

### 1. Rappels de mécanique quantique

#### 1.1. Propriétés de la fonction d'onde $\psi$

A une particule en mouvement, on peut associer une onde  $\psi$ . Par hypothèse, toutes les informations sur le mouvement d'une particule ponctuelle sont contenues dans la fonction  $\psi$ .

$\psi$  est une fonction définie, à chaque instant  $t$ , en chaque point  $M$  de coordonnées  $x, y, z$  de l'espace euclidien à 3 dimensions.

$\psi$  est donc une fonction d'onde.

$\psi$  est, en général, une fonction à valeurs complexes des variables réelles  $x, y, z$  et  $t$ .

Le carré de l'amplitude de l'onde  $\psi$  défini par:

$|\psi|^2 = \psi \psi^*$  représente la probabilité de trouver la particule, à l'instant  $t$ , en un point de coordonnées  $x, y, z$ .

La probabilité de trouver la particule dans tout l'espace étant égal à 1 :  $\int \psi \psi^* dV = 1$  On dit dans ce cas que la

fonction d'onde  $\psi$  est normalisée

#### 1.2 Equation de Schrödinger

En 1926, Erwin Schrödinger écrit l'équation d'évolution de la fonction d'onde sous la forme :  $H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$

$H$  étant l'hamiltonien de la particule

$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$  où  $\Delta$  est l'opérateur laplacien et  $V$  est l'énergie potentielle de la particule

Lorsque l'énergie potentielle  $V$  ne dépend pas de  $t$  (système conservatif), on peut séparer les variables d'espace et de  $t$  de la fonction de d'onde  $\psi$ :

$\Psi$  s'écrit dans ce cas:  $\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) e^{-i \frac{E t}{\hbar}}$

$E$  étant l'énergie totale de la particule. Jusqu'ici  $E$  est l'énergie classique issue de  $E = \frac{p^2}{2m} + V$  où  $p$  est la quantité de mouvement et  $m$  la masse de la particule

On obtient  $\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t) = -i \frac{E}{\hbar} \Psi(x, y, z, t)$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors:  $H\Psi(x, y, z, t) = E\Psi(x, y, z, t)$

qui se résume finalement à  $H\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$

C'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps

### 1.3 Moment cinétique

En mécanique, le moment de la quantité de mouvement d'une particule est appelé moment cinétique orbital ou moment angulaire:  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$

ou encore sous forme de composantes:

$$\begin{cases} L_x = y p_z - z p_y \\ L_y = z p_x - x p_z \\ L_z = x p_y - y p_x \end{cases}$$

on associe à ces grandeurs les opérateurs  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  et  $\hat{L}_z$  que nous écrivons  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$ :

$$L_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$L_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$L_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

avec  $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

On peut aisément vérifier que  $L^2$  commute avec  $L_x, L_y$  et  $L_z$ .

$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0$  C'est à dire qu'on peut mesurer simultanément  $L^2$  et l'une de ses composantes.

En coordonnées sphériques  $\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$

Dans ce cas 
$$\left. \begin{aligned} L^2 \psi(r, \theta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) \psi(r, \theta, \varphi) \\ L_z \psi(r, \theta, \varphi) &= m \hbar \psi(r, \theta, \varphi) \end{aligned} \right\} \text{ avec } l \in \mathbb{N} \text{ et } -l \leq m \leq l$$

## 2. Etude de l'atome d' $H_2$ en théorie quantique

L'atome d' $H_2$  est formé d'un proton ayant une charge  $+e$  et d'un électron de charge  $-e$  avec  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ . La masse  $m_p$  du proton est très grande devant la masse  $m_e$  de l' $e^-$ :

$m_p \approx 1836 m_e$ . Ces 2 particules chargées sont en interaction. Ce système à 2 particules est considéré comme étant un système à 2 corps. L'interaction entre ces deux corps ne dépend que de la distance qui les sépare. Dans ce cas, on peut réduire l'étude de ce système à celle d'un problème à un corps dans le référentiel du centre de masse (RCM) du système: le corps pourrait être considéré comme une particule fictive orbitant à une distance  $r$  du centre de masse. Cette distance  $r$  est égale à la distance  $r$  séparant le proton et l' $e^-$ .

La masse de la particule fictive est  $\mu$  telle que:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e} \Rightarrow \mu = \frac{m_p \times m_e}{m_p + m_e} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_p}} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right)$$

$\mu$  = appelée masse réduite de la particule fictive

La masse réduite vaut presque celle de l' $e^-$ .

C'est pour cela que les auteurs utilisent indifféremment  $\mu$  ou  $m_e$ . De plus, comme la masse  $m_p \gg m_e$ , le centre de masse est très proche du centre du proton.

Dans l'atome d' $H_2$ , l'unique  $e^-$  se meut dans le champ coulombien du noyau. L'énergie potentielle de l' $e^-$  est donnée par:

$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$  lorsqu'on considère que le potentiel à l'infini est  $= 0$ . C'est un potentiel à symétrie sphérique, qui ne dépend pas du temps. L'hamiltonien du système proton- $e^-$  ne dépend pas du temps. Il s'écrit:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \quad \text{La valeur moyenne est une constante}$$

du mouvement. Nous allons donc chercher les états stationnaires caractérisés par l'énergie  $E$  et décrits par la fonction d'onde

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad \text{ou} \quad \Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

L'équation de Schrödinger des états stationnaires de la masse réduite s'écrit:  $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(r) \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t)$

C'est une équation à dérivées partielles qu'il faut résoudre

Etant donné que  $V = V(r)$ , il est plus judicieux d'utiliser les coordonnées sphériques pour résoudre une telle équation.

Le Laplacien  $\Delta$  s'écrit en coordonnées sphériques comme suit:

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

que l'on peut mettre sous la forme:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2} \right] \quad \text{avec} \quad L^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

L'équation de Schrödinger finale s'écrit alors:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ -\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{\hbar^2} \right] + V(r) \right\} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (1)$$

On montre en mécanique quantique que l'opérateur  $H$  commute avec l'opérateur  $L^2$ , donc ces deux opérateurs ont des fonctions propres communes. De plus, l'opérateur  $L^2$  n'agit que sur les variables angulaire  $\theta$  et  $\varphi$  (voir écriture de  $L^2$  sur la page précédente). Les fonctions propres (communes avec celles de  $H$ ) peuvent se mettre sous la forme:  $R(r) Y(\theta, \varphi)$

Les solutions de l'équation de Schrödinger précédemment écrite sont alors cherchées sous la forme:

$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$  où  $Y(\theta, \varphi)$  sont des fonctions <sup>propres</sup> (harmoniques sphériques) qui sont communes aux opérateurs  $L^2$  et  $L_z$  telles que  $L^2 \psi(r, \theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) \psi(r, \theta, \varphi)$  ou encore

$$L^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \varphi) \quad (2)$$

$$\text{et } L_z Y(\theta, \varphi) = m \hbar Y(\theta, \varphi)$$

Les harmoniques sphériques  $Y(\theta, \varphi)$  s'écrivent explicitement  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ . Les équations (1) et (2)  $\Rightarrow$  l'obtention de l'équation radiale  $R(r)$  qui est la suivante:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) R = 0$$

Résolvons alors cette équation radiale qui est indépendante du nombre quantique  $m$  qui est la valeur propre de  $L_z$ .