

Chapitre des prérequis : Formalisme mathématique de la mécanique quantique

SAMIR KENOUCHE - DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE - UMKB

Module : Chimie Quantique - Niveau Master 1

Version corrigée, améliorée et augmentée

Résumé

Ce chapitre concerne les prérequis que doit impérativement avoir l'étudiant (e) avant d'aborder le module de Chimie Quantique au niveau Master. Ces notions fondamentales sont supposées déjà aborder en deuxième année. Ce chapitre est orienté selon deux objectifs principaux, d'une part l'explication de façon aussi simple que possible le formalise mathématique et les concepts élémentaires inhérents à la théorie quantique. D'autre part, de mettre à la disposition de l'étudiant (e) en graduation des outils afin de s'appropriier ces connaissances grâce notamment aux exercices abordés lors des séances de travaux dirigés. En outre, dans la mesure du possible, des exercices d'applications sont donnés comme complément afin de consolider la compréhension et l'assimilation des points importants.

A propos des opérateurs en mécanique quantique, Gaston Bachelard disait :

"L'algèbre des opérateurs demande une réforme totale de la notion de la mesure. Elle entraîne un bouleversement de la philosophie de la mesure, philosophie si traditionnellement ancrée dans le réalisme"

Cf. Gaston Bachelard
Mathématicien et philosophe des sciences.

TABLE DES MATIÈRES

I	Introduction	2
II	Équation de Schrödinger	2
II-A	Équation indépendante du temps	2
II-B	Équation dépendante du temps	6
II-C	Espace vectoriel des fonctions d'ondes	7
II-D	Rappels sur les bases orthonormées	11
III	Opérateurs de la chimie quantique	12
III-A	Principe d'indétermination de Heisenberg	13
III-B	Phénomène de dégénérescence	14
III-C	Représentation matricielle d'un opérateur	14
IV	Postulats de la mécanique quantique	15
V	Rappels mathématiques	19

S. Kenouche est docteur en Physique de l'Université de Montpellier et docteur en Chimie de l'Université de Béjaïa.

Site web : voir <http://www.sites.univ-biskra.dz/kenouche>

Document fait le 18.02.2019.

I. Introduction

En Théorie classique, un système est un élément de la réalité physique que l'on peut isoler par la pensée mais qui peut également interagir avec d'autres systèmes. Pour un système donné, il y a certaines valeurs des grandeurs physiques qui sont pertinentes pour décrire son état. Autrement dit, l'état d'un système donné se définit par les grandeurs qui le caractérisent. Le nombre de grandeurs nécessaire à cette caractérisation dépendent essentiellement de la nature du système. L'évolution au cours du temps de ce dernier est le résultat de la modification des valeurs des grandeurs qui le caractérisent.

En théorie quantique, la notion d'état instantané demeure identique à celle en physique classique, à l'exception que cet état n'est pas déterminé de façon univoque par les valeurs des grandeurs physiques.

II. Équation de Schrödinger

A. Équation indépendante du temps

Erwin Schrödinger et Werner Heisenberg ont ébauché séparément l'équation régissant la description et l'évolution des systèmes quantiques. Schrödinger a opté pour un formalisme mathématique utilisant les équations aux dérivées partielles, alors que Heisenberg a utilisé un formalisme matriciel. Bien que les deux approches se sont révélées mathématiquement équivalentes. La plupart des ouvrages débutent par l'équation de Schrödinger, qui semble avoir une meilleure interprétation physique par le biais de l'équation des ondes classique. En effet, l'équation de Schrödinger peut être vue comme une forme de l'équation des ondes appliquée aux ondes de matière. L'équation des ondes classique unidimensionnelle est donnée par :

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

Avec les conditions aux limites :

$$u(0, t) = 0 \quad \text{et} \quad u(l, t) = 0 \quad (2)$$

Ces conditions stipulent que l'amplitude de vibration est nulle aux extrémités $x = 0$ et $x = l$. En séparant les variables spatiale et temporelle :

$$u(x, t) = \psi(x)f(t)$$

Nous obtenons,

$$\frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{1}{v^2 f(t)} \frac{d^2 f(t)}{dt^2} \quad (3)$$

Les deux termes sont égaux si et seulement s'ils valent la même constante, notée k . Cette dernière est arbitraire dans le sens où son signe est inconnu. Elle peut être négative, positive ou même nulle :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = k \\ \frac{1}{v^2 f(t)} \frac{d^2 f(t)}{dt^2} = k \end{array} \right. \quad \text{que nous écrirons sous la forme} \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi(x)'' - k \psi(x) = 0 \\ f(t)'' - k v^2 f(t) = 0 \end{array} \right. \quad (4)$$

En utilisant la méthode de séparation des variables, nous sommes passés d'une équation aux dérivées partielles à deux équations différentielles ordinaires de second ordre sans second membre. La constante k est appelée **constante de séparation**. Dans ce qui suit, nous résolvons l'équation différentielle dépendante de la variable spatiale :

$$\psi(x)'' - k \psi(x) = 0 \quad (5)$$

Afin d'atteindre cet objectif, nous envisageons trois cas de figure pour la constante de séparation k .

o **Cas où $k = 0$**

$$k = 0 \Rightarrow \psi(x)'' = 0 \Rightarrow \psi(x)' = a_1 \Rightarrow \psi(x) = a_1 x + b_1 \quad (6)$$

Avec a_1 et b_1 sont des constantes d'intégration pouvant être déterminées tenant compte des conditions aux limites (2) :

$$\begin{cases} u(0, t) = \psi(0) f(t) = 0 \\ u(l, t) = \psi(l) f(t) = 0 \end{cases} \quad f(t) \neq 0 \Rightarrow \begin{cases} \psi(0) = 0 \\ \psi(l) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

A partir de (6) on obtient :

$$\psi(x=0) = b_1 = 0 \quad \text{et} \quad \psi(x=l) = a_1 l + 0 = 0 \Rightarrow a_1 = b_1 = 0 \Rightarrow \psi(x) = 0$$

Autrement dit,

$$\psi(x) = 0 \Rightarrow u(x, t) = 0, \quad \forall x \in [0, l]$$

Cette solution est mathématiquement juste mais physiquement inacceptable dans le sens où elle n'apporte aucune information pertinente sur le mouvement ondulatoire de l'équation (1). La solution $u(x, t) = 0$ signifie qu'il n'existe aucun mouvement ondulatoire! c'est une solution dite triviale. Ce qui nous amène à dire :

Toutes les solutions physiquement acceptables sont solutions de l'équation (1), mais toutes les solutions de (1) ne sont pas physiquement acceptables.

o **Cas où $k > 0$** , posons $k \leftrightarrow k^2$, $k \in \mathbb{R}$

Posons $\psi'' = \lambda^2$ (donc $\psi' = \lambda^1$ et $\psi = \lambda^0 = 1$) et écrivons le polynôme caractéristique de l'équation (5) qui devient :

$$\lambda^2 - k^2 = 0 \Rightarrow \lambda_{1,2} = \pm k \quad (8)$$

La solution générale de l'équation (5), pour k positif, prend la forme :

$$\psi(x) = c_1 e^{\lambda_1 x} + c_2 e^{\lambda_2 x} = c_1 e^{kx} + c_2 e^{-kx} \quad (9)$$

Appliquons les conditions aux limites de (2), il vient :

$$\psi(x=0) = c_1 + c_2 = 0 \Rightarrow c_2 = -c_1$$

$$\psi(x=l) = c_1 e^{kl} + c_2 e^{-kl} = c_1 (e^{kl} + e^{-kl}) = 0 \Rightarrow c_1 = 0 \Rightarrow c_2 = 0$$

De façon analogue que précédemment, nous obtenons une solution triviale !. Intéressons-nous désormais au dernier cas.

o **Cas où** $k < 0$, posons $k \leftrightarrow -\beta^2$, $\beta \in \mathbb{R}$

Écrivons le polynôme caractéristique de l'équation (5) qui devient :

$$\lambda^2 + \beta^2 = 0 \Rightarrow \lambda_{1,2}^2 = -\beta^2 \Rightarrow \lambda_{1,2}^2 = j^2 \beta^2 \Rightarrow \lambda_{1,2} = \pm j \sqrt{\beta} \quad (10)$$

La solution générale de l'équation (5), pour k négatif, prend la forme :

$$\psi(x) = c_1 e^{\lambda_1 x} + c_2 e^{\lambda_2 x} = c_1 e^{j\beta x} + c_2 e^{-j\beta x} \quad (11)$$

Afin de simplifier les calculs, écrivons l'équation (11) sous forme d'une combinaison de fonctions sinusoidales. Utilisons pour cela la formule de Euler :

$$e^{\pm j\theta} = \cos(\theta) \pm j \sin(\theta) \quad (12)$$

A partir de l'équation (11) :

$$\begin{aligned} \psi(x) &= c_1 \cos(\beta x) + c_1 j \sin(\beta x) + c_2 \cos(\beta x) - c_2 j \sin(\beta x) \\ &= \underbrace{(c_1 + c_2)}_{c_\alpha \in \mathbb{R}} \cos(\beta x) + \underbrace{(c_1 j - j c_2)}_{c_\beta \in \mathbb{C}} \sin(\beta x) \\ &\Rightarrow \psi(x) = c_\alpha \cos(\beta x) + c_\beta \sin(\beta x) \end{aligned} \quad (13)$$

Comme précédemment, les constantes c_α et c_β sont déterminées à partir des conditions aux limites (2), soit :

$$\begin{aligned} \psi(x=0) &= c_\alpha = 0 \\ \psi(x=l) &= 0 = c_\alpha \cos(\beta l) + c_\beta \sin(\beta l) \\ &\Rightarrow \psi(x=l) = c_\beta \sin(\beta l) = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

Cette équation est nulle dans deux cas de figure. D'abord si $c_\beta = 0$ dans ce cas il en résulte $c_\alpha = c_\beta = 0 \Rightarrow \psi(x) = 0$ c'est une solution triviale qui n'est pas intéressante d'un point de vue physique. Ensuite, la deuxième condition si :

$$c_\beta \neq 0 \Rightarrow \sin(\beta l) = 0 \Rightarrow \beta l = n\pi, \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^* \quad (15)$$

Ainsi, la solution de l'équation (5) pour $k < 0$ prend la forme :

$$\psi(x) = c_\beta \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^* \quad (16)$$

Cette solution décrit l'amplitude spatiale de l'onde de matière en fonction de la position. Résolvons désormais $f(t)'' - k v^2 f(t) = 0$ pour $k = -\beta^2$, avec $\beta \in \mathbb{R}$ soit :

$$f(t)'' + \beta^2 v^2 f(t) = 0 \quad (17)$$

De manière analogue que précédemment, au moyen du polynôme caractéristique nous obtenons la solution générale :

$$f(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t} = c_1 e^{j\beta v t} + c_2 e^{-j\beta v t} \quad (18)$$

Les termes de la solution (18) sont oscillatoires, par conséquent la quantité $v\beta$ doit forcément valoir les dimensions d'une pulsation w soit :

$$\Rightarrow f(t) = c_1 e^{j\omega t} + c_2 e^{-j\omega t} \quad (19)$$

Qui peut s'écrire également sous la forme équivalente :

$$f(t) = A \cos(\omega t + \phi) \quad (20)$$

Tenant compte des solutions (16) et (20), la solution de l'équation (1) est :

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(\omega_n t + \phi_n) \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (21)$$

Ce n'est pas cette solution qui nous intéresse dans ce cas précis. Elle est donnée à titre informatif. Le but est d'obtenir une solution générale de $f(t)$ une fois la nature (positive, négative ou nulle) de la constante de séparation k est connue. Désormais nous pouvons écrire :

$$u(x, t) = \psi(x) A \cos(\omega t + \phi) \quad (22)$$

En substituant (22) dans (3) :

$$\frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{-A w^2 \cos(\omega t + \phi)}{v^2 A \cos(\omega t + \phi)} \quad (23)$$

$$\Rightarrow \psi''(x) + \frac{w^2}{v^2} \psi(x) = 0 \quad (24)$$

Par ailleurs, l'énergie totale d'une particule est la somme des parties cinétique et potentielle soit :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (25)$$

En tirant la quantité de mouvement p :

$$p = \{2m[E - V(x)]\}^{1/2} \quad (26)$$

En utilisant la formule de de Broglie pour la longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\{2m[E - V(x)]\}^{1/2}} \quad (27)$$

Le terme ω^2/v^2 peut être réécrit en fonction de λ , nous rappelons que $\omega = 2\pi\nu$ et $\nu\lambda = v$.

$$\frac{\omega^2}{v^2} = \frac{4\pi^2\nu^2}{v^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{2m[E - V(x)]}{\hbar^2} \quad (28)$$

En substituant ce dernier résultat dans l'équation (24), nous obtenons la fameuse équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0 \quad (29)$$

qui est presque toujours écrite sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (30)$$

Cette équation unidimensionnelle à une seule particule peut facilement être étendue au cas tridimensionnel :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (31)$$

Cette équation peut également traiter un problème à deux corps en remplaçant m par une masse réduite $\mu = \frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2}$. Soulignons que Schrödinger a d'abord présenté son équation indépendante du temps, ensuite il a postulé l'équation plus générale dépendante du temps.

B. Équation dépendante du temps

Examinons désormais l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Dans la section précédente, l'équation de Schrödinger indépendante du temps d'une particule a été déterminée à partir de l'équation des ondes classique et de la relation de de Broglie. En revanche, l'équation de Schrödinger dépendante du temps ne peut être obtenue au moyen de méthodes élémentaires et est généralement donnée comme postulat de la mécanique quantique. L'équation de Schrödinger dépendante du temps à une seule particule est la suivante :

$$j\hbar \frac{\partial\psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) \quad (32)$$

Où V est supposé être une fonction réelle et représente l'énergie potentielle à laquelle est soumise la particule. Notons que l'équation (32) ne tient pas encore compte des effets de spin ou relativistes. Bien entendu, l'équation dépendante du temps peut être utilisée afin d'établir l'équation indépendante du temps. Si nous écrivons la fonction d'onde comme un produit de deux fonctions spatiale et temporelle, $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$, alors l'équation (32) devient :

$$\frac{j\hbar}{f(t)} \frac{df}{dt} = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) \quad (33)$$

Puisque le terme de gauche de l'équation est dépendant uniquement du temps et le terme de droite dépend uniquement de l'espace, l'égalité de l'équation (33) est satisfaite dans le cas où les deux termes sont égaux à la même constante. Si nous désignons cette constante E (puisque le côté droit doit clairement avoir les dimensions de l'énergie), nous en obtenons deux équations différentielles ordinaires, à savoir :

$$\frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -\frac{jE}{\hbar} \quad (34)$$

et

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (35)$$

Cette dernière équation est celle de Schrödinger indépendante du temps. La solution de (34) est :

$$f(t) = e^{-jEt/\hbar} \quad \text{avec} \quad \text{Re}[e^{-jEt/\hbar}] = \cos(\omega t) \quad (36)$$

Nous retrouvons le résultat de $f(t)$ écrit pour le cas de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. L'hamiltonien de l'équation (35) est un opérateur hermitien et les valeurs propres d'un opérateur hermitien doivent être réelles, donc la constante E est réelle. Cela signifie que les solutions $f(t)$ sont purement oscillatoires, rappelons la formule d'Euler $e^{\pm i\theta} = \cos(\theta) \pm i \sin(\theta)$. Par voie de conséquence si :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-jEt/\hbar} \quad (37)$$

alors la fonction d'onde totale $\psi(\mathbf{r}, t)$ diffère de $\psi(\mathbf{r})$ uniquement par un facteur de phase d'amplitude constante. Cela a des conséquences intéressantes. Tout d'abord, la quantité $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ est indépendante du temps, car nous pouvons

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) = e^{jEt/\hbar} \psi^*(\mathbf{r}, t) e^{-jEt/\hbar} \psi(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$$

Deuxièmement, la valeur attendue pour tout opérateur indépendant du temps est également indépendante du temps, si $\psi(\mathbf{r}, t)$ satisfait l'équation (37). Par le même raisonnement :

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r})$$

Pour ces raisons, les fonctions d'onde de la forme (37) sont appelées états stationnaires. L'équation (37) représente une solution particulière de l'équation (32). La solution générale de l'équation (32) serait une combinaison linéaire de ces solutions particulières :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{r}) e^{-jE_i t/\hbar}$$

C. Espace vectoriel des fonctions d'ondes

L'état spatial d'une particule est décrit par la fonction d'onde $\psi(r)$. Dans un espace à une dimension :

$$\begin{aligned} \psi &: \mathbb{R} \longmapsto \mathbb{C} \\ x &\longmapsto \psi(x) \end{aligned}$$

Ainsi $\psi(x)$ est une fonction à valeurs complexes. Formellement l'ensemble des fonctions d'ondes forment un espace vectoriel normé sur le corps \mathbb{C} , c'est l'espace de Hilbert :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\mathcal{H}} &\longmapsto \mathcal{E}_{\mathcal{H}} \\ \psi_1, \psi_2 &\longmapsto \psi_1 + \psi_2 \end{aligned}$$

Et,

$$\begin{aligned} \mathbb{C} &\longmapsto \mathcal{E}_{\mathcal{H}} \\ \forall \lambda &\longmapsto \lambda \psi \end{aligned}$$

Important ! les détails mathématiques sur les espaces vectoriels sur les corps \mathbb{R} et \mathbb{C} sont donnés en annexe. Par ailleurs, selon la **notation de Dirac**, la fonction d'onde $\psi(r)$ est symbolisée par $|\psi\rangle$, appelé **ket**. Nous écrirons :

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle$$

$$|\varphi\rangle = \lambda |\psi_1\rangle$$

Dans cette notation, la fonction d'onde devient un point (l'extrémité du vecteur $|\psi\rangle$) de l'espace vectoriel \mathcal{E}_H . Le produit scalaire Hermitien de deux fonctions d'ondes $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ est le nombre complexe $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$ défini par :

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \int_{\mathbb{R}} \psi_1^* \psi_2 dx \quad (38)$$

Avec ψ_1^* est le nombre complexe conjugué de ψ_1 . Si $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = 0$ alors $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ sont orthogonales. En voici un exemple, soient les fonctions d'ondes $\psi_1(x) = e^{j\beta_1 x}$ et $\psi_2(x) = e^{j\beta_2 x}$ avec $\beta_1 = 2\pi/T$ et $\beta_2 = 8\pi/T$:

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \int_0^T e^{-j\beta_1 x} e^{j\beta_2 x} dx = \int_0^T e^{j(\beta_2 - \beta_1)x} dx = \underbrace{\int_0^T \cos((\beta_2 - \beta_1)x) dx}_{=0} + j \underbrace{\int_0^T \sin((\beta_2 - \beta_1)x) dx}_{=0} = 0 \quad (39)$$

L'intégration d'une fonction sinusoidale sur sa période T donne systématiquement un résultat nul. Les surfaces sous la courbe des parties négative et positive sont égales en valeur absolue mais elles ont un signe différent. Les fonctions d'ondes $\psi_1(x)$ et $\psi_2(x)$ sont donc orthogonales. Par ailleurs, la norme au carré est définie par :

$$\|\psi\|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}} |\psi(x)|^2 dx > 0 \quad (40)$$

Cette norme (ou distance) traduit la surface sous la courbe positive de $|\psi(x)|^2$. Dans le cas où $\|\psi\| = 1$ ($\langle\psi|\psi\rangle = 1$) on dit que le vecteur $|\psi\rangle$ est normalisé ou de façon équivalente :

$$\int_{\mathbb{R}} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (41)$$

Cette normalisation est importante afin d'interpréter $|\psi(x)|^2$ comme une **densité de probabilité de présence**. Les fonctions d'ondes pour lesquelles l'intégrale (41) existe sont appelées des **fonctions de carré sommable** ou de carré intégrable et l'espace de Hilbert sera noté :

$$\mathcal{E}_H = \mathbb{L}^2(\mathbb{R})$$

En voici quelques propriétés du produit scalaire défini plus haut, $\forall \lambda \in \mathbb{C}$:

- $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \langle\psi_2|\psi_1\rangle^*$
- $\langle\lambda\psi_1|\psi_2\rangle = \lambda^* \langle\psi_2|\psi_1\rangle$
- $\langle\psi_1 + \psi_2|\psi_3\rangle = \langle\psi_1|\psi_3\rangle + \langle\psi_2|\psi_3\rangle$
- $\langle\psi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1 \langle\psi|\psi_1\rangle + \lambda_2 \langle\psi|\psi_2\rangle$

Notons que le **vecteur dual** $\langle\psi_1|$ est une application, au sens mathématique du terme, qui associe à un vecteur $|\psi_2\rangle$ un nombre complexe résultat de $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$. Formellement nous écrivons :

$$\begin{aligned}\langle \psi_1 | &: \mathcal{E}_{\mathcal{H}} \longmapsto \mathbb{C} \\ |\psi_2\rangle &\longmapsto \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle\end{aligned}$$

Ainsi, $\langle \psi_1 |$ est une forme linéaire de l'espace vectoriel $\mathcal{E}_{\mathcal{H}}$. Le vecteur dual $\langle \psi_1 |$ est appelé **bra** dans la littérature. A partir d'un vecteur $|\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\mathcal{H}}$ nous pouvons construire au moyen du produit scalaire, un vecteur dual $\langle \psi | \in \mathcal{E}_{\mathcal{H}}^*$ et inversement, nous avons donc un **isomorphisme**.

$$\forall (|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) \in \mathcal{E}_{\mathcal{H}}^2, \quad \forall (\lambda_1, \lambda_2) \in \mathbb{C}^2$$

$$\text{Si } |\psi\rangle = \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle \psi | = \lambda_1^* \langle \psi_1 | + \lambda_2^* \langle \psi_2 |$$

Nous avons : $\psi(x) = |\psi\rangle$ (ket psi) et $\langle \psi_1 | = \psi(x)^*$ (bra psi). Dans l'espace vectoriel $\mathcal{E}_{\mathcal{H}}$, on représente les vecteurs d'état sous forme de vecteurs colonnes :

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad |\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \quad (42)$$

Les bra (vecteurs duals) associés sont des vecteurs lignes :

$$\langle \psi_1 | = (u_1^*, u_2^*, u_3^*, \dots, u_n^*) \quad \text{et} \quad \langle \psi_2 | = (v_1^*, v_2^*, v_3^*, \dots, v_n^*)$$

De sorte que le produit scalaire s'écrit :

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = (u_1^*, u_2^*, u_3^*, \dots, u_n^*) \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n u_i^* v_i = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^*$$

Un système peut se trouver dans une infinité d'états, en revanche chaque état est unique. L'ensemble des états possibles d'un système forment un espace des états (structure d'un espace vectoriel). Il est toujours possible de combiner ces états pour en former un état possible du système et inversement, il est possible de décomposer un état en combinaison linéaire des états possibles du système. Chaque combinaison est unique pour un état donné, il existe une infinité de combinaison. Ce qui nous amène à définir les bases algébriques :

Tout les espaces vectoriels peuvent être étudiés par des vecteurs numériques (les coordonnées). Une base $\{e_j\}_{j \in \mathcal{I}}$ de \mathcal{E} est une famille libre et génératrice si :

libre : \forall un sous-ensemble fini $\mathcal{F} \subset \mathcal{I}$, $\sum_{j \in \mathcal{F}} c_j e_j = 0_{\mathcal{E}}$ alors $\forall j \in \mathcal{F}, c_j = 0$. Cela signifie que nous obtenons un vecteur nul $0_{\mathcal{E}}$ uniquement si les coefficients de la combinaison c_j sont nuls.

génératrice : $\forall v \in \mathcal{E}, \exists \mathcal{H} \subset \mathcal{I}$ telle que $\exists!$ des scalaires $\{x_h\}_{h \in \mathcal{H}} \Rightarrow v = \sum_{h \in \mathcal{H}} x_h e_h$.

*Avec les x_h sont les coordonnées de $v \in \mathcal{E}$ dans la base $\{e_h\}_{h \in \mathcal{H}}$. Autrement dit, chaque élément de \mathcal{E} peut s'écrire comme une combinaison linéaire **unique** (ou mathématiquement $\exists!$) de la base $\{e_h\}_{h \in \mathcal{H}}$.*

Théorème : $\forall v \in \mathcal{E}$ est une combinaison **unique** des $\{e_h\}_{h \in \mathcal{H}}$ si et seulement si les $\{e_h\}_{h \in \mathcal{H}}$ forment une base dans \mathcal{E} . En d'autres mots, si $\{e_h\}_{h \in \mathcal{H}}$ forment une base dans \mathcal{E} , alors l'élément $v \in \mathcal{E}$ est identifié par ses coordonnées.

Exemple d'application 1

Nous souhaitons calculer la matrice canonique, notée $\mathcal{M}_{BC}(f)$ d'une application linéaire f :

$$\begin{aligned} f : \mathbb{R}^2 &\mapsto \mathbb{R}^3 \\ (x, y) &\mapsto (x + y, 2x, y - x) \end{aligned}$$

$$f(x, y) = f(1, 0) = (1, 2, -1) = 1(1, 0, 0) + 2(0, 1, 0) - 1(0, 0, 1)$$

$$f(x, y) = f(0, 1) = (1, 0, 1) = 1 \underbrace{(1, 0, 0)}_{e_1} + 0 \underbrace{(0, 1, 0)}_{e_2} + 1 \underbrace{(0, 0, 1)}_{e_3}$$

$$\Rightarrow \mathcal{M}_{BC}(f) = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 0 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

En effet, les vecteurs $\{e_i\}_{i=1,3}$ forment une base dans \mathbb{R}^3 . Autrement dit, chaque élément de \mathbb{R}^3 pouvant s'écrire comme une combinaison linéaire unique des vecteurs de la base $\{e_i\}_{i=1,3}$. Soulignons que les matrices \mathcal{M}_{BC} forment un espace vectoriel car elles vérifient ses propriétés.

Exemple d'application 2

Considérons le \mathbb{R}^3 -espace vectoriel, $v_1, v_2 \in \mathcal{E}^2$ telle que $v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix}$ et $v_2 = \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \\ 2 \end{pmatrix}$

– Montrer que $v = \begin{pmatrix} 9 \\ 2 \\ 7 \end{pmatrix}$ est une combinaison linéaire de v_1 et v_2 .

Cherchons $c_1, c_2 \in \mathbb{R}$ tel que :

$$\begin{pmatrix} 9 \\ 2 \\ 7 \end{pmatrix} = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \\ 2 \end{pmatrix} \tag{43}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 9 = c_1 + 6c_2 \\ 2 = 2c_1 + 4c_2 \\ 7 = -c_1 + 2c_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_1 = -3 \\ c_2 = 2 \end{cases}$$

D. Rappels sur les bases orthonormées

Une base $\{e_1, e_2, e_3, \dots, e_n\}$ est orthonormée si et seulement si :

$$\begin{cases} e_j \cdot e_i = 1 & \text{si } j = i \\ e_j \cdot e_i = 0 & \text{si } j \neq i \end{cases} \quad (44)$$

C'est le cas par exemple de la base canonique de \mathbb{R}^n :

$$\mathbb{R}^n = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \quad (45)$$

L'intérêt de ces bases orthonormées c'est qu'on peut calculer facilement un produit scalaire. Prenons deux éléments v_1 et v_2 d'un espace vectoriel, décomposons ces éléments respectivement dans les bases $\{e_i\}_{i=1,n}$ et $\{e_j\}_{j=1,n}$ soit :

$$v_1 \cdot v_2 = \left[\sum_{i=1}^n x_i \cdot e_i \right] \cdot \left[\sum_{j=1}^n y_j \cdot e_j \right]$$

En utilisant la bilinéarité (voir les détails en annexe) du produit scalaire on obtient :

$$\begin{aligned} v_1 \cdot v_2 &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [x_i \cdot y_j] \cdot \underbrace{[e_i \cdot e_j]}_{=0 \text{ si } i \neq j \text{ et } =1 \text{ sinon}} \\ \Rightarrow v_1 \cdot v_2 &= \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \end{aligned}$$

Ainsi le produit scalaire se résume à calculer le produit des coordonnées des deux vecteurs. Un autre avantage majeur des bases orthonormées, est la possibilité de déterminer la i ème coordonnée du vecteur v uniquement en connaissant les $\{e_i\}_{i=1,n}$ et $\{e_j\}_{j=1,n}$. Cela n'est pas faisable avec les bases qui ne sont pas orthogonales. En voici la démonstration :

$$\begin{aligned} v &= \sum_{i=1}^n [x_i \cdot e_i] \\ v \cdot e_j &= \left[\sum_{i=1}^n x_i \cdot e_i \right] \cdot e_j \\ \Rightarrow v \cdot e_j &= \sum_{i=1}^n x_i \underbrace{[e_i \cdot e_j]}_{=0 \text{ si } i \neq j \text{ et } =1 \text{ sinon}} \end{aligned}$$

Tout les termes de la somme s'annulent sauf pour $i = j$, cela donne :

$$v \cdot e_j = x_j$$

Cela signifie que pour connaître la coordonnée x_j il suffit de calculer $v \cdot e_j$. Ce calcul est indépendant des autres vecteurs de la base. Pour les bases non-orthonormées, chaque coordonnée dépend de tous les vecteurs formant la base. Il est donc impossible d'étudier le vecteur dans une direction donnée, le vecteur ne peut se projeter sur un axe donné.

III. Opérateurs de la chimie quantique

Il s'agit d'aborder ici quelques propriétés élémentaires des opérateurs. L'étudiant(e) est censé avoir pris connaissance de l'étude des opérateurs en deuxième année. Un opérateur \hat{O} est défini comme étant une action mathématique sur une fonction d'onde donnant une autre fonction d'onde :

$$\hat{O} \psi(x) = \varphi(x) \quad (46)$$

L'équation :

$$\hat{O} \psi(x) = a \psi(x) \quad (47)$$

porte le nom de l'équation aux valeurs propres. La fonction $\psi(x)$ est la fonction propre de \hat{O} et a , sa valeur propre correspondante. Nous remarquons que sous l'action de l'opérateur \hat{O} , la fonction d'onde $\psi(x)$ demeure inchangée à une constante a près. En voici un exemple pour $\psi(x) = e^{\beta x}$:

$$\hat{O} \equiv \frac{d^2}{dx^2} \Rightarrow \hat{O} \psi(x) = \beta^2 \psi(x) = a \psi(x)$$

Par conséquent $\psi(x) = e^{\beta x}$ est une fonction propre de $\frac{d^2}{dx^2}$. Dans ce qui suit, on présentera quelques propriétés élémentaires des opérateurs.

Un opérateur \hat{O} est linéaire si $\forall |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in \mathcal{E}_{\mathcal{H}}, \forall \lambda \in \mathbb{C}$:

- $\hat{O}[|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle] = \hat{O}|\psi_1\rangle + \hat{O}|\psi_2\rangle$
- $\hat{O}[\lambda |\psi_1\rangle] = \lambda \hat{O}[|\psi_1\rangle]$

Dans la plupart du temps, le produit de deux opérateurs n'est pas commutatif :

$$\hat{O}_1 \hat{O}_2 \psi(x) \neq \hat{O}_2 \hat{O}_1 \psi(x)$$

Le commutateur de deux opérateurs est :

$$\hat{C} \psi(x) = [\hat{O}_1, \hat{O}_2] \psi(x) = \hat{O}_1 \hat{O}_2 \psi(x) - \hat{O}_2 \hat{O}_1 \psi(x)$$

Dans le cas où $\hat{C} = 0$ on dira que les deux opérateurs \hat{O}_1 et \hat{O}_2 commutent. En voici un exemple pour $\hat{O}_1 \equiv \frac{d}{dx}$ et $\hat{O}_2 \equiv x$:

$$\hat{O}_1 \hat{O}_2 \psi(x) = \psi(x) + \psi(x)' x \quad (48)$$

$$\hat{O}_2 \hat{O}_1 \psi(x) = \psi(x)' x \quad (49)$$

De (48) et (49) nous obtenons :

$$\hat{C} \psi(x) = \psi(x) \Rightarrow \hat{C} = \hat{1} \quad (50)$$

D'après ce résultat, les deux opérateurs en question ne commutent pas. Par ailleurs, une condition nécessaire et suffisante pour qu'un opérateur soit hermitien (ou hermitique) est :

$$\int_{\mathbb{R}} \psi_1^*(x) \hat{O} \psi_2(x) dx = \int_{\mathbb{R}} \psi_1(x) \hat{O}^* \psi_2^*(x) dx \quad (51)$$

Avec \hat{O}^* est l'opérateur conjugué (ou encore opérateur adjoint) de \hat{O} .

A. Principe d'indétermination de Heisenberg

Ce principe découle de la nature ondulatoire de la matière¹. Il stipule qu'au cours d'une même expérience deux grandeurs conjuguées (position-quantité de mouvement, énergie-durée et moment cinétique-position angulaire) ne peuvent être mesurées simultanément avec une précision arbitraire. Le produit des incertitudes minimales sur chacune des grandeurs est de l'ordre de grandeur du quantum d'action \hbar .

Supposons que nous disposons de deux observables a et b associées respectivement aux opérateurs \hat{O}_1 et \hat{O}_2 . Si $\hat{C}\psi(x) = [\hat{O}_1, \hat{O}_2]\psi(x) = 0$, cela implique que les observables a et b sont indépendantes. Autrement dit, la mesure de a puis de b sur le système quantique décrit par la fonction d'onde ψ , donnera le même résultat que si on commence la mesure de b puis de a . L'ordre dans lequel les mesures sont menées n'influe pas sur le résultat de la mesure. En revanche, si $\hat{C}\psi(x) = [\hat{O}_1, \hat{O}_2]\psi(x) \neq 0$ cela signifie que les deux observables a et b sont conjuguées ou liées. Par conséquent, l'ordre dans lequel est effectuée la mesure est primordial. En outre, le produit des incertitudes sur les mesures de a et de b est :

$$\begin{aligned}\Delta a \times \Delta b &\geq \frac{1}{2} \langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle \\ &\geq \frac{1}{2} \langle \psi | [\hat{O}_1, \hat{O}_2] | \psi \rangle\end{aligned}$$

C'est la relation d'indétermination généralisée.

Exemple d'application : Nous souhaitons vérifier l'inégalité de Heisenberg sur les mesures de la position et de la quantité de mouvement :

$$\begin{aligned}[\hat{x}, \hat{p}_x] \psi &= [\hat{x} \cdot \hat{p}_x - \hat{p}_x \cdot \hat{x}] \psi \\ &= -j \hbar \left[x \frac{d\psi}{dx} - x \frac{\psi}{dx} - \psi \right] \\ &= j \hbar \psi\end{aligned}$$

Ainsi,

$$\begin{aligned}\Delta x \times \Delta p_x &\geq \frac{1}{2} \langle \psi | [\hat{x}, \hat{p}_x] | \psi \rangle \\ \Delta x \times \Delta p_x &\geq \frac{1}{2} \langle \psi | j \hbar | \psi \rangle \\ \Delta x \times \Delta p_x &\geq \frac{1}{2} |j \hbar| \langle \psi | \psi \rangle\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta x \times \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

1. Selon de Broglie, à chaque particule matérielle ayant une quantité de mouvement définie est associée une onde plane $\psi(x, t) = A e^{j(kx - \omega t)}$. Cette onde ne peut être localisée car elle occupe tout l'espace, sa position est indéterminée. Afin de localiser la particule on lui associe un paquet d'onde (groupe d'ondes planes) donné par $\psi(x, t) = A \int_{-\infty}^{\infty} \rho(k) e^{j(kx - \omega(k)t)} dk$. Avec $\rho(k)$ traduit la distribution des amplitudes des ondes planes de différentes fréquences. La densité $|\psi(x, t)|^2$ de probabilité de présence de la particule n'est différente de zéro que dans un domaine réduit de l'espace. La particule est "localisée" dans ce domaine.

B. Phénomène de dégénérescence

Lorsque plusieurs fonctions d'ondes sont associées à la même valeur propre, on parle de dégénérescence. Illustrons ce propos par un exemple, soient les fonctions d'ondes $\psi_1(x) = e^{\beta x}$ et $\psi_2(x) = e^{-\beta x}$ en considérant l'opérateur $\hat{O} \equiv \frac{d}{dx^2}$ nous obtenons :

$$\hat{O}\psi_1(x) = \beta^2 \psi_1(x) = a \psi_1(x)$$

$$\hat{O}\psi_2(x) = \beta^2 \psi_2(x) = a \psi_2(x)$$

Les deux fonctions propres $\psi_1(x)$ et $\psi_2(x)$ sont dégénérées vis-à-vis de l'unique valeur propre a et la dégénérescence est d'ordre deux (car nous avons deux fonctions d'ondes pour la même valeur propre).

Théorème

Toute combinaison linéaire de fonctions propres dégénérées d'un opérateur linéaire et encore fonction propre avec la même valeur propre.

Preuve

Soit l'équation aux valeurs propres : $\hat{O}\psi(x) = a\psi(x)$, la combinaison linéaire $\psi(x) = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$ est aussi fonction propre de l'opérateur \hat{O} . Ainsi,

$$\begin{aligned} \hat{O}\psi(x) &= \sum_{i=1}^n \hat{O} c_i \varphi_i \\ &= \sum_{i=1}^n c_i \hat{O}[\varphi_i] \\ &= \sum_{i=1}^n c_i a \varphi_i \\ &= a \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i \\ &= a\psi(x) \end{aligned}$$

Toutes les valeurs de a sont permises, dans ce cas on parle d'un spectre continu de valeurs propres. Cependant, parfois certaines conditions physiques imposent certaines valeurs de a , alors on parle d'un spectre discontinu. Nous verrons des exemples dans les séances de travaux dirigés.

C. Représentation matricielle d'un opérateur

Décomposons la fonction propre $\psi(x)$ sur la base de n fonctions propres $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1,n}$ orthonormées telle que :

$$\begin{cases} \langle \psi_j | \psi_i \rangle = 1 & \text{si } j = i \\ \langle \psi_j | \psi_i \rangle = 0 & \text{si } j \neq i \end{cases} \quad (52)$$

Ainsi,

$$\psi(x) = \sum_{i=1}^n c_i |\varphi_i\rangle \Rightarrow \hat{O}\psi(x) = \sum_{i=1}^n c_i \hat{O} |\varphi_i\rangle \quad (53)$$

Pour chaque i , on aura :

$$\hat{O} |\varphi_i\rangle = a_{i1} |\varphi_1\rangle + a_{i2} |\varphi_2\rangle + \cdots + a_{ij} |\varphi_j\rangle + \cdots + a_{im} |\varphi_m\rangle \quad (54)$$

Multiplions (54) par le bra $\langle\varphi_j|$ et intégrons :

$$\langle\varphi_j|\hat{O}|\varphi_i\rangle = \langle\varphi_j|a_{i1}|\varphi_1\rangle + \langle\varphi_j|a_{i2}|\varphi_2\rangle + \cdots + \langle\varphi_j|a_{ij}|\varphi_j\rangle + \cdots + \langle\varphi_j|a_{im}|\varphi_m\rangle \quad (55)$$

$$\langle\varphi_j|\hat{O}|\varphi_i\rangle = a_{i1} \langle\varphi_j|\varphi_1\rangle + a_{i2} \langle\varphi_j|\varphi_2\rangle + \cdots + a_{ij} \langle\varphi_j|\varphi_j\rangle + \cdots + a_{im} \langle\varphi_j|\varphi_m\rangle \quad (56)$$

Tenant compte de (52), il vient :

$$\begin{aligned} \langle\varphi_j|\hat{O}|\varphi_i\rangle = a_{ij} \langle\varphi_j|\varphi_j\rangle &\Rightarrow a_{ij} = \frac{\langle\varphi_j|\hat{O}|\varphi_i\rangle}{\underbrace{\langle\varphi_j|\varphi_j\rangle}_{=1}} \\ &\Rightarrow a_{ij} = \langle\varphi_j|\hat{O}|\varphi_i\rangle \end{aligned} \quad (57)$$

Si $\hat{O} \varphi_i = h_i \varphi_i$, pour les éléments diagonaux ($i = j$) $\Rightarrow a_{ij} = h_i \underbrace{\langle\varphi_j|\varphi_j\rangle}_{=1}$. Les éléments de la diagonale sont les valeurs propres de l'opérateur \hat{O} . D'un autre côté, pour les éléments hors de la diagonale ($i \neq j$), nous avons $a_{ij} = h_i \underbrace{\langle\varphi_j|\varphi_j\rangle}_{=0}$. Par voie de conséquence la matrice de terme a_{ij} est diagonale. Un exercice d'application sur la représentation matricielle d'un opérateur sera résolu pendant les séances des travaux dirigés.

IV. Postulats de la mécanique quantique

Une meilleure compréhension des rudiments de la chimie quantique exige l'appréhension des postulats de base de la MQ. Ces derniers, au nombre de cinq, constituent des thèses de départ énoncées de façon à poser les fondements de cette nouvelle théorie. Dans cette section, il sera question d'énoncer succinctement les postulats régissant la mécanique quantique.

Postulat 1 : Fonction d'onde

L'état d'un système quantique est complètement spécifié par une fonction d'onde (ou fonction d'état ou encore vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$). Le carré de cette fonction, $d\mathcal{P} = \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d\tau$ donne la probabilité de trouver la particule dans le volume élémentaire $d\tau$ localisée par \mathbf{r} au temps t . Notons que la fonction d'onde doit répondre à certaines exigences mathématiques en raison de son interprétation physique. Elle doit être à valeur unique, finie et continue. Elle doit également satisfaire à une condition de normalisation :

$$\mathcal{P} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d\tau = 1$$

L'espace vectoriel auquel appartient le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ (état d'un système à l'instant t) est appelé espace des états. Par ailleurs, la transformée de Fourier de la fonction d'état, noté $\phi(\vec{p}, t)$ donne la densité de probabilité d'observer une particule avec une impulsion \vec{p} . Dans le cas d'un système

quantique constitué de plusieurs particules. La description complète de son état quantique est atteint à travers une fonction d'onde global :

$$\Psi(\underbrace{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n}_{\text{positions des particules}}, t) \quad (58)$$

Par voie de conséquence, la probabilité d'avoir le système dans une certaine configuration $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n\}$ à l'instant \mathbf{t} est donnée par le carré du module de cette fonction :

$$\mathcal{P} = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, t)|^2 dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad (59)$$

Les problèmes des systèmes à n particules seront abordés dans le prochain chapitre.

Postulat 2 : Observable

À chaque observable (position, quantité de mouvement, énergie, moment cinétique, \dots etc) en mécanique classique correspond un opérateur linéaire et hermitien en mécanique quantique. Ce postulat découle des considérations, soulevées dans la section précédente (cf. propriétés des opérateurs) : si nous exigeons que la valeur attendue d'un opérateur \hat{O} soit réelle, alors \hat{O} doit être un **opérateur hermitien**. Certains opérateurs usuels de la mécanique quantique sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

TABLE I: Observables physiques et leurs opérateurs quantiques correspondants

Symbole classique	Symbole quantique	Opération
\mathbf{r}	$\hat{\mathbf{r}}$	Multiplié par \mathbf{r}
\mathbf{p}	$\hat{\mathbf{p}}$	$-j\hbar \left(\hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \right)$
T	\hat{T}	$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$
$V(\mathbf{r})$	$\hat{V}(\mathbf{r})$	Multiplié par $V(\mathbf{r})$
E	\hat{H}	$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(\mathbf{r})$
l_x	\hat{l}_x	$-j\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$
l_y	\hat{l}_y	$-j\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$
l_z	\hat{l}_z	$-j\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$

Postulat 3 : État propre

Dans toute mesure d'une observable A , associée à un opérateur \hat{O} , les seuls résultats possibles sont les valeurs propres et qui satisfont à une équation aux valeurs propres :

$$\hat{O}\psi = a\psi$$

Ce postulat capture l'essence de la mécanique quantique - la quantification des variables dynamiques. Un continuum de valeurs propres n'est toutefois pas interdit, comme dans le cas d'une particule non liée. Chaque mesure de A donne invariablement l'une des valeurs propres. Pour un état arbitraire (pas un état propre de A), ces mesures seront imprévisibles individuellement mais obéiront

à une loi statistique définie, qui fait l'objet du quatrième postulat.

Bien que les mesures doivent toujours produire une valeur propre, l'état ne doit pas nécessairement être un état propre de \hat{A} au départ. Un état arbitraire peut être développé dans l'ensemble complet de vecteurs propres de \hat{O} ($\hat{O}\psi_i = a_i\psi_i$) comme :

$$\psi = \sum_i^n c_i \psi_i$$

Où n pouvant tendre à l'infini. Dans ce cas, nous savons seulement que la mesure de A donnera l'une des valeurs a_i , mais nous ne savons pas laquelle. Cependant, nous connaissons la probabilité que la valeur propre a_i apparaisse - il s'agit de la valeur absolue au carré du coefficient $|c_i|^2$. Un point important du troisième postulat est que, après la mesure de ψ , on obtient une valeur propre a_i , la fonction d'onde immédiatement "s'effondre" dans l'état propre ψ_i . Ainsi, la mesure affecte l'état du système.

Postulat 4 : Valeur moyenne

Pour un système dans un état décrit par une fonction d'onde normalisée ψ , la valeur moyenne ou attendue de l'observable correspondant à \hat{O} est donnée par :

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{O} \psi d\tau \quad (60)$$

Nous sommes susceptibles de dégager deux situations **(1)** Si ψ est une fonction propre de \hat{O} , autrement dit $\hat{O}\psi = a\psi$ alors :

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = a \frac{\langle \psi | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \Rightarrow \langle a \rangle = a \quad (61)$$

La valeur moyenne associée à l'opérateur \hat{O} est égale à la valeur exacte. Il y a lieu de souligner que ce cas de figure ne se reproduit que rarement. Car la plupart du temps la fonction d'onde ψ n'est pas fonction propre de \hat{O} . Intéressons-nous désormais à la deuxième possibilité **(2)** Si ψ n'est pas une fonction propre de \hat{O} , autrement dit $\hat{O}\psi \neq a\psi$. L'opérateur \hat{O} étant hermitien, cela implique que ses fonctions propres $\{\varphi_j\}_{j=1,n}$ sont orthogonales de sorte que chaque fonction d'onde φ_j peut se développer suivant une combinaison linéaire, $\psi = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$ alors :

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \frac{\left\langle \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \middle| \hat{O} \middle| \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \middle| \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right\rangle} = \frac{\int_{\mathbb{R}} \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \hat{O} \left[\sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right]}{\int_{\mathbb{R}} \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \left[\sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right]} = \frac{\int_{\mathbb{R}} \sum_{j=1}^n c_j^2 a \varphi_j \varphi_j}{\int_{\mathbb{R}} \sum_{j=1}^n c_j^2 \varphi_j \varphi_j} \\ &\Rightarrow \langle a \rangle = \frac{\sum_{j=1}^n c_j^2 a \int_{\mathbb{R}} \varphi_j \varphi_j}{\sum_{j=1}^n c_j^2 \int_{\mathbb{R}} \varphi_j \varphi_j} \Rightarrow \langle a \rangle = \frac{\sum_{j=1}^n c_j^2 a}{\sum_{j=1}^n c_j^2} \quad (62) \end{aligned}$$

Dans ce cas de figure, la mesure en question est pondérée par les coefficients de la combinaison linéaire. Cette dernière relation "s'apparente" à un écart-type estimé sur une incertitude expérimentale.

En effet, la probabilité d'obtenir une valeur propre a_j parmi l'ensemble des valeurs propres $a_j \in \{a_1, a_2, a_3, \dots, a_n\}$ est exprimé en terme de carré du module du coefficient c_j de la fonction du système $\sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$ soit :

$$\mathcal{P} = c_j^* \cdot c_j = |c_j|^2 \quad (63)$$

En d'autres mots, c_j traduit la probabilité d'apparition de l'événement j . Par définition, les coefficients de la combinaison linéaire de la fonction du système $\psi = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$ sont déterminés à partir de la relation :

$$c_j = \langle \varphi_j | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_j^*(x) \psi(x) dx \quad (64)$$

Par ailleurs, la précision d'une mesure est décrite en terme de déviation (ou écart-type) par rapport à la valeur moyenne :

$$\sigma_a = \sqrt{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2} \quad (65)$$

C'est la moyenne du carré de la mesure moins le carré de la moyenne.

Postulat 5 : Évolution temporelle

La fonction d'onde d'un système évolue dans le temps conformément à l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

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

Pour un état stationnaire², nous avons :

$$|\psi_s(t)\rangle = |\varphi_n\rangle e^{-j \frac{E_n}{\hbar} t} \quad (66)$$

Avec E_n est l'une des valeurs propres de l'hamiltonien \mathcal{H} et $|\varphi_n\rangle$ est le vecteur propre correspondant. En effet, après une opération de mesure effectuée à l'instant t_0 , le système abandonné à lui-même évolue selon :

$$|\psi_s(t)\rangle = |\varphi_n\rangle e^{-j \frac{E_n}{\hbar} (t - t_0)} \quad \forall t \geq t_0 \quad (67)$$

Toutefois, l'état du système est déterminé par la dernière mesure. Autrement dit, juste après la mesure d'une observable, la fonction d'onde du système ψ se réduit à la fonction propre φ_j ayant donnée a_j comme résultat de mesure. Ce passage de $\psi = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$ à φ_j est appelé dans la littérature : **réduction du paquet d'ondes**.

2. Quand l'énergie potentielle est indépendante du temps $V(\vec{r}, t) = V(\vec{r})$ (cas d'une particule isolée) alors il existe des états stationnaires de l'équation de Schrödinger. Ce sont des solutions séparables de la forme $\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \times f(t)$

V. Rappels mathématiques

La définition formelle d'un espace vectoriel sur un corps \mathbb{K} (ou un \mathbb{K} -espace vectoriel) est un ensemble non vide \mathcal{E} muni d'une (1) loi de composition interne, notée (+) qui est l'addition vectorielle :

$$\begin{aligned}\mathcal{E} \times \mathcal{E} &\longmapsto \mathcal{E} \\ (v_1, v_2) &\longmapsto v_1 + v_2\end{aligned}$$

La somme de deux éléments ($v_1, v_2 \in \mathcal{E}^2$) de l'espace vectoriel \mathcal{E} est aussi un élément de l'espace vectoriel ($v_1 + v_2 \in \mathcal{E}$). Le mot **interne** signifie que l'addition vectorielle est réalisée uniquement sur les éléments appartenant à l'espace vectoriel lui-même. L'espace vectoriel \mathcal{E} est également muni d'une loi de composition externe, noté (\cdot) soit $\forall \lambda \in \mathbb{K}, \forall v \in \mathcal{E}$:

$$\begin{aligned}\mathbb{K} \times \mathcal{E} &\longmapsto \mathcal{E} \\ (\lambda, v) &\longmapsto \lambda \cdot v\end{aligned}$$

On appelle les éléments de \mathcal{E} des vecteurs et les éléments de \mathbb{K} des scalaires. La loi de composition **externe** sur l'espace vectoriel \mathcal{E} est la multiplication d'un vecteur par un scalaire λ .

Axiomes à la loi interne

- Commutativité : $\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, v_1 + v_2 = v_2 + v_1$.
- Associativité : $\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, v_1 + (v_2 + v_3) = (v_1 + v_2) + v_3$.
- Élément neutre : $\exists ! 0_{\mathcal{E}} \in \mathcal{E}, \forall v \in \mathcal{E}, v + 0_{\mathcal{E}} = v$. Avec $0_{\mathcal{E}}$ est le vecteur nul.
- Symétrique : $\exists ! v' \in \mathcal{E}, \forall v \in \mathcal{E}, v' + v = 0_{\mathcal{E}} \Rightarrow v' = -v$.

Axiomes à la loi externe

- Élément neutre : $\exists ! \lambda \in \mathbb{K}, \forall v \in \mathcal{E}, \lambda \cdot v = v \Rightarrow \lambda = 1$.
- Distributivité par rapport à l'addition vectorielle : $\forall \lambda \in \mathbb{K}, \forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, \lambda (v_1 + v_2) = \lambda v_1 + \lambda v_2$.
- Distributivité par rapport à l'addition des scalaires : $\forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{K}, \forall v \in \mathcal{E}, (\lambda_1 + \lambda_2) v = \lambda_1 v + \lambda_2 v$.

Le scalaire λ engendre un accroissement ou un rétrécissement d'un vecteur. La loi interne (+) et la loi externe (\cdot) doivent satisfaire ces axiomes pour que $(\mathcal{E}, +, \cdot)$ soit un espace vectoriel sur le corps \mathbb{K} .

Combinaison linéaire

$\forall n \in \mathbb{N}^*$, soit $\{v_n\}_{n \in \mathbb{N}^*}$ des vecteurs d'un espace vectoriel \mathcal{E} . Le vecteur :

$$v = \sum_{i=1}^n \lambda_i v_i \quad (68)$$

est appelé combinaison linéaire des vecteurs $\{v_n\}_{n \in \mathbb{N}^*}$. Les scalaires $\{\lambda_n\}_{n \in \mathbb{N}^*}$ sont les coefficients de la combinaison linéaire.

Exemple 1

Dans l'espace vectoriel sur le corps \mathbb{R}^3 ($\mathbb{K} = \mathbb{R}$), le vecteur $(3, 3, 1)$ est combinaison linéaire des vecteurs $(1, 1, 0)$ et $(1, 1, 1)$:

$$(3, 3, 1) = 2(1, 1, 0) + (1, 1, 1) \quad \text{avec} \quad \lambda_1 = 2, \lambda_2 = 1$$

Exemple 2

Considérons le \mathbb{R}^3 -espace vectoriel, $v_1, v_2 \in \mathcal{E}$ telle que $v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix}$ et $v_2 = \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \\ 2 \end{pmatrix}$

- Montrer que $v = \begin{pmatrix} 9 \\ 2 \\ 7 \end{pmatrix}$ est une combinaison linéaire de v_1 et v_2 .

Cherchons $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$ tel que :

$$\begin{pmatrix} 9 \\ 2 \\ 7 \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -1 \end{pmatrix} + \lambda_2 \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \\ 2 \end{pmatrix} \quad (69)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 9 = \lambda_1 + 6\lambda_2 \\ 2 = 2\lambda_1 + 4\lambda_2 \\ 7 = -\lambda_1 + 2\lambda_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \lambda_1 = -3 \\ \lambda_2 = 2 \end{cases}$$

Espace vectoriel Euclidien

Un espace vectoriel est Euclidien si en plus des axiomes définissant un espace vectoriel $(\mathcal{E}, +, \cdot)$ on lui associe un produit scalaire, c'est-à-dire une forme bilinéaire, symétrique et définie positive. Un espace vectoriel seul n'a pas la notion de **distance** (ou de norme). Afin de donner une structure à cet espace, une sorte de maillage, on doit lui associer un produit scalaire pour calculer des angles et des longueurs. Parce que le produit scalaire est définie positif qu'on peut définir une norme. La norme Euclidienne est définie avec les propriétés suivantes :

- $\forall v \in \mathcal{E}, \|v\|_2 = \sqrt{v \cdot v}$ si $\|v\|_2 = 0 \Leftrightarrow v = 0$.
- $\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, \|v_1 + v_2\|_2 \leq \|v_1\|_2 + \|v_2\|_2$ (inégalité triangulaire).
- Les inégalités de Cauchy-Schwartz montre que la norme Euclidienne est une vraie norme :

$$\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, \|v_1 \cdot v_2\|_2 \leq \|v_1\|_2 \cdot \|v_2\|_2$$

Exemple 1 :

$$\sum_i (x_i y_i)^2 \leq \left(\sum_i x_i^2\right) \cdot \left(\sum_i y_i^2\right)$$

Exemple 2 :

$$[f(x) \cdot g(x)]^2 \leq [f(x)]^2 \cdot [g(x)]^2$$

Preuve :

Soit la distance entre deux vecteurs :

$$\|v_1 - \lambda v_2\|_2^2 = \|v_1\|_2^2 - 2\lambda v_1 \cdot v_2 + \lambda^2 \|v_2\|_2^2 = f(\lambda) \geq 0 \quad (70)$$

Nous remarquons que $f(\lambda)$ a une forme parabolique donc elle admet un minimum pour λ^* :

$$f'(\lambda = \lambda^*) = 2 v_1 \cdot v_2 + 2 \lambda^* \|v_2\|_2^2 = 0 \Rightarrow \lambda^* = \frac{v_1 \cdot v_2}{\|v_2\|_2^2} \quad (71)$$

Substituant (71) dans (70) :

$$\begin{aligned} \|v_1\|_2^2 - \frac{(v_1 \cdot v_2)^2}{\|v_2\|_2^2} &\geq \Rightarrow \|v_1\|_2^2 \geq \frac{(v_1 \cdot v_2)^2}{\|v_2\|_2^2} \\ \Rightarrow (v_1 \cdot v_2)^2 &\leq \|v_1\|_2^2 \cdot \|v_2\|_2^2 \Leftrightarrow \|v_1 \cdot v_2\|^2 \leq \|v_1\|_2^2 \cdot \|v_2\|_2^2 \end{aligned}$$

Exemples de normes :

- Norme 1 sur \mathbb{R}^n ou \mathbb{C}^n , $\|v\| = \sum_{i=1}^n x_i$. Avec x_i sont les coordonnées du vecteur v .
- Norme 2 sur \mathbb{R}^n ou \mathbb{C}^n , $\|v\|_2 = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2}$.
- Norme ∞ sur \mathbb{R}^n ou \mathbb{C}^n , $\|v\|_\infty = \max_{i=1,n} |x_i|$.

Théorème : $\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}$, la distance $d(v_1, v_2) = \|v_1 - v_2\|$ est alors une métrie sur l'espace vectoriel \mathcal{E}

Produit scalaire sur un \mathbb{R} -espace vectoriel

Le but est de donner une notion de continuité dans l'espace des états de façon à traduire la continuité des évolutions des systèmes dans l'espace physique. Afin de passer d'un état physique à un autre on doit définir la notion de distance dans l'espace mathématique (espace vectoriel). Autrement dit, la distance ou la norme dans cet espace abstrait traduira la continuité de l'évolution des états dans l'espace physique (ou espace des mesures). Comme nous l'avons mentionné précédemment, formellement le produit scalaire est définie comme une forme, bilinéaire, symétrique et définie positive. Nous allons expliquer chaque terme de cette définition.

une **forme** est une application :

$$\begin{aligned} f : \mathcal{E} \times \mathcal{E} &\longmapsto \mathcal{R} \\ \forall v_1, v_2 \in \mathcal{E} &\longmapsto f(v_1, v_2) \end{aligned}$$

Nous formons, c'est le cas de le dire, un scalaire $f(v_1, v_2)$ à partir de deux vecteurs. Le terme **bilinéaire** signifie que cette application est linéaire à gauche (par rapport à v_1) et à droite (par rapport à v_2).

$$\begin{aligned} \forall v_1, v_2, v_3 \in \mathcal{E}, \forall \lambda \in \mathcal{R} : \\ f(v_1, v_2 + \lambda v_3) &= f(v_1, v_2) + \lambda f(v_1, v_3) \\ f(v_1 + \lambda v_2, v_3) &= f(v_1, v_3) + \lambda f(v_2, v_3) \end{aligned}$$

Le terme **symétrique** signifie : $f(v_1, v_2) = f(v_2, v_1)$. Le terme **positive** signifie $\forall v \in \mathcal{E}, f(v, v) \geq 0$ un produit scalaire sur lui-même donne un scalaire positif ou nul. Finalement le terme **définie positive** signifie :

$$\forall v \in \mathcal{E}, f(v, v) = 0 \Rightarrow v = 0_{\mathcal{E}} \quad \text{si} \quad v \neq 0_{\mathcal{E}} \Rightarrow f(v, v) > 0$$

Ce sont les propriétés standards d'un produit scalaire typiquement Euclidien dans un \mathbb{R} -espace vectoriel. Par ailleurs, nous pouvons associer à n'importe quelle forme linéaire de ce type une norme $\forall v \in \mathcal{E}, \|v\|^2 = f(v, v)$. Les propriétés de cette norme ont été déjà définies dans la section précédente. L'**Orthogonalité** s'exprime par :

$$\forall v_1, v_2 \in \mathcal{E}, v_1 \perp v_2 \Rightarrow f(v_1, v_2) = 0$$

Une base est orthonormée si $\forall i \neq j \in \mathbb{N}^* \Rightarrow f(v_i, v_j) = 0$ et $f(v_i, v_i) = 1$. La norme des vecteurs constituant la base est égale à 1. On peut passer d'une base quelconque à une base orthonormée au moyen de l'algorithme de **Gram-Schmidt** :

$$u_k = v_k - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{v_k \cdot u_i}{u_i \cdot u_i} u_i \quad (72)$$

Avec $\{v_k\}_{k \in \mathbb{N}^*}$ sont les vecteurs de la base quelconque et $\{u_i\}_{i \in \mathbb{N}^*}$ sont les vecteurs de la base orthogonale. La base orthonormée est obtenue en divisant chaque vecteur de la base orthogonale par sa norme.

$$\text{Base orthonormée} \Rightarrow \frac{u_k}{\|u_k\|}$$

Espace hermitien

Pour les espaces vectoriels Euclidien, nous avons ;

$$\forall v \in \mathcal{E} \Rightarrow v \cdot v = \sum_{i=1}^n x_i^2 > 0 \quad \text{seulement si } x_i \in \mathbb{R}$$

Dans un espace vectoriel hermitien ($\mathbb{K} = \mathbb{C}$), afin de disposer d'une norme $\|\cdot\| \in \mathbb{R}$ il faudra :

$$\forall z \in \mathcal{C} \Rightarrow z \cdot z = \sum_{i=1}^n |z_i|^2 = \sum_{i=1}^n z_i \cdot z_i^* > 0 \quad \text{produit scalaire hermitien}$$

Ainsi,

$$\forall x, z \in \mathcal{C}^2 : w \cdot z = \sum_{i=1}^n w_i z_i^* \neq z \cdot w \quad \text{avec } z \cdot w = \sum_{i=1}^n z_i w_i^*$$

En effet,

$$z \cdot w = \sum_{i=1}^n z_i w_i^* = \sum_{i=1}^n [z_i^*]^* w_i^* = \left[\sum_{i=1}^n z_i^* w_i^* \right]^* = [w \cdot z]^*$$

Définition : Un espace hermitien est un espace vectoriel sur le corps \mathbb{C} muni d'un produit scalaire hermitien : $\mathcal{E} \times \mathcal{E} \rightarrow \mathbb{C}$ ayant les propriétés suivante, $\forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}^2, \forall z_1, z_2 \in \mathcal{E}^2$:

- Linéarité à gauche : $(\lambda_1 z_1 + \lambda_2 z_2) \cdot z_3 = \lambda_1 (z_1 \cdot z_3) + \lambda_2 (z_2 \cdot z_3)$.
- Sesquilinéaire à droite : $z_1 \cdot (\lambda_1 z_2 + \lambda_2 z_3) = \lambda_1^* z_1 \cdot z_2 + \lambda_2^* z_1 \cdot z_3$. En notation de Dirac $|\lambda \psi\rangle = \lambda |\psi\rangle$ (linéarité à droite) et $\langle \lambda \varphi| = \lambda^* \langle \varphi|$ (sesquilinéaire à gauche).
- $z_1 \cdot z_2 = (z_2 \cdot z_1)^*$.
- Défini positif : $z \cdot c > 0$ si $z \neq 0$.
- On définit la norme hermitienne : $\|z\| = \sqrt{z \cdot z}$.

Les autres propriétés d'un espace vectoriel Euclidien (inégalité triangulaire, inégalité de Cauchy-Schwartz, ...) restent valables pour le produit scalaire hermitien, même l'algorithme de Gram-Schmidt.



SOLVAY CONFERENCE 1927

colourized by postincolour.com

A. PICARD E. HENRIOT P. EHRENFEST Ed. HERSEN Th. DE DONDER E. SCHRÖDINGER E. VERSCHAFFELT W. PAULI W. HEISENBERG R.H FOWLER L. BRILLOUIN
 P. DEBYE M. KNUDSEN W.L. BRAGG H.A. KRAMERS P.A.M. DIRAC A.H. COMPTON L. de BROGLIE M. BORN N. BOHR
 I. LANGMUIR M. PLANCK Mme CURIE H.A. LORENTZ A. EINSTEIN P. LANGEVIN Ch.E. GUYE C.T.R. WILSON O.W. RICHARDSON
 Absents : Sir W.H. BRAGG, H. DESLANDRES et E. VAN AUBEL

Références

D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry*. Second edition. 2008 University Science Books.

A. J. Austin, *Studies in Computational Quantum Chemistry*, 2016 MedCrave Group LLC.

K. I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori, *Computational Chemistry and Molecular Modeling*, 2008 Springer.