

# Introduction à la mécanique quantique

*Emmanuel Fromager*



Institut de Chimie de Strasbourg - Laboratoire de Chimie Quantique -  
Université de Strasbourg /CNRS

<http://quantique.u-strasbg.fr/doku.php?id=fr:start>

ECPM, Strasbourg, France

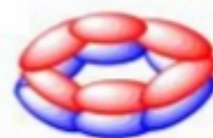
## Chimie ...



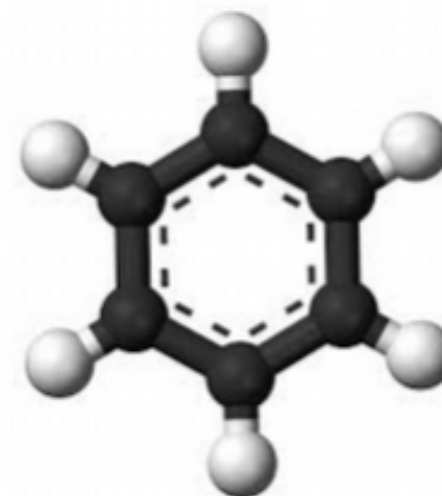
$\sigma$  bonds shown in green



a single p orbital  
different phases shown  
in red and black



the lowest energy MO for benzene has  
all the p orbitals combining in-phase



... quantique

$$\hat{E}_{pq} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{p\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{q\sigma}$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$E = \min_{\Psi} \left\{ \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right\}$$

$$Q[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi(t) | \hat{H}(t) - i\frac{\partial}{\partial t} | \Psi(t) \rangle dt$$

$$(E_{Hxc} - \omega S^{(2)})\chi(\omega) = 0 \quad t_0$$

$$|\Psi(t)\rangle = e^{i\hat{K}(t)} e^{i\hat{S}(t)} |\Psi_0\rangle$$

$$E_{Hxc}[\Psi] = \int \langle \Psi^\dagger | \hat{W}_{xc} | \Psi \rangle d\lambda$$

$$\hat{W}_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r})$$

```

C PURPOSE:
C calculate the second-order MP-SRDFT correction D^(2),SRDFT) to the density matrix
C from the "long-range" second order contribution D^(2),LR), which is
C the standard MP2 correction to the density matrix where HF-SRDFT
C orbitals and epsilons are used and where 1/r12 is replaced by the
C long-range interaction.
C D^(2),SRDFT) = sum^(+infty)_(n=0) F^(n)(D^(2),LR)).
C
C The F operator is defined as follows :
C
C F : DMO (density matrix contribution) ----> F(DMO) (new density matrix contribution)
C
C i,j -> hole orbitals
C r,s -> virtual orbitals
C p,q -> hole or virtual orbitals
C F(DMO)_(rj) = 2/(epsilon_j - epsilon_r) *
C int dx dx' K_(Hxc)^(sr)(x,x') * Omega^(MO)_(rj)(x) * sum_(pq) DMO_(pq) * Omega^(MO)_(pq)(x').
C F(DMO)_(rj) = F(DMO)_(rj)
C F(DMO)_(rj) = F(DMO)_(rs) = 0
C K_(Hxc)^(sr)(x,x') is the second functional derivative of the SR Hxc functional
C calculated at the HF-SRDFT density.
C
C input : DONE
C output : DONE = sum^(+infty)_(n=0) F^(n)(DONE)
C
C

```

```

C /* Function getnormf */
FUNCTION GETNORMF(NFROZ,DONE,CMO,ORBEN,WRK,LFRSAV)
#include <implicit.h>
C
C DIMENSION DONE(NORB,NORB),NFROZ(8),ORBEN(*)
C DIMENSION CMO(*),WRK(*)
C
C double precision matnormf
C
C PARAMETER ( D1 = 1.0D0 , D2 = 2.0D0 )
C
C DOUBLE PRECISION D2LRNORMF, FOPNORMF0, FOPNORMF1, FOPNORMF
C DOUBLE PRECISION FOPNORMF2
C

```

# COURS

DE

## PHILOSOPHIE POSITIVE,

PAR M. AUGUSTE COMTE,

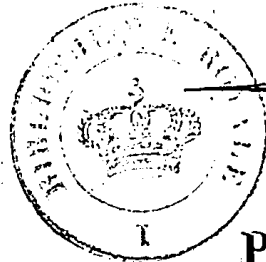
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, RÉPÉTITEUR D'ANALYSE TRANSCENDANTE  
ET DE MÉCANIQUE RATIONNELLE À LADITE ÉCOLE.



TOME TROISIÈME,

CONTENANT

LA PHILOSOPHIE CHIMIQUE ET LA PHILOSOPHIE  
BIOLOGIQUE.



PARIS,

BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE,

POUR LES SCIENCES,

QUAI DES AUGUSTINS, N° 55.



1838.

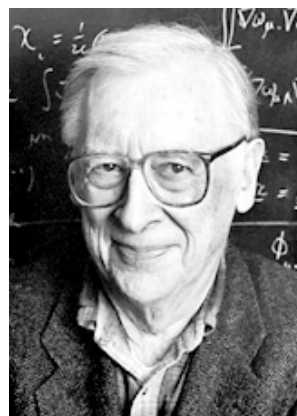
■ J'ai fait ressortir, dans le volume précédent, le tort général fait jusqu'ici à la physique par l'abus de l'analyse mathématique. Mais là, il ne s'agissait que de l'usage irréfléchi d'un instrument, qui, judicieusement dirigé, est susceptible, pour un tel ordre de recherches, d'une admirable efficacité. Ici, au contraire, on ne doit pas craindre de garantir que si, par une aberration heureusement presque impossible, l'emploi de l'analyse mathématique acquérait jamais, en chimie, une semblable prépondérance, il déterminerait inévitablement, et sans aucune compensation, dans l'économie entière de cette science, une immense et rapide rétrogradation, en substituant l'empire des conceptions vagues à celui des notions positives, et un facile verbiage algébrique à une laborieuse exploration des faits.

### The Nobel Prize in Chemistry 1998



Walter Kohn

Prize share: 1/2



John A. Pople

Prize share: 1/2

#### Development of computational methods in chemistry awarded

Researchers have long sought methods for understanding how bonds between the atoms in molecules function. With such methods it would be possible to calculate the properties of molecules and the interplay between them. The growth of quantum mechanics in physics at the beginning of the 1900s opened new possibilities, but applications within chemistry were long in coming. It was not practically possible to handle the complicated mathematical relations of quantum mechanics for such complex systems as molecules.

Things began to move at the beginning of the 1960s when computers came into use for solving these equations and quantum chemistry (the application of quantum mechanics to chemical problems) emerged as a new branch of chemistry. As we approach the end of the 1990s we are seeing the result of an enormous theoretical and computational development, and the consequences are revolutionising the whole of chemistry. **Walter Kohn** and **John Pople** are the two most prominent figures in this process. W.Kohn's theoretical work has formed the basis for simplifying the mathematics in descriptions of the bonding of atoms, a prerequisite for many of today's calculations. J. Pople developed the entire quantum-chemical methodology now used in various branches of chemistry.

# The Nobel Prize in Chemistry 2013



Photo: A. Mahmoud

**Martin Karplus**

Prize share: 1/3



Photo: A. Mahmoud

**Michael Levitt**

Prize share: 1/3

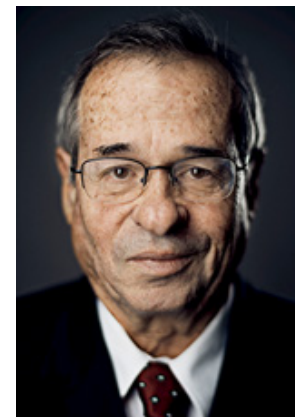


Photo: A. Mahmoud

**Arieh Warshel**

Chemists used to create models of molecules using plastic balls and sticks. Today, the modelling is carried out in computers. In the 1970s, **Martin Karplus**, **Michael Levitt** and **Arieh Warshel** laid the foundation for the powerful programs that are used to understand and predict chemical processes. Computer models mirroring real life have become crucial for most advances made in chemistry today.

This year's Nobel Laureates in chemistry took the best from both worlds and devised methods that use both classical and quantum physics. For instance, in simulations of how a drug couples to its target protein in the body, the computer performs quantum theoretical calculations on those atoms in the target protein that interact with the drug. The rest of the large protein is simulated using less demanding classical physics.

Today the computer is just as important a tool for chemists as the test tube. Simulations are so realistic that they predict the outcome of traditional experiments.

### Oscillateur harmonique (ressort) unidimensionnel en mécanique classique

- On désigne par  $x = 0$  la position de l'extrémité M de masse  $m$  du ressort au repos
- Équations de Newton :  $m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}$
- La force s'exerçant sur M est une force de rappel  $\mathbf{F} = -k x \mathbf{e}_x$  et le mouvement s'effectue suivant l'axe des  $x$  soit  $\mathbf{v} = \frac{dx}{dt} \mathbf{e}_x$
- La position de M à n'importe quel instant  $t$  est déterminée par sa position  $x(0)$  et sa vitesse  $\left. \frac{dx}{dt} \right|_0$  à l'instant initial  $t = 0$  :

$$x(t) = x(0) \cos(\omega t) + \frac{1}{\omega} \left. \frac{dx}{dt} \right|_0 \sin(\omega t)$$

où  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ .



### Énergie en mécanique classique du point

— On dit qu'une force  $\mathbf{F}$  dérive d'une **énergie potentielle d'interaction**  $V(\mathbf{r})$  lorsque

$$\mathbf{F} = -\nabla V = -\left[ \frac{\partial V}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial V}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial V}{\partial z} \mathbf{e}_z \right]$$

— **oscillateur harmonique** :  $\mathbf{F} = -k x \mathbf{e}_x \quad \longrightarrow \quad V(x) = \frac{1}{2} k x^2$

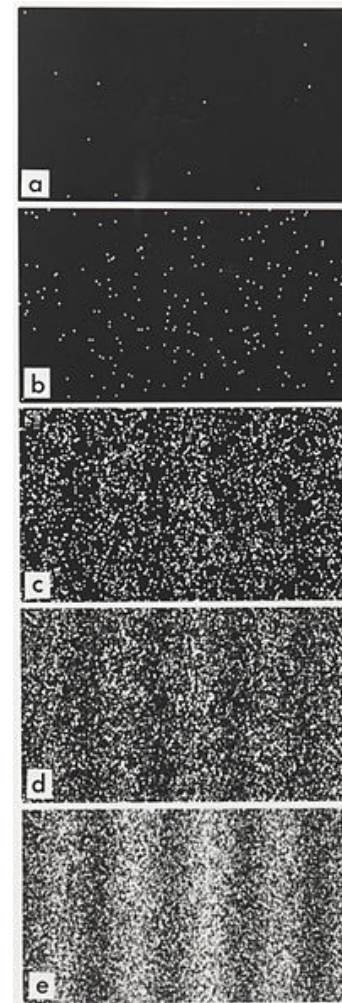
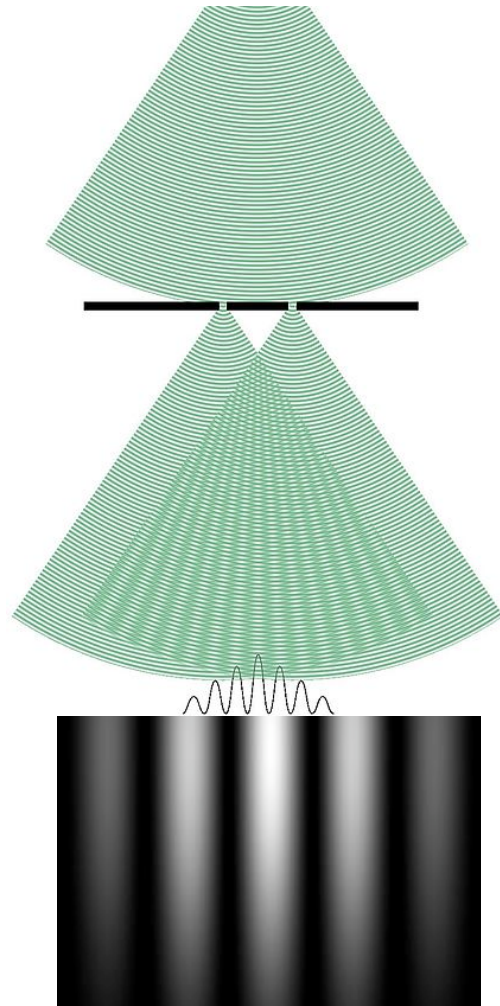
— **atome d'hydrogène** : la force d'attraction exercée par le noyau (situé en  $\mathbf{r} = 0$ ) sur l'électron à la position  $\mathbf{r}$  s'écrit  $\mathbf{F} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \quad \longrightarrow \quad V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

— **Conservation de l'énergie** :

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{2} m v^2 + V(\mathbf{r}) \right] = 0 \quad \longrightarrow \quad E(t) = \frac{1}{2} m v^2(t) + V(\mathbf{r}(t)) = E(0)$$

— L'énergie est donc une fonction de la position et de la vitesse initiales. Toutes les valeurs possibles de l'énergie forment un **continuum**.

## Dualité onde-corpuscule



[http://fr.wikipedia.org/wiki/Fentes\\_de\\_Young](http://fr.wikipedia.org/wiki/Fentes_de_Young)

## Onde plane

— Une **onde périodique** dans le temps et l'espace est décrite en mathématiques par la **fonction d'onde**

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

où  $\omega$  est la **pulsation** et  $\mathbf{k}$  est le **vecteur d'onde** de norme  $\|\mathbf{k}\| = k$ .

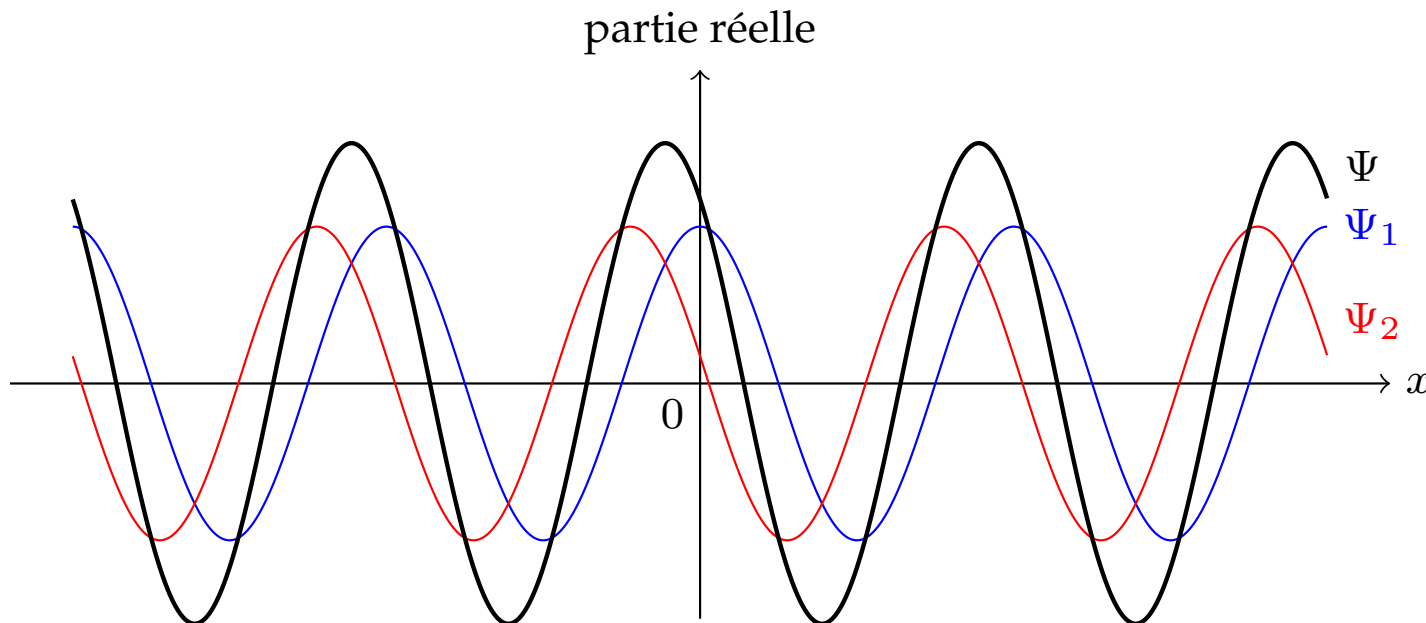
— *période temporelle*  $T$  :  $\Psi(\mathbf{r}, t + T) = \Psi(\mathbf{r}, t) \longrightarrow T = \frac{2\pi}{\omega}$

— *période spatiale*  $\lambda$  (**longueur d'onde**) :  $\Psi\left(\mathbf{r} + \lambda \frac{\mathbf{k}}{k}, t\right) = \Psi(\mathbf{r}, t) \longrightarrow \lambda = \frac{2\pi}{k}$

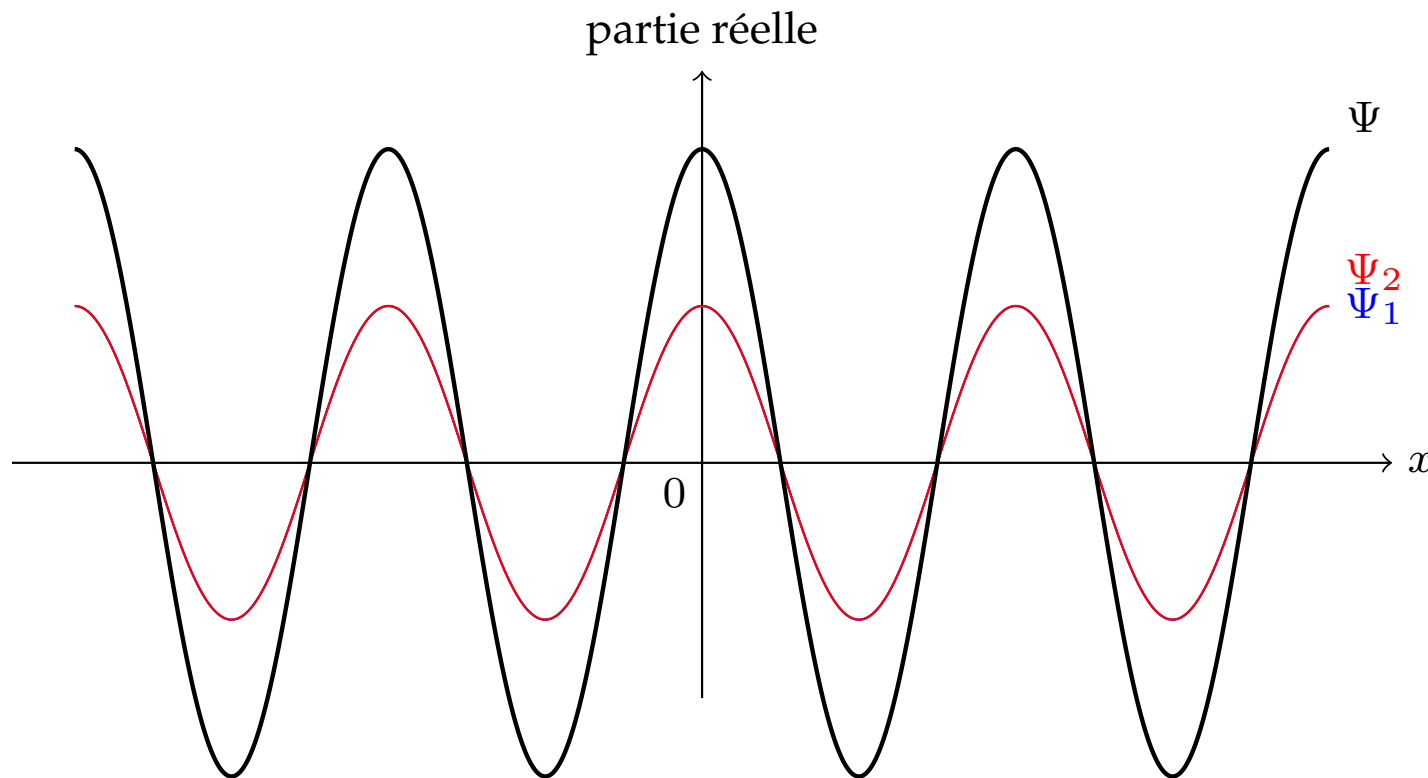
— célérité (vitesse) de l'onde :  $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi\left(\mathbf{r} + \frac{\omega \mathbf{k} dt}{k^2}, t + dt\right) \longrightarrow \mathbf{v}_\varphi = \frac{\omega}{k^2} \mathbf{k}$   
 $\longrightarrow v_\varphi = \|\mathbf{v}_\varphi\| = \frac{\omega}{k}$

## Notion d'interférence

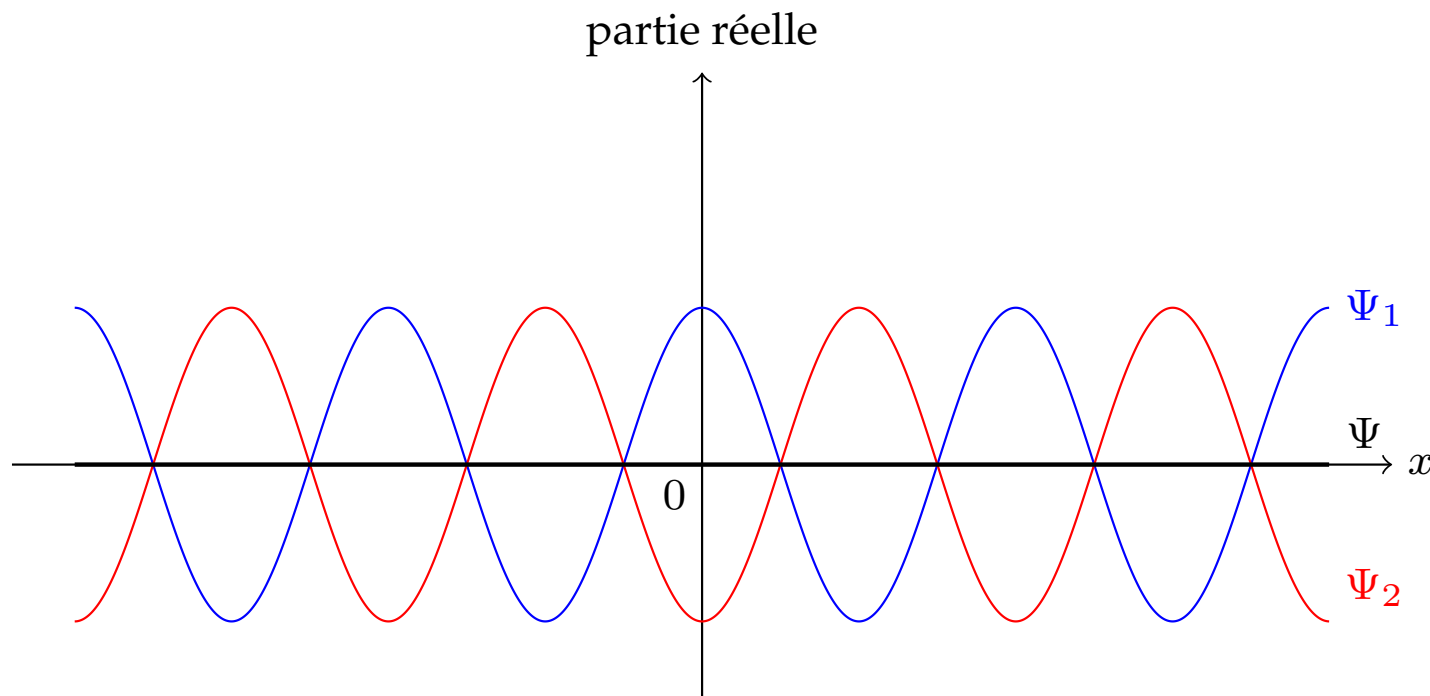
- Soient deux ondes spatiales périodiques  $\Psi_1(x) = \Psi_0 e^{ikx}$  et  $\Psi_2(x) = \Psi_0 e^{ikx+i\varphi}$  où  $k > 0$  et  $\varphi > 0$ .
- Notons que  $\Psi_1(x) = \Psi_2\left(x - \frac{\varphi}{k}\right) = \Psi_2\left(x - \varphi \frac{\lambda}{2\pi}\right)$  ←  $\varphi$  décrit le déphasage entre les deux ondes
- Onde totale  $\Psi(x) = \Psi_1(x) + \Psi_2(x)$



Interférence constructive ( $\varphi = 2\pi n$  avec  $n = 0, 1, 2, \dots$ )

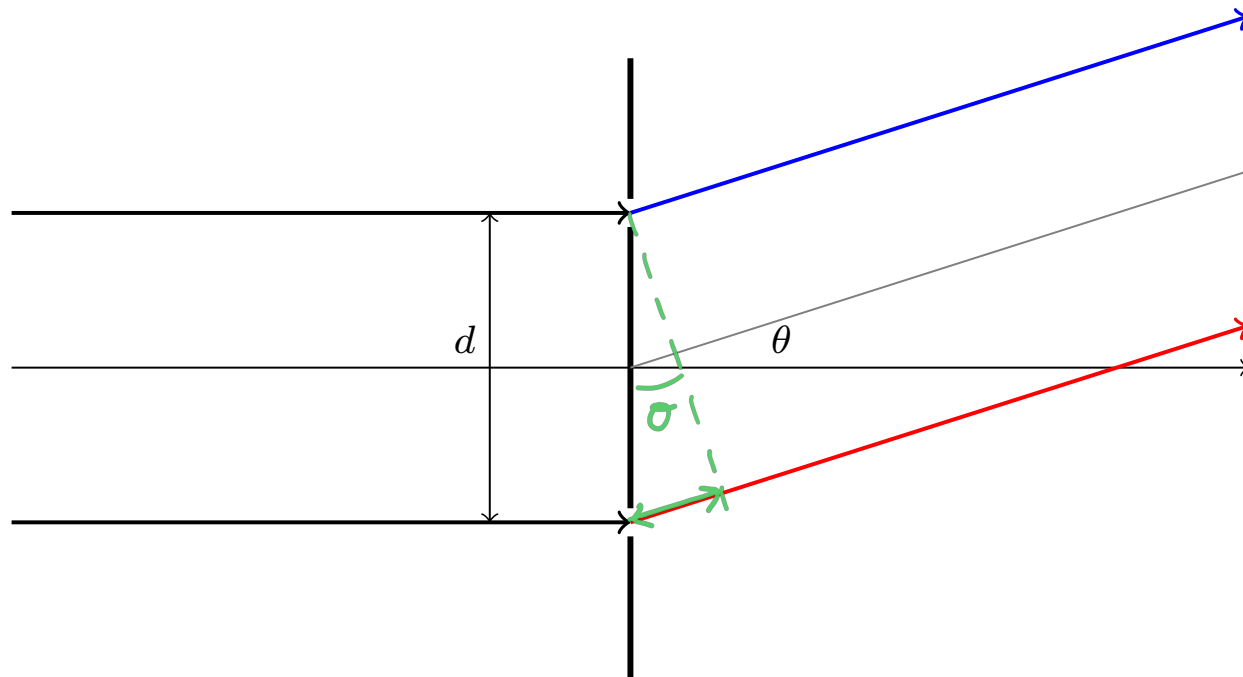


Interférence destructive ( $\varphi = (2n + 1)\pi$  avec  $n = 0, 1, 2, \dots$ )



## Interprétation de l'expérience des fentes de Young

— On suppose que l'écran est à l'infini (très éloigné des fentes) et  $\theta$  est "petit" ( $\sin \theta \approx \theta$ ).



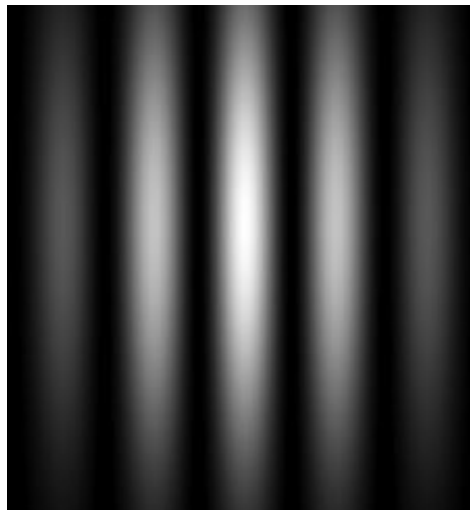
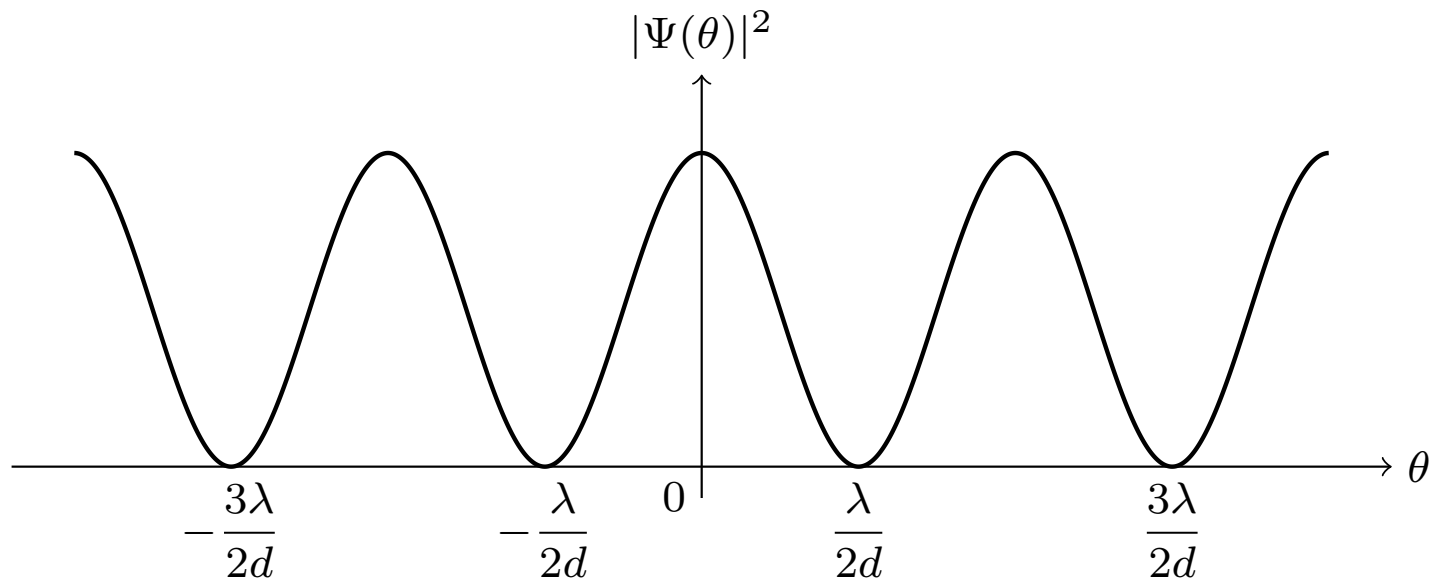
— Les deux ondes sont déphasées de

$$\varphi \approx 2\pi \frac{d}{\lambda} \theta$$

→

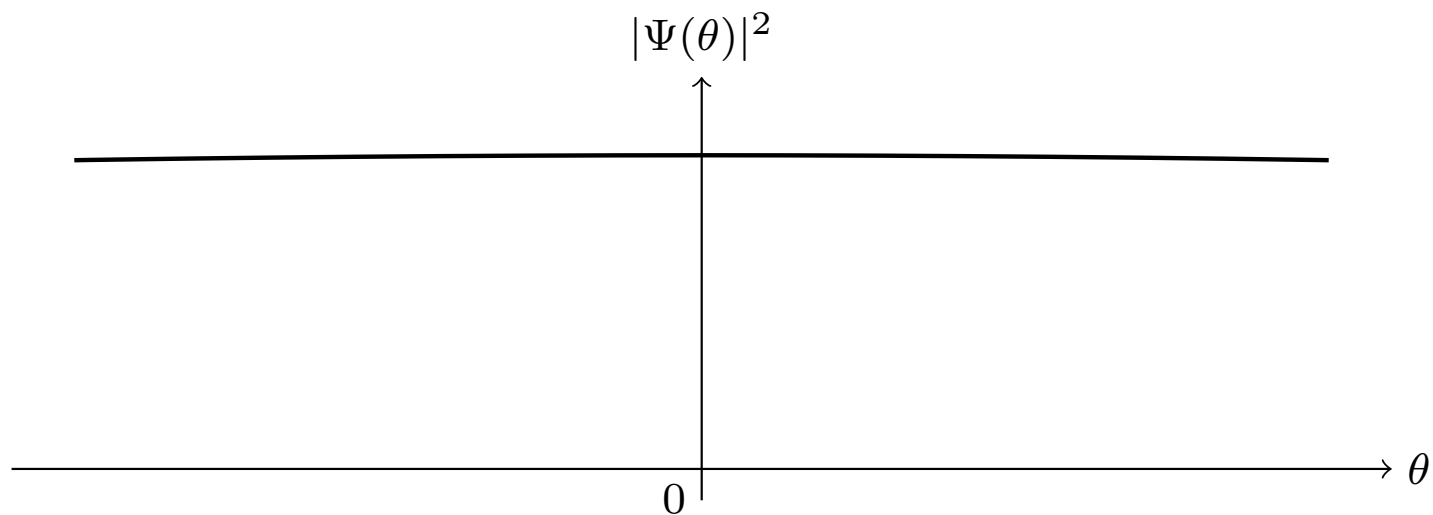
$$|\Psi(\theta)|^2 \approx 4\Psi_0^2 \cos^2 \left( \pi \frac{d}{\lambda} \theta \right)$$

Intensité lumineuse dans la direction  $\theta$

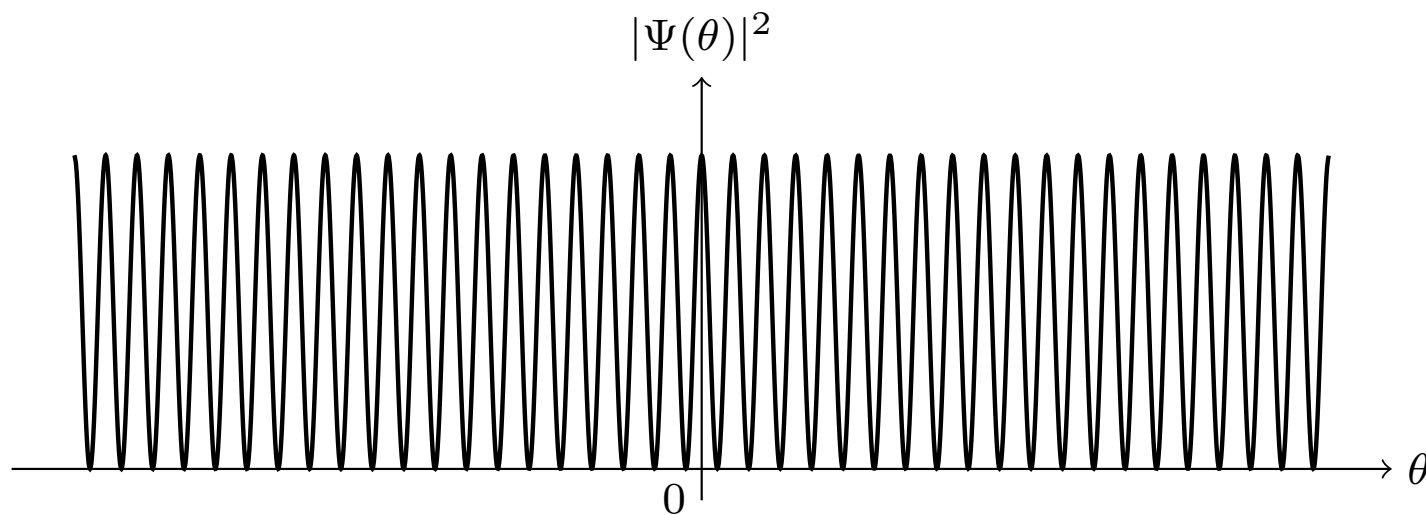




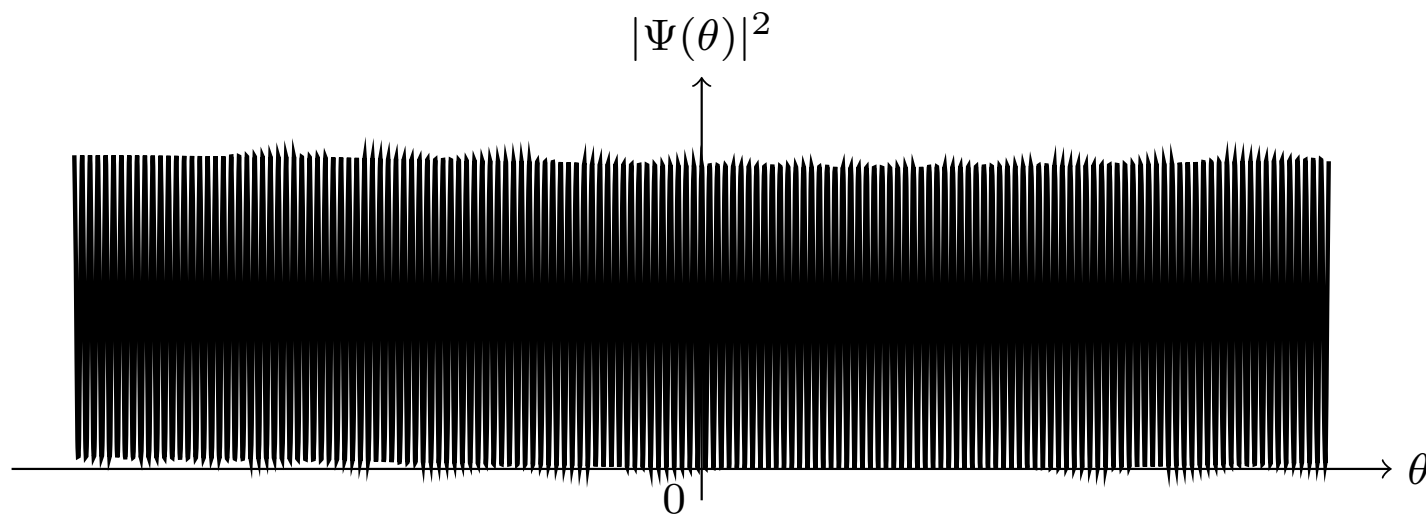
Intensité lumineuse dans la direction  $\theta$  pour  $d = 0.01\lambda$



Intensité lumineuse dans la direction  $\theta$  pour  $d = 5\lambda$



Intensité lumineuse dans la direction  $\theta$  pour  $d = 20\lambda$



### Mécanique ondulatoire

- Par **analogie** avec le champ électromagnétique dans le vide (qui est donc "libre"), on décrira en mécanique ondulatoire une **particule libre** de masse  $m$  et de vecteur vitesse  $\mathbf{v}$  à l'aide d'une **onde plane**. La fonction d'onde correspondante s'écrit

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

- Relations de **Louis de Broglie** :

$$\omega = \frac{E}{\hbar}, \quad \mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$$

- $\mathbf{p}$  est la **quantité de mouvement** de la particule :  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$

- $E$  est l'énergie (ici cinétique) de la particule :  $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$

### Équation de Schrödinger pour la particule libre

— La fonction d'onde associée à la particule libre s'écrit finalement

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - \frac{p^2}{2m} t)}$$

— Elle vérifie donc 
$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{p^2}{2m} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\left[ -\frac{p_x^2}{\hbar^2} - \frac{p_y^2}{\hbar^2} - \frac{p_z^2}{\hbar^2} \right]}_{\frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial z^2}} \Psi(\mathbf{r}, t) = \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t)$$

soit 
$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}} \longleftarrow \text{équation de Schrödinger pour la particule libre}$$

### Équations de Schrödinger dépendante et indépendante du temps

- **Généralisation** à une particule pour laquelle l'énergie potentielle d'interaction  $V(\mathbf{r})$  est non nulle (postulat)

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r})\times\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}} \quad \leftarrow \text{équation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT)}$$

- Séparation des variables d'espace et du temps (solution **stationnaire**) :

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \varphi(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad E : \text{énergie en mécanique ondulatoire}$$

- Comme  $i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = E\varphi(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ , il vient de l'ESDT

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\times\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})} \quad \leftarrow \text{équation de Schrödinger indépendante du temps}$$

### Équation de Schrödinger indépendante du temps : exemples

- Il est important de réaliser qu'il y a **deux inconnues** dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps : la fonction d'onde spatiale  $\varphi(\mathbf{r})$  mais également l'énergie associée  $E$ .
- Dès lors que la particule est **confinée** dans l'espace (comme les électrons le sont dans les molécules du fait de l'attraction nucléaire), l'énergie  $E$  prend des valeurs discrètes. L'énergie est alors **quantifiée**.
- **Oscillateur harmonique** quantique unidimensionnel :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\varphi(x) = E\varphi(x), \quad E \rightarrow E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad \text{où} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{et} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- **Atome d'hydrogène** :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\varphi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\varphi(\mathbf{r})}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = E\varphi(\mathbf{r}), \quad E \rightarrow E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad \text{où} \quad E_I = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV}$$

et  $n = 1, 2, 3, \dots$

### Interprétation probabiliste de la fonction d'onde

- On note  $d\mathbf{r} = dx dy dz$  le **volume infinitésimal** d'espace positionné en  $\mathbf{r}$
- Par analogie avec l'onde lumineuse, la **probabilité de présence** de la particule à la position  $\mathbf{r}$  s'exprime comme suit

$$d\mathcal{P}(\mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

- La quantité  $n(\mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{r})|^2 = \varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})$  est la **densité** de probabilité de présence

- Condition de **normalisation** :

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\mathcal{P}(\mathbf{r}) = 1 = \int_{\mathbb{R}^3} |\varphi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

$$\text{où } \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz$$



### Interprétation probabiliste de la fonction d'onde

— La **position moyenne** de la particule est définie comme suit :

$$\langle x \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} x \times d\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} x |\varphi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

$$\langle y \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} y \times d\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} y |\varphi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

$$\langle z \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} z \times d\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} z |\varphi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

— L'**impulsion moyenne** est définie comme suit :

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \int_{\mathbb{R}^3} \varphi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial x} d\mathbf{r}$$

$$\langle p_y \rangle = -i\hbar \int_{\mathbb{R}^3} \varphi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial y} d\mathbf{r}$$

$$\langle p_z \rangle = -i\hbar \int_{\mathbb{R}^3} \varphi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial z} d\mathbf{r}$$

### Références

- *Mécanique Quantique, Tomes I et II*, C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, et F. Laloë, Hermann (1973).
- *Physique Statistique*, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, et B. Roulet, Hermann (1989).