

# Table des matières

<b>AVANT-PROPOS</b>	III
<b>CHAPITRE 1 • ÉQUATION DE SCHRÖDINGER</b>	
1.1 Mécanique ondulatoire	1
1.1.1 Spectres d'émission de l'atome d'hydrogène	2
1.1.2 Hypothèse de Louis de Broglie : les ondes de matière	4
1.1.3 Conséquence de l'hypothèse de Louis de Broglie	5
1.2 L'équation de Schrödinger	6
1.2.1 Notion de fonction d'onde	7
1.2.2 L'équation de Schrödinger indépendante du temps	8
1.3 Opérateurs	9
1.3.1 Définitions	10
1.3.2 Commutateur de deux opérateurs	11
<b>EXERCICES</b>	15
<b>CHAPITRE 2 • ÉTUDE DE SYSTÈMES SIMPLES</b>	
2.1 Le puits infini (ou boîte) à une dimension	20
2.2 Propriétés de l'équation de Schrödinger	22
2.2.1 Puits de potentiel. Systèmes liés	22
2.2.2 Théorème du Wronskien	23
2.2.3 Orthogonalité des solutions	23
2.2.4 Séparabilité d'un hamiltonien	25
2.3 Puits semi-infini. Effet tunnel	27
2.3.1 Étude du puits semi-infini	27
2.3.2 Approche simplifiée de l'effet tunnel	31
2.4 Espace des fonctions d'onde	31
2.4.1 Espace de Hilbert $\mathcal{H}$	32
2.4.2 Représentation matricielle	34
2.5 Potentiels carrés	36
2.5.1 La marche de potentiel	36
2.5.2 La barrière de potentiel : effet tunnel	40
<b>EXERCICES</b>	44

## CHAPITRE 3 • MOUVEMENTS DANS LES MOLÉCULES

3.1	Réduction au centre de masse	47
3.2	L'oscillateur harmonique linéaire	50
3.2.1	Mouvement classique	51
3.2.2	Traitement quantique	52
3.2.3	Potentiels réalistes	57
3.2.4	Rôle de la température	60
3.3	Le rotateur plan	61
3.4	Équation aux valeurs propres	65
3.4.1	Propriétés générales	65
3.4.2	Adjoint d'un opérateur	66
3.4.3	Opérateurs hermitiques ou auto-adjoints	68
3.4.4	Propriétés d'opérateurs qui commutent	71
EXERCICES		73

## CHAPITRE 4 • POSTULATS ET CONSÉQUENCES

4.1	Description d'un système physique	79
4.1.1	Existence d'une fonction d'onde	80
4.1.2	Observables	81
4.1.3	Équation d'évolution	82
4.1.4	État physique d'un système	83
4.2	Mesures sur un système	84
4.2.1	Résultat d'une mesure	84
4.2.2	Probabilité d'une mesure	85
4.2.3	État du système après une mesure	87
4.2.4	Mesures d'une observable $\hat{A}$	88
4.3	Notation de Dirac	89
4.3.1	Notion de représentation. Espace des états $\mathcal{E}$	89
4.3.2	Bras et kets	91
4.3.3	Produit tensoriel d'espaces des états	95
EXERCICE		103

## CHAPITRE 5 • L'ATOME D'HYDROGÈNE

5.1	Mouvement dans un champ central	110
5.1.1	Équation de Schrödinger en coordonnées sphériques	111
5.1.2	Les harmoniques sphériques	112
5.1.3	Équation radiale	115
5.2	Atome d'hydrogène et hydrogénoïdes	116
5.2.1	Résolution de l'équation radiale	116
5.2.2	Nombres quantiques $n$ , $\ell$ et $m$	120
5.2.3	Orbitales atomiques	123

5.3	Le moment cinétique	132
5.3.1	Le moment cinétique orbitaire $\widehat{L}$	132
5.3.2	Étude générale d'un opérateur moment cinétique $\widehat{J}$	137
EXERCICES		145
<b>CHAPITRE 6 • MÉTHODES D'APPROXIMATION</b>		
6.1	Méthode des perturbations	151
6.1.1	Principe illustré d'une méthode de perturbation	152
6.1.2	Perturbation d'un niveau non dégénéré	153
6.1.3	Application à l'état fondamental de l'atome d'hélium	160
6.1.4	Perturbation d'un niveau dégénéré	163
6.2	Méthode des variations	167
6.2.1	Principe de la méthode	167
6.2.2	Application à l'atome d'hélium	169
6.2.3	Théorème de Ritz	171
6.2.4	Équation séculaire	175
EXERCICES		177
<b>CHAPITRE 7 • L'ATOME POLYÉLECTRONIQUE</b>		
7.1	Le spin de l'électron	182
7.1.1	Mise en évidence expérimentale	182
7.1.2	L'opérateur de spin $\widehat{s}$	185
7.1.3	Fonction d'onde totale d'un électron	187
7.2	Particules identiques	188
7.2.1	Principe d'indiscernabilité	188
7.2.2	Application à l'état fondamental de l'hélium	191
7.2.3	Le déterminant de Slater	196
7.3	Structure électronique de l'atome	200
7.3.1	Notion de champ moyen	200
7.3.2	Équations de Hartree-Fock	202
7.3.3	Configurations électroniques	208
7.3.4	Comportement des atomes vis-à-vis des électrons	211
EXERCICES		225
<b>CHAPITRE 8 • NIVEAUX D'ÉNERGIE DE L'ATOME</b>		
8.1	Composition de deux moments cinétiques	232
8.1.1	Propriétés du moment cinétique (rappels)	232
8.1.2	Intérêt du moment cinétique	232
8.1.3	Utilisation du moment cinétique total	236
8.1.4	Addition de deux moments cinétiques	239
8.1.5	Coefficients de Clebsch-Gordan	242

8.2	Termes électroniques de l'atome	245
8.2.1	Partition de l'hamiltonien électronique	245
8.2.2	Couplage LS ou de Russel-Saunders	248
8.2.3	Règles de Hund	258
EXERCICES		260
CHAPITRE 9 • L'ION MOLÉCULAIRE $H_2^+$		
9.1	Approximation de Born-Oppenheimer	266
9.1.1	Approximation de Born-Oppenheimer	267
9.1.2	Solutions électroniques	268
9.1.3	Hypothèse adiabatique	269
9.2	Réduction au centre de masse	270
9.3	Approche semi-analytique	272
9.3.1	Symétrie angulaire des solutions	273
9.3.2	Symétrie d'inversion	274
9.3.3	Coordonnées elliptiques ( $\mu, \nu, \phi$ )	275
9.3.4	Niveaux d'énergie $n\ell\lambda$	277
9.4	Approche variationnelle	278
9.4.1	Utilisation de la symétrie	278
9.4.2	Solutions électroniques	280
9.4.3	Équation séculaire	285
EXERCICES		287
CHAPITRE 10 • LA SYMÉTRIE MOLÉCULAIRE		
10.1	Notion de symétrie moléculaire	293
10.2	Éléments et opérations de symétrie	296
10.2.1	Axe de rotation	296
10.2.2	Plan de symétrie	298
10.2.3	Axe de rotation impropre	298
10.2.4	Centre d'inversion	300
10.2.5	Classes d'opérations conjuguées	300
10.2.6	Groupes ponctuels moléculaires	302
10.3	Opérateurs et représentations	303
10.3.1	Propriétés des opérations de symétrie	304
10.3.2	Représentation d'un groupe	306
10.3.3	Opérations unitaires	309
10.3.4	Représentations équivalentes	310
10.3.5	Caractères d'une représentation	312
10.3.6	Notion de représentations réductible et irréductible	314
10.4	Théorèmes	318
10.4.1	Propriétés des représentations irréductibles	318
10.4.2	Tables de caractères	320
10.4.3	Groupes produit direct	323

10.4.4	Réduction d'une RR	326
10.4.5	Produit de représentations irréductibles	330
10.5	Applications	336
10.5.1	Invariance de l'opérateur hamiltonien	337
10.5.2	Symétrie des fonctions propres d'un hamiltonien	338
10.5.3	Calcul d'intégrales	339
10.5.4	Application à la molécule de méthane CH <sub>4</sub>	342
10.5.5	Groupe d'échange	345
10.6	Molécules linéaires	346
10.6.1	Groupe C <sub>∞v</sub>	346
10.6.2	Groupe D <sub>∞h</sub>	347
10.6.3	Réduction d'une représentation produit	347
EXERCICES		349

## CHAPITRE 11 • STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES

11.1	Les orbitales moléculaires	354
11.1.1	Hamiltonien électronique	354
11.1.2	Détermination des orbitales moléculaires	355
11.1.3	Diagrammes d'orbitales moléculaires	360
11.1.4	Symétrie des OM	361
11.2	Approche qualitative des diagrammes d'OM	364
11.2.1	Combinaison de 2 OA de même énergie	365
11.2.2	Combinaison de 2 OA d'énergies différentes	366
11.2.3	Recouvrement de deux OA	368
11.2.4	Exemple de la molécule CO <sub>2</sub>	370
11.3	Niveaux d'énergie électronique	375
11.3.1	Configurations électroniques	376
11.3.2	Termes électroniques	382
11.3.3	Molécules linéaires	388
EXERCICES		390

## ANNEXE A • RAPPELS MATHÉMATIQUES

A.1	Les nombres complexes	399
A.2	Algèbre linéaire	401
A.2.1	Vecteurs dans $\mathbb{R}^3$	401
A.2.2	Vecteurs dans $\mathbb{R}^N$	404
A.2.3	Espace vectoriel $\mathbb{E}^N$	406
A.2.4	Applications linéaires et matrices	406
A.2.5	Systèmes linéaires. Déterminants. Matrices inverses	409
A.2.6	Applications linéaires orthogonales	413
A.2.7	Équations aux valeurs propres	414
A.2.8	Produit tensoriel d'espaces vectoriels	415
A.2.9	Vecteurs dans $\mathbb{C}^N$	417

A.3	Changement de coordonnées	418
A.3.1	Règle de dérivation en chaîne	419
A.3.2	Coordonnées orthogonales	419
A.3.3	Systèmes de coordonnées curvilignes	421
A.3.4	Transformations orthogonales	422

## ANNEXE B • TABLES DE CARACTÈRES 424

B.1	Conventions utilisées	424
B.2	Groupes $C_s$ , $C_i$ et $C_n$	425
B.3	Groupes $S_n$	426
B.4	Groupes $C_{nh}$	426
B.5	Groupes $C_{nv}$	427
B.6	Groupes $D_n$	428
B.7	Groupes $D_{nh}$	429
B.8	Groupes $D_{nd}$	431
B.9	Groupes $T_d$ , $O$ et $O_h$	432
B.10	Groupes $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$	433

## ANNEXE C • CONSTANTES PHYSIQUES 434

## BIBLIOGRAPHIE 437

## INDEX 441