ce qui donnerait :

$$E_i = E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \dots$$
$$\psi_i = \sum_m C_m \Phi_{mi}^0 + \lambda \psi_i^1 + \lambda^2 \psi_i^2 + \dots$$

Le calcul des termes de perturbations pour les différents ordres se fait de la même façon que précédemment.

### B -METHODE DES VARIATIONS

Nous venons de voir que la méthode des perturbations permet d'obtenir à la fois les valeurs approchées de l'énergie et les expressions des fonctions d'onde d'un système quelconque. Les calculs limités au second ordre sont néanmoins longs et difficiles, car ils comportent l'évaluation de plusieurs intégrales, ce qui ne peut-être réalisé qu'à l'aide des calculateurs relativement puissants. Sa mise en œuvre ne serait aisée et facilement accessible.

La méthode des variations, comme la méthode des perturbations, va nous permettre d'accéder aux valeurs propres et aux fonctions propres d'un système à l'aide d'un autre procédé de calcul. Elle repose essentiellement sur le théorème des variations.

Soit un système caractérisé par l'opérateur hermitique  $\hat{H}$  et  $E_0, E_1, \dots, E_n$  l'ensemble de ses valeurs propres.

### **Théorème des variations :**

Pour tout système dans un état  $\psi$  on a :

$$\frac{\int_D \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0$$

Puisque  $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$ , cette expression peut se mettre sous la forme :  $\langle \psi | \hat{H} - E_0 | \psi \rangle \geq 0$ ,

et si  $\psi$  est normée, elle devient :  $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0$ .

Ce théorème traduit le fait que la valeur moyenne de  $\hat{H}$ , calculée sur la fonction d'essai du système, doit être supérieure ou égale à la plus petite des valeurs propres de  $\hat{H}$ . Autrement dit cette expression doit être minimale.

### **Application de la méthode des variations .**

Nous choisissons à titre d'exemple typique le calcul d'une fonction d'onde relatif à 2 particules, exprimée sous la forme :  $\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$ ,

$c_1$  et  $c_2$  sont des paramètres variationnels. L'équation dont on veut trouver les solutions est :

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1)$$

En remplaçant  $\psi$  par son expression on a :

$$E = \frac{\langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | \hat{H} | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle}{\langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle} \quad (2)$$

On constate alors que la fonction  $E$  dépend des variables :

$$c_1^*, c_1, c_2^* \text{ et } c_2^*$$
$$E = E(c_1^*, c_1, c_2, c_2^*)$$

Pour que  $E$  soit minimale, il faut que la condition suivante soit satisfaite :

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = \frac{\partial E}{\partial c_1^*} = \frac{\partial E}{\partial c_2^*} = 0 \quad (3)$$

Développons la relation (2) :

$$E = \frac{c_1 c_1^* \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + c_1^* c_2 \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle + c_2^* c_1 \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + c_2 c_2^* \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle}{c_1^* c_1 \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + c_1^* c_2 \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + c_2^* c_1 \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle + c_2^* c_2 \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle} \quad (4)$$

On pose :

$$\langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle = H_{11} \qquad \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle = H_{22}$$

$$\langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle = H_{12}$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = S_{12} \qquad \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle = H_{21}$$

Bien entendu :  $\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1$

Si les coefficients sont réels ( $c_1^* = c_1, c_2^* = c_2$ ) alors :

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_2^* c_1 H_{21} + c_1^2 H_{22}}{c_1^2 + c_2^2 + c_1^* c_2 S_{12} + c_1 c_2^* S_{21}} = \frac{U}{V} \quad (5)$$

La méthode des variations est une procédure assez simple qui permet sans grande difficulté, de résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes pluriélectroniques :

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \left( \frac{U}{V} \right)' = \frac{U'V - V'U}{V^2} = 0 \Rightarrow \frac{U'}{V'} = \frac{U}{V} = E$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\frac{\partial U}{\partial c_1}}{\frac{\partial V}{\partial c_1}} = E$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{2c_1 H_{11} + c_2 H_{12} + c_2 H_{21} + 0}{2c_1 + c_2 S_{12} + c_2 S_{21}} = E$$

$$2c_1 H_{11} + c_2 (H_{12} + H_{21}) = 2c_1 E + c_2 E (S_{12} + S_{21})$$

$$2c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12} + H_{12} - ES_{12}) = 0$$

Comme  $\hat{H}$  est hermétique  $H_{12} = H_{21}$

de même  $S_{12} = S_{21}$

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} + ES_{12}) = 0 \quad (6)$$

En calculant de même  $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ , on arrive au système d'équation suivantes

$\begin{aligned} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (7)$
--

Ce système est homogène et linéaire : ce sont les équations séculaires.

La résolution de ce système conduit aux valeurs de E qui sont les valeurs propres de  $\hat{H}$  ou les niveaux d'énergie du système. En remplaçant E par ses valeurs on obtient les coefficients  $c_i$  des vecteurs propres de  $\hat{H}$  c'est à dire les fonctions d'onde du système.

### Généralisation à N fonctions :

Si on généralise à un système de n fonctions :

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_n c_m \varphi_n \\ E &= \frac{\langle \sum c_m \varphi_m | \hat{H} | \sum c_m \varphi_n \rangle}{\langle \sum c_m \varphi_m | \sum c_m \varphi_n \rangle} \\ E &= \frac{\sum_m \sum_n c_m^* c_m \langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_n \rangle}{\sum_m \sum_n c_m^* c_m \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle} \\ E &= \frac{\sum_m \sum_n c_m^* c_m \langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_n \rangle}{\sum_m \sum_n c_m^* c_m \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle} \\ &= \frac{\sum_m \sum_n c_m^* c_m H_{mn}}{\sum_m \sum_n c_m^* c_m S_{mn}} \end{aligned}$$

L'énergie  $E$  est minimale si  $\frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$ , et compte tenu de ce qui précède on obtient

la relation : 
$$\sum_n c_n (H_{mn} - ES_{mn}) = 0$$

Ou encore :

$$c_m (H_{mm} - E) + \sum_{n \neq m} c_n (H_{mn} - ES_{mn}) = 0$$

Les solutions de ce système d'équations séculaires sont les valeurs propres et les coefficients  $c_i$  des fonctions propres recherchées.

Si on suppose que la base est orthogonale, cette équation se simplifie comme suit :

$$c_m (H_{mm} - E) + \sum_{n \neq m} c_n H_{mn} = 0$$

# ATOME A PLUSIEURS ELECTRONS

## I - INTRODUCTION

La description de l'atome à un seul électron est rendue possible grâce à une résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger relative à ce système. La séparation des variables (en particulier en coordonnées sphériques) permet d'accéder sans difficultés au calcul des niveaux d'énergie des orbitales atomiques ainsi qu'à leurs expressions analytiques.

Mais le problème est différent lorsqu'il s'agit des systèmes atomiques à plus d'un électron. Nous allons essayer dans l'étude de ces systèmes de voir quelles sont les méthodes rigoureuses ou approchées qui nous permettront d'accéder aux mêmes informations recherchées ?

Pour un atome pluriélectronique, l'hamiltonien s'écrit :

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

avec :

$$\hat{T}_i = \frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_i$$

qui représente l'énergie cinétique d'un électron  $i$ .

$$\hat{V} = \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

Ce terme représente l'énergie potentielle globale, qu'on peut décomposer en :

- **Interaction électrons -noyau**

$$\rightarrow \hat{V}_{Ne} = -\sum_i \frac{ze^2}{r_i}$$

C'est un terme attractif relatif à toutes les interactions entre tous les électrons et le noyau de l'atome ( $r_i$  est la distance entre l'électron  $i$  et le noyau).

- **Interaction électron - électron**

$$\rightarrow \hat{V}_{ee} = \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$$

C'est un terme répulsif relatif aux interactions entre tous les électrons de l'atome.

Les termes, relatifs à l'énergie cinétique et à l'interaction électrons-noyau, sont de nature monoélectronique alors le dernier terme relatif à l'interaction entre électrons est un terme bielectronique,  $r_{ij}$  est la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ .

Dans toute description quanta-mécanique la clé du problème réside dans la résolution nécessaire et indispensable de l'équation de Schrödinger, qui comme nous l'avons vu s'écrit :

$$\hat{H}\psi(1,2,3,\dots,n) = E\psi(1,2,3,\dots,n)$$

La fonction d'onde totale du système est fonction de toutes les coordonnées spatiales des particules qu'elle décrit en l'occurrence ici les électrons. Ces coordonnées sont représentées par les numéros des électrons  $1, 2, \dots, n$ .

Compte tenu de ce qui précède l'équation ci-dessus s'écrit :

$$-\frac{h^2}{8m\pi^2} \sum_i \Delta_i \psi - \sum_i \frac{Ze}{r_i} \psi + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \psi = E\psi$$

Dans toute notre description nous avons omis le coefficient  $4\pi \epsilon_0$  à côté de  $r_i$  et  $r_{ij}$  pour des raisons d'unités, il est égale à l'unité lorsqu'il s'agit des unités atomiques.

Dans l'équation ci-dessus, le laplacien  $\Delta_i$  dépend des coordonnées de la particule  $i$ , alors que la distance  $r_{ij}$  dépend à la fois des coordonnées de l'électron  $i$  et de l'électron  $j$  et de ce fait, il est difficile, voire impossible, de procéder à une séparation de variables comme c'était le cas pour les systèmes à un seul électron. L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H_T = \sum_i \left( -\frac{h^2}{8m\pi^2} \Delta_i - \frac{Ze}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$= \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Ce qui fait apparaître une contribution monoélectronique et une contribution biélectronique. La présence du terme de répulsion entre les électrons rend impossible d'envisager la résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger. De même que l'expression de la fonction d'onde totale ne peut se construire que sur la base d'un produit des fonctions monoélectroniques relatives à chaque électron.

Pour contourner la difficulté de la résolution rigoureuse, on fait appel à un certain nombre de modèles et aux méthodes d'approximations présentées précédemment. Comme l'hamiltonien est constitué de deux composantes monoélectronique et bioelectronique, l'énergie totale sera donc la somme des valeurs moyennes de chacune de ces deux contributions.

Rappelons que  $\hat{h}_i$  représente l'état du mouvement de l'électron  $i$  dans le champ du noyau  $nu$ .

On peut procéder au calcul de chaque partie comme suit :

**- Terme monoélectronique**

$$\langle \hat{h}_i \rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right\rangle$$

**- Terme biélectronique**

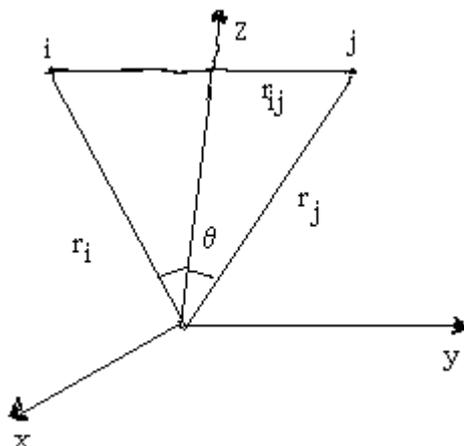
$$\sum_{i>j} \sum_j \left\langle \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle$$

avec :  $r_{ij} = (r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos \theta)^{\frac{1}{2}}$

$\frac{1}{r_{ij}}$  peut être développé en série de Maclaurin en fonction de  $\frac{r_i}{r_j}$  dans le cas où  $r_i < r_j$  comme suit :

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{r_j} \left[ 1 + \frac{r_i}{r_j} \cos \theta + \frac{1}{2} \left( \frac{r_i}{r_j} \right)^2 (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \left( \frac{r_i}{r_j} \right)^3 (5 \cos^2 \theta - 3 \cos \theta) + \dots \right]$$

Les indices sont inverses dans le cas où  $r_i > r_j$



Le terme en  $\frac{1}{r_{ij}}$  ne possède pas les propriétés d'un potentiel central. Le calcul

de ce terme peut être aussi envisagé de manière approchée.

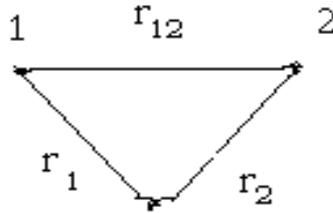
Cette étude vise à présenter les différents modèles permettant une bonne approche de la description des systèmes à plus d'un électron. Nous allons analyser graduellement les différentes méthodes en commençant par les plus simples, et en finissant par celles qui n'admettent pas d'approximations. Les résultats obtenus par chaque méthode seront comparés à l'expérience.

## II - MODELE A PARTICULES INDÉPENDANTES

Ce modèle constitue la première tentative de résolution de l'équation de Schrödinger relative à un système pluriélectronique. Comme son nom l'indique c'est un modèle qui considère les particules décrites indépendantes les unes des autres. Ceci consiste à ne pas tenir compte des interactions entre ces particules, en d'autres termes à négliger le terme  $\frac{e^2}{r_{ij}}$ : C'est l'approximation hydrogénoïde ou modèle à particules indépendantes.

La mise en application de ce modèle sur l'exemple de l'atome d'Helium donne :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8m\pi^2}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{8m\pi^2}\Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$



Ceci peut s'écrire aussi sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}}$$

avec :

$$\left. \begin{aligned} \hat{h}_1 &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2}\Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} \\ \hat{h}_2 &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2}\Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_2} \end{aligned} \right\} \text{deux atomes hydrogénoïdes.}$$

Si l'on ne tient pas compte de la répulsion entre les deux électrons de l'atome, le système se réduit donc à deux atomes hydrogénoïdes indépendants l'un de l'autre.

On peut montrer que si les fonctions  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  sont fonctions propres de  $\hat{h}_1$  et  $\hat{h}_2$  respectivement pour les valeurs propres  $e_1$  et  $e_2$ , la fonction d'onde totale peut s'exprimer sous la forme :  $\psi(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)$

qui est fonction propre de l'hamiltonien pour la valeur propre

$$E = e_1 + e_2$$

En effet si on a :

$$\hat{h}_1\varphi_1(1) = e_1\varphi_1(1)$$

$$\hat{h}_2\varphi_2(2) = e_2\varphi_2(2)$$

alors :  $\hat{H}\psi(1,2) = (\hat{h}_1 + \hat{h}_2)\varphi_1(1)\varphi_2(2)$

$$\begin{aligned}
&= \hat{h}_1\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \hat{h}_2\varphi_1(1)\varphi_2(2) \\
&= e_1\varphi_1(1)\varphi_2(2) + e_2\varphi_1(1)\varphi_2(2) \\
\hat{H}\varphi_1(1)\varphi_2(2) &= (e_1 + e_2)\varphi_1(1)\varphi_2(2)
\end{aligned}$$

donc :  $\hat{H}\psi(1,2) = E\psi(1,2)$

Bien entendu, dans ce développement il est pris en compte le fait que  $\hat{h}_1$  qui ne dépend que de la particule **1**, n'agit que sur la fonction  $\varphi_1$ , alors  $\hat{h}_2$  n'agit que sur la fonction  $\varphi_2$ .

plus généralement, pour un système à n particules :

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots + \hat{h}_n = \sum_i \hat{h}_i \\
\psi(1,2\dots n) &= \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_n(n) = \prod_i \varphi_i(i) \\
\hat{H}\psi(1,2\dots n) &= (e_1 + e_2 + \dots + e_n) \prod_i \varphi_i(i)
\end{aligned}$$

C'est donc un modèle qui exclut totalement la contribution due à la répulsion des électrons.

Partant sur cette base, il convient de définir le modèle à particules indépendantes sur la base de la construction de la fonction d'onde totale du système. Dans ce cadre la fonction d'onde s'exprime sous la forme d'un simple produit de fonctions monoélectroniques relatives à chaque particules.

$$\psi_T(1,2\dots n) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_n(n)$$

$\varphi_i(i)$  fonction monoélectronique décrivant la particule i. La solution du problème est donc ramenée à la recherche des solutions de n équations de type hydrogéoïdes.

En définitif le modèle à particules indépendantes consiste en premier lieu à négliger les termes de répulsion entre les électrons et ensuite à construire la fonction d'onde du système sous forme d'un simple produit de fonctions monoélectroniques.

Notons que ce procédé de construire les fonctions d'onde sera toujours maintenu

même si les termes  $\frac{e}{r_{ij}}$  ne sont pas négligés. Autrement dit on ne sait pas exprimer la

fonction d'onde totale d'un système autrement que sous la forme d'un produit. On dit

alors que toutes les méthodes quanto-chimiques sont basées sur le modèle à particules indépendantes.

Ce modèle, bien qu'il soit très approché, a le mérite de fournir une première description de l'atome. C'est ainsi que le calcul des niveaux d'énergie permet de donner une configuration électronique de l'atome. Il est bien évident qu'une telle configuration tient compte du degré de dégénérescence des niveaux calculés selon le modèle hydrogénéoïde.

Le classement des niveaux orbitales sera le suivant :

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f$$

Ce degré de dégénérescence anormal et dépendant uniquement du nombre quantique  $n$ , est évidemment dû à l'absence du terme de répulsion entre les électrons.

### III - PRINCIPE D'INDISCERNABILITÉ

Les particules tels que les fermions ou les électrons sont indiscernables. Si on considère un système à deux électrons décrits par une fonction  $\psi(r_1, r_2)$  qui s'écrit  $\psi(r_2, r_1)$  si on échange les deux particules. ( $r_1$  et  $r_2$  sont les coordonnées de ces deux électrons).

Comme ces deux particules sont indiscernables, leur probabilité de présence dans un domaine donné est la même quelque soit l'écriture de la fonction qui les décrit, ce qui se traduit par :

$$\psi^2(r_1, r_2) d\tau = \psi^2(r_2, r_1) d\tau$$

si on procède à l'intégration des deux membres de cette équation on a :

$$\psi(r_1, r_2) = \pm \psi(r_2, r_1)$$

Deux hypothèses sont envisagées ; la fonction pluriélectronique est :

- *soit symétrique alors :*

$$\psi(r_1, r_2) = +\psi(r_2, r_1)$$

- *soit antisymétrique :*

$$\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$$

Deux statistiques sont donc proposées :

**- statistique de Fermi-Dirac :**

Elle concerne les fermions (ou électrons) ou toute particule à spin demi entier. Pour ces particules, on montre que la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$$

**- statistique de Bose-Einstein :**

Elle concerne les particules non chargées tels que les bosons (ou photons) ou toute particule à spin entier. Pour ces particules la fonction d'onde est symétrique par rapport à l'échange de deux particules.

$$\psi(r_1, r_2) = \psi(r_2, r_1).$$

Dans le cas des atomes et des molécules, puisque la description concerne des électrons, la fonction d'onde totale du système doit être toujours antisymétrisée par rapport à l'échange de deux électrons.

La fonction d'onde doit aussi tenir compte de la rotation complète de l'électron sur lui-même ce qu'on appelle communément le Spin. La condition d'antisymétrisation doit être satisfaite dans sa forme produit :

$$\psi(r, s) = \Phi(r).f(s)$$

Les variables se séparent d'elles-mêmes puisque  $\hat{H}$  ne dépend pas du spin. Rappelons que  $\Phi(r)$  est la fonction d'espace ne dépendant que des coordonnées spatiales des électrons.

$f(s)$  : est la fonction de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$  pour un électron).

Pour que  $\psi(r, s)$  soit antisymétrique par rapport à l'échange possible entre électrons il faut que l'une des conditions soit satisfaite :

-  $\Phi(r)$  symétrique et  $f(s)$  antisymétrique

ou

-  $\Phi(r)$  antisymétrique et  $f(s)$  symétrique

## IV - PRINCIPE DE PAULI

Le principe de PAULI découle directement du principe d'indiscernabilité. En effet, si on prend l'exemple de deux particules et compte tenu du fait que la fonction d'onde doit être antisymétrisée par rapport à l'échange de ces deux particules on a :

$$\psi(r_1, r_2, s_1, s_2) = -\psi(r_2, r_1, s_2, s_1)$$

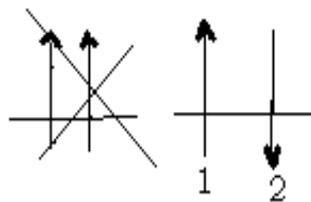
Et si on suppose que les deux particules sont localisées sur une même orbitale c'est à dire qu'elles possèdent les mêmes coordonnées d'espace alors  $r_1 = r_2$ . Si en plus les deux particules ont la même orientation de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ .

ce qui donne :  $s_1 = s_2$

Par conséquent :  $\psi(r_1, r_1, s_1, s_1) = -\psi(r_1, r_1, s_1, s_1)$

Ceci n'est possible que si la fonction  $\psi$  est nulle, or il n'en est rien puisque elle décrit le mouvement des électrons.

D'où alors l'énoncé du principe de PAULI qui s'exprime ainsi : il est impossible que deux particules soient définies par les mêmes coordonnées d'espace et la même fonction spin. Autrement dit, deux électrons ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques, ils doivent se différencier au moins par le spin.



### Conséquence :

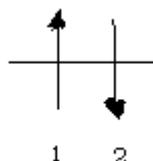
Il découle directement de ce principe que les fonctions d'espace peuvent être utilisées deux fois pour décrire deux particules différentes à condition de leur associer des fonctions de spin différentes. Ce qui signifie que deux électrons peuvent avoir la même fonction d'espace (même orbitale) et des fonctions de spin différentes.

L'application de ce principe conduit à la description classique des systèmes pluriélectroniques à couches fermées (double occupation) dans le cadre du modèle à particules indépendantes.

**Exemple :**

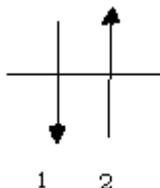
Atome d'hélium He

$$\psi(1,2) = \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)s_1(1)s_2(2)$$



On peut avoir soit :

$$\psi(1,2) = \varphi_{1s}(1)\alpha(1)\varphi_{1s}(2)\beta(2)$$



soit :

$$\psi(1,2) = \varphi_{1s}(1)\beta(1)\varphi_{1s}(2)\alpha(2)$$

Les deux électrons 1 et 2 occupent le même niveau et sont décrits tous les deux par la même orbitale d'espace  $\varphi_{1s}$ .

La fonction  $\varphi_{1s}$  intervient donc deux fois ; une fois associée à la fonction de spin  $\alpha$  et une autre fois associée à la fonction de spin  $\beta$ . C'est donc deux spin-orbitales :  $\varphi_{1s}\alpha$  et  $\varphi_{1s}\beta$

**V - ANTISYMMÉTRISATION D'UNE FONCTION D'ONDE .**

D'après le modèle à particules indépendantes, la fonction d'onde totale d'un système à plusieurs électrons peut s'écrire sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques :

$$\psi = \prod_i \varphi_i$$

ou encore :

$$\psi(1,2,\dots,n) = \prod_i \varphi_i(i)$$

D'après le principe d'indiscernabilité cette fonction doit être antisymétrisée pour tenir compte de l'échange possible de deux électrons.

Comment donc rendre cette fonction d'onde antisymétrique? Compte tenu de la fonction de spin on écrit :

$$\begin{aligned} \psi &= \prod_i u_i & u_i &= \text{spin-orbitale} \\ u_i &= \varphi_i \cdot \omega_i & \varphi_i & \text{fonction d'espace} \\ & & \omega_i & \text{fonction de spin} \end{aligned}$$

Exemple : cas de He

$$\begin{aligned} \psi &= u_1 \cdot u_2 \\ \psi(1,2) &= u_1(1) u_2(2) = \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_2(2) \beta(2) \\ &= \overline{\varphi_1 \cdot \varphi_2} \end{aligned}$$

Mais ce produit n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

En effet :

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= u_1(1) u_2(2) \\ \psi(2,1) &= u_1(2) u_2(1) \end{aligned}$$

Par conséquent :  $\psi(1,2) \neq -\psi(2,1)$

La fonction  $\psi(1,2)$  ainsi exprimée n'est ni symétrique, ni antisymétrique, Ce qui suggère de l'écrire sous la forme :

$$\psi(1,2) = u_1(1) u_2(2) - u_1(2) u_2(1)$$

Cela donne alors pour  $\psi(2,1)$  :

$$\psi(2,1) = u_1(2) u_2(1) - u_1(1) u_2(2)$$

Par conséquent :

$$\psi(2,1) = -\psi(1,2) \quad \text{ou} \quad \psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

Cette nouvelle expression de la fonction d'onde peut s'écrire aussi sous la forme

$$\psi(1,2) = N \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) \\ u_1(2) & u_2(2) \end{vmatrix}$$

C'est ce qu'est appelée expression monodéterminantale ou tout simplement expression sous la forme d'un déterminant de Slater.

Si on considère l'atome d'Hélium dans son état fondamental :

$$\psi(1,2) = u_1(1)u_2(2) - u_1(2)u_2(1) \quad \text{avec} \quad \begin{matrix} u_1(1) = \varphi_{1s}(1) & \alpha(1) \\ u_1(2) = \varphi_{1s}(2) & \beta(2) \end{matrix}$$

$$\psi(1,2) = \varphi_{1s}(1)\alpha(1)\varphi_{1s}(2)\beta(2) - \varphi_{1s}(2)\alpha(2)\varphi_{1s}(1)\beta(1)$$

ou encore :

$$\psi(1,2) = \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(1)\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

On peut remarquer que dans ce cas la fonction d'espace est symétrique et la fonction de spin est antisymétrique par rapport à l'échange des deux électrons de ce système.

La généralisation de ce procédé à un système à n particules s'écrit :

$$\psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{p=1}^n (-1)^p \hat{P}\Phi$$

avec :

$$\Phi = u_1.u_2.\dots.u_n$$

$\hat{P}\Phi$  = permutations possibles.

$(-1)^p = 1$  pour les permutations paires

= -1 pour les permutations impaires

**Exemple :**

cas de 3 spin-orbitales

$$\begin{aligned} \Phi(1,2,3) = & u_1(1) u_2(2) u_3(3) - u_1(1) u_2(3) u_3(2) \\ & - u_1(2) u_2(1) u_3(3) - u_1(3) u_2(2) u_3(1) \\ & + u_1(2) u_2(3) u_3(1) + u_1(3) u_2(1) u_3(2) \end{aligned}$$

Ce qui peut s'écrire aussi sous la forme :

$$\psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & u_3(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & u_3(2) \\ u_1(3) & u_2(3) & u_3(3) \end{vmatrix}$$

De façon plus générale

$$\psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & & \mu_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & & \mu_n(2) \\ & & & \\ & & & \\ u_n(n) & & & u_n(n) \end{vmatrix}$$

Dans le cas d'un système à l'état fondamental et à couches fermées où tous les niveaux sont doublement occupés, ce déterminant s'écrit :

$$\begin{aligned} \psi(1,2,\dots,n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) & & \varphi_n(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & & & \varphi_n(2)\beta(2) \\ & & & \\ & & & \\ \varphi_1(n)\alpha(n) & & & \varphi_n(n)\beta(n) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \overline{\varphi_1\varphi_1} & & & \overline{\varphi_n\varphi_n} \\ & & & \\ & & & \\ \overline{\varphi_1\varphi_1} & & & \overline{\varphi_n\varphi_n} \end{vmatrix} \end{aligned}$$

Le déterminant de Slater se développe selon  $n!$  produits tel que :  $u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n)$  et tous ceux qui s'induisent par permutation des particules par rapport aux spin-orbitales et qui sont affectés d'un signe + si la permutation est paire et d'un signe - si la permutation est impaire.

Le facteur  $(n!)^{-\frac{1}{2}}$  est la constante de normalisation : On écrit souvent

$$\psi = \hat{A}\Phi = (n!)^{-\frac{1}{2}} \sum_p (-1)^P \hat{P}\Phi$$

$\hat{A}$  est l'opérateur d'antisymétrie ou l'antisymétriseur

$$\sum_p (-1)^P \hat{P} = 1 - \sum_{ij} \hat{P}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{P}_{ijk} - \sum_{ijkl} \hat{P}_{ijkl} + \dots$$

$P_{ij}$  : Opérateur de permutation de deux électrons.

$P_{ijk}$  : " " " trois "

$P_{ijkl}$  : " " " quatre "

Toutes ces permutations s'effectuent par rapport à la diagonale principale du déterminant de Slater, c'est à dire à :  $u_1(1)u_2(2)u_3\dots u_n(n)$ .

**Remarque :**

L'antisymétrisation d'une fonction d'onde est sans effet sur le calcul de l'énergie totale dans le cas où l'hamiltonien serait une somme d'hamiltoniens monoélectroniques de type Huckel (voir plus loin).

**VI- ANALYSE DES RÉSULTATS :**

Nous choisissons toujours à titre d'exemple simple l'atome d'hélium, système à deux électrons dont l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta_1 - \frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$\hat{h}_1$  et  $\hat{h}_2$  sont les hamiltoniens d'un système hydrogéoïdes constitué par chaque électron et le noyau dont les équations sont :

$$\hat{h}_1\varphi_1 = e_1\varphi_1$$

$$\hat{h}_2\varphi_2 = e_2\varphi_2$$

Ces équations sont résolues de manière rigoureuse et  $e_1$  et  $e_2$  sont les valeurs propres dont les expressions sont :

$$e_1 = e_2 = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (\text{en u.a.})$$

**Les deux électrons sont localisés sur le niveau 1s, donc n = 1**

$$e_1 = e_2 = -\frac{Z^2}{2}$$

Dans le cas du modèle à particules indépendantes, l'énergie totale du système est égale à la somme des énergies monoélectroniques :

$$E_T = e_1 + e_2 = -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{2} = -Z^2 \text{ (u.a.)}$$

$$Z = 2 \Rightarrow E_T = -4 \text{ ua}$$

avec :  $\psi(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)f(s)$

$$= \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2) \left[ \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}} \right]$$

Cette valeur calculée de l'énergie de l'atome d'hélium fait apparaître une différence de 1.1 u .a soit environ 30 eV avec la valeur expérimentale. Cette grande différence entre la théorie et l'expérience pour un atome à deux électrons indique clairement que le modèle ne présente pas une grande fiabilité pour la description de la structure de l'atome.

## VII - MODELE DES CONSTANTES D'ÉCRAN

C'est un modèle électrostatique simple qui permet de décrire la configuration électronique des atomes à plusieurs électrons en restant dans le cadre d'un hamiltonien monoélectronique tout en essayant de compléter et d'améliorer le modèle à particules indépendantes, précédemment décrit.

Le principe de la méthode consiste à évaluer de façon empirique les interactions électrostatiques relatives au terme biélectronique et les introduire dans la contribution monoélectronique. Les auteurs ont imaginé, pour cela, un système compensatoire entre les termes positifs et négatifs. Cela revient à diminuer le terme d'attraction électron-noyau en l'absence du terme de répulsion électron-électron. On dit alors que l'électron ne subit pas toute la charge du noyau ou que les autres électrons font écran pour lui.

Chaque électron va être soumis à une charge de noyau  $(Z - \varepsilon)$  au lieu de la charge initiale du noyau qui est  $Z$ .  $\varepsilon$  est appelée constante d'écran, elle dépend du niveau de cet électron dans le diagramme énergétique de l'atome.

Selon ce modèle, l'hamiltonien de l'atome d'Hélium par exemple devient

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8m\pi^2} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{(Z - \varepsilon)e^2}{r_1} - \frac{(Z - \varepsilon)e^2}{r_2}$$

L'énergie du système conformément au modèle à particules indépendantes est

:

$$E = -(Z - \varepsilon)^2 \text{ en u. a.}$$

La constante d'écran est évaluée empiriquement à partir d'une grandeur expérimentale telle que l'énergie totale ou le potentiel d'ionisation.

Dans le cas de He :  $-(Z - \varepsilon)^2 = -2.9 \Rightarrow Z - \varepsilon = 1.7$

$$\boxed{\varepsilon = 0.3} \quad \text{Pour le niveau } 1s$$

Compte tenu de ce fait, l'hamiltonien d'un système en général s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8m\pi^2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{(Z - \epsilon)e^2}{r_i}$$

ou encore :

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8m\pi^2} \sum_i \Delta_i + \hat{V}_{eff} \quad \text{avec} \quad V_{eff} = -\sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Pour mettre en application ce modèle, l'auteur a établi un certain nombre de règles qui permettent de traiter les électrons selon leurs niveaux ou leurs groupes.

### ① Règle de Slater :

#### définition des groupes

L'application du modèle de Slater nécessite au préalable le classement des niveaux d'énergie de l'atome en groupe. Ce classement est :

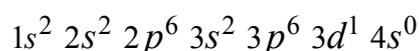
1s, (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d).....

Selon ce classement les valeurs de  $\epsilon$  sont définies comme suit :

- L'effet d'un électron sur un autre électron du même groupe est de **0,35 (0,3** pour ce qu'on appelle la couche **K**, niveau **1s**).
- L'effet d'un électron du groupe **n-1** sur un électron de type **s** ou **p** du groupe **n** est **0,85**, et **1** si l'électron est de type **d** ou **f**.
- Pour les électrons des nombres quantiques **n= 4,5,6** on remplace **n** par **n\*** dans les expressions des fonctions et de  $\hat{V}_{eff}$ .

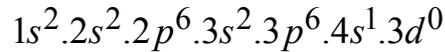
Ce modèle introduit dans son application ce qu'on appelle un croisement de niveaux.

Le remplissage des niveaux d'un atome tel que le potassium se fait normalement comme suit :



Or selon les règles décrites ci-dessus, le calcul des niveaux d'énergie conduit à une inversion entre 4s et 3d. On obtient ainsi le niveau 4s plus stable que 3d.

La configuration électronique de l'atome devient :



Nous reviendrons sur ce classement, lorsqu'on va examiner l'ionisation de ce type d'atome.

A partir de ces règles, Slater a élaboré ce qu'on appelle le modèle de Slater décrit ci-dessous de manière succincte.

Il s'agit du modèle à particules indépendantes dans lequel on définit un pseudo-potentiel qui tend à prendre en compte de manière globale l'action du noyau et celle des autres électrons sur l'électron considéré.

Pour cet électron  $i$ , l'équation de Schrodinger s'écrit :

$$\hat{h}_i \varphi_i = e_i \varphi_i$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_i + \hat{V}_i$$

Le potentiel  $\hat{V}_i$  est appelé potentiel effectif dans le modèle de Slater et a pour expression.

$$\hat{V}_i = -\frac{Z^* e^2}{r_i}$$

Toujours selon le modèle de Slater cette expression peut être améliorée comme suit :

$$\hat{V}_i = -\frac{Z^* e^2}{r_i} + \frac{n^* (n^* - 1)}{2r_i^2}$$

$n^*$  nombre quantique effectif dont la valeur est donnée dans ce tableau.

n	1	2	3	4	5
$n^*$	1	2	3	3.7	4

## ② Analyse des résultats

Pour illustrer la mise en application de ces approximations qui tentent de sauvegarder la simplicité du modèle hydrogénoïde et en même temps à apporter une qualité meilleure aux résultats, nous donnons ci-dessous quelques valeurs énergétiques des atomes simples :

Atome	E <sub>cal</sub> (eV)	E <sub>exp</sub> (eV)
He	- 78	- 78,6
Li	- 204	- 203
C	- 1027	- 1025
N	- 1486	- 1480

La comparaison à l'intérieur de cette famille réduite, nous amène à constater que l'accord n'est pas mauvais en valeur relative. Cependant l'énergie calculée est des fois relativement très différente de la valeur expérimentale (138 kcal pour l'azote et 46 kcal pour le carbone). Cela indique clairement que le modèle constitue une approche qui peut s'avérer utile, mais qui reste très insuffisante pour décrire correctement un atome notamment quand celui-ci est lourd.

Ce résultat découle directement des approximations utilisées et des défauts de la méthode notamment en ce qui concerne la dégénérescence. En effet le modèle raisonne sur la notion de couche électronique (Shell), par conséquent les niveaux ns et np sont considérés comme dégénérés. C'est l'une des sources des erreurs constatées au niveau des résultats.

Cependant ce modèle peut s'avérer intéressant lorsqu'il s'agit de l'expression des fonctions d'onde. Slater a étendu son modèle aux orbitales atomiques nommées dans ce cas les STO : Slater Type Orbitales.

Elles sont définies comme suit :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Seules les fonctions radiales sont affectées par cette modification,

L'expression ainsi définie est la suivante :

$$R(r) = Nr^{n-1} e^{-Z^* \frac{r}{n^*}} \quad (a_0 = 1)$$

**Exemple :**

Orbitale 1s :  $n^* = n = 1$

$$\varphi_{1s} = Ne^{-Z^* r} \quad Y(\theta, \varphi)$$

Bien que ce type d'orbitales s'avèrent mieux adaptées pour décrire les systèmes atomiques et donc moléculaires, les bases STO souffrent de la non orthogonalité ; ainsi les fonctions de Slater de même l et de n différents ne sont pas orthogonales, c'est à dire que les fonctions de même couche sont orthogonales et celles de couche différentes ne le sont pas.

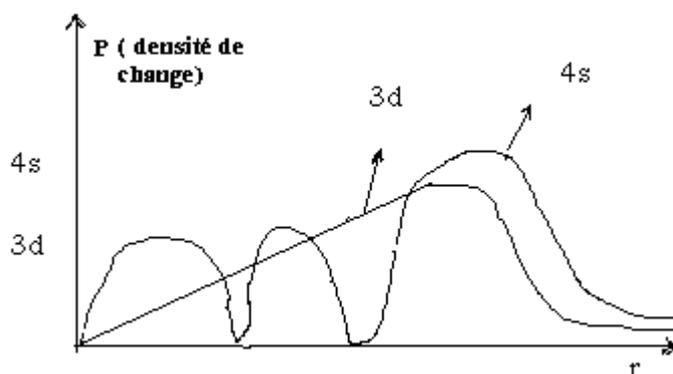
Dans le cadre de ce modèle l'énergie a pour expression :

$$E_n = -\frac{(Z - \epsilon)^2}{2n^{*2}}$$

## VI - PROPRIETES ATOMIQUES

### ① Orbitales pénétrantes :

Selon la description orbitaire de Slater, on cherche à donner une explication quantitative au croisement des niveaux constaté entre les orbitales 4s et 3d.



On reporte dans cette figure la représentation des densités de charge des OA 4s et 3d. Cette représentation indique que la densité de charge maximale pour l'orbitale

4s se situe à une distance moyenne du noyau supérieure à celle de l'OA 3d. Comme la stabilité peut-être définie en première approximation par l'attraction du noyau de la densité de charge maximale, cela signifie que plus l'électron est proche du noyau, plus il est stable. Par conséquent en moyenne le niveau 3d est plus stable que le niveau 4s. Or l'examen de cette figure indique aussi qu'au voisinage immédiat du noyau, la probabilité de présence de l'électron localisé sur l'orbitale 3d est quasiment nulle. Alors que pour l'OA 4s elle est significative.

Cette distribution de charge différente de zéro près du noyau rend relativement plus stable le niveau orbitalaire 4s par rapport à 3d. C'est ce qui explique le calcul obtenu dans le cadre du modèle de Slater, mais il reste à le vérifier par des méthodes plus élaborées telles que la méthode ab initio.

## ② Propriétés de l'atome

### a) Potentiel d'ionisation

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un niveau orbitalaire donné et l'envoyer à l'infini. Selon le théorème de Koopman cette énergie est égale à celle de l'orbitale concernée au signe près. Elle est donc fonction du diagramme énergétique de l'atome. Plus l'électron appartient aux niveaux profonds de l'atome, plus l'énergie sera importante. Cependant il existe des cas qui n'obéissent pas à cette règle, c'est le cas notamment de 4s et 3d. En effet lorsqu'on excite un atome avec les niveaux 4s occupé doublement et 3d occupé partiellement, ce sont les électrons 4s qui partent les premiers.

**Exemples :**

Scandium	Sc	.....	$4s^2 3d^1$
	$Sc^{2+}$	.....	$4s^0 3d^1$
Titane	$T_i$	.....	$4s^2 3d^2$
	$T_i^{3+}$	.....	$4s^0 3d^1$

Comment s'explique ce phénomène ?

Nous avons vu dans le diagramme des orbitales pénétrantes que les électrons du niveau 4s sont en moyenne moins attachés au noyau que les électrons 3d par conséquent ils sont plus faciles à arracher. Cette interprétation reste à confirmer par un diagramme des OM calculées par des méthodes élaborées qui permettra de

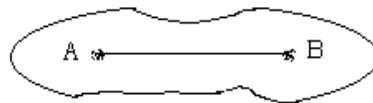
classer directement ces niveaux et par conséquent la prévision des énergies d'ionisation.

Il est bon de souligner aussi que ce modèle de calcul du potentiel d'ionisation reste très approché, alors que la vraie définition c'est la différence entre les énergies des états ionisé et fondamental.

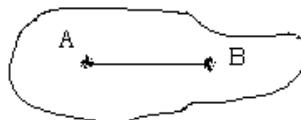
**b - Électronégativité :**

C'est l'aptitude que possède un atome pour déformer en sa faveur, un nuage électronique.

- cas où les atomes sont équivalents.



- cas où l'atome A est plus électronégatif que l'atome B.



L'électronégativité n'est pas une observable, elle n'est pas une constante non plus, elle est fonction du milieu environnant de l'atome. En général on parle de l'électronégativité propre, c'est à dire pour l'atome isolé.

Il existe plusieurs échelles d'électronégativité, mais la plus courante est celle de Pauling, qui relie l'électronégativité à l'énergie de liaison.

Il pose :

$$E_{AB} = \sqrt{E_{AA} + E_{BB}}$$

$E_{AB}$  : énergie de liaison entre l'atome A et l'atome B.

$E_{AA}$  : énergie de l'atome A

$E_{BB}$  : énergie de l'atome B

$$\Delta_{\text{électronégativité}} = (E_{AB})_{\text{exp}} - (E_{AB})_{\text{Cal}}$$

Voici le tableau des valeurs :

H	Na	K	C	N	O	F	Ne
2.1	0.9	0.8	2.5	3	3.8	4	0

Mulliken propose quant à lui une autre méthode de calcul basée sur le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique :

$$\Delta = \frac{1}{2}(I + A)$$

Ce qui conduit grossomodo au même classement.

La notion d'électronégativité est très importante en chimie du fait que toute la réactivité chimique est fondée sur la polarité des liaisons chimiques.

Exemple :

$C-H$   
 2.5 2.1      Cette liaison n'est pas polaire.

$N-H$  }  
 3 2,1 }  
 $O-H$  }  
 3.8 2.1 }      liaisons très polaires.

## VII - MÉTHODE DE HARTREE - FOCK

Après avoir examiné les différents modèles se basant sur l'approche monoélectronique de l'hamiltonien d'un système pluriélectronique, et en vue des résultats pas très satisfaisants, nous abordons une nouvelle approche de cette description ; basée sur le formalisme Hartree-Fock.

La méthode de Hartree-Fock ou champ auto-cohérent, reste une approche monodéterminantale, c'est à dire que la fonction d'onde du système est exprimée sous la forme d'un produit antisymétrisé des fonctions monoélectroniques. La différence par rapport à ce qui précède, en plus de l'antisymétrisation de la fonction d'onde, est que l'hamiltonien du système comprend les deux parties monoélectronique et biélectronique.

Pour éviter d'alourdir la présentation et compte tenu du niveau où nous nous situons, nous allons développer les calculs sur la base d'un exemple simple qui est celui de l'atome d'Hélium.

Pour ce système :

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \bar{\varphi}_1(1) \\ \varphi_1(2) & \bar{\varphi}_1(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1)\varphi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Si E est l'énergie totale de ce système, l'équation de Schrödinger s'écrit :

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

et si on considère uniquement la partie espace on a alors :

$$\psi = \varphi_1 \cdot \varphi_2$$

et

$$\hat{H}\varphi_1\varphi_2 = \left( \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_1\varphi_2 = E\varphi_1\varphi_2$$

$\hat{h}_1$  : hamiltonien monoélectronique relatif à l'électron 1, n'agit que sur la fonction  $\varphi_1$

$\hat{h}_2$  : n'agit que sur  $\varphi_2$ ;  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  décrivant les électrons 1 et 2 du système.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \hat{H}\varphi_1\varphi_2 &= \left( \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_1\varphi_2 \\ &= \hat{h}_1\varphi_1\varphi_2 + \hat{h}_2\varphi_1\varphi_2 + \frac{e^2}{r_{12}}\varphi_1\varphi_2 \end{aligned}$$

Pour résoudre cette équation, on multiplie à gauche, par exemple, par  $\varphi_2^*$  et on intègre par rapport aux coordonnées de la particule 2, ce qui donne :

$$\int \varphi_2^* \hat{h}_1 \varphi_1 \varphi_2 d\tau_2 + \int \varphi_2^* \hat{h}_2 \varphi_1 \varphi_2 d\tau_2 + \int \varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1 \varphi_2 d\tau_2 = \int \varphi_2^* E \varphi_1 \varphi_2 d\tau_2$$

Compte tenu de ce qui précède on écrit :

$$\begin{aligned} & \hat{h}_1 \varphi_1 \int \varphi_2^* \varphi_2 d\tau_2 + \varphi_1 \int \varphi_2^* \hat{h}_2 \varphi_2 d\tau_2 \\ & + \varphi_1 \int \varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_2 d\tau_2 = E \varphi_1 \int \varphi_2^* \varphi_2 d\tau_2 \end{aligned}$$

On pose :

$$A = \int \varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_2 d\tau_2$$

L'équation ci-dessus devient :

$$\hat{h}_1 \varphi_1 + A \varphi_1 = \left[ E - \int \varphi_2^* \hat{h}_2 \varphi_2 d\tau_2 \right] \varphi_1$$

L'intégrale A représente la valeur moyenne du potentiel créé par la particule 2 sur la particule 1.

On pose :

$$\hat{F}_1 = \hat{h}_1 + A = \hat{h}_1 + \int \varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_2 d\tau_2$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\hat{F}_1 \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 \quad (1)$$

Cette équation est analogue à une équation aux valeurs propres.

Si on refait les mêmes calculs que ci-dessus, en remplaçant  $\varphi_2^*$  et  $\varphi_1^*$ , en intégrant par rapport aux coordonnées de l'électron 1, on obtient une équation similaire à (1) qui s'écrit :

$$\hat{F}_2 \varphi_2 = \varepsilon_2 \varphi_2 \quad (2)$$

La résolution de ces deux équations dont le principe sera exposé plus bas, conduit aux valeurs propres  $\varepsilon_i$  et aux fonctions propres  $\varphi_i$ .

Ces équations conduisent aussi à l'expression de l'énergie totale. En effet, si on multiplie par exemple l'équation (1) par  $\varphi_1^*$  et on intègre par rapport aux coordonnées de l'électron (1) on obtient :

$$\begin{aligned}\hat{F}_1\varphi_1 = \varepsilon_1\varphi_1 &\Rightarrow \int \varphi_2^*\hat{F}_1\varphi_1 d\tau_1 = \varepsilon_1 \int \varphi_2^*\varphi_1 d\tau_1 \\ \int \varphi_1^*\hat{F}_1\varphi_1 d\tau_1 &= \int \varphi_1^*\hat{h}_1\varphi_1 d\tau_1 + \iint \varphi_1^*\varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1\varphi_2 d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \varphi_1^* \left[ E - \int \varphi_2^*\hat{h}_2\varphi_2 d\tau_2 \right] \varphi_1 d\tau_1\end{aligned}$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned}\int \varphi_1^*\hat{h}_1\varphi_1 d\tau + \iint \varphi_1^*\varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1\varphi_2 d\tau_1 d\tau_2 \\ = E - \int \varphi_2^*\hat{h}_2\varphi_2 d\tau_2\end{aligned}$$

ce qui conduit à l'expression de l'énergie totale suivante :

$$E = e_1 + e_2 + \iint \varphi_1^*\varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1\varphi_2 d\tau_1 d\tau_2$$

avec :

$e_1 = \langle \varphi_1 | \hat{h}_1 | \varphi_1 \rangle$  énergie monoélectronique relative à l'électron 1

$e_2 = \langle \varphi_2 | \hat{h}_2 | \varphi_2 \rangle$  énergie monoélectronique relative à l'électron 2.

$$\langle \varphi_1\varphi_2 | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_1\varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle$$

est une intégrale biélectronique, appelée intégrale de coulomb qui provient de la prise en compte du terme  $\frac{e^2}{r_{12}}$ . C'est cette intégrale qui fait la différence entre

l'énergie calculée par la méthode Hartree-Fock par rapport à celle calculée par les modèles précédents. Il est à souligner que la fonction d'onde totale  $\psi(1,2)$  n'étant pas antisymétrisée par rapport à l'échange de deux électrons dans sa partie espace, il en résulte qu'on ne voit pas apparaître ici le terme de l'intégrale d'échange, mais qui existe dans la formulation générale.

Donc le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$\begin{cases} \hat{F}_1 \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 \\ \hat{F}_2 \varphi_2 = \varepsilon_2 \varphi_2 \end{cases}$$

Les expressions obtenues de  $\hat{F}_1$  et  $\hat{F}_2$  pour ce cas particulier ne sont pas les formulations générales de l'opérateur de Fock car il n'y figure pas l'opérateur responsable de l'échange d'électrons. Mais cette description constitue une bonne approche pédagogique pour décrire la méthode de Hartree-Fock, sans avoir à faire appel aux multiplicateurs de Lagrange.

On peut remarquer dans ce formalisme, que les opérateurs dépendent des fonctions ce qui suppose que pour résoudre les équations ci-dessus, il faut connaître au préalable ces fonctions. C'est la raison pour laquelle on adopte un procédé itératif dit "autocoherent" ou méthode de champ autocoherent.

### **Principe de la méthode :**

Pour pouvoir démarrer le procédé de la résolution des équations Hartree-Fock, on part d'un jeu de fonctions  $\varphi_1^0 \varphi_2^0$  qui peuvent à priori être de types hydrogénoïdes, ce qui permet de construire les opérateurs  $\hat{F}_1$  et  $\hat{F}_2$ .

$$\left. \begin{matrix} \varphi_1^0 \\ \varphi_2^0 \end{matrix} \right\} \text{ construction de } \Rightarrow \left\{ \begin{matrix} \hat{F}_1^1 \\ \hat{F}_2^1 \end{matrix} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{matrix} \hat{F}_1^1 \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 \\ \hat{F}_2^1 \varphi_2 = \varepsilon_2 \varphi_2 \end{matrix} \right.$$

La résolution de ce système nous conduit aux valeurs propres  $\varepsilon_1^1$  et  $\varepsilon_2^1$  et aux fonctions propres notées  $\varphi_1^1$  et  $\varphi_2^1$  qui sont différentes de  $\varphi_1^0$  et  $\varphi_2^0$ . Il est clair que ces deux dernières fonctions sont meilleures que  $\varphi_1^0$  et  $\varphi_2^0$  ce qui nous amène à les injecter à nouveau dans la nouvelle construction de  $\hat{F}_1^2$  et  $\hat{F}_2^2$ .

$$\varphi_1^1 \text{ et } \varphi_2^1 \Rightarrow \hat{F}_1^2 \text{ et } \hat{F}_2^2 \Rightarrow \left\{ \begin{matrix} \hat{F}_1^2 \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 \\ \hat{F}_2^2 \varphi_2 = \varepsilon_2 \varphi_2 \end{matrix} \right.$$

La résolution de ce nouveau système donne  $\varepsilon_1^2$  et  $\varepsilon_2^2$  de même que  $\varphi_1^2$  et  $\varphi_2^2$  qui à leur tour sont mieux adaptées à la description du système que les précédentes.

C'est donc un système itératif qui continue de tourner jusqu'à la convergence. Le test de convergence est basé sur les valeurs propres et les vecteurs propres. On considère que la convergence est atteinte lorsqu'on a :

$$\varepsilon_1^{n+1} \simeq \varepsilon_1^n \quad \text{et} \quad \varepsilon_2^{n+1} \simeq \varepsilon_2^n$$

Mais de manière pratique c'est la condition sur l'énergie totale :

$$E_0^{n+1} \simeq E_0^n \Rightarrow \Delta E = E_0^{n+1} - E_0^n = 10^{-5} \quad \text{qui doit être satisfaite}$$

La résolution des équations de Hartree-Fock se fait à l'aide de la méthode de variation, dont le résultat montre qu'elle conduit à un meilleur jeu d'orbitales moléculaires.

La résolution par le procédé Hartree-Fock de l'équation de Schrödinger relative à l'atome d'Helium donne le résultat suivant :

$$\begin{aligned} E_{\text{exp}} &= -78,6 \quad eV \\ E_{\text{cal}} &= -77,5 \quad eV \\ \Delta E &= 1,1 \quad eV \end{aligned}$$

Nous constatons que, bien que cette différence entre les valeurs calculée et expérimentale soit nettement meilleure que celle obtenue précédemment, néanmoins elle reste encore importante en valeur absolue puisque elle correspond à 26 kcal/mole, dans le cas d'un atome petit.

Il faut alors chercher les sources de cette erreur et à quoi est due la différence entre la théorie et l'expérience pour un atome de cette taille? Ceci ne pourrait prévenir que de la représentation de la fonction d'onde qui est exprimée sous la forme monodéterminantale ce qui consiste à placer les deux électrons dans une même case quantique ou ce qu'on appelle le principe de double occupation.

On sait qu'en raison de la force de coulomb en  $\frac{e^2}{r_{12}}$ , les deux électrons ont très peu de chance de se retrouver ensemble simultanément dans un petit élément de volume. Il en résulte certainement une petite répulsion qui n'a pas été prise en compte. Cette énergie de répulsion supplémentaire, de 1,1 eV dans le cas de He, est appelée énergie de corrélation.

On appelle ainsi énergie de corrélation la différence entre l'énergie réelle et celle calculée : 1,1 eV pour He, 2,4 eV pour Li etc.....

L'origine de ce défaut réside dans l'expression de la fonction d'onde ; car on ne sait pas décrire la fonction d'état d'un système, autrement que par un produit de fonctions monoélectroniques. Pour remédier à ce défaut, il est nécessaire d'introduire dans la fonction d'onde la distance  $r_{ij}$  entre les électrons et exprimer la fonction d'onde sous la forme :  $\psi(1,2) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) g(r_{12})$

Malheureusement l'expression de  $g$  n'est pas facile à déterminer et il faut chercher à évaluer l'énergie de corrélation par d'autres moyens.

Le procédé couramment utilisé s'appelle une Interaction de Configuration (IC) qui consiste à tolérer le déplacement d'un électron sur d'autres niveaux et la possibilité qu'il soit décrit par un autre spin-orbitale. C'est une manière de diminuer l'effet de la répulsion entre les électrons.

On peut alors avoir plusieurs configurations représentées par des déterminants de Slater dont la combinaison linéaire constitue la description de ce système.

**Exemple :**

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{1s} \\ \varphi_{1s} & \varphi_{1s} \end{vmatrix} \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{2s} \\ \varphi_{1s} & \varphi_{2s} \end{vmatrix}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{1s'} \\ \varphi_{1s} & \varphi_{1s'} \end{vmatrix} \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{2p} \\ \varphi_{1s} & \varphi_{2p} \end{vmatrix}$$

etc.....

Ces différentes expressions traduisent la possibilité que l'un des électrons du système peut se déplacer et aller occuper d'autres niveaux. Bien évidemment la configuration  $\psi_0$  reste la plus importante avec un poids de l'ordre de 90% et plus, mais le reste des autres configurations apporte cette souplesse nécessaire pour corriger l'erreur observée, imposée par la limitation à la description monodéterminantale.

On obtient ainsi une base de configurations, qui plus elle est élargie, plus le résultat est meilleur. Nous avons donc à traiter une base de configurations.

Nous donnons ci-dessous un tableau de résultats obtenus sur la base d'une interaction de configurations effectuée pour le même atome et qui est étendue jusqu'à 35 déterminants. Le constat est très évident, plus la base est étendue, plus le résultat est de meilleure qualité. Signalons qu'actuellement les moyens technologiques permettent d'effectuer des IC à plusieurs milliers voire plusieurs millions de déterminants.

**Tableau des résultats :**

<b><u>Méthode</u></b>	<b>- E(ua)</b>	<b>-E(ev)</b>	<b><math>\Delta E(ev)</math></b>
Exp	2.9033	78.6	
Perturbation		74,8	3,8
Variation Hartree-Fock		77.5	1.1
IC (1s , 1s')		77.8	0.8
IC 4 dets		78.4	0.2
IC 35 dets		78,587	0.013

En conclusion, on sait maintenant traiter avec le maximum de précision un système atomique ou moléculaire (à plusieurs électrons). Il suffit d'y mettre les moyens qui augmentent de manière exponentielle avec la grosseur du système.

## LES TERMES SPECTRAUX

Nous savons maintenant comment décrire la configuration électronique d'un atome, il est utile de donner un aperçu sur la spectroscopie atomique. L'étude du spectre d'un atome permet de fournir une illustration des différents échanges électroniques entre les niveaux énergétiques de l'atome, suite à une excitation de celui-ci. Les niveaux d'énergie de l'atome, appelés aussi états spectroscopiques sont liés à la configuration électronique de l'atome. Chaque niveau d'énergie est représenté par ce qu'on appelle un terme atomique ou terme spectral.

Le spectre de l'atome est constitué par l'ensemble des raies spectrales, c'est à dire des transitions qui ont lieu entre les différents niveaux énergétiques. La fréquence de chaque raie (radiation émise) est définie par la relation de Bohr :

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

Afin de pouvoir prévoir l'ensemble des raies qui peuvent être observées et qui constituent le spectre atomique, il est nécessaire de déterminer et de caractériser l'ensemble des états énergétiques qui correspondent à la configuration de l'atome à étudier.

### I-DESCRIPTION DES NIVEAUX D'ÉNERGIE DE L'ATOME :

A défaut d'une détermination précise des niveaux énergétiques par une étude quantique de ce système, néanmoins une approche géométrique de l'atome peut fournir une description qualitative de ces niveaux et par conséquent permettre d'accéder à toutes les informations concernant la possibilité de transitions électroniques entre les niveaux, sans pour autant donner les énergies précises de ces niveaux. C'est ce qu'on appelle le modèle vectoriel de l'atome.

Ce modèle est basé sur les notions physiques du moment cinétique orbital et du moment cinétique de spin et la possibilité d'interaction entre ces deux vecteurs. En effet au niveau de l'électron, chaque électron de l'atome est représenté par un moment cinétique orbital  $\vec{l}_i$  et un moment cinétique de spin  $\vec{s}_i$ . L'atome est donc caractérisé par les grandeurs suivantes :

$\vec{L}$  : Moment cinétique orbital total.

$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  : dont le module est donné par la relation

$$|\vec{L}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{L(L+1)}$$

$M_L$  : projection de  $\vec{L}$  sur une direction privilégiée en l'occurrence l'axe oz.

$M_L = \sum_i m_{li}$   $m_{li}$  : nombre quantique magnétique relatif à chaque électron.

avec :  $-L \leq M_L \leq L$

$\vec{S}$  : Moment cinétique de spin.

Il lui est associé un nombre quantique dont le module est :

$$|\vec{S}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)}$$

S nombre quantique positif ou nul.

Pour chaque électron  $|\vec{s}_i| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{S_i(S_i+1)}$  avec  $S_i = \frac{1}{2}$  pour l'électron.

$M_s$  : projection de  $\vec{S}$  sur la direction oz.

$$M_s = \sum_i m_{si} \text{ avec } m_{si} = \pm \frac{1}{2}$$

$$-S \leq M_s \leq S$$

Pour la détermination des termes spectraux nous commencerons par le cas le plus simple où on ne tient pas compte des interactions entre les grandeurs vectorielles caractérisant les électrons, en l'occurrence les moments cinétiques orbital et de spin.

☆ Etude sans interaction entre  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$ .

Nous avons vu que l'atome est caractérisé par son moment cinétique orbital  $\vec{L}$  et son moment de spin  $\vec{S}$  auxquels sont associés quatre nombres quantiques  $L, M_L, S$  et  $M_S$ .  $L$  et  $M_L$  sont liés aux valeurs propres de  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  alors que  $S$  et  $M_S$  interviennent dans les valeurs propres de  $S^2$  et  $S_z$ .

On définit un état atomique comme étant représenté par une lettre majuscule notée :  $^{2S+1}X$

$X$  sera une des lettres : **S P D F etc .....**

selon que : **L = 0, 1, 2, 3 etc .....**

**2S + 1** : représente la multiplicité de spin de l'état.

**2S + 1 = 1** état singulet

= **2** " doublet

= **3** " triplet

= **4** " quadriplet etc ...

Rappelons que la notion de multiplicité de spin est liée à la dégénérescence de l'état, c'est à dire au nombre de fonctions d'onde qui correspondent à la même énergie. Cela correspond aussi au nombre de valeurs de  $M_S$  de telle sorte qu'à chaque fonction propre de  $\hat{S}_z$  il correspond une valeur propre qui est  $M_S$ .

$$M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S+1, -S \quad 2S+1 \text{ Valeurs}$$

$$M_L = L, L-1, \dots, -L+1, -L \quad 2L+1 \text{ Valeurs}$$

Exemple :

$$- \begin{cases} L=1 \dots \\ S=1 \Rightarrow 2S+1=3 \end{cases} \quad \text{état} \quad 3P$$

$$- \begin{cases} L=2 \Rightarrow D \\ S=\frac{3}{2} \Rightarrow 2S+1=4 \end{cases} \quad 4D$$

La dégénérescence totale du niveau est donnée par la relation :

$$(2S+1)(2L+1).$$

$$3P : (2S+1)(2L+1) = 9$$

$$4D : (2S+1)(2L+1) = 20$$

## ② Interaction entre $\vec{L}$ et $\vec{S}$

Nous savons qu'il existe toujours une interaction entre ces deux grandeurs vectorielles et qu'il est nécessaire de la prendre en considération. Dans ce cas on introduit une nouvelle grandeur vectorielle  $\vec{J}$  appelée moment cinétique interne, auquel il correspond :

**J** : nombre quantique interne

$M_J$  : projection sur la direction Oz

$$J \leq M_J \leq j$$

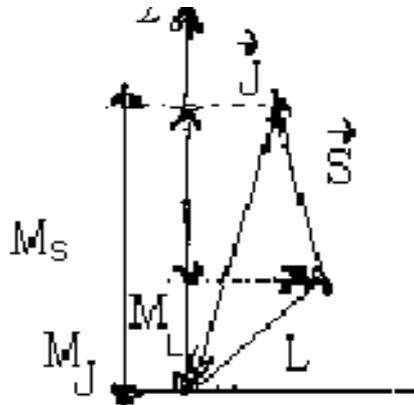
La détermination de  $\vec{J}$  se fait par l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes.

a) - On détermine d'abord les vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  pour chaque atome.

Ensuite, on fait la somme géométrique.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$|\vec{J}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)}$$



$$M_J = M_L + M_S$$

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

Cette méthode de calcul s'appelle le couplage  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  ou couplage spin-orbite ou encore couplage **Russel-Sanders**.

### Exemples :

$$- \begin{cases} L = 1 \\ S = 1 \end{cases} \quad 3P_J \quad \begin{cases} L + S = 2 \\ |L - S| = 0 \end{cases}$$

$$\text{donc } J = 2, 1, 0$$

Après la prise en compte du couplage spin-orbite ou couplage  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  l'état  $^3P$  se décompose en trois sous états :

$$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=2 \\ S=\frac{3}{2} \end{array} \right. \quad ^4D_J \quad J = \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$$

ce qui donne :

$$^4D_{\frac{7}{2}} \quad ^4D_{\frac{5}{2}} \quad ^4D_{\frac{3}{2}}$$

Dans le cadre de cette approche, chaque niveau défini par L et S se scindera en autant de niveaux qu'il y a de valeurs de J.

$$^3P_J \rightarrow ^3P_0 \quad ^3P_1 \quad ^3P_2$$

Ces trois sous niveaux sont appelés des niveaux fins.

La séparation énergétique entre deux niveaux fins peut être calculée de la manière suivante :

L'état défini par L et S correspond à un hamiltonien  $\hat{H}$  et des fonctions  $\psi_j$  dégénérées. Pour lever partiellement cette dégénérescence on introduit dans  $\hat{H}$  une perturbation due au couplage L.S dont l'expression est :

$$\hat{P} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{P} = \hat{H}_0 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

L'énergie du système correspond à la valeur moyenne de  $\hat{H}$ , ce qui donne :

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{H}_0 \rangle + \langle \hat{P} \rangle$$

ou encore :

$$\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \vec{L} \cdot \vec{S} | \psi_0 \rangle$$

L'énergie  $E^1$  correspond à la perturbation due au terme de couplage  $\vec{L} \cdot \vec{S}$ . La valeur moyenne de ce terme donne :

$\psi_0$  ne dépend que des coordonnées des électrons, par conséquent  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  n'agit pas sur cette fonction.

Par ailleurs :

$$\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}$$

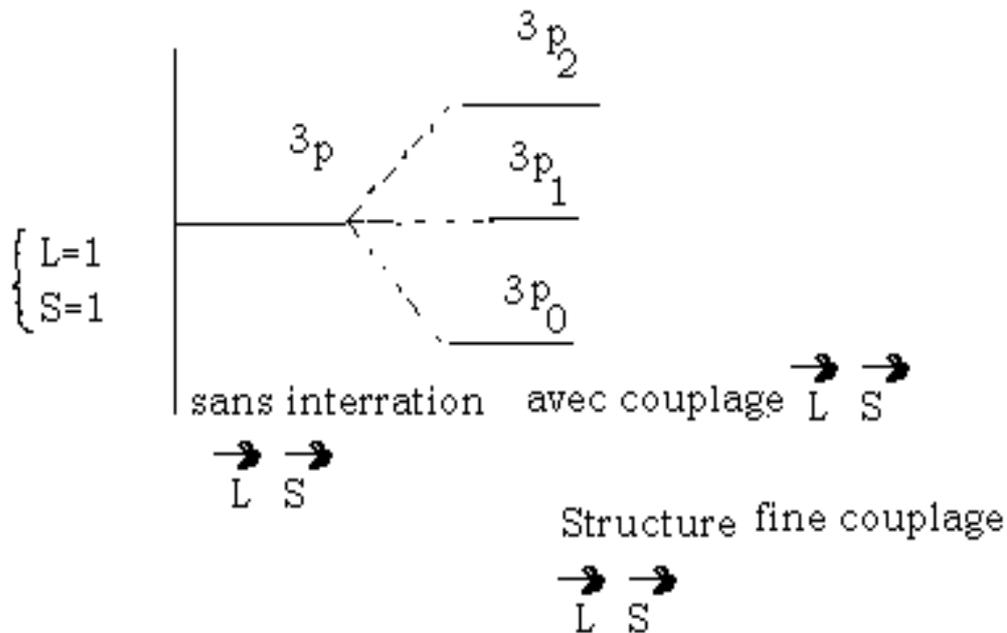
$$\Rightarrow \hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \hat{S}$$

$$|L \cdot S| = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

et 
$$E^1 = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

Ce calcul permet en même temps de classer les sous niveaux en fonctions des valeurs de J. Ce classement doit normalement être conforme aux règles qui seront énoncées plus loin.

- Le diagramme ainsi obtenu pour l'exemple de  $^3P$  est le suivant :



Termes spectraux de quelques atomes

$$\text{H : } \boxed{\uparrow} \quad \left\{ \begin{array}{l} L=0 \\ S=\frac{1}{2} \\ J=\frac{1}{2} \end{array} \right. \quad 2S_{\frac{1}{2}}$$

$$\text{He : } \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \left\{ \begin{array}{l} L=0 \\ S=0 \\ J=0 \end{array} \right. \quad 1S_0$$

$$\text{B : } \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\phantom{\uparrow\downarrow}} \quad \boxed{\phantom{\uparrow\downarrow}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L=1 \\ S=\frac{1}{2} \\ J=\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \end{array} \right. \quad 2P_{\frac{3}{2}}, \quad 2P_{\frac{1}{2}}$$

Nous pouvons démontrer que les sous niveaux (sous-couches) complètement occupés n'interviennent pas dans le calcul de L et S du fait qu'ils correspondent à  $L = 0$  et  $S = 0$ .

En effet pour le cas de  $1s^2$  par exemple.

$$L = 0$$

$$M_S = \sum_i m_L = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \Rightarrow S = 0$$

pour  $2p^6$  :

$$M_L = \sum_i m_{li} = 1 + 1 + 0 + 0 - 1 - 1 = 0 \Rightarrow L = 0$$

$$M_S = \sum_i m_{Si} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \Rightarrow S = 0$$

et ainsi de suite pour toutes les cases quantiques doublement occupées, qui constituent ce qu'on appelle une sous-couche :  $ns^2, np^6, nd^{10}$  etc...

Autre exemple :

cas d'une configuration à 2 électrons non équivalents :

	ns	np.
avec	$\left\{ \begin{array}{l} l_1 = 0 \\ l_2 = 1 \end{array} \right.$	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">↑</div> <div style="display: flex; gap: 5px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px;"></div> </div> </div>
	$m_{l1} = 0$ $m_{l2} = 1, 0, -1$ $M_L = 1 + 0 = 1$ $\dots = 0 + 0 = 0$ $\dots = -1 + 0 = -1$	$\left\{ \Rightarrow M_L = 1, 0, -1 \Rightarrow L = 1 \right.$

Pour déterminer la valeur L, on passe par la détermination des valeurs de  $M_L$  dont la plus grande valeur absolue correspond à la valeur de L.

$$M_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$S_1 = \frac{1}{2} \Rightarrow m_{s1} = \pm \frac{1}{2} \quad = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

$$S_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow m_{s2} = \pm \frac{1}{2} \quad = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0 \quad \Rightarrow \begin{cases} M_s = 1, 0, -1 \Rightarrow S = 1 \\ M_s = 0, \dots \Rightarrow S = 0. \end{cases}$$

$$= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$$

Il y a donc 2 valeurs de S qu'il faut associer avec L, ce qui donne :

$$\begin{cases} L=1 \\ S=1 \end{cases} \quad 1P_{J=0,1,2} \quad \text{Soit} \quad 3P_0, 3P_1, 3P_2$$

$$\begin{cases} L=1 \\ S=0 \end{cases} \quad 1P_J \quad \text{Soit} \quad 1P_1$$

Ce qui indique que lorsqu'un système possède deux électrons célibataires, cela engendre deux états spectroscopiques, un singulet et un triplet.

Notons qu'une configuration électronique à l'état fondamental ou à l'état excité peut être représentée par un ou plusieurs termes spectraux. Ainsi la configuration fondamentale de l'atome de lithium ( $1s^2, 2s^1$ ) est caractérisée par  $L = 0$  et  $S = \frac{1}{2}$ , elle est donc représentée par :  $2S_{1/2}$

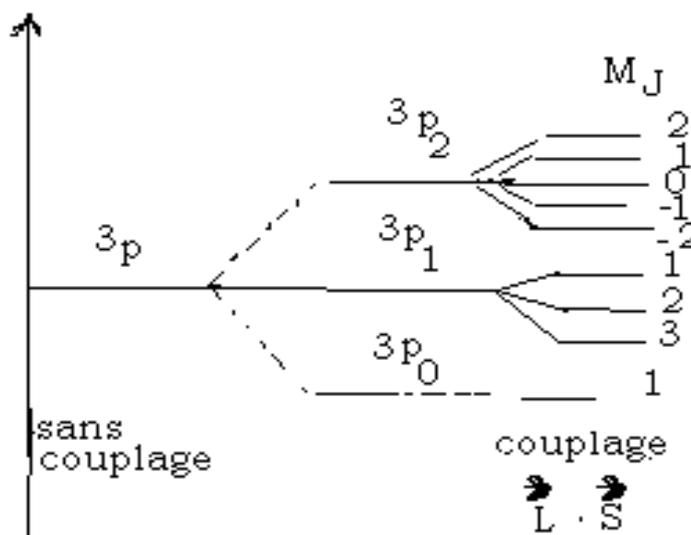
La configuration excitée du même atome  $1s^2 2p^1$  est représentée par  ${}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}$ . Chaque niveau fin, correspondant à une valeur donnée de  $J$ , est dégénéré  $2J+1$  fois, c'est à dire que la projection de  $\vec{J}$  sur la direction  $oz$  donne  $2J+1$  valeurs de  $M_J$ . Cette dégénérescence ne peut-être levée que sous l'effet de l'application d'un champ magnétique.

En définitif la levée de dégénérescence s'effectue à deux niveaux :

- Au niveau d'une petite perturbation due au couplage  $\vec{L}\vec{S}$  qui fait intervenir les valeurs de  $J$ .
- Au niveau d'une perturbation plus importante apportée par l'application d'un champ magnétique et qui fait intervenir les différentes valeurs de  $M_J$  : c'est la structure hyperfine.

**Exemple** : cas de  $\begin{cases} L=1 \\ S=1 \end{cases}$

Dégénérescence totale :  $(2+1)(2+1) = 9$ .



## II – APPLICATIONS

### ① Spectroscopie atomique

Le but est de donner une description théorique du spectre d'un atome, c'est à dire prévoir les différentes transitions entre les niveaux énergétiques de cet atome. Pour ce faire, nous avons choisi à titre d'exemple l'atome du sodium :

$$Z = 11 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

$$\text{Etat fondamental : } L = 0, S = \frac{1}{2} \Rightarrow 2S_{\frac{1}{2}}$$

Par excitation, l'électron de l'orbitale 3s peut passer sur les niveaux supérieurs 3p, 3d, 4s, 4p, etc....

Les états engendrés par ces configurations sont :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3p^1 \quad L = 1, S = \frac{1}{2}; \quad {}^2P_{3/2} \quad , \quad {}^2P_{1/2}$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3d^1 \quad L = 2, S = \frac{1}{2}; \quad {}^2D_{5/2} \quad , \quad {}^2D_{3/2}$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \quad L = 0, S = \frac{1}{2} \quad {}^2S_{1/2}$$

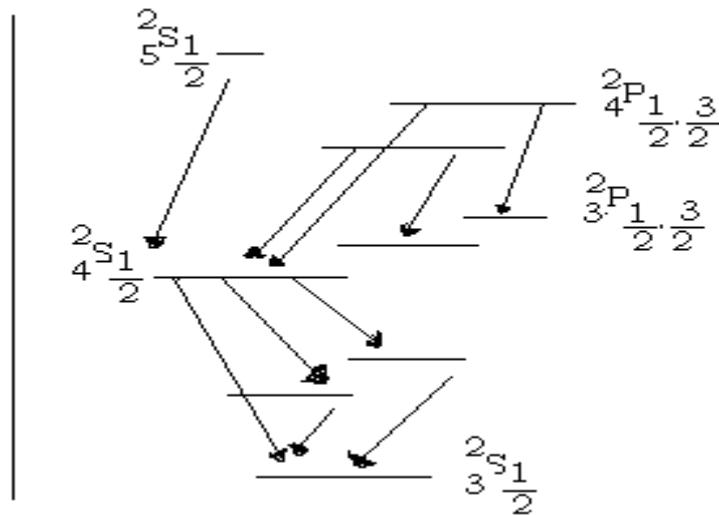
$$1s^2 2s^2 2p^6 4p^1 \quad L = 1, S = \frac{1}{2} \quad {}^2P_{3/2} \quad , \quad {}^2P_{1/2}$$

Pour étudier les différentes transitions entre ces niveaux, il y a un ensemble de règles qui indiquent qu'une transition est plus probable ou non en fonction du moment de transition. Une transition est probable ou permise si son moment de transition n'est pas nul, il en résulte les règles suivantes :

$$\begin{cases} \Delta L = \pm 1 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \end{cases}$$

Une transition électronique est donc permise si ces trois règles sont satisfaites.

Pour le spectre du Sodium :

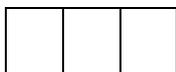


Nous reportons dans ce diagramme quelques unes de ces transitions permises entre les états excités et l'état fondamental de l'atome de sodium. La prévision de toutes les transitions permet d'interpréter le spectre expérimental de l'atome.

• **Etude de l'atome de carbone :**

Il s'agit de déterminer l'ensemble des états spectroscopiques qui correspondent à la configuration  $1s^2 2s^2 2p^2$  de l'atome dans son état fondamental, qui est une structure à 2 électrons équivalents. Pour cela on va décrire la méthodologie qui permettra de considérer toutes les possibilités d'arrangements des deux électrons dans les trois cases quantiques du niveau 2p.

2p :      1   0   -1                       $m_{11} = 1,0,-1, m_{12} = 1,0,-1$



Donc les valeurs de  $M_L$  sont :

$$\begin{array}{lll}
 1 + 1 = 2 & 0 + 1 = 1 & -1 + 0 = 0 \\
 1 + 0 = 1 & 0 + 0 = 0 & -1 + 0 = -1 \\
 1 - 1 = 0 & 0 - 1 = -1 & -1 - 1 = -2
 \end{array}$$

Par conséquent :

$$M_L = 2, 1, 0, -1, -2$$

Pour  $M_S$  les valeurs sont :  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$  ,  $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$  ,  $-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$ , donc  $M_S = 1, 0, -1$

C'est donc la combinaison de l'ensemble de ces valeurs qui va donner toutes les possibilités d'organisation de ces électrons dans les cases quantiques disponibles. Pour cela on construit un tableau dont les coordonnées sont les valeurs de  $M_L$  et  $M_S$  appelés le tableau des micros états.

**Notations :**

- Les chiffres 1,2,0 etc... désignent les valeurs de  $M_L$ .
- Les signes + et - notés au dessus des chiffre se rapportent à la nature du spin :

+ : spin  $\alpha$ .

- : spin  $\beta$ .

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2	<del><math>\begin{matrix} + &amp; + \\ 1 &amp; 1 \end{matrix}</math></del>	$\begin{matrix} + & - \\ 1 & 1 \end{matrix}$	<del><math>\begin{matrix} - &amp; - \\ -1 &amp; -1 \end{matrix}</math></del>
1	$\begin{matrix} + & + \\ 1 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ 1 & 0 \\ 1 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - \\ 1 & 0 \end{matrix}$
0	$\begin{matrix} + & + \\ 1 & -1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ 1 & -1 \\ -1 & -1 \\ + & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - \\ 1 & -1 \end{matrix}$
-1	$\begin{matrix} + & + \\ -1 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ -1 & 0 \\ -1 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - \\ -1 & 0 \end{matrix}$
-2	<del><math>\begin{matrix} + &amp; + \\ -1 &amp; -1 \end{matrix}</math></del>	$\begin{matrix} + & - \\ -1 & -1 \end{matrix}$	<del><math>\begin{matrix} - &amp; - \\ -1 &amp; -1 \end{matrix}</math></del>

L'interprétation de ce tableau consiste à décrire toutes les cases du diagramme et tous les couples de valeurs ( $M_L, M_S$ ).

Ainsi on commence par le haut et à droite du tableau.

$$- \begin{cases} M_L = 2 \\ M_S = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{matrix} m_{1_1} = 1 \\ m_{S_1} = 1/2 \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} m_{1_2} = 1 \\ m_{S_2} = 1/2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 1 & 0 & -1 \end{matrix}$$

↑↑		
----	--	--

Ce terme est interdit par le principe de Pauli.

$$- \begin{cases} M_L = 2 \\ M_S = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L = 2 \\ S = 0 \end{cases} \quad {}^1D \quad \begin{matrix} 1 & 0 & -1 \end{matrix}$$

↑↓		
----	--	--

Ce terme comprend tous les micro états pour lesquels  $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$  et  $M_S = 0$  c'est à dire  $(2,0)$   $(1,0)$   $(0,0)$   $(-1,0)$  et  $(-2,0)$ . L'état comprend cinq micro états.

$$\begin{matrix} M_L = 1 \\ M_S = 1 \end{matrix} \Rightarrow \begin{cases} L = 1 \\ S = 1 \end{cases} \quad {}^3P \quad \begin{matrix} 1 & 0 & -1 \end{matrix}$$

↑	↑	
---	---	--

Cet état comprend tous les micro états qui correspondent aux valeurs  $(M_L, M_S)$  suivantes :

$$(1,1), (1,0), (1,-1), (0,1), (0,0), (0,-1), (-1,1), (-1,0), \text{ et } (-1,-1).$$

On coche ces micro-états dans le tableau et on continue de décrire le reste.

On constate donc qu'il reste le cas :

$$\begin{cases} M_L = 0 \\ M_S = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L = 0 \\ S = 0 \end{cases} \quad {}^1S$$

L'ensemble des termes spectraux qui correspondent à cette configuration sont :

$$3P, 1D \text{ et } 1S$$

La dégénérescence totale de chaque état est respectivement : 9, 5 et 1.

La question qui se pose maintenant est comment établir le classement de ces états sur un diagramme énergétique ? Pour cela on donne les règles suivantes :

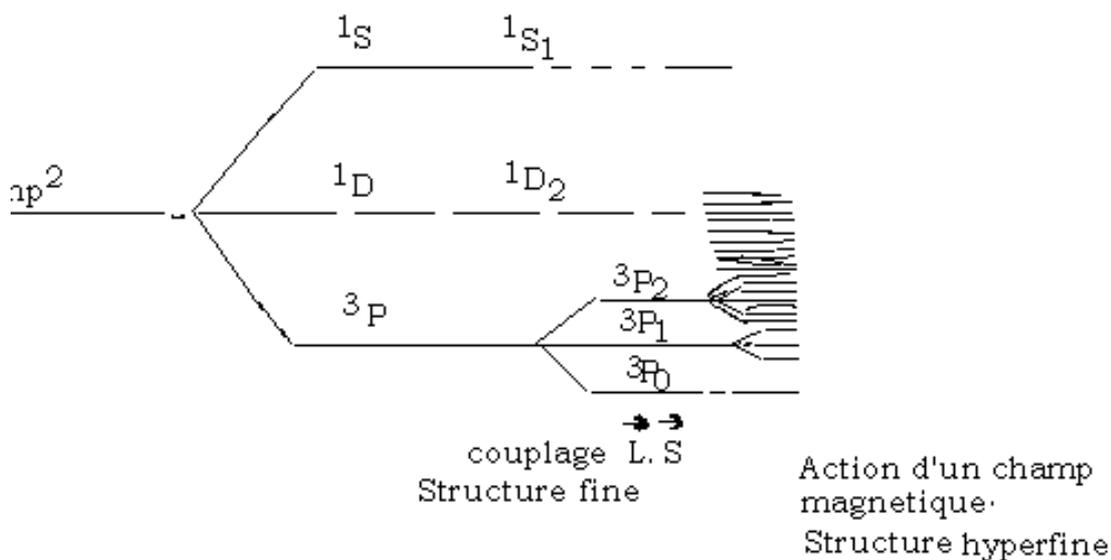
① L'état fondamental a toujours la multiplicité maximale : C'est la règle de  $3P$

Hund. Pour le cas présent c'est l'état  $3P$

② Lorsque deux états ont la même multiplicité de spin l'état le plus stable est celui qui correspond à la plus grande valeur de L.

③ Lorsque la sous-couche est moins qu'à moitié remplie, le niveau le plus stable est celui qui correspond à la plus petite valeur de J, et l'inverse lorsque la sous-couche est plus qu'à moitié remplie.

Cette dernière règle doit être conforme avec le calcul établi précédemment dans le cadre de la prise en compte du couplage spin-orbite.



Le diagramme ainsi obtenu pour l'atome de carbone est le suivant :

### III - EFFET ZEEMAN :

#### ① Définition :

On appelle effet Zeeman, la modification du spectre d'un atome sous l'action d'un champ magnétique. Cette modification se traduit par la décomposition de certaines raies du spectre en plusieurs composantes, par suite de la levée de dégénérescence des niveaux fins de l'atome.

Pour pouvoir donner une description complète de la manière dont se fait la décomposition des niveaux et l'apparition de nouvelles raies, nous allons déterminer successivement :

- Le moment magnétique d'un atome en présence du champ magnétique.
- L'énergie de chaque niveau atomique en présence du champ  $\vec{B}$ .
- Les fréquences des radiations liées aux transitions entre ces niveaux.

L'application d'un champ magnétique  $\vec{B}$  à un système apporte une perturbation à ce système et modifie son hamiltonien.

on écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

$\hat{H}_0$  hamiltonien du système en l'absence du champ  $\vec{B}$

$\hat{H}'$  Opérateur de perturbation due à la présence de  $\vec{B}$

#### ② Moment magnétique d'un atome

Nous avons vu que dans la description vectorielle, un atome est caractérisé par :

$\vec{L}$  : Moment cinétique orbital

$\vec{S}$  : Moment cinétique de spin

La présence du champ magnétique  $\vec{B}$  crée une interaction avec chacun de ces deux vecteurs, il en résulte deux vecteurs  $\vec{\mu}_L$  et  $\vec{\mu}_S$  qui sont respectivement le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin. La somme géométrique de ces deux vecteurs donne le moment magnétique de l'atome.

$$\vec{\mu}_L = -\frac{eh}{4m_e\pi} \vec{L} = -\mu_B \vec{L}$$

$$\vec{\mu}_S = -\frac{eh}{2\pi m_e} \vec{S} = -2\mu_B \vec{S}$$

avec :  $\mu_B = \frac{eh}{4m_e\pi}$  est appelé **magnéton** de **Bohr**, il constitue une unité pratique pour exprimer les moments magnétiques.

$m_e$  : masse de l'électron et  $e$  : charge de l'électron.

Les coefficients de proportionnalité  $-\frac{e}{2m_e}$  et  $\frac{e}{m_e}$  sont appelés rapports gyromagnétiques liés à  $\vec{L}$  et à  $\vec{S}$ .

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$$

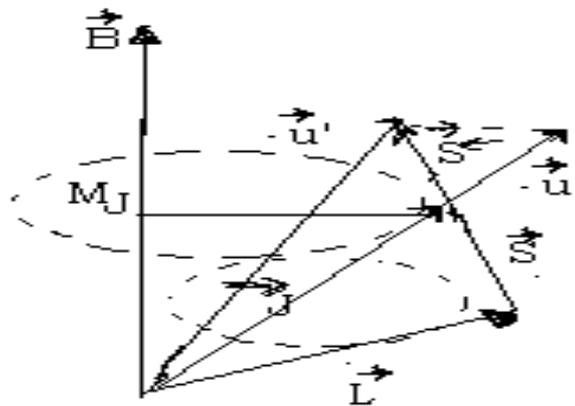
$$= -\mu_B (\vec{L} + 2\vec{S})$$

Si les vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  effectuent un mouvement de précession autour de  $\vec{J}$ , alors  $\vec{J}$  effectue à son tour un mouvement de précession autour de  $\vec{B}$ .

La représentation géométrique de ce système donne :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{\mu} = \vec{L} + 2\vec{S}$$



Pour pouvoir calculer le module de  $\vec{\mu}$ , on projette  $-\vec{\mu}$  sur la direction de  $\vec{J}$ .

Tout se passe alors comme si ce vecteur  $-\vec{\mu}$  pouvait être remplacé par sa projection  $-\vec{\mu}'$  sur la direction de  $\vec{J}$  et dont le module lui est identique.

$$|\vec{\mu}'| = \left[ |\vec{L}| \cos(\vec{J}, \vec{L}) + 2|\vec{S}| \cos(\vec{J}, \vec{S}) \right] \mu_B$$

Or :

$$|\vec{J}| = |\vec{L}| \cos(\vec{J}, \vec{L}) + |\vec{S}| \cos(\vec{J}, \vec{S})$$

d'où :

$$|\vec{\mu}'| = |\vec{J}| \left[ 1 + \frac{|\vec{J}| \cos(\vec{J}, \vec{S})}{\vec{J}} \right] \mu_B$$

d'autre part :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \Rightarrow \quad \vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L}\vec{S}$$

$$\vec{L} = \vec{J} - \vec{S} \quad \Rightarrow \quad \vec{L}^2 = \vec{J}^2 + \vec{S}^2 - 2\vec{J}\vec{S}$$

$$|\vec{J}\vec{S}| = |\vec{J}| |\vec{S}| \cos(\vec{J}, \vec{S})$$

d'où :

$$|\vec{S}| \cos(\vec{J}, \vec{S}) = \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2|\vec{J}|}$$

En remplaçant dans l'expression de  $\vec{\mu}'$  on obtient :

$$|\vec{\mu}'| = |\vec{J}| \left[ 1 + \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2|J|^2} \right] \mu_B$$

d'où l'expression :

$$|\vec{\mu}| = |\vec{J}| g \mu_B \quad \text{ou} \quad \vec{\mu} = -g \mu_B \vec{J}$$

$g$  : est appelé facteur de Lande ou facteur de décomposition spectrale. Pour pouvoir déterminer la valeur de  $g$ , on va remplacer les vecteurs  $J^2, L^2$  et  $S^2$  par leurs modules.

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \rightarrow |J|^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} J(J+1)$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi} \rightarrow |L|^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} L(L+1)$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi} \rightarrow |S|^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} S(S+1)$$

d'où :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{J}$$

### ③- Energie d'un atome en présence d'un champ magnétique

La présence d'un champ magnétique conduit à la modification de l'énergie d'un atome dont la variation dépend de l'intensité du champ appliqué .

Cette variation s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \\ &= g\mu_B \vec{J} \cdot \vec{B} \end{aligned}$$

avec  $\vec{J} \cdot \vec{B} = M_J B$

donc :

$$\Delta E = g \mu_B M_J B$$

**Exemple :**

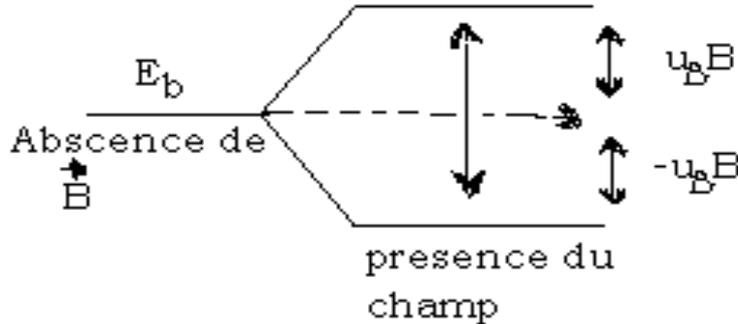
$${}^2S_{1/2} \left\{ \begin{array}{l} L = 0 \\ S = \frac{1}{2} \\ J = \frac{1}{2} \end{array} \right. \quad M_J = \pm \frac{1}{2}$$

$$g = 1 + \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) - 0 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)}{2 \times \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)}$$

$$= 2$$

$$\Delta E = 2\mu_B B \left( \pm \frac{1}{2} \right) \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow 2\mu_B B \times \frac{1}{2} = \mu_B B \\ \rightarrow -2\mu_B B \frac{1}{2} = -\mu_B B \end{array} \right.$$

L'état  $^2S_{1/2}$  se scinde en deux niveaux dont la séparation énergétique est de  $2\mu_B B$ . C'est le cas de l'atome d'hydrogène.



Cet éclatement va donc donner la possibilité de deux transitions au lieu d'une seule en l'absence du champ magnétique.

Autre exemple :

$$2p \left\{ \begin{array}{l} L = 1 \\ S = \frac{1}{2} \end{array} \right. \quad J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

Pour  $J = \frac{3}{2}, g = 1 + \frac{\frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right) - 1(1+1) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)}{2 \times \frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right)}$

$$g = \frac{4}{3}, \quad M_J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$$

$$\Delta E = \begin{cases} 2\mu_B B \\ \frac{2}{3}\mu_B B \\ -\frac{2}{3}\mu_B B \\ -2\mu_B B \end{cases}$$

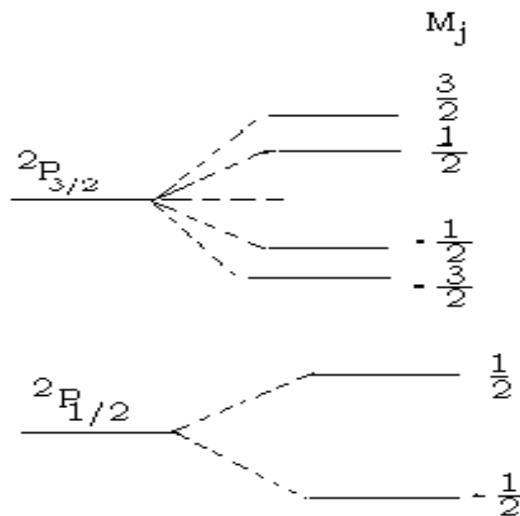
Pour  $J = \frac{1}{2}, \quad M_J = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

$$g = 1 + \frac{1/2 \left( \frac{1}{2} + 1 \right) - 1(1+1) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)}{2 \times \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)}$$

$$= \frac{2}{3}$$

$$\Delta E = \begin{cases} \frac{1}{3} \mu_B \cdot B \\ -\frac{1}{3} \mu_B \cdot B \end{cases}$$

Ceci peut être illustré sur le diagramme ci-dessous.



Il y'a donc autant de niveaux qu'il y'a de valeurs de  $M_J$ , c'est à dire  $2J + 1$  valeurs.

## ②- Calcul des fréquences

Nous savons que la fréquence d'une radiation est donnée par la relation  $\Delta E = h \nu$ .

Considérons deux niveaux d'énergie en l'absence du champ,  $E_1^0$  et  $E_2^0$ , entre lesquels s'effectue la transition.

$E_1^0$  est caractérisé par  $L_1, S_1,$  et  $J_1$

$E_2^0$  est caractérisé par  $L_2, S_2,$  et  $J_2$

La raie émise lors de la transition entre les états 1 et 2 à pour fréquence :

$$\nu^0 = \frac{E_2^0 - E_1^0}{h}$$

Lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique  $\vec{B}$ , chacun de ces niveaux se décompose comme suit :

➤ Le niveau 1 en  $2J_1 + 1$  sous niveaux

➤ Le niveau 2 en  $2J_2 + 1$  sous niveaux

Les nouvelles valeurs de ces niveaux sont données par les relations suivantes :

$$E_1 = E_1^0 + g_1 \mu_B B M_{j1}$$

$$E_2 = E_2^0 + g_2 \mu_B B M_{j2}$$

Les facteurs de Lande  $g_1$  et  $g_2$  sont différents du fait qu'ils dépendent chacun des valeurs de  $J_1$  et  $J_2$ .

La nouvelle fréquence de transition entre ces niveaux a pour expression :

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{E_2 - E_1}{h} = \left[ E_2^0 + g_2 \mu_B B M_{j2} - E_1^0 - g_1 \mu_B B M_{j1} \right] \frac{1}{h} \\ &= \frac{E_2^0 - E_1^0}{h} + \frac{\mu_B B}{h} \left[ g_2 M_{j2} - g_1 M_{j1} \right] \end{aligned}$$

$$\boxed{\nu = \nu_0 + \frac{\mu_B B}{h} \left( g_2 M_{j2} - g_1 M_{j1} \right)}$$

Toutes les transitions entre les niveaux hyperfins ne sont pas permises, il faut tenir compte des règles de sélection.

Remarque :

- Si le spin n'est pas pris en compte

$$L_1 = J_1 \Rightarrow g_1 = g_2 = 1$$

$$\nu = \nu^0 + \frac{\mu_B B}{h} \Delta M_j$$

C'est ce qu'on appelle **L'Effet Zeeman Normal**.

- **L'Effet Zeeman Anormal** correspond au cas traité ci-dessus, c'est à dire la prise en compte du spin.

# ETUDE DES MOLECULES DIATOMIQUES

## I - LA LIAISON CHIMIQUE : POSITION DU PROBLEME

le problème de la liaison chimique se pose en termes de mythe ou réalité et continue de se poser ; et nombreux sont les modèles qui essaient de la matérialiser par des représentations presque réelles. Mais pour certains auteurs une molécule est un assemblage d'atomes qui ressemble à une maison montée avec des pierres liées les unes aux autres par du ciment. Par destruction de la maison on récupère les pierres et pour la molécule on retrouve les atomes.

La problématique de la liaison chimique repose sur le fait de savoir comment ces atomes s'organisent dans l'édifice chimique et comment sont-ils liés ?

Les chimistes pour s'approcher au mieux de la réalité physique ont introduit plusieurs types de liaisons adaptées à la nature de chaque types d'atomes. Ces modèles ne s'appliquent pas à tous les cas ; par conséquent ils ne sont pas aptes à résoudre le problème dans toute sa généralité. Le problème de la formation des molécules devrait normalement recevoir une solution générale applicable à chaque cas de figure.

En réalité, de même qu'un atome est constitué par un noyau autour duquel les électrons se déplacent, la molécule est constituée par un ensemble d'atomes et autour de laquelle les électrons sont en mouvement. La molécule constitue une entité que l'on doit traiter en tant que telle.

L'équation de Schrödinger est à même de répondre à toutes ces questions et de constituer un outil permettant de traiter et répondre au problème dans toute sa globalité.

En effet cette équation contient toutes les informations nécessaires pour la description du système à étudier, sa résolution nous fournira toutes les caractéristiques structurales et énergétiques de ce système : positions des noyaux, distances interatomiques, niveaux d'énergie, énergie totale, densité électronique, etc...

Ces informations permettent de rendre compte de la nature de la liaison et de la position du doublet d'électrons dans la région internucléaire, en fonction de la nature des atomes qui interviennent dans cette liaison. Le problème de la liaison chimique ne se pose plus en tant que tel. Mais il est remplacé par le problème le plus général de la détermination des caractéristiques moléculaires (structurales et énergétiques) qui dépendent nécessairement de la nature des atomes mis en jeu.

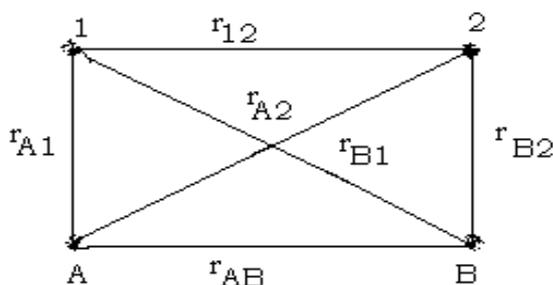
Dans ce chapitre nous allons aborder l'étude de la liaison chimique tout d'abord dans le cas le plus simple de la molécule H<sub>2</sub> en développant les différents modèles proposés. Le modèle retenu sera ensuite appliqué à d'autres molécules diatomiques et polyatomiques.

## II- LA MOLÉCULE D'HYDROGENE H<sub>2</sub>

On désigne par A et B les noyaux de la molécule H<sub>2</sub> à étudier et par 1 et 2 les deux électrons du système.

L'hamiltonien correspondant s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}(1) + \hat{T}(2) - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \quad (1)$$



(1) : opérateur énergie cinétique de l'électron 1

(2) : opérateur énergie cinétique de l'électron 2

$$\hat{H} = \left[ \hat{T}(1) - \frac{e^2}{r_{A1}} \right] + \left[ \hat{T}(2) - \frac{e^2}{r_{B2}} \right] + \left[ -\frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \right]$$

L'hamiltonien apparaît comme une somme de trois composantes. Le premier terme correspond à l'électron 1 en mouvement autour du noyau A. Le second terme

correspond au noyau B avec son électron et le dernier terme représente l'interaction entre les systèmes (A+1) et (B+2). C'est ce terme qui sera responsable, de la formation de la molécule ; c'est à dire la liaison chimique.

L'équation de Schrödinger à résoudre est la suivante :

$$\hat{H}\psi(1,2) = E\psi(1,2)$$

$\psi(1,2)$  : est la fonction pluriélectronique qui décrit le mouvement des électrons 1 et 2 du système.

Cette équation ne peut pas être résolue de manière rigoureuse pour les raisons évoquées précédemment, on doit donc chercher des solutions approchées. Nous avons déjà vu que les deux méthodes d'approximations utilisées dans ce genre de problème sont les méthodes de perturbation et de variation. Ce sont celles-là auxquelles nous allons faire appel ici dans le cadre de ce premier exemple de description de la liaison chimique.

### A) Méthode de Heitler et London

Historiquement c'est le premier exemple d'approximation utilisé dès 1927 par Heitler et London pour essayer d'interpréter la liaison chimique dans le cas de la molécule H<sub>2</sub>.

Ces auteurs se sont basés sur un procédé perturbatif dont le modèle suppose que les deux électrons 1 et 2 initialement décrits par les orbitales 1s de chacun des deux atomes, sont supposés être indépendants l'un de l'autre. La molécule est assimilée à un assemblage de deux systèmes hydrogénoïdes dont les hamiltoniens sont :

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{A1}} \\ \hat{h}_2 &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{B2}} \end{aligned} \quad (2)$$

Au fur et à mesure qu'ils se rapprochent pour former la molécule, il y a création d'une perturbation mutuelle de l'un des systèmes par l'autre. Cette perturbation est

représentée par le terme :

$$\hat{H}' = -\frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}}$$

Ces termes correspondent à l'interaction entre chacun des noyaux avec l'électron de l'autre système et à l'interaction entre les deux électrons des deux systèmes et celle entre les deux noyaux.

En fait nous avons à faire à deux systèmes hydrogénoïdes qui créent une perturbation mutuelle lors de leur rapprochement.

Si nous appelons  $\phi_A(1)$  l'orbitale 1s décrivant l'électron 1 et localisée sur l'atome A et  $\phi_B(2)$  celle décrivant l'électron 2 et portée par l'atome B. En première approximation, on construit la fonction d'onde totale comme suit :

$$\psi(1,2) = \phi_A(1)\phi_B(2) \quad (3)$$

En appliquant la méthode des perturbations au premier ordre pour résoudre l'équation de Schrödinger relative à ce système, on obtient comme énergie :

$$E = E_0 + E^1$$

avec  $E_0 = 2E_H$  : énergie du système non perturbé constitué par les deux hydrogènes isolés.

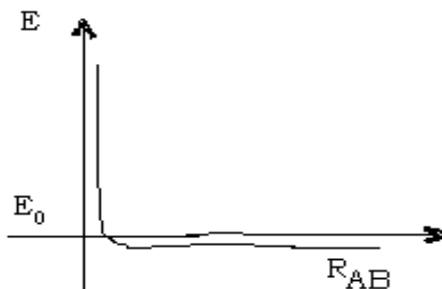
$E^1$  : correction au premier ordre.

Nous savons que  $E^1$  est donné par la relation :

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = \int_D \psi(1,2) \left[ -\frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right] \psi(1,2) d\tau$$

$$\int_D \phi_A(1)\phi_B(2) \hat{H} \phi_A(1)\phi_B(2) d\tau$$

Si on effectue les calculs et on trace la courbe d'énergie en fonction de la distance  $r_{AB}$  on obtient la figure suivante :



On constate sur cette figure que le faible minimum obtenu ne permet pas d'expliquer la grande stabilité réelle de la molécule  $H_2$ .

D'où la remise en cause du modèle choisi. Ceci a conduit les auteurs à revoir le choix du modèle en tenant compte essentiellement de l'indiscernabilité des deux électrons qui n'a pas été considérée auparavant.

Compte tenu donc de cette remarque, deux fonctions sont solutions de l'équation ci-dessus :

$$\psi_1(1,2) = \varphi_A(1)\varphi_B(2)$$

et

$$\psi_2(2,1) = \varphi_A(2)\varphi_B(1) \quad (5)$$

On dit alors qu'il y a dégénérescence d'échange. La solution générale est celle qui consiste à prendre la combinaison linéaire de ces deux solutions, exprimée comme suit :

$$\psi(1,2) = C_1\psi_1(1,2) + C_2\psi_2(2,1) \quad (6)$$

ou encore :

$$\psi(1,2) = C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1)$$

L'énergie totale du système est donnée par la relation, selon la méthode des variations :

$$E = \frac{\langle \psi(1,2) | \hat{H} | \psi(1,2) \rangle}{\langle \psi(1,2) | \psi(1,2) \rangle} = E_0 + E^1$$

$$= \frac{\langle C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{H}' | C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) \rangle}{D}$$

$$= \frac{\langle C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) | \hat{H}' | C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) \rangle}{D}$$

avec :

$$D = \langle C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) | C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) \rangle$$

$$E = E_0 + E^1$$

avec :

$$E^1 = \frac{\langle C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) | \hat{H}' | C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) \rangle}{\langle C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) | C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) \rangle}$$

En utilisant la méthode de variation qui consiste dans ce cas à dériver  $E^1$  par rapport à  $C_1$  et  $C_2$  on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} C_1(H'_{11} - E^1) + C_2(H'_{12} - E^1 S_{12}) = 0 \\ C_1(H'_{12} - E^1 S_{12}) + C_2(H'_{22} - E^1) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

avec :  $H'_{11} = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle = \langle \varphi_A(1)\varphi_B(2) | \hat{H} | \varphi_A(1)\varphi_B(2) \rangle$

$$H'_{22} = \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = \langle \varphi_A(2)\varphi_B(1) | \hat{H} | \varphi_A(2)\varphi_B(1) \rangle$$

$$H'_{12} = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = \langle \varphi_A(1)\varphi_B(2) | \hat{H} | \varphi_A(2)\varphi_B(1) \rangle$$

$$S_{12} = \langle \varphi_A(1)\varphi_B(2) | \varphi_A(2)\varphi_B(1) \rangle$$

$$= \langle \varphi_A(1) | \varphi_B(1) \rangle \langle \varphi_B(2) | \varphi_A(2) \rangle = S \times S = S^2$$

$S$  est l'intégrale de recouvrement des deux orbitales atomique  $\varphi_A$  et  $\varphi_B$ .

On note :  $H'_{11} = H'_{22} = J$   
 $H'_{12} = H'_{21} = K$

**J** : est appelée intégrale de Coulomb qui tient compte pour tout le système de la localisation d'un électron sur son atome initial.

**K** : est appelée intégrale d'échange, elle rend compte de l'échange possible des électrons entre les deux atomes.

On peut écrire :

$$\begin{cases} C_1(J - E^1) + C_2(K - E^1 S^2) = 0 \\ C_1(K - E^1 S^2) + C_2(J - E^1) = 0 \end{cases} \quad (8)$$

Ce système homogène n'admet de solutions que si le déterminant séculaire est égal à 0, ainsi :

$$\begin{vmatrix} J - E^1 & K - E^1 S^2 \\ K - E^1 S^2 & J - E^1 \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (J - E^1)^2 - (K - E^1 S^2)^2 = 0$$

$$(J - E^1 + K - E^1 S^2)(J - E^1 - K + E^1 S^2) = 0$$

d'où les deux solutions :

$$E_+^1 = \frac{J + K}{1 + S^2} \quad E_-^1 = \frac{J - K}{1 - S^2} \quad (9)$$

$E_+$  et  $E_-$  sont notées ainsi parcequ'elles apportent une contribution respectivement stabilisante et déstabilisante à l'énergie du système isolé.

En remplaçant  $E^1$  par ses valeurs dans l'équation (8) ci-dessus, on obtient pour  $E_+, C_1 = C_2$  et pour  $E_-, C_1 = -C_2$ .

d'où les énergies et les fonctions correspondantes :

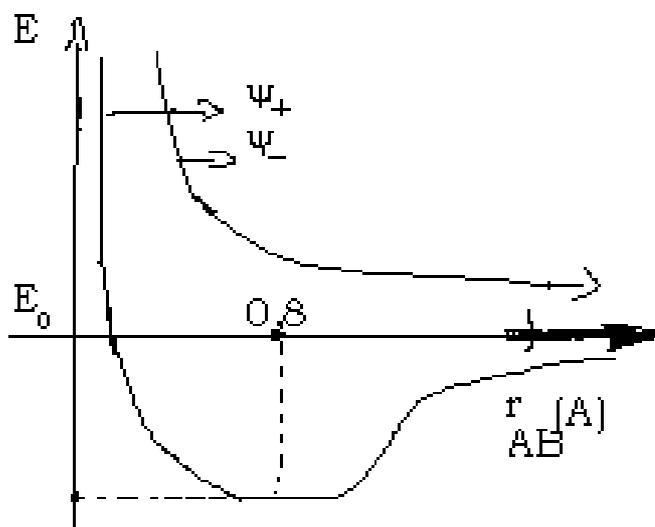
$$\begin{aligned} \psi_+ &= N[\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1)] \rightarrow E_+ = 2E_H + \frac{J + K}{1 + S^2} \\ \psi_- &= N[\varphi_A(1)\varphi_B(2) - \varphi_A(2)\varphi_B(1)] \rightarrow E_- = 2E_H + \frac{J - K}{1 - S^2} \end{aligned} \quad (10)$$

$2E_H = E_0$  énergie des atomes d'hydrogène isolés.

$\psi_+$  : correspond à un état stable puisque elle est associée à l'énergie minimale.

$\psi_-$  : associée à l'énergie la moins stable, correspond à l'état instable.

Ces fonctions sont représentées sur la figure ci-dessous :



Comme le montre cette figure, l'état stable ou comme il est spécifiquement appelé l'état liant correspond à un minimum d'énergie assez profond pour rendre bien compte de la grande stabilité de la molécule  $H_2$  donc de son existence. Par contre  $\psi_-$

ne présente pas de minimum et donc c'est un état instable ou antiliant. On dira aussi que c'est un état dissociatif.

Comme nous l'avons vu, l'énergie du système est la somme des termes  $E_0$ , énergie des deux atomes isolés, et  $E_1$  terme correctif au premier ordre qui dépend de la distance intranucléaire.

Pour compléter la construction de la fonction d'onde, il est nécessaire d'adjoindre à  $\psi_+$  et  $\psi_-$  les fonctions de spin.

Nous savons que dans ce cas :

$$\psi(X, Y, Z, S) = \Phi(X, Y, Z, S) f(s)$$

Pour cela on doit multiplier les fonctions  $\psi_+$  et  $\psi_-$  par une fonction de spin adéquate de manière à ce que le produit des fonctions d'espace et de spin soit antisymétrisé par rapport à l'échange de deux électrons.

D'après les expressions (10),  $\psi_+$  est symétrique, il faut donc lui associer une fonction de spin antisymétrique ce qui donne :

$$\psi'_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+s^2)}} \left[ \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1) \right] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Les deux électrons de la molécule ont leurs spins antiparallèles, donc son état fondamental est **un état singulet**.

La fonction d'espace  $\psi_-$  est antisymétrique on doit lui associer une ou des fonctions de spin symétriques, ce qui donne :

$$\psi'_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} \left[ \varphi_A(1)\varphi_B(2) - \varphi_A(2)\varphi_B(1) \right] \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{array} \right.$$

L'hamiltonien tel qu'il est exprimé, n'agit pas sur la partie spin de la fonction d'onde, l'énergie de ces trois fonctions est la même, c'est donc **un état triplet**.

L'analyse de ces résultats indique que la méthode de Heitler et London rend bien compte de l'existence de la molécule  $H_2$ .

Cependant ce calcul conduit à des résultats très approximatifs car il est basé sur des hypothèses simplifiées notamment en ce qui concerne la construction de la fonction d'onde. La distance d'équilibre  $r_{AB}$  déterminée est de  $0,8 \text{ \AA}$  alors que expérimentalement elle est de  $0,74 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à une erreur relative de 8%.

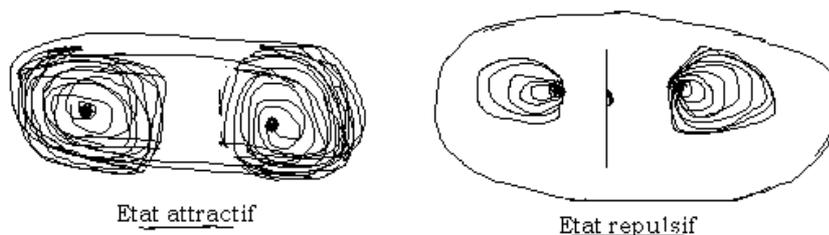
De même l'énergie calculée à cette distance est de  $-72 \text{ kcal/mol}$ , alors que la valeur expérimentale est de  $-108,65 \text{ kcal/mol}$ , ce qui représente une différence de  $-36,65 \text{ kcal/mol}$  ou une erreur de 33% entre la théorie et l'expérience.

D'autres propositions ont été essayées pour améliorer la qualité de la fonction d'onde de Heitler et London. Elles ont pour objectif d'obtenir une meilleure énergie du système, donc une meilleure représentation du système (voir remarque ci-dessous).

### **Densité de charge :**

Nous représentons dans la figure ci-dessous les lignes d'isodensité autour des deux noyaux de la molécule dans les états liant et antiliant.

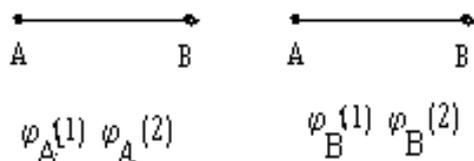
Elles correspondent à  $|\psi_+|^2$  et  $|\psi_-|^2$ .



L'analyse de ces schémas indique que dans l'état attractif on note une augmentation de la charge électronique le long de l'axe H-H. La liaison covalente correspond donc à cet accroissement de la densité de charge dans la zone internucléaire. On note également une délocalisation de la paire d'électrons sur les deux atomes. Dans l'état répulsif la densité de charge est faible, voire nulle, dans la zone entre les deux noyaux.

### Remarque :

L'amélioration de la fonction d'onde consiste à introduire dans l'expression de  $\psi_+$  les autres formes non prises en considération en l'occurrence les formes



ioniques

Ce qui conduit à une nouvelle formulation de la fonction d'espace comme suit :

$$\begin{aligned}\psi_+ &= \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1) + \lambda[\varphi_A(1)\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\varphi_B(2)] \\ &= \psi_{\text{coval}} + \psi_{\text{ion}}\end{aligned}$$

$\lambda$  est un paramètre d'ionicité ajustable, pour  $H_2$ ,  $\lambda = 0,17$ .

Pour la molécule  $H_2$ , la théorie de Heitler et London permet, grâce à ces affinements successifs qui lui sont apportés, de mieux décrire les caractéristiques de la molécule à savoir énergie et longueur de la liaison.

Mais la procédure est plus complexe à mettre en œuvre lorsqu'on aura à faire à des systèmes avec des atomes lourds.

Quoiqu'il en soit, la méthode a un grand mérite de fournir une première description de la liaison chimique et d'expliquer l'existence des molécules telle que  $H_2$ .

### B) - Méthode des Orbitales Moléculaires (LCAO)

Dans cette méthode la démarche est inverse par rapport à celle adoptée par Heitler et London.

En effet, on raisonne maintenant sur la molécule toute formée, au lieu de partir des atomes isolés comme c'était le cas auparavant. On essaye de décrire le mouvement des électrons autour du squelette moléculaire par le biais d'une fonction d'onde moléculaire. Chacun des deux électrons de ce système n'appartient plus à son atome d'origine, mais plutôt à l'ensemble de la molécule. Le nuage

électronique formé par l'ensemble des électrons provenant des atomes constituant la molécule, gravite autour de celle-ci.

Les orbitales moléculaires, proposées pour décrire le mouvement de ces électrons, vont donc couvrir tout l'espace entre les atomes, et ceci grâce aux orbitales atomiques centrées sur chaque atome. C'est pourquoi une orbitale moléculaire est exprimée sous forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques de ces atomes, de manière à suivre chaque électron dans son mouvement au voisinage de chaque noyau.

Dans le cas de la molécule  $H_2$  et pour mettre cette théorie en application on va adopter les notations suivantes :

$\varphi_A$  : Orbitale atomique centrée sur l'atome A et décrivant l'électron au voisinage de celui-ci.

$\varphi_B$  : Orbitale atomique centrée sur l'atome B et décrivant l'électron au voisinage de celui-ci.

La fonction d'onde moléculaire s'écrit alors :

$$\phi = a\varphi_A + b\varphi_B \quad (1)$$

Cette fonction peut décrire chacun des deux électrons du système, on note donc :

$$\phi(i) = a\varphi_A(i) + b\varphi_B(i)$$

Cette écriture semble indiquer que l'électron  $i$  est à la fois porté par les deux atomes A et B ce qui paraît paradoxal. Or les coefficients  $a$  et  $b$  sont introduits pour faire valoir le poids de chaque contribution atomique en fonction de la position de l'électron. C'est le choix de ces coefficients dont dépend le poids de chaque OA dans l'orbitale moléculaire (OM). Le problème qui se pose alors est le suivant : étant donné une base d'OA choisie pour un système donné, comment définir la meilleure combinaison linéaire qui conduit à la meilleure énergie du système et à en donner une bonne description ?

La réponse est donnée par le choix de la méthode des variations qui consiste à optimiser l'énergie  $E$  par rapport à  $a$  et  $b$ .

Le théorème de variation énoncée précédemment donne

$$\frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0 \quad (2)$$

avec  $\hat{H}$  hamiltonien total du système.

En remplaçant par son expression on a :

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle a\varphi_A + b\varphi_B | \hat{H} | a\varphi_A + b\varphi_B \rangle}{\langle a\varphi_A + b\varphi_B | a\varphi_A + b\varphi_B \rangle} \\ &= \frac{a^2 \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_A \rangle + ab \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_B \rangle + ab \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_A \rangle + b^2 \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_B \rangle}{a^2 \langle \varphi_A | \varphi_A \rangle + b^2 \langle \varphi_B | \varphi_B \rangle + 2ab \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle} \\ &= \frac{a^2 H_{AA} + 2ab H_{AB} + b^2 H_{BB}}{a^2 + b^2 + 2ab S_{AB}} \end{aligned}$$

L'application du théorème de variation conduit au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} a(H_{AA} - E) + b(H_{AB} - ES_{AB}) = 0 \\ a(H_{AB} - ES_{AB}) + b(H_{BB} - E) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Notons que :

$$H_{AA} = \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_A \rangle = \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_B \rangle = H_{BB}$$

$$S_{AB} = \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle = S$$

$$H_{AB} = \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_B \rangle = \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_A \rangle = H_{AB}$$

Après résolution du système (3) on obtient les solutions suivantes :

$$E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \quad E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} \quad (4)$$

En remplaçant E par ces expressions on obtient pour E+, a=b et pour E-, a=-b. d'où les expressions correspondantes des OM, après normalisation :

$$\begin{aligned} \phi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_A + \varphi_B) \rightarrow E_+ \\ \phi_- &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_A - \varphi_B) \rightarrow E_- \end{aligned} \quad (5)$$

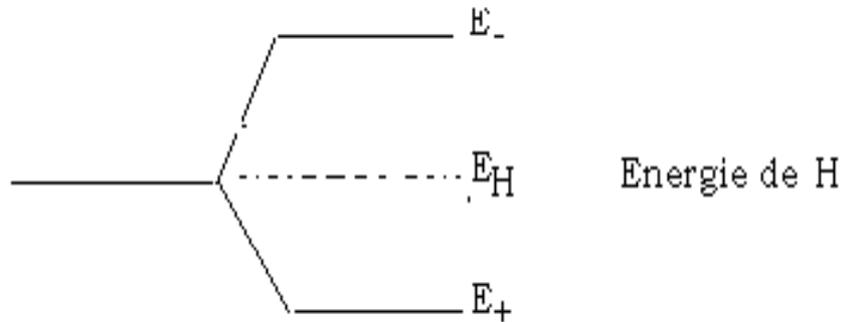
Par comparaison avec les résultats précédents :

$H_{AA}$  : est appelé intégrale de coulomb elle correspond à l'énergie de localisation de l'électron autour du noyau A.

$H_{AB}$  : intégrale d'échange, qui correspond à l'énergie d'échange entre les deux noyaux.

Toujours dans le cadre de la comparaison avec Heitler et London.

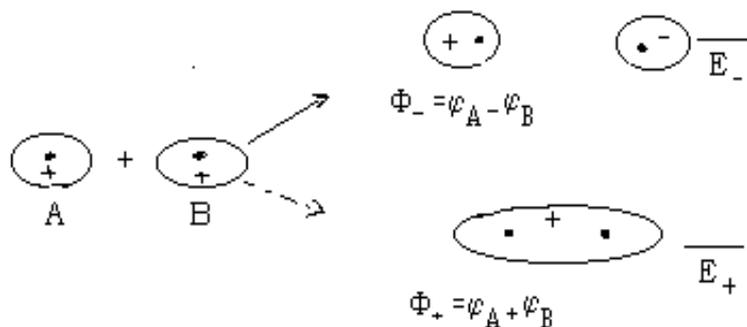
on a :  $E_+ < E_H < E_-$ .



Ce diagramme indique que les énergies des OM calculées par la méthode LCAO se situent l'une plus stable et l'autre moins stable par rapport au niveau de l'OA initiale de l'atome d'hydrogène.

Rappelons que dans le cas de la théorie de Heitler et London on compare les énergies calculées avec celle de tout le système, c'est à dire, les deux atomes d'hydrogène à l'état isolé.

En ce qui concerne la formation des OM on a obtenu deux combinaisons d'OA qui peuvent être représentées comme suit :



Ce schéma indique que le niveau le plus stable par rapport à l'état initial, correspond à une nette stabilisation de l'énergie des électrons du système qui

favorise la formation de la molécule. C'est donc un état liant et l'orbitale moléculaire  $\varphi_+$  est appelée OM liante. Par contre  $\varphi_-$  est appelée OM antiliante et  $E_-$  est un niveau antiliant.

Dans la théorie des orbitales moléculaires, les électrons sont décrits individuellement par ces OM, ils occupent par conséquent, l'un des niveaux du diagramme des OM calculées. Dans l'état fondamental, ces électrons se placent tous les deux dans le niveau le plus bas en s'appariant et en respectant le principe de Pauli.

La description de tous les électrons du système moléculaire se fait à l'aide d'une fonction d'onde totale qui s'exprime sous forme d'un produit des orbitales moléculaires monoélectroniques.

De cette formulation on réalise mieux la grande différence qui existe entre les deux méthodes de Heitler et London et de LCAO. En effet si la première méthode présente un esprit global de la description des deux électrons du système sous forme de combinaison linéaire de produits d'OA, la seconde méthode part d'une combinaison linéaire des OA avant d'aboutir à un produit des OM comme description globale.

Il y a là deux démarches qui semblent opposées dans leur manière d'approcher la description de la liaison chimique et qui ne conduisent pas à la même qualité des résultats.

Pour compléter la construction de la fonction d'onde totale de la molécule selon la théorie LCAO, il faut tenir compte de l'indiscernabilité entre les deux électrons et introduire la fonction de spin.

La fonction totale s'exprime sous la forme du déterminant de Slater suivant :

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_+(1)\alpha(1) & \phi_+(1)\beta(1) \\ \phi_+(2)\alpha(2) & \phi_+(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (6)$$

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_+(1)\phi_+(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Les deux électrons formant la liaison H-H sont localisés sur le niveau liant, il en résulte qu'ils sont décrits par la même fonction d'espace  $\Phi_+$ . Dans l'expression de la fonction d'onde totale la partie espace est symétrique et la partie spin antisymétrique.

Si nous remplaçons  $\Phi_+$  par son expression (5) on obtient :

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= \frac{1}{2(S+1)} [\varphi_A(1) + \varphi_B(1)] [\varphi_A(2) + \varphi_B(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (7) \\ &= \frac{1}{2(S+1)} [\varphi_A(1)\varphi_A(2) + \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\varphi_B(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned}$$

L'énergie totale du système est égale à  $2E_+$  et l'état fondamental est un état singulet.

Si l'on analyse l'expression (7) on peut établir une comparaison avec celle calculée par la théorie de Heitler et London. En effet dans cette expression il y a des termes covalents tels que :

$$\varphi_A(1)\varphi_A(2) \quad \text{et} \quad \varphi_B(1)\varphi_B(2)$$

qui ne figurent pas dans la formulation de Heitler et London. On peut donc noter que la théorie LCAO remédie à cette lacune tout en exagérant un peu plus la contribution des formes ioniques compte tenu de la nature symétrique du système  $H_2$ .

En ce qui concerne les états excités, si un des électrons est excité il ira occuper le niveau  $E_-$ , l'état qui en résulte sera décrit par :

$$\phi_+(1)\phi_-(2) \quad \text{ou} \quad \phi_+(2)\phi_-(1)$$

En prenant la combinaison linéaire de ces deux solutions dégénérées on a :

✧ *solution symétrique :*

$$\phi_+(1)\phi_-(2) + \phi_+(2)\phi_-(1)$$

A laquelle il faut associer la fonction de spin antisymétrique  $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$ .

✧ *solution antisymétrique :*

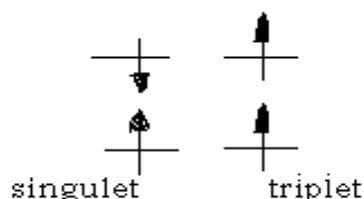
$$\phi_+(1)\phi_-(2) - \phi_+(2)\phi_-(1)$$

A laquelle on doit associer la partie spin symétrique.

$$\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & \dots \\ \beta(1)\beta(2) & \dots \\ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) & \dots \end{cases}$$

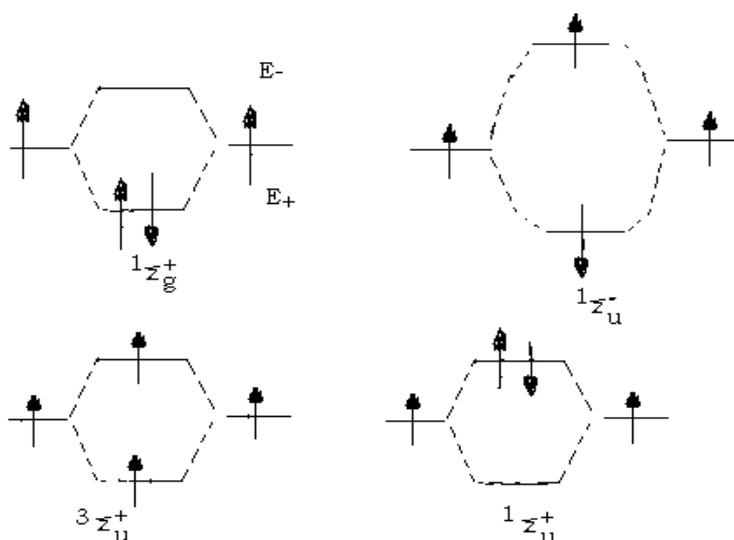
Dans le premier cas, c'est un état singulet et dans le second il s'agit d'un état triplet.

La méthode LCAO prévoit donc deux états excités : un singulet et un triplet :



Un autre état excité peut être décrit par  $\phi_-(1)\phi_-(2)$  c'est l'état diexcité où les deux électrons occupent le niveau E-.

Donc en définitif la théorie des orbitales moléculaires (LCAO) nous donne la description suivante pour le système H<sub>2</sub> :



Toujours à titre de comparaison, la description par la théorie des OM donne quatre états, un état fondamental et 3 états excités, alors que la méthode de Heitler et London n'en prévoit que deux, un état fondamental et un état excité.

En dépit du fait que la méthode des orbitales moléculaires exagère, dans une certaine mesure, la participation des formes ioniques, elle offre une grande souplesse aussi bien sur le plan du développement des calculs que sur la qualité des résultats.

Cet exemple simple permet, à travers une comparaison directe des résultats obtenus, de montrer que l'approche LCAO présente toutes les meilleures qualités pour la description de la liaison chimique comparativement à l'approche perturbative de Heitler et London.

C'est la raison pour laquelle elle est retenue et intensivement appliquée dans toutes les descriptions quanto-chimiques.

### III- LES MOLECULES DIATOMIQUES

Le cas particulier de la molécule  $H_2$  nous a permis de faire le choix de la méthode de construction des OM d'une molécule diatomique et même polyatomique.

Nous allons maintenant appliquer cette théorie au niveau des systèmes plus complexes à commencer par les molécules diatomiques homonucléaires et hétéronucléaires.

La construction des OM dans ce cas se fait par application des règles suivantes:

- ∞ Les énergies des OA à combiner doivent être voisines pour permettre un bon recouvrement de ces OA.
- ∞ Les OA qui se recouvrent doivent avoir la même symétrie.

En première approximation, nous ne considérons ici que les électrons de valence. On distinguera les molécules homonucléaires des molécules hétéronucléaires.

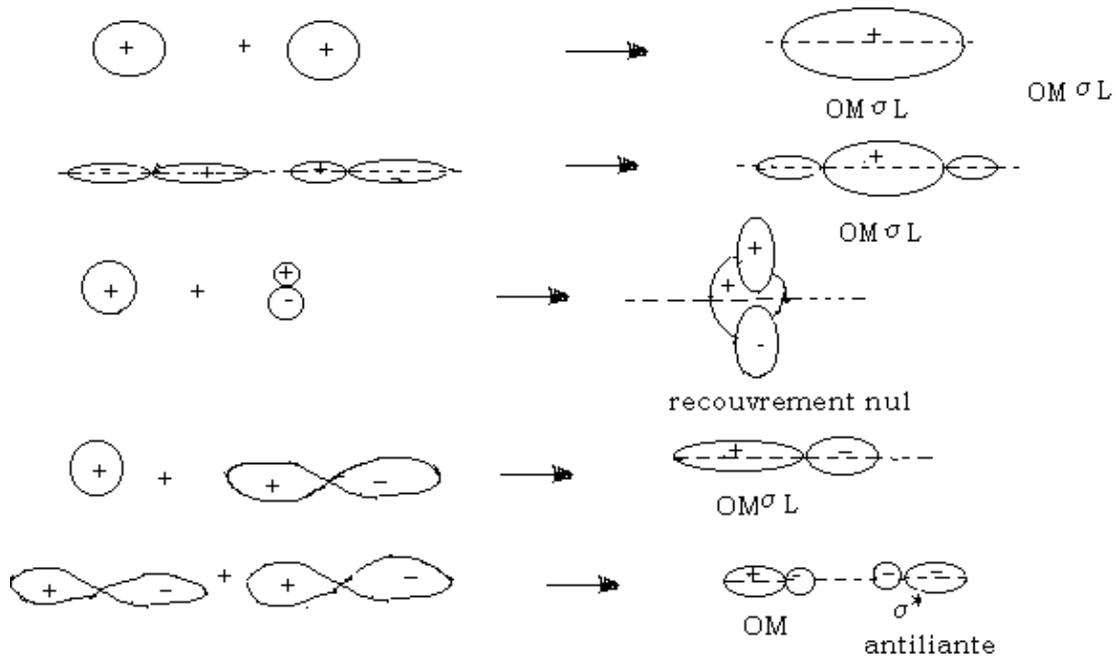
La formation de la liaison se fait à travers le recouvrement des orbitales atomiques. Ce recouvrement est fonction de la distance qui sépare les atomes. Il y a autant d'orbitales moléculaires formées qu'il y a d'OA combinées. Ces orbitales

moléculaires peuvent être de nature  $\sigma$  ou  $\pi$  selon le type de recouvrement d'où elles résultent.

### A - Liaison $\sigma$

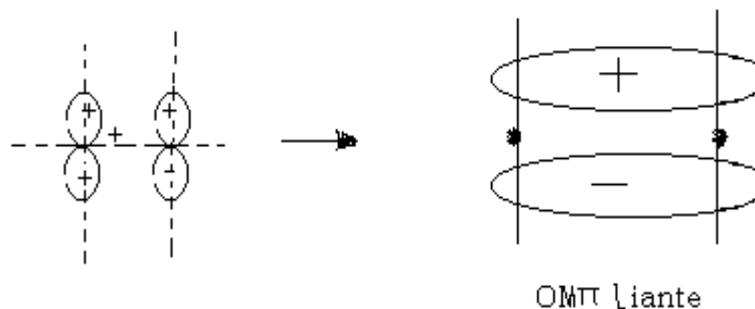
L'orbitale moléculaire liante  $\sigma$  qui résulte d'un recouvrement axial de deux ou plusieurs OA, possède une symétrie de révolution autour de l'axe de la liaison.

#### Exemples :



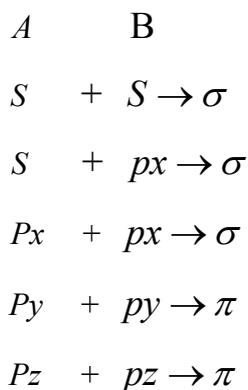
### B - Liaison $\pi$

C'est le résultat d'un recouvrement latéral entre OA (p,d ou f). Les orbitales S ne participent jamais à la formation de ce type de liaison.



D'une manière générale on peut former les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  en combinant les OA de la manière suivante :

**cas de 2 atomes :**

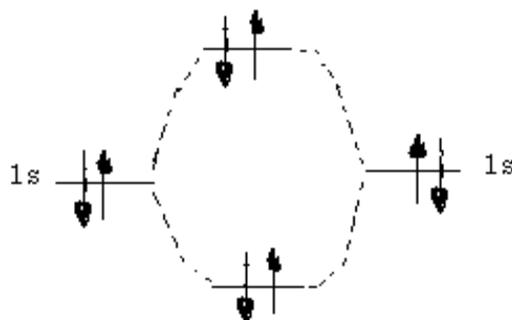


**★- Molécules diatomiques homonucléaires :**

On va se limiter au cas des OA 1s, 2s et 2p.

a/ He<sub>2</sub> la configuration de cet atome est : 1s<sup>2</sup>

Le diagramme des OM est construit comme nous l'avons déjà vu :



A travers cette représentation nous constatons qu'il y a deux électrons qui occupent le niveau liant et deux électrons qui occupent le niveau antiliant. Le bilan énergétique est nul et la formation de la molécule n'apporte aucune stabilisation par rapport aux atomes isolés. Par conséquent thermodynamiquement la liaison ne peut pas se former donc l'atome **He** est toujours monoatomique.

Pour vérifier la possibilité de l'existence d'une molécule, une règle empirique peut être appliquée : C'est ce qu'on appelle l'ordre de la liaison :

$$D = 1/2 (\text{Nb d'e}^- \text{ liants} - \text{Nb d'e}^- \text{ antiliants})$$

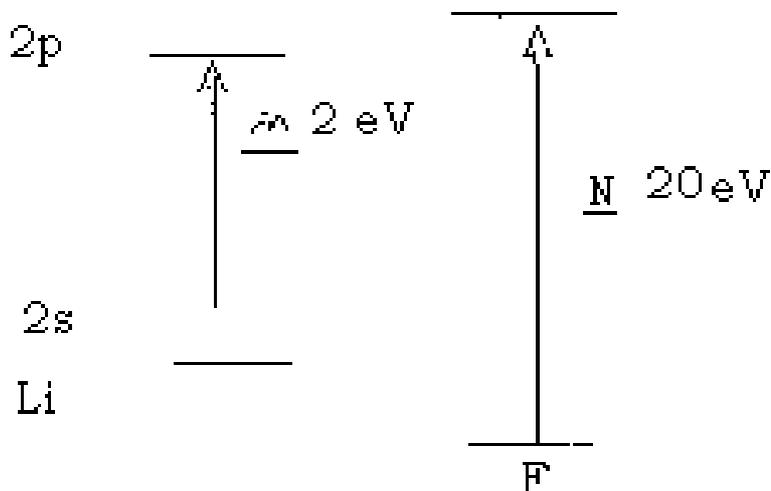
Si  $D > 0$  la liaison peut exister, dans le cas contraire la liaison ne peut pas se former.

**Exemple :**  $\text{He}^+_2$

$$D = \frac{1}{2}(2 - 1) = 0,5 \neq 0$$

cet ion peut exister.

Lorsqu'il s'agit de combiner les OA s entre elles ou les OA s et p, pour des atomes contenant des orbitales p, la combinaison entre ces OA dépend de leur séparation énergétique qui elle-même est liée à la nature de l'élément chimique.



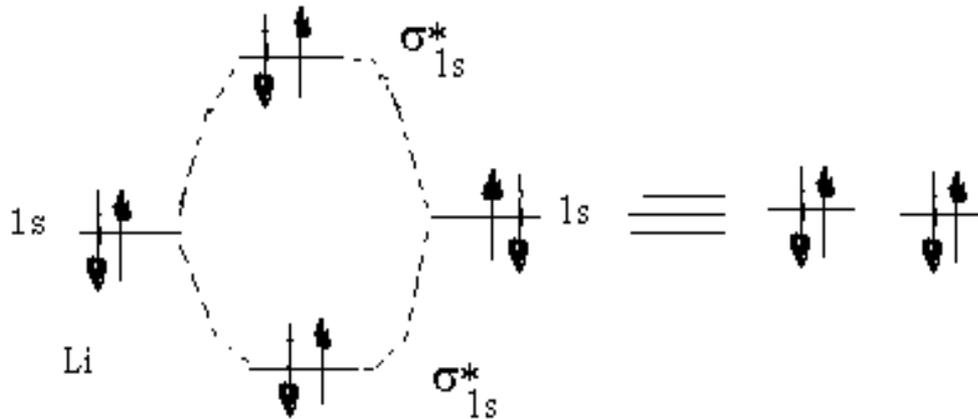
Prenons le cas de 2s et 2p.

**Exemple :**

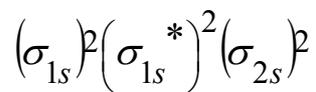
La participation des Orbitales 2s avec 2p à la formation de l'orbitale moléculaire dépend de cette séparation.

**b) cas de  $\text{Li}_2$ ,  $1s^2 2s^1$**

Les OA 1s ne contribuent souvent pas à la liaison du fait de leur niveau énergétique très profond par rapport au niveau 2s.

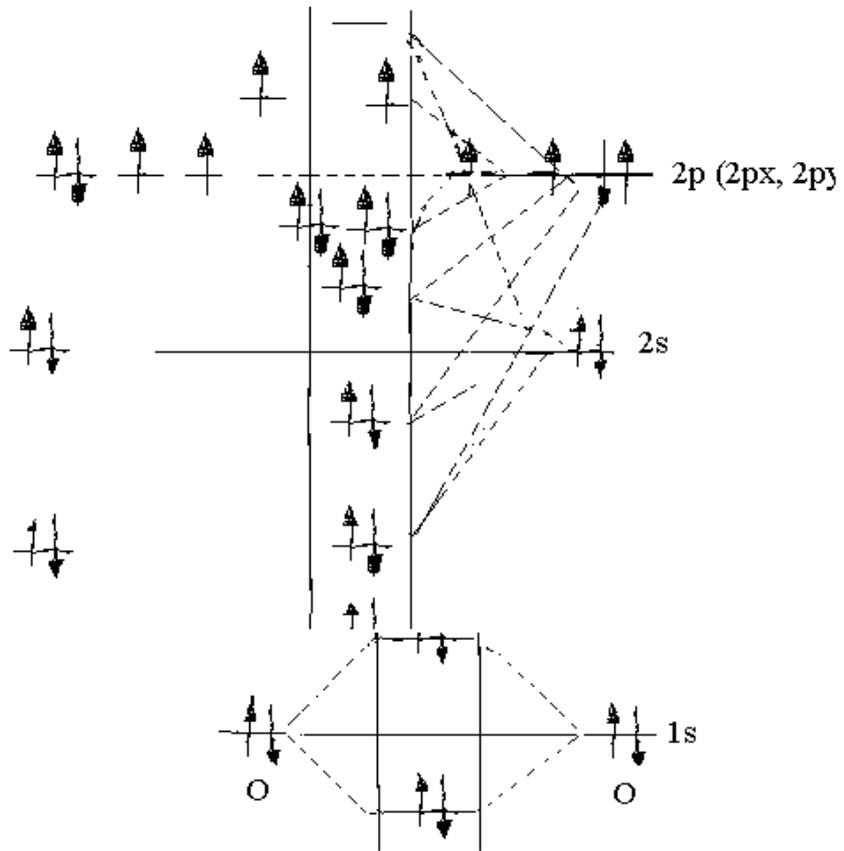


La configuration électronique de la molécule est la suivante :

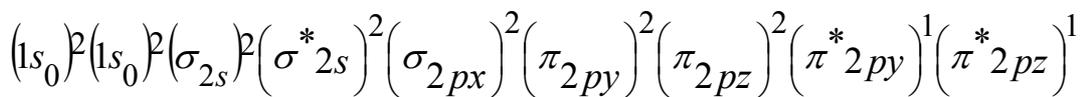


ou encore :  $(1s)^2 (1s)^2 \sigma_{2s}^2$

**c) cas de  $\text{O}_2$  (O :  $1s^2 2s^2 2p^4$ )**

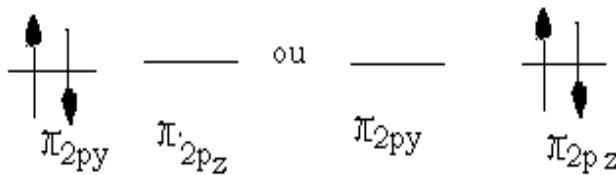


La configuration électronique de la molécule est :



La molécule est paramagnétique, son état fondamental est un état triplet, et  $d_{0-0}=1,21 \text{ \AA}$ .

La molécule O<sub>2</sub> absorbe dans l'orange. Son premier état excité est un singulet.



Ces modèles simples permettent de bien rendre compte de la liaison chimique entre atomes de même nature.

## ★- Molécules Diatomiques hétéronucléaires

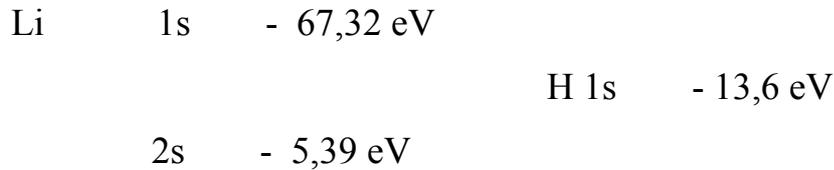
Nous avons choisi comme exemple le cas de la molécule  $\text{LiH}$ .



Les OA de valence du système :  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  et  $1s$ .

Les OM de type  $\sigma$  seront formées par combinaison des OA  $2s, 2p_x$  de Li et  $1s$  de H. Les OM de type  $\pi$  seront  $p_y$  et  $p_z$  de Li qui ne vont pas intervenir dans la combinaison.

Les niveaux énergétiques des OA qui vont se combiner sont :



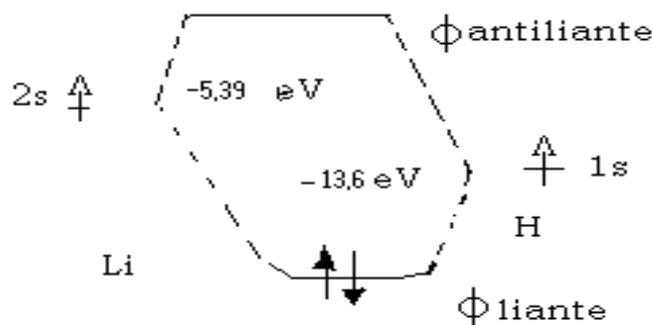
On peut constater que l'OA  $1s$  de Li est très profonde énergiquement et donc ne va pas se recouvrir avec les autres.

Dans la construction des orbitales moléculaires nous ne tiendrons compte ici que de l'orbitale  $2s$  de Li en supposant que le coefficient de  $2p_x$  est faible.

L'expression de la fonction d'onde s'exprime alors :

$$\phi = C_1\phi_{1s}(H) + C_2\phi_{2s}(Li)$$

Après résolution de l'équation de Schrödinger, on obtient le diagramme ci-dessous :



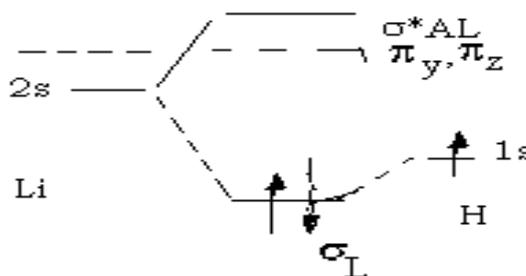
A travers ce diagramme nous constatons que l'OM qui va accueillir les deux électrons de la liaison chimique va être plus proche de l'OA de l'hydrogène. On en déduit la relation  $C_1 > C_2$ , ceci expliquera alors la polarité de la molécule et son fort moment dipolaire. Par contre l'OM antiliante va avoir un coefficient important pour

2s de Li et un faible coefficient pour 1s de H. La polarité de la molécule LiH dans l'état excité va être inversée.

En définitif on aura :

$$\begin{aligned} \phi_{Liante} &= C_1\phi_{1s} + C_2\phi_{2s} & C_1 \gg C_2 \\ \phi_{Antiante} &= C_1\phi_{1s} + C_2\phi_{2s} & C_1 \ll C_2 \end{aligned}$$

Le diagramme des OM est donc le suivant :



Après avoir effectué les calculs on obtient :

$$\begin{aligned} \phi_L &= 0,8\phi_{1s} + 0,6\phi_{2s} \\ \phi_{AL} &= 0,4\phi_{1s} - 0,92\phi_{2s} \end{aligned}$$

Les charges atomiques sont :

$$\begin{aligned} q_H &= (0,8)^2 \times 2 = 1,28 \\ q_{Li} &= (0,6)^2 \times 2 = 0,72 \\ &+0,28 \quad -0,28 \\ &Li \quad \text{---} \quad H \end{aligned}$$

A travers cet exemple, on peut constater que la résolution de l'équation de Schrödinger rend bien compte de tous les cas de figure de la liaison chimique. Même les exemples extrêmes tel que celui de LiH de liaison très polaire est bien interprété et mis en évidence. Par conséquent il est bien établi maintenant qu'il n'est plus nécessaire de proposer des modèles empiriques pour expliquer chaque cas de liaison chimique. L'équation de Schrödinger constitue effectivement un moyen efficace pour répondre à toutes les questions posées, à travers les informations contenues dans la fonction d'onde.

La théorie des orbitales moléculaires est vraiment un mythe réel.