

JEAN HLADIK

# Mécanique quantique

Atomes et molécules

**P**  
Enseignement  
de la  
Physique

MASSON 



# TABLE DES MATIÈRES

(See contents page XIII)

<b>Avant-propos</b> .....	XVII
<b>Chapitre I — Sources de la mécanique quantique</b> .....	1
I. <i>Fonction d'onde</i> .....	1
1. Description d'un système physique par un paquet d'ondes .....	1
2. Équation de Schrödinger pour une particule libre .....	3
3. Règles de correspondance .....	4
4. Règle générale de formation de l'équation de Schrödinger .....	5
5. L'équation de Schrödinger comme postulat .....	6
II. <i>Contenu physique des fonctions d'onde</i> .....	7
1. Interprétation statistique des fonctions d'onde .....	7
2. Propriétés des fonctions d'onde .....	9
3. Fonction d'onde dans l'espace des impulsions .....	10
4. Valeur moyenne .....	10
5. Relations d'incertitude de Heisenberg .....	11
6. Particularités de la théorie quantique .....	12
III. <i>Particule dans un état stationnaire</i> .....	13
1. État stationnaire .....	13
2. Molécules d'un gaz dans une enceinte fermée .....	14
3. Particule en rotation .....	16
IV. <i>Exercices résolus</i> .....	18
<b>Chapitre II — Opérateurs linéaires</b> .....	25
I. <i>Types d'opérateurs linéaires</i> .....	25
1. Définitions .....	25
2. Produit scalaire .....	27
3. Opérateur adjoint .....	28
4. Opérateurs hermitiens .....	29
5. Opérateurs unitaires .....	30
6. Fonction d'opérateur .....	30
7. Espace produit tensoriel.....	31



II. Vecteurs et valeurs propres .....	32
1. Définitions .....	32
2. Opérateurs hermitiens .....	33
3. Opérateurs qui commutent .....	34
4. Fonction d'opérateur .....	35
III. Matrice d'un opérateur .....	36
1. Définitions .....	36
2. Propriétés des matrices représentatives .....	37
3. Base propre d'un opérateur hermitien .....	38
4. Changement de base .....	39
5. Matrices particulières .....	40
IV. Espaces de Hilbert .....	41
1. Espaces des fonctions de carré intégrable .....	41
2. Définition d'un espace de Hilbert .....	41
3. Base orthonormée .....	42
4. Distributions propres .....	44
5. Opérateurs linéaires et matrices .....	45
V. Exercices résolus .....	46
<b>Chapitre III — Formalisme de la mécanique quantique</b> .....	<b>51</b>
I. Réalisations des fonctions d'onde .....	51
1. Espace vectoriel des fonctions d'onde .....	51
2. Réalisation- $\varphi_n$ .....	52
3. Réalisation- $p$ .....	52
4. Réalisation- $r$ .....	53
5. Réalisation- $\varphi_\alpha$ .....	54
II. Espace des états quantiques .....	55
1. Vecteur d'état .....	55
2. Produit scalaire .....	56
3. Opérateurs linéaires .....	58
4. Opérateurs de projection .....	59
5. Réalisations .....	60
6. Opérateurs R et P .....	61
III. Système complet d'observables qui commutent .....	63
1. Observables qui commutent .....	63
2. Système complet d'observables qui commutent .....	65
3. Mesures expérimentales et SCOC .....	66
IV. Postulats de la mécanique quantique .....	66
1. Postulats fondamentaux .....	67
2. Construction de l'opérateur hamiltonien .....	68
3. Probabilité d'obtention d'une valeur propre lors d'une mesure .....	69
4. Valeurs moyennes d'une observable .....	71
V. Propriétés des observables .....	71
1. Évolution de la valeur moyenne d'une observable .....	71
2. Constante du mouvement .....	73
3. Théorème d'Ehrenfest .....	73
4. Courant de probabilité .....	75
5. Écart quadratique moyen .....	76
VI. Exercices résolus .....	76



<b>Chapitre IV — Oscillateur harmonique</b> .....	81
I. <i>Approximation harmonique</i> .....	81
1. L'oscillateur harmonique en physique .....	81
2. Équation de Schrödinger .....	82
II. <i>Niveaux d'énergie</i> .....	83
1. Opérateurs .....	83
2. Vecteurs propres de $N$ .....	84
3. Spectre des valeurs propres .....	85
4. Opérateurs de création et d'annihilation .....	86
III. <i>Vecteurs d'état</i> .....	87
1. Réalisation- $ n\rangle$ .....	87
2. Matrices des opérateurs .....	87
IV. <i>Fonctions d'onde</i> .....	88
1. État fondamental .....	88
2. Fonctions propres .....	89
V. <i>Système de deux particules en interaction</i> .....	90
1. Équation de Schrödinger .....	91
2. Séparation des variables .....	92
VI. <i>Vibrations d'une molécule diatomique</i> .....	92
1. Énergie potentielle d'interaction .....	92
2. Spectres infrarouges .....	94
VII. <i>Exercices résolus</i> .....	95
<b>Chapitre V — Les groupes et leurs représentations</b> .....	103
I. <i>Définition d'un groupe</i> .....	103
1. Intérêt de la théorie des groupes .....	103
2. Axiomes de définition d'un groupe .....	104
3. Propriétés élémentaires des groupes .....	104
II. <i>Représentation d'un groupe</i> .....	106
1. Exemple de représentation .....	106
2. Définition d'une représentation d'un groupe .....	107
3. Représentations réductibles et irréductibles .....	108
4. Représentations équivalentes .....	109
5. Produit direct de représentations .....	109
III. <i>Représentation en mécanique quantique</i> .....	111
1. Opérateur agissant sur des fonctions d'onde .....	111
2. Représentation d'un groupe .....	112
IV. <i>Groupe des rotations dans un plan</i> .....	113
1. Groupe $SO(2)$ .....	113
2. Exemple de représentation .....	114
3. Générateur infinitésimal .....	115
4. Matrice infinitésimale .....	117
V. <i>Groupe des rotations spatiales</i> .....	118
1. Groupe $SO(3)$ .....	118
2. Représentation matricielle à trois dimensions de $SO(3)$ .....	118
3. Opérateurs infinitésimaux .....	119
4. Rotation autour d'un axe quelconque .....	120
5. Relations de structure .....	121
6. Opérateurs hermitiens .....	122
VI. <i>Exercices résolus</i> .....	123



<b>Chapitre VI — Moment cinétique</b> .....	129
I. <i>Moment cinétique orbital</i> .....	129
1. Définitions.....	129
2. Opérateur moment cinétique agissant sur les vecteurs d'état.....	130
3. Opérateur $L_z$ en coordonnées sphériques.....	131
II. <i>Opérateurs de moment cinétique</i> .....	132
1. Définition.....	132
2. Valeurs propres de $J^2$ et $J_z$ .....	133
3. Représentations irréductibles de SO(3).....	135
4. Représentations matricielles irréductibles de SO(3).....	136
5. Rotation infinitésimale et rotation finie.....	138
6. Base standard de l'espace des états.....	139
III. <i>Fonctions propres du moment cinétique orbital</i> .....	140
1. Opérateurs de moment cinétique orbital en coordonnées sphériques.....	140
2. Fonctions propres communes de $L_z$ et $L^2$ .....	141
IV. <i>Rotation d'une molécule diatomique</i> .....	143
1. Rotateur rigide.....	143
2. Spectre de rotation pure.....	144
V. <i>Composition des moments cinétiques</i> .....	146
1. Position du problème.....	146
2. Opérateur de moment cinétique total.....	146
3. Base de $E^{(ij)}$ .....	147
4. Décomposition de Clebsch-Gordan.....	148
VI. <i>Exercices résolus</i> .....	151
<b>Chapitre VII — Atome d'hydrogène</b> .....	163
I. <i>Historique</i> .....	163
1. Séries spectrales de l'atome d'hydrogène.....	163
2. Niveaux d'énergie et séries spectrales.....	164
II. <i>Champ central symétrique</i> .....	165
1. Équation de Schrödinger.....	165
2. Séparation des variables.....	165
3. Équation radiale.....	166
4. Nombres quantiques.....	167
III. <i>Étude en coordonnées sphériques</i> .....	168
1. Équation radiale.....	168
2. Fonctions radiales.....	169
3. Niveaux d'énergie.....	171
4. Fonctions d'onde.....	172
5. Densité de probabilité radiale.....	174
6. Courant dans l'atome d'hydrogène.....	174
7. Valeurs moyennes des puissances de $r$ .....	177
IV. <i>Étude en coordonnées paraboliques</i> .....	177
1. L'atome d'hydrogène en coordonnées paraboliques.....	177
2. Solutions de l'équation de Schrödinger.....	178
V. <i>Exercices résolus</i> .....	179
<b>Chapitre VIII — Méthodes d'approximation</b> .....	183
I. <i>Perturbations indépendantes du temps</i> .....	183
1. Position du problème.....	183
2. Valeurs propres non dégénérées : perturbation du premier ordre.....	184
3. Valeurs propres non dégénérées : perturbation du deuxième ordre.....	186



4. Valeurs propres dégénérées.....	187
II. <i>Méthode des variations</i> .....	188
1. Principe de la méthode.....	188
2. Méthode de calcul.....	190
III. <i>Exercices résolus</i> .....	191
<b>Chapitre IX — Spineurs</b> .....	197
I. <i>Groupe SU(2)</i> .....	197
1. Définition du groupe SU(2).....	197
2. Rotation dans l'espace tridimensionnel.....	199
II. <i>Matrices de rotation</i> .....	200
1. Représentation binaire du groupe SO(3).....	200
2. Matrices de rotation.....	200
III. <i>Les spineurs de l'espace tridimensionnel</i> .....	202
1. Définition des spineurs d'ordre un.....	202
2. Espace vectoriel des spineurs d'ordre un.....	203
3. Représentations de SU(2).....	204
IV. <i>Représentation spinorielle de SO(3)</i> .....	205
1. Représentation de dimension deux.....	206
2. Représentation de dimension trois.....	206
3. Représentation de dimension quelconque.....	207
4. Tenseurs formés à partir des spineurs.....	208
V. <i>Exercices résolus</i> .....	209
<b>Chapitre X — Spin</b> .....	215
I. <i>Mise en évidence expérimentale</i> .....	215
1. Effet Zeeman « anormal ».....	215
2. Expérience de Stern et Gerlach.....	216
II. <i>Spin de l'électron</i> .....	219
1. Moment cinétique intrinsèque.....	219
2. Fonction d'onde de l'électron.....	220
3. Opérateur de spin.....	220
4. Spineur.....	221
5. Vecteurs d'état.....	224
6. Vérifications expérimentales.....	225
III. <i>Spin des particules quantiques</i> .....	227
1. Valeurs expérimentales du spin des particules.....	227
2. Espace des états de spin.....	228
3. Moment cinétique total.....	230
4. Composition de deux spins.....	230
IV. <i>Équation de Pauli</i> .....	233
1. Équation de Schrödinger dans un champ magnétique.....	233
2. Particule douée de spin.....	234
3. Linéarisation de l'équation de Schrödinger.....	235
V. <i>Exercices résolus</i> .....	238
<b>Chapitre XI — Structure fine de l'atome d'hydrogène</b> .....	247
I. <i>Équation de Dirac</i> .....	247
1. Hamiltonien relativiste.....	247
2. Équation d'onde de Dirac.....	249
3. Approximation pour les faibles vitesses.....	250
4. Interprétation physique des termes de structure fine.....	252



II. Structure fine du niveau $n = 2$ .....	253
1. Dégénérescence du niveau $n = 2$ .....	253
2. Calcul de perturbation .....	254
3. Déterminant $2s$ .....	255
4. Déterminant $2p$ .....	255
5. Structure fine du niveau $n = 2$ .....	257
III. Structure fine des niveaux d'énergie .....	257
1. Levée de la dégénérescence .....	258
2. Correction relativiste des niveaux d'énergie .....	259
IV. Structure des transitions .....	259
1. Règles de sélection .....	259
2. Structure de la raie $H_\alpha$ .....	260
V. Effet Stark .....	261
1. L'atome d'hydrogène en coordonnées paraboliques .....	261
2. Effet Stark linéaire .....	262
VI. Compléments .....	262
1. Calcul des termes de structure fine .....	264
VII. Exercices résolus .....	271
<b>Chapitre XII — Identité des particules</b> .....	271
I. Particules indiscernables .....	271
1. Principe d'indiscernabilité .....	271
2. Fonctions d'onde symétrique et antisymétrique .....	273
3. Vecteurs d'état complètement symétriques ou antisymétriques .....	274
4. Propriétés des opérateurs de permutation .....	276
5. Postulat de symétrisation .....	277
II. Construction des vecteurs d'états physiques .....	277
1. Unicité d'un vecteur d'état physique .....	277
2. Construction des vecteurs d'états physiques .....	279
3. Niveaux d'énergie d'un système de particules indépendantes .....	280
III. Atome d'hélium .....	280
1. Espace des vecteurs d'états physiques .....	282
2. Spectre de $H_0$ .....	283
3. Niveaux d'énergie de l'atome d'hélium .....	284
IV. Exercices résolus .....	289
<b>Chapitre XIII — Atomes</b> .....	289
I. Approximation du champ central .....	289
1. Hamiltonien avec champ central .....	290
2. Niveaux individuels des électrons .....	292
3. État fondamental des éléments chimiques .....	293
4. Dégénérescence d'une configuration .....	294
II. Structure fine des niveaux d'énergie. Couplage $L-S$ .....	294
1. Principe du calcul des niveaux d'énergie .....	294
2. Notation des moments cinétiques d'un atome .....	295
3. Structure des niveaux d'énergie à l'approximation $W_1$ .....	297
4. Structure fine des niveaux d'énergie $L, S$ .....	298
5. Détermination des termes spectraux .....	300
III. Structure fine des niveaux d'énergie. Couplage $j-j$ .....	300
1. Couplage $j-j$ .....	302
2. Couplage intermédiaire .....	302
IV. Exercices résolus .....	302



<b>Chapitre XIV — Molécules</b> .....	307
I. <i>Généralités</i> .....	307
1. Séparation des mouvements des électrons et des noyaux .....	307
2. Approximation des valeurs et vecteurs propres de $H_0$ .....	308
II. <i>L'ion moléculaire <math>H_2^+</math></i> .....	309
1. Méthode des variations.....	309
2. Interprétation des solutions symétriques et antisymétriques.....	311
III. <i>Molécules diatomiques</i> .....	312
1. Classification des états moléculaires monoélectroniques.....	312
2. Configurations électroniques .....	313
3. Classification des états d'une molécule diatomique .....	315
4. États de la molécule d'hydrogène .....	316
IV. <i>Symétrie des molécules</i> .....	317
1. Transformation de symétrie .....	317
2. Les transformations fondamentales de symétrie .....	318
3. Groupes ponctuels de symétrie.....	319
4. Classes d'un groupe .....	322
5. Table de caractères.....	322
6. Décomposition d'une représentation réductible .....	323
V. <i>Applications de la théorie de la symétrie</i> .....	324
1. Bases des représentations irréductibles.....	324
2. Subdivision des niveaux d'énergie d'un atome.....	326
3. Orbitales atomiques hybrides .....	327
VI. <i>Exercices résolus</i> .....	330
<b>Chapitre XV — Transition sous l'action d'une perturbation</b> .....	335
I. <i>Perturbation dépendant du temps</i> .....	335
1. Équation de Schrödinger dépendant du temps.....	335
2. Probabilité de transition .....	336
3. Système d'équations de perturbation .....	337
4. Développement en série des coefficients $c_n(t)$ .....	338
5. Probabilité de transition à l'approximation d'ordre un .....	339
II. <i>Perturbation sinusoïdale</i> .....	340
1. Probabilité de transition .....	340
2. Caractère résonant d'une probabilité de transition .....	340
3. Probabilité de transition par unité de temps.....	342
III. <i>Transitions dipolaires électriques d'un atome</i> .....	344
1. Interaction d'un atome avec un champ électromagnétique .....	344
2. Hamiltonien dipolaire électrique.....	345
3. Règles de sélection .....	346
IV. <i>Exercices résolus</i> .....	349
<b>Chapitre XVI — Noyau atomique et structure hyperfine des niveaux électroniques</b> .....	351
I. <i>Caractéristiques du noyau atomique</i> .....	351
1. Proton et neutron .....	351
2. Spin et moment magnétique d'un noyau .....	353
3. Énergie de liaison des nucléons.....	354
II. <i>Modèle en couches</i> .....	356
1. Hamiltonien à particules séparées.....	356
2. Approximation harmonique avec couplage spin-orbite.....	357
3. Couches et sous-couches donnant les nombres magiques .....	358



III. <i>Structure hyperfine des niveaux atomiques</i> .....	360
1. Séparation hyperfine .....	360
2. Hamiltonien hyperfin magnétique de l'atome d'hydrogène .....	362
3. Structure hyperfine du niveau 1s de l'atome d'hydrogène .....	365
4. Hamiltonien hyperfin d'un atome .....	367
IV. <i>Exercices résolus</i> .....	368
<b>Chapitre XVII — Action d'un champ magnétique</b> .....	375
I. <i>Énergie de couplage</i> .....	375
1. Équation de Pauli .....	375
2. Champ uniforme .....	376
3. Termes paramagnétique et diamagnétique .....	377
II. <i>Effet Zeeman de structure fine de l'atome d'hydrogène</i> .....	378
1. Étude expérimentale .....	378
2. Types d'effets Zeeman .....	379
3. Effet Zeeman anormal .....	380
4. Effet Paschen-Bach .....	382
III. <i>Effet Zeeman de structure hyperfine de l'atome d'hydrogène</i> .....	384
1. Effet Zeeman de structure hyperfine .....	384
2. Champ faible .....	385
3. Champ fort .....	386
4. Champ moyen .....	387
IV. <i>Résonance magnétique</i> .....	388
1. Principe .....	388
2. Applications de la résonance magnétique .....	391
V. <i>Exercices résolus</i> .....	393
<b>Chapitre XVIII — Diffusion élastique</b> .....	399
I. <i>Collisions élastiques</i> .....	399
1. Phénomènes de collision .....	399
2. Section efficace différentielle de diffusion .....	400
II. <i>États stationnaires de diffusion élastique</i> .....	401
1. Équation de Schrödinger .....	401
2. Expression théorique de la section efficace .....	403
3. Approximation de Born .....	404
III. <i>Diffusion par un potentiel central</i> .....	407
1. Décomposition en ondes partielles .....	407
2. Méthode des déphasages .....	408
3. Champ coulombien .....	410
IV. <i>Exercices résolus</i> .....	412
<b>Bibliographie</b> .....	417
<b>Index alphabétique</b> .....	419



JEAN HLADIK

# Mécanique quantique

## Atomes et molécules

Enseignement  
de la  
Physique

### L'ouvrage

- C'est un cours de mécanique quantique développant les modèles atomiques et moléculaires de la théorie quantique. Il donne l'essentiel du formalisme de la mécanique quantique (opérateurs, fonctions d'onde, groupes et représentations, spineurs...) et conduit l'étude de l'atome d'hydrogène, des atomes et des molécules simples, de l'action d'un champ magnétique et de la diffusion élastique.
- L'auteur aplanit les difficultés en donnant, au fur et à mesure des besoins, le bagage mathématique nécessaire.
- Des exercices corrigés complètent le cours.

### Le public

- Étudiants en licence ou maîtrise de physique et de sciences physiques.
- Candidats au CAPES ou à l'agrégation de physique.
- Étudiants des écoles supérieures de physique et de chimie.

### L'auteur

**Jean Hladik** est professeur à l'université d'Angers. Il y enseigne la physique statistique et la mécanique quantique.



9 782225 828508

MECANIQUE QUANTIQUE

98042

97600 .141098

0001

1  
4  
X  
3

ISBN 2-225-82850-4



9 782225 828508

