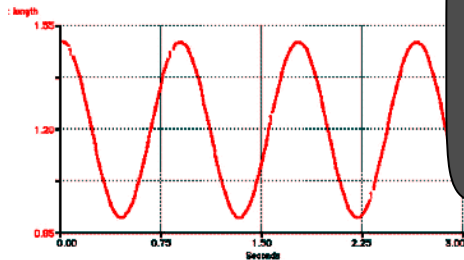


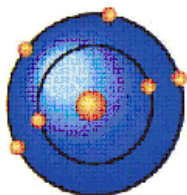
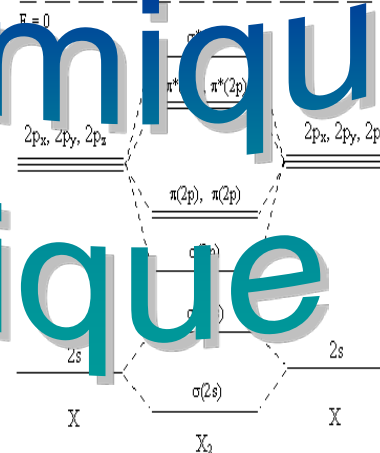
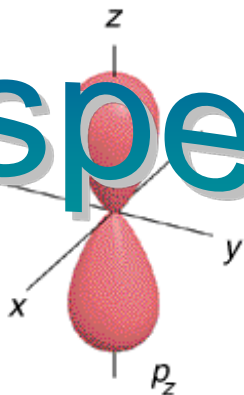
# CPH 404

$$H\psi = E\psi$$

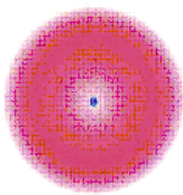


# La liaison chimique

## Aspect statique



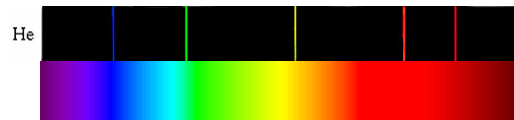
Bohr, 1913  
(planetary model)



Schrödinger, 1926  
(electron cloud model)

Armand Soldera

Département de Chimie



UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

## PLAN DE COURS

**Titre :** Chimie Quantique

**Sigle :** CPH 404

**Crédits :** 2

**Session :** Été 2013

Lundi 13h30-16h20

**Professeur :** Armand Soldera

**Salle :** D1-2021

**Horaire de disponibilité :**  
à confirmer

### Place du cours dans le programme

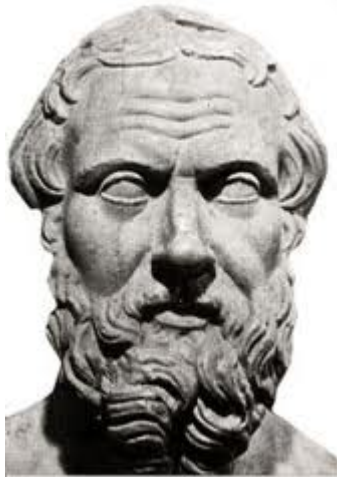
**Type de cours :** Obligatoire

### Contrôle des connaissances

**Minitests :** 40%

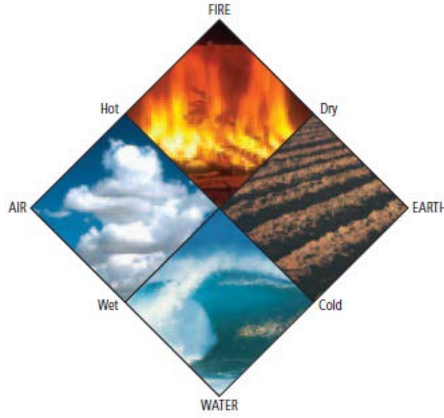
**Final :** 60%

# Une petite histoire de l'atome et de ses liaisons



✓ **Démocrite (460-370 a.d.)**

- La matière est composée d'atomes qui se déplacent à travers de l'espace vide
- Les atomes sont solides, homogènes, indestructibles et invisibles
- Différents types d'atomes présentent différentes tailles et formes
- La taille, la forme et le mouvement des atomes déterminent les propriétés la matière

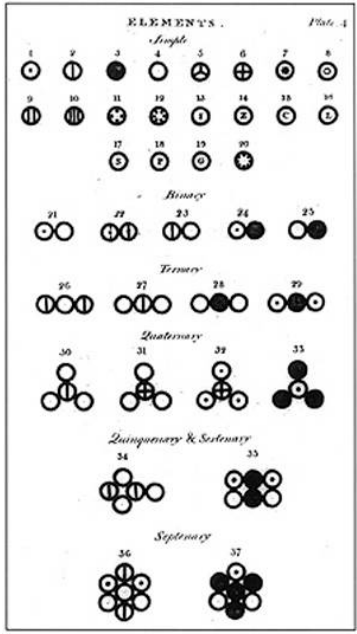


✓ **Aristote (384-322 a.d.)**

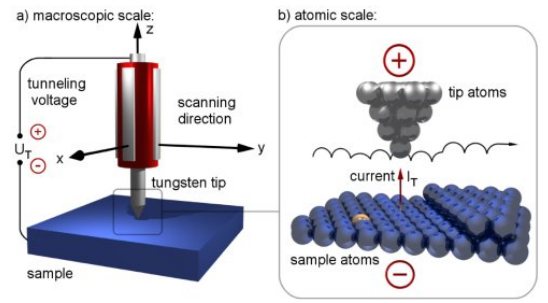
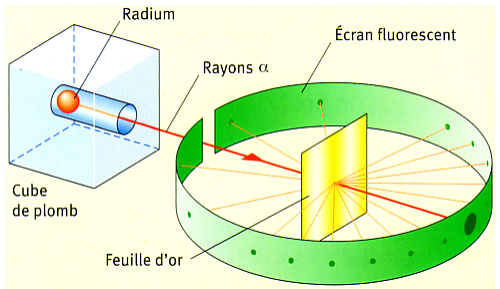
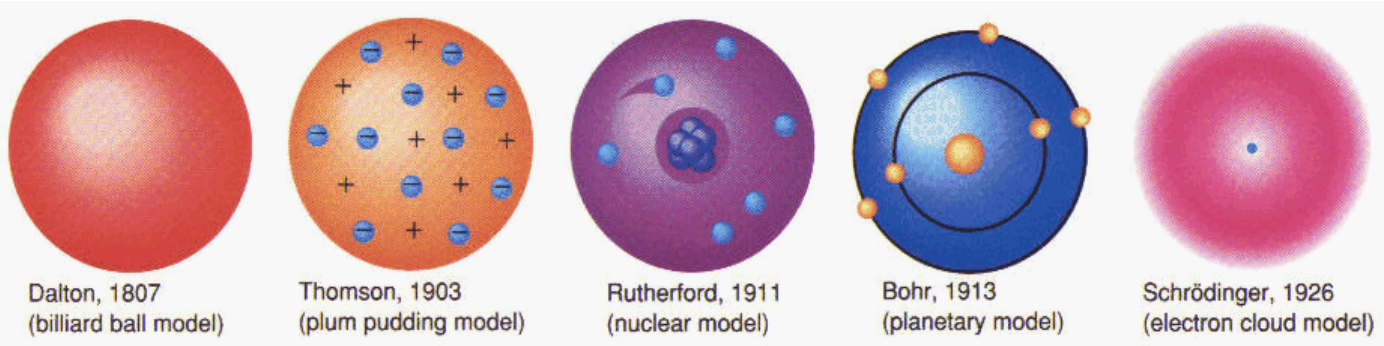
- L'espace vide ne peut exister
- La matière est constituée de terre, feu, air et eau

✓ **Dalton (1766-1844)**

- La matière est composée de particules extrêmement petites appelées les atomes
- Les atomes sont indestructibles et invisibles
- Les atomes d'un élément donné sont identiques en taille, masse et propriétés chimiques
- Ils sont différents d'un élément à un autre
- Différents atomes se combinent selon un certain ratio simple pour former des composés
- Dans une réaction chimique, les atomes sont séparés, se combinent ou se réarrangent

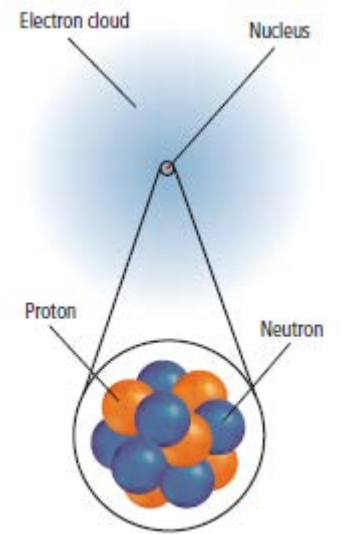


# ✓ Évolution de la notion d'atome



## ✓ Nombreuses questions

- Comment est-on arrivé à ce modèle de nuage électronique?
- Pourquoi doit-on utiliser des mathématiques?
- Impact sur ma chimie?
- ...

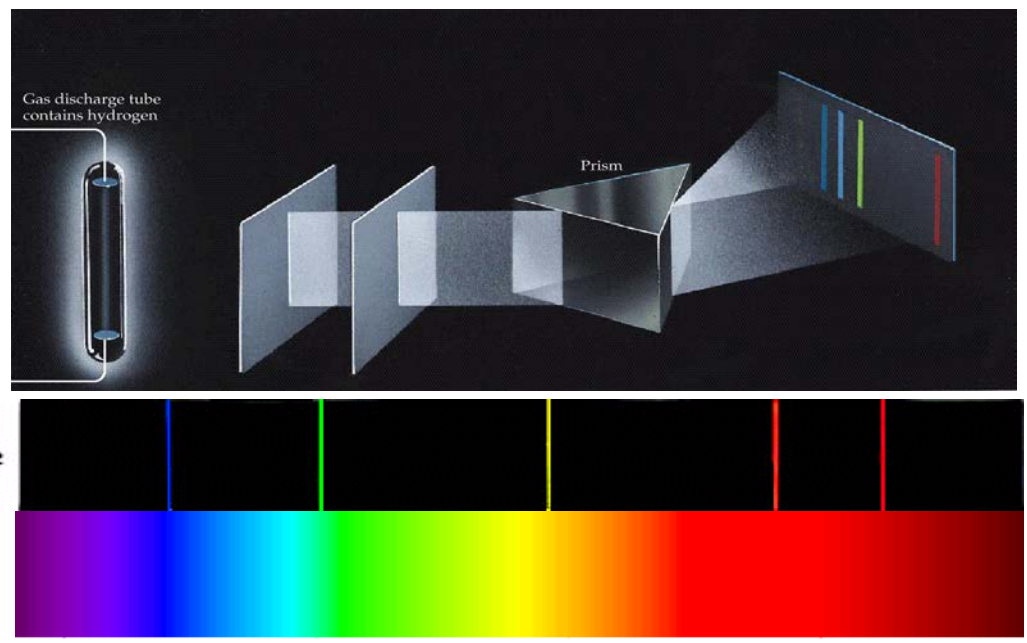


# ✓ La quantification de l'énergie

- Si on brûle certains éléments, ils émettent de la lumière.
- Comportement chimique est lié à l'arrangement des électrons au sein de l'atome
- Exemple : le fer quand il chauffe a une couleur rouge



## - Cas des gaz



## ✓ Que sait-on de la liaison chimique au début du XX<sup>ème</sup> siècle ?

- ~ 1850 : théorie de valence par Frankland, Kekulé, Couper, Butlerov, à partir des études de la structure de molécules (composition chimique, isomères, réactions chimiques)
- 1874 : stéréochimie organique par van't Hoff et le Bel → tétravalence de l'atome de carbone
- 1916 : théorie moderne de la valence électronique par Lewis → partage des électrons
- Peaufinage et consécration par chimie quantique : introduction d'un nouveau concept, la résonance

## ✓ La liaison chimique

- *Il y a liaison chimique entre 2 atomes ou groupes dans le cas où les forces agissant entre eux sont telles qu'elles mènent à la formation d'un agrégat avec assez de stabilité pour le considérer comme une espèce moléculaire indépendante*
- Les différentes liaisons
  - La liaison ionique, et autres liaisons électrostatiques : NaCl,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$
  - La liaison covalente : H:H (H-H)
  - La liaison métallique; les liaisons fractionnelles : mobilité des électrons.

## ✓ Le concept de résonance

- Heisenberg : 1926
- Introduction de la fonction d'onde,  $\psi$

✓ **De quoi sont faites les molécules?**

1. Les molécules sont composées de groupes fonctionnels et de squelettes structuraux
2. Les molécules sont composées d'atomes
3. Les molécules sont composées de liaisons, paires célibataires et de structures avec des électrons délocalisés
4. Les molécules sont composées d'électrons et de noyaux

✓ **Molécules**

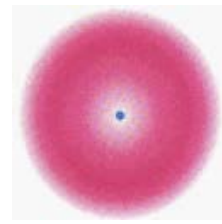
- Murs avec des briques  
OU
- Omelettes avec des œufs



Structures électroniques

✓ **Interactions entre atomes**

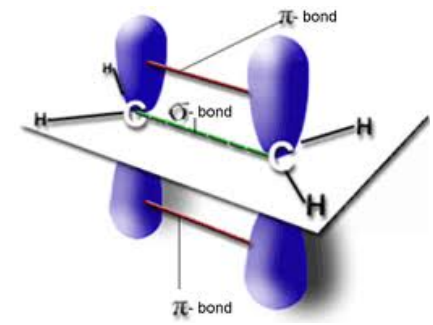
- Molécules formées d'atomes
  - Que se passe-t-il quand ils s'approchent l'un de l'autre ?
  - Penser un atome fixe, et l'autre s'approche
  - 2 effets:
    - Distribution électronique de l'atome cible est polarisée : mouvement des électrons modifié par la combinaison des attractions et répulsions des particules chargées → distorsion de la distribution électronique, symétrie sphérique est perdue
    - La « taille » globale de la distribution électronique change due aux électrons étant plus proches ou plus éloignés du noyau
- Formation d'une liaison : mouvement original des électrons est grandement modifié par les 2 noyaux → nouvelles distributions





✓ **La liaison covalente**

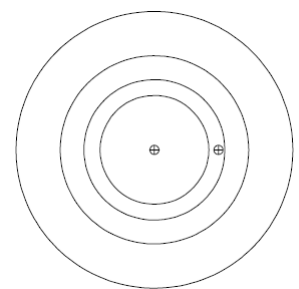
- Pourquoi la plupart des atomes ont-ils tendance à former une liaison
- Seuls les gaz rares présentent un arrangement électronique stable → ils ne forment que rarement des liaisons
- En partageant les électrons de valence → configuration électronique des gaz rares
- Cas de l'éthène



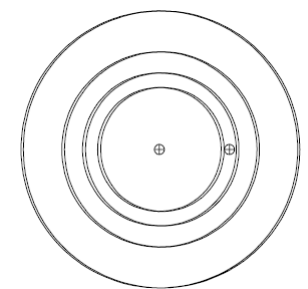
✓ **Liaison**

- Les 2 atomes sont liés via une liaison chimique ou
- La distribution électronique autour des 2 noyaux présente une nouvelle structure : certains électrons restent distribués de la même manière autour des noyaux, mais d'autres ont complètement changé leur distribution

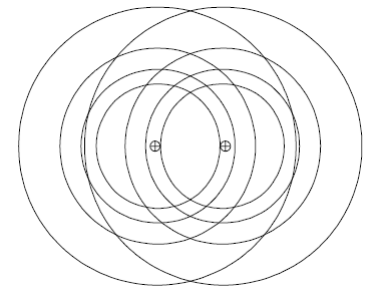
Distribution électronique de l'atome H seul dans H<sub>2</sub>



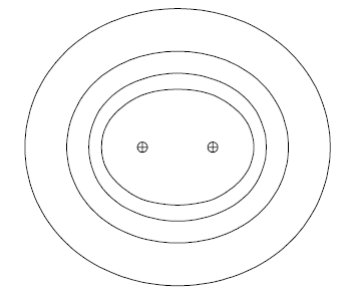
Changement dans la distribution de l'atome H due à l'autre H dans H<sub>2</sub>



Distribution électronique des 2 H dans H<sub>2</sub>



Distribution électronique de la molécule de H<sub>2</sub>

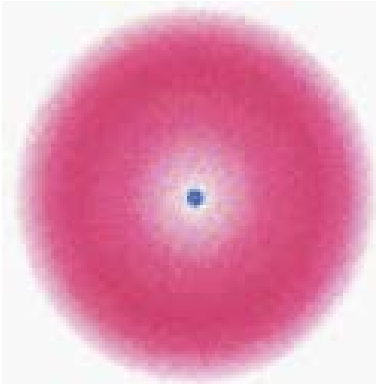
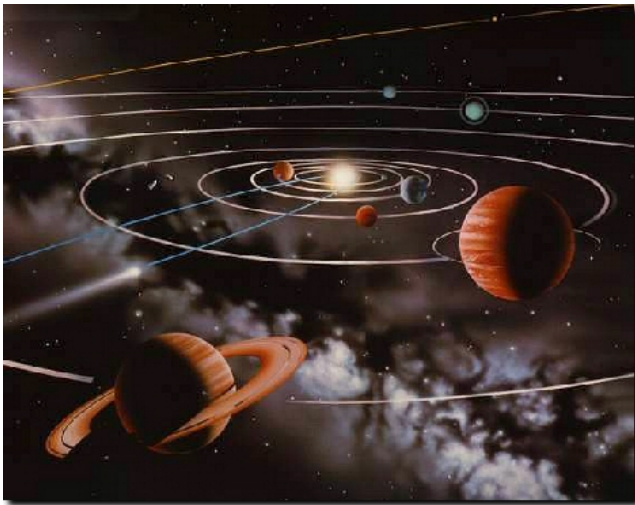


✓ **Nombreuses questions**

- Comment se forment les molécules polyatomiques?
  - Pourquoi il y a saturation d'une liaison? Exemple : pourquoi C forme 4 liens et non 6?
  - Comment est déterminée la forme de molécules polyatomique ?
- Réponses quantitatives données par la chimie quantique

✓ **Système classique et molécules**

Existe-t-il une équation qui régirait le tout ? Après équation de Newton, on aurait pu penser que l'équation de Schrödinger le fasse ... → NON



$$F = m \frac{d^2 r}{dt^2}$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}; t)$$

## ✓ Principe de la chimie quantique

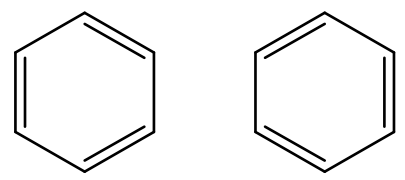
- En chimie quantique, l'état d'un système est représentée par une fonction d'onde,  $\psi$ .
- État quantique stationnaire d'une molécule : état caractérisé par des valeurs finies de l'énergie totale du système.
- Un état quantique est désigné par un nombre quantique,  $n$ , et par un ensemble de 2 ou plus nombres quantiques. Energie  $E_n$  pour  $\psi_n$ .
- Prédiction peuvent être faites mais ne sont pas uniques : nature statistique. Ex : où se trouve l'électron ?

## ✓ Résonance

- Soient 2 structures I et II qui représentent le système d'étude
- La fonction la plus générale a la forme suivante:

$$\psi = a\psi_I + b\psi_{II}$$

- Seul le rapport  $a/b$  est significatif
  - Si  $b/a$  est très petit  $\rightarrow \psi \approx \psi_I$  et *vice versa*
  - Si  $b/a$  de l'ordre de l'unité, l'état normal du système est constitué des 2 structures : système résonant



## D'où vient $\psi$ ?



$$i\hbar\dot{\psi} = \hat{H}\psi$$

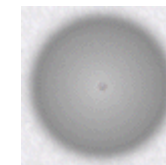
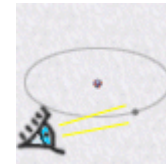
$$i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r};t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r};t)$$

Ce qui sera vu en cours:

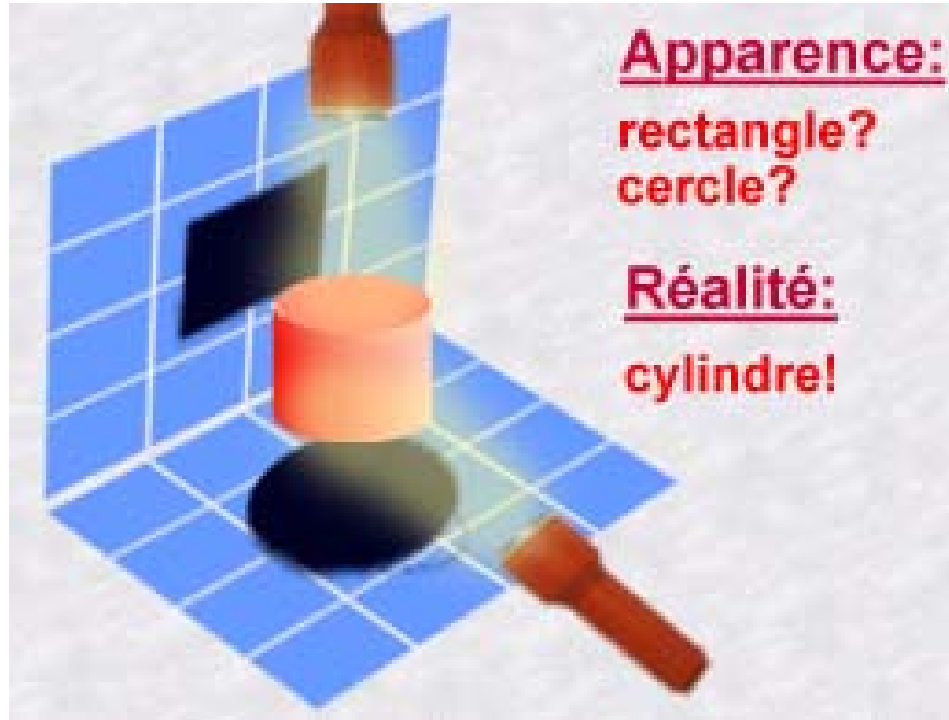
$$\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

Mais auparavant, regardons une conséquence directe de l'équation de Schroedinger sur la vie d'un chat!

# Chat de Schrodinger



# Qu'est-ce que la réalité?

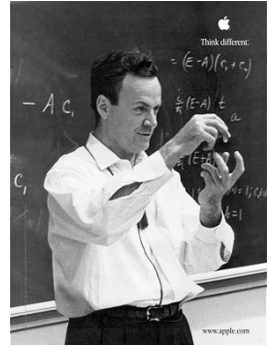


✓ **Comment voir ce que l'on ne peut voir???**

- Utilisation de l'approche la plus rigoureuse possible : les mathématiques
- Doit-on tout démontrer? → NON
- Mathématique ET Compréhension du phénomène
- Dans ce cours :

- Mathématique : ce qui est nécessaire; les bases sont supposées être connues!
- Compréhension : dans les limites de ce que l'on peut comprendre!

Feynman : « We have always have had a great deal of difficulty in understanding the world view that quantum mechanics represents. At least I do, because I'm an old enough man that I haven't got to the point that this stuff is obvious to me. »



✓ **Exemple d'utilisation des mathématiques**

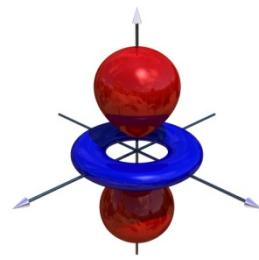
- Solutions de l'ÉdS : orbitales ; c'est une FONCTION

Ex.:  $3d_z^2$

- Orbitales de l'atome d'hydrogène : Orbitales Atomiques, OA

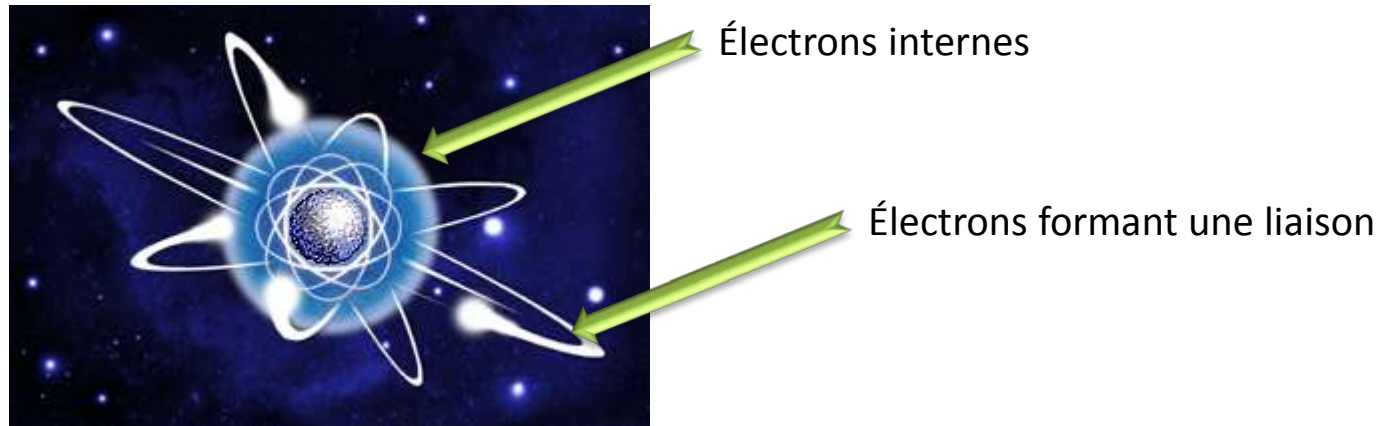
- Attention: électron occupe une OA ≠ renard dans sa tanière ➡ Probabilité

- ÉdS :  $\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$  ➡  $\psi(\mathbf{r})$  ➡  $|\psi(\mathbf{r})|^2 = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$  ←



## ✓ Retour sur les atomes

- Leur structure électronique
  - Lois des forces entre particules chargées : loi de Coulomb
  - La mécanique de Schrödinger
  - Le principe de Pauli
- OA de l'atome d'H sont utilisées pour décrire (point de départ) la structure des atomes à plusieurs électrons
- Le principe de Pauli, restreignant l'occupation des OA, génère la périodicité des propriétés des atomes





# ✓ La liaison entre 2 atomes

- Somme des distributions des 2 atomes  $\neq$  Distribution au sein d'une liaison  $\rightarrow$  O.M.
- Description de la distribution des 2 électrons formant une liaison par une orbitale qui correspond à la somme de 2 OA

$$(x + y)^2 \neq x^2 + y^2$$

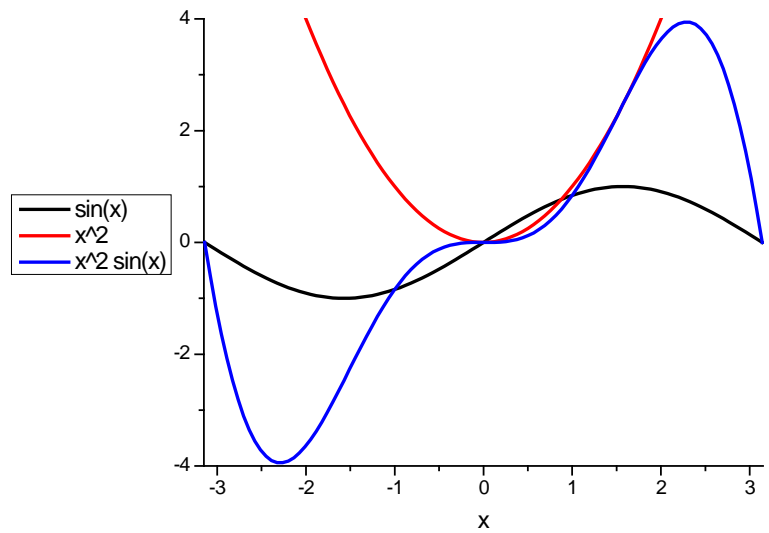
- Mais comme les liaisons chimiques ne partagent pas les électrons de manière équivalente entre les 2 atomes formant le lien, nous utilisons une combinaison linéaire pondéré des OA de ces 2 atomes
- Une conséquence : fonctions mutuellement exclusives

$$f_n(x) = \frac{x^n}{n!}$$

$$\sin(x) = f_1(x) - f_3(x) + f_5(x) - f_7(x) + \dots$$

$$\cos(x) = 1 - f_2(x) + f_4(x) - f_6(x) + \dots$$

$$f_2(x) \sin(x) = \frac{x^2}{2} \sin(x)$$



$$S = \int_{-\pi}^{\pi} x^2 \sin(x) dx = 0$$

Fonctions orthogonales

Intégrale de recouvrement

$$S = \int_a^b f(x) g(x) dx$$

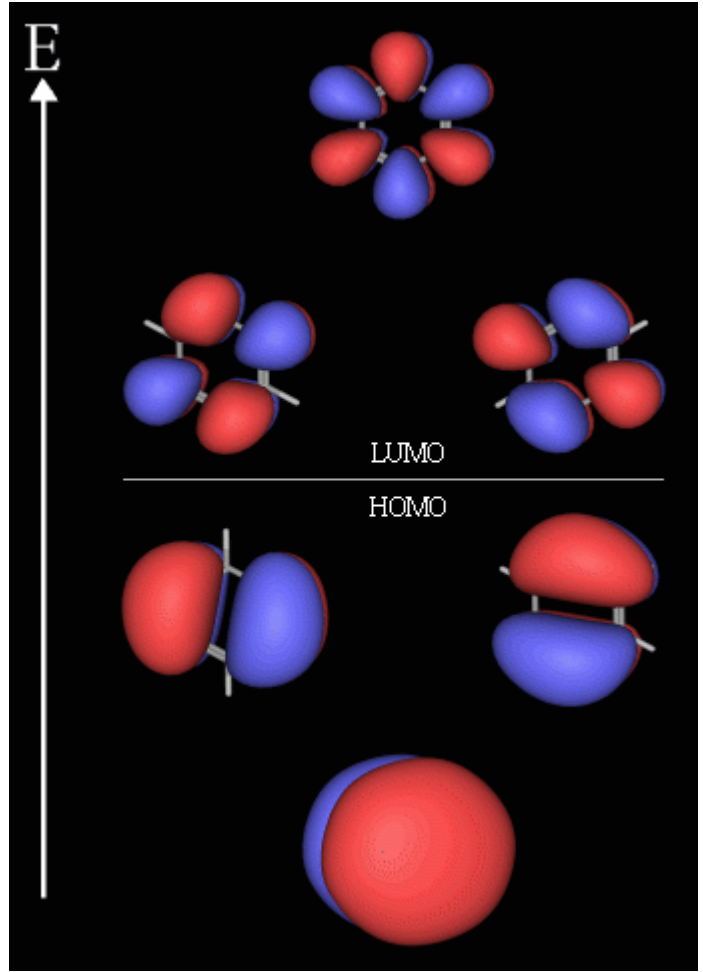
✓ **Conséquences**

- Recouvrement

$$S = \int 1s(x) 2s(x) dx = 0$$

Cas du benzène

- Orientation spatiale



✓ **Points à retenir**

- L'état d'un système est représentée par une fonction d'onde,  $\psi$ .
- La nature au niveau de l'atome est statistique. Ex : position de l'électron n'est pas connue

-  $\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \Rightarrow \psi(\mathbf{r}) \Rightarrow |\psi(\mathbf{r})|^2 = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \Rightarrow \text{Probabilité}$

- Recouvrement  $S = \int 1s(x)2s(x)dx = 0$

✓ Équation de Schrödinger indépendante du temps

- Pourquoi doit-on l'utiliser?
- Qu'exprime-t-elle?

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

✓ Que fait-on avec elle?

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

Traitement de la partie cinétique

Traitement du potentiel

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

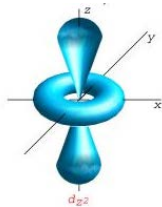
$$V(\mathbf{r}) = 0$$

$$V(\mathbf{r}) \neq 0$$

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

électron-noyau  
H  
He<sup>+</sup> ...

électron-électron

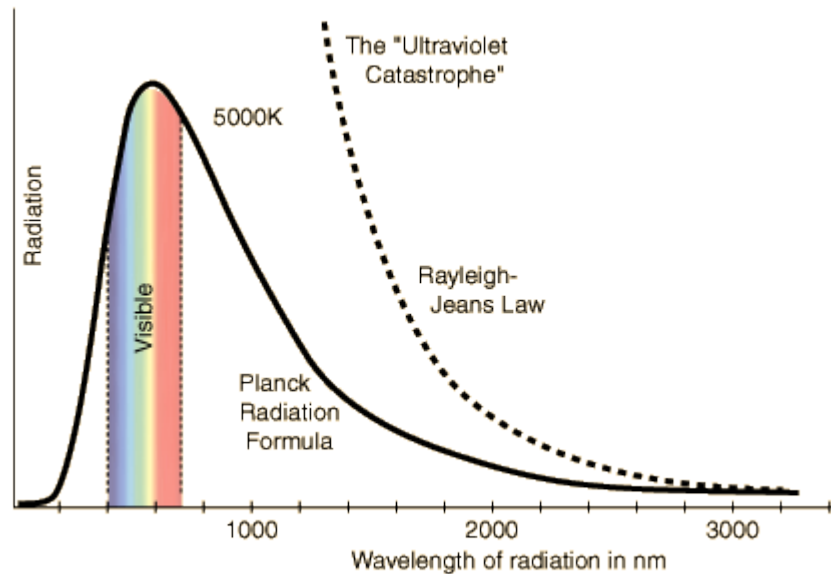


$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

Calculs quantiques ...

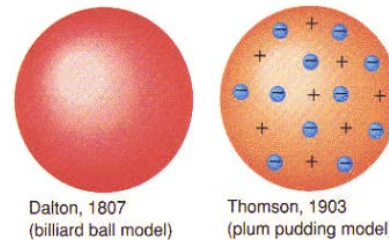
# Chapitre 1

## Du Classique au Quantique



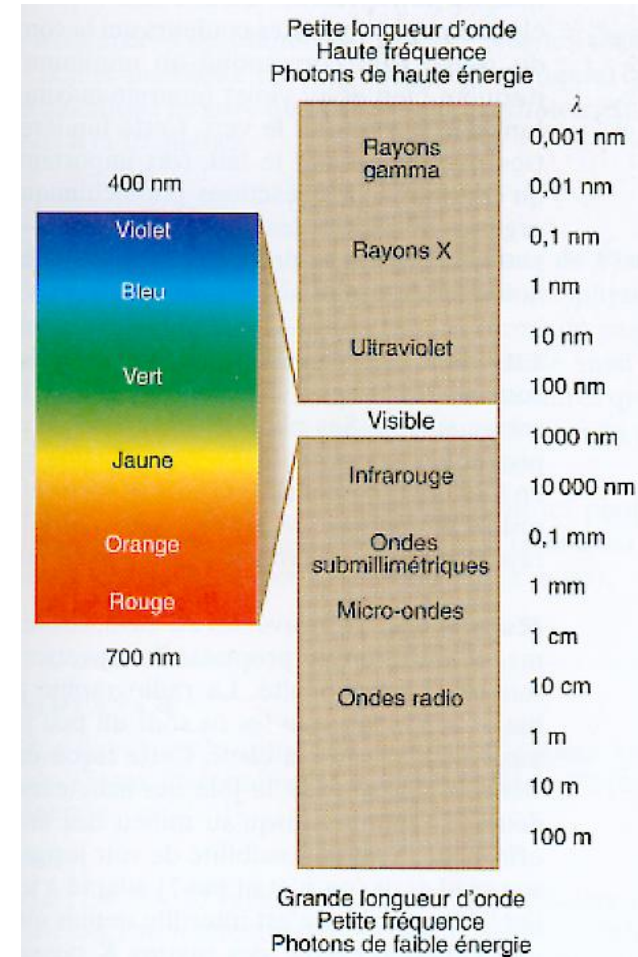
## ✓ Chimie

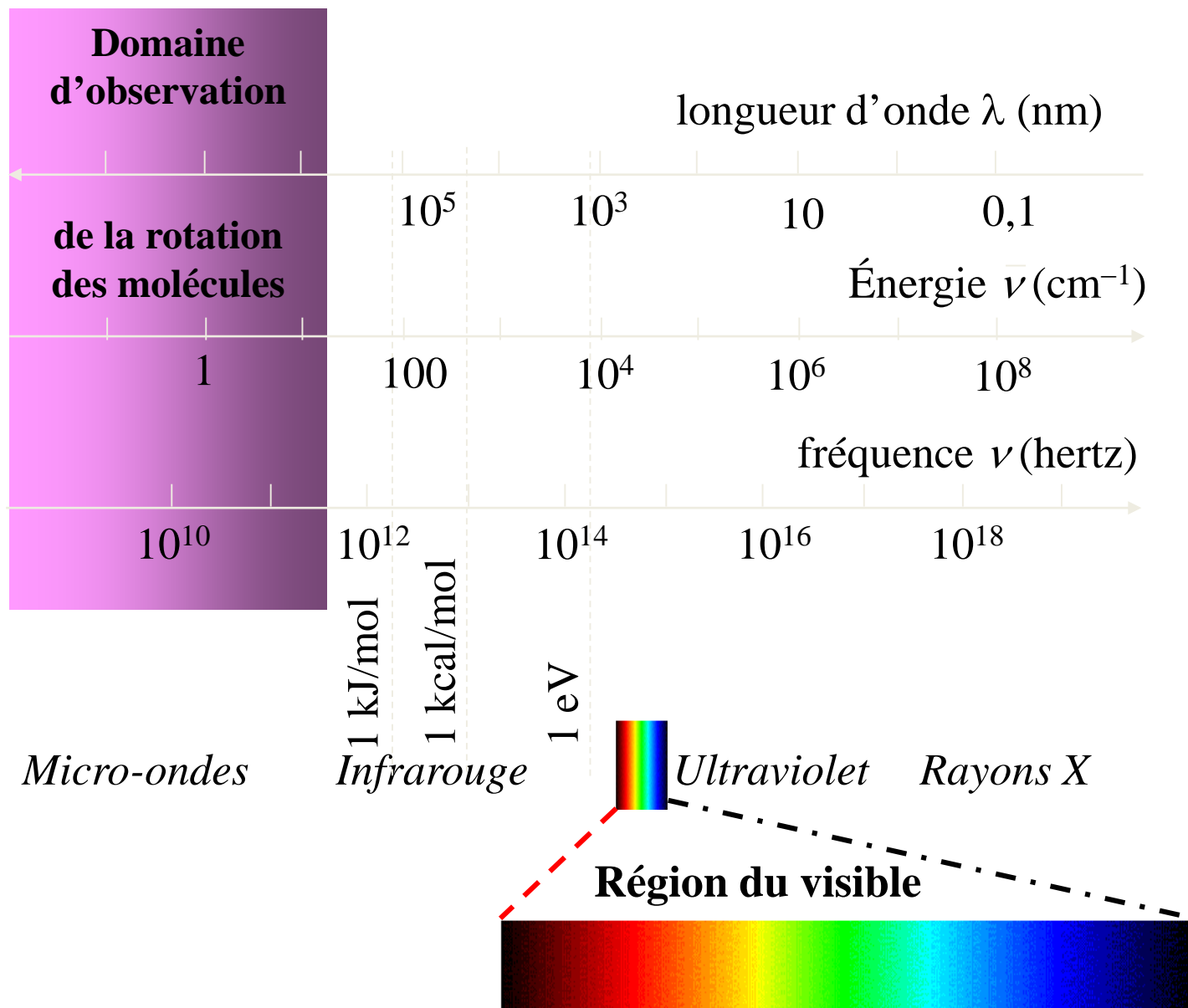
- La calorique était chose du passé
- La loi atomistique provoquait encore des dissensions
- L'atome: une boule de billard
- Existence de l'éther



## ✓ Physique

- On savait presque tout résoudre
- Quelques guéguerres: nature ondulatoire ou corpusculaire de la lumière
- MAIS il restait
  - Rayonnement du corps noir
  - Effet photoélectrique
  - $C_v \rightarrow 0$  quand  $T \rightarrow 0$

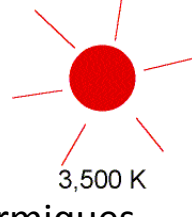
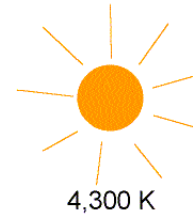
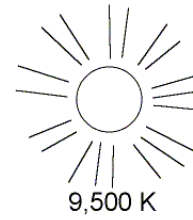
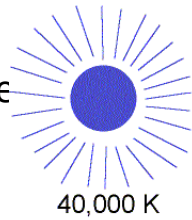




# Historique

## ✓ Catastrophe UV

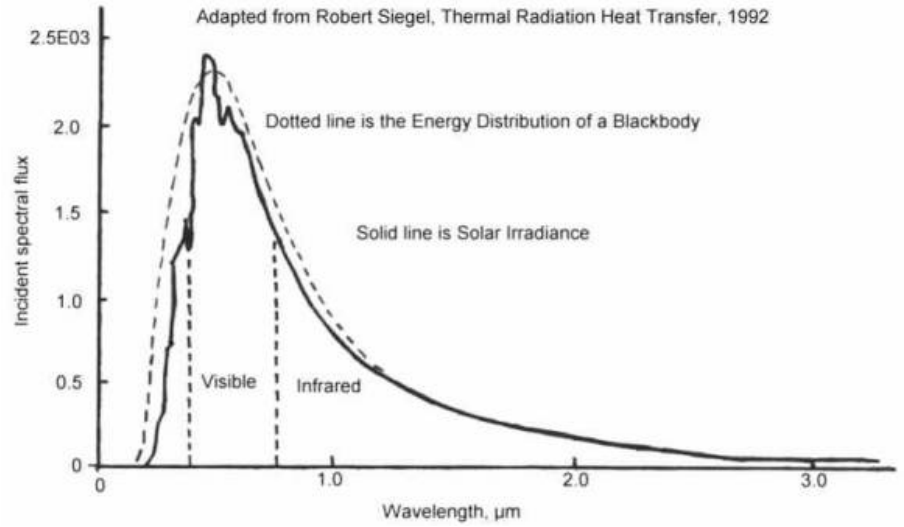
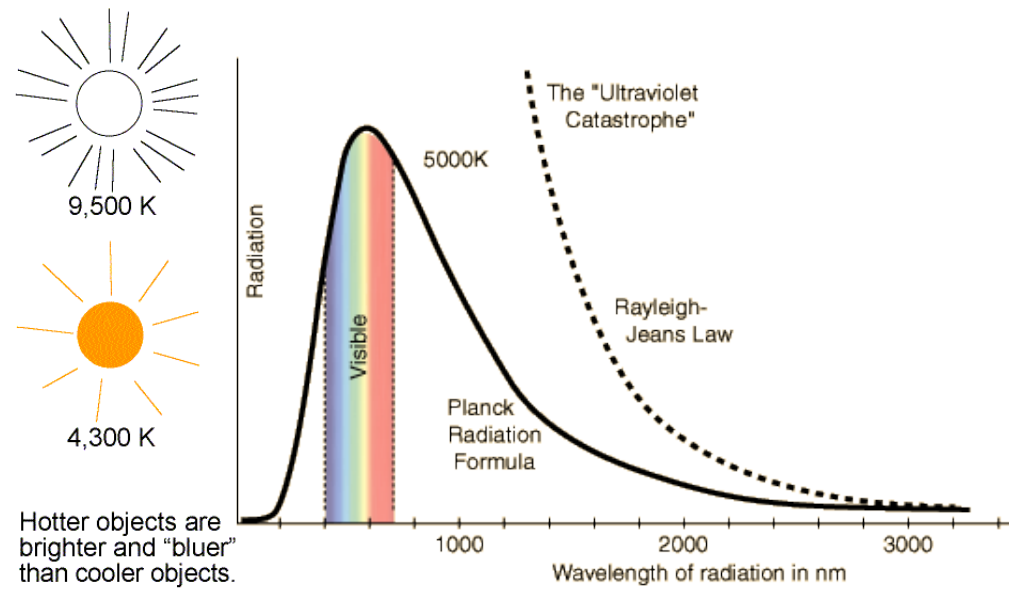
- Une température peut être assimilée à une radiation



Chauffage d'un objet

- Il existe des radiations thermiques

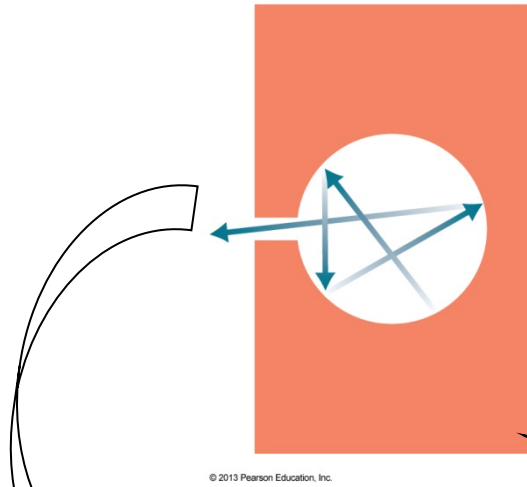
Radiation du soleil:



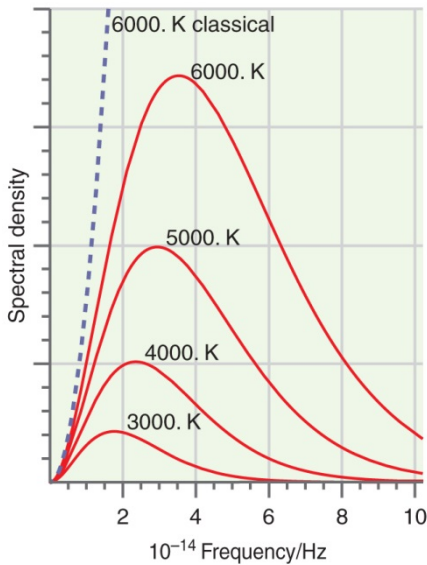
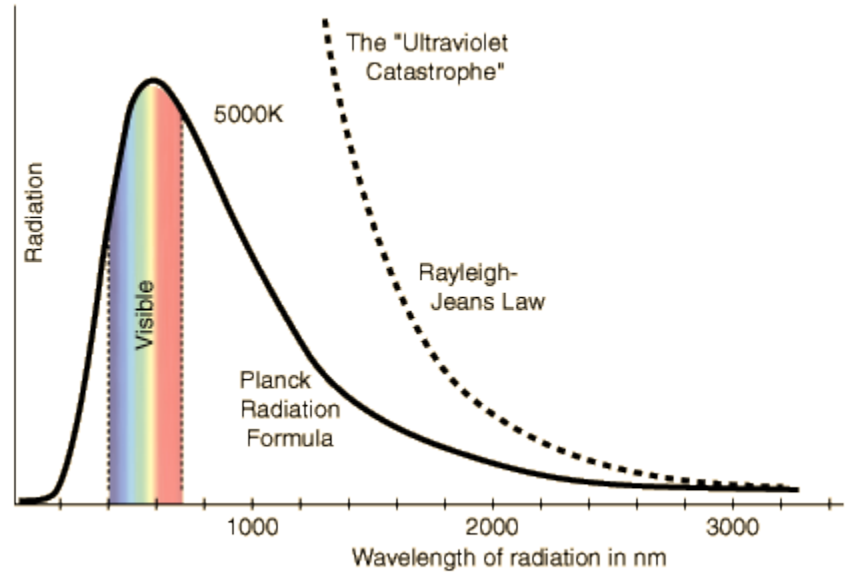


# Historique

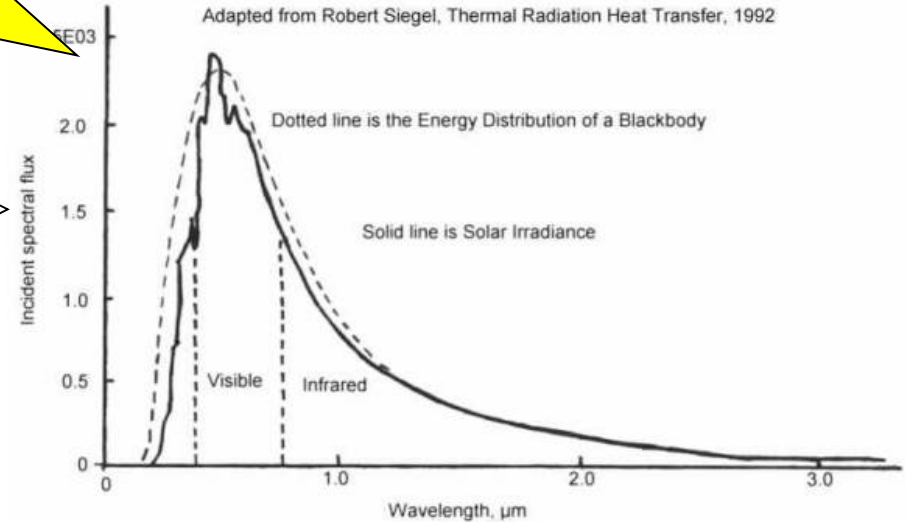
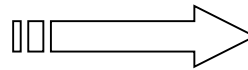
## ✓ Corps idéal: corps noir

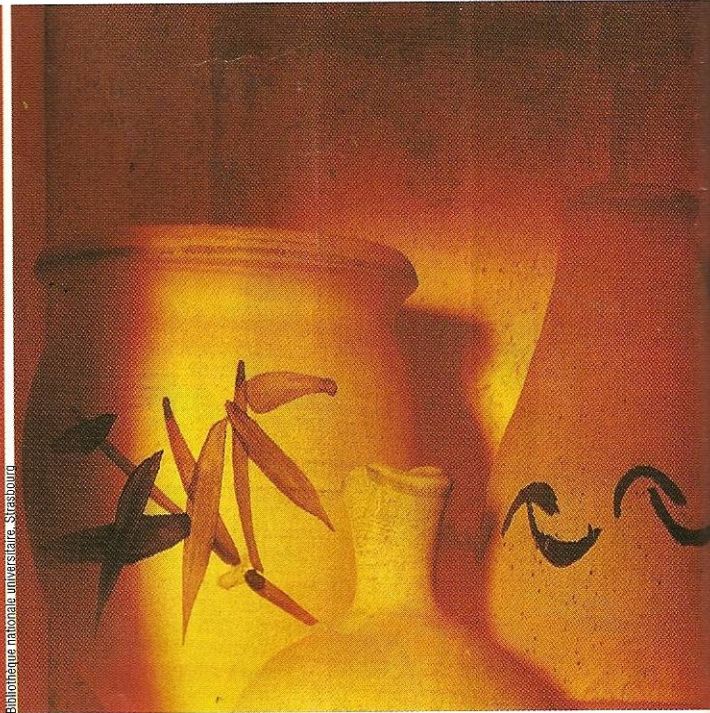
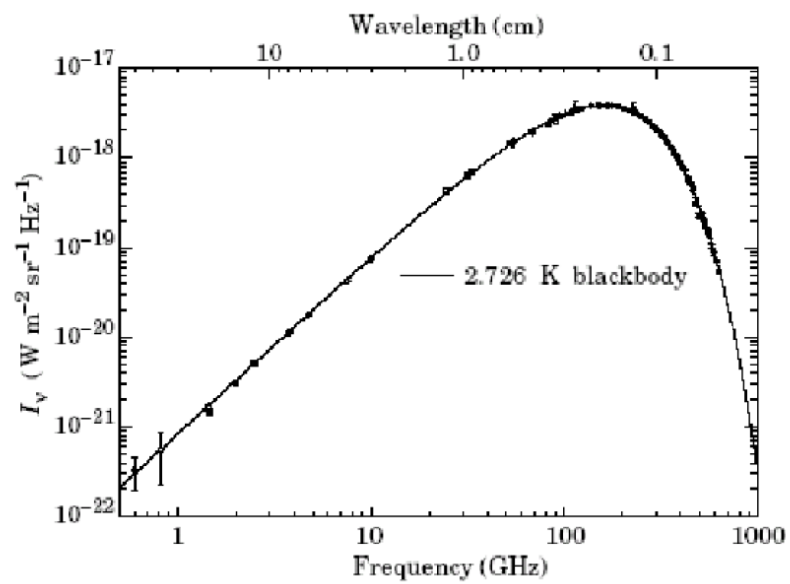


© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.





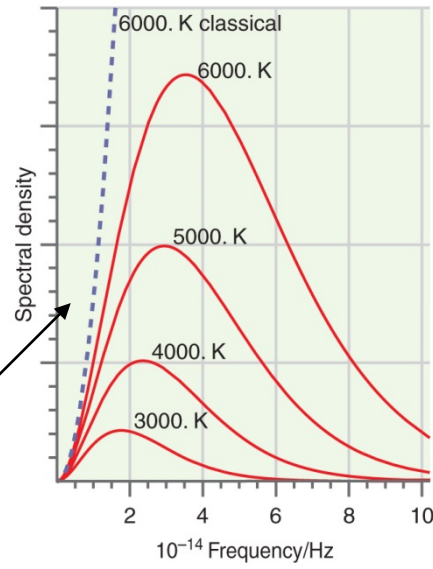
bibliothèque nationale universitaire - Strasbourg

✓ Un peu de maths ...

*Catastrophe UV*

Classique:  
loi de Rayleigh-Jeans

$$\rho_\nu(T) d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu$$



Non-Classique:  
loi de distribution de Planck

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

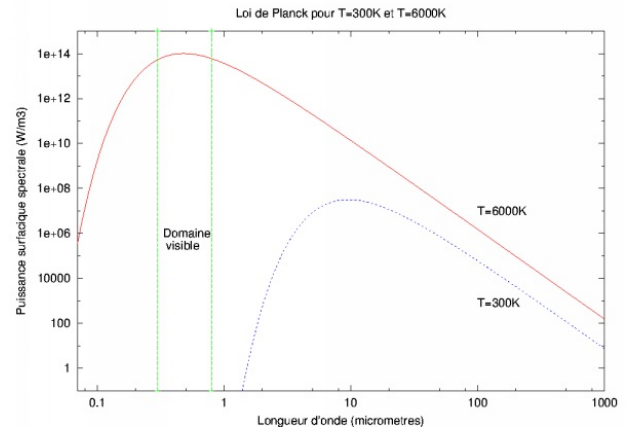
Grâce à Planck, on retrouve toutes les lois classique ou empiriques sur le rayonnement du corps noir

- Loi de Rayleigh-Jeans
- Loi de Wien

$$\lambda_{\max} T = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

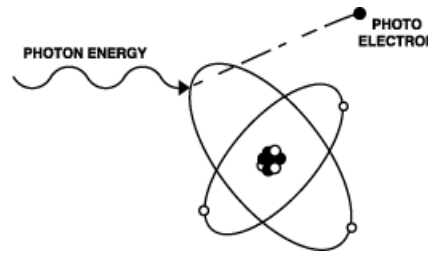
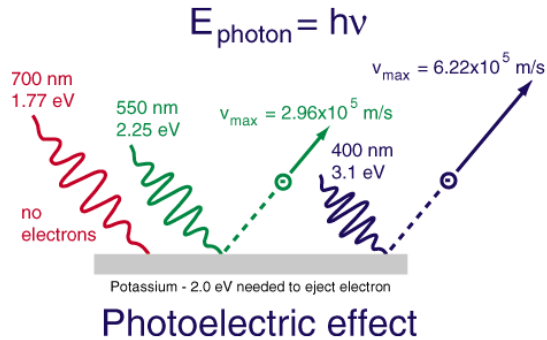
- Loi de Stefan

$$E = \frac{4\sigma}{c} T^4$$



# ✓ Effet photoélectrique

- UV: les e<sup>-</sup> sont émis d'une surface métallique
- MAIS non prévu par théorie classique de l'électromagnétisme



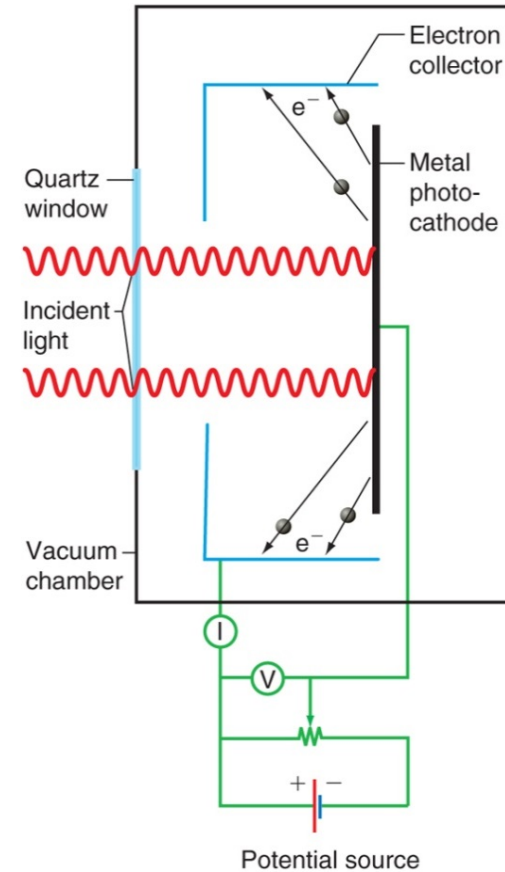
- Arrivée d'Einstein: une radiation existe sous forme de petits paquets d'énergie, les *photons*

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi$$

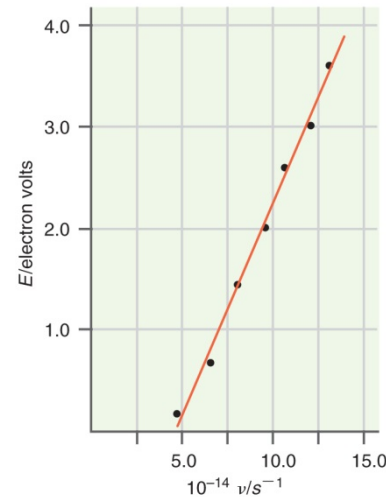
$$E_e = \beta\nu - \phi$$

*fonction de travail*

© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.

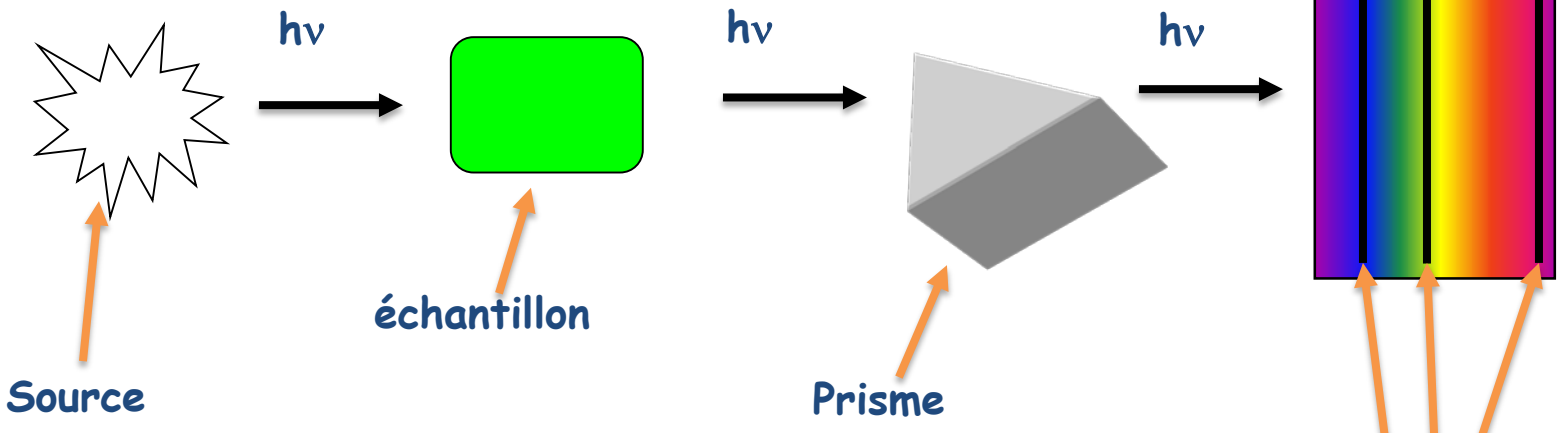


© 2013 Pearson Education, Inc.



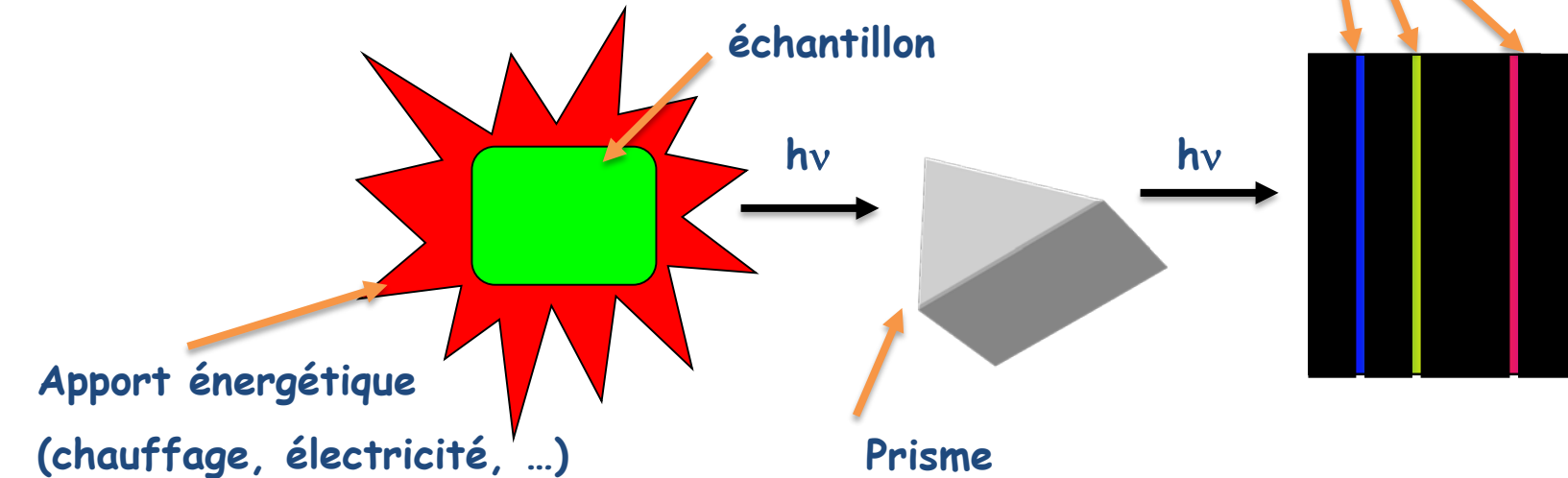


# ✓ Spectres d'absorption

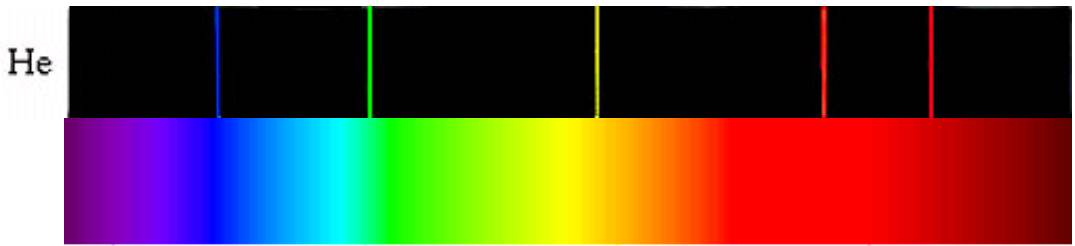
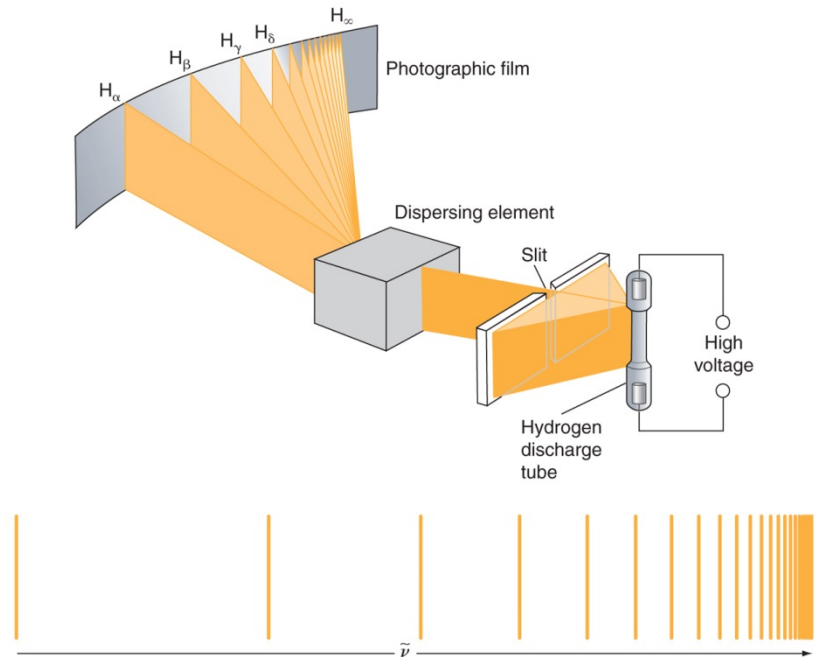
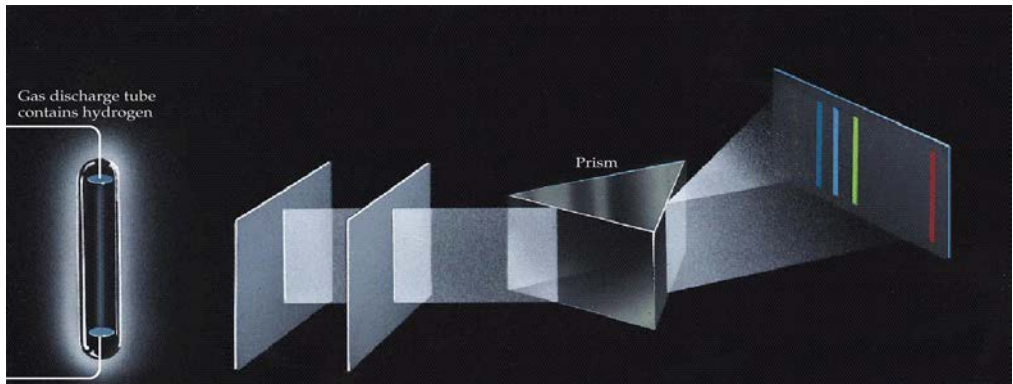


Certaines longueurs d'onde ont été *absorbées !!*  
*émises !!*

# ✓ Spectres d'émission

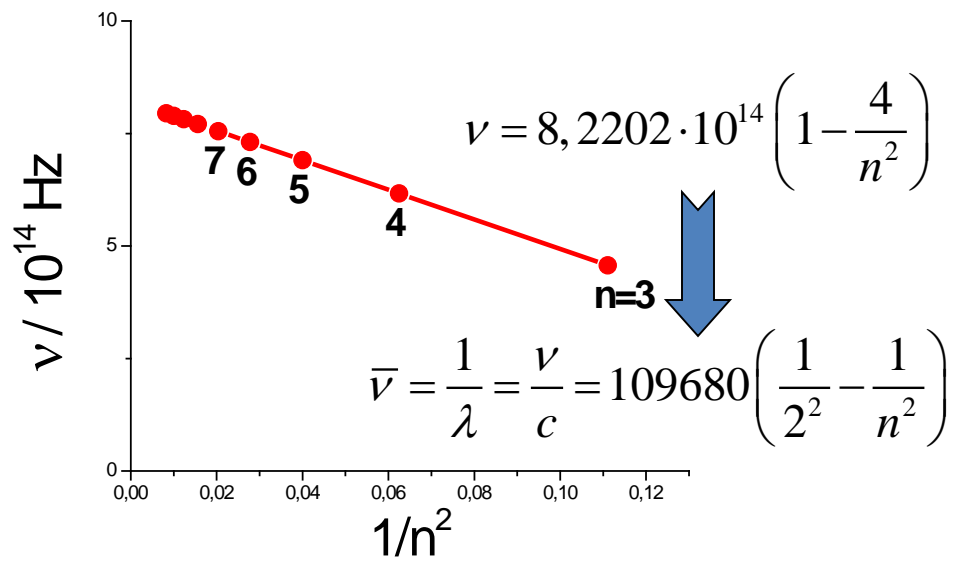
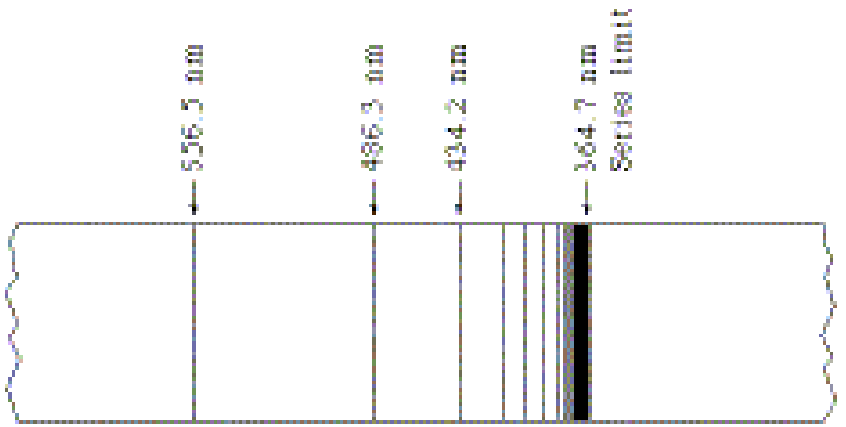


# ✓ Spectre atomique de l'hydrogène



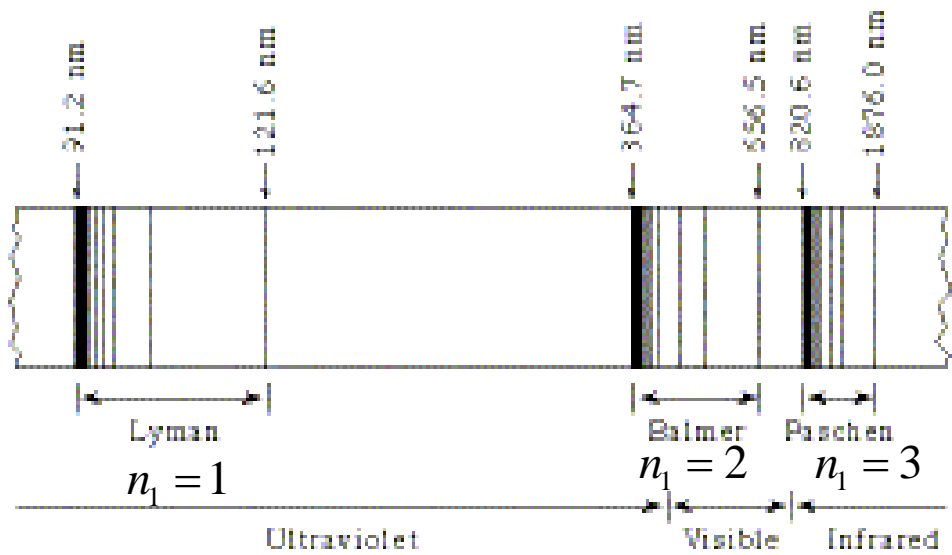
© 2013 Pearson Education, Inc.

Spectre de Balmer: spectre de l'hydrogène dans le visible





✓ Différents spectres



Formule de Rydberg

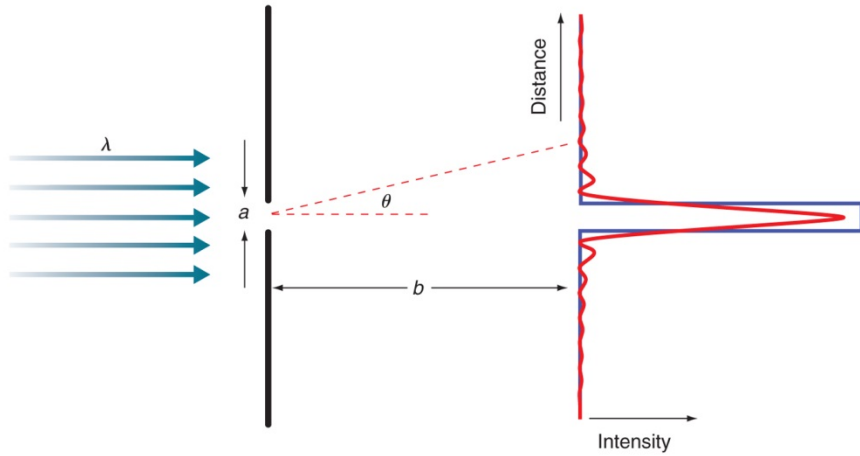
$$\bar{\nu} = 109677,57 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

✓ Énergie de l'atome H est quantifiée

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2} \quad R_H = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

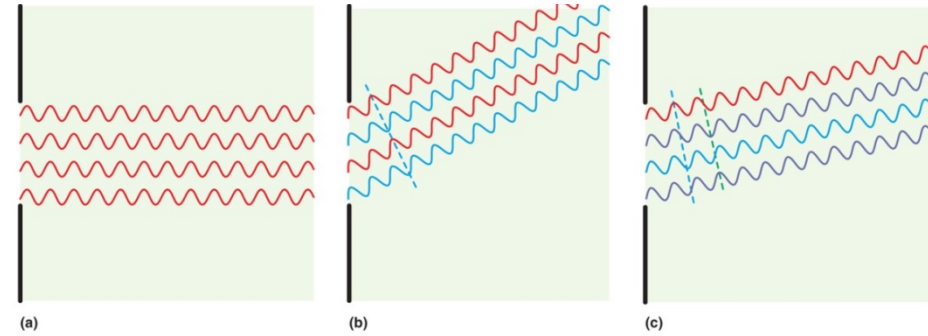
- Un atome peut aller d'un niveau d'énergie à un autre en absorbant ou en émettant un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre ces deux niveaux

# ✓ Fentes de Young

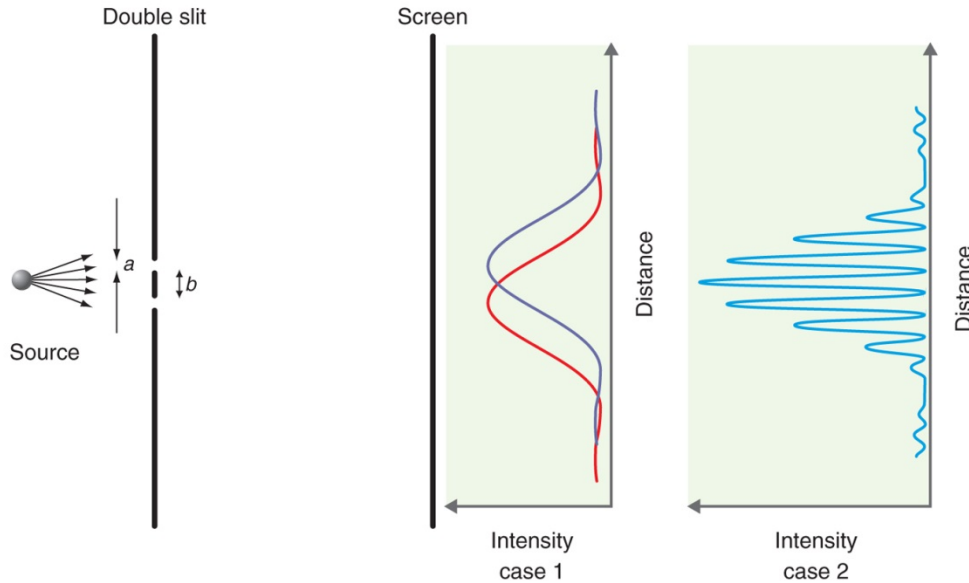


$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{a}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm \dots$$

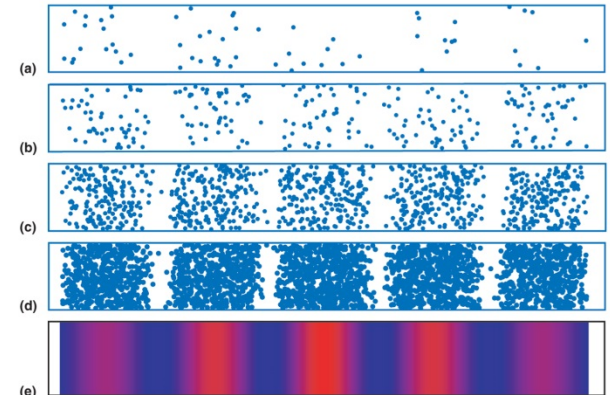
© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.

# ✓ Nature ondulatoire de la matière

Réflexion

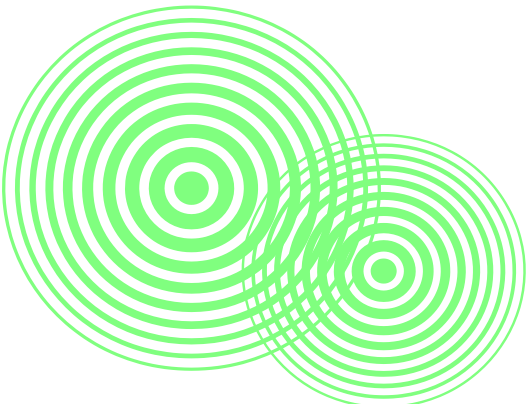
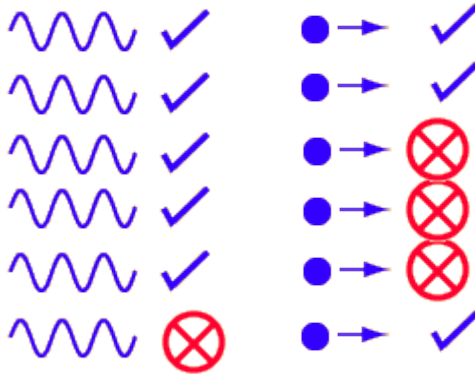
Réfraction

Interférence

Diffraction

Polarisation

Effet Photoélectrique



## Dualité Onde-Particule

- La matière (une particule) comme la lumière (un photon) manifeste une dualité de comportement onde-corpuscule
- Relation de de Broglie (1924):

Louis de Broglie propose que la matière, comme la lumière, est assujettie à la *dualité onde – corpuscule*

Attribut  
ondulatoire

$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$

Attribut  
corpusculaire

Exemples d'application:

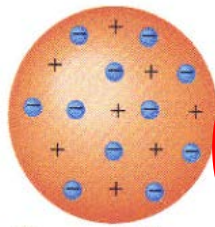
*balle de 140 g se déplaçant à 40 m/s*  $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(0.14 \text{ kg})(40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})} = 1.2 \cdot 10^{-34} \text{ m}$

*e<sup>-</sup> se déplaçant à une vitesse v=c/100*  $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg})(2.998 \cdot 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})} = 2.43 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

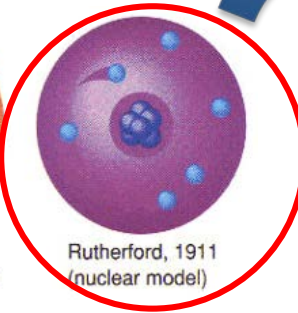
# ✓ Moment angulaire



Dalton, 1807  
(billiard ball model)



Thomson, 1903  
(plum pudding model)



Rutherford, 1911  
(nuclear model)



Idée de Bohr !

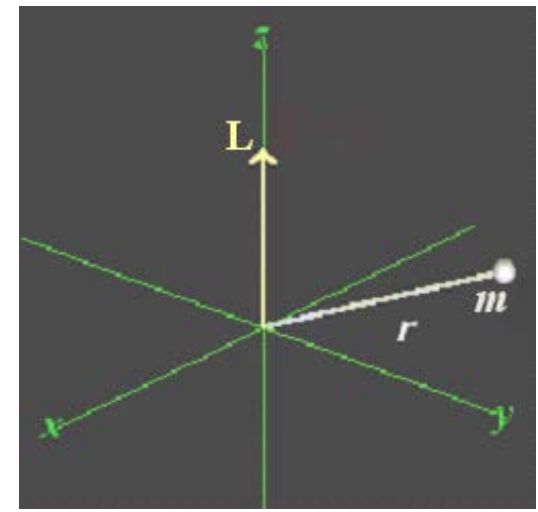
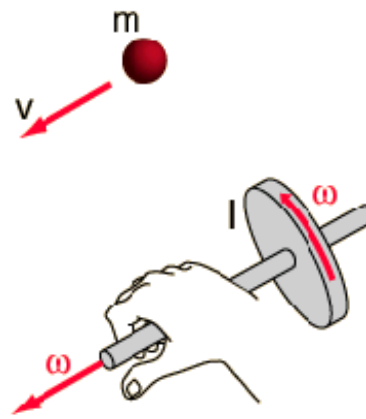
$$K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m r^2 \omega^2$$

$$= \frac{1}{2} I \omega^2$$

$I$ : moment d'inertie  
 $\omega$ : vitesse angulaire

Moment linéaire  $p = m \cdot v$

Moment angulaire  $l = I \times \omega$   
 $l = mvr$



- Introduction de la masse réduite

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$$I = \left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) r^2$$

$\mu$  *masse réduite*

$$I = \mu r^2$$

$$\boxed{\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}$$

- Cas de l'atome d'hydrogène

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx \frac{1836 m_e^2}{m_e + 1836 m_e} = \frac{1836}{1837} m_e$$

$$\mu \approx m_e$$



le proton est considéré comme fixé

✓ **Mouvement circulaire**

- Accélération:

$$\vec{a} = \vec{a}_t + \vec{a}_c$$

*accélération tangentielle*      *accélération centripète*

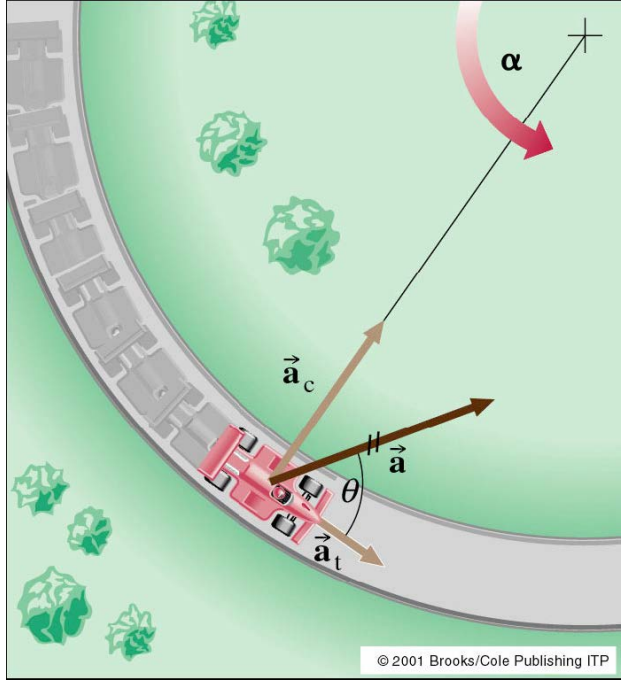
$$\vec{a} = \frac{d^2s}{dt^2} \vec{u}_t + \frac{v^2}{R} \vec{u}_c$$

- Démonstration

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \vec{u}_t \frac{ds}{dt} \right)$$

$$\vec{u}_t \frac{d\vec{u}_c}{d\theta} = 0$$

$$\vec{a}_c = \frac{v^2}{R} \vec{u}_c \quad \Rightarrow \quad F_c = \frac{mv^2}{R} \quad \text{Force centripète}$$



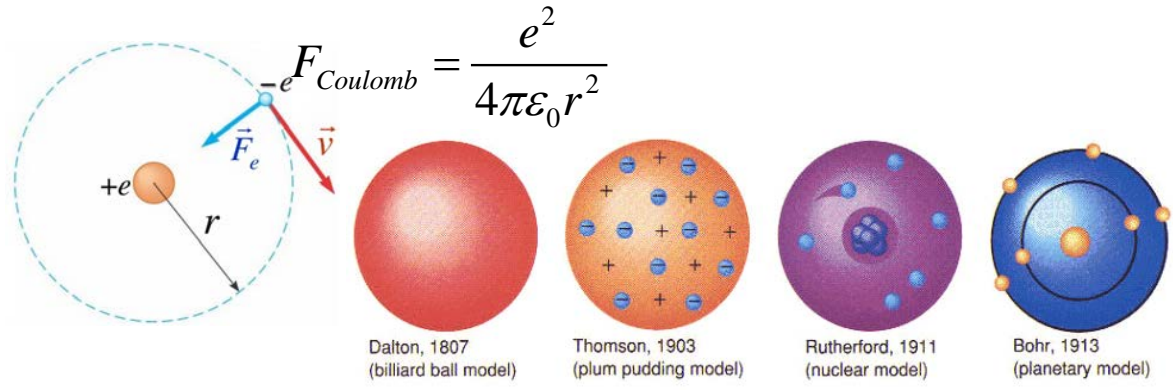
© 2001 Brooks/Cole Publishing ITP

✓ **Modèle de Bohr**

- Modèle "non classique" de l'atome:

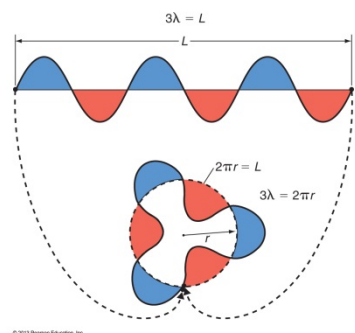
$$F_{centripete} = \frac{m_e v^2}{r}$$

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$



- e- ne peut se trouver que dans certaines orbitales: bouleversement !
- Autre point, utilisation de l'onde de de Broglie

$$2\pi r = n\lambda$$



$$\lambda = \frac{h}{p}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

➡  $r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} n^2$

$$\text{A.N.: } r_0 = \frac{4\pi [8.85419 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}] [1.055 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}]^2}{[9.110 \cdot 10^{-31} \text{kg}] [1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}]^2} 1^2$$

$$r = 0.529 \text{ \AA} \quad \text{rayon de l'atome de Bohr}$$

- Calcul de l'énergie des orbitales

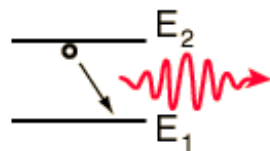
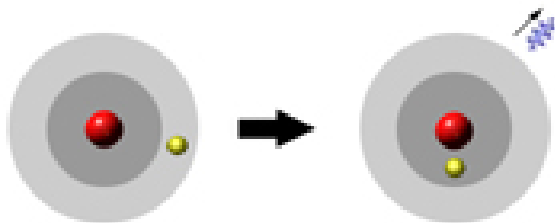
$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

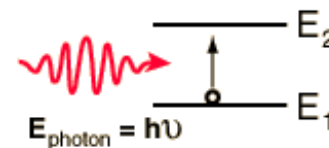
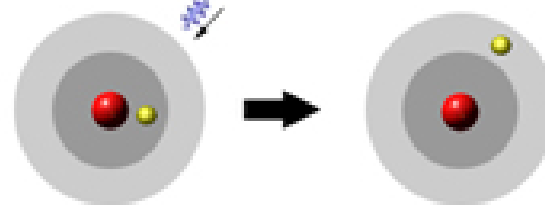
➡ 
$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

$$\Delta E = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = h\nu$$

*Émission*

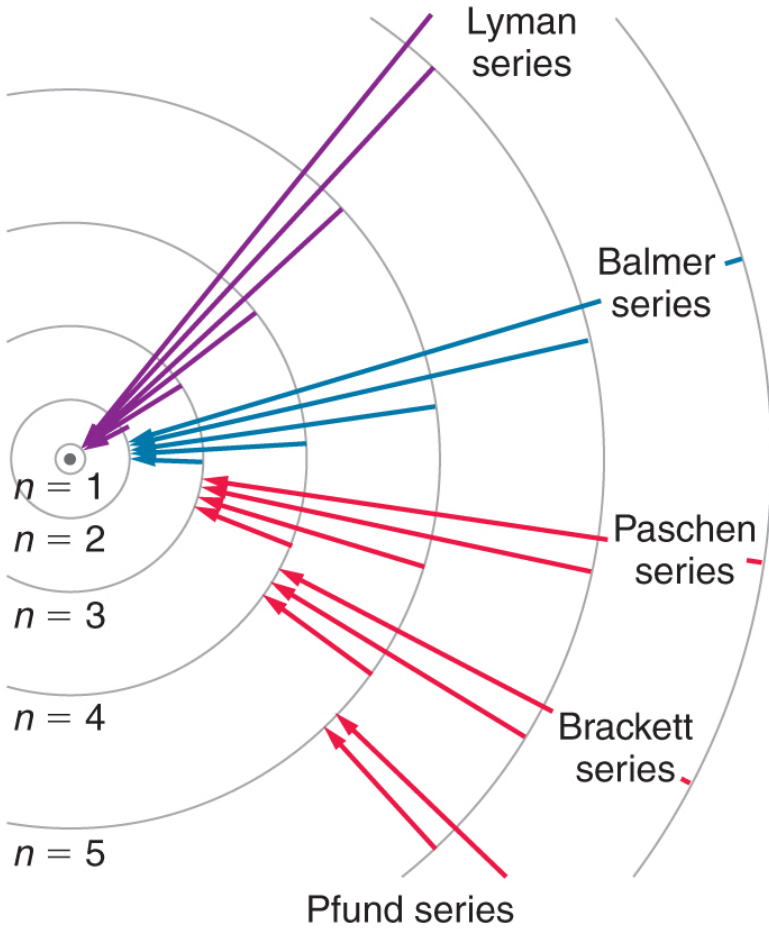


*Absorption*

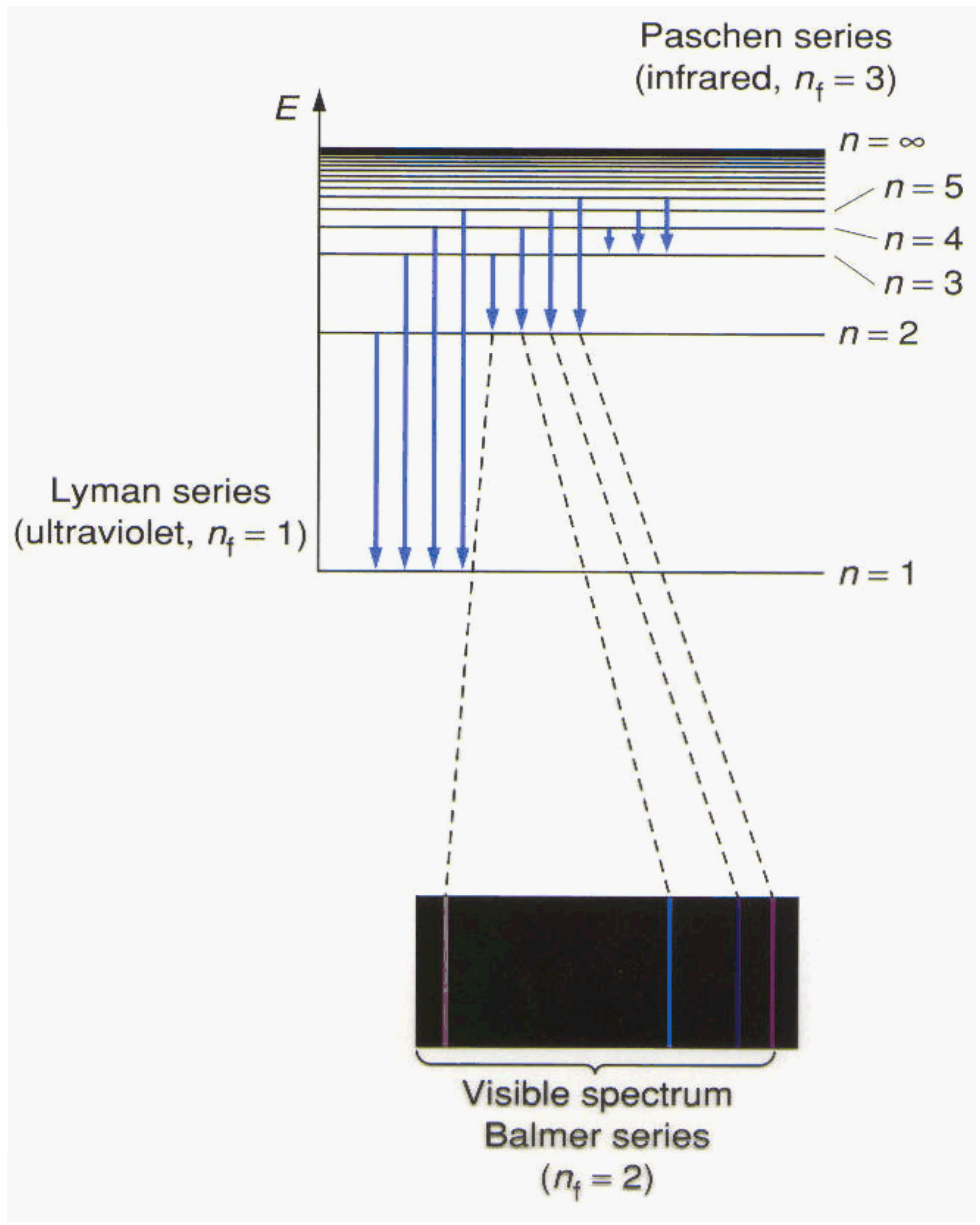




# ✓ Modèle de Bohr et Spectres atomiques



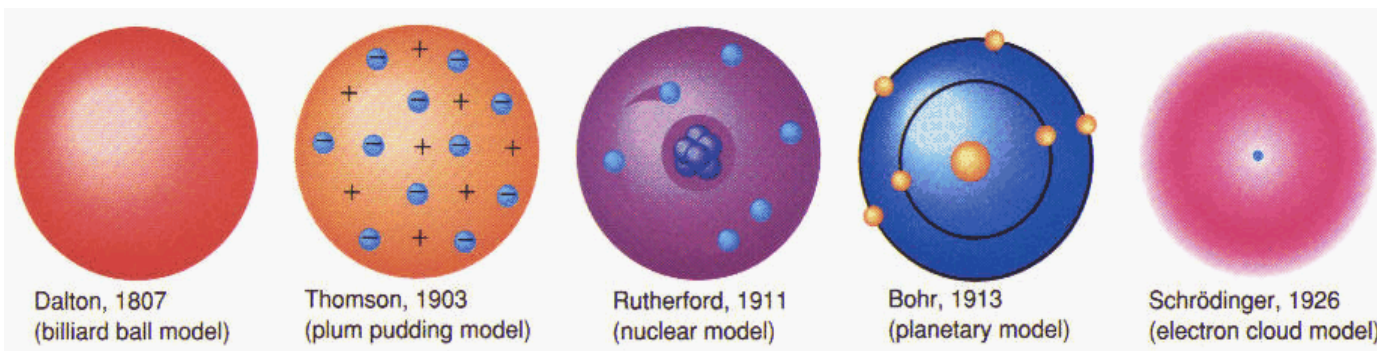
© 2013 Pearson Education, Inc.



- ✓ **Modèle de Bohr: très grande avancée pour expliquer la théorie quantique de l'atome**
  - prédiction des raies pour H et He<sup>+</sup>
- ✓ **MAIS: il ne correspond pas à la nature exacte des orbitales électroniques**
- ✓ **4 Problèmes du modèle:**
  - Modèle n'a pu être étendu aux atomes de plus d'un électron
  - Pourquoi certaines raies sont plus intenses que d'autres (probabilité de transition)
  - Spectre de H en présence d'un champ magnétique non expliqué
  - Principe d'incertitude d'Heisenberg (transparent suivant)

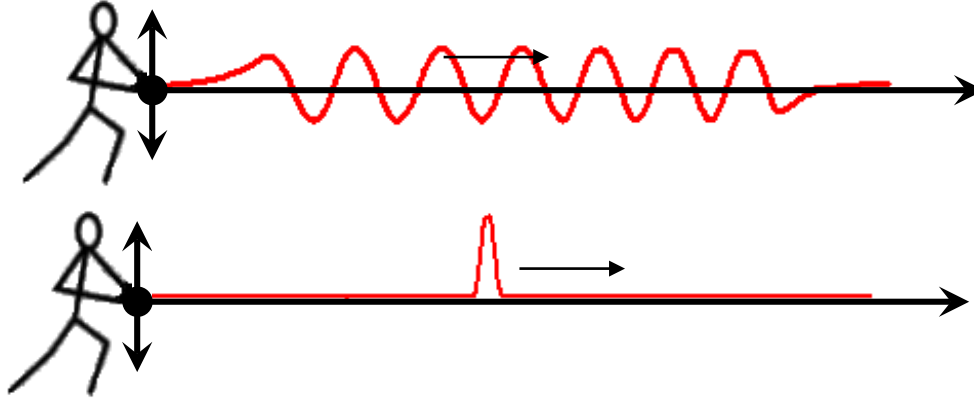


**Équation de Schrödinger**



## ✓ Concept

- Cordes



Où se trouve l'onde: ?

Quelle est la longueur d'onde: OK

Où se trouve l'onde: OK

Quelle est la longueur d'onde: ?

Plus la position de l'onde est précise, moins est précise la longueur d'onde, et *vice versa*.

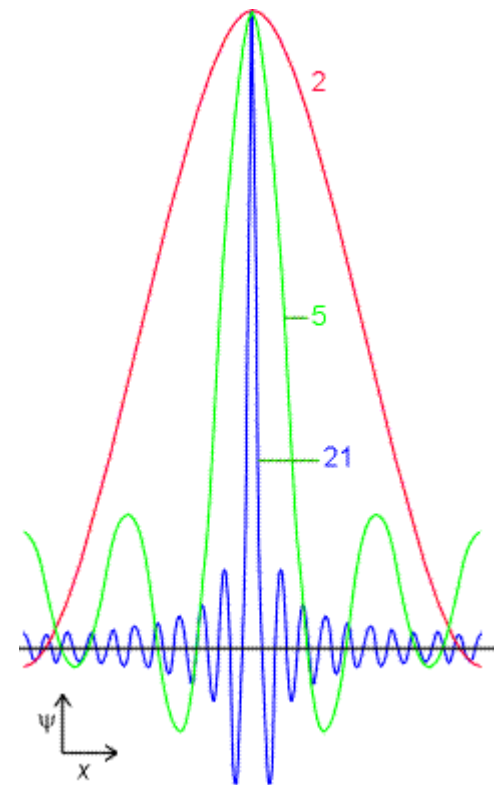
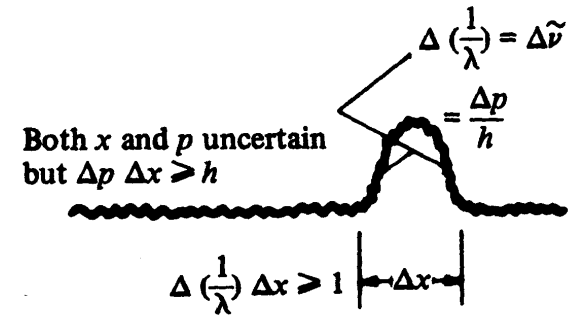
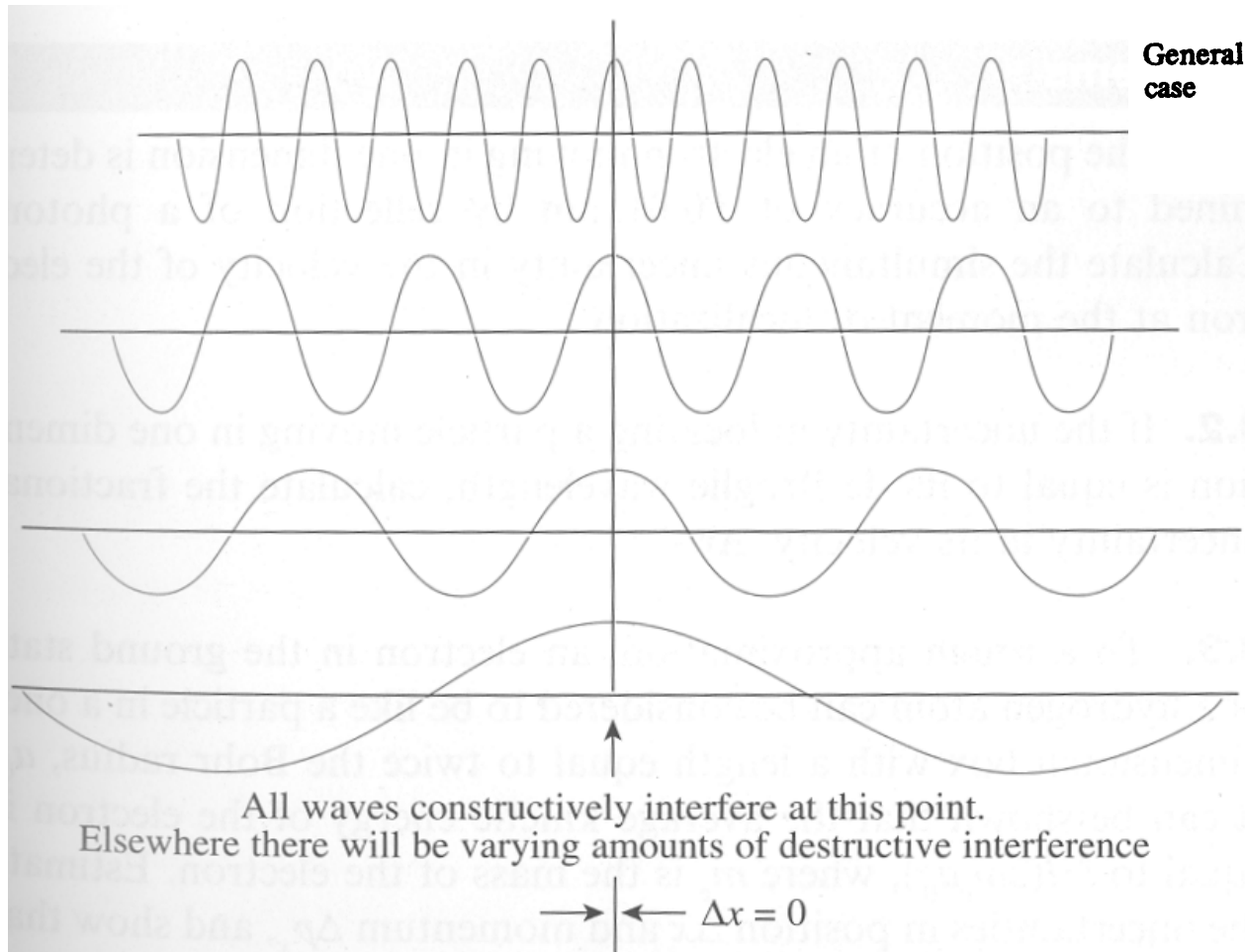
- Perturbation apportée par la mesure  
Si on veut localiser l'e<sup>-</sup>, il faut une longueur très petite, et donc un grand  $p$

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

- S'applique à toute paire conjuguée

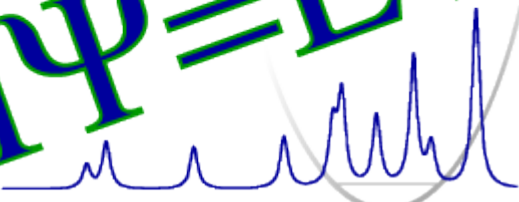
$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

– Autres visualisations du principe d'incertitude




# Chapitre 2

## Équation de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi$$


✓ Comment reconnaître le classique (particule) du quantique (onde)

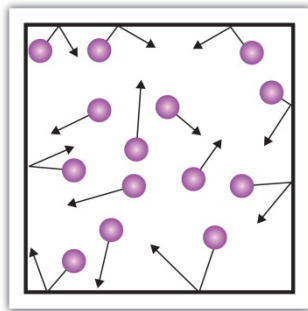
1. **Taille**  $\lambda \ll a$   Classique

2. **Spectre d'énergie**

Théorème de l'équipartition d'énergie

$$E_{rms} = \frac{3}{2} k_B T$$

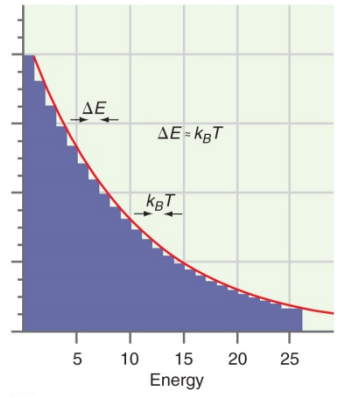
© 2013 Pearson Education, Inc.



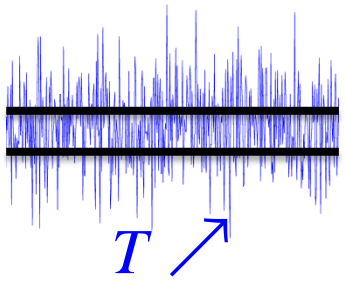
**Loi de Boltzmann**

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-[\varepsilon_i - \varepsilon_j]/k_B T}$$


© 2013 Pearson Education, Inc.

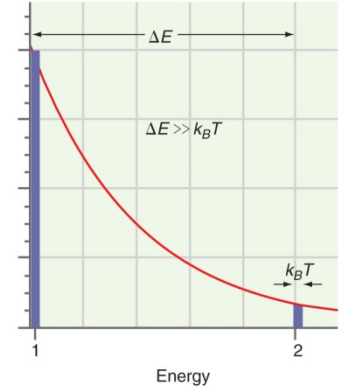
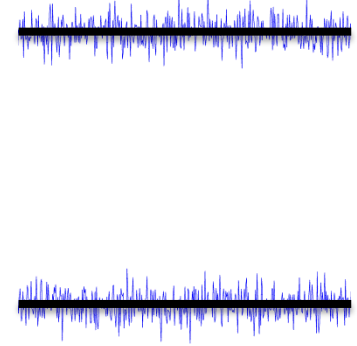


(b)  
© 2013 Pearson Education, Inc.



$k_B T$

$\Delta \varepsilon$  



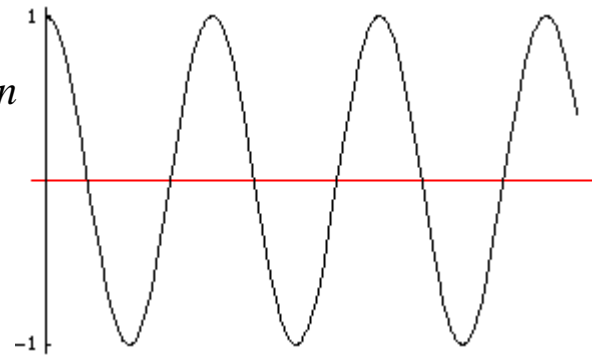
(c)  
© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Nature des ondes**

- Définition (très large): une onde est une perturbation qui varie régulièrement avec le temps
- Onde progressive

Vitesse de propagation

$$v = \frac{\delta x}{\delta t}$$



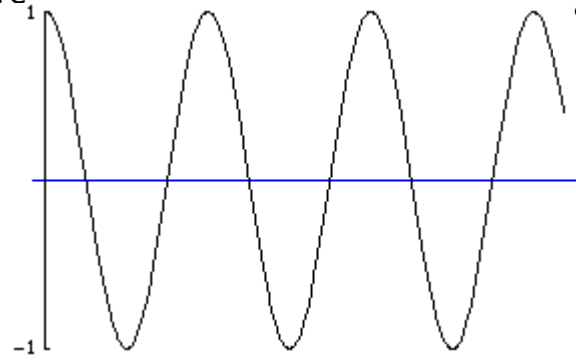
$$\Psi(x, t) = A \sin 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T} \right)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\Psi(x, t) = A \sin(kx - \omega t)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

- Onde stationnaire



$$\Psi(x, t) = A [\sin(kx - \omega t) + \sin(kx + \omega t)]$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

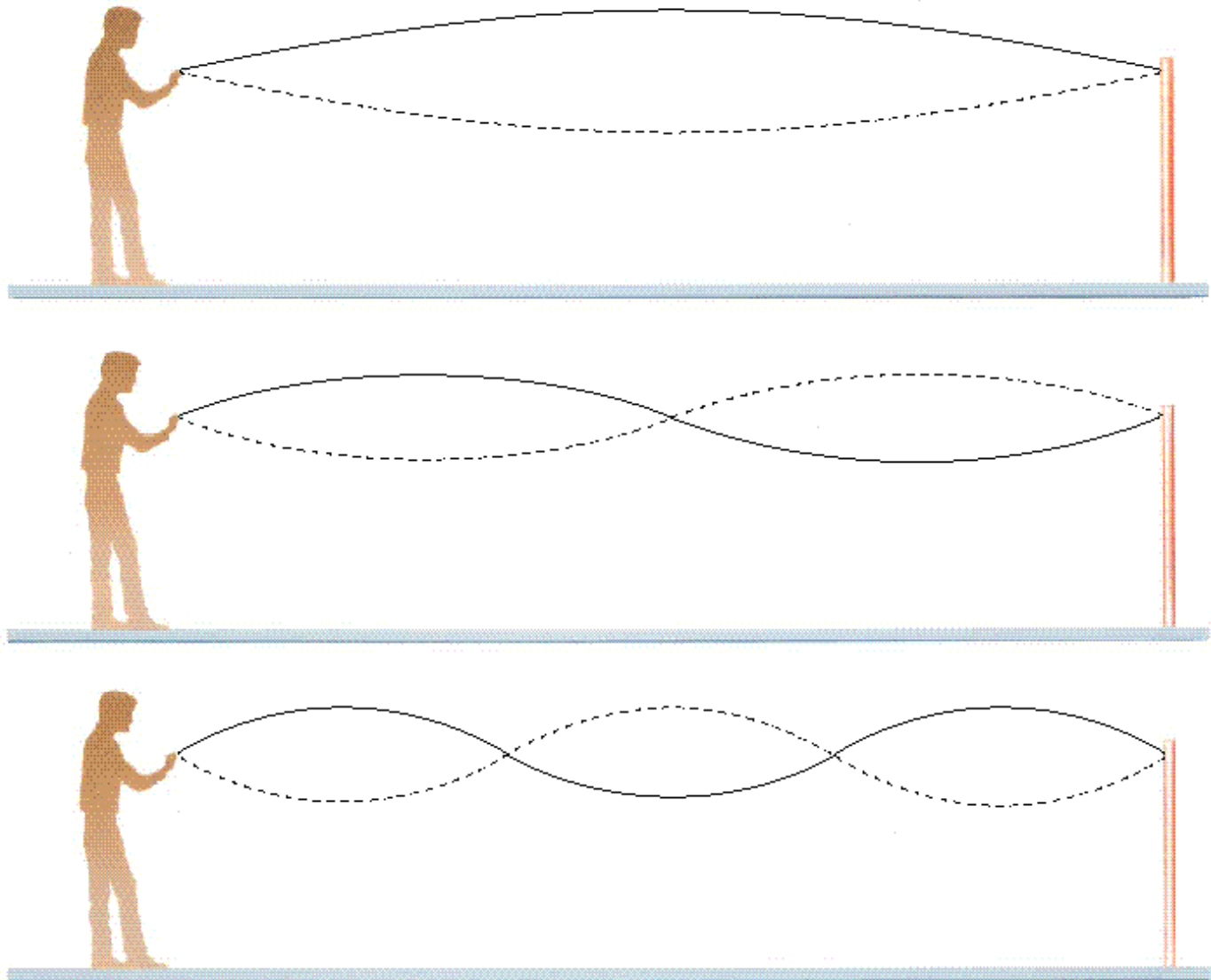
$$\Psi(x, t) = 2A \sin kx \cos \omega t = \psi(x) \cos \omega t$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

Construction d'une onde stationnaire: 2 ondes progressives en sens inverse, exemple de la réflexion par un miroir  
Autre exemple: au sein d'un laser.

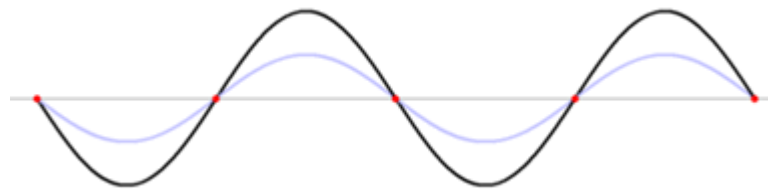
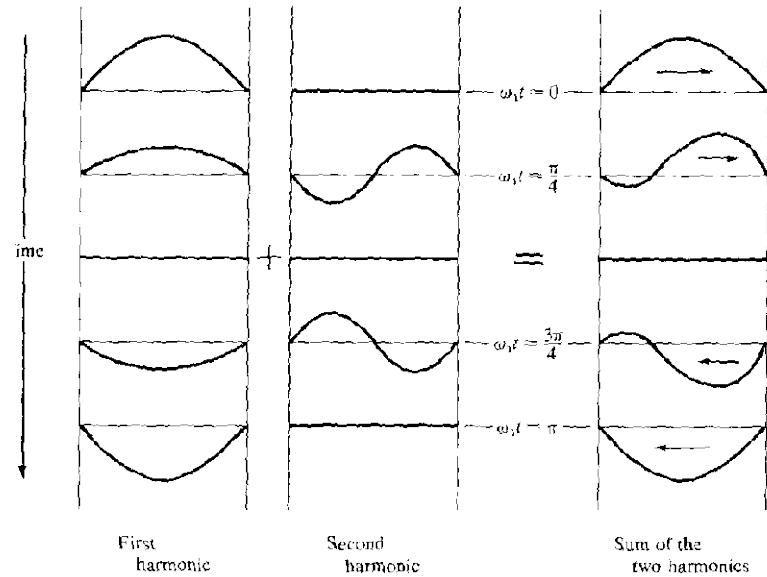
– Onde stationnaire

$$d = n \frac{\lambda}{2}$$





- Onde stationnaire:
  - les nœuds restent fixes
  - Superposition d'ondes progressives



✓ Équation de Schrödinger

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial t^2}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$u(x,t) = \psi(x) \cos \omega t$$

*amplitude spatiale*



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

Équation de Schrödinger indépendante du temps

Résolution de ÉdS donne

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x)$$

$\psi(x)$  : **fonction d'onde** des états stationnaires (ÉdS indépendante du temps)

$\psi(x)$  contient toute l'information du système.

✓ ÉdS dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = E \Psi(x, t)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-i(E/\hbar)t}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ Notions d'opérateur

$$v(t_2) = v(t_1) + \frac{1}{m} \int_{t_1}^{t_2} F(x, t) dt$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\hat{O}\psi_n = a_n\psi_n$$



$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Orthogonalité**

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = \mathbf{x} \cdot \mathbf{z} = \mathbf{y} \cdot \mathbf{z} = 0$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = 0 \quad \text{unless } i = j$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Fonctions propres**

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \phi_n(x)$$

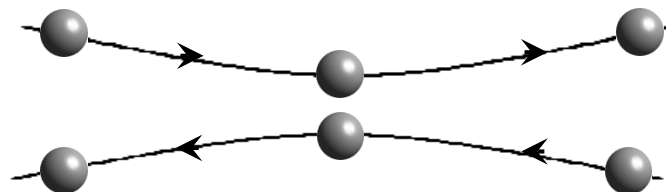
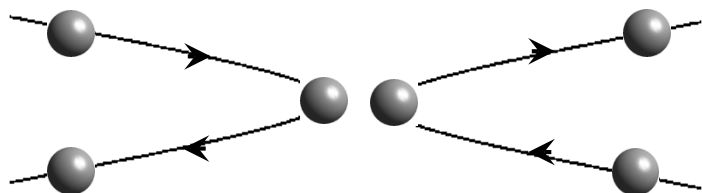
© 2013 Pearson Education, Inc.

$$f(x) = d_0 + \sum_{n=1}^m \left[ c_n \sin\left(\frac{n\pi x}{b}\right) + d_n \cos\left(\frac{n\pi x}{b}\right) \right]$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

# Chapitre 3

## Postulats de chimie quantique



# POSTULATE 1

The state of a quantum mechanical particle is completely specified by a **wave function**  $\Psi(x, t)$ . To simplify the notation, only one spatial coordinate is considered. The probability that the particle will be found at time  $t_0$  in a spatial interval of width  $dx$  centered at  $x_0$  is given by  $\Psi^*(x_0, t_0)\Psi(x_0, t_0) dx$ .

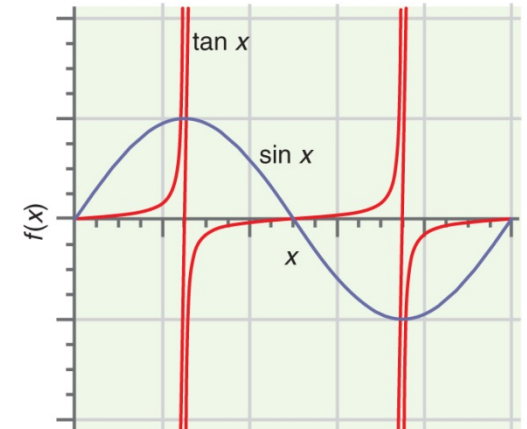
© 2013 Pearson Education, Inc.

$$P(x_0, t_0) = \Psi^*(x_0, t_0)\Psi(x_0, t_0) dx = |\Psi(x_0, t_0)|^2 dx$$

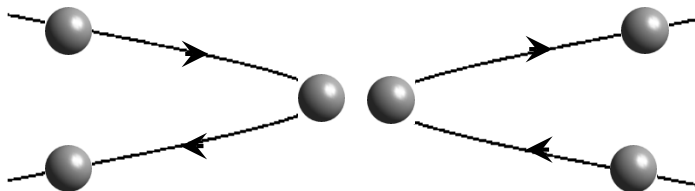
$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) dx = 1$$

BRA  $\langle \psi(\vec{r}, t) |$

KET  $|\psi(\vec{r}, t)\rangle$



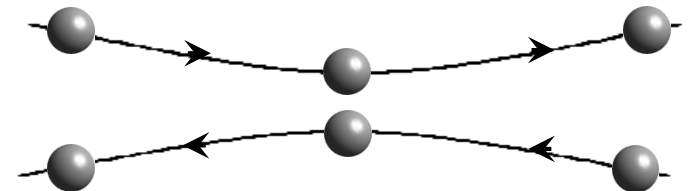
© 2013 Pearson Education, Inc.



*Quantique*

$\neq$

*Classique*



## POSTULATE 2

For every measurable property of a system such as position, momentum, and energy, there exists a corresponding operator in quantum mechanics. An experiment in the laboratory to measure a value for such an observable is simulated in the theory by operating on the wave function of the system with the corresponding operator.

© 2013 Pearson Education, Inc.

**TABLE 14.1** Observables and Their Quantum Mechanical Operators

Observable	Operator	Symbol for Operator
Momentum	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$	$\hat{p}_x$
Kinetic energy	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$	$\hat{E}_{kinetic} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x)(\hat{p}_x)$
Position	$x$	$\hat{x}$
Potential energy	$V(x)$	$\hat{E}_{potential}$
Total energy	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$	$\hat{H}$
Angular momentum	$-i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$	$\hat{l}_x$
	$-i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$	$\hat{l}_y$
	$-i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$	$\hat{l}_z$

© 2013 Pearson Education, Inc.

### POSTULATE 3

In any single measurement of the observable that corresponds to the operator  $\hat{A}$ , the only values that will ever be measured are the eigenvalues of that operator.

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\hat{H}\Psi_n(x, t) = E_n\Psi_n(x, t)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.



## POSTULATE 4

If the system is in a state described by the wave function  $\Psi(x, t)$ , and the value of the observable  $a$  is measured once on each of many identically prepared systems, the average value (also called the **expectation value**) of all of these measurements is given by

$$\langle a \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \hat{A} \Psi(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx} \quad (14.4)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x, t) \hat{A} \phi_j(x, t) dx = a_j \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x, t) \phi_j(x, t) dx \quad \Psi(x, t) = \sum_n b_n \phi_n(x, t)$$

$= a_j$

© 2013 Pearson Education, Inc.

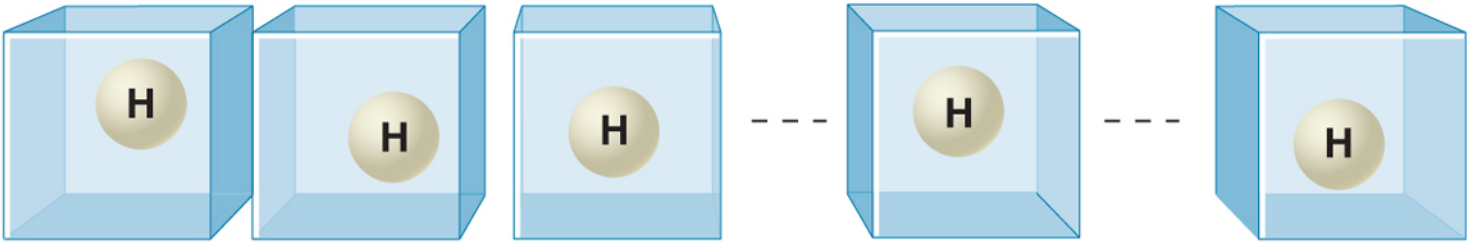
© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\langle a \rangle = \sum_{m=1}^{\infty} a_m b_m^* b_m = \sum_{m=1}^{\infty} |b_m|^2 a_m \quad \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Superposition d'états**

$$\Psi_{\text{electronic}} = b_1\Psi_{1s} + b_2\Psi_{2s} + b_3\Psi_{2p_x} + b_4\Psi_{3s}$$



First measurement

$E_{1s}$        $E_{3s}$        $E_{1s}$  -----  $E_{2s}$  -----  $E_{2p_x}$

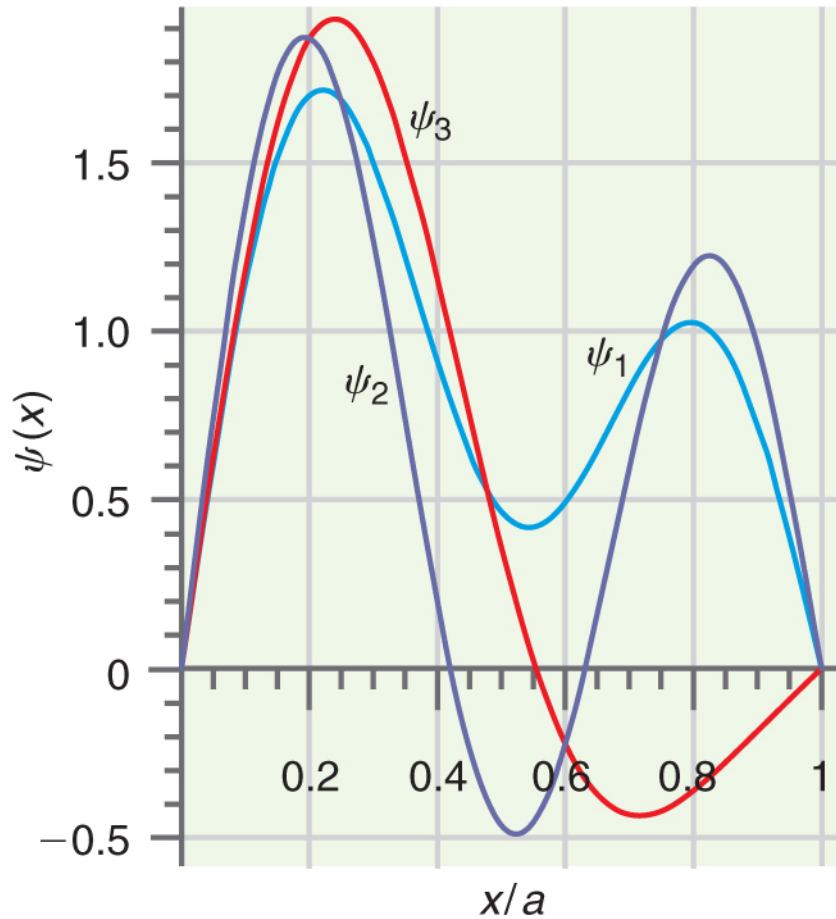
Each successive measurement

$E_{1s}$        $E_{3s}$        $E_{1s}$  -----  $E_{2s}$  -----  $E_{2p_x}$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\Psi_{\text{electronic}} = b_1\Psi_{1s} + b_2\Psi_{2s} + b_3\Psi_{2p_x} + b_4\Psi_{3s}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\psi_1(x) = \frac{\sqrt{11}}{4} \phi_1(x) + \frac{1}{4} \phi_2(x) + \frac{1}{2} \phi_3(x)$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{2} \phi_1(x) + \frac{1}{4} \phi_2(x) + \frac{\sqrt{11}}{4} \phi_3(x)$$

$$\psi_3(x) = \frac{1}{2} \phi_1(x) + \frac{\sqrt{11}}{4} \phi_2(x) + \frac{1}{4} \phi_3(x)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

## POSTULATE 5

The evolution in time of a quantum mechanical system is governed by the time-dependent Schrödinger equation:

$$\hat{H} \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (14.12)$$

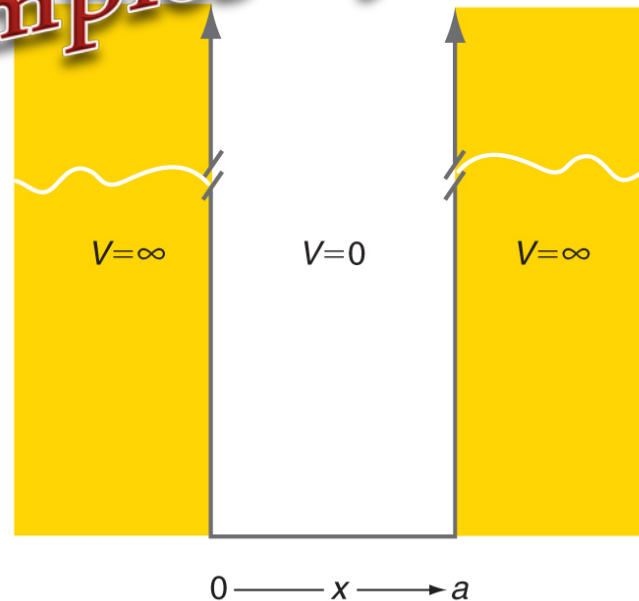
© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\begin{aligned} \hat{A}(x) \Psi_n(x, t) &= a_n \Psi_n(x, t) \\ \hat{A}(x) \psi_n(x) e^{-i(E/\hbar)t} &= a_n \psi_n(x) e^{-i(E/\hbar)t} \quad \text{or} \\ \hat{A}(x) \psi_n(x) &= a_n \psi_n(x) \end{aligned}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

# Chapitre 4

## Mécanique Quantique sur de Simples Systèmes



© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **La particule libre**

- Classique  $F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} = 0$

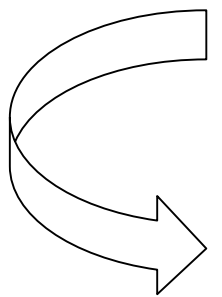
© 2013 Pearson Education, Inc.

- Quantique  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$

$$\frac{p_x^2}{2m} + V = E$$

Donc, la quantité de mouvement vaut:  $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

- V est l'énergie potentielle  $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E\psi(x)$



© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\psi^+(x) = A_+ e^{+i\sqrt{(2mE/\hbar^2)} x} = A_+ e^{+ikx}$$

$$\psi^-(x) = A_- e^{-i\sqrt{(2mE/\hbar^2)} x} = A_- e^{-ikx}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

Onde plane,  
non localisée dans l'espace

$$k = 2\pi/\lambda = \sqrt{2mE/\hbar^2}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

- Probabilité de trouver é  $P(x) dx = \frac{\psi^{+*}(x) \psi^+(x) dx}{\int_{-L}^L \psi^{+*}(x) \psi^+(x) dx} = \frac{A_+^* A_+ e^{-ikx} e^{+ikx} dx}{A_+^* A_+ \int_{-L}^L e^{-ikx} e^{+ikx} dx} = \frac{dx}{2L} \neq f(x)$

© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Résolution de l'équation de l'ÉdS de la boîte unidimensionnelle**

– Solution générale: 
$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

– Conditions limites  $\rightarrow ka = n\pi \quad n \in \mathbb{N}$

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \text{ for } n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

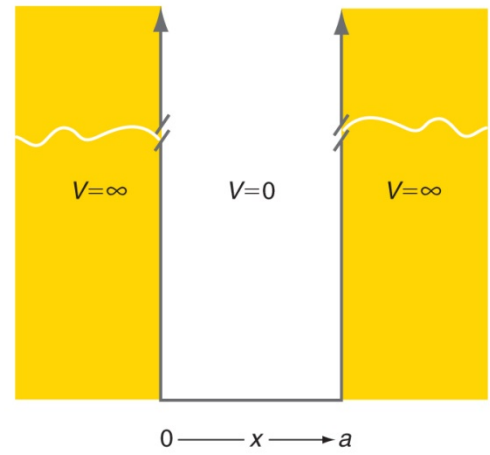
$$E_n = \frac{h^2}{8ma^2} n^2 \quad n \in \mathbb{N}^*$$

L'énergie de la particule est **quantifiée**  
 n est appelé: **nombre quantique**

– Normalisation

$$\int_0^a \psi^*(x) \psi(x) dx = A^* A \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1$$

© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi}{a} x \quad n \in \mathbb{N}^*$$

Ondes stationnaires

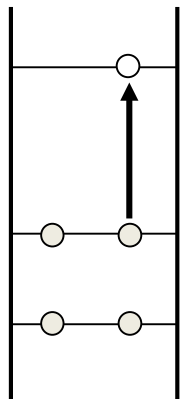
– Exemple d'application

Butadiène avec :

- Hypothèse: linéaire
- Longueur:

$$2 \times 1.35 + 2 \times 1.54 = 5.78 \text{ \AA}$$

- $4 e^- \pi$
- Principe d'exclusion de Pauli

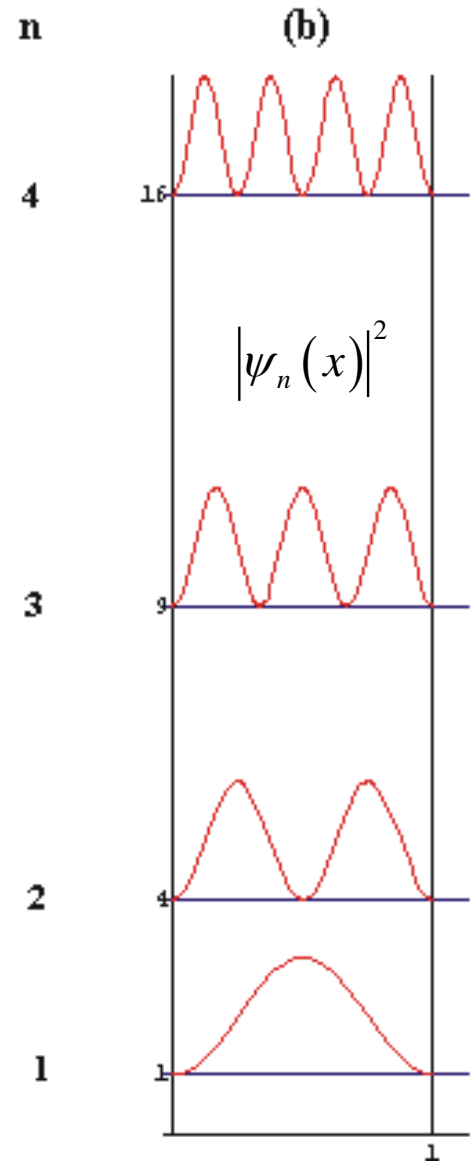
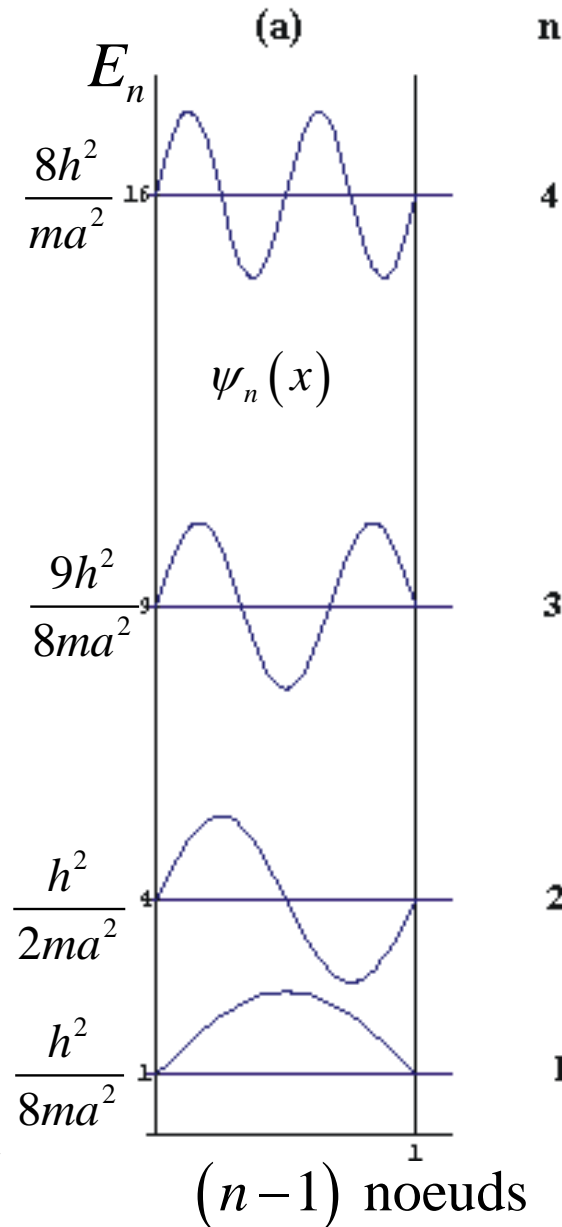


$$\Delta E = \frac{(6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{8(9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg})(5.78 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2} \cdot 5$$

$$= 9.02 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\bar{\nu} = 4.54 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \approx 4.61 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

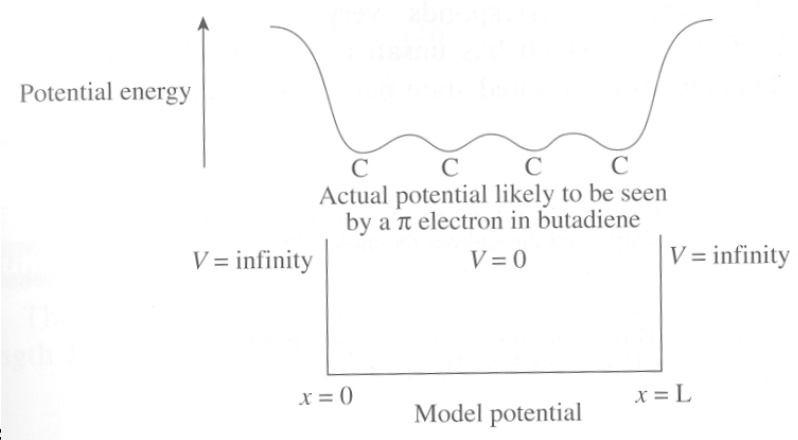
Absorption expérimentale



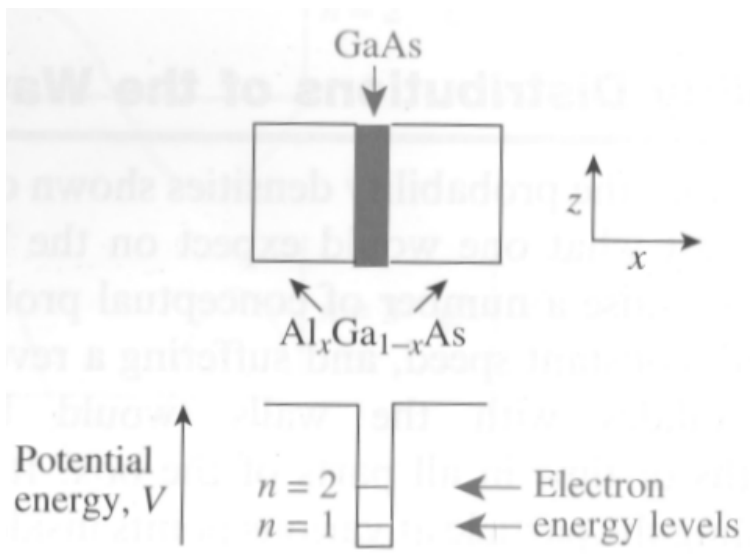


✓ **Applications**

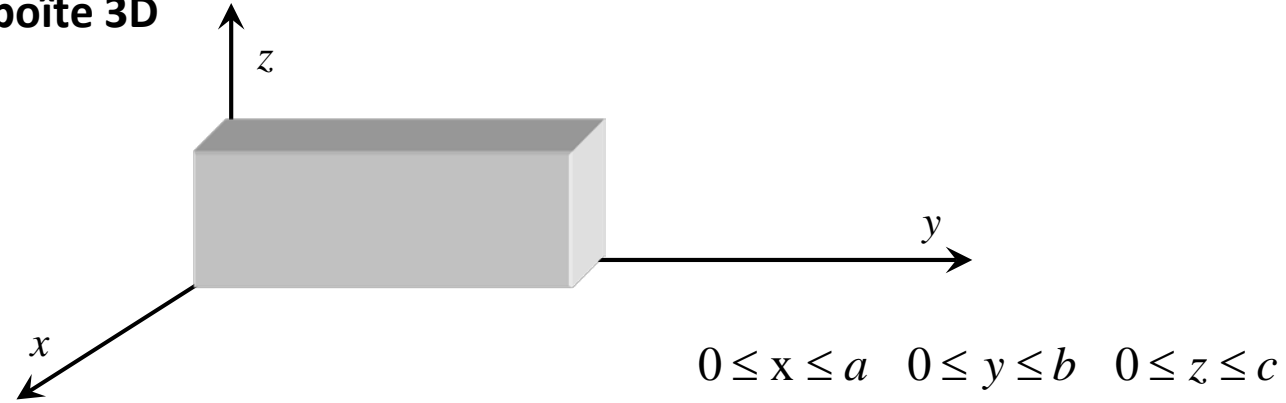
- Butadiène → méthode de Hückel



- Semi-conducteur à puits quantique



✓ Particule dans une boîte 3D



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

Le laplacien:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta$$

$$\int_0^a dx \int_0^b dy \int_0^c dz \psi^*(x, y, z) \psi(x, y, z) = 1$$

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \left( \frac{8}{abc} \right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

$$E_n = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad n_i \in \mathbb{N}^*$$

- Dégénérescence dans le cas d'un cube:

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{6h^2}{8ma^2}$$

La dégénérescence est de 3

La dégénérescence résulte d'une symétrie sous-jacente à la structure; dans ce cas on passe d'un rectangle à un cube.

- Constatation:

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$

$$\hat{H}_I \psi_I(q_I) = E_I \hat{H}_I \psi_I(q_I)$$

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$E = E_{trans} + E_{relatif}$$

# ✓ Postulats et particules dans une boîte

## POSTULATE 1:

The state of a quantum mechanical system is completely specified by a wave function  $\Psi(x, t)$ . The probability that a particle will be found at time  $t$  in a spatial interval of width  $dx$  centered at  $x_0$  is given by  $\Psi^*(x_0, t)\Psi(x_0, t) dx$ .

© 2013 Pearson Education, Inc.

## POSTULATE 3:

In any single measurement of the observable that corresponds to the operator  $\hat{A}$ , the only values that will ever be measured are the eigenvalues of that operator.

© 2013 Pearson Education, Inc.

## POSTULATE 4:

If the system is in a state described by the wave function  $\Psi(x, t)$ , and the value of the observable  $a$  is measured once each on many identically prepared systems, the average value of all of these measurements is given by

$$\langle a \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \hat{A} \Psi(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx} \quad (15.26)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

- Fonction d'onde qui n'est pas une valeur propre de H

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \left( c \sin \frac{\pi x}{a} + d \sin \frac{2\pi x}{a} \right)$$

- P4 →

$$\langle E \rangle = \int_0^a \psi^*(x) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) dx$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$|c|^2 + |d|^2 = 1$$

$$\langle E \rangle = |c|^2 E_1 + |d|^2 E_2$$

© 2013 Pearson Education, Inc.


- En fait,

$$\psi(x) = c \psi_1(x) + d \psi_2(x) + 0 \times (\psi_3(x) + \dots + \psi_n(x) + \dots)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ Application à la particule dans une boîte

$$f(x) dx = \psi^*(x) \psi(x) dx = \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx$$

  $\langle x \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx$

$$= \frac{a}{2} \quad \text{Normal !}$$

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \left(\frac{a}{2\pi n}\right)^2 \left(\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2\right)$$

$$\langle p_x \rangle = \int_0^a \frac{2}{a} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx$$

$$= 0$$

– MAIS:

$$\hat{p}_x \psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) = -i\hbar n\pi \sqrt{\frac{2}{a^3}} \cos\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

- Ce n'est pas une équation aux valeurs propres
- Interprétation: la particule n'a pas un momentum défini

- Autre manière de le voir:  $\psi_n(x) = \frac{1}{i(2a)^{1/2}} (e^{in\pi x/a} - e^{-in\pi x/a})$

$$\langle p_x \rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{n\pi\hbar}{a} \right) + \frac{1}{2} \left( -\frac{n\pi\hbar}{a} \right) = 0$$

- Momentum quadratique moyen:

$$\langle p_x^2 \rangle = \left( \frac{n\pi\hbar}{a} \right)^2 \quad \langle E \rangle = \frac{\hbar^2}{8ma^2} n^2 = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m}$$

- Écart-type  $\sigma_p^2 = \left( \frac{n\pi\hbar}{a} \right)^2$

Soit:  $\sigma_p = \frac{n\pi\hbar}{a}$

### ✓ Principe d'incertitude d'Heisenberg

$$\sigma_p = \frac{n\pi\hbar}{a} \propto \frac{1}{a}$$

$$\sigma_x = \frac{a}{2\pi n} \sqrt{\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2} \propto a$$

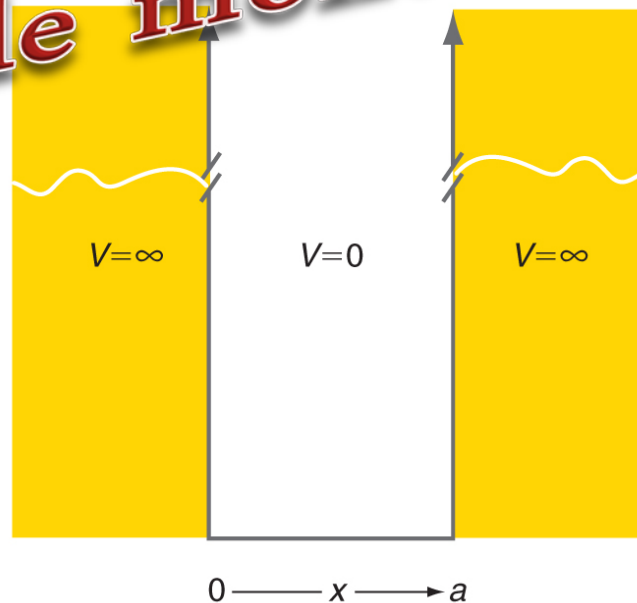
$$\sigma_p \sigma_x = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2}$$



$$\sigma_p \sigma_x > \frac{\hbar}{2}$$

# Chapitre 5

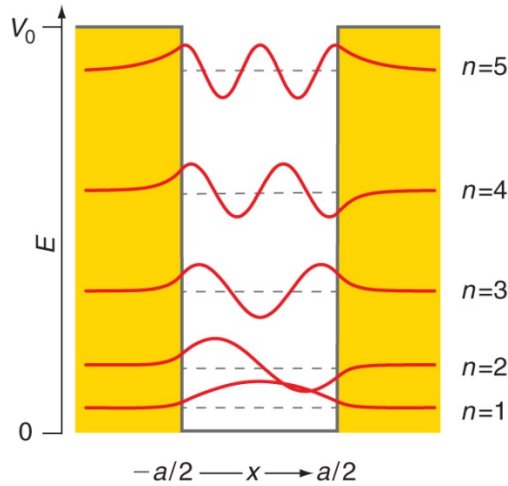
## La particule dans la boîte et le monde réel



© 2013 Pearson Education, Inc.



# ✓ Particule dans une boîte de profondeur finie



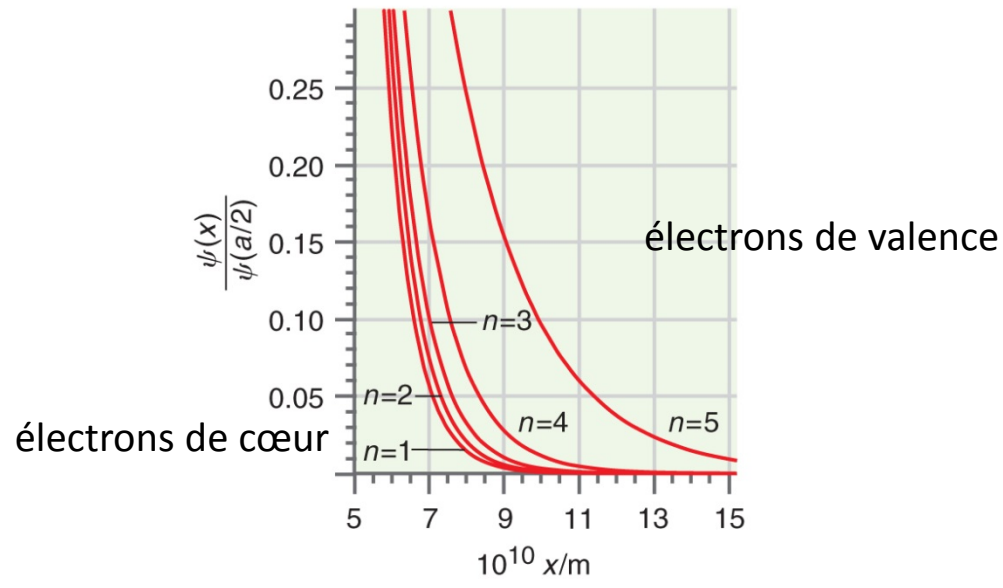
© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\psi(x) = A e^{-\kappa x} + B e^{+\kappa x} \quad \text{for } \infty \geq x \geq a/2 \quad \text{and}$$

$$\psi(x) = A' e^{-\kappa x} + B' e^{+\kappa x} \quad \text{for } -\infty \leq x \leq -a/2$$

where  $\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$

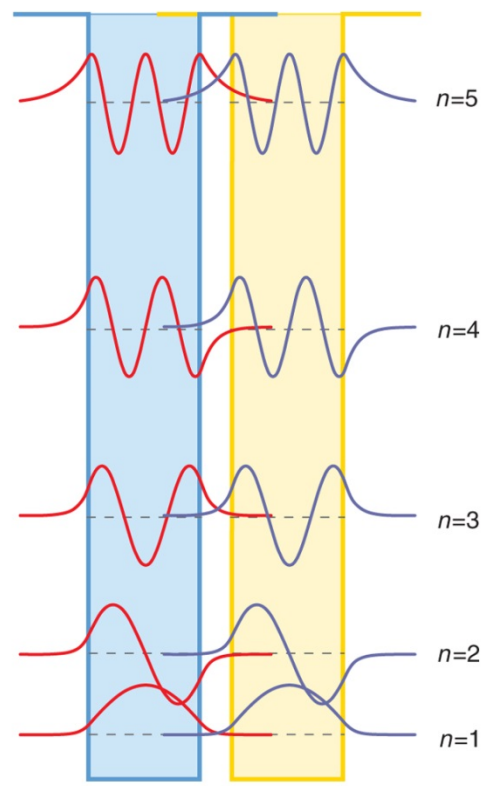
© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Rapprochement de 2 atomes**

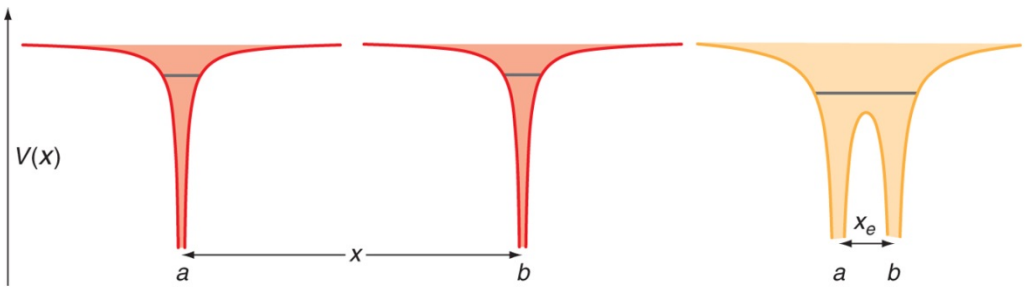
Chevauchement



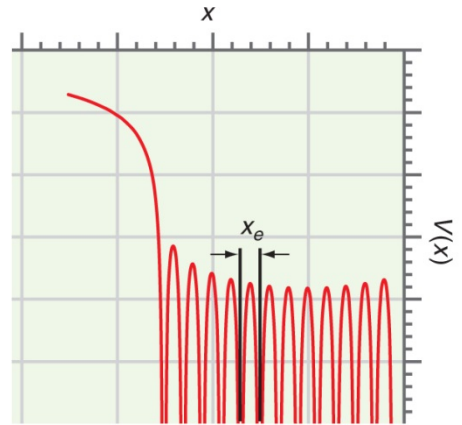
Très peu de chevauchement

© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Na : conducteur électrique**



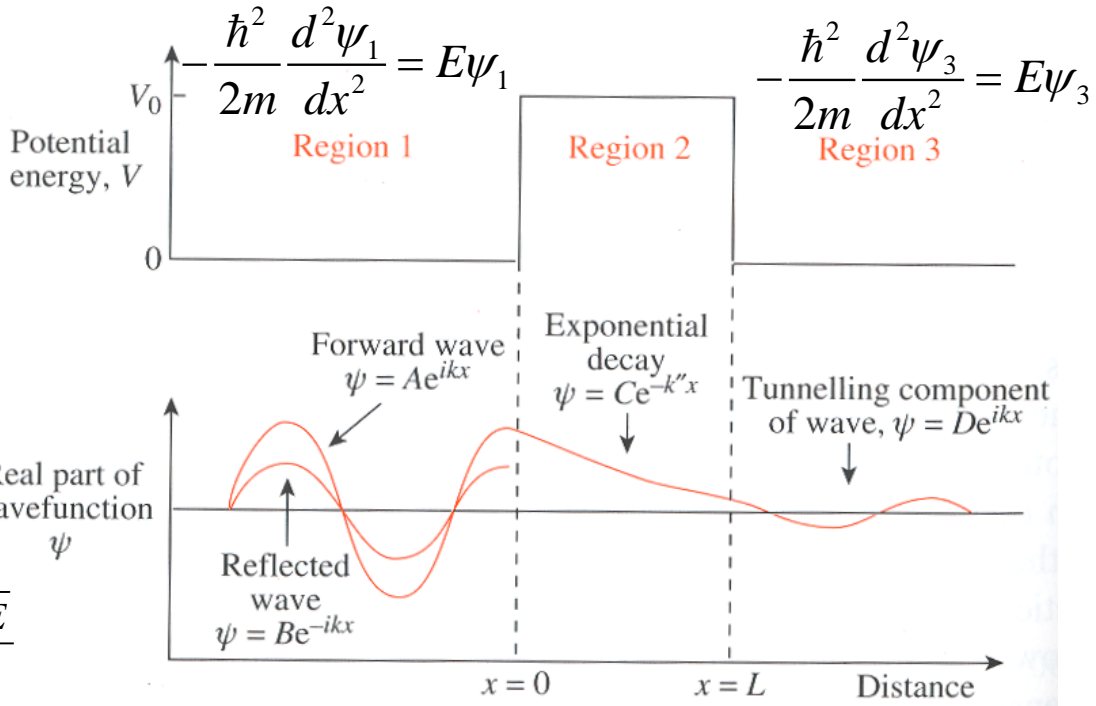
© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.

Boîte

✓ Effet Tunnel



$$\psi_1 = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\psi_2 = Ce^{-k''x}$$

$$\psi_3 = De^{ikx}$$

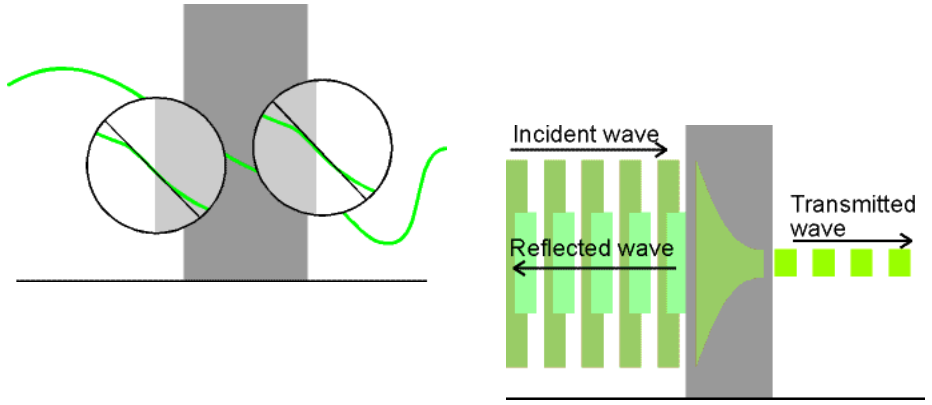
$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$k'' = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dx^2} = (E - V_0)\psi_2$$

Probabilité de tunnel:

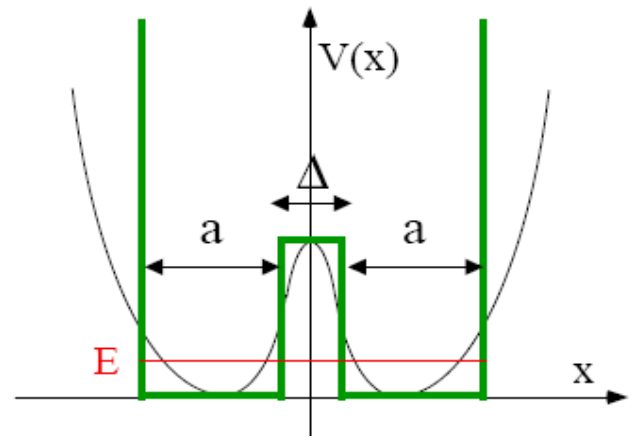
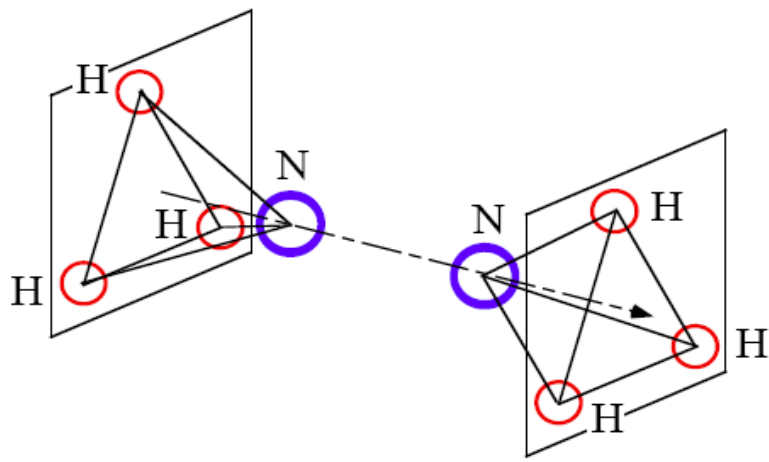
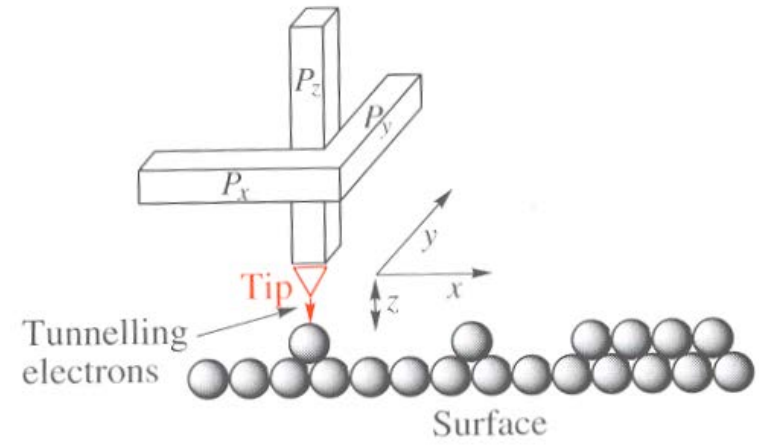
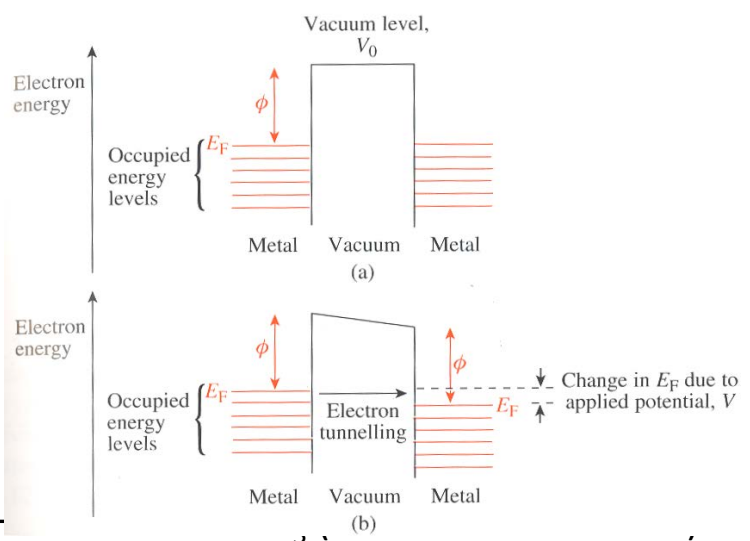
$$P = \frac{\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle}{\langle \psi_3 | \psi_3 \rangle} = e^{-2Lk''}$$

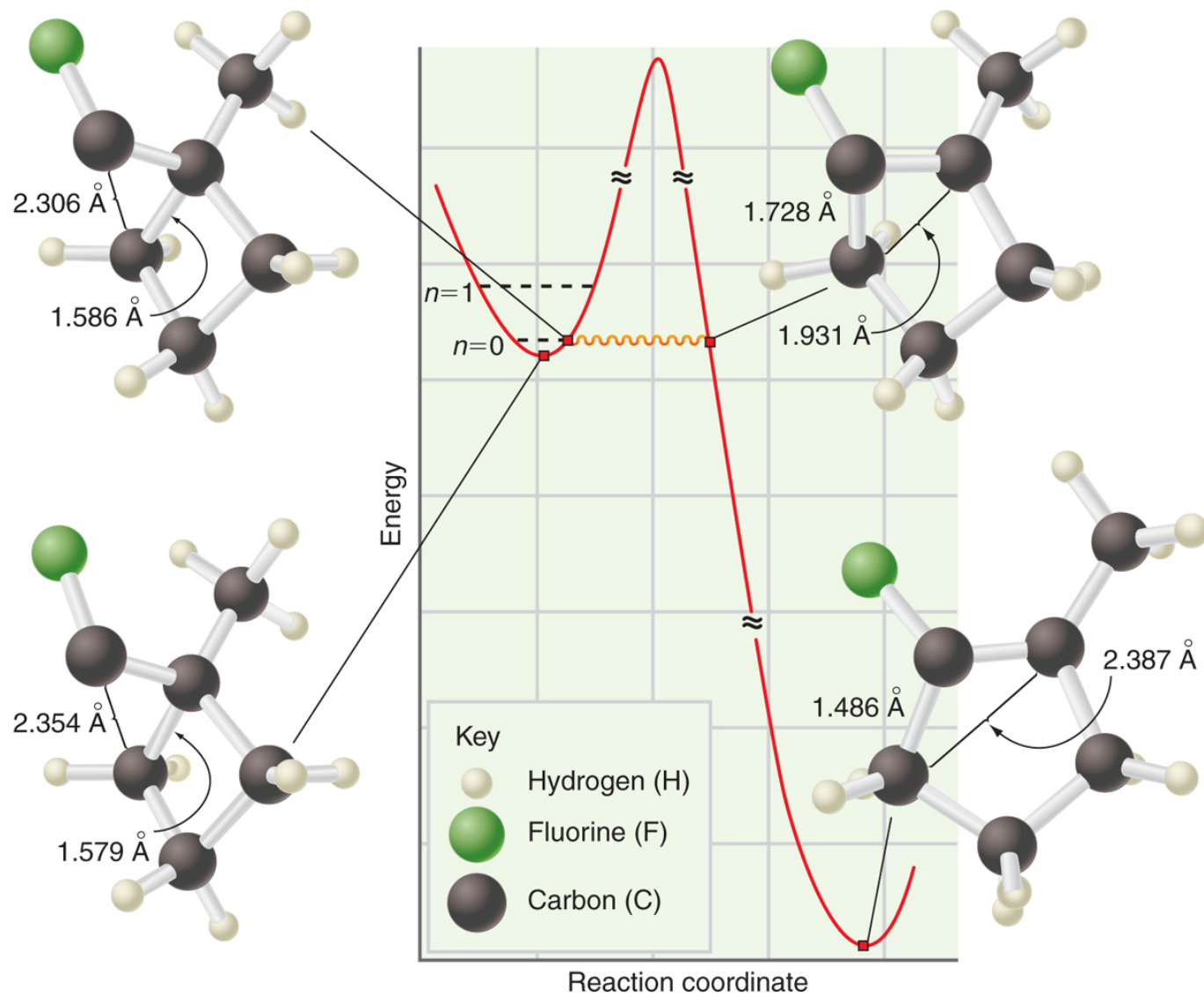


# ✓ Applications de l'effet tunnel

- Tunnelling of  $e^-$

Microscope à effet tunnel

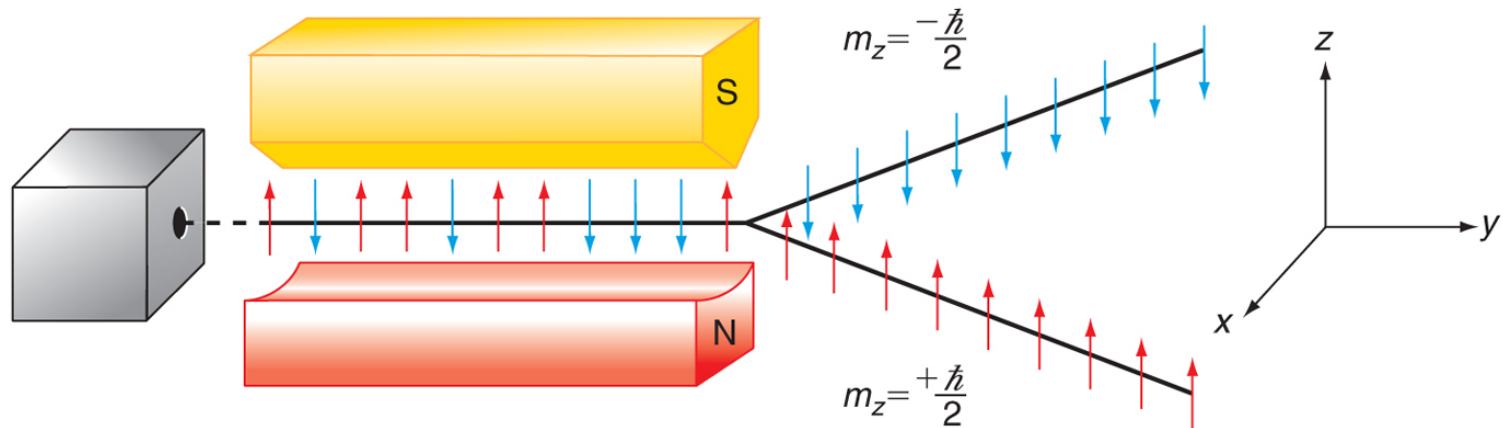




© 2013 Pearson Education, Inc.

# Chapitre 6

## Commutativité des opérateurs Enchevêtrement



© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Commutativité**

$$\hat{A}[\hat{B} f(x)] - \hat{B}[\hat{A} f(x)] = 0$$

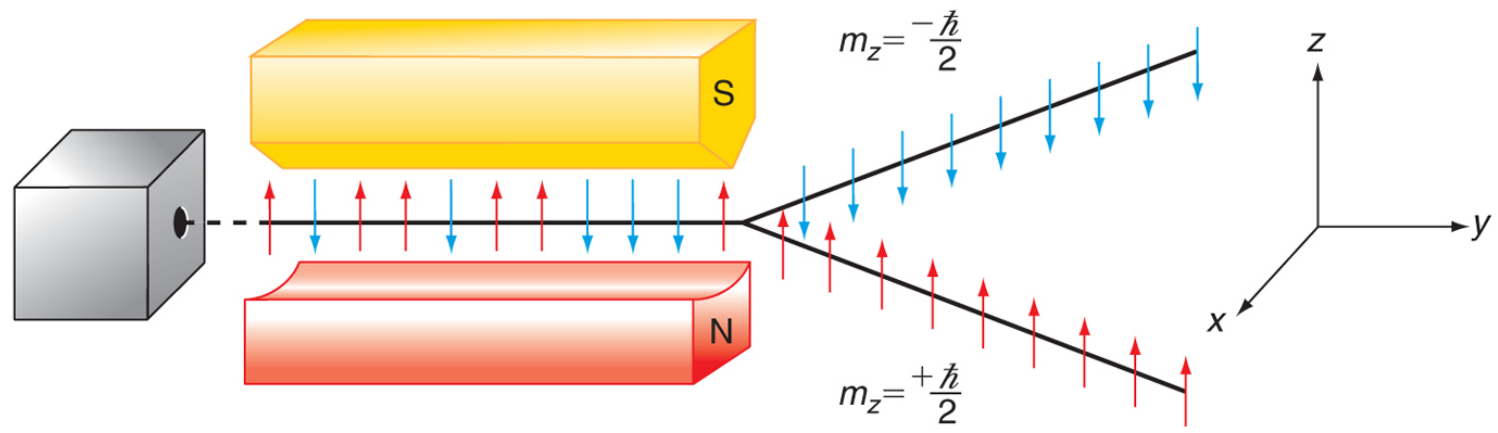
© 2013 Pearson Education, Inc.

Les 2 opérateurs ont le même ensemble de fonctions propres

**Commutateur:**  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = ? \quad [\hat{x}, \hat{p}_x^2] = ?$$

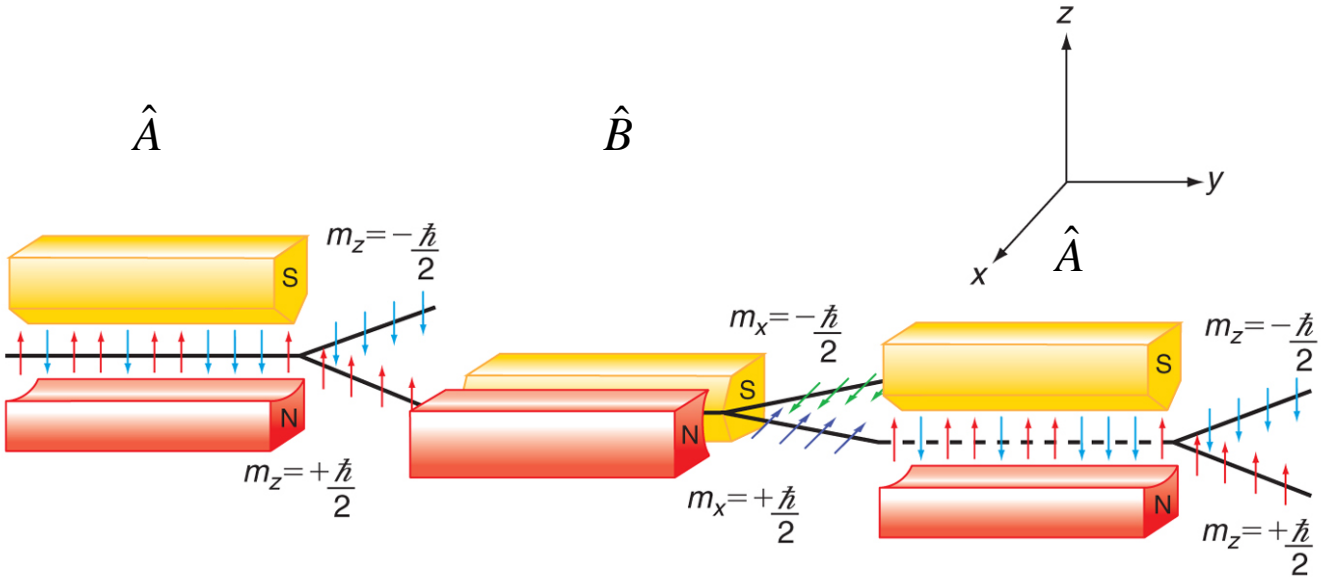
✓ **Expérience de Stern-Gerlach**



© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Ce que l'on tire de cette expérience**

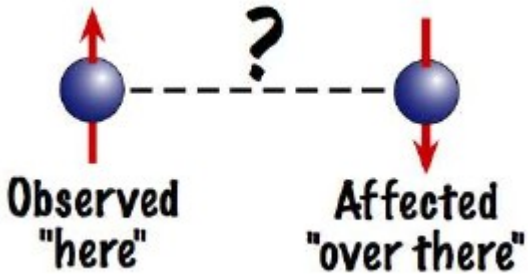
$$\psi = c_1\alpha + c_2\beta \quad \text{with } |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$



$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

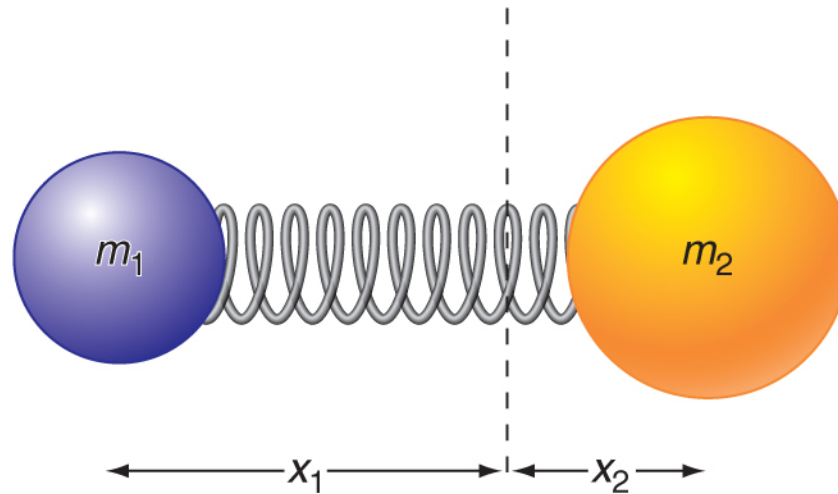
✓ **Enchevêtrement**





# Chapitre 7

## Vibration et Rotation des Molécules



© 2013 Pearson Education, Inc.

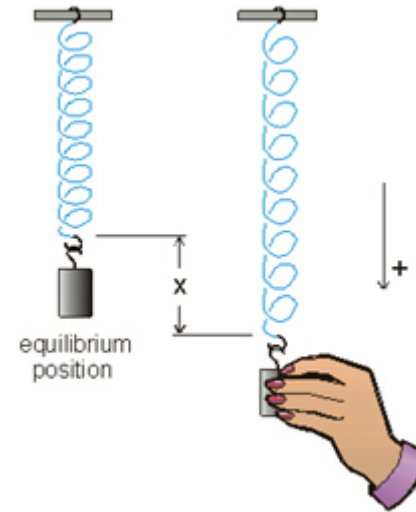
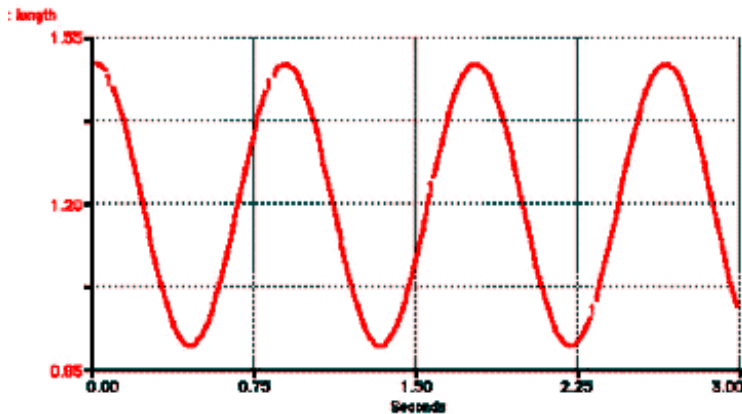
## ✓ L'oscillateur harmonique

- Loi de Hooke

$$f = -kx$$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

$$x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t$$



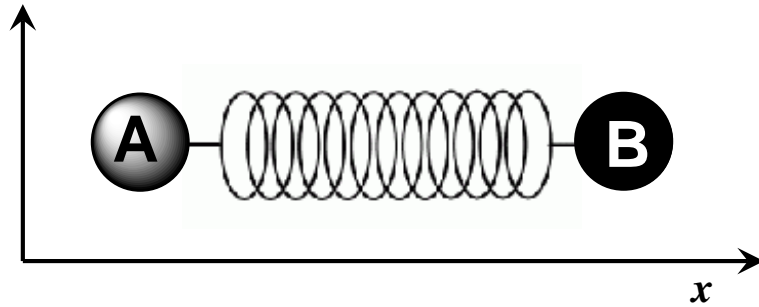
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Conditions initiales:

$$x(0) = x_0 = B$$

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)_0 = 0$$

– Oscillateur harmonique pour une molécule diatomique



- Variation du ressort  $x(t) = (x_B - x_A) - l$

- $x(t) > 0$  ressort étiré  $\vec{F}_B = -\vec{F}_A = -\vec{F}$

$$m_B \frac{d^2 x_B}{dt^2} = -kx \quad m_A \frac{d^2 x_A}{dt^2} = kx$$

- Soit:  $\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \frac{d^2}{dt^2} (x_B - x_A) = -kx$

Masse réduite:  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$

- Résolution simplifiée:  $\mu \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$

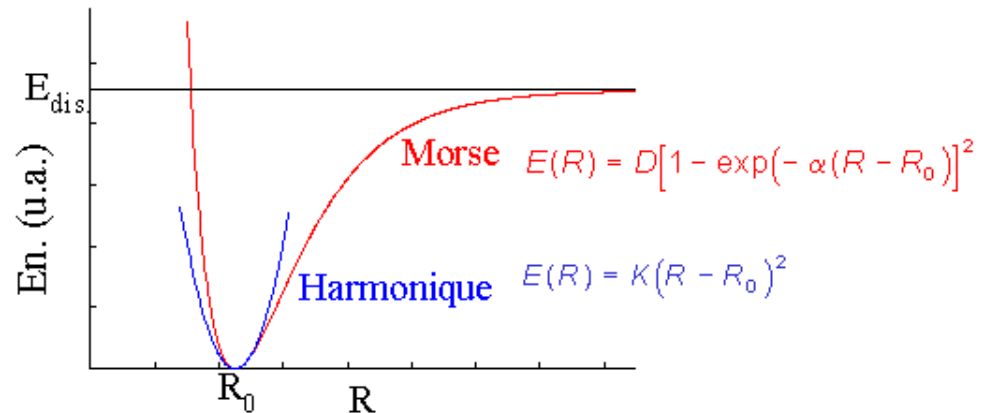
– Réalité

- Série de Taylor

$$U(R) = U(R_o) + \frac{U'(R_o)}{1!}(R - R_o) + \frac{U''(R_o)}{2!}(R - R_o)^2 + \dots$$

$$U(R) = U(R_o) + \frac{1}{2}k(R - R_o)^2 + \dots$$

- Fonction de Morse



$$U(R) = D[1 - \exp(-\alpha(R - R_o))]^2$$

$$U(R) = D\alpha^2 (R - R_o)^2$$

– Niveaux d'énergie

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

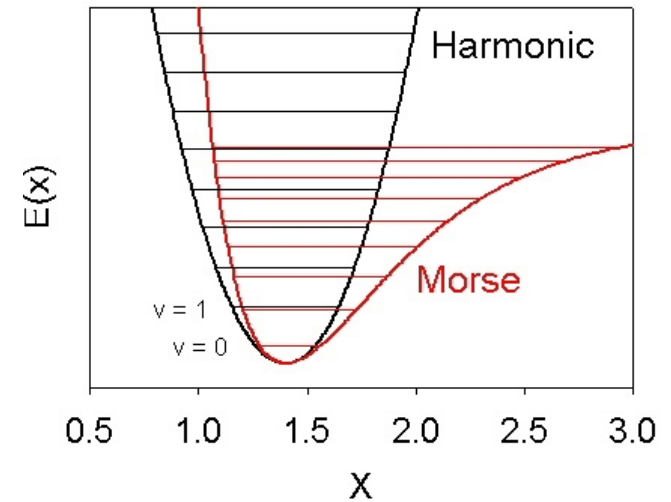
$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E - \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi(x) = 0$$

Solutions: 
$$E = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

Énergie au point zéro: ZPE (Zero Point Energy)

$$E = \frac{h\nu}{2}$$

découle du principe d'incertitude



– Solutions générales

$$\psi_n(x) = A_n H_n(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2}, \quad \text{for } n = 0, 1, 2, \dots$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}$$

– Polynômes d'Hermite solutions de :  $y'' - 2xy' + 2ny = 0$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-4)}{2!} (2x)^{n-4} + \dots$$

*alternance de  
fonctions paires  
et impaires*

$$H_0(x) = 1$$

$$H_1(x) = 2x$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2$$

$$\begin{cases} H_{n+1}(x) - 2xH_n(x) + 2nH_{n-1}(x) = 0 \\ H_0(x) = 1 \\ H_1(x) = 2x \end{cases}$$

– Solutions :

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-(1/2)\alpha x^2}$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-(1/2)\alpha x^2}$$

$$\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) e^{-(1/2)\alpha x^2}$$

$$\psi_3(x) = \left(\frac{\alpha^3}{9\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^3 - 3x) e^{-(1/2)\alpha x^2}$$

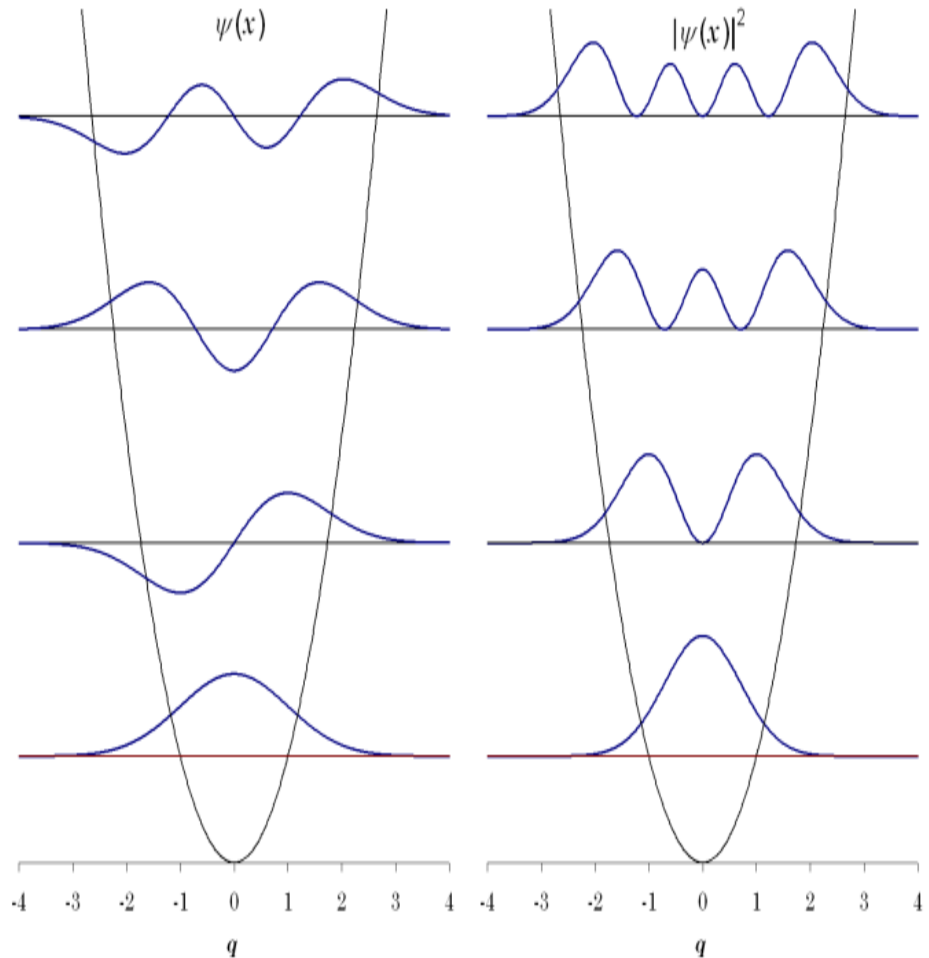
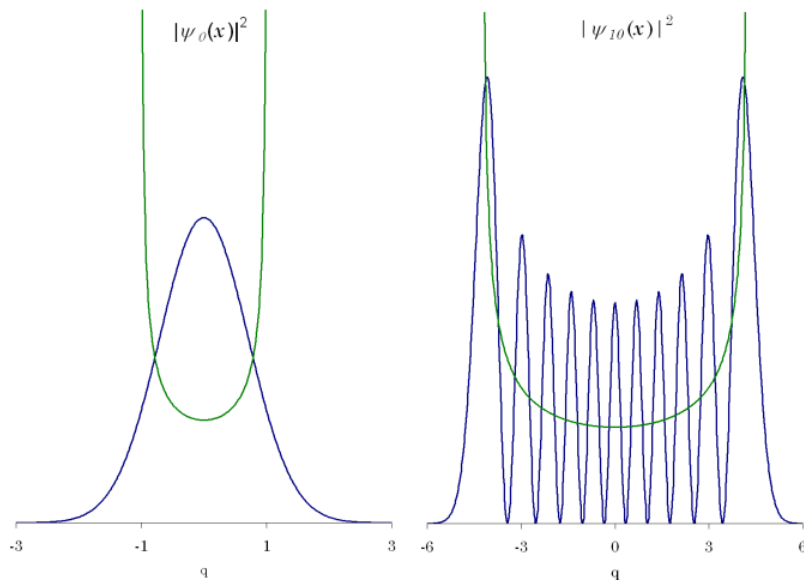
© 2013 Pearson Education, Inc.

– Application:

$$\psi_n(x) = N_n H_n(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2}$$

$$\alpha = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad N_n = \frac{1}{(2^n n!)^{1/2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}$$

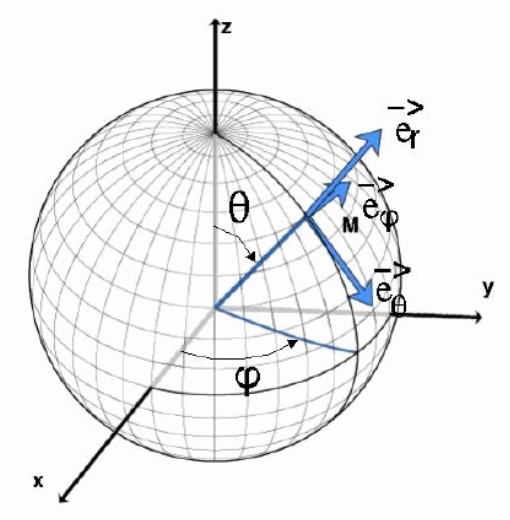
– Quantique ou classique



# ✓ Laplacien

- $f(x, y, z)$  : fonction de position, ou un champ
- Plus importantes coordonnées:
  - Cartésiennes,
  - Sphériques.
- Coordonnées sphériques
  - $r$ : coordonnée radiale
  - $\theta$ : latitude
  - axe  $z$ : axe polaire
  - $\phi$ : longitude

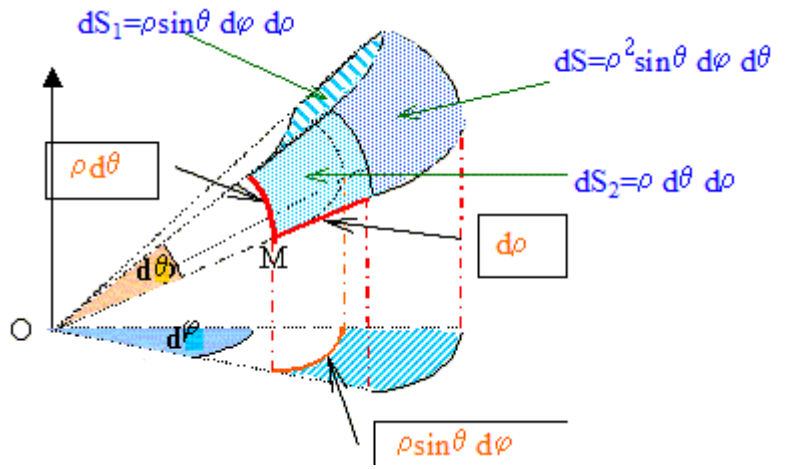
$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$



$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{z}{r} \right)$$

$$\phi = \begin{cases} \tan^{-1} \left( \frac{y}{x} \right) & \text{si } x > 0 \\ \tan^{-1} \left( \frac{y}{x} \right) + \pi & \text{si } x < 0 \end{cases}$$





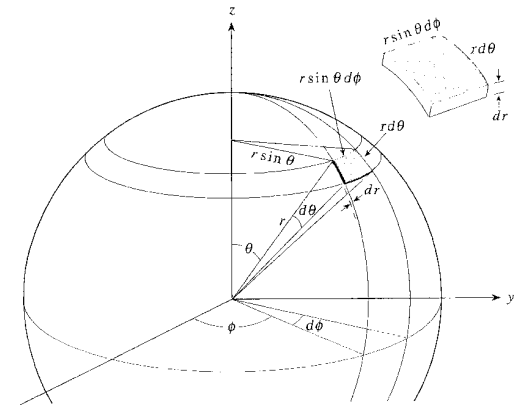
– Intégrales de volume

- Généralité

$$\int_V f(x, y, z) dv = \int_{z_1}^{z_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{x_1}^{x_2} f(x, y, z) dx dy dz$$

- Coordonnées sphériques

$$\int_V f(r, \theta, \varphi) dv = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{r_1}^{r_2} f(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$



- Intégrales dans tout l'espace:

$$\int_V f dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y, z) dx dy dz$$

en coordonnées cartésiennes

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} f(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

en coordonnées sphériques

Angle solide:  $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = 4\pi$  stéradians

- Valeurs moyennes:

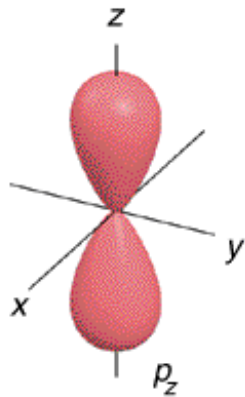
$$\bar{f} = \int_a^b f(x) p(x) dx$$

- L'opérateur de Laplace (laplacien)

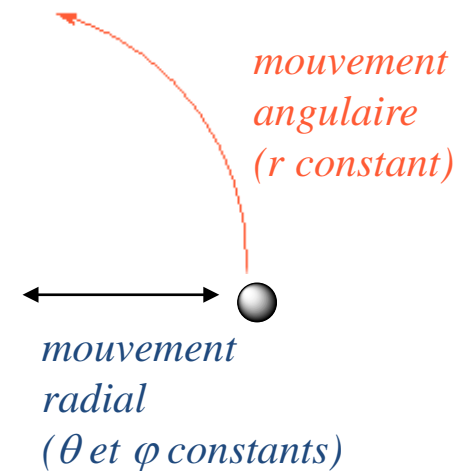
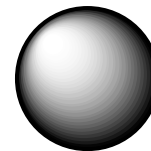
$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

*partie radiale*



*partie angulaire*



# ✓ Le rotateur rigide en 3D

- Traitement Classique

Énergie  $E_c = \frac{1}{2} I \omega^2$

Moment d'inertie

$$I = \mu r^2$$

Moment angulaire

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$l = pr \sin \phi = \mu v r \sin \phi$$

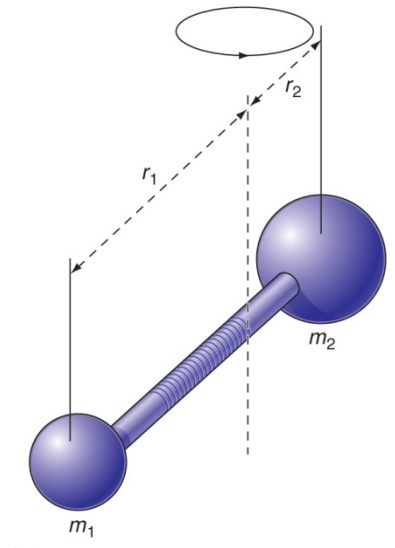
© 2013 Pearson Education, Inc.

$$E_{kinetic} = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu r^2 \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{l^2}{2\mu r^2} = \frac{l^2}{2I}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.



(a)

© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.

– Traitement quantique

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_{trans}(r_{cm}) + \hat{H}_{vib}(\tau_{internal}) + \hat{H}_{rot}(\theta_{cm}, \phi_{cm})$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$E_{total} = E_{trans}(r_{cm}) + E_{vib}(\tau_{internal}) + E_{rot}(\theta_{cm}, \phi_{cm})$$

$$\psi_{total} = \psi_{trans}(r_{cm}) \psi_{vib}(\tau_{internal}) \psi_{rot}(\theta_{cm}, \phi_{cm})$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} r^2 \nabla^2$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \underbrace{\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]}_{\Lambda^2}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Lambda^2$$

- Ce que nous apporte comme information cette équation:
  - L'orientation du rotateur rigide est spécifiée par les 2 angles
  - Ce qui va donc être également le cas pour les fonctions d'onde associées

$$\hat{H}Y(\theta, \varphi) = EY(\theta, \varphi)$$

$$\text{si } \beta = \frac{2IE}{\hbar^2} \quad \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \beta \sin^2 \theta Y = 0$$

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad \text{Fonctions harmoniques sphériques}$$

- Séparation de variables:

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = m^2 = -\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2}$$

– Rotateur dans un plan

- Hamiltonien

$$\hat{H}\Phi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Phi(s)}{ds^2}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = E\Phi(\phi)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

- Fonction d'onde

$$-\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = \left(\frac{L}{\hbar}\right)^2 \Phi$$

- Conditions limites

$$\Phi(\phi) = N \exp(im_l\phi) \quad m_l \in \mathbb{Z}$$

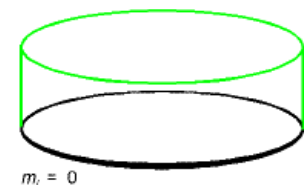
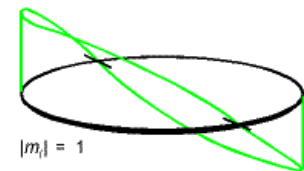
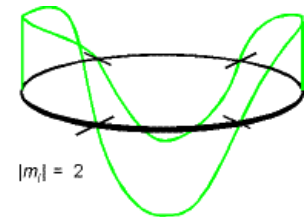
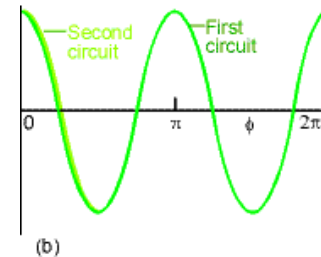
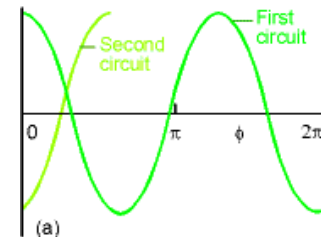
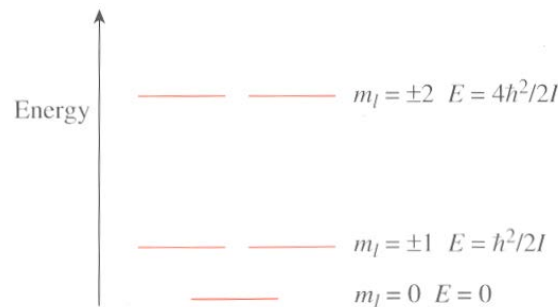
- Quantification du moment angulaire

$$L = m_l \hbar \quad m_l \in \mathbb{Z} \quad \hat{l}_z \Phi_{\pm}(\phi) = \frac{-i\hbar}{\sqrt{2\pi}} \frac{d e^{\pm im_l \phi}}{d\phi} = \frac{\pm m_l \hbar}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im_l \phi} = \pm m_l \hbar \Phi_{\pm}(\phi)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

- Quantification de l'énergie

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \quad m_l \in \mathbb{Z}$$



– Rotateur 3 D

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = m^2 = -\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}$$

$$\Phi_+(\varphi) = A_+\varphi e^{i|m_l|\varphi} \text{ and } \Phi_-(\varphi) = A_-\varphi e^{-i|m_l|\varphi}, \text{ for } m_l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\beta = l(l + 1), \text{ for } l = 0, 1, 2, 3, \dots \text{ and}$$

$$m_l = -l, -(l - 1), -(l - 2), \dots, 0, \dots, (l - 2), (l - 1), l$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$Y(\theta, \phi) = Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \Theta_l^{m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1), \text{ for } l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

dégénérescence de  $(2l + 1)$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\hat{H}_{total} Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1) Y_l^{m_l}(\theta, \phi), \text{ for } l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Quantification du moment angulaire**

$$\hat{l}^2 Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \quad |\vec{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

Commutateurs :  $[\hat{l}^2, \hat{H}] = 0$      $[\hat{l}, \hat{H}] \neq 0$      $[\hat{l}_z, \hat{H}] = 0$

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

$$\hat{l}_x = -i\hbar \left( -\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

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

$$\hat{l}_y = -i\hbar \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

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

$$\hat{l}_z = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \Rightarrow l_z = m_l \hbar$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z$$

$$[\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x$$

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y$$

© 2013 Pearson Education, Inc.



$$\hat{l}_z(Y_l^{m_l}(\theta, \phi)) = \Theta(\theta) \left[ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi} \right) \right] = m_l \hbar \Theta(\theta) \Phi(\phi),$$

for  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$

© 2013 Pearson Education, Inc.

## Les harmoniques sphériques

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$$

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^0(\theta, \phi) = \left( \frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi) = \left( \frac{15}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \phi) = \left( \frac{15}{32\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$|Y_0^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_1^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^{\pm 2}(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^{\pm 1}(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^{\pm 2}(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^{\pm 3}(\theta, \phi)|^2$$



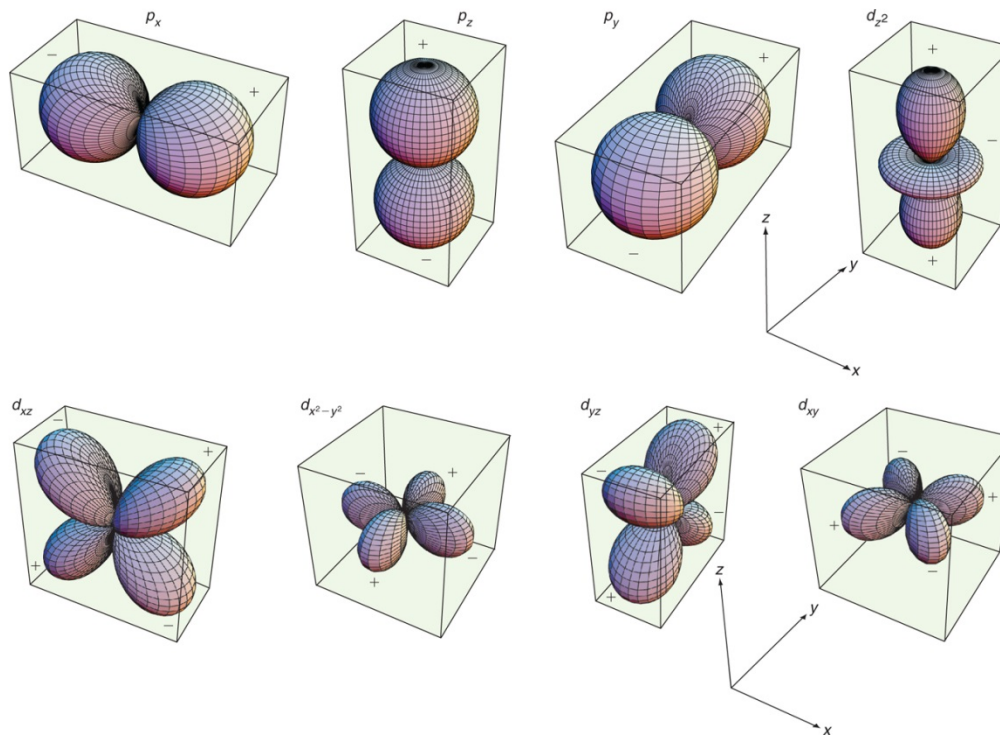
© 2013 Pearson Education, Inc.

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$$

$$p_y = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_1^1 - Y_1^{-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$$

$$p_z = Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

© 2013 Pearson Education, Inc.



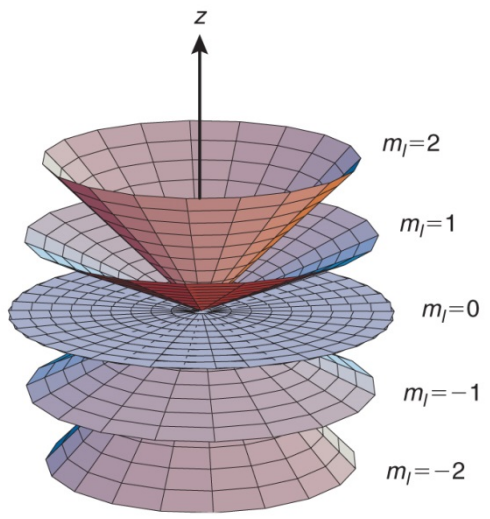
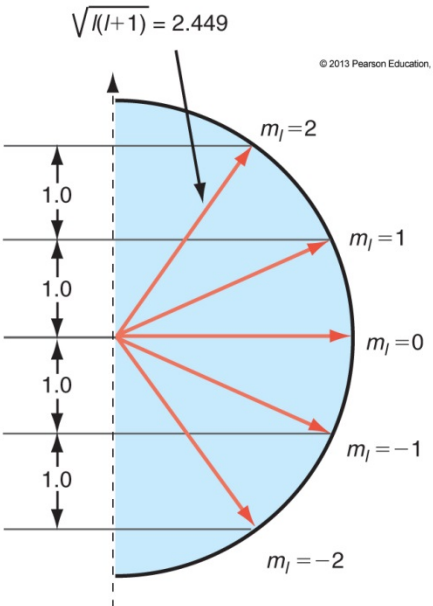
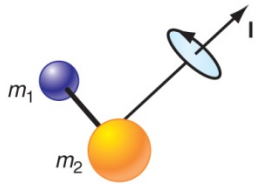
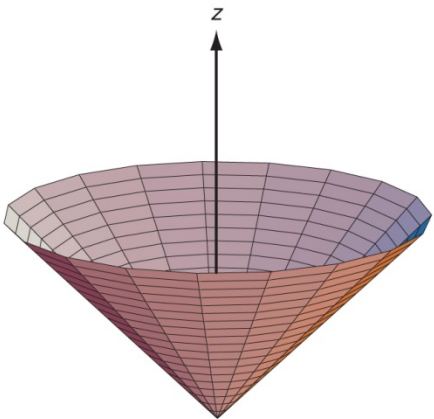
© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Quantification spatiale**

$$[\hat{l}^2, \hat{H}] = 0$$

$$[\hat{l}, \hat{H}] \neq 0$$

$$[\hat{l}_z, \hat{H}] = 0$$

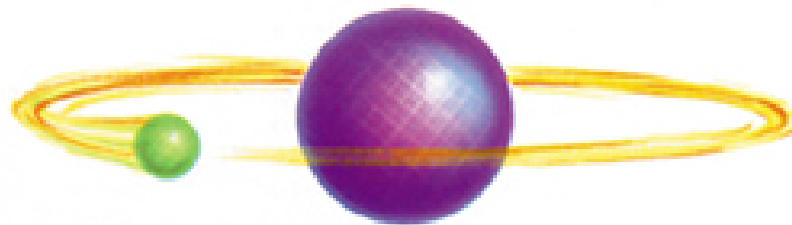


© 2013 Pearson Education, Inc.

© 2013 Pearson Education, Inc.

# Chapitre 8

## L'atome d'Hydrogène



✓ Équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi(r, \theta, \phi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi(r, \theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi(r, \theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

✓ Résolution de l'ÉdS

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \Theta(\theta)\Phi(\phi) \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \frac{1}{2m_e r^2} R(r) \hat{l}^2 \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$- \Theta(\theta)\Phi(\phi) \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R(r) = ER(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

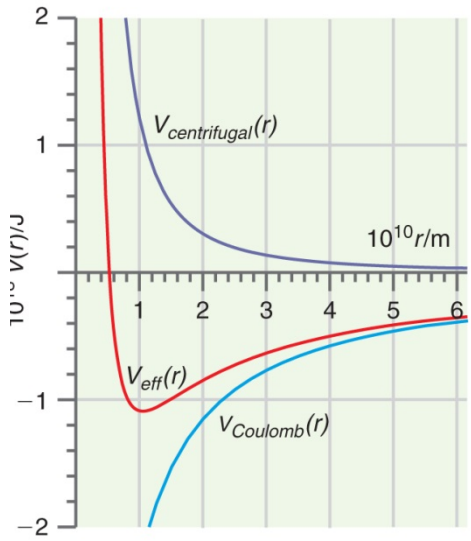
© 2013 Pearson Education, Inc.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R(r) = ER(r)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

Potentiel effectif

$$R_{nl}(r) = - \left[ \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \left( \frac{2}{na_0} \right)^{l+3/2} r^l e^{-r/na_0} \underbrace{L_{n+l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right)}_{\text{fonctions de Laguerre}}$$



© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ Valeurs et fonctions propres

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \text{ for } n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Rayon de l'atome de Bohr  $a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}$

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2} = -\frac{2.179 \times 10^{-18} \text{ J}}{n^2} = -\frac{13.60 \text{ eV}}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

- $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
- $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$
- $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm l$

© 2013 Pearson Education, Inc.


– Orbitale 1s

$$R_{1s}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/na_0}$$

$$\int_0^\infty [R_{1s}(r)]^2 r^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-2r/na_0} r^2 dr = 1$$

$$\text{Proba}_{1s}(r, r + dr) = \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/na_0} r^2 dr$$

$$\psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = R_{10}(r) \underbrace{Y_0^0(\theta, \varphi)}_{1/\sqrt{4\pi}}$$

  $\langle r \rangle_{1s} = \frac{3}{2} a_0$

Quantum Numbers			Eigenfunctions
$n$	$l$	$m_l$	
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$
2	1	$\pm 1$	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$
3	1	$\pm 1$	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	$\pm 1$	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	$\pm 2$	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

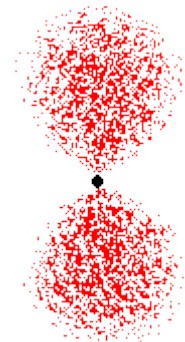
– Orbitales 2p

- Si  $l$  est différent de 0, les 2 angles interviennent
- $l=1 \rightarrow m=-1,0,1$ ; soient 3 orbitales  $p$

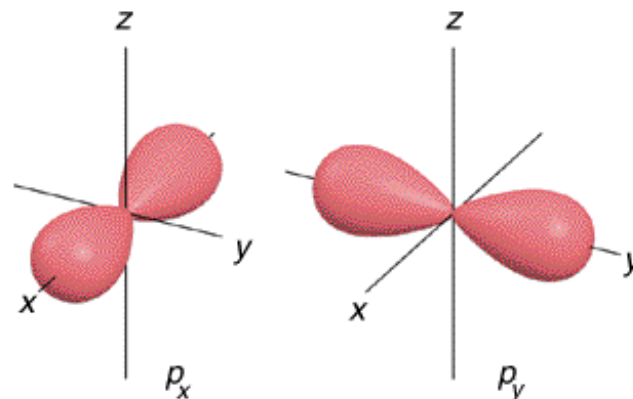
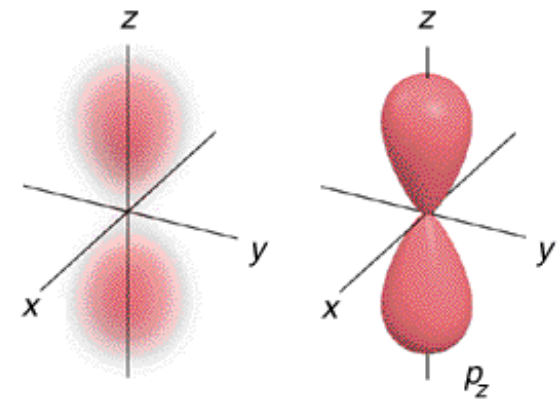
$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad \Rightarrow \quad \text{même énergie}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi \\ p_y = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_1^1 - Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \varphi \end{cases}$$



a p orbital



$$\nu = \left| \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_{initial}^2} - \frac{1}{n_{final}^2} \right) \right|$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

– Rappel : Modèle de Bohr

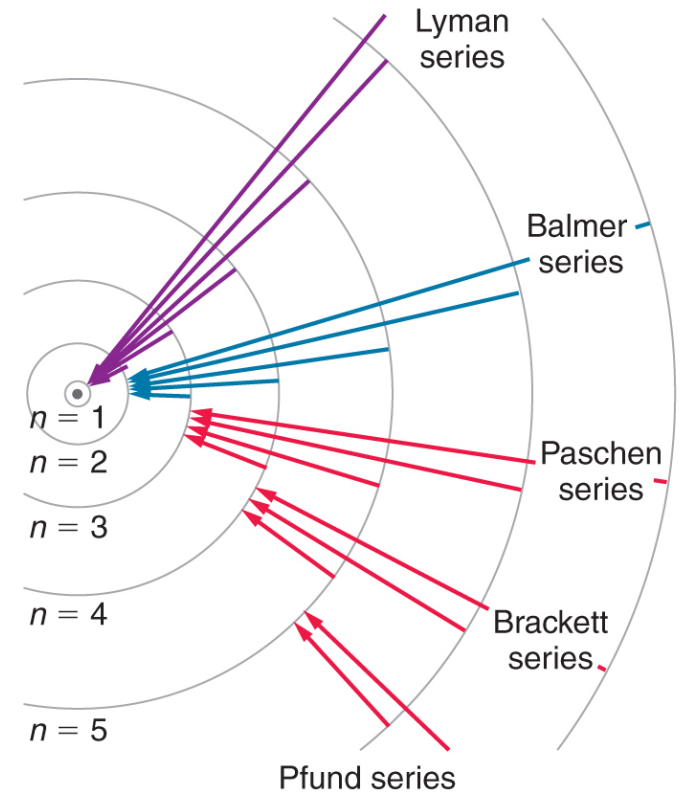
$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

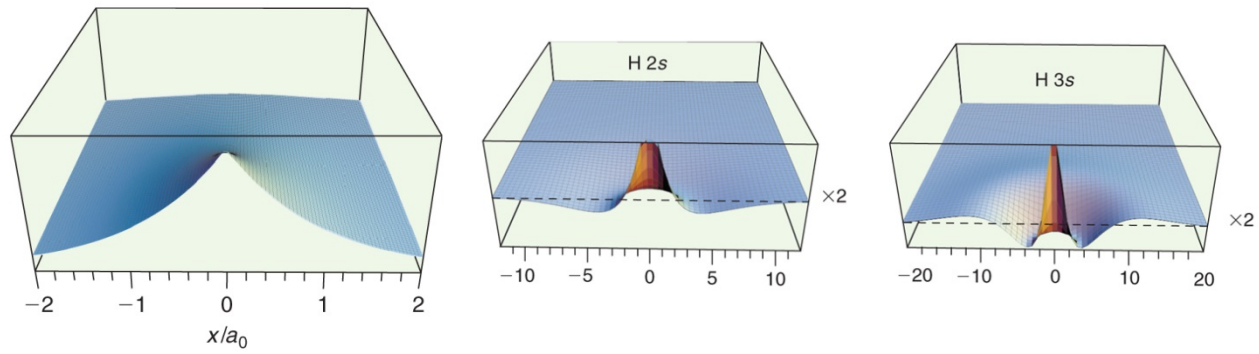
$$\Delta E = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = h\nu$$



© 2013 Pearson Education, Inc.



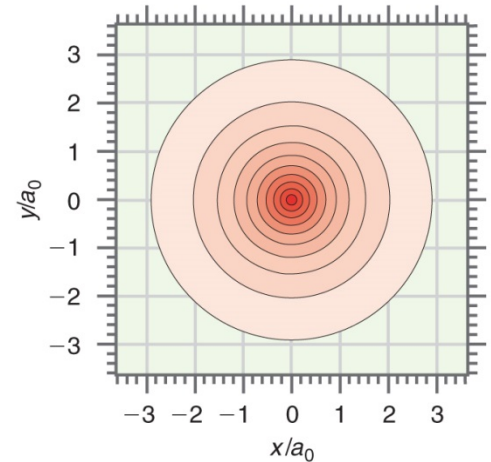
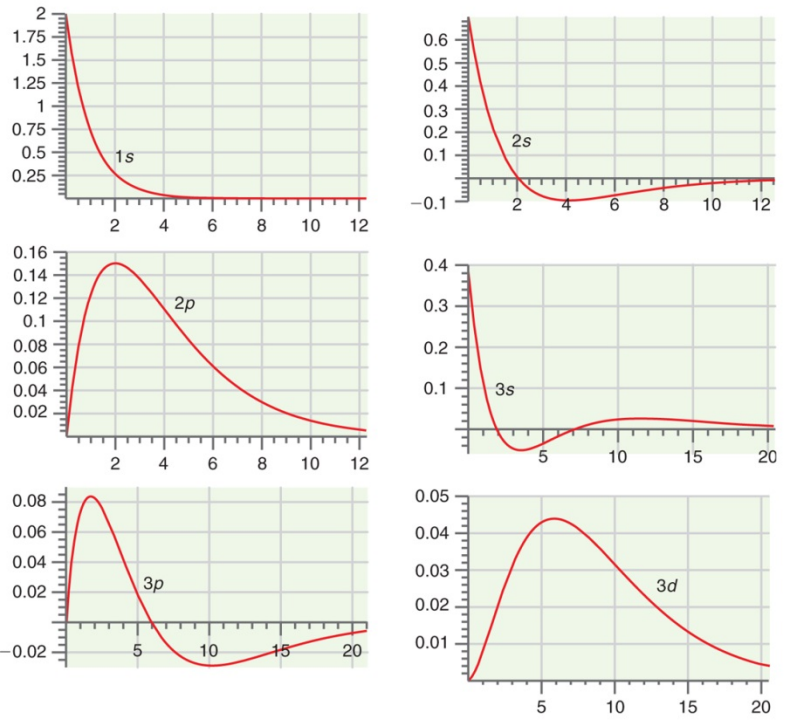
# ✓ Les orbitales de l'atome d'hydrogène



(a)

© 2013 Pearson Education, Inc.

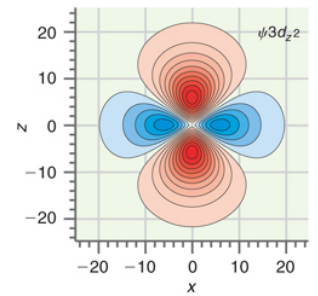
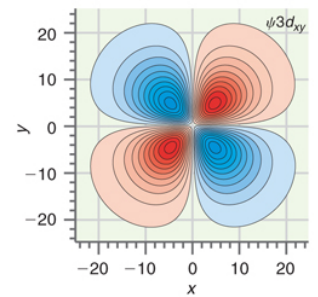
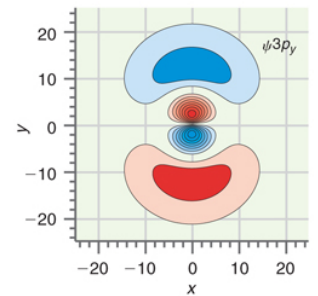
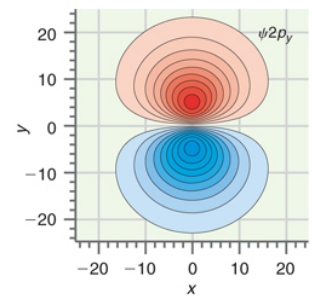
$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$



(b)

© 2013 Pearson Education, Inc.

© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.

# ✓ Fonction de distribution radiale

– C'est la fonction de probabilité de présence de l'électron en fonction du rayon

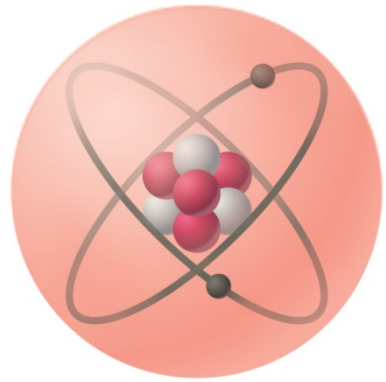
$$P_{nl}(r) dr = \left\{ \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} [Y_l^{m_l}(\theta, \phi)]^* [Y_l^{m_l}(\theta, \phi)] \sin \theta d\theta \right\} r^2 R_{nl}^2(r) dr = r^2 R_{nl}^2(r) dr$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

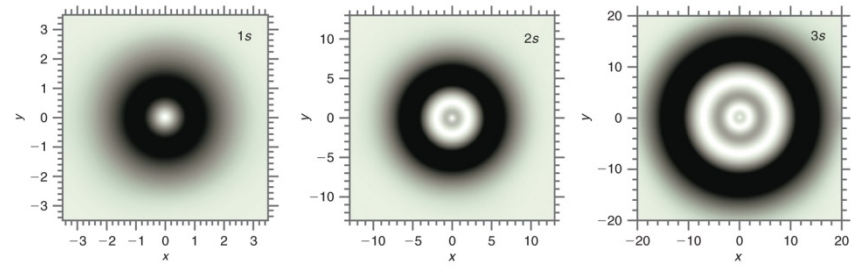
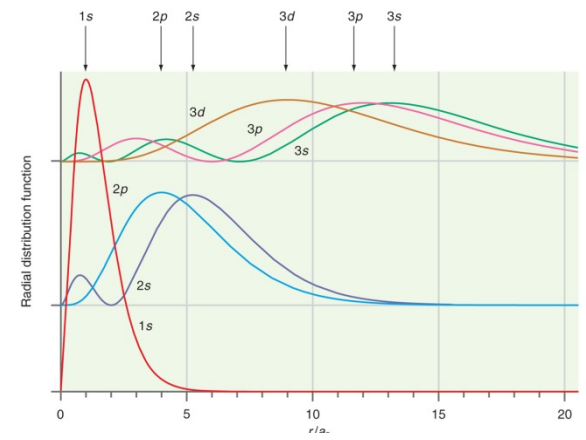
$$P_{1s}(r) dr = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta r^2 e^{-2r/a_0} dr \neq \psi_{nlm_l}^*(r) \psi_{nlm_l}(r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$= \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} dr$$

© 2013 Pearson Education, Inc.



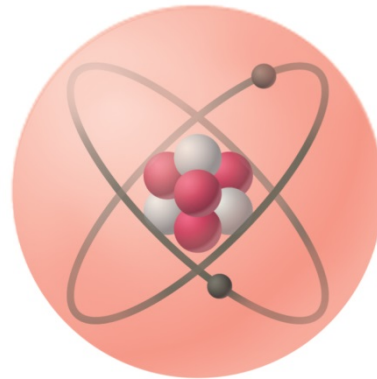
© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.

# Chapitre 9

## Atomes à plusieurs électrons



© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Atome d'Hélium**

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$$\underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e1}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right]}_{\hat{H}_H(1)} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right]}_{\hat{H}_H(2)} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

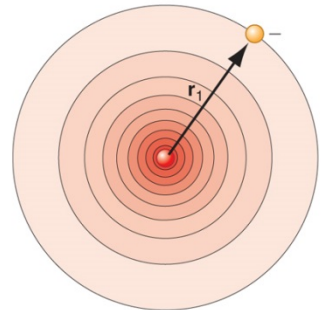
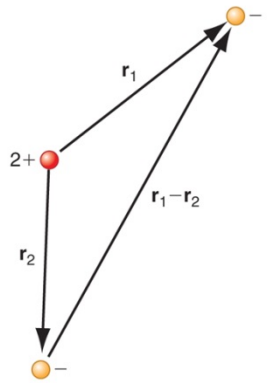
**Approximation Orbitale**

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_n(\mathbf{r}_n)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

Cela implique des approximations  
Exemple : charge nucléaire effective

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\zeta}{a_0} \right) e^{-\zeta r/a_0}$$



© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ Levée de la dégénérescence

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{|e|\hbar}{2m_e} B_z \hat{L}_z$$

– Les fonctions d’onde de l’atome d’hydrogène sont fonctions propres des 2 opérateurs:

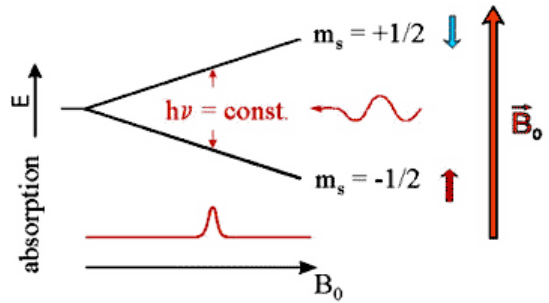
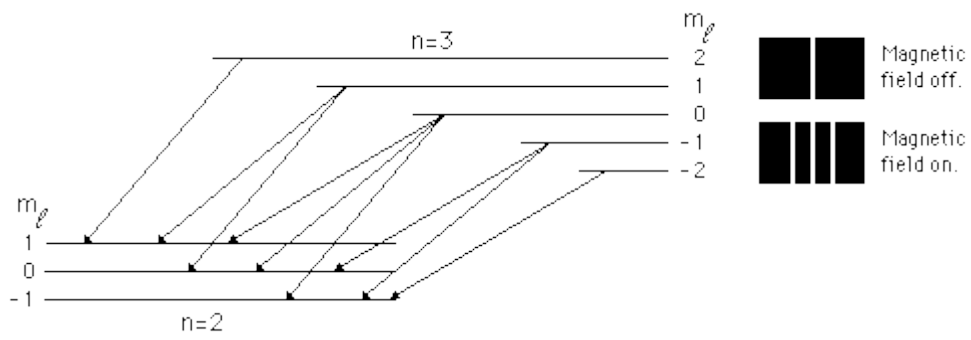
$$\hat{L}_z R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m_l R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$\hat{H}_0 R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$E = -\frac{m_e e^4}{8\pi\epsilon_0 \hbar^2 a_0 n^2} + \beta m_l B_z$$

$$\beta = \frac{|e|\hbar}{2m_e} \quad \text{magnéton Bohr}$$

$$\beta = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$



# ✓ Spin

- Existence d'un moment angulaire intrinsèque aux particules
- Expérience de Stern et Gerlach:

Atome Ag, 1 électron dans 5s

$$l = 0 \quad s = \frac{1}{2}$$

→ Moment angulaire intrinsèque  $s$ ,  
séparé en  $2s+1$  composantes

- Spin de l'électron:  $s_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

- 4<sup>ème</sup> nombre quantique

Intro de 2 nouvelles fonctions d'onde  $\alpha$  et  $\beta$

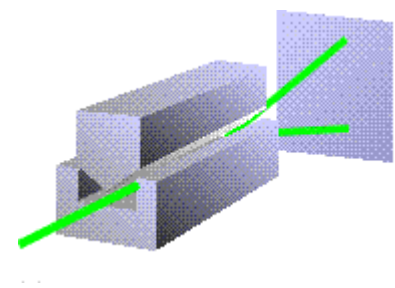
$$\hat{s}^2 \alpha = \hbar^2 s(s+1) \alpha = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \alpha$$

$$\hat{s}^2 \beta = \hbar^2 s(s+1) \beta = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \beta$$

$$\hat{s}_z \alpha = m_s \hbar \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha, \quad \hat{s}_z \beta = m_s \hbar \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta$$

$$\int \alpha^* \beta d\sigma = \int \beta^* \alpha d\sigma = 0$$

$$\int \alpha^* \alpha d\sigma = \int \beta^* \beta d\sigma = 1$$



Orbital motion	Spin
Orbital angular momentum, $L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$	Spin angular momentum, $S = \hbar \sqrt{s(s+1)}$
Quantum number $l = 0, 1, 2, \dots$	Quantum number $s = \frac{1}{2}$
Component of $L$ in the $z$ direction is restricted as follows: $L_z = m_l \hbar$	Component of $S$ in the $z$ direction is restricted as follows: $S_z = m_s \hbar$
Quantum number $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$	Quantum number $m_s = \pm \frac{1}{2}$
There are $2l + 1$ possible orientations of the orbital angular momentum for each value of $l$	There are only two possible orientations for electron spin

© 2013 Pearson Education, Inc.

✓ **Principe variationnel**

– Soit l'état fondamental:

$$E_0 = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$\psi_0 = \psi_{1s}(r_j) = \left( \frac{Z^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr_j/a_0} \quad j = 1, 2$$

– Principe variationnel:

Si  $E_\phi = \frac{\langle \psi_\phi | \hat{H} | \psi_\phi \rangle}{\langle \psi_\phi | \psi_\phi \rangle}$  alors  $E_\phi \geq E_0$

On trouve:

$$E_\phi(Z) = Z^2 - \frac{27}{8} Z$$

$$\frac{\partial E_\phi(Z)}{\partial Z} = 0 \Rightarrow Z = \frac{27}{16} \Rightarrow E_\phi = -2.8477 \text{ au}$$

Charge nucléaire effective:  $Z = \frac{27}{16} = 1.6875 < 2$

En fait chaque é agit comme un écran pour les autres é

## ✓ Principe variationnel

- Soit l'état fondamental:

$$E_0 = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}$$

- Principe variationnel:

Si 
$$E_\phi = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$
 alors 
$$E_\phi \geq E_0$$

- Applications :

- Particule dans une boîte

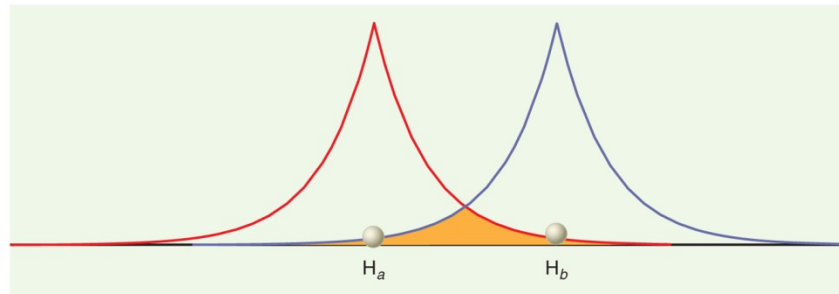
$$\phi = c_1 x(a-x) + c_2 x^2(a-x)^2$$

- méthode de Hückel



# Chapitre 10

## La liaison chimique dans des molécules diatomiques



© 2013 Pearson Education, Inc.

# ✓ Génération d'orbitales moléculaires à partir d'orbitales atomiques

- Fonction d'onde moléculaire exacte

$$\psi_i^{molecule} = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

- Approximation de Born-Oppenheimer

$$\psi_i^{molecule} \approx \psi_{BO}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \psi_{nuclear}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \left( \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iB}} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \left( \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iB}} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

- Les électrons dans les molécules occupent des orbitales moléculaires (OM)
- Modèle LCAO: chaque MO est une combinaison linéaire d'OA
- OA : fonctions de base pour décrire une OM; inadéquate pour des calculs plus poussés.

– Obtention d'une OM

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int \psi_1^* \hat{H}_{el} \psi_1 d\tau}{\int \psi_1^* \psi_1 d\tau}$$

$$= \frac{\int (c_a \phi_a + c_b \phi_b)^* \hat{H}_{el} (c_a \phi_a + c_b \phi_b) d\tau}{\int (c_a \phi_a + c_b \phi_b)^* (c_a \phi_a + c_b \phi_b) d\tau}$$

$$= \frac{(c_a)^2 \int \phi_a^* \hat{H}_{el} \phi_a d\tau + (c_b)^2 \int \phi_b^* \hat{H}_{el} \phi_b d\tau + 2c_a c_b \int \phi_a^* \hat{H}_{el} \phi_b d\tau}{(c_a)^2 \int \phi_a^* \phi_a d\tau + (c_b)^2 \int \phi_b^* \phi_b d\tau + 2c_a c_b \int \phi_a^* \phi_b d\tau}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{(c_a)^2 H_{aa} + (c_b)^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab}}{(c_a)^2 + (c_b)^2 + 2c_a c_b S_{ab}}$$

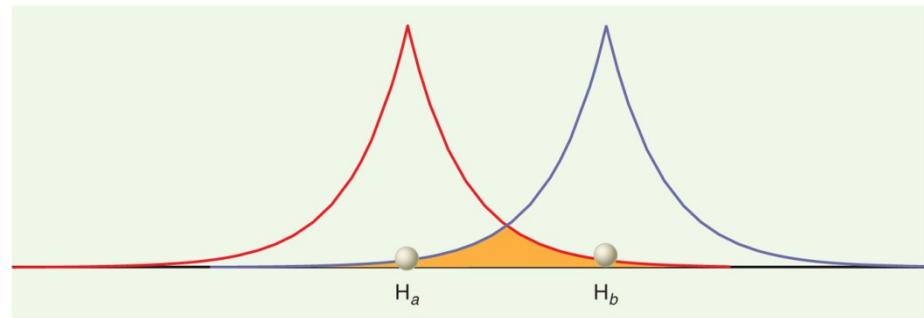
© 2013 Pearson Education, Inc.

$$H_{ij} = \int \phi_i^*(\tau) \hat{H}_{el} \phi_j(\tau) d\tau$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

$$S_{AB} = \int \phi_A^* \phi_B d\tau$$

Intégrale de recouvrement



© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_I} = 0$$

$$(2c_a + 2c_b S_{ab}) \varepsilon + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_a} ((c_a)^2 + (c_b)^2 + 2c_a c_b S_{ab}) = 2c_a H_{aa} + 2c_b H_{ab}$$

$$(2c_b + 2c_a S_{ab}) \varepsilon + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_b} ((c_a)^2 + (c_b)^2 + 2c_a c_b S_{ab}) = 2c_b H_{bb} + 2c_a H_{ab}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

– Équation séculaire

$$c_a(H_{aa} - \varepsilon) + c_b(H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) = 0$$

$$c_a(H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) + c_b(H_{bb} - \varepsilon) = 0$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

– Déterminant séculaire

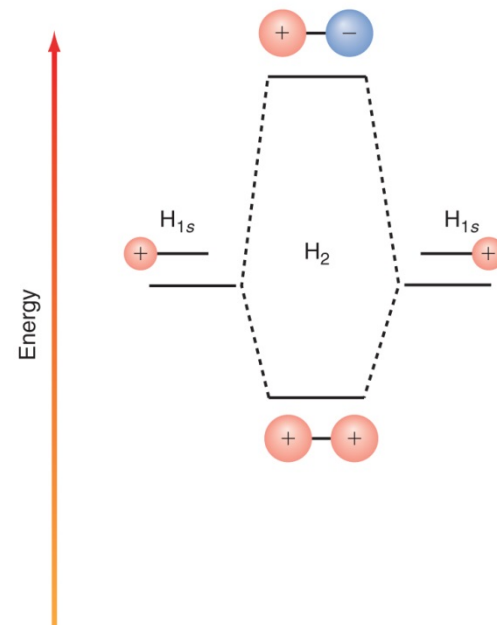
$$\begin{vmatrix} H_{aa} - \varepsilon & H_{ab} - \varepsilon S_{ab} \\ H_{ab} - \varepsilon S_{ab} & H_{bb} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

– Mêmes atomes

$$\varepsilon_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad \text{and} \quad \varepsilon_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$$

© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.

# ✓ Molécule à 1 électron : H<sub>2</sub><sup>+</sup>

– Hamiltonien

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right)$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

– Approximation de la fonction d'onde

$$\phi_{H1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\zeta}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\zeta r/a_0}$$

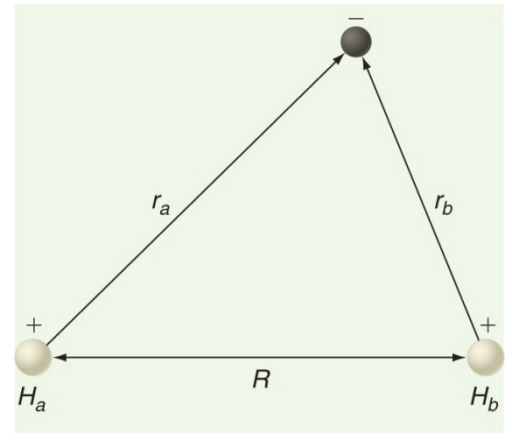
© 2013 Pearson Education, Inc.

$$\psi_g = c_g(\phi_{H1s_a} + \phi_{H1s_b})$$

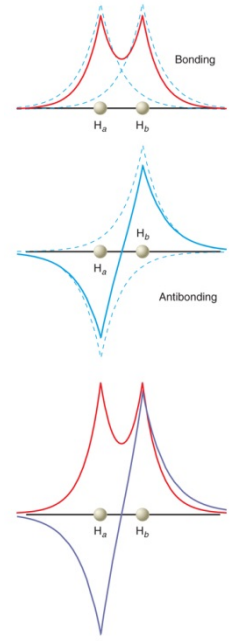
$$\psi_u = c_u(\phi_{H1s_a} - \phi_{H1s_b})$$

© 2013 Pearson Education, Inc.

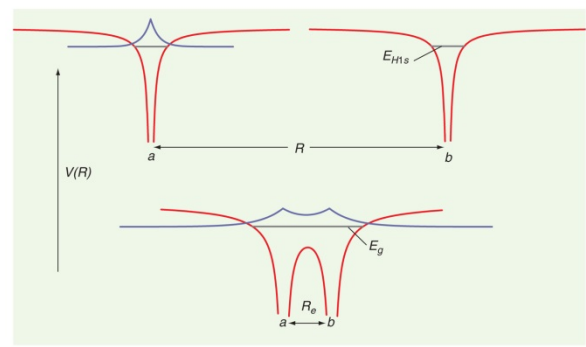
ζ Paramètre variationnel



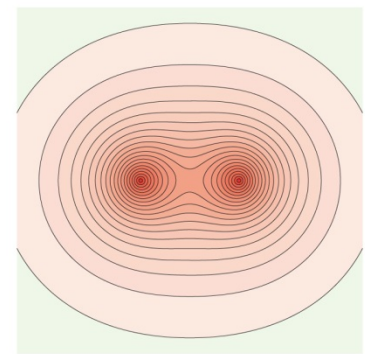
© 2013 Pearson Education, Inc.



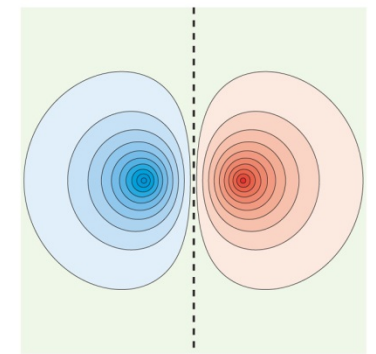
© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.

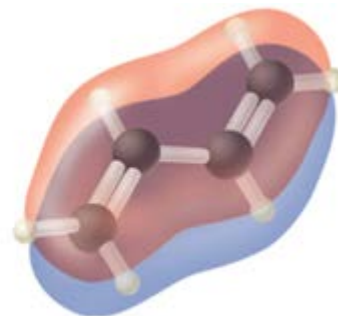
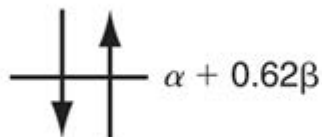
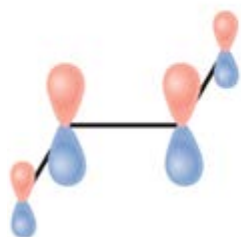


© 2013 Pearson Education, Inc.



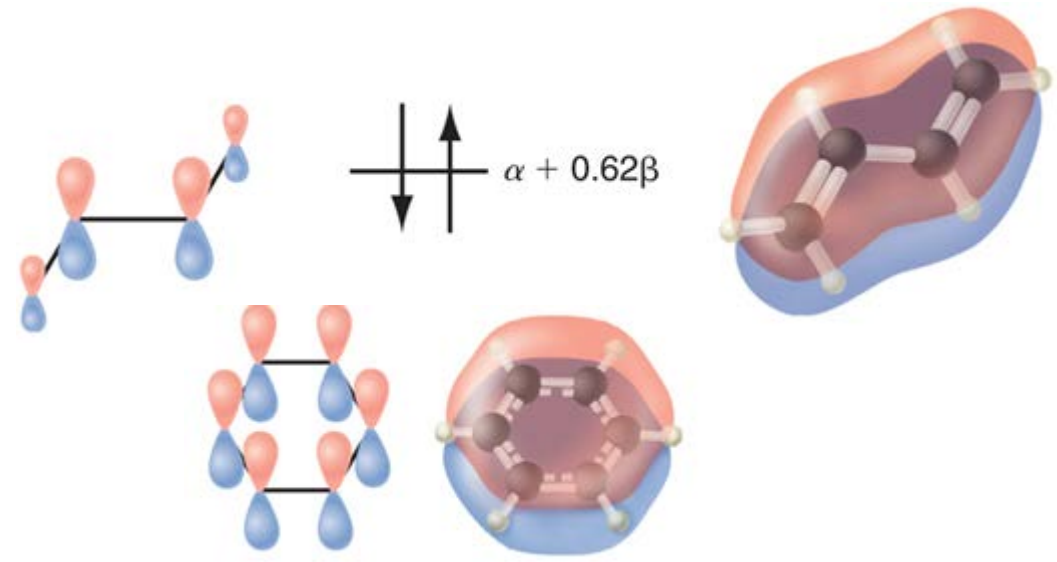
# Chapitre 11

# La méthode de Hückel

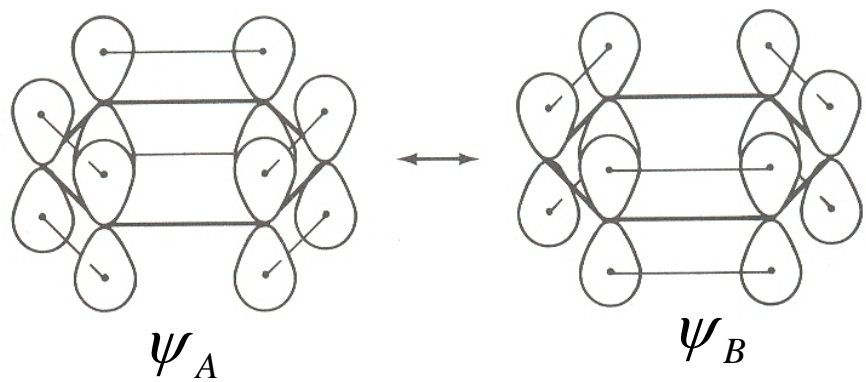


# ✓ Approximation des hydrocarbures aromatiques

- Approximation des électrons  $\pi$ :  $e\pi$  se déplacent sous le potentiel effectif électrostatique des  $e\sigma$



- Formule de Kékulé: pour le benzène



$$\begin{aligned} \psi &= c_A \psi_A + c_B \psi_B \\ &= c_A (\psi_A + \psi_B) \end{aligned}$$

Énergie de résonance  $E < E_A$  (ou  $E_B$ )  $E_A$  (ou  $E_B$ ) -  $E$

## ✓ Théorie de Huckel

- Beaucoup de succès en chimie organique
- Se réfère aux molécules conjuguées et aromatiques
- Les électrons  $\sigma$  sont décrits en termes d'orbitales de liaisons localisées
- Les électrons sont  $\pi$  délocalisés

$$\psi = c_1 2p_{z,C1} + c_2 2p_{z,C2} + c_3 2p_{z,C3}, \dots$$

↑                    ↑                    ↑  
inconnues

- Hypothèses:

$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha & \text{si } i = j \\ \beta & \text{si } C_i, C_j \text{ voisins} \\ 0 & \text{autres cas} \end{cases} \quad \alpha < 0, \quad \beta < 0$$

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

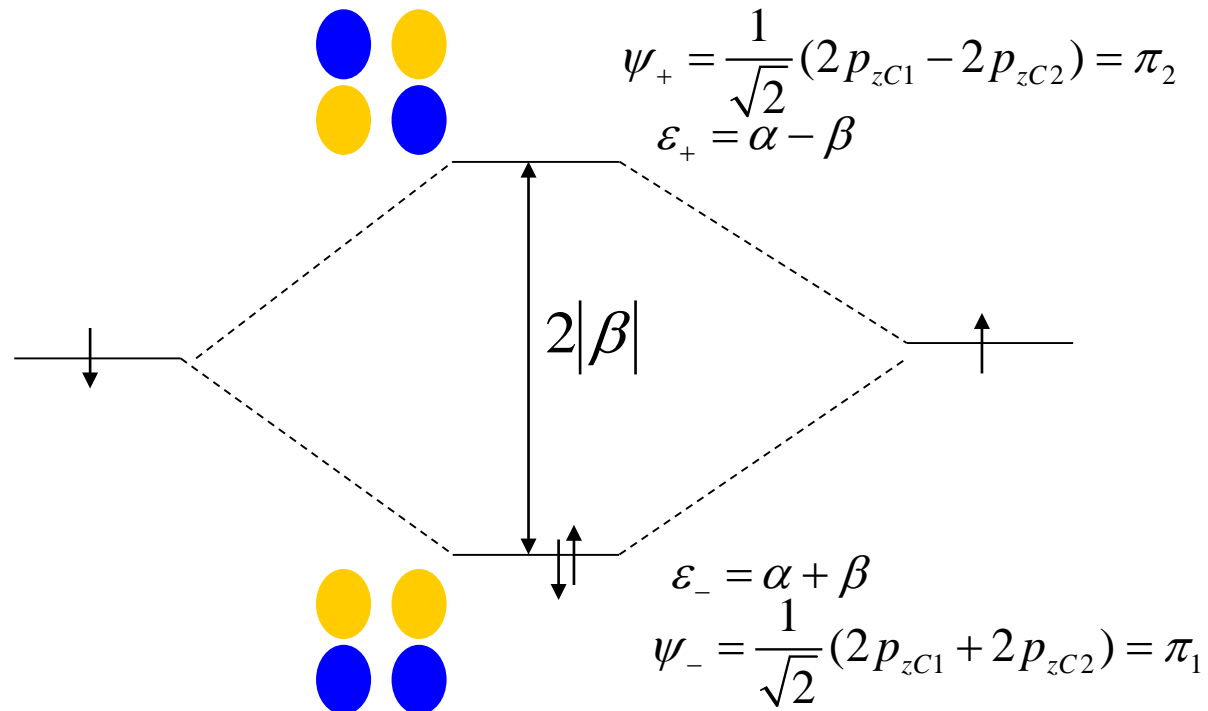
- Cas simple d'étude: éthène



– Déterminant de l'équation séculaire

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$



- Généralisation

On pose:

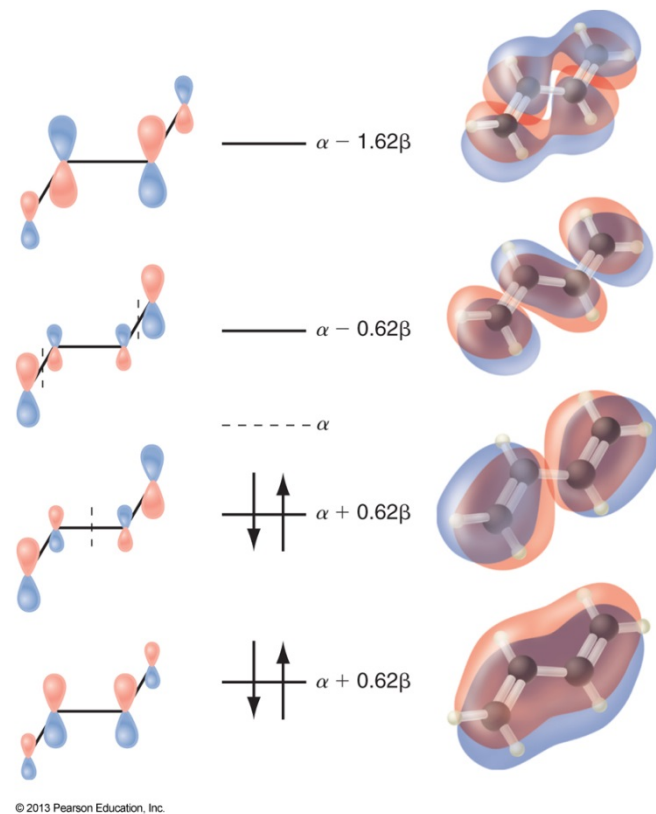
$$x = \frac{(\alpha - \varepsilon)}{\beta}$$

$$\begin{cases} c_1 x + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2 x + c_3 = 0 \\ c_2 + c_3 x + c_4 = 0 \\ \vdots \end{cases} \implies \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \dots\dots \\ 1 & x & 1 & 0 \dots \\ 0 & 1 & x & 1 \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \dots \end{vmatrix} = 0$$

- 1,3 butadiène

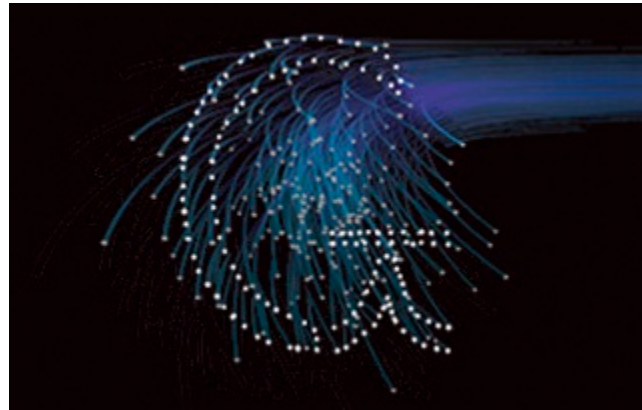
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$c_3 = \frac{1 - \sqrt{5}}{2} c_1 = \pm c_2 = \pm c_4 \left( \sqrt{\frac{3 - \sqrt{5}}{2}} \right)$$



# Chapitre 12

# Principe de Gaussian



✓ **Exemple: H<sub>2</sub>O**

- Base dite `minimale`: ensemble d'OA des couches occupées dans les atomes séparées
- Pour les 2 H:

$$(1s^1) \quad 1s_{\text{Ha}} \quad 1s_{\text{Hb}}$$

- Pour O:

$$(1s^2 2s^2 2p^4) \quad \vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \vec{u}_i \frac{ds}{dt} \right)$$

✓ **Entrée GAUSSIAN**

#RHF/STO-3G SP Pop=Full ginput

H2O Geometrie fixee, STO3G.

```
0 1
O
H1 O R
H2 O R H1 105.
```

R=0.9583

-----  
#RHF/STO-3G SP Pop=Full ginput  
-----

1/38=1/1;  
2/12=2,17=6,18=5/2;

-----  
H2O Geometrie fixee, STO3G.  
-----

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

O

H1 O 0.9583

H2 O 0.9583 H1 105.

-----  
Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)

CD	Cent	Atom	N1	Length/X	N2	Alpha/Y	N3	Beta/Z	J
----	------	------	----	----------	----	---------	----	--------	---

-----

1	1	O							
2	2	H	1	0.958300( 1)					
3	3	H	1	0.958300( 2)	2	105.000( 3)			

-----

Z-Matrix orientation:

-----

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z

-----

1	8	0.000000	0.000000	0.000000
2	1	0.000000	0.000000	0.958300
3	1	0.925647	0.000000	-0.248026

-----

Stoichiometry H2O

Framework group C2V[C2(O),SGV(H2)]

Deg. of freedom 2

Full point group C2V NOp 4

Largest Abelian subgroup C2V NOp 4

Largest concise Abelian subgroup C2 NOp 2

Standard orientation:

---

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	8	0.000000	0.000000	0.116675
2	1	0.000000	0.760271	-0.466701
3	1	0.000000	-0.760271	-0.466701

---

Alpha occ. eigenvalues -- -20.24159 -1.26739 -0.61831 -0.45176 -0.39100

Alpha virt. eigenvalues -- 0.60368 0.74231

Molecular Orbital Coefficients

		1	2	3	4	5
		(A1)--O	(A1)--O	(B2)--O	(A1)--O	(B1)--O
EIGENVALUES	--	-20.24159	-1.26739	-0.61831	-0.45176	-0.39100
1	1 O 1S	0.99413	-0.23287	0.00000	-0.10282	0.00000
2	2S	0.02654	0.83401	0.00000	0.53518	0.00000
3	2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
4	2PY	0.00000	0.00000	0.60588	0.00000	0.00000
5	2PZ	-0.00432	-0.12862	0.00000	0.77785	0.00000
6	2 H 1S	-0.00596	0.15874	0.44466	-0.27792	0.00000
7	3 H 1S	-0.00596	0.15874	-0.44466	-0.27792	0.00000

		6	7
		(A1)--V	(B2)--V
EIGENVALUES	--	0.60368	0.74231
1	1 O 1S	-0.13243	0.00000
2	2S	0.88383	0.00000
3	2PX	0.00000	0.00000
4	2PY	0.00000	0.99126
5	2PZ	-0.73978	0.00000
6	2 H 1S	-0.79681	-0.83741
7	3 H 1S	-0.79681	0.83741