



Université Cheikh Anta Diop  
Faculté des Sciences et Techniques  
Département de Chimie

# CHIMIE QUANTIQUE

**Licence 3 PCSM**

Fascicule de Cours du  
**Professeur A. COLY**

Année 2017-2022

## AVANT PROPOS

Ce fascicule est *une introduction à la chimie quantique* destinée aux étudiants de la section L3-PCSM. Il traite de l'utilisation des outils de la mécanique quantique à l'étude des problèmes de chimie, notamment à l'étude de la *liaison en chimie*. L'atome étant un « système solaire » en miniature, son organisation électronique a été bien décrite en L1-PCSM au moyen de fonctions d'ondes appelées *orbitales atomiques* et de quatre nombres quantiques ( $n, l, m, s$ ). Ce cours traitera essentiellement du passage des orbitales atomiques aux *orbitales moléculaires*, lesquelles devraient nous permettre *de comprendre, d'expliquer et de prédire* les propriétés physico-chimiques des molécules étudiées. L'obtention des orbitales moléculaires nous permettra aussi d'aborder *l'aspect qualitatif de la chimie quantique* qui est l'étude de la réactivité entre molécules à l'aide de la théorie des orbitales frontières.

## CONTENU DU COURS

- ✓ **Chapitre 1 : LES RAPPELS DES BASES DE LA CHIMIE QUANTIQUE**
- ✓ **Chapitre 2 : LES MÉTHODES DE RÉOLUTIONS DE L'ÉQUATION  $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  BASÉES SUR LES APPROXIMATIONS**
- ✓ **Chapitre 3 : LA LIAISON CHIMIQUE EN MÉCANIQUE QUANTIQUE : DES ORBITALES ATOMIQUES AUX ORBITALES MOLÉCULAIRES**
- ✓ **Chapitre 4 : LA MÉTHODE DE HÜCKEL SIMPLE ET ÉTENDU**

Temps prévu : 15 séances de 2 heures, soit 30 Heures

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Quelques Livres qui traitent de la chimie quantique

- [1]- P. W. ATKINS, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 6<sup>e</sup> Edition 1998, England.
- [2]- Donald A. McQUARRIE, *Quantum Chemistry*, University Science Book, Mill Valley, California, 1983.
- [3]- Philippe HIBERTY, Nguyen TRONG ANH, *Introduction à la Chimie Quantique*, Editions de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, septembre 2012 ;
- [4]- Michel GUYMONT, *Structures de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie*, Edition Belin, Paris septembre 2003 ;
- [5]- Roland LISSILOUR, *Chimie Théorique*, Edition Dunod, Paris octobre 2001 ;
- [6]- Jean-Louis RIVAIL, *Eléments de chimie quantique*, Edition EDP Sciences/CNRS, Paris novembre 1999.
- [7]- Yves JEAN et François VOLATRON, *Les orbitales moléculaires en chimie, introduction et applications*, Edition McGraw-Hill, Paris 1991 ;

### Les Liens internet qui traitent de la chimie quantique

Pour vos recherches :

- Utiliser les moteurs de recherches générales : (google.sn, bing.fr, yahoo.fr), avec les mots clés suivants: *cours (ou exercices) de chimie quantique (ou chimie théorique)*.

- Utiliser aussi les moteurs de recherches spécialisés en chimie tels que :

<http://www.chimie-sup.fr/moteur-recherche/index.html>

### Quelques adresses de sites particulièrement très intéressants :

- [1]- <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/>
- [2]- <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/silvi/>
- [3]- <http://www.chm.ulaval.ca/~chm13212/ChQuantique/>
- [4]- <http://scsg20.unige.ch/~cdaul/>
- [5]- <http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/index.html>
- [6]- <http://www.elearningfrance.net/ressources-Mecaquantique.html>
- [7]- <http://universysurf.net/chimie.html>
- [8]- [http://wwwens.uqac.ca/chimie/Chimie\\_theorique/http://icb.u-bourgogne.fr/universysurf/chimie.html](http://wwwens.uqac.ca/chimie/Chimie_theorique/http://icb.u-bourgogne.fr/universysurf/chimie.html)
- [9]- [http://scgc.epfl.ch/cours\\_chimie.htm](http://scgc.epfl.ch/cours_chimie.htm)

### Quelques livres ou fascicules gratuits donc téléchargeables sur internet :

- [1]- Nicolas CHÉRON, *Rappel de Chimie Théorique* ;
- [2]- Pascal LE FLOCH, *Introduction à la Chimie Moléculaire par la Théorie des Orbitales Frontières* ;
- [3]- Paul FLEURAT-LESSARD, *Chimie Orbitale, (Agrégation de Chimie)* ;
- [4]- Philippe HIBERTY, Nguyen TRONG ANH, *Introduction à la Chimie Quantique* ;
- [5]- N. KOMIHA, *Cours de Chimie Théorique* ;
- [6]- Hervé THIS, *Introduction à la Mécanique Quantique* ;
- [7]- Alice SINATRA, *Introduction à la Mécanique Quantique* ;

## Table des matières

### Chapitre 1

#### LES RAPPELS DES BASES DE LA CHIMIE QUANTIQUE.

A	INTRODUCTION .....	5
B	RAPPELS DE MÉCANIQUE QUANTIQUE .....	5
	<b>B.1. Résultats Préliminaires .....</b>	<b>5</b>
	B.1.1. Le corps noir et la naissance de la mécanique quantique (1900). .....	5
	B.1.2. L'hypothèse des quanta pour expliquer l'effet photoélectrique (1905). .....	7
	B.1.3. L'hypothèse des quanta pour expliquer les spectres atomiques (1911). .....	7
	B.1.4. La dualité onde-corpuscule et le principe d'incertitude (1924). .....	10
	B.1.5. Les équations de l'onde quantique : synthèse des idées (1925). .....	11
	<b>B.2. De l'Equation d'Onde Classique à l'Equation de Schrödinger .....</b>	<b>11</b>
	<b>B.3. L'Equation de Schrödinger Stationnaire.....</b>	<b>14</b>
	<b>B.4. Notion d'Opérateurs .....</b>	<b>15</b>
	B.4.1. Définition des opérateurs.....	15
	B.4.2. Opération sur les opérateurs .....	16
	B.4.3. Propriétés des opérateurs .....	16
C	LES POSTULATS ET PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE .....	17
	<b>C.1. Le Postulat d'Existence de la Fonction d'Onde .....</b>	<b>17</b>
	<b>C.2. Le Postulat de la Mesure .....</b>	<b>18</b>
	<b>C.3. L'Equation de Schrödinger Dépendant du Temps.....</b>	<b>19</b>
D	APPLICATIONS DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER A L'ÉTUDE DES PARTICULES LIBRES .....	20
	<b>D.1. Puits de Potentiel Linéaire.....</b>	<b>20</b>
	D.1.1. Etude théorique .....	20
	D.1.2. Etude des spectres d'absorption des molécules conjuguées.....	21
	<b>D.2. Puits de Potentiel Tridimensionnel .....</b>	<b>23</b>
	<b>D.3. Puits de Potentiel Circulaire.....</b>	<b>25</b>
E	CONCLUSION .....	29
	<i>FIN du CHAPITRE .....</i>	<i>29</i>

# Chapitre 1

## LES RAPPELS DES BASES DE LA CHIMIE QUANTIQUE.

### A INTRODUCTION

Avec les équations posées par **Isaac Newton**, la mécanique classique a permis et permet encore d'expliquer bons nombres de phénomènes qui se situent à notre échelle : le mouvement des planètes, les trajectoires des obus, la flottaison des bateaux, etc. Toutefois, elle bute indéniablement sur certains phénomènes observés à des échelles microscopiques et qui sortent de fait de notre perception habituelle. En effet, vers la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, de nouveaux problèmes font leur apparition et ne sont pas expliqués par la mécanique classique : **pourquoi une barre de fer devient rouge puis blanche puis encore bleue quand on la chauffe, quel est l'origine de l'effet photoélectrique, d'où viennent les spectres de raies observés pour l'atome d'hydrogène**. Ces problèmes ont permis l'avènement de la **mécanique quantique** dans le premier quart du 20<sup>ème</sup> siècle, qui a ensuite été naturellement appliquée à la chimie.

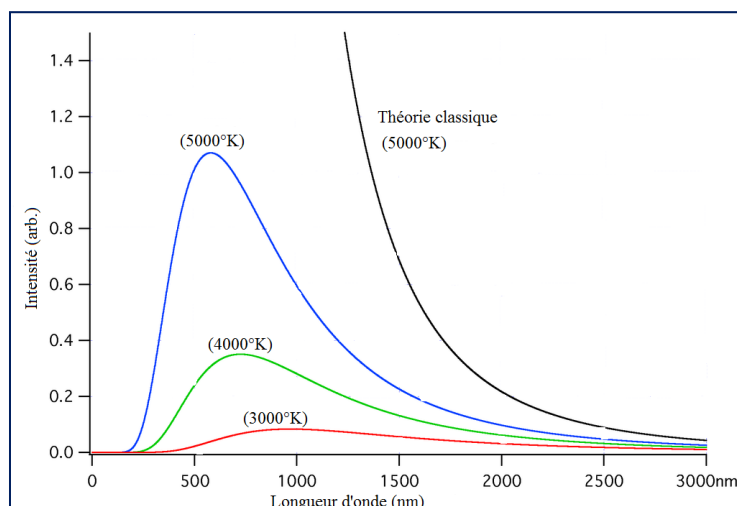
On peut définir la chimie quantique comme la description de la chimie à l'aide d'outils mathématiques : **l'équation de Schrödinger** étant au cœur du problème. Le but principal de la chimie quantique est de décrire la structure électronique d'un système, c'est à dire, de décrire les électrons donc de trouver la fonction d'onde. Quand on a la fonction d'onde, on peut alors travailler sur l'énergie du système, ses orbitales, son état de spin, sa densité, etc. **Il sera alors possible d'expliquer, de prédire et de rationaliser à l'aide de modèles (modélisation) les propriétés physico-chimiques des molécules étudiées**. On sera toutefois confronté à la difficulté de trouver cette fonction d'onde, car comme on le verra, dès qu'il ya plus d'un électron dans le système, les termes de répulsions inter électroniques bloquent la résolution mathématique. Des méthodes de résolutions basées sur des approximations seront donc nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger.

### B RAPPELS DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

#### B.1. Résultats Préliminaires

##### B.1.1. Le corps noir et la naissance de la mécanique quantique (1900).

Le problème de la radiation émise par un corps noir a joué un rôle important pour la naissance de la mécanique quantique. Le corps noir est un corps idéal qui absorbe et émet des rayonnements de toutes les fréquences (il ne réfléchit ni ne diffuse de radiation), par exemple, un objet peint en noir mat ou le soleil. Les courbes représentant les variations de l'intensité du rayonnement de ce corps en fonction de la fréquence ont été enregistrées expérimentalement à diverses températures ; et de nombreux théoriciens ont cherché des lois reliant l'intensité, la fréquence et la température, mais jusqu'à Max Planck, ils avaient tous échoué.



**Fig. 1.1 :** Variation de l'intensité du rayonnement émis par le corps noir en fonction de la longueur d'onde (ou fréquence).

En utilisant les lois de la mécanique classique du 19<sup>ème</sup> siècle, on trouvait ainsi que la densité d'énergie rayonnée (en  $\text{J m}^{-3}$ ) entre les fréquences  $\nu$  et  $\nu + d\nu$  était :

$$d\rho(\nu, T) = \rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu$$

$k$  : est la constante de Boltzmann ;  $T$  : est la température absolue ;  $c$  : est la vitesse de la lumière.

Cette formule est la **loi de Rayleigh-Jeans** (des physiciens Anglais John William Strutt Rayleigh et James Jeans). Elle reproduit bien les variations à basse fréquence, mais diverge comme  $\nu^2$  alors que la courbe réelle observée est une courbe en cloche d'intégrale finie (**Fig. 1.1**). Cette divergence qui fut appelée « **catastrophe de l'ultra violet** » incita à une approche théorique radicalement nouvelle. En 1900, Max Planck a pu obtenir une description raisonnable du rayonnement du corps noir en supposant que les rayonnements émis étaient provoqués par des oscillations des électrons des atomes constituant le corps noir, mais il postula que les valeurs des énergies des oscillateurs étaient **discontinues** et devaient être proportionnelles à un multiple entier de la fréquence, soit :

$$E = nh\nu$$

$E$  : est l'énergie d'un oscillateur ;  $n$  : est un nombre entier ;  $h$  : est une constante de proportionnalité ;  $\nu$  : est la fréquence d'un oscillateur ;  $h\nu$  : est l'énergie d'un quantum.

Il parvient à obtenir la relation suivante :

$$d\rho(\nu, T) = \rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}$$

Cette nouvelle relation était en parfait accord avec l'expérience si l'on prend pour  $h$  la valeur de  $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ . Cette constante est aujourd'hui appelée constante de Planck.

En écrivant cette relation en fonction de la longueur d'onde, on trouve :

$$d\rho(\lambda, T) = \rho(\lambda, T)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{\left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1\right)}$$

Cette relation permet d'obtenir la loi de déplacement de Wien qui donne la longueur d'onde maximale à une température donnée :

$$\lambda_{max}T = \frac{hc}{4,965k}$$

Cette formule est utilisée en astronomie pour estimer la température de surface des étoiles.

**Exemple 1 :** Pour le soleil, les mesures spectrales effectuées dans la haute atmosphère terrestre donnent  $\lambda_{max} \approx 500 \text{ nm}$ , ce qui donne  $T \approx 6\,000 \text{ K}$  qui est la température à la surface du soleil.

**Exemple 2 :** L'étoile Sirius qui apparaît bleue possède une température de surface d'environ  $T \approx 11\,000 \text{ K}$ .

Max Planck a ainsi pu expliquer les changements de couleurs lors de l'échauffement d'une barre de fer.

### B.1.2. L'hypothèse des quanta pour expliquer l'effet photoélectrique (1905).

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons de la surface d'un métal irradié par un faisceau de lumière. Le phénomène était connu depuis 1887, mais il a fallu attendre 1905 pour qu'Albert Einstein propose une théorie détaillée du problème en introduisant le postulat des *quanta* dans son raisonnement. Selon l'explication d'Einstein, l'énergie d'un faisceau lumineux monochromatique arrive sur le métal par paquets de *quantum*  $h\nu$ . Cette énergie  $h\nu$  est transmise à l'électron qui acquiert ainsi l'énergie  $h\nu$  lorsqu'il est encore dans le métal. Si on suppose maintenant que l'électron doit avoir une énergie minimale  $W_s$  pour s'échapper du métal, il sera émis avec une énergie cinétique égale à  $E_c = h\nu - W_s$ . L'énergie  $W_s = h\nu_s$  qui est une caractéristique du matériau est appelée *énergie d'extraction* ou encore *énergie d'ionisation*. Ainsi, l'effet photoélectrique ne peut se produire pour un métal donné que si  $\nu > \nu_s$  car  $E_c$  est toujours positive. Einstein recalcula la valeur de la constante de Planck en utilisant la relation suivante :

$$h = \frac{|q|U}{(\nu - \nu_s)}$$

Il trouva la même valeur que celle obtenue par Max Planck à partir de la formule de rayonnement du corps noir. Il apporta ainsi plus de crédits à l'hypothèse des *quanta* de Planck qui n'était alors pas vraiment acceptée par de nombreux physiciens.

### B.1.3. L'hypothèse des quanta pour expliquer les spectres atomiques (1911).

Quand on soumet de l'hydrogène à des décharges électriques ou à des hautes températures, le gaz émet de la lumière de longueurs d'onde distinctes. En analysant ainsi la lumière émise par les atomes excités, les physiciens du 20<sup>ème</sup> siècle se rendent compte du fait que, pour un atome donné, seules certaines fréquences (ou longueurs d'onde) de la lumière sont émises ou absorbées par les atomes. En particulier, les longueurs d'onde  $\lambda$  de la radiation émise par l'atome d'hydrogène sont données par la formule suivante de Balmer-Rydberg.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right), (p > n)$$

$R_H$  : est la constante de Rydberg relative à l'atome d'hydrogène ( $R_H = 10967875 \text{ m}^{-1}$ ) ;  $n$  et  $p$  : sont deux nombres entiers positifs.

Si on fixe  $n$  et on varie  $p$ , on obtient une série de longueurs d'ondes auxquelles on a donné des noms : Lorsque  $n=1$ , on a la série de Lyman, pour  $n=2$  c'est la série de Balmer, puis

Paschen (n=3), Bracket (n=4), Pfund (n=5) et Humphrey (n=6). Le nombre de séries est limité car lorsque  $n$  augmente, on observe un phénomène d'extinction des raies.  
 En 1911, le physicien Danois Niels Bohr proposa une théorie qui expliquait la loi de Balmer-Rydberg en introduisant encore l'idée des *quantas* dans son raisonnement. Nous présentons ici sa théorie dans le cas d'un hydrogénoïde constitué d'un électron qui gravite autour d'un noyau de charge  $Ze$ .

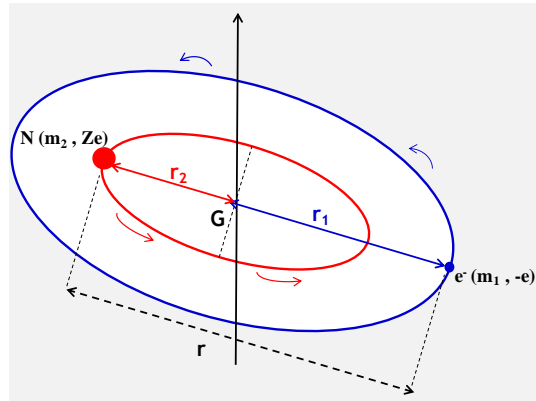


Fig. 1.2 : Système noyau-électron en rotation autour d'un point fixe  $G$  dans le cas d'un hydrogénoïde.

Bohr dans son développement initial avait supposé que le noyau était fixe, mais ici, nous allons traiter le cas particuliers de deux masses en rotation autour d'un point fixe  $G$  qui est le centre de masse du système noyau-électron (Fig. 1.2).

Pour une particule en rotation plane autour d'un axe fixe, il est plus commode d'introduire les grandeurs angulaires ( $\omega, I, L$ ) en lieu et place des grandeurs linéaires ( $v, m, p$ ) dont nous rappelons dans le Tableau 1.1 la correspondance. Nous avons les relations suivantes :  $v = \omega r$  et  $\omega = 2\pi\nu$ .

Tableau 1.1 : Correspondance des grandeurs entre les systèmes en mouvement linéaire et les systèmes en rotation.

Mouvement linéaire	Mouvement angulaire
Masse, $m$	Moment d'inertie, $I = mr^2$
Vitesse linéaire, $v$	Vitesse angulaire, $\omega = \frac{v}{r}$
Moment linéaire, $p = mv$	Moment angulaire, $L = I\omega$
Energie cinétique, $T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	Energie cinétique de rotation, $T = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$

• a)- Le système étant isolé, le centre de masse  $G$  est soit en mouvement rectiligne uniforme, soit au repos. Par définition du centre de masse, on a :

$$m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2 = \vec{0} \Rightarrow m_1r_1 = m_2r_2 \Rightarrow r_1 = \frac{m_2}{m_1}r_2$$

On en tire les modules des rayons  $r_1$  et  $r_2$  dans  $G$  en fonction de la masse réduite  $\mu$ .

$$r = r_1 + r_2 = \left(\frac{m_2}{m_1} + 1\right)r_2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1}r_2$$

Soit :

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}r = \frac{\mu}{m_2}r \quad \text{et} \quad r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}r = \frac{\mu}{m_1}r \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

- **b)-** Démontrons que l'électron et le noyau ont la même vitesse angulaire  $\omega$ .

Si dans **G** l'électron décrit une orbite circulaire de rayon  $r_1$  à la vitesse angulaire  $\omega_1$ , le noyau décrit un cercle de rayon  $r_2$  à la vitesse angulaire  $\omega_2$ . Montrons que  $\omega_1 = \omega_2$ .

- La force électrostatique qui s'exerce sur l'électron est dirigée vers **G** et a pour module :

$$F = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

- Dans **G**, la loi de la dynamique s'écrit pour l'électron :

$$F = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_1 \omega_1^2 r_1$$

La force  $F$  ne dépend que des charges et de leur distance  $r$ , elle ne dépend pas du repère ; en revanche, l'accélération ( $a = \omega^2 r$ ) dépend du repère. Cela donne :

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_1 \omega_1^2 r_1 = m_1 \omega_1^2 \frac{\mu}{m_1} r \Rightarrow \omega_1^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \mu r^3}$$

- En faisant la même chose pour le noyau :

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_2 \omega_2^2 r_2 = m_2 \omega_2^2 \frac{\mu}{m_2} r \Rightarrow \omega_2^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \mu r^3}$$

On voit finalement que :  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$

La vitesse linéaire de l'électron est  $v_1 = \omega r_1$ , celle du noyau est  $v_2 = \omega r_2$ .

- **c)-** Selon Bohr, le moment angulaire (moment cinétique orbital) est quantifié :

$\vec{L}_1$  : moment angulaire de l'électron dans **G** ;

$\vec{L}_2$  : moment angulaire du noyau dans **G** ;

$\vec{L}_1$  et  $\vec{L}_2$  étant colinéaire et de même sens, le module du moment angulaire total est  $L = L_1 + L_2$ .

$$L = I_1 \omega + I_2 \omega = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \omega = I \omega$$

Avec  $I = I_1 + I_2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 \left(\frac{\mu}{m_1} r\right)^2 + m_2 \left(\frac{\mu}{m_2} r\right)^2 = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \mu^2 r^2 = \mu r^2$

D'où finalement :  $L = \omega \mu r^2$ . Si  $L$  est quantifié, alors :

$$L = \omega \mu r^2 = n \hbar \Leftrightarrow \omega^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu^2 r^4} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \mu r^3}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{\mu Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} \Rightarrow r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \cdot \frac{n^2}{Z} = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

On voit que le rayon est quantifié.

- **d)-** L'énergie mécanique totale  $E = T + U$

$$U = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{et} \quad T = T_1 + T_2 = \frac{1}{2} I_1 \omega^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2$$

Or

$$\omega^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \mu r^3} \Rightarrow \mu \omega^2 r^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

D'où :

$$T = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Rightarrow E = \frac{-Ze^2}{2(4\pi\epsilon_0)r}$$

Et finalement :

$$E_n = \frac{-\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -E_0 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

On voit ainsi que l'énergie de liaison de l'électron au noyau est quantifiée.

• **e)-** Bohr obtient l'explication des raies spectrales en postulant qu'une raie est une transition entre deux niveaux d'énergie  $E_p$  et  $E_n$ , et l'énergie émise (ou absorbée) lors de cette transition correspond à celle d'un *quantum* d'énergie.

Pour une transition d'émission de  $E_p$  vers  $E_n$

$$\Delta E = E_p - E_n = h\nu$$

$$E_0 Z^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{E_0 Z^2}{hc} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

En posant  $R_H = \frac{E_0}{hc}$ , on retrouve la formule empirique de Balmer-Rydberg. Il suffit de calculer la constante  $R_H$  pour l'hydrogène ( $Z=1$ ).

$$R_{H_{cal}} = \frac{E_0}{hc} = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 hc} = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_p}{m_e + m_p} = \frac{0,00054858 \times 1,00727644}{0,00054858 + 1,00727644} = 5,482814 \cdot 10^{-4} \text{ uma}$$

$$R_{H_{cal}} = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = \frac{5,482814 \cdot 10^{-4} \times (1,602 \cdot 10^{-19})^4 \times 1,66056 \cdot 10^{-27}}{8 \times (8,854 \cdot 10^{-12})^2 \times (6,626 \cdot 10^{-34})^3 \times 3 \cdot 10^8}$$

$R_{H_{cal}} = 1,0956291 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  est peu différente de la valeur expérimentale  $R_{H_{exp}} = 1,0967875 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ .

Au delà de l'image simple qu'il donne de l'atome, le modèle de Bohr a joué un rôle important pour la naissance de la mécanique quantique. En parvenant à expliquer les spectres atomiques des systèmes à deux particules, il a affirmé et validé les idées de base sur lesquelles la mécanique quantique s'est par la suite construite.

#### B.1.4. La dualité onde-corpuscule et le principe d'incertitude (1924).

Les expériences d'interférence sur les fentes de Young semblent montrer que la lumière a une nature ondulatoire, tandis que les expériences sur l'effet photoélectrique montrent qu'elle a une structure corpusculaire. En 1924, Louis De Broglie estima que si la lumière manifeste une dualité onde-corpuscule, alors la matière pourrait présenter une telle propriété, (**schéma 1.1**).

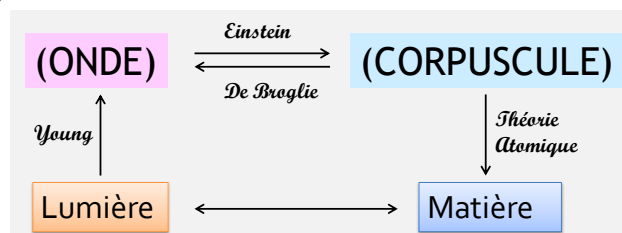


Schéma 1.1 : Dualité expérimentale onde-corpuscule.

Il postule alors le caractère ondulatoire des particules en associant à toute particule d'impulsion  $p = mv$  une longueur d'onde  $\lambda$  telle que :

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

Les ondes de De Broglie ont été observées expérimentalement en 1927 par Davisson et Germer lors d'une expérience de diffraction des rayons X.

Werner Heisenberg se servant de cette hypothèse montra ce qu'on appelle le principe d'incertitude, décrit par la relation mathématique suivante :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

$\Delta x$  et  $\Delta p$  étant les incertitudes sur respectivement la position de l'électron et sa quantité de mouvement. Cette inégalité traduit le fait qu'on ne peut pas connaître à la fois la position et la quantité de mouvement d'une particule quantique. Il est à noter que cette incertitude n'est pas due aux erreurs de mesure ou au manque de précision du matériel de mesure, mais est une propriété fondamentale de l'acte de la mesure et donc de la nature.

### B.1.5. Les équations de l'onde quantique : synthèse des idées (1925).

En 1925, Erwin Schrödinger et Werner Heisenberg proposèrent indépendamment une théorie quantique générale, respectivement en termes d'équations aux dérivées partielles et de matrice. Schrödinger montra en 1926 que les deux équations sont équivalentes. Il postula l'existence des fonctions d'onde que l'on note  $\Psi$  ainsi que leur évolution temporelle et formalise ainsi la mécanique quantique. Son équation aux dérivées partielles sensée décrire le comportement des particules atomiques et subatomiques fut adoptée comme équation de base de la mécanique quantique.

### B.2. De l'Equation d'Onde Classique à l'Equation de Schrödinger

Soit une corde uniforme tendue entre deux points fixes et de longueur  $L$ , (Fig. 1.3).

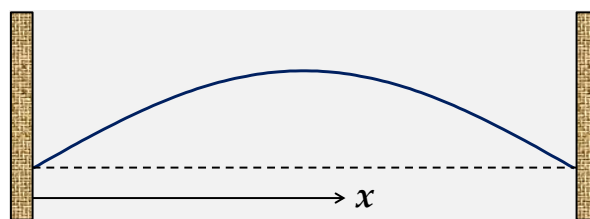


Fig. 1.3 : Ondes stationnaires obtenues à partir d'une corde tendue entre deux points fixes.

Si  $u(x, t)$  est un déplacement d'un point de cette corde à partir de sa position d'équilibre, on établit l'équation ci-dessous qui est l'équation de propagation d'une onde classique.

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2}$$

$v$  représente la vitesse de propagation de la perturbation ;  $x$  et  $t$  sont des variables indépendantes.

C'est une équation aux dérivées partielles linéaires car  $u(x, t)$  et ses dérivées sont à la puissance 1 et il n'y a pas de termes croisés. Les conditions aux limites traduisent le fait que l'amplitude de la perturbation aux deux extrémités fixes est toujours nulle, soit :

$$u(0, t) = u(L, t) = 0 \quad \forall t$$

Cette équation se résout par la méthode de séparation des variables : on écrit  $u(x, t)$  sous la forme d'un produit de deux fonctions  $X(x)$  et  $T(t)$ , chacune ne dépendant que d'une seule variable, soit  $u(x, t) = X(x) \cdot T(t)$ .

En substituant cette expression dans l'équation différentielle, on obtient :

$$T(t) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} X(x) \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2}$$

En divisant les deux membres par  $u(x, t) = X(x) \cdot T(t)$  ;

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{1}{T(t)} \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2}$$

Le terme de gauche ne dépend que de  $x$  et celui de droite ne dépend que de  $t$ . Comme les variables  $x$  et  $t$  sont indépendantes, la relation ci-dessus ne sera satisfaite que lorsque les deux membres sont égaux à une même constante  $C$ , soit :

$$\begin{cases} \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = C \\ \frac{1}{v^2} \frac{1}{T(t)} \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} = C \end{cases}$$

$C$  est dite **constante de séparation**. On peut réécrire les deux équations sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - CX(x) = 0 \\ \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} - Cv^2T(t) = 0 \end{cases}$$

On obtient des équations différentielles ordinaires car linéaires, à coefficients constants, d'ordre deux et sans second membre. La constante  $C$  peut à priori être nulle, positive ou négative.

• **Le cas  $C = 0$**  conduit à une solution triviale sans intérêt :

$$X(x) = a_1x + b_1$$

$$T(t) = a_2t + b_2$$

$$u(0, t) = X(0) \cdot T(t) = 0 \quad \forall t \Rightarrow X(0) = 0$$

$$u(L, t) = X(L) \cdot T(t) = 0 \quad \forall t \Rightarrow X(L) = 0$$

Cela conduit à  $a_1 = b_1 = 0$  donc  $X(x) = 0$ .

Et par suite  $u(x, t) = X(x) \cdot T(t) = 0$  : solution sans intérêt.

• **Le cas  $C > 0$**  mène aussi à une solution triviale sans intérêt ; en effet, les deux équations différentielles sont alors de la forme :

$$\frac{\partial^2 Y(x)}{\partial x^2} - \beta^2 Y(x) = 0$$

On démontre que deux solutions indépendantes engendrent l'ensemble des solutions possibles d'une telle équation. Une équation du type  $Y(x) = e^{rx}$  est solution avec  $r$  une constante à déterminer. En substituant cette solution dans l'équation différentielle, on trouve  $(r^2 - \beta^2) \cdot Y(x) = 0$ . Comme  $Y(x) \neq 0$ , cela implique  $(r^2 - \beta^2) = 0$  est appelée **équation caractéristique**. Ainsi, nous obtenons deux solutions ( $r = \pm\beta$ ) qui engendrent l'ensemble des solutions, lesquelles sont de la forme :

$$Y(x) = c_1 e^{-\beta x} + c_2 e^{+\beta x}$$

Les conditions limites sont satisfaites lorsque :

$$Y(0) = 0 \Rightarrow c_1 + c_2 = 0$$

$$Y(L) = 0 \Rightarrow c_1 e^{-\beta L} + c_2 e^{+\beta L} = 0$$

Mais comme  $\beta > 0$  et  $L > 0$ , cela implique que  $c_1 = c_2 = 0$ .

A nouveau, cette solution triviale est sans intérêt.

• **Le cas  $C < 0$**  doit mener à une solution physique du problème.

Si nous posons  $C = -k^2$  le système d'équations différentielles précédent devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + k^2 X(x) = 0 \\ \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} + k^2 v^2 T(t) = 0 \end{cases}$$

L'équation caractéristique de la première est  $r^2 + k^2 = 0$ , soit  $r = \pm ik$

La solution générale s'écrit alors :

$$X(x) = c_1 e^{-ikx} + c_2 e^{+ikx} = A \cos kx + B \sin kx$$

La condition limite  $X(0) = 0$  implique  $A = 0$  tandis que la condition  $X(L) = 0$  conduit à  $B \sin kL = 0$ . Comme  $B \neq 0$ , donc  $\sin kL = 0 \Rightarrow kL = n\pi$ . La valeur  $n = 0$  est à rejeter car elle conduit à la solution triviale, d'où :  $k = \frac{n\pi}{L}$ ,  $n > 0$ .

Nous obtenons une première solution

$$X(x) = B \sin \frac{n\pi}{L} x$$

La seconde équation différentielle en fonction de  $k$  donne :

$$\frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} + k^2 v^2 T(t) = 0$$

Cela donne comme solution  $T(t) = D \cos \omega_n t + E \sin \omega_n t$  ; avec  $\omega_n = kv = \frac{n\pi}{L} v$

$k$  : est le vecteur d'onde ;  $\omega$  est la pulsation ou la vitesse radiale.

Soit finalement :  $u_n(x, t) = \left( B \sin \frac{n\pi}{L} x \right) \cdot (D \cos \omega_n t + E \sin \omega_n t)$

Chaque  $u_n(x, t)$  étant une solution de l'équation différentielle linéaire, leur somme est aussi une solution de cette équation. On obtient finalement la solution générale suivante :

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} (F_n \cos \omega_n t + G_n \sin \omega_n t) \sin \frac{n\pi}{L} x$$

$F_n = BD$  et  $G_n = BE$  ;  $F_n$  et  $G_n$  dépendent aussi de  $n$ .

**Remarque 1 :** L'équation ci-dessus peut être écrite sous la forme équivalente suivante.

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(\omega_n t + \phi_n) \sin \frac{n\pi}{L} x \equiv \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x, t)$$

$A_n$  et  $\phi_n$  étant des constantes liées à  $F_n$  et  $G_n$ .

$A_n$  est l'amplitude de l'onde et  $\phi_n$  est l'angle de phase. L'équation ci-dessus permet de voir que chaque  $u_n(x, t)$  représente le mode normal de vibration et le terme dépendant du temps de chaque mode normal correspond au **mouvement harmonique** de fréquence  $\nu_n = \frac{\omega_n}{2\pi} = \frac{nv}{2L}$ . Le premier terme  $n = 1$  est le mode fondamental ou la première harmonique.

**Remarque 2 :** L'équation précédente décrit le mouvement d'une onde stationnaire. On peut montrer qu'une telle onde est en réalité la superposition d'ondes se déplaçant en sens inverses l'une de l'autre. Considérons l'équation d'onde du premier harmonique :  $u_1(x, t) = A_1 \cos \omega_1 t \cdot \sin \frac{\pi}{L} x$  ; en prenant  $\phi_1 = 0$  par convenance. A partir de l'identité trigonométrique suivante :

$$\sin a \cos b = \frac{1}{2} \sin(a - b) + \frac{1}{2} \sin(a + b)$$

$$u_1(x, t) = \frac{A_1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{L}x - \omega_1 t\right) + \frac{A_1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{L}x + \omega_1 t\right)$$

Or  $\omega_n = \frac{n\pi v}{L}$ , cela implique que :  $u_1(x, t) = \frac{A_1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{L}x - \frac{\pi}{L}vt\right) + \frac{A_1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{L}x + \frac{\pi}{L}vt\right)$

Or  $v_n = \frac{n\pi v}{2L} = \frac{v}{\lambda_n} \Rightarrow \lambda_1 = 2L$ , ce qui donne :

$$u_1(x, t) = \frac{A_1}{2} \sin \frac{2\pi}{\lambda_1} (x - vt) + \frac{A_1}{2} \sin \frac{2\pi}{\lambda_1} (x + vt)$$

$$u_1(x, t) = f(x - vt) + f(x + vt)$$

Le premier terme traduit le mouvement d'une onde se déplaçant vers la droite et le second terme, une onde se déplaçant vers la gauche.

### B.3. L'Equation de Schrödinger Stationnaire

Nous arrivons maintenant à l'équation de Schrödinger, qui est l'équation de base de la mécanique quantique. Les solutions sont des fonctions des points de l'espace qui sont appelées **fonction d'onde**. Ici nous considérons par souci de simplicité des fonctions d'onde des états stationnaires, c'est-à-dire solution de l'équation de Schrödinger indépendante de la variable **temps**. En effet, de nombreux problèmes de la chimie sont traités avec de telles solutions.

Reprenons l'équation d'onde classique à une dimension :

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2}$$

Nous avons vu qu'une telle solution se résout par la méthode de séparation des variables. Nous écrivons la solution sous la forme :

$$u(x, t) = \Psi(x) \cos \omega t$$

$\Psi(x)$  est le facteur d'espace ou l'amplitude spatiale de l'onde. En substituant dans l'équation aux dérivées partielles cette solution, nous obtenons :

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \Psi(x) = 0$$

On sait que  $\omega = 2\pi v$  et  $\lambda v = v$ , cela donne :

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(x) = 0$$

D'autre part, l'énergie totale  $E$  d'une particule est la somme de l'énergie cinétique  $T$  et de l'énergie potentielle  $V(x)$ , soit :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

La quantité de mouvement  $p$  est alors :

$$p = \sqrt{2m[E - V(x)]}$$

D'après la relation de Louis De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m[E - V(x)]}}$$

En portant cette expression dans l'équation :

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \Psi(x) = 0$$

C'est la fameuse équation de Schrödinger. La solution  $\Psi(x)$  est une fonction qui décrit une particule de masse  $m$  qui se déplace dans un potentiel  $V(x)$ . Notons que le temps  $t$  n'apparaît pas dans l'équation d'où l'appellation « *équation de Schrödinger indépendante du temps* ». Cette équation est généralement écrite sous la forme suivante :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x)$$

Cette écriture est plus facile à retenir car elle traduit la conservation de l'énergie mécanique totale d'un système. Elle permet en outre d'introduire la **notion d'opérateur** puisqu'elle montre que l'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres.

## B.4. Notion d'Opérateurs

Reprenons l'équation de Schrödinger ci-dessus ; en posant  $\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$  l'équation devient :

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

L'équation de Schrödinger sous cette forme est appelée équation aux valeurs propres (par analogie avec une terminologie connue en algèbre linéaire, domaine dans lequel on connaît la même dénomination pour les matrices). L'écriture  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  est valide en mécanique quantique car nous avons annoncé dans le paragraphe **B.1.5** que le formalisme des opérateurs a été démontré équivalent au formalisme des matrices par Schrödinger lui-même.

- $\hat{H}$  : est appelé opérateur hamiltonien ;
- $\Psi$  : est dite fonction propre de l'opérateur  $\hat{H}$  associée à la valeur propre  $E$ .

$\Psi$  est une fonction mathématique qui appartient à l'espace mathématique appelé *espace de Hilbert*. C'est en réalité un vecteur de cet espace qu'on note sous la forme de « *ket* »  $|\Psi\rangle$  auquel est associé un « *bra* »  $\langle\Psi|$  représentant  $\Psi^*$  ; et le produit scalaire de deux fonctions par exemple, de  $f$  et  $g$  s'écrit  $\langle f|g\rangle$  et est égal à l'intégrale dans l'espace du produit  $f^*g$ , soit :

$$\langle f|g\rangle = \int_{esp} f^* g \, dv \quad \text{et} \quad \langle f|\hat{A}|g\rangle = \int_{esp} f^* \hat{A}g \, dv$$

### B.4.1. Définition des opérateurs

Un opérateur  $\hat{A}$  est un outil mathématique qui agit sur une fonction  $f$  et la transforme en une autre fonction  $g$ . On écrira  $\hat{A}|f\rangle = |g\rangle$ .

#### Exemples d'opérateurs :

- opérateur dérivation :  $\frac{d^n}{dx^n} \quad \hat{A}|f\rangle = \frac{d^n f}{dx^n}$
- opérateur multiplication par une constante, par exemple  $V(x) \quad \hat{A}|f\rangle = V(x) \cdot f$
- opérateur unité :  $\mathbb{1} \quad \hat{A}|f\rangle = \mathbb{1} \cdot f$

- opérateur quantité de mouvement :  $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$   $\hat{A}|f\rangle = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial x}$
- opérateur parité :  $\hat{\Pi} \quad \hat{\Pi}|f(x)\rangle = f(-x)$
- opérateur laplacien :  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

### B.4.2. Opération sur les opérateurs

Une fois définis, il est possible d'effectuer des opérations sur les opérateurs.

- somme :  $\hat{A} = \hat{B} + \hat{C}$
- produit :  $\hat{A} = \hat{B} \cdot \hat{C}$  ; mais attention en général, il n'y a pas de commutation :  $\hat{A}\hat{B}$  peut être différent de  $\hat{B}\hat{A}$ . On appelle commutateur de deux opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  l'opérateur noté  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

Ayant défini la somme et le produit d'opérateurs, on peut définir des fonctions d'opérateurs.

- $\hat{A}^n = \hat{A} \cdot \hat{A} \cdot \hat{A} \dots \dots \hat{A}$
- $(\hat{A} + \hat{B})^2 = \hat{A}^2 + \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} + \hat{B}^2$
- $e^{\hat{A}} = \mathbb{1} + \frac{\hat{A}}{1!} + \frac{\hat{A}^2}{2!} + \dots \dots \dots + \frac{\hat{A}^n}{n!} + \dots \dots$
- $\frac{d\hat{A}}{dx} = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{\hat{A}(x) - \hat{A}(x_0)}{x - x_0}$  quand  $x \rightarrow x_0$
- On définit aussi l'opérateur inverse,  $\hat{A}^{-1} : \hat{A}|f\rangle = |g\rangle \Leftrightarrow \hat{A}^{-1}|g\rangle = |f\rangle$

### B.4.3. Propriétés des opérateurs

- La mécanique quantique ne considère que les *opérateurs linéaires* c'est-à-dire qui vérifient la relation :

$$\hat{A} [c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1 \hat{A} f_1(x) + c_2 \hat{A} f_2(x)$$

- Etant donné un opérateur linéaire  $\hat{A}$ , s'il existe une fonction  $f$  telle que  $\hat{A}|f\rangle = \alpha|f\rangle$  où  $\alpha$  est un nombre réel ou complexe,  $f$  est appelé fonction propre de l'opérateur  $\hat{A}$  et  $\alpha$  la valeur propre correspondante.
- Si un opérateur a plusieurs fonctions propres différentes ayant la même valeur propre, on dit que l'on a un état dégénéré :  $\hat{A}|f_1\rangle = \alpha|f_1\rangle ; \hat{A}|f_2\rangle = \alpha|f_2\rangle \dots \dots \hat{A}|f_n\rangle = \alpha|f_n\rangle$  alors  $f_1, f_2, \dots \dots f_n$  sont des fonctions dégénérées.

- Une classe très importante d'opérateurs en mécanique quantique est celle des *opérateurs hermitiques*. Un opérateur  $\hat{A}$  est hermitique si quelque soit les fonctions  $f$  et  $g$  on a la relation :

$$\langle f|\hat{A}|g\rangle = \langle g|\hat{A}|f\rangle^* \Leftrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} f^* \hat{A} g \, dv = \int_{-\infty}^{+\infty} g \hat{A}^* f^* \, dv$$

- Propriétés des opérateurs hermitiques.

**Propriété 1 :** Les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles.

Soit  $f$  une fonction propre de  $\hat{A}$  de valeur propre  $\alpha$ . On a  $\hat{A}|f\rangle = \alpha|f\rangle$ . Si  $\hat{A}$  est hermitique alors :

$$\begin{aligned} \langle f|\hat{A}|f\rangle &= \langle f|\hat{A}|f\rangle^* \\ \alpha \langle f|f\rangle &= \alpha^* \langle f|f\rangle^* = \alpha^* \langle f|f\rangle \\ \text{donc, } \alpha \langle f|f\rangle &= \alpha^* \langle f|f\rangle \Rightarrow (\alpha - \alpha^*) \langle f|f\rangle = 0 \\ \text{comme } \langle f|f\rangle &\text{ est un réel positif, cela implique que } \alpha = \alpha^* \end{aligned}$$

**Propriété 2 :** Des fonctions propres associées à des valeurs propres différentes d'un opérateur hermitique sont orthogonales les unes aux autres.

$\hat{A}|f_1\rangle = \alpha_1|f_1\rangle$ ;  $\hat{A}|f_2\rangle = \alpha_2|f_2\rangle \dots \hat{A}|f_n\rangle = \alpha_n|f_n\rangle$ . Si  $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \dots \alpha_n$  alors  $f_1, f_2, \dots, f_n$  sont orthogonales les unes aux autres.

On a  $\hat{A}|f_1\rangle = \alpha_1|f_1\rangle$  et  $\hat{A}|f_2\rangle = \alpha_2|f_2\rangle$ . Si  $\hat{A}$  est hermitique alors :

$$\langle f_1|\hat{A}|f_2\rangle = \langle f_2|\hat{A}|f_1\rangle^*$$

$$\alpha_2\langle f_1|f_2\rangle = \alpha_1^*\langle f_2|f_1\rangle^* = \alpha_1\langle f_1|f_2\rangle$$

$$\text{d'où } (\alpha_2 - \alpha_1)\langle f_1|f_2\rangle = 0 \Rightarrow \langle f_1|f_2\rangle = 0 \text{ et donc } f_1 \perp f_2$$

**Propriété 3 :** Si un opérateur a toutes ses valeurs propres réelles, et si des fonctions propres associées à deux valeurs propres différentes sont orthogonales, cet opérateur est hermitique.

**Propriété 4 :** La somme de deux opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  hermitiques est hermitique.

$$\text{Si } \langle f|\hat{A}|g\rangle = \langle g|\hat{A}|f\rangle^* \text{ et } \langle f|\hat{B}|g\rangle = \langle g|\hat{B}|f\rangle^*$$

$$\text{Alors } \langle f|\hat{A} + \hat{B}|g\rangle = \langle f|\hat{A}|g\rangle + \langle f|\hat{B}|g\rangle = \langle g|\hat{A}|f\rangle^* + \langle g|\hat{B}|f\rangle^* = \langle g|\hat{A} + \hat{B}|f\rangle^*$$

En revanche, le produit de deux opérateurs  $\hat{A}$  et  $\hat{B}$  hermitiques n'est hermitique que si le commutateur  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$  :

$$\langle f|\hat{A}\hat{B}|g\rangle = \langle f|\hat{A}|\hat{B}g\rangle = \langle \hat{B}g|\hat{A}|f\rangle^* = \langle g|\hat{B}\hat{A}|f\rangle^*$$

$$\text{Cette relation est vérifiée lorsque } \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$$

**Propriété 5 :** L'ensemble des fonctions propres non dégénérées d'un opérateur hermitique  $\hat{A}$  peut être choisi de manière à former une base orthonormée complète de l'espace vectoriel qu'il engendre. Cette propriété à admettre implique *que toute fonction de l'espace vectoriel considéré peut s'exprimer comme combinaison linéaire des fonctions propres de  $\hat{A}$* , soit :

$$|g\rangle = \sum_i \lambda_i |f_i\rangle$$

## C LES POSTULATS ET PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

La mécanique quantique repose sur trois postulats : *le postulat d'existence de la fonction d'onde, le postulat de la mesure et l'équation de Schrödinger.*

### C.1. Le Postulat d'Existence de la Fonction d'Onde

Tout état d'un système de  $N$  particules ponctuelles peut être décrit par une fonction d'onde  $\Psi(r_i, t)$  laquelle dépend des coordonnées de l'espace  $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ .

- La densité de probabilité de présence d'une particule  $i$  en  $r_i$  à l'instant  $t$  est donnée par la relation :  $\Psi(r_i, t)^* \cdot \Psi(r_i, t) = |\Psi(r_i, t)|^2$

- La probabilité élémentaire de trouver la particule  $i$  dans l'élément de volume  $dv_i$  est :

$$dP(r_i, t) = \Psi(r_i, t)^* \cdot \Psi(r_i, t) dv_i = |\Psi(r_i, t)|^2 dv_i$$

- La probabilité de trouver une particule dans le volume  $v_i$  est :

$$P(r_i, t) = \int_{v_i} \Psi(r_i, t)^* \cdot \Psi(r_i, t) dv_i$$

Les fonctions d'onde doivent être de carré sommable car la probabilité de trouver une particule dans l'espace tout entier doit être certaine, soit :

$$\int_{esp} \Psi(r_i, t)^* \cdot \Psi(r_i, t) dv_i = 1$$

On dit alors que les fonctions d'onde sont normalisées. C'est de la normalisation que vient la quantification dont nous avons évoqué dans les paragraphes précédents.

## C.2. Le Postulat de la Mesure

Il s'énonce en deux parties :

**1)-** A toute grandeur physique  $G$  on associe une observable  $\hat{G}$  qui est un opérateur hermitique linéaire agissant dans l'espace des fonctions d'onde. Par exemple :

- A la position  $\vec{r}$  correspond l'opérateur  $\hat{R}$  qui agit par multiplication par  $\vec{r}$  ;
- A la quantité de mouvement  $\vec{p}$  correspond l'opérateur  $\hat{P}$  qui est égale à  $-i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$  ;
- Nous avons également l'opérateur énergie cinétique  $\hat{T}$  qui correspond à  $\frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta$  et l'opérateur énergie potentielle  $\hat{V}(x, y, z)$  agissant par multiplication par  $V(x, y, z)$  ;
- L'énergie totale  $E$  est associée à l'opérateur  $\hat{H}$  qui agit par le terme  $\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z)$ .

Nous résumons dans le **Tableau 1.2** la correspondance entre une grandeur  $G$  (de la mécanique classique) et l'observable  $\hat{G}$  (de la mécanique quantique).

**Tableau 1.2 :** Correspondance entre une grandeur  $G$  et son opérateur  $\hat{G}$ .

Grandeur $G$		Opérateur $\hat{G}$	
nom	symbole	symbole	action
Position	$x$	$\hat{X}$	multiplication par $x$
	$r$	$\hat{R}$	multiplication par $r$
Quantité de mouvement	$p_x$	$\hat{P}_x$	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
	$\vec{p}$	$\hat{P}$	$-i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right)$
Energie cinétique	$T_x$	$\hat{T}_x$	$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$
	$T$	$\hat{T}$	$\frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$
Energie potentielle	$V(x)$	$\hat{V}(x)$	multiplication par $V(x)$
	$V(x, y, z)$	$\hat{V}(x, y, z)$	multiplication par $V(x, y, z)$
Energie totale	$E$	$\hat{H}$	$\frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)$
Moment cinétique	$L_x = y p_z - z p_y$	$\hat{L}_x$	$-i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$
	$L_y = z p_x - x p_z$	$\hat{L}_y$	$-i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$
	$L_z = x p_y - y p_x$	$\hat{L}_z$	$-i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$

**2)** - Les seules mesures possibles de  $G$  sont les valeurs propres de l'observable  $\hat{G}$  : après la mesure, le système se trouve dans l'état du vecteur propre associé. Cela se traduit mathématiquement par :

$$\hat{G}|\Psi_i\rangle = g_i|\Psi_i\rangle$$

Si la particule se trouve dans l'état  $\Psi(r_i, t)$  alors la valeur moyenne des résultats d'une mesure est égale à :

$$g_i = \frac{\langle \Psi_i | \hat{G} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^* \hat{G} \Psi_i dv_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^* \Psi_i dv_i}$$

De plus, l'ensemble des états propres de  $\hat{G}$  forme une base orthonormée de l'espace de Hilbert, ce qui signifie que tout état  $\Psi_i$  de tout système peut se décomposer sur la base de ses vecteurs propres  $|\phi_i\rangle$ , soit :

$$\Psi_i = \lambda_1|\phi_1\rangle + \lambda_2|\phi_2\rangle + \dots + \lambda_i|\phi_i\rangle$$

Ceci est un résultat très important pour la suite. Dans le cas de la mesure, on peut donc écrire si l'opérateur est linéaire que :

$$g_i = \frac{\sum_i \lambda_i^2 g_i}{\sum_i \lambda_i^2}$$

La valeur moyenne d'une mesure est donc égale à la somme des mesures possibles pondérées par la probabilité de trouver le système dans l'état de cette mesure, soit :  $\frac{\sum_i \lambda_i^2 g_i}{\sum_i \lambda_i^2}$

### C.3. L'Equation de Schrödinger Dépendant du Temps

L'équation de Schrödinger est une équation d'onde qui permet de décrire l'évolution d'un système. Les variations de la fonction d'onde au cours du temps sont régies par la relation :

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

En utilisant l'écriture du hamiltonien, l'équation s'écrit :

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

Pour de nombreux systèmes l'opérateur hamiltonien ne contient pas le **temps**, de sorte que l'on peut séparer les variables  $r$  et  $t$ .

$$\Psi(r, t) = \phi(r) \cdot f(t), \text{ ce qui donne :}$$

$$f(t) [\hat{H} \phi(r)] = \phi(r) \left[ i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} \right] \text{ et donc :}$$

$$\frac{\hat{H} \phi(r)}{\phi(r)} = \frac{i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t}}{f(t)} = K$$

$K$  est la constante de séparation indépendante de  $r$  et  $t$ . On en tire les relations suivantes :

$$\left| \begin{array}{l} \hat{H} \phi(r) = K \phi(r) \\ i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = K f(t) \end{array} \right.$$

•  $\hat{H}$  étant l'opérateur d'énergie, on a nécessairement  $K = E$ . On retrouve donc avec la première relation la formulation stationnaire de l'équation de Schrödinger, soit  $\hat{H} \phi(r) = E \phi(r)$ .

- La deuxième équation nous permet de décrire l'évolution temporelle du système. En résolvant l'équation différentielle, on trouve avec les conditions initiales (à  $t=0$ ,  $\Psi(r, t) = \Psi(r_0) \times f(0)$ ) :  $f(t) \propto e^{\frac{-i}{\hbar}Et}$  ce qui donne :  $\Psi(r, t) \propto \phi(r) \cdot e^{\frac{-i}{\hbar}Et}$

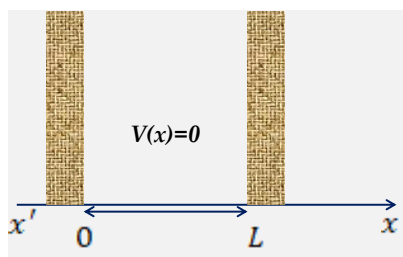
## D APPLICATIONS DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER A L'ÉTUDE DES PARTICULES LIBRES

Dans ce paragraphe, nous allons utiliser l'équation de Schrödinger indépendante du temps à l'étude d'une particule libre de masse  $m$  astreinte à se déplacer dans un intervalle de longueur  $L$  le long d'un axe. Ce système est appelé particule dans une boîte ou particule dans un puits de potentiel. La terminologie *particule libre* signifie une particule qui n'est soumise à aucune force, donc son énergie potentielle est nulle,  $V(x) = 0$ . L'étude des propriétés d'un système si simple constitue une introduction capitale aux problèmes de mécanique quantique. De plus nous verrons que ce modèle présente des applications importantes en chimie à l'étude des électrons  $\pi$  des polyènes linéaires ou cycliques.

### D.1. Puits de Potentiel Linéaire

#### D.1.1. Etude théorique

Soit une particule libre de masse  $m$  astreinte à se déplacer le long d'un axe ( $x', x$ ) dans l'intervalle  $x = 0$  et  $x = L$ . De plus, le potentiel est nul dans l'intervalle et infini en dehors, (Fig. 1.4).



$$V(x) = 0 \text{ si } 0 \leq x \leq L$$

$$V(x) = +\infty \text{ si } x < 0 \text{ et } x > L$$

Fig. 1.4 : Représentation d'un puits de potentiel linéaire de largeur  $L$ .

L'équation de Schrödinger d'un tel système est :

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(x) = 0$$

- $\Psi(x) = 0$  à l'extérieur du segment  $[0, L]$  ;
- $\Psi(x)$  étant continue, cela implique  $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$  ;

La solution d'une telle équation est :

$$\Psi(x) = A \cos kx + B \sin kx \text{ avec } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

La condition  $\Psi(0) = 0$  implique  $A = 0$  ;

La condition  $\Psi(L) = 0$  entraîne  $B \sin kL = 0$  ;

Comme  $B \neq 0 \Rightarrow \sin kL = 0 = \sin n\pi$  d'où  $kL = n\pi$  et  $k = \frac{n\pi}{L}$  ;

La condition  $n = 0$  est à rejeter pour éviter la solution triviale. L'énergie  $E$  est donc :

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \Rightarrow E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}, (n > 0)$$

L'énergie prend des valeurs discontinues : elle est quantifiée et  $n$  est le nombre quantique principal. La fonction d'onde correspondante est :  $\Psi_n(x) = B \sin \frac{n\pi}{L} x$ . Cherchons la valeur de  $B$  en écrivant que  $\Psi_n(x)$  est normalisée.

$$\int_0^L \Psi_n^2(x) dx = 1 \Leftrightarrow B^2 \int_0^L \sin^2 \left( \frac{n\pi}{L} x \right) dx = 1$$

$$\frac{B^2}{2} \int_0^L \left( 1 - \cos \frac{2n\pi}{L} x \right) dx = 1 \Leftrightarrow \frac{B^2}{2} \left[ x - \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi}{L} x \right]_0^L = 1$$

$$\frac{B^2 L}{2} = 1 \Leftrightarrow B = \sqrt{\frac{2}{L}} \Rightarrow \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x$$

Nous pouvons représenter l'évolution de la fonction d'onde  $\Psi_n(x)$  et de sa densité  $\Psi_n^2(x)$  en fonction du nombre quantique principal, (Fig. 1.5).

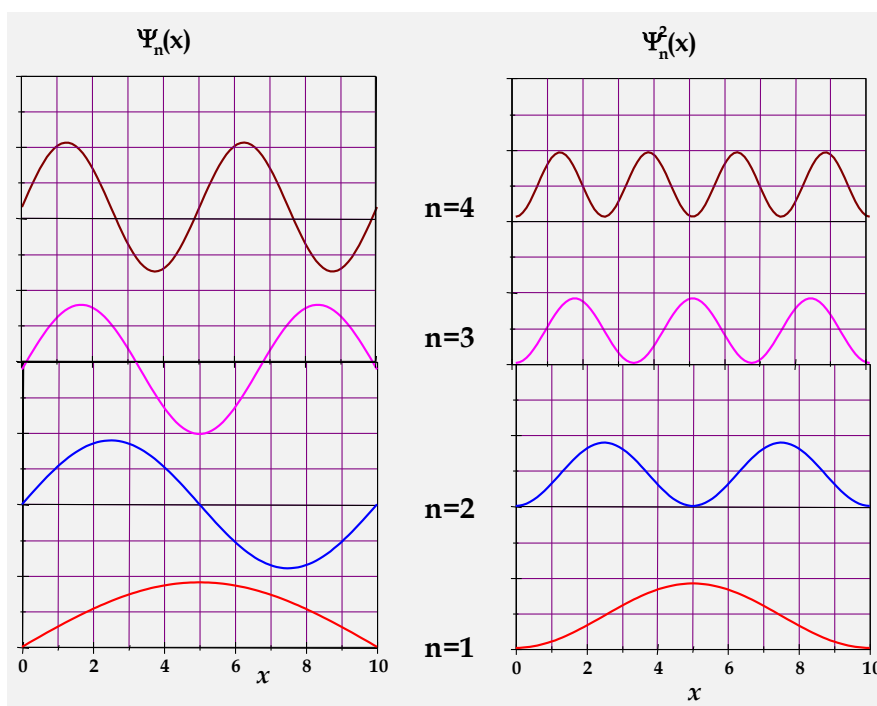


Fig. 1.5 : Evolution de la fonction d'onde  $\Psi_n(x)$  et de la densité de probabilité  $\Psi_n^2(x)$  en fonction des niveaux d'énergie.

### D.1.2. Etude des spectres d'absorption des molécules conjuguées

Le modèle de la particule dans une boîte peut être appliqué aux électrons  $\pi$  d'une molécule conjuguée. Nous étudierons à cet effet les spectres d'absorption du butadiène et de la  $\beta$ -carotène.

**Exemple 1 :** cas du butadiène :  $CH_2 = CH - CH = CH_2$  : le butadiène possède 4 électrons  $\pi$  ; bien que la molécule ne soit pas linéaire (comme tous les polyènes), nous supposons pour simplifier que ses électrons  $\pi$  vont se mouvoir le long du segment de droite délimité par les carbones terminaux. Nous pouvons estimer la longueur  $L$  de ce segment comme étant celle de deux liaisons  $C = C$  et d'une liaison

$C - C$  à laquelle il faut ajouter une distance égale à une demi-longueur de liaison  $C - C$  à chaque extrémité (à cause des effets de bord).

$$L = 2d_{C=C} + d_{C-C} + 2 \times \frac{1}{2}d_{C-C} = 2 \times 1,35 \text{ \AA} + 1,54 \text{ \AA} + 1,54 \text{ \AA} = 5,78 \text{ \AA}$$

L'expérience montre que la longueur d'onde d'absorption maximale du butadiène est  $\lambda_{max} = 217 \text{ nm}$ . Nous pouvons retrouver ce résultat par le calcul à partir de l'énergie des niveaux électroniques considérés (schéma 1.2) lors de la transition.

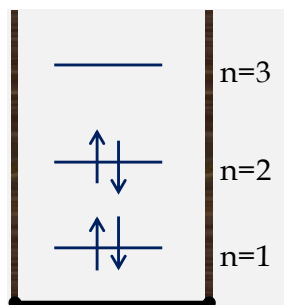


Schéma 1.2 : Niveaux d'énergies électroniques des électrons  $\pi$  du butadiène.

- Pour un électron, l'énergie d'un niveau  $n$  est :  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$  ;
- Seuls les deux premiers niveaux seront occupés (règle de Pauli) ;
- $\lambda_{max}$  correspond à la plus petite valeur d'énergie absorbée, soit  $\Delta E_{min}$  ;

$$\Delta E_{min} = E_3 - E_2 = \frac{h^2}{8mL^2} (3^2 - 2^2) = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34})^2 \times 5}{8 \times 9,109 \cdot 10^{-31} \times (5,78 \cdot 10^{-10})^2} = 9,02 \cdot 10^{-19} \text{ j}$$

$$\Delta E_{min} = \frac{hc}{\lambda_{max}} \Rightarrow \lambda_{max} = \frac{hc}{\Delta E_{min}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{9,02 \cdot 10^{-19}} = 220 \text{ nm}$$

L'accord entre l'expérience et la théorie est donc un succès pour ce modèle simple du puits de potentiel.

**Exemple 2 :** cas de la molécule de la  $\beta$ -carotène (schéma 1.3). Calculer la longueur d'onde d'absorption maximale et la comparer à la valeur expérimentale de  $\lambda_{max} = 500 \text{ nm}$ .

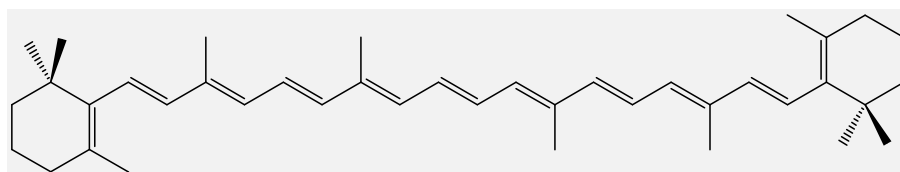


Schéma 1.3 : Structure chimique de la molécule de la  $\beta$ -carotène.

- Le nombre d'électrons  $\pi$  est de 22, donc à l'état fondamental, seuls les 11 premiers niveaux d'énergie seront doublement occupés ;
- Calculons la largeur du puits  $L$  ;

$$L = 11d_{C=C} + 10d_{C-C} + 2 \times \frac{1}{2}d_{C-C} = 11 \times 1,35 \text{ \AA} + 10 \times 1,54 \text{ \AA} + 1,54 \text{ \AA} = 31,79 \text{ \AA}$$

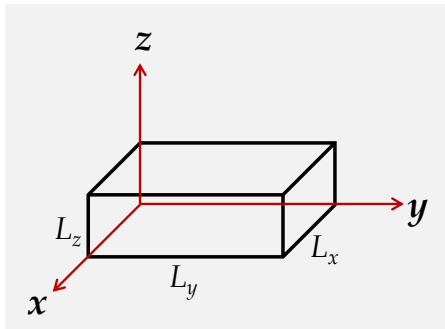
- $\Delta E_{min} = E_{12} - E_{11} = \frac{h^2}{8mL^2} (12^2 - 11^2) = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34})^2 \times 23}{8 \times 9,109 \cdot 10^{-31} \times (31,79 \cdot 10^{-10})^2} = 1,37 \cdot 10^{-19} \text{ j}$

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{\Delta E_{min}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{1,37 \cdot 10^{-19}} = 1450 \text{ nm}$$

La longueur d'onde expérimentale est trop différente de celle calculée. Le modèle du puits est trop simple. Le long de la chaîne carbonée, l'énergie potentiel  $V(x)$  n'est probablement pas constante ou nulle, en raison des groupes méthyl latéraux répartis sur la chaîne.

## D.2. Puits de Potentiel Tridimensionnel

Nous allons maintenant étudier le cas d'une particule confinée dans une boîte parallélépipédique (Fig. 1.6) de dimensions  $L_x \neq L_y \neq L_z$ .



$$V(x, y, z) = 0 \text{ pour :}$$

$$0 \leq x \leq L_x$$

$$0 \leq y \leq L_y$$

$$0 \leq z \leq L_z$$

$$V(x, y, z) = +\infty \text{ ailleurs}$$

Fig. 1.6 : Représentation d'un puits de potentiel tridimensionnel

L'équation de Schrödinger de ce système tridimensionnel s'écrit :

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

La fonction d'onde satisfait les conditions limites suivantes :

$$\Psi(0, y, z) = \Psi(L_x, y, z) = 0 \quad \forall (y, z)$$

$$\Psi(x, 0, z) = \Psi(x, L_y, z) = 0 \quad \forall (x, z)$$

$$\Psi(x, y, 0) = \Psi(x, y, L_z) = 0 \quad \forall (x, y)$$

La méthode de séparation des variables permet d'écrire :

$$\Psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z), \text{ ce qui donne : } \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} Y(y) \cdot Z(z)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} Y(y) \cdot Z(z) + \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} X(x) \cdot Z(z) + \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} X(x) \cdot Y(y) \right) = E X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$$

En divisant les deux termes par  $X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z) \neq 0$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right) = E$$

Chaque terme ne dépend que d'une seule variable  $x$ ,  $y$  ou  $z$  ; et comme les variables sont indépendantes, chacun des termes doit être égal à la **constante de séparation  $E$** . Mais en écrivant que  $E = E_x + E_y + E_z$ , on obtient le système des trois équations suivantes :

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = E_x \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} = E_y \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = E_z \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE_x}{\hbar^2} X(x) = 0 \\ \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{2mE_y}{\hbar^2} Y(y) = 0 \\ \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + \frac{2mE_z}{\hbar^2} Z(z) = 0 \end{cases}$$

Chacune des équations est celle d'un puits à une dimension dont nous connaissons les solutions.

$$\begin{cases} X(x) = A \sin \frac{n_x \pi}{L_x} x & \text{et } E_{n_x} = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8mL_x^2}, \quad n_x > 0 \\ Y(y) = B \sin \frac{n_y \pi}{L_y} y & \text{et } E_{n_y} = \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mL_y^2}, \quad n_y > 0 \\ Z(z) = C \sin \frac{n_z \pi}{L_z} z & \text{et } E_{n_z} = \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mL_z^2}, \quad n_z > 0 \end{cases}$$

Normalisons la fonction d'onde :

$$\begin{aligned} \iiint \Psi^2(x, y, z) dv = 1 &\Leftrightarrow \iiint A^2 B^2 C^2 \sin^2 \left( \frac{n_x \pi}{L_x} x \right) \cdot \sin^2 \left( \frac{n_y \pi}{L_y} y \right) \cdot \sin^2 \left( \frac{n_z \pi}{L_z} z \right) dx dy dz = 1 \\ \int_0^{L_x} A^2 \sin^2 \left( \frac{n_x \pi}{L_x} x \right) dx \cdot \int_0^{L_y} B^2 \sin^2 \left( \frac{n_y \pi}{L_y} y \right) dy \cdot \int_0^{L_z} C^2 \sin^2 \left( \frac{n_z \pi}{L_z} z \right) dz &= 1 \end{aligned}$$

Or, on connaît la valeur de l'intégrale suivante :

$$\int_0^{L_x} \sin^2 \left( \frac{n_x \pi}{L_x} x \right) dx = \frac{L_x}{2}$$

Soit finalement :

$$A^2 B^2 C^2 \cdot \frac{L_x}{2} \cdot \frac{L_y}{2} \cdot \frac{L_z}{2} = 1 \Leftrightarrow ABC = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}}$$

Soit pour les solutions finales, on peut écrire :

$$E_{(n_x, n_y, n_z)} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin \left( \frac{n_x \pi}{L_x} x \right) \cdot \sin \left( \frac{n_y \pi}{L_y} y \right) \cdot \sin \left( \frac{n_z \pi}{L_z} z \right)$$

Une propriété intéressante des solutions ci-dessus est que quand deux ou trois des longueurs sont les mêmes (exemple  $L_x = L_y$  ou  $L_x = L_y = L_z$ ), il ya plusieurs fonctions d'onde différentes correspondant à la même énergie. On dit qu'il ya dégénérescence. Ce fait résulte de la symétrie introduite car les axes égaux deviennent équivalents. Par exemple, si  $L_x = L_y = L_z = L$  :

$$E_{(n_x, n_y, n_z)} = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

La représentation sur une échelle d'énergie de  $E_{(n_x, n_y, n_z)}$  permet de constater la dégénérescence des niveaux à cause de la symétrie introduite par le passage de la boîte de forme générale à la boîte de forme cubique (Fig. 1.7).

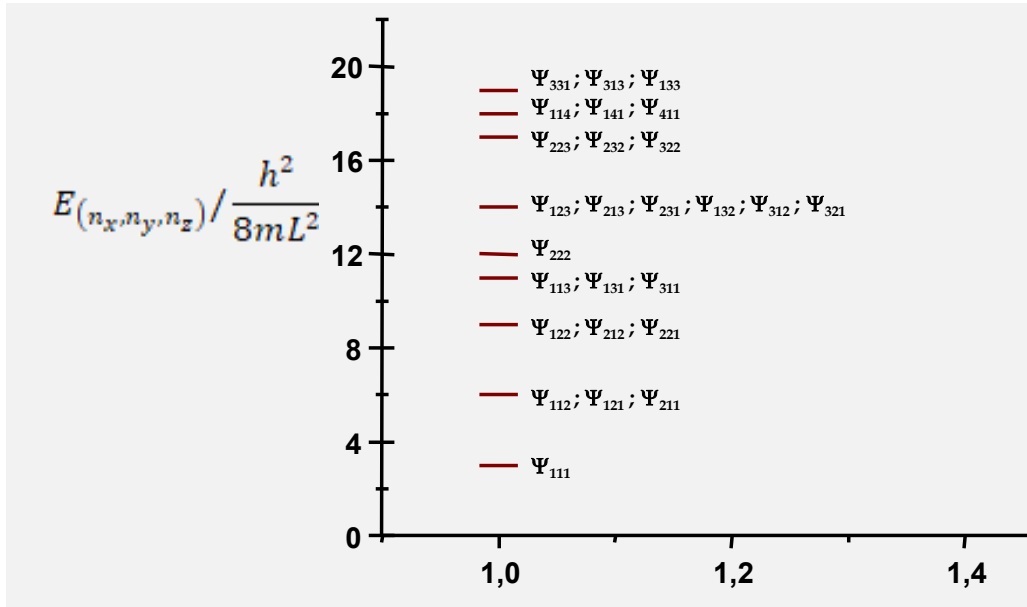


Fig. 1.7 : Niveaux d'énergie d'une particule dans une boîte cubique montrant la dégénérescence.

### D.3. Puits de Potentiel Circulaire

Nous allons étudier ici le cas d'une particule confinée sur une trajectoire circulaire de rayon  $r$ . L'énergie potentielle d'une telle particule sera nulle sur le cercle et infinie partout ailleurs (Fig. 1.8).

Soit  $M$  un point d'abscisse  $x$  sur le cercle (de centre  $G$ ) par rapport à l'origine  $O$ . Soit  $\theta$  l'angle décrit par la particule :  $\theta = (\widehat{OGM})$ .

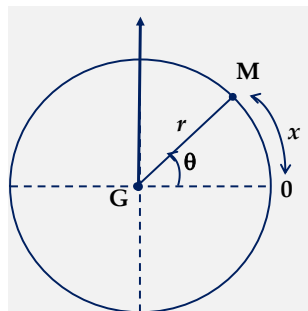


Fig. 1.8 : Particule dans un puits de potentiel circulaire.

De la relation  $x = r\theta$  on en déduit  $dx = r d\theta$  et  $dx^2 = r^2 d\theta^2$ .

L'équation de Schrödinger devient :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi(\theta)}{\partial \theta^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(\theta) = 0$$

Soit encore :

$$\frac{\partial^2 \Psi(\theta)}{\partial \theta^2} + \frac{2mr^2 E}{\hbar^2} \Psi(\theta) = 0$$

On se souvient que le terme  $mr^2 = I$  est le moment d'inertie de la particule. Les solutions sont de la forme :

$$\Psi(\theta) = A \cos k\theta + B \sin k\theta \quad \text{avec} \quad k^2 = \frac{2mr^2 E}{\hbar^2}$$

D'autre part, la fonction d'onde  $\Psi(\theta)$  doit avoir la même valeur lorsque la particule repasse en un même point ; ce qui se traduit par :

$$\Psi(\theta + 2\pi) = \Psi(\theta) \quad \text{ou encore} \quad \Psi(0 + 2\pi) = \Psi(0) \quad \text{c'est-à-dire} \quad A \cos k2\pi + B \sin k2\pi = A.$$

Cette égalité est vraie dans les deux cas suivants :

$$\begin{cases} B = 0 & \text{et} \quad \cos k2\pi = 1 \\ A = 0 & \text{et} \quad \sin k2\pi = 0 \end{cases}$$

### Premier Cas :

- $B = 0$  alors la solution est  $\Psi'(\theta) = A \cos k\theta$
- $\cos k2\pi = 1 = \cos n2\pi \Rightarrow k = n$  et  $\Psi'_n(\theta) = A \cos n\theta$  avec  $n = 0, 1, 2, \dots + \infty$

L'énergie correspondante est telle que  $k^2 = \frac{2mr^2 E}{\hbar^2}$  d'où :

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2mr^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8\pi^2 mr^2}$$

Soit :

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2mC^2} \quad \text{avec} \quad C = 2\pi r$$

Par rapport au résultat obtenu pour le puits de potentiel rectiligne, la valeur  $n = 0$  est permise car la fonction d'onde n'est plus nulle. En effet, si  $n = 0$   $\Psi_0(\theta) = A$  mais  $E_0 = 0$ .

### Deuxième Cas :

- $A = 0$  alors les solutions sont de la forme  $\Psi''(\theta) = B \sin k\theta$
  - $\sin k2\pi = 0 = \sin n2\pi$  car  $\Psi''(\theta + 2\pi) = \Psi''(\theta)$  et donc  $k = n$  d'où  $\Psi''_n(\theta) = B \sin n\theta$ .
- On obtient donc la même expression d'énergie que pour  $\Psi'_n(\theta)$ . En revanche la valeur  $n = 0$  n'est pas permise pour  $\Psi''_n(\theta) = B \sin n\theta$  car elle annule la fonction d'onde.

### En conclusion :

- Si  $n = 0$ , l'énergie  $E_0 = 0$ , seul le terme en *cosinus* peut exister, soit  $\Psi_0(\theta) = A$ .
- En revanche si  $n > 0$ , les deux solutions sont possibles. Nous aurons donc deux fonctions d'onde différentes  $\Psi'_n(\theta)$  et  $\Psi''_n(\theta)$  ayant la même énergie : ce sont des fonctions dégénérées.

D'autre part, les fonctions d'onde doivent être normalisées.

- Pour  $n = 0$  alors  $\Psi_0(\theta) = A$ .

$$\int_0^{2\pi} \Psi_0^2(\theta) d\theta = 1 \Leftrightarrow A^2 2\pi = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

- Pour  $n > 0$ ,  $\int_0^{2\pi} \Psi_n'^2(\theta) d\theta = 1 \Leftrightarrow \int_0^{2\pi} A^2 \cos^2 n\theta d\theta = 1$

$$\text{Or, } \int_0^{2\pi} \cos^2 n\theta d\theta = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} (1 + \cos 2n\theta) d\theta = \frac{1}{2} \left[ \theta + \frac{1}{2n} \sin 2n\theta \right]_0^{2\pi} = \pi$$

$$\text{D'où} \quad A^2 \pi = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

De même,  $\int_0^{2\pi} \Psi_n'^2(\theta) d\theta = 1 \Leftrightarrow \int_0^{2\pi} B^2 \sin^2 n\theta d\theta = 1$

Or,  $\int_0^{2\pi} \sin^2 n\theta d\theta = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} (1 - \cos 2n\theta) d\theta = \frac{1}{2} \left[ \theta - \frac{1}{2n} \sin 2n\theta \right]_0^{2\pi} = \pi$

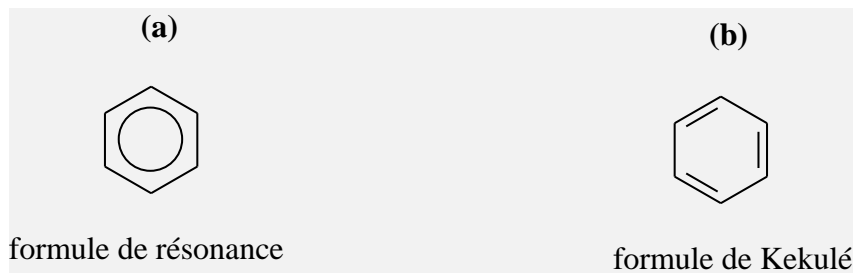
D'où  $B^2 \pi = 1 \Rightarrow B = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$

**En résumé :** pour le puits de potentiel circulaire.

- $n = 0$ ,  $\Psi_0(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$  et  $E_0 = 0$
- $n > 0$ ,  $\Psi_n'(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos n\theta$  ;  $\Psi_n''(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin n\theta$  et  $E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2mC^2}$   
 $\Psi_n'(\theta)$  et  $\Psi_n''(\theta)$  sont des fonctions dégénérées.

### Exercice d'Application :

**Enoncé :** On veut comparer les deux structures (schéma 1.4) du benzène (a) et (b) afin de déterminer laquelle est la plus stable donc plus conforme à la réalité. Dans la structure (a) dite *formule de résonance*, les six électrons  $\pi$  peuvent se mouvoir le long d'un cercle passant par les six atomes de carbone tandis que dans la structure (b) dite *formule de Kekulé*, les électrons  $\pi$  sont localisés entre les atomes de carbone.



**Schéma 1.4 :** Structure chimique du benzène : formule de résonance versus formule de Kekulé.

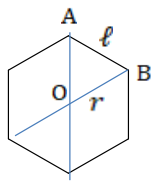
1°)- Montrer que le côté d'un hexagone régulier est égale au rayon du cercle circonscrit.

2°)- Représenter dans le cas du benzène (a) les niveaux d'énergie occupés par les six électrons en indiquant les fonctions d'onde correspondantes. Calculer l'énergie totale  $E_R$  du système d'électrons en fonction de  $\ell$  la distance inter carbone.

3°)- Comparer ce résultat à l'énergie  $E_K$  du système  $\pi$  si le benzène était représenté par la formule de Kekulé. Conclure.

4°)- Déterminer la densité électronique dans les deux cas : système d'électrons  $\pi$  délocalisés et localisés. Interpréter ce résultat sachant que l'hydrogénation du benzène ne donne qu'un seul produit qui est le cyclohexane.

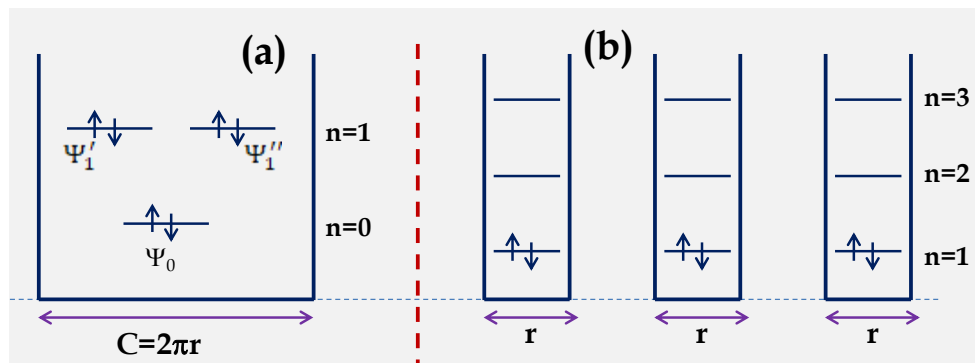
**Corrigé :** 1°)- Si  $\ell$  est le côté de l'hexagone et  $r$  le rayon du cercle circonscrit, appliquons le théorème de Pythagore au triangle OAB.



$$\begin{aligned} \ell^2 &= r^2 + r^2 - 2r^2 \cos 60^\circ \\ \ell^2 &= r^2 + r^2 - r^2 = r^2 \\ \ell &= r \end{aligned}$$

## 2°)- Représentation des niveaux d'énergie du benzène (a) :

Ce modèle où les six électrons  $\pi$  sont délocalisés tout au long de la circonférence du cercle est assimilable à *un puits de potentiel circulaire* de rayon  $r$ . On aura 2 électrons au niveau  $n = 0$  et 4 électrons aux niveaux dégénérés  $n = 1$  (voir schéma 1.5).



**Schéma 1.5 :** Niveaux d'énergie électronique issus des deux structures du benzène : système d'électrons  $\pi$  délocalisés (a) et localisés (b).

L'énergie totale sera :  $E_R = 2E_0 + 4E_1$

$$E_R = \frac{4h^2}{2mC^2} = \frac{2h^2}{4\pi^2mr^2} = \frac{2h^2}{4\pi^2m\ell^2}$$

## 3°)- Comparer ce résultat à l'énergie $E_K$ :

Ce modèle où les doubles liaisons sont localisées est assimilable à *trois puits de potentiels linéaires*, larges chacun d'une longueur de liaison  $\ell$  et séparés par la même longueur. Dans chacun des puits, seul le premier niveau est occupé. Comme il ya 6 électrons sur le niveau  $n = 1$ , l'énergie totale des 6 électrons sera :

$$E_K = \frac{6h^2}{8m\ell^2} = \frac{3h^2}{4m\ell^2}$$

**Conclusion :** en comparant les deux expressions de  $E_R$  et  $E_K$

$$E_R = \frac{2}{3\pi^2} E_K \Rightarrow E_R < E_K$$

La structure résonante est plus stable que la structure de Kekulé.

## 4°)- Calcul de la densité électronique :

- Pour la structure résonante, nous avons 2 électrons sur chaque orbitale moléculaire, ce qui donne :

$$\begin{aligned} D_R &= 2\Psi_0^2 + 2\Psi_1'^2 + 2\Psi_1''^2 = 2(\Psi_0^2 + \Psi_1'^2 + \Psi_1''^2) \\ D_R &= 2\left(\frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi}\cos^2\theta + \frac{1}{\pi}\sin^2\theta\right) = 2\left(\frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi}\right) = \frac{3}{\pi} = cte \end{aligned}$$

- Pour la structure de Kekulé, nous avons 6 électrons sur l'orbitale moléculaire  $\Psi_1$ .

$$D_K = 6\Psi_1^2 = \frac{12}{L} \sin^2 \frac{n\pi}{L} x = f(x)$$

La structure résonante est bien conforme à la réalité de l'expérience car la densité électronique du cycle benzénique est constante ce qui conduit à un seul produit lors de la réaction d'hydrogénation.

## E CONCLUSION

Nous avons exposé dans ce chapitre les principaux problèmes de la physique qui ont conduit à la naissance puis à la consolidation de la mécanique quantique. Cette mécanique repose désormais sur trois postulats et possède comme socle mathématique, l'algèbre linéaire des opérateurs appartenant à l'espace de Hilbert. Les premières applications simples que l'on peut faire en chimie est l'étude des particules libres représentées par les électrons  $\pi$  des molécules conjuguées de structures linéaires ou cycliques. Pour les autres électrons et les noyaux, compte tenu de la complexité de tels systèmes, l'élaboration des **méthodes de résolutions approchées de l'équation de Schrödinger** sera un préalable à leur étude.

*FIN du CHAPITRE 1*