Chapitre

1

Rudiments de mécanique quantique

1.1 Les postulats de la mécanique quantique

1.1.1 Fonction d'onde

Théorème 1.1 : Postulat 1

L'état d'un système à un instant t est complètement défini par la connaissance de sa fonction d'onde notée $\psi(\overrightarrow{r}, t)$.

Ainsi :

- $\psi^*(\overrightarrow{r}, t)\psi(\overrightarrow{r}, t)$ est la probabilité de trouver la particule au point r. ×
- $|\psi(\overrightarrow{r}, t)|^2 \mathrm{d}V$ est la probabilité de trouver la particule sur le volume infinitésimal dV ×
- $|\psi(\overrightarrow{r}, t)|^2$ est la densité de probabilité à l'instant t

× **Difficulté**
Une valeur en un point

× **Difficulté**
Une valeur en sur une distance élémentaire

1.1.2 Opérateurs

Généralités

Théorème 1.2 : Postulat 2 - Opérateurs

À toute grandeur physique A mesurable on associe en mécanique quantique un opérateur linéaire et hermitique noté Â. Ils prennent en entrée et sortie des fonctions d'onde.

Définition 1.1 : Fonctions propres

Une fonction propre ψ de Â est une fonction non nulle telle que l'application de Â sur ψ donne $k\psi$

Commutativité

Les opérateurs ne commutent pas en général. 2 opérateurs commutent si $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A} = 0$

Théorème 1.3 : Opérateurs commutants

2 opérateurs commutant admettent les mêmes vecteurs propres

Théorème 1.4 :

Une combinaison linéaire de fonctions propres dégénérées d'un opérateur est également fonction propre de cet opérateur avec la même valeur propre

Preuve 1.1 :

Considérons une combinaison linéaire de ces fonctions propres dégénérées. On note k la valeur propre :

$$\theta = c_1\psi_1 + \cdots + c_n\psi_n$$

Alors

$$\begin{aligned}\hat{A}\theta &= \hat{A}(c_1\psi_1 + \cdots + c_n\psi_n) \\ &= \hat{A}c_1\psi_1 + \cdots + \hat{A}c_n\psi_n \\ &= kc_1\psi_1 + \cdots + kc_n\psi_n \\ &= k(c_1\psi_1 + \cdots + c_n\psi_n) \\ &= k\theta\end{aligned}$$

Principe de correspondance

Théorème 1.5 : Principe de correspondance

Tout opérateur peut être construit à partir des opérateurs position et quantité de mouvement.

Définition 1.2 : Opérateur à connaitre

- $\hat{q_i} = q_i \times$: multiplication par la coordonnée q_i
- $\hat{p_x} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$: opérateur qt de mouv
- $\hat{p} = -i\hbar\nabla$: opérateur norme de la qt de mouv
- $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$
- $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ avec V l'énergie potentielle de la particule.
- $\hat{L}^2 = -\hbar^2\Lambda$ Opérateur moment cinétique
- $\hat{L_z} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ Opérateur moment cinétique sur z

1.1.3 Mesure physique

Théorème 1.6 : Postulat 3 - Valeurs expérimentales

Les valeurs de A mesurables en peuvent être que les valeurs propres de l'opérateur associé

Proposition 1.1 : Valeur moyenne

$$\langle A\rangle = \frac{\int\int\int \psi^*(\overrightarrow{r},t)\hat{A}\psi(\overrightarrow{r},t)\mathrm{d}V}{\int\int\int \psi^*(\overrightarrow{r},t)\psi(\overrightarrow{r},t)\mathrm{d}V}$$

La dispersion sera alors

Proposition 1.2 : Dispersion

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2}$$

1.2 Application des postulats

Inégalité d'Heisenberg

Théorème 2.1 : Inégalité d'Heinsenberg

$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$

Séparation des variables

Théorème 2.2 : Séparation des variables

Si on peut écrire un opérateur A comme la somme de 2 opérateurs s'appliquant à 2 variables, alors le produit des vecteurs propres des deux opérateurs et le vecteur propre de l'opérateur A. La somme des valeurs propres des 2 opérateurs vaut celle de A.

1.2.1 Particule sur une sphère

Analyse

Normalisation en coordonnées sphériques

Il faut que

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^*\psi r^2 \sin(\theta)\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi\mathrm{d}r = 1$$

Théorème 2.3 : Fonctions propres de l'opérateur de Legendre

$$\hat{\Lambda}Y_{lm}(\theta,\varphi) = -l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

1.3 Atomes hydrogénoïdes

1.3.1 Équation de Schrodinger

L'hamiltonien est donc

$$\hat{H} = \hat{T_e} + \hat{T_N} + \hat{V_{eN}}$$

On remarque cependant que l'équation ne pourra être résolue car le rayon dépend de la position des 2 particules. Il faut donc simplifier l'équation.

Problème à 2 corps

En notant $\mu = \frac{m_e m_N}{m_e+m_N} \simeq m_e$ la masse réduite et en se plaçant dans un repère centré sur le noyau, on peut noter l'hamiltonien comme

$$\hat{H} = \hat{T_\mu} + \hat{V_{eN}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\mu - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_e^2}{\hat{r}}$$

> **Exemple**
> Cela permet à l'opérateur $\hat{r}$ de dépendre uniquement des coordonnées de l'électron, ce qui rend l'équation solube par séparation des variables.

> **Exemple**
> Il décrit uniquement le mouvement relatif de l'électron par rapport au noyau.

Théorème 3.1 : Approximation de Born-Oppenheimer

Du fait de leur large différence de masse, les électrons s'adaptent de façon instantanée et adiabatique (sans transfert d'énergie) à tout mouvement des noyaux : le noyau est donc fixé.

Résolution

Comme le potentiel autour du noyau présente une symétrie sphérique, on se place en coordonnées sphériques. Ainsi, en injectant l'expression de l'hamiltonien dans l'équation de Schrodinger, on obtient :

$$\hat{H}\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \Lambda\right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_e^2}{r}\right)\psi = E\psi$$

1.3.2 Fonctions propres de l'équation radiale

Signifcation de ρ

On pose souvent $\rho = \frac{Zr}{a_0}$

Théorème 3.2 : Condition de normalisation de la partie radiale

La condition de normalisation est :

$$\int_0^{\infty} |R_{1s}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

Théorème 3.3 : Densité de probabilité de présence radiale

$$\rho_{nl}(r) = R_{nl}^2(r) r^2$$

Théorème 3.4 : Valeur moyenne de la partie radiale

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^3 \mathrm{d}r$$

1.3.3 Formule de Rydberg

L'énergie de l'électron ne dépend que de n. En effet, pour un hydrogénoïde, on a

Théorème 3.5 : Quantité d'énergie

$$E_n = \frac{E_1(H) Z^2}{n^2}$$

On a également la formule de Rydberg [i] :

[i] **Info**
La constante R_H est une approximation car elle vient directement de la résolution de l'équation radiale, que l'on a simplifier en supposant que le noyau était fixe. Or, ce n'est pas le cas, il y a donc un décalage

Théorème 3.6 : Formule de Rydberg

La longueur d'onde émise par un changement d'énergie d'un électron est reliée avec le niveau d'énergie n :

$$\frac{1}{\lambda} = \mathcal{R}_{\mathcal{H}} Z^2 (\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_d^2})$$

Théorème 3.7 : Énergie d'un état excité pour un hydrogénoïde

$$E_n = -\frac{13.6 Z^2}{n^2} eV$$

1.3.4 Nouvelle unité

On définit le système d'unité atomique (u.a) : On pose $e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = c = m_e = a_0 = 1$.

Les énergies s'écrivent alors $E_1(H) = -\frac{1}{2} u.a.$ et

$$E_n(Z) = -\frac{Z^2}{2n^2} u.a.$$

1.3.5 À retenir

Nombres quantiques

- $n \in \mathbb{N}^+$: nombre quantique principal
- $l \in \mathbb{N}, \in [0, n-1]$ le nombre quantique angulaire
- $m \in \mathbb{N}, \in [-l, l]$ par pas de 1 le nombre quantique magnétique

Moment cinétique

Un électron dans une OA(l,m) a un moment cinétique de $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ et une composante selon z valant $m\hbar$

Toutes les OA correspondant une valeur de n donnée sont dans un même couche ! Celles qui ont en plus la même valeur de l sont dans la même sous-couche !

> **!** Attention
> Elles ont alors le même niveau d'énergie : elles sont dites dégénérées.

> **!** Attention
> m pouvant prendre 2l+1 valeurs différentes, il y a au maximum 2l+1 OA dans une sous-couche.

1.3.6 Représentation

Parties angulaires

Les harmoniques de type s sont sphériques, les p ont des lobes autour d'axes et les d ont 4 lobes ou 2 lobes et un anneau.

Surface nodale

Il y a l surfaces nodales pour chaque fonctions.

Théorème 3.8 : Points nodaux

Dans les fonctions radiales, il y a n-l-1 points nodaux. Les points nodaux en 0 ne sont pas comptés s'il y en a.

1.3.7 Spin

Définition 3.1 : Spin

Propriété intrinsèque des particules, c'est un moment cinétique intrinsèque, quantifié. On différencie le nombre quantique de spin $s = 0.5$ et le nombre quantique magnétique de spin $m_s = \pm 0.5$