

Chapitre

Rudiments de mécanique quantique

1.1 Introduction

1.1.1 Effet photoélectrique



Définition 1.1 : Effet photoélectrique

Des ondes électro magnétiques envoyées sur des plaques métalliques arrachent parfois des électrons (mais pas toujours) selon la quantité d'énergie du photon qui est quantifiée.



Théorème 1.1 : Chauffe d'un corps

Tout corps chauffé émet un rayonnement



Théorème 1.2 : Condition de fréquence de Bohr

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

On remarque que h a l'unité d'un moment cinétique $J.s$

1.1.2 Lois



Théorème 1.3 : Longueur d'onde De Broglie

$\lambda = \frac{h}{mv}$ relie le caractère ondulatoire ou caractère corpusculaire.



Théorème 1.4 : Inégalité d'Henseinberg

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{h_b}{2} = \frac{h}{4\pi}$$

On ne peut pas déterminer précisément la vitesse et la position en même temps i

i Info

on détruit la notion de trajectoire de la mécanique classique

1.2 Les postulats de la mécanique quantique

1.2.1 Fonction d'onde



Théorème 2.1 : Postulat 1

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



Proposition 2.1 : Propriétés de la fonction d'onde

Elle est normée (l'intégrale de sa différentielle vaut 1 sur tout l'espace). Elle n'a aucun sens physique mais $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ représente la densité de probabilité à la position et au temps donnés.

Ainsi :

- $\psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)$ est la probabilité de trouver la particule au point \vec{r} . x
- $|\psi(\vec{r}, t)|^2 dV$ est la probabilité de trouver la particule sur le volume infinitésimal dV x
- $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ est la densité de probabilité à l'instant t
- $\int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 |\psi(\vec{r}, t)|^2 dV$ est la probabilité de trouver la particule sur un cube de côté 1. x
- $\int_{espace} |\psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1$: condition de normalisation

x Difficulté

Une valeur en un point

x Difficulté

Une valeur en sur une distance élémentaire

x Difficulté

Une valeur sur une distance

1.2.2 Notation de Dirac

- $\int \psi(\vec{r}, t) : |\psi(t)\rangle$
- $\int \psi^*(\vec{r}, t) : \langle \psi(t)|$
- Produit scalaire entre 2 fonctions d'onde : $\langle \psi_1(t) | \psi_2(t) \rangle$

1.2.3 Opérateurs

Généralités

Théorème 2.2 : Opérateurs

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

Scalaire

Si l'opérateur \hat{A} est simplement la multiplication par un scalaire λ , on dit que λ est la valeur propre de \hat{A} . $\psi(\vec{r}, t)$ est alors le vecteur propre de \hat{A} associé à la valeur propre λ .

Dans ce cas, on parle d'une équation aux valeurs propres. Dans l'éq de Schrödinger, l'opérateur est \hat{H} , la valeur propre E et le vecteur $\psi(\vec{r}, t)$.

Définition 2.1 : Fonctions dégénérées

Si 2 fonctions (vecteur) différentes donnent pour un même opérateur la même valeur propre, elles sont dites dégénérées.

Définition 2.2 : Fonctions propres

Une fonction propre ψ de \hat{A} est une fonction non nulle telle que l'application de \hat{A} 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 2.3 : Opérateurs commutants

2 opérateurs commutant admettent les mêmes vecteurs propres



Preuve 2.1 : Soit θ une combinaison linéaire de fonctions propres dégénérées d'un opérateur est également fonction propre de cet opérateur avec la même valeur propre

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

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

En revanche, ils sont distributifs et on peut les multiplier : $(\hat{A} + \hat{B}) \cdot \hat{C}(\psi(\vec{r}, t)) = \hat{A}[\hat{C}\psi(\vec{r}, t)] + \hat{B}[\hat{C}\psi(\vec{r}, t)]$



Définition 2.3 : Opérateur hermitique

Un opérateur hermitique donne des valeurs propres réelles et des vecteurs propres orthogonaux.

Principe de correspondance



Théorème 2.4 : Principe de correspondance

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



Définition 2.4 : Opérateur position et quantité de mouvement

Ils sont associés à une coordonnée (x,y,z). L'opérateur position consiste à multiplier par la coordonnée et l'opérateur quantité de mouvement à dériver par rapport à la coordonnée puis à multiplier par $-i\hbar$

Ainsi,

- $\hat{q}_i = q_i \times$: 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

Exemple : Calculons la quantité de mouvement sur $\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(kx - \omega t)}$:

$$\begin{aligned}\hat{p}\psi(\vec{r}, t) &= \hat{p}\psi_0 e^{i(kx - \omega t)} \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_0 e^{i(kx - \omega t)} \\ &= -ih_b x \cdot (-i)\psi(\vec{r}, t) \\ &= h_b x \psi(\vec{r}, t)\end{aligned}$$

On peut maintenant calculer l'énergie cinétique :

Opérateur Énergie et Hamiltonien



Définition 2.5 : Opérateur Énergie cinétique

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$



Définition 2.6 : Opérateur hamiltonien

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

avec V l'énergie potentielle de la particule.

1.2.4 Équation de Schrodinger

L'état d'un système est régi par

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

- Si le potentiel ne dépend pas du temps, le système est dans un état stationnaire (aussi appelé état propre du système **i**) et la fonction d'onde est obtenue par

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, t) = E\psi(\vec{r}, t)$$

avec t constant **i**. Quand un système est soumis à une perturbation dépendante du temps, il n'est plus en état propre.

x Difficulté

En pratique, on ne s'en sert jamais

i Info

En effet, les fonctions d'onde sont alors les vecteurs propres associées à car E est un scalaire

1.2.5 Mesure physique



Théorème 2.5 : Valeurs expérimentales

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

Si la fonction d'onde n'est pas une fonction propre ! de l'opérateur, alors la valeur moyenne des mesures sur la grandeur physique sera



Proposition 2.2 : Valeur moyenne

$$\langle A \rangle = \frac{\int \int \int \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) dV}{\int \int \int \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) dV}$$

La dispersion sera alors



Proposition 2.3 : Dispersion

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

! Attention

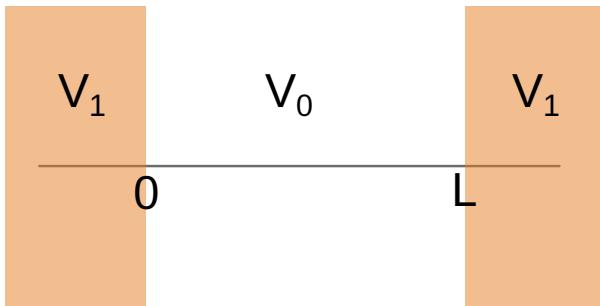
Par exemple pour l'opérateur position, on aura jamais de vecteurs propres.

Pour un système dans un état propre :

$$\begin{aligned}\Delta A &= \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \\ &= \sqrt{\langle \psi(\vec{r}, t) | A^2 | \psi(\vec{r}, t) \rangle - \langle \psi(\vec{r}, t) | A | \psi(\vec{r}, t) \rangle^2} \\ &= \sqrt{\langle \psi(\vec{r}, t) | \lambda^2 | \psi(\vec{r}, t) \rangle - \langle \psi(\vec{r}, t) | \lambda | \psi(\vec{r}, t) \rangle^2} \\ &= \sqrt{\lambda^2 \langle \psi(\vec{r}, t) | \psi(\vec{r}, t) \rangle - (\lambda \langle \psi(\vec{r}, t) | \lambda | \psi(\vec{r}, t) \rangle)^2} \\ &= 0\end{aligned}$$

1.3 Application des postulats

1.3.1 En 1D



On souhaite déterminer la fonction d'onde décrivant la particule dans la situation suivante : $V_1 = \infty$, $V_0 = 0$. La particule ne peut se trouver que dans la zone du milieu \checkmark de l'axe x . On va donc résoudre l'équation de Schrodinger pour cette zone.

Calculons d'abord l'hamiltonien :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \hat{0} \\ &= -\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)\end{aligned}$$

Injectons le dans l'équation de Schrodinger :

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) &= E\psi(x) \\ -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) - E\psi(x) &= 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \frac{2mE}{\hbar} \psi(x) &= 0\end{aligned}$$

En posant $k^2 = \frac{2mE}{\hbar}$, on obtient l'équation différentielle :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + k^2 \psi(x) = 0$$

\checkmark Exemple

En effet, une zone avec un potentiel infini ne peut contenir la particule.

que l'on sait résoudre. Les solutions sont de la forme $\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$. Pour déterminer A et B, on se sert des Propriétés des fonctions d'onde.

Les fonctions d'onde sont continues, donc $\psi(0) = \psi(L) = 0$. On en déduit que $A = 0$. Donc

$$\psi(x) = B \sin(kx)$$

En évaluant la fonction en L, on obtient $\psi(L) = B \sin(kL) = 0$. Comme B ne peut pas être nul, c'est le sinus qui l'est. Cela nous amène à poser $KL = \pi n$ avec $n \in \mathbb{N}^*$.

On a donc la forme générale de la fonction :

$$\psi_n = B \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right)$$

On va maintenant se servir de la condition de normalisation pour déterminer B.

$$\begin{aligned} \int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx &= 1 \\ |B|^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi n}{L} x\right) dx &= 1 \\ |B|^2 \int_0^L \frac{1 - \cos\left(\frac{\pi n}{L} x\right)}{2} dx &= 1 \\ \frac{|B|^2}{2} \int_0^L dx - \frac{|B|^2}{2} \int_0^L \cos\left(\frac{\pi n}{L} x\right) dx &= 1 \\ \frac{|B|^2}{2} \int_0^L dx - 0 &= 1 \\ \frac{|B|^2}{2} L &= 1 \\ B &= \pm \sqrt{\frac{2}{L}} \end{aligned}$$



Pourquoi B réel + Signe

On voit que la fonction d'onde est définie à la phase près. On peut donc choisir B réel. On remarque également que la fonction est définie au signe près.

On remarque que la fonction est non physique (car non dérivable en 0 et L) car le problème (variation subite du potentiel)

Valeur moyenne

On veut calculer la valeur moyenne de la position de la particule.

$$\langle x \rangle =$$

On va maintenant vérifier 2 propriétés

✓ Exemple

Car la fonction est continue

✓ Exemple

En effet, cela signifiait que la fonction est tout le temps nul, or c'est impossible car la particule existe bien.

i Info

En mettant kL au carré, et en se servant de cette relation, on peut déduire une expression de l'énergie de la particule, c'est à dire la valeur propre de la fonction : $E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}$. On remarque alors qu'on retrouve bien $n \neq 0$, nombre quantique principal, ce qui montre que cette énergie est quantifiée et qu'elle ne peut prendre que certaines valeurs.

Inégalité d'Heisenberg

On souhaite vérifier



Théorème 3.1 : Inégalité d'Heisenberg

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

Il faut donc calculer 4 termes :

- $\langle x \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin(\frac{\pi n}{L}x) dx = \frac{L}{2}$
- $\langle x^2 \rangle = \int_0^L \hat{x}^2 |\psi(x)|^2 dx$
- $\langle p_x \rangle = \int_0^L \hat{p}_x |\psi(x)|^2 dx$
- $\langle p_x^2 \rangle = \int_0^L \hat{p}_x^2 |\psi(x)|^2 dx$

On a utilisé la formule 1.2.5 en remarquant que par la condition de normalisation, le dénominateur vaut 1.

Orthogonalité des vecteurs propres

On veut vérifier que

$$I = \int_0^L \psi_n^*(x) \psi_m^* dx = 0$$

. On a donc

$$\begin{aligned} I &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right) dx \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L \cos\left(\frac{\pi}{L}(n-m)x\right) - \cos\left(\frac{\pi}{L}(n+m)x\right) dx \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L \cos\left(\frac{\pi}{L}(n-m)x\right) dx - \frac{1}{L} \int_0^L \cos\left(\frac{\pi}{L}(n+m)x\right) dx \\ &= \frac{1}{L} \frac{L}{\pi(n-m)} [\sin\left(\frac{\pi}{L}(n-m)x\right)]_0^L - \frac{1}{L} \frac{L}{\pi(n+m)} [\sin\left(\frac{\pi}{L}(n+m)x\right)]_0^L \\ &= 0 \end{aligned}$$

On obtient bien 0 car les entiers m et n sont quelconques donc les sinus sont tous nuls.

1.3.2 En 2D

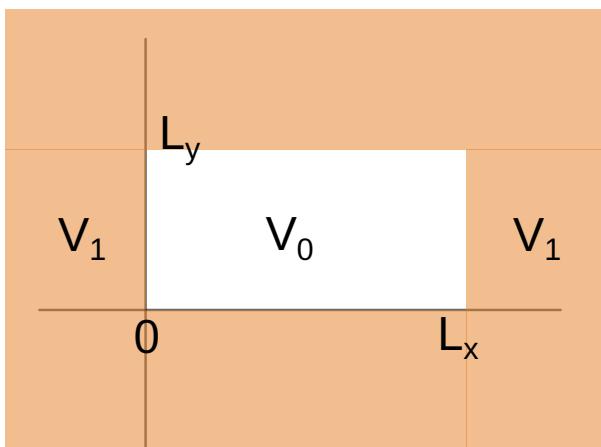
Séparation des variables



Théorème 3.2 : 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.

Boite 2D



On calcule l'hamiltonien :

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

On voit que l'on peut séparer les variables en vertu du théorème précédent. On applique donc les résultats de la partie précédente. Ainsi,

- $\theta_{n_x}(x) = \pm \frac{2}{L_x} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right)$
- $\theta_{n_y}(y) = \pm \frac{2}{L_y} \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right)$
- $E_{n_x} = \frac{\hbar^2 n_x^2 \pi^2}{2m L_x^2}$
- $E_{n_y} = \frac{\hbar^2 n_y^2 \pi^2}{2m L_y^2}$

On en déduit, toujours par le théorème précédent que

- $\psi_{n_x n_y}(x, y) = \pm \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right)$
- $E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$

On remarque qu'il y a autant de nombre quantique que de dimension dans le problème.

1.3.3 Particule sur une sphère

Analyse



Rappel : condition de normalisation en coordonnées sphériques

Il faut que

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

On considère une particule de masse μ évoluant à une distance r de l'origine. Il n'y a pas de potentiel ici, seul l'opérateur énergie cinétique est pris en compte :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \\ &= \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2\mu} \hat{\lambda}\end{aligned}$$

Cela nous permet d'enlever une variable dans l'équation. On utilise ensuite le résultat suivant :



Théorème 3.3 : Fonctions propres de l'opérateur de Legendre

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

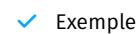
En multipliant par $\frac{-\hbar^2}{2\mu r^2}$, on obtient

$$HY_{lm} = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1)Y_{lm}$$

Vecteurs propres

Les fonctions propres de $\hat{\lambda}$ sont les harmoniques associées aux valeurs propres $-l(l+1)$. Elles sont composées d'un scalaire garantissant la normalisation, d'une exponentielle complexe et d'un polynôme de Legendre de degré l . Elles sont sans dimension et définies au signe près.

Le nombre l (nombre quantique angulaire) prend les valeurs entières (strictement car l'énergie de la particule ne peut être nulle) positives



Exemple

En effet, r étant constant, sa dérivée est nulle



Difficulté

Dans cette situation, il ne peut pas prendre la valeur nulle car cela signifierait une énergie nulle, ce qui est impossible

et m (nombre quantique magnétique) les valeurs entières entre $-l$ et l .

Moment cinétique

Il y a une équivalence entre énergie cinétique en mécanique classique et quantique. En effet, on a

$$E_c = \frac{L^2}{2\mu r^2}$$

et

$$E_q = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1)$$

On en déduit que la norme du moment cinétique dépend de l :

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

. On peut aussi en déduire un nouvel opérateur :



Définition 3.1 : Opérateur du moment cinétique en coordonnées sphériques

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \wedge$$

et projeté sur z :

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

1.4 Atomes hydrogénoides



Définition 4.1 : Atome Hydrogénoidé

Il n'est constitué que d'un noyau et un électron

1.4.1 Équation de Schrodinger

L'énergie du système est donnée par la somme des énergies cinétiques du noyau de masse m_N et de l'électron de masse m_e ainsi que par le potentiel électron-noyau.

Les opérateurs associés sont :

- $\hat{T}_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_e$

✖ Difficulté

On en déduit que pour chaque valeur de l , il y a $2l+1$ fonctions propres différentes.

- $\hat{T}_N = \frac{-\hbar^2}{2m_N} \Delta_N$
- $\hat{V}_{eN} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_e^2}{r}$ qui est le terme d'interaction électrostatique

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 soluble par séparation des variables.



Théorème 4.1 : 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.

✓ Exemple

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

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 :

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

On peut montrer que l'opérateur \hat{H} et Λ commutent. On en déduit i que

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \lambda Y_{lm}(\theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Comme on connaît la forme de la partie angulaire, il nous reste à déterminer la partie radiale. On injecte pour cela la solution trouvée dans

i Info

On a vu que 2 opérateurs qui commutent admettent les mêmes vecteurs propres. La valeur propre obtenue est une constante selon θ, φ mais la fonction d'onde recherchée dépend aussi de r , on en déduit que $\lambda = R(r)$

l'équation :

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \Lambda\right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_e^2}{r}\right)\psi = E\psi \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) + \Lambda R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)\right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_e^2}{r}\right)R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) &= ER(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left(Y_{lm}(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R(r) + \Lambda R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)\right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_e^2}{r}\right)R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) &= ER(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R(r) + \Lambda R(r)\right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_e^2}{r}\right)R(r) &= ER(r)\end{aligned}$$

On a ainsi trouvé la partie radiale de l'équation de Schrodinger . On remarque que l'énergie n'est liée qu'à cette partie.

Exemple

Pouvant se mettre sous la forme d'une équation de Laguerre, cette partie est solvable.

1.4.2 Fonctions propres de l'équation radiale

Notées $R_{nl}(r)$, elles sont composées d'une constante de normalisation, d'un polynôme et d'une exponentielle réelle décroissante. Elle dépend aussi de n et de l . À la différence de la partie angulaire, l répond à la condition $n > l \geq 0$

Ces dernières sont normalisées : Pour montrer que la partie radiale de l'orbitale atomique 1s est normalisée, nous devons vérifier que l'intégrale du carré de la fonction radiale, multipliée par r^2 (qui provient de l'élément de volume en coordonnées sphériques), sur tout l'espace est égale à 1.

La fonction radiale de l'orbitale 1s est donnée par :

$$R_{1s}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

où :

- Z est le numéro atomique (pour l'hydrogène, $Z = 1$)
- a_0 est le rayon de Bohr ($a_0 \approx 0.529 \times 10^{-10}$ m). Il a la dimension d'une distance, donc la dimension de la fonction est $m^{-3/2}$
- On pose souvent $\rho = \frac{Zr}{a_0}$

La condition de normalisation est :

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

Substituons l'expression de $R_{1s}(r)$ dans l'intégrale :

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \left| 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \right|^2 r^2 dr \\ &= \int_0^\infty 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \left(e^{-\frac{Zr}{a_0}} \right)^2 r^2 dr \\ &= \int_0^\infty 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 dr \\ &= 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dr \end{aligned}$$

Pour évaluer cette intégrale, nous pouvons utiliser la formule générale de l'intégrale gamma, qui est :

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

Dans notre cas, $x = r$, $n = 2$, et $a = \frac{2Z}{a_0}$.

Appliquons cette formule à notre intégrale :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dr &= \frac{2!}{\left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{2+1}} \\ &= \frac{2}{\left(\frac{2Z}{a_0} \right)^3} \\ &= \frac{2}{\frac{8Z^3}{a_0^3}} \\ &= \frac{2a_0^3}{8Z^3} \\ &= \frac{a_0^3}{4Z^3} \end{aligned}$$

Maintenant, substituons ce résultat de l'intégrale dans l'expression complète de la normalisation :

$$4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \left(\frac{a_0^3}{4Z^3} \right)$$

En simplifiant, nous obtenons :

$$4 \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{a_0^3}{4Z^3} = 1$$



Orthogonalité

Cependant, elles ne sont pas toutes orthogonales entre elles :

En effet, il faut que la fonction d'onde le soit, donc il suffit que la partie radiale ou la partie angulaire soit orthogonale. Ainsi, la partie radiale est orthogonale uniquement si l est le même et n

est différent.

1.4.3 Formule de Rydberg

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



Théorème 4.2 : Quantité d'énergie

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

On a également la formule de Rydberg i :



Théorème 4.3 : Formule de Rydberg

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

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_d^2} \right)$$

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



Séries à connaître

- Série de Lyman (ultraviolet) : Transition vers $n=1$
- Série de Balmer (visible) : Transition vers $n=2$
- Série de Paschen (infrarouge) : Transition vers $n=3$



Théorème 4.4 : Énergie d'un état excité pour un hydrogénoidé

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

On remarque qu'elle ne dépend que de n .

1.4.4 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

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

Astuce

Ce système permet de ne pas accumuler d'erreur quand on résout numériquement plusieurs centaines d'équation car les constantes n'ont pas besoin d'être tronquées.

L'unité atomique d'énergie est le Hartree.

1.4.5 À retenir

- Constante de Rydberg : 10967750 m^{-1}
- $E_{H,1} = -13.6 \text{ eV}$



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.

Difficulté

On peut faire des combinaisons linéaires car toute combinaison linéaire de vecteurs propres dégénérés d'un opérateur (ici l'opérateur de Legendre, doù viennent les harmoniques sphériques) est vecteur propre de ce même opérateur, avec la même valeur propre

1.4.6 Partie angulaire

Les expressions des harmoniques sphériques sont complexes pour $m \neq 0$. On introduit donc les harmoniques sphériques réelles qui sont des combinaisons linéaires de ces harmoniques :

$$S_{l|m|}^{\pm} = \frac{Y_{l,m} \pm Y_{l,-m}}{(-i)\sqrt{2}}$$

Ainsi, 2 fonctions complexes donnent 2 fonctions réelles  . En pratique, on somme les fonctions et on utilise les identités d'Euler pour transformer les exponentielles complexes en fonctions trigonométriques. La division par 2 provient de la condition de normalisation.

Astuce

Il n'y a pas d'apparition de fonctions car les fonctions complexes sont définies au signe près, donc il y a en fait 2 fonctions.

Exemple pour l=1

Exemple pour l=1 :

Les harmoniques sphériques complexes pour $l = 1, m = \pm 1$ sont :

$$\begin{aligned} Y_1^0(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_1^1(\theta, \phi) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \\ Y_1^{-1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} \end{aligned}$$

L'harmonique $Y_{1,x}$ (p_x) est :

$$\begin{aligned} Y_{1,x}(\theta, \phi) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1}(\theta, \phi) - Y_1^1(\theta, \phi)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} - \left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \right) \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta (e^{-i\phi} + e^{i\phi}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta (2 \cos \phi) \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \end{aligned}$$

L'harmonique $Y_{1,y}$ (p_y) est :

$$\begin{aligned} Y_{1,y}(\theta, \phi) &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1}(\theta, \phi) + Y_1^1(\theta, \phi)) \\ &= \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} + \left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \right) \right) \\ &= \frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta (e^{-i\phi} - e^{i\phi}) \\ &= \frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta (-2i \sin \phi) \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi \end{aligned}$$

1.4.7 Représentation

Parties angulaires

On peut déterminer les invariances par rotation en analysant les fonctions trigonométriques présentes dans l'harmonique et en utilisant la correspondance entre coordonnées cartésiennes et sphériques. Par exemple, si la fonction présente $\sin(\theta) \cos(\varphi)$, comme on sait que $x = r \sin(\theta) \cos(\varphi)$, on en déduit qu'elle a une symétrie selon x/r . Cela signifie que pour une valeur de x donnée, la fonction à la même valeur pour tous les points situés à une même distance r de l'origine  . On la note alors P_x .

Ainsi, 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 nodalement pour chaque fonction.

Info

Il y a donc une symétrie de révolution autour de l'axe x

Parties radiales



Théorème 4.5 : Points nodaux

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

Pour les représenter, comme elles dépendent de 3 variables, il faut 4 dimensions, ce qui est impossible, on utilise donc des isosurfaces  de 2 couleurs pour identifier le signe.

À partir d'un schéma, on peut identifier l'OA en comptant le nombre de fois que le signe change depuis le centre ainsi qu'avec la forme puis en appliquant la formule précédente.

Astuce

Elles relient les points où la fonction a une valeur constante.

1.4.8 Densité de probabilité de présence radiale

La densité de probabilité de présence radiale est



Théorème 4.6 : Densité de probabilité de présence radiale

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

C'est la seule fonction qui a un sens physique, contrairement à la fonction $R_{nl}(r)$ seule. On remarque que l'extrema le plus grand de la fonction ρ est celui pour lequel r est le plus grand. Pour les déterminer, on dérive simplement $\rho(r)$ et on prend le dernier maximum pour trouver la distance électron-noyau la plus probable.

Pour trouver la distance moyenne, on calcule l'intégrale 



Théorème 4.7 : Valeur moyenne de la partie radiale

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

Info

On peut retrouver cette expression en revenant à la définition de $\langle r \rangle$ donnée en première partie et à la définition de l'opérateur \hat{r} .

Exemple : maximum de densité de probabilité de présence pour $n=2$, $l=0$

La fonction radiale pour l'orbitale $2s$ est :

$$R_{2s}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

La densité de probabilité radiale est $P(r) = r^2|R_{2s}(r)|^2$.

$$P(r) = r^2 \frac{1}{8} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

Posons une variable sans dimension $x = \frac{Zr}{a_0}$.

$$P(x) = \frac{Z}{8a_0} x^2 (2-x)^2 e^{-x}$$

Pour trouver les extrema, nous dérivons $\ln(P(x))$ par rapport à x et égalons à zéro :

$$\begin{aligned} \frac{d(\ln P(x))}{dx} &= \frac{2}{x} - \frac{2}{2-x} - 1 = 0 \\ \frac{4-4x}{2x-x^2} &= 1 \\ x^2 - 6x + 4 &= 0 \end{aligned}$$

Astuce

C'est plus facile en appliquant le logarithme pour les produits de fonction

Les solutions de cette équation du second degré sont :

$$\begin{aligned}x &= \frac{6 \pm \sqrt{(-6)^2 - 4(1)(4)}}{2} \\&= \frac{6 \pm \sqrt{36 - 16}}{2} \\&= \frac{6 \pm \sqrt{20}}{2} \\&= 3 \pm \sqrt{5}\end{aligned}$$

Les valeurs de x correspondant aux extrema sont donc :

$$x_1 = 3 - \sqrt{5} \quad (\approx 0.764)$$

$$x_2 = 3 + \sqrt{5} \quad (\approx 5.236)$$

Convertis en rayons $r = \frac{a_0}{Z}x$:

$$r_1 = \frac{a_0}{Z}(3 - \sqrt{5})$$

$$r_2 = \frac{a_0}{Z}(3 + \sqrt{5})$$

La distance de probabilité maximale est donc la valeur la plus grande, soit

$$\frac{a_0}{Z}(3 + \sqrt{5})$$

1.4.9 Spin



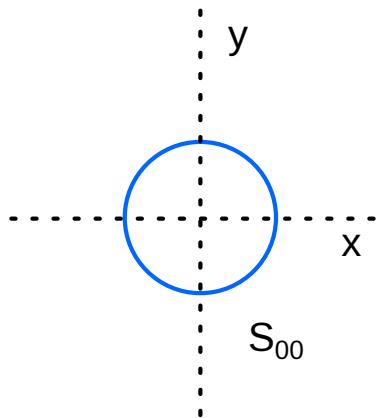
Définition 4.2 : Spin

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 $m_s = \pm 0.5$

1.5 Annexe : représentation des OA angulaires

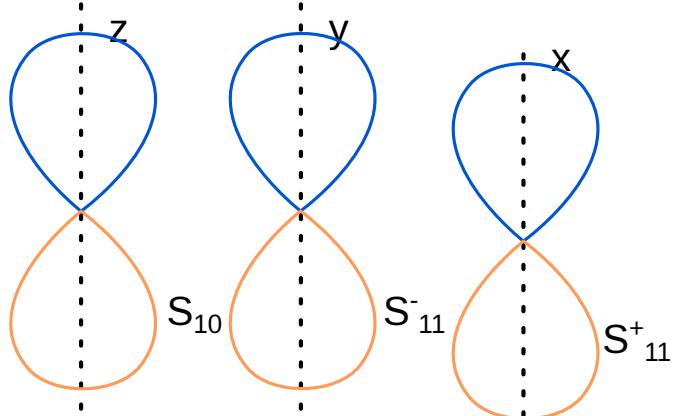
On utilise la fonction S générée dans le cas où la fonction originale est complexe.

Pour $l=0$ (s)



Pour $l=1$ (p)

On dit qu'elles ont une symétrie de révolution autour d'un certain axe



Pour $l=2$ (d)

