

SCIENCES SUP

Cours et exercices corrigés

L3 • Master • Écoles d'ingénieurs

INTRODUCTION à la CHIMIE QUANTIQUE

Compléments
sur le web

Claude Leforestier

DUNOD

Table des matières

AVANT-PROPOS	III
CHAPITRE 1 • ÉQUATION DE SCHRÖDINGER	
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
EXERCICES	15
CHAPITRE 2 • ÉTUDE DE SYSTÈMES SIMPLES	
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
EXERCICES	44

CHAPITRE 3 • MOUVEMENTS DANS LES MOLÉCULES

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

EXERCICES

CHAPITRE 4 • POSTULATS ET CONSÉQUENCES

- 4.1 Description d'un système physique
 - 4.1.1 Existence d'une fonction d'onde
 - 4.1.2 Observables
 - 4.1.3 Équation d'évolution
 - 4.1.4 État physique d'un système
- 4.2 Mesures sur un système
 - 4.2.1 Résultat d'une mesure
 - 4.2.2 Probabilité d'une mesure
 - 4.2.3 État du système après une mesure
 - 4.2.4 Mesures d'une observable \hat{A}
- 4.3 Notation de Dirac
 - 4.3.1 Notion de représentation. Espace des états \mathcal{E}
 - 4.3.2 Bras et kets
 - 4.3.3 Produit tensoriel d'espaces des états

EXERCICE

CHAPITRE 5 • L'ATOME D'HYDROGÈNE

- 5.1 Mouvement dans un champ central
 - 5.1.1 Équation de Schrödinger en coordonnées sphériques
 - 5.1.2 Les harmoniques sphériques
 - 5.1.3 Équation radiale
- 5.2 Atome d'hydrogène et hydrogénoïdes
 - 5.2.1 Résolution de l'équation radiale
 - 5.2.2 Nombres quantiques n , ℓ et m
 - 5.2.3 Orbitales atomiques

47	5.3	Le moment cinétique	132
50	5.3.1	Le moment cinétique orbitaire \widehat{L}	132
51	5.3.2	Étude générale d'un opérateur moment cinétique \widehat{J}	137
52		EXERCICES	145
57		CHAPITRE 6 • MÉTHODES D'APPROXIMATION	
60	6.1	Méthode des perturbations	151
61	6.1.1	Principe illustré d'une méthode de perturbation	152
65	6.1.2	Perturbation d'un niveau non dégénéré	153
65	6.1.3	Application à l'état fondamental de l'atome d'hélium	160
66	6.1.4	Perturbation d'un niveau dégénéré	163
68	6.2	Méthode des variations	167
71	6.2.1	Principe de la méthode	167
73	6.2.2	Application à l'atome d'hélium	169
	6.2.3	Théorème de Ritz	171
	6.2.4	Équation séculaire	175
79		EXERCICES	177
80			
81		CHAPITRE 7 • L'ATOME POLYÉLECTRONIQUE	
82	7.1	Le spin de l'électron	182
83	7.1.1	Mise en évidence expérimentale	182
84	7.1.2	L'opérateur de spin \widehat{s}	185
84	7.1.3	Fonction d'onde totale d'un électron	187
85	7.2	Particules identiques	188
87	7.2.1	Principe d'indiscernabilité	188
88	7.2.2	Application à l'état fondamental de l'hélium	191
89	7.2.3	Le déterminant de Slater	196
89	7.3	Structure électronique de l'atome	200
91	7.3.1	Notion de champ moyen	200
95	7.3.2	Équations de Hartree-Fock	202
103	7.3.3	Configurations électroniques	208
	7.3.4	Comportement des atomes vis-à-vis des électrons	211
110		EXERCICES	225
111		CHAPITRE 8 • NIVEAUX D'ÉNERGIE DE L'ATOME	
112	8.1	Composition de deux moments cinétiques	232
115	8.1.1	Propriétés du moment cinétique (rappels)	232
116	8.1.2	Intérêt du moment cinétique	232
116	8.1.3	Utilisation du moment cinétique total	236
120	8.1.4	Addition de deux moments cinétiques	239
123	8.1.5	Coefficients de Clebsch-Gordan	242

- 8.2 Termes électroniques de l'atome
 - 8.2.1 Partition de l'hamiltonien électronique
 - 8.2.2 Couplage LS ou de Russel-Saunders
 - 8.2.3 Règles de Hund

EXERCICES

CHAPITRE 9 • L'ION MOLÉCULAIRE H_2^+

- 9.1 Approximation de Born-Oppenheimer
 - 9.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer
 - 9.1.2 Solutions électroniques
 - 9.1.3 Hypothèse adiabatique
- 9.2 Réduction au centre de masse
- 9.3 Approche semi-analytique
 - 9.3.1 Symétrie angulaire des solutions
 - 9.3.2 Symétrie d'inversion
 - 9.3.3 Coordonnées elliptiques (μ, ν, ϕ)
 - 9.3.4 Niveaux d'énergie $n\ell\lambda$
- 9.4 Approche variationnelle
 - 9.4.1 Utilisation de la symétrie
 - 9.4.2 Solutions électroniques
 - 9.4.3 Équation séculaire

EXERCICES

CHAPITRE 10 • LA SYMÉTRIE MOLÉCULAIRE

- 10.1 Notion de symétrie moléculaire
- 10.2 Éléments et opérations de symétrie
 - 10.2.1 Axe de rotation
 - 10.2.2 Plan de symétrie
 - 10.2.3 Axe de rotation impropre
 - 10.2.4 Centre d'inversion
 - 10.2.5 Classes d'opérations conjuguées
 - 10.2.6 Groupes ponctuels moléculaires
- 10.3 Opérateurs et représentations
 - 10.3.1 Propriétés des opérations de symétrie
 - 10.3.2 Représentation d'un groupe
 - 10.3.3 Opérations unitaires
 - 10.3.4 Représentations équivalentes
 - 10.3.5 Caractères d'une représentation
 - 10.3.6 Notion de représentations réductible et irréductible
- 10.4 Théorèmes
 - 10.4.1 Propriétés des représentations irréductibles
 - 10.4.2 Tables de caractères
 - 10.4.3 Groupes produit direct

15	10.4.4 Réduction d'une RR	326
15	10.4.5 Produit de représentations irréductibles	330
18	10.5 Applications	336
58	10.5.1 Invariance de l'opérateur hamiltonien	337
50	10.5.2 Symétrie des fonctions propres d'un hamiltonien	338
	10.5.3 Calcul d'intégrales	339
56	10.5.4 Application à la molécule de méthane CH ₄	342
57	10.5.5 Groupe d'échange	345
58	10.6 Molécules linéaires	346
59	10.6.1 Groupe C _{∞v}	346
70	10.6.2 Groupe D _{∞h}	347
72	10.6.3 Réduction d'une représentation produit	347
73	EXERCICES	349
74	CHAPITRE 11 • STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES	
75	11.1 Les orbitales moléculaires	354
77	11.1.1 Hamiltonien électronique	354
78	11.1.2 Détermination des orbitales moléculaires	355
78	11.1.3 Diagrammes d'orbitales moléculaires	360
30	11.1.4 Symétrie des OM	361
35	11.2 Approche qualitative des diagrammes d'OM	364
37	11.2.1 Combinaison de 2 OA de même énergie	365
	11.2.2 Combinaison de 2 OA d'énergies différentes	366
33	11.2.3 Recouvrement de deux OA	368
36	11.2.4 Exemple de la molécule CO ₂	370
36	11.3 Niveaux d'énergie électronique	375
38	11.3.1 Configurations électroniques	376
38	11.3.2 Termes électroniques	382
30	11.3.3 Molécules linéaires	388
30	EXERCICES	390
32	ANNEXE A • RAPPELS MATHÉMATIQUES	399
33	A.1 Les nombres complexes	399
34	A.2 Algèbre linéaire	401
36	A.2.1 Vecteurs dans \mathbb{R}^3	401
39	A.2.2 Vecteurs dans \mathbb{R}^N	404
40	A.2.3 Espace vectoriel \mathbb{E}^N	406
42	A.2.4 Applications linéaires et matrices	406
44	A.2.5 Systèmes linéaires. Déterminants. Matrices inverses	409
48	A.2.6 Applications linéaires orthogonales	413
48	A.2.7 Équations aux valeurs propres	414
20	A.2.8 Produit tensoriel d'espaces vectoriels	415
23	A.2.9 Vecteurs dans \mathbb{C}^N	417

- A.3 Changement de coordonnées
- A.3.1 Règle de dérivation en chaîne
 - A.3.2 Coordonnées orthogonales
 - A.3.3 Systèmes de coordonnées curvilignes
 - A.3.4 Transformations orthogonales

ANNEXE B • TABLES DE CARACTÈRES

- B.1 Conventions utilisées
- B.2 Groupes C_s , C_i et C_n
- B.3 Groupes S_n
- B.4 Groupes C_{nh}
- B.5 Groupes C_{nv}
- B.6 Groupes D_n
- B.7 Groupes D_{nh}
- B.8 Groupes D_{nd}
- B.9 Groupes T_d , O et O_h
- B.10 Groupes $C_{\infty v}$ et $D_{\infty h}$

ANNEXE C • CONSTANTES PHYSIQUES

BIBLIOGRAPHIE

INDEX



Claude Leforestier

INTRODUCTION à la CHIMIE QUANTIQUE

Ce manuel énonce, de manière progressive, les principaux concepts quantiques qui sont nécessaires à la compréhension des descriptions microscopiques sur les phénomènes chimiques et plus particulièrement sur les liaisons chimiques. En effet, la chimie évolue vers des méthodes d'investigation (microscopie à champ de force, spectroscopies RMN, LEED, modélisation moléculaire,...) dont les données demandent une bonne assimilation des concepts quantiques.

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants en 2^e cycle/Master de chimie, de chimie-physique et de sciences physiques. Des exemples et des exercices tirés de cas rencontrés en chimie sont proposés afin d'accompagner l'étudiant dans son apprentissage du monde quantique. Les notions mathématiques de base sont rappelées en annexes et les solutions développées sont disponibles sur Internet.



CLAUDE LEFORESTIER
est professeur à
l'université
Montpellier II.



MATHÉMATIQUES



PHYSIQUE



CHIMIE



SCIENCES DE L'INGÉNIEUR



INFORMATIQUE



SCIENCES DE LA VIE



SCIENCES DE LA TERRE



9 782100 081998

ISBN 2 10 008199 3



www.dunod.com

