

Chapitre 3 : Postulats de la mécanique quantique et principe de Pauli

Afin de mieux appréhender les fondements de la mécanique quantique (MQ), les physiciens et chimistes théoriciens ont établi une série d'axiomes qui constituent ce que l'on appelle les *postulats de la MQ*. Il s'agit en réalité d'hypothèses que nous devons formuler pour comprendre comment la réalité mesurée s'articule avec le formalisme mathématique de la MQ. Il est important de noter que les postulats sont nécessaires pour l'interprétation de la théorie, mais pas pour les mathématiques sous-jacentes. Indépendamment de l'interprétation de théorie, les mathématiques ont montré leurs efficacités dans de nombreuses disciplines scientifiques. Plusieurs controverses concernant l'interprétation des mathématiques sont encore ouvertes, et différentes visions ont été développées pour rationaliser les résultats. Rappelons également qu'il existe différentes façons d'écrire l'équation de la mécanique quantique, toutes équivalentes les unes aux autres, citons la formulation différentielle de Schrödinger¹ et la formulation algébrique d'Heisenberg². Pour ces raisons, il n'y a pas d'accord sur le nombre de postulats nécessaires pour interpréter la théorie, et certaines formulations peuvent nécessiter plus de postulats que d'autres. Dans ce chapitre, nous discuterons des cinq postulats, tels qu'ils sont généralement présentés dans les manuels de chimie quantique et tels qu'ils sont liés à une interprétation statistique de base de cette théorie. Soulignons que dans certains ouvrages, le *principe de Pauli*³ est présenté comme un sixième postulat. Indépendamment du nombre de postulat considéré, une meilleure compréhension des rudiments de la chimie quantique exige de saisir les fondements des différents postulats. Ces derniers, au nombre de cinq, constituent des thèses de départ énoncées de façon à poser les fondements de cette nouvelle théorie. Dans ce chapitre, il sera question d'énoncer succinctement les cinq postulats.

1. Erwin Schrödinger (1887-1961), est un physicien théoricien et philosophe autrichien.

2. Werner Heisenberg (1901-1976), est un physicien théoricien allemand.

3. Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958), est un physicien théoricien autrichien.

3.1 Signification de la fonction d'onde

Les fonctions d'ondes sont très souvent des fonctions mathématiques à valeurs complexes. Par conséquent, la signification physique ne peut pas être trouvée depuis de la fonction elle-même, car $i^2 = -1$ n'est pas une propriété de la réalité physique. La signification physique se trouve plutôt dans le produit de la fonction d'onde et de son conjugué complexe, c'est-à-dire le carré du module⁴ de la fonction d'onde :

$$\psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (1)$$

Où $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ est un vecteur spécifiant un point dans l'espace tridimensionnel. Selon l'interprétation de Max Born⁵, la quantité $dp = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) d\tau$ désigne la probabilité élémentaire que l'électron soit trouvé dans l'élément de volume $d\tau$ situé en \mathbf{r} . La fonction d'onde est appelée *amplitude de probabilité*, le carré absolu de la fonction d'onde est appelé la *densité de probabilité* $dp/dv = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$, et la densité de probabilité multipliée par un élément de volume $d\tau$ représente la probabilité. Rappelons que l'état physique d'un système quantique est représenté par un vecteur noté $|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle$ qui est un vecteur colonne, dont les composantes sont des amplitudes de probabilité pour différents états dans lesquels le système pourrait se trouver si une mesure était effectuée. Le nombre de composantes de $|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle$ est égal au nombre d'états possibles dans lesquels le système peut être observé. L'espace qui contient $|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle$ est appelé un espace de Hilbert⁶ \mathcal{H} . La dimension de cet espace vectoriel est également égale au nombre d'états dans lesquels le système peut être observé. Il peut être fini ou infini (dénombrable ou non). De plus, $|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle$ doit être un vecteur unitaire. Cela signifie que le produit interne :

$$\langle \psi(\mathbf{r}, t) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle = 1 \quad (2)$$

En considérant uniquement les états stationnaires, le vecteur d'état s'écrit suivant le produit suivant :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r})\rangle \times \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right) \quad (3)$$

Le *ket* $|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle$ est un vecteur colonne dont ses composantes :

$$|\psi(\mathbf{r})\rangle = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}_1) \\ \psi(\mathbf{r}_2) \\ \psi(\mathbf{r}_3) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4)$$

Le *bra* est le vecteur ligne dont ses composantes :

$$\langle \psi(\mathbf{r}) | = \left(\psi(\mathbf{r}_1)^* \quad \psi(\mathbf{r}_2)^* \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \right) \quad (5)$$

4. On utilise le carré, plutôt que le module lui-même, tout comme l'intensité d'une onde lumineuse dépend du carré du champ électrique.

5. Max Born (1882-1970), est un physicien théoricien allemand.

6. David Hilbert (1862-1943), est un mathématicien allemand.

de sorte que le produit interne devient

$$\langle \psi(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}) \rangle = \sum_i |\psi(\mathbf{r}_i)|^2 = 1$$

Les composantes $\psi(\mathbf{r}_i)$ du vecteur d'état $|\psi(\mathbf{r})\rangle$, sont des amplitudes de probabilité, et $|\psi(\mathbf{r}_i)|^2$ sont les probabilités correspondantes. La condition ci-dessus implique alors que la somme de toutes les probabilités d'être dans les différents états possibles est égale à l'unité, ce qui est vrai pour les probabilités. La relation entre le bra et le ket :

$$\langle \psi | = |\psi\rangle^*$$

En posant par exemple :

$$|\psi(\mathbf{r})\rangle = \varphi(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad \langle \psi(\mathbf{r}) | = \varphi(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{p}\mathbf{r}) \quad (6)$$

Où $|\psi(\mathbf{r})\rangle^*$ est le complexe conjugué de $|\psi(\mathbf{r})\rangle$, de sorte que le produit scalaire suivant donne systématiquement un nombre réel :

$$\langle \psi(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}) \rangle = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau \quad (7)$$

La notation de Dirac a été étudiée en détail dans le chapitre précédent. Afin de ne pas alourdir inutilement les écritures mathématiques, le vecteur position \vec{r} est parfois noté en gras $\vec{r} \equiv \mathbf{r}$.

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. De sorte que les dérivées puissent être définies et calculées en chaque point de l'espace. Cette conséquence permet d'appliquer des opérateurs (qui impliquent généralement une dérivation) sans problèmes mathématiques. La fonction d'onde doit également satisfaire à la condition de normalisation en raison de l'interprétation probabiliste de la MQ :

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

L'espace vectoriel auquel appartient le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ (état d'un système à l'instant \mathbf{t}) est appelé espace des états⁷. 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 du système (ion, atome, molécule, ... etc) :

$$\Psi(\underbrace{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n}_{\text{positions des particules}}, t) \quad (8)$$

7. 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}

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 :

$$\mathcal{P} = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, t)|^2 dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad (9)$$

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 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*. D'un point de vue mathématique, un opérateur est une application linéaire d'un espace de Hilbert dans lui-même. De plus, une observable est un opérateur hermitien. En effet, l'opérateur doit produire des valeurs propres réelles, puisqu'elles doivent correspondre aux mesures expérimentales.

Considérons deux vecteurs propres $\psi_1(\vec{r})$ et $\psi_2(\vec{r})$. Soit \hat{O}^* le complexe conjugué de \hat{O} . L'opérateur \hat{O} est dit hermitien⁸ si l'égalité suivante est satisfaite :

$$\langle \psi_1(\vec{r}) | \hat{O} | \psi_2(\vec{r}) \rangle = \int \psi_1(\vec{r})^* \hat{O} [\psi_2(\vec{r})] d\tau = \int \hat{O}^* [\psi_1(\vec{r})^*] \psi_2(\vec{r}) d\tau \quad (10)$$

En outre, les fonctions propres d'un opérateur hermitien sont orthogonales. Autrement dit :

$$\int \psi_1(\vec{r})^* \psi_2(\vec{r}) d\tau = \int \psi_2(\vec{r})^* \psi_1(\vec{r}) d\tau \quad (11)$$

Ce résultat ce démontre comme suit :

$$\hat{H}\psi_1(\vec{r}) = a\psi_1(\vec{r}) \quad (12)$$

$$\hat{H}\psi_2(\vec{r}) = b\psi_2(\vec{r}) \quad (13)$$

L'opérateur \hat{H} est hermitien, alors les valeurs propres a et b ($a \neq b$) sont forcément réelles :

$$\int \psi_2(\vec{r})^* \hat{H} [\psi_1(\vec{r})] d\tau = a \int \psi_2(\vec{r})^* \psi_1(\vec{r}) d\tau \quad (14)$$

D'un autre côté :

$$\int \psi_2(\vec{r})^* \hat{H} [\psi_1(\vec{r})] d\tau = \int \hat{H}^* [\psi_2(\vec{r})^*] \psi_1(\vec{r}) d\tau = b \int \psi_2(\vec{r})^* \psi_1(\vec{r}) d\tau \quad (15)$$

$$\Rightarrow a \int \psi_2(\vec{r})^* \psi_1(\vec{r}) d\tau = b \int \psi_2(\vec{r})^* \psi_1(\vec{r}) d\tau \quad (16)$$

8. Les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont des réels positifs. De plus, une matrice hermitienne (ou auto-adjointe) est une matrice carrée dont ses éléments complexes vérifient : $a_{ij} = a_{ji}^*$ (matrice transposée conjuguée). Si les $a_{ij} \in \mathbb{R}$, la matrice doit être symétrique.

$$\Rightarrow a \int \psi_2(\vec{r})^* \psi_1(\vec{r}) d\tau - b \int \psi_2(\vec{r})^* \psi_1(\vec{r}) d\tau = 0 \quad (17)$$

$$\Rightarrow (a - b) \times \int \psi_2(\vec{r})^* \psi_1(\vec{r}) d\tau = 0 \quad (18)$$

L'égalité exprimée par l'équation (18) est satisfaite si :

$$a \neq b \Rightarrow \int \psi_2(\vec{r})^* \psi_1(\vec{r}) d\tau = 0 \quad (19)$$

Ce résultat montre que $\psi_1(\vec{r})$ et $\psi_2(\vec{r})$ sont orthogonales. En d'autres termes, les fonctions propres d'un opérateur hermitien ayant des valeurs propres différentes sont orthogonales. La condition que le opérateur hamiltonien⁹ soit hermitien est très importante quel que soit le système quantique considéré, puisque ses valeurs propres sont associées aux énergies du système. Des valeurs propres négatives ou complexes seraient dénuées de sens physique. Cela signifie également qu'il est systématiquement possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Désormais, nous démontrons que les valeurs propres d'un opérateur hermitien sont toujours réelles. Pour cela, nous rappelons d'abord la définition d'un opérateur hermitien. Puisque la valeur moyenne d'une quantité physique doit être un nombre réel, nous exigeons que :

$$\langle a \rangle = \langle a \rangle^* \quad (20)$$

Par conséquent :

$$\int \psi(\vec{r})^* \hat{O} [\psi(\vec{r})] d\tau = \int \hat{O}^* [\psi(\vec{r})^*] \psi(\vec{r}) d\tau \quad \text{avec} \quad \hat{O}\psi(\vec{r}) = a\psi(\vec{r}) \quad (21)$$

$$\Rightarrow a \int \psi(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) d\tau = a^* \int \psi(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) d\tau \Rightarrow a = a^* \quad (22)$$

Ce qui prouve que chaque valeur propre est réelle. Quelques opérateurs usuels de la mécanique quantique sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (voir Tableau 1) :

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 \hat{O} donne invariablement l'une des valeurs propres. Pour un état arbitraire (pas un état propre de \hat{O}), 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{O} au départ. Un état arbitraire

9. En référence à William Rowan Hamilton, mathématicien et physicien Irlandais, 1805-1865.

TABLE 1 – 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	$-j\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$

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 \hat{O} 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 . C'est un fait inhérent à la MQ, la mesure affecte l'état du système.

Postulat 4 : Valeur moyenne

Pour un système dans un état décrit par une fonction d'onde normalisée ($\langle\psi|\psi\rangle = 1$), la valeur moyenne ou attendue de l'observable correspondant à \hat{O} est donnée par :

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{O} \psi d\tau \quad (23)$$

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 :

$$\langle A \rangle = \frac{\langle\psi|\hat{O}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = a \frac{\langle\psi|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \Rightarrow \langle a \rangle = a \quad (24)$$

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 ψ peut se développer suivant une combinaison linéaire, $\psi = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$ alors :

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \frac{\left\langle \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \middle| \hat{O} \left| \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right. \right\rangle}{\left\langle \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \middle| \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right\rangle} = \frac{\int_{\mathbb{R}} d\tau \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \hat{O} \left[\sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right]}{\int_{\mathbb{R}} d\tau \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \left[\sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right]} = \frac{\int_{\mathbb{R}} d\tau \sum_{j=1}^n c_j^2 a \varphi_j \varphi_j}{\int_{\mathbb{R}} d\tau \sum_{j=1}^n c_j^2 \varphi_j \varphi_j} \\ \Rightarrow \langle a \rangle &= \frac{\sum_{j=1}^n c_j^2 a \int_{\mathbb{R}} d\tau \varphi_j \varphi_j}{\sum_{j=1}^n c_j^2 \int_{\mathbb{R}} d\tau \varphi_j \varphi_j} \Rightarrow \langle a \rangle = \frac{\sum_{j=1}^n c_j^2 a}{\sum_{j=1}^n c_j^2} \end{aligned} \quad (25)$$

Dans ce cas de figure, la mesure en question est pondérée par les coefficients de la combinaison linéaire c_j . 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 :

$$\mathcal{P} = c_j^* \cdot c_j = |c_j|^2 \quad (26)$$

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 :

$$c_j = \langle \varphi_j | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_j^*(x) \psi(x) dx \quad (27)$$

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

$$\sigma_a = \sqrt{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2} \quad (28)$$

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 :

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

En examinant cette équation, on constate que c'est l'hamiltonien (opérateur énergie total), qui est responsable de l'évolution du système dans le temps. En effet, l'équation révèle qu'en appliquant l'hamiltonien à la fonction d'onde du système, on obtient sa dérivée par rapport au temps, autrement dit, son évolution dans le temps. C'est l'équation dynamique non-relativiste de la mécanique quantique. Par ailleurs, pour un état stationnaire¹⁰, nous avons :

$$|\psi_s(t)\rangle = |\varphi_n\rangle \times \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right) \quad (29)$$

Avec E_n est l'une des valeurs propres de l'hamiltonien 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 :

$$|\psi_s(t)\rangle = |\varphi_n\rangle \times \exp\left(\frac{-iE_n (t - t_0)}{\hbar}\right) \quad \forall t \geq t_0 \quad (30)$$

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 : *effondrement de la fonction d'onde*. Ce processus de l'effondrement de la fonction d'onde, demeure inexpliqué à ce jour. La controverse ne porte pas sur les mathématiques de l'expérience de mesure, déjà abordés précédemment. Les problèmes viennent plutôt du fait que nous ne savons pas comment définir l'acte de mesure en lui-même. C'est la raison pour laquelle l'effondrement de la fonction d'onde est aussi parfois appelé le problème de mesure de la mécanique quantique, et il est toujours une source de recherche et de débat parmi les physiciens et chimistes théoriciens.

3.2 Modèle des électrons indépendants

3.2.1 Fonction d'onde antisymétrique

Le formalisme mathématique sur lequel repose la mécanique quantique permet d'établir des prédictions sur les résultats d'une expérience. En effet, si nous réalisons une expérience avec des particules indiscernables (comme les électrons), une description quantique correcte ne permettra pas de les différencier. Par exemple, si les fonctions d'onde de deux électrons se chevauchent et que nous détectons un des électrons, de quel électron s'agit-il ? Afin de répondre correctement à cette question, il va falloir dire *que non seulement nous ne le savons pas, mais que nous sommes incapables de le savoir*. La mécanique quantique ne peut nous dire que la probabilité de trouver l'électron dans une région donnée. La fonction d'onde doit par conséquent décrire les deux électrons. Afin d'étayer ce raisonnement, considérons la molécule de He formée par un système de deux électrons. L'équation de Schrödinger exprimé en unité atomique d'un tel système s'écrit :

10. 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 $\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \times f(t)$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{1}{|\mathbf{R}_c - \mathbf{r}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_c - \mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (31)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{|\mathbf{R}_c - \mathbf{r}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_c - \mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (32)$$

Avec,

$$|\mathbf{R}_c - \mathbf{r}_1| = [(x_c - x_1)^2 \mathbf{i} + (y_c - y_1)^2 \mathbf{j} + (z_c - z_1)^2 \mathbf{k}]^{1/2} \quad (33)$$

$$|\mathbf{R}_c - \mathbf{r}_2| = [(x_c - x_2)^2 \mathbf{i} + (y_c - y_2)^2 \mathbf{j} + (z_c - z_2)^2 \mathbf{k}]^{1/2} \quad (34)$$

Où $\mathbf{R}_c \equiv (x_c, y_c, z_c)$ sont les coordonnées du centre de masse de l'axe nucléaire. Les termes cinétiques sont explicités selon :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) \quad (35)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) \quad (36)$$

Où les vecteurs \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 permettent de repérer respectivement les positions des électrons **1** et **2**. Chaque électron est repéré par trois coordonnées, ce qui donne un total de six coordonnées. Selon le premier postulat de la mécanique quantique, la quantité $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$ (fonction à six dimensions) désigne la probabilité de trouver l'électron dans un élément de volume donné. Cependant, nous ne savons pas de quel électron s'agit-il, l'électron **1** ou l'électron **2**?. Dans le cadre de l'approximation orbital (électrons indépendants), la fonction d'onde totale $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est sous forme d'un produit :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (37)$$

Où $\psi_1(\mathbf{r}_1)$ et $\psi_2(\mathbf{r}_2)$ sont des spin-orbitales (fonction spatiale \times fonction de spin) mono-électronique pour les deux électrons. Cette approximation nous permet de séparer l'équation (31) décrivant un système à deux électrons, en deux équations à un seul électron :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{1}{|\mathbf{R}_c - \mathbf{r}_1|} \right\} \psi_1(\mathbf{r}_1) = E \psi_1(\mathbf{r}_1) \quad (38)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{1}{|\mathbf{R}_c - \mathbf{r}_2|} \right\} \psi_2(\mathbf{r}_2) = E \psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (39)$$

Dans cette approximation, les deux électrons sont indépendants, et par conséquent ces derniers n'interagissant pas mutuellement. Ce se traduit par l'annulation du potentiel électronique répulsif :

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = 0 \quad (40)$$

Le fait d'identifier les deux électrons par des labels (ou des étiquettes), cela signifie que les deux électrons n'interfèrent pas mutuellement, parce qu'ils sont dans des dimensions différentes. Ces étiquettes n'ont aucune réalité physique, puisque ces deux particules sont indiscernables. En mécanique quantique la quantité mesurable est $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$ (densité de probabilité), qui est indépendante des étiquettes. Afin d'approfondir la description des des atomes multi-électroniques, nous devons absolument examiner en détail les concepts d'indiscernabilité des électrons ainsi que le *principe d'exclusion de Pauli*. L'idée de base est que les électrons d'un système multi-électroniques ne peuvent être distingués les uns des autres par aucun moyen expérimental. Puisque les électrons ne peuvent être distingués les uns des autres, la densité de probabilité que nous calculons en élevant au carré le module de la fonction d'onde multiélectronique ne peut pas non plus changer lorsque les électrons sont échangés (ou permutés) entre différentes orbitales. En règle générale, si nous interchangeons deux particules identiques, les propriétés du système quantique en question ne changent pas. Comme nous le verrons plus loin, cette exigence conduit à l'idée que les fonctions d'onde peuvent être classées en deux catégories, en fonction de leur comportement vis-à-vis de la permutation. Cela se traduit par :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^* \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)^* \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \Leftrightarrow |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2 \quad (41)$$

La densité de probabilité électronique dans l'atome de He ne change pas lors de la permutation des deux électrons. Si l'on échange ou permute deux fois les deux électrons, on se retrouve dans la situation initiale.

3.2.2 Principe de Pauli

Selon le modèle des électrons indépendants décrit précédemment, la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit des spin-orbitales, connu sous le nom de *produit de Hartree* :

$$\Psi(r) = \prod_{i=1}^N \phi_i(r_i) \quad (42)$$

Avec $\phi_i(r_i)$ est une spin-orbitale mono-électronique, qui s'exprime sous la forme d'un produit d'une fonction spatiale (orbitale) par une fonction de spin :

$$\phi_i = \underbrace{\psi_i}_{\text{fonction spatiale}} \times \underbrace{\sigma_i}_{\text{fonction de spin}} \quad \text{avec} \quad \sigma_1 = \alpha (\uparrow) \quad \sigma_2 = \beta (\downarrow) \quad (43)$$

D'après ce modèle, l'énergie totale du système est déterminée à partir de la somme des énergies individuelles de chaque électron. Toutefois, cette approximation de la fonction d'onde $\Psi(r)$ s'est révélée rapidement incohérente ou incompatible avec le principe de *Pauli*,

selon lequel une fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à la permutation d'une paire d'électrons. L'opérateur permutation est définie par le commutateur ¹¹ :

$$[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0 \quad (44)$$

L'opérateur \hat{P}_{ij} engendre la permutation entre deux électrons, selon :

$$\hat{P}_{ij} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_i \dots r_j \dots r_N) = \alpha_{ij} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_j \dots r_i \dots r_N) \quad (45)$$

Avec α_{ij} est la valeur propre associée à l'opérateur permutation ¹². Une double application de cet opérateur engendre :

$$\hat{P}_{ij} [\hat{P}_{ij} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_i \dots r_j \dots r_N)] = \alpha_{ij}^2 \Psi(r_1, r_2, \dots, r_i \dots r_j \dots r_N) \quad (46)$$

Ou simplement :

$$\hat{P}_{ij}^2 \Psi(r_1, r_2, \dots, r_i \dots r_j \dots r_N) = \alpha_{ij}^2 \Psi(r_1, r_2, \dots, r_i \dots r_j \dots r_N) \quad (47)$$

Naturellement, nous retrouvons la même fonction d'onde. Il en ressort que la valeur propre α_{ij}^2 peut prendre deux valeurs possibles :

$$\alpha_{ij}^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad \alpha_{ij} = \pm 1 \quad (48)$$

Ce qui donne :

$$\hat{P}_{ij} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_i \dots r_j \dots r_N) = \pm \Psi(r_1, r_2, \dots, r_j \dots r_i \dots r_N) \quad (49)$$

Par conséquent, les fonctions d'ondes décrivant les état stationnaires des particules indiscernables ¹³ ne peuvent être que, *symétriques* (si $\alpha_{ij} = +1$) et *antisymétriques* (si $\alpha_{ij} = -1$). Ce résultat constitue l'ossature de l'énoncé du principe de *Pauli*, stipulant que la fonction d'onde d'un système à plusieurs particules identiques et indiscernables ayant un spin, doit être symétrique dans le cas des *Bosons* (particules ayant un spin entier) et antisymétrique dans le cas des *Fermions* (particules ayant un spin demi-entier). Une conséquence fondamentale de ce principe est liée au fait que deux électrons de spins parallèles ne peuvent pas occuper la même position. Considérons deux électrons repérés par les coordonnées \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j :

11. Tout hamiltonien physiquement significatif doit nécessairement commuter avec \hat{P}_{ij} , sinon \hat{H} et \hat{P}_{ij} ne pourraient pas avoir des fonctions propres communes et le système ne pourrait pas rester dans un état propre d'échange. Une simple fonction d'onde produit comme : $\psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2)$, dans le cas par exemple d'un système à deux électrons, ne satisfait pas cette condition (à moins que $\psi_1(\mathbf{r}_1) = \psi_2(\mathbf{r}_2)$). Une combinaison linéaire de toutes les permutations est nécessaire pour satisfaire les contraintes d'indiscernabilité.

12. Notons que \hat{P}_{ij} est son propre inverse $\Rightarrow \hat{P}_{ij} \times \hat{P}_{ij} = E$, où E est l'identité, alors la valeur de α_{ij} peut être établie en appliquant deux fois \hat{P}_{ij} . Dans la littérature cet objet mathématique porte aussi le nom *d'opérateur d'échange* dont l'action consiste à permuter les étiquettes des particules dans une fonction d'onde à plusieurs particules. C'est un opérateur plutôt étrange, car il ne fait que changer les étiquettes non physiques que nous avons attachées aux fonctions d'onde d'une particule afin de simplifier les écritures mathématiques. Le principe d'exclusion de Pauli est simplement l'exigence que la fonction d'onde soit antisymétrique pour les électrons, puisqu'ils sont des fermions.

13. A cause de cette propriété "d'indiscernabilité", la permutation de deux électrons quelconques ne change pas la situation physique du système en question.

$$\mathbf{r}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ \sigma_i \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{r}_j = \begin{pmatrix} x_j \\ \sigma_j \end{pmatrix} \quad (50)$$

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j \quad \Rightarrow \quad \mathbf{r}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ \sigma_i \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{r}_j = \begin{pmatrix} x_i \\ \sigma_i \end{pmatrix} \quad (51)$$

Dans cette configuration les deux électrons ont les mêmes coordonnées spatiale (\mathbf{x}_i) et de spin (σ_i), alors :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij} \Psi(r_1, r_2, \dots, \mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_j \dots r_N) &= \Psi(r_1, r_2, \dots, \mathbf{r}_i \dots r_N) \\ &= -\Psi(r_1, r_2, \dots, \mathbf{r}_i \dots r_N) \end{aligned}$$

Cette relation est satisfaite que si :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i \dots r_j \dots r_N) = 0 \quad (52)$$

En revanche pour des spins antiparallèles

$$\mathbf{r}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ \sigma_i \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{r}_j = \begin{pmatrix} x_i \\ -\sigma_i \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{r}_i \neq \mathbf{r}_j \quad (53)$$

D'un point de vue physique, les électrons de spins parallèles sont soumis aux courtes distances à la *répulsion de Pauli*. Ce potentiel répulsif est purement quantique qui se manifeste à courte distance et prédomine par rapport au potentiel répulsif d'origine électrostatique (de type Coulombien). Les électrons sont des fermions et à la lumière de ce qui a été énoncé précédemment, la fonction d'onde poly-électroniques compatible avec le principe de *Pauli* est écrite sous forme d'un déterminant de *Slater* :¹⁴

$$\Psi = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_p(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_p(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(i) & \phi_2(i) & \dots & \phi_p(i) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_p(N) \end{vmatrix} \quad (54)$$

Chaque ligne du déterminant est associée à un électron et chaque colonne correspond à une spin-orbitale. La norme de ce déterminant vaut $n!$. Afin de tenir compte de cette condition de normalisation, le déterminant de *Slater* est réécrit selon :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_p(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_p(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(i) & \phi_2(i) & \dots & \phi_p(i) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_p(N) \end{vmatrix} \quad (55)$$

14. John C. Slater a introduit les déterminants en 1929 comme moyen d'assurer l'antisymétrie d'une fonction d'onde, mais la fonction d'onde déterminante est apparue pour la première fois trois ans plus tôt, indépendamment dans les articles d'Heisenberg et de Dirac.

Un déterminant de Slater est antisymétrique lors de l'échange de deux électrons quelconques. Nous rappelons que si nous prenons une matrice et échangeons deux de ses lignes, le déterminant change de signe. Explicitons cette nouvelle fonction d'onde¹⁵ pour un système à deux électrons (1) et (2) $\uparrow\downarrow$ (ou $\downarrow\uparrow$), soit :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \Rightarrow \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1) \phi_2(2) - \phi_2(1) \phi_1(2)] \quad (56)$$

Désormais, nous allons permuter les deux électrons, ce qui correspond à la permutation des deux lignes :

$$\Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(2) & \phi_2(2) \\ \phi_1(1) & \phi_2(1) \end{vmatrix} \Rightarrow \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(2) \phi_2(1) - \phi_2(2) \phi_1(1)] \quad (57)$$

Ce qui donne :

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1) \quad (58)$$

La permutation de deux électrons qui s'est traduit par l'échange de deux lignes a conduit au changement de signe de la fonction d'onde. Nous obtenons le même résultat en explicitant la spin-orbitale car comme mentionné précédemment, ϕ_i est une spin-orbitale¹⁶, c'est le produit d'une fonction spatiale (orbitale) par une fonction de spin :

$$\phi_i = \underbrace{\psi_i}_{\text{fonction spatiale}} \times \underbrace{\sigma_i}_{\text{fonction de spin}} \quad \text{avec} \quad \sigma_1 = \alpha (\uparrow) \quad \sigma_2 = \beta (\downarrow) \quad (59)$$

Ce qui donne pour notre système à deux électrons, les deux spin-orbitales $\phi_1 = \psi_1 \times \alpha$ et $\phi_2 = \psi_2 \times \beta$. L'orbitale spatiale ψ_1 est une orbitale atomique de type $|1s\rangle$, ou $|2s\rangle$, ou $|2p\rangle$... etc. Le déterminant de Slater est réécrit sous la forme :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) \alpha(1) & \psi_2(1) \beta(1) \\ \psi_1(2) \alpha(2) & \psi_2(2) \beta(2) \end{vmatrix} \quad (60)$$

$$\Rightarrow \Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1) \alpha(1) \psi_2(2) \beta(2) - \psi_2(1) \beta(1) \psi_1(2) \alpha(2)] \quad (61)$$

Réécrivons le même déterminant en permutant les deux électrons,

$$\Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(2) \alpha(2) & \psi_2(2) \beta(2) \\ \psi_1(1) \alpha(1) & \psi_2(1) \beta(1) \end{vmatrix} \quad (62)$$

15. Selon la théorie quantique, on ne peut associer une trajectoire à un électron dans un atome. On définit plutôt une fonction d'onde qui est une fonction des coordonnées de la particule en question. Le carré de cette fonction d'onde représente la probabilité de présence de la particule en tout points de l'espace moléculaire.

16. Une orbitale est une fonction d'onde mono-électronique, sa connaissance permet de déterminer l'énergie et la probabilité de présence de l'électron qui l'occupe. Une orbitale moléculaire est délocalisée spatialement sur l'ensemble de la molécule.

$$\Rightarrow \Psi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(2) \alpha(2) \psi_2(1) \beta(1) - \psi_2(2) \beta(2) \psi_1(1) \alpha(1)] \quad (63)$$

En comparant les équations (61) et (63) il vient :

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1) \quad (64)$$

Nous remarquons qu'en permettant les deux électrons, la fonction d'onde totale change de signe, par conséquent la fonction d'onde Ψ est antisymétrique et donc le principe de *Pauli* est respecté. Regardons maintenant ce qui se produit lorsque deux spin-orbitales sont occupées avec deux électrons de même spin soit avec la configuration électronique $\uparrow\uparrow$ ou bien $\downarrow\downarrow$. La fonction d'onde du système s'écrit alors selon :

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) \alpha(1) & \psi_2(1) \alpha(1) \\ \psi_1(2) \alpha(2) & \psi_2(2) \alpha(2) \end{vmatrix} \quad (65)$$

$$\Rightarrow \Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1) \alpha(1) \psi_2(2) \alpha(2) - \psi_2(1) \alpha(1) \psi_1(2) \alpha(2)] \quad (66)$$

$$\Rightarrow \Psi(1, 2) = \frac{\alpha(1) \alpha(2)}{\sqrt{2}} [\psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_2(1) \psi_1(2)] \quad (67)$$

Les orbitales $\psi_i(r_i)$ étant orthogonales alors :

$$\Rightarrow \Psi(1, 2) = \frac{\alpha(1) \alpha(2)}{\sqrt{2}} \times 0 = 0 \quad (68)$$

$$\Rightarrow \int_v |\Psi(1, 2)|^2 dv = 0 \quad (69)$$

Cela signifie que les configurations électroniques $\uparrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$ sont interdites. Autrement dit, les deux électrons (fermions) ne peuvent avoir le même état quantique, c'est-à-dire avoir les mêmes valeurs des quatre nombres quantiques. Le principe d'exclusion de Pauli affirme que deux électrons ne peuvent pas être décrits par la même spin-orbitale. Ce principe impose par exemple que deux électrons de valence de deux atomes peuvent former une liaison chimique et limite aussi le nombre d'électron par couche électronique. En guise de conclusion, le comportement de certaines particules exige que la fonction d'onde soit symétrique par rapport à la permutation. Ces particules sont appelées *bosons* et ont un spin entier, comme les noyaux de deutérium, les photons et les gluons. D'autres particules comme les *fermions*, requièrent une fonction d'onde antisymétrique, et ont un spin demi-entier et incluent les électrons, les protons et les neutrinos. Les électrons étant des fermions, toute fonction d'onde utilisée pour décrire un système à plusieurs électrons doit être antisymétrique par rapport à la permutation des électrons.

Références

- S. Kenouche, *Méthodes mathématiques pour la physique*. Office des Publications Universitaires. OPU 2023 Alger.
- D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry*. Second edition. 2008 University Science Books.