

Trucs spectraux et Hilbert

Sous la direction de Bernard Randé et Julien Royer

Mathias Garnier

2024

Résumé

Vade mecum

Très (trop) jeune, les mots *réduction des endomorphismes* me sont apparus. J'en ai toujours nourri une certaine fascination mêlée d'une nette incompréhension. Il faut dire qu'il m'en a fallu du temps avant de comprendre ce que diable pouvait bien se cacher sous pareille appellation...

À maintes reprises, j'ai pu y être confronté. Que dire de ma joie (et celle de mes camarades) quand nous avons appris que la seconde partie du cours d'atomistique de **J. Cuny** ramènerait des considérations sur les orbitales moléculaires à une histoire de diagonalisation d'une matrice, d'un opérateur. Ni une, ni deux, je suis allé embêter J. Cuny en lui demandant un "stage de chimie sans chimie". Aussi paradoxal que cela puisse paraître, il a su vers qui m'orienter : quelle chance j'ai eu de rencontrer **A. Scemama**. Il m'a introduit à de très belles idées que je n'ai qu'au mieux partiellement comprises. Je le remercie infiniment pour sa patience.

La merveilleuse introduction que j'ai eu de la chimie quantique avec A. Scemama m'a permis de rencontrer mes premiers Hilbert (en particulier dans le monumental livre de Cohen-Tannoudji), de voir de sacrées opérations dans des algèbres de matrices, de l'optimisation grande nature et beaucoup de ruse.

En parallèle de cela, j'ai pu commencer à questionner **Julien Royer** en fin de cours sur divers points. Au fur et à mesure, j'ai cru apercevoir quelques unes des fantastiques applications de la théorie spectrale. Une entrevue m'a décidément convaincu de me lancer dans cette voie. @todo

C'est ensuite la rencontre avec **Rached Mneimné**¹ qui m'a conduit vers **Bernard Randé**. @todo

À cela s'ajoute une heureuse coïncidence. Dans le cadre du projet de quatrième semestre en Parcours Spécial (UT3), **Thomas Dedieu** a proposé une multitude de sujets. Un pré-projet, un peu lointain des considérations présentes, a tout d'abord permis de découvrir la géométrie projective (via l'algèbre linéaire). Ensuite, la réduction des endomorphismes réapparaît sous le spectre de la théorie des modules. Avec **Elias Garcia-Naze**, @todo

Matériellement, ce projet d'introduction à un domaine de recherche s'est tenu en deux parties. Une première en janvier à Paris, puis, une seconde durant mon quatrième semestre. J'ai néanmoins quelque peu anticipé en découvrant dans ses grandes lignes l'analyse fonctionnelle grâce au livre *Beginning Functional Analysis* de **Karen Saxe** ou en étudiant le *Cours d'algèbre* de **Roger Godement**.

1. Rached que je remercie sincèrement pour tout ce qu'il a pu m'apprendre et me faire découvrir... *toujours commencer par des exemples!*

Table des matières

1	Vocabulaire Mathématique	4
1.1	Topologie générale	4
1.2	Algèbre linéaire élémentaire	4
1.2.1	Espaces vectoriels	4
1.2.2	Applications linéaires	6
1.2.3	Matrices d'une application linéaire	7
1.2.4	Espace dual	9
1.3	Éléments de réduction	9
1.4	Espace vectoriel normé	9
1.5	Suites et séries de fonctions	9
1.6	Analyse de Fourier	9
1.7	Application : atomistique et liaison chimique	10
1.7.1	Introduction à la chimie quantique	10
1.7.2	Rudiments de mécanique quantique et d'atomistique	10
1.7.3	Des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires	12
1.7.4	Méthode de Hückel	12
1.7.5	Symétrie moléculaire	12
1.7.6	Introduction aux méthodes <i>ab-initio</i>	12
2	...	13

1 Vocabulaire Mathématique

On s'inspire très fortement de la présentation adoptée par Pierre Colmez dans *Éléments d'analyse et d'algèbre (et de théorie des nombres)*. À cet effet, on compile et structure divers ensembles de résultats figurant comme pré-requis à ce projet. Tous ne sont pas absolument nécessaires ; néanmoins ils constituent un tout. Aucun développement n'est fait, seuls les grands traits sont esquissés. Tout approfondissement nécessaire sera traité dans une partie ultérieure. Il faut bien comprendre cette partie comme un répertoire de définitions voire une suite de notes de cours.

Ne figurent que ce qui a été vu en cours par l'auteur (au moment où il écrit) ou bien quelques ramifications naturelles (par exemple, la topologie générale s'aborde à moindre coût après un cours d'introduction au calcul différentiel).

1.1 Topologie générale

Définition 1. Soit X un ensemble et $\mathcal{P}(X)$ l'ensemble de ses parties. Soit $\mathcal{T} \subset \mathcal{P}(X)$. L'ensemble \mathcal{T} est une topologie sur X si les conditions suivantes sont vérifiées :

- $\emptyset \in \mathcal{T}$ et $X \in \mathcal{T}$,
- toute réunion d'éléments de \mathcal{T} est un élément de \mathcal{T} ,
- toute intersection finie d'éléments de \mathcal{T} est un élément de \mathcal{T} .

La paire (X, \mathcal{T}) est alors un espace topologique. Un élément de \mathcal{T} est appelé ouvert (pour la topologie \mathcal{T}). Un élément de \mathcal{T} est dit fermé si son complémentaire est ouvert.

1.2 Algèbre linéaire élémentaire

Pour l'essentiel, on suit sans surprise le Grifone (chapitres 1, 3). On évacue bon nombre de résultats jugés évidents mais non absolument essentiels. Les démonstrations ne sont pas reproduites (elles se trouvent toutes dans le Grifone).

1.2.1 Espaces vectoriels

Définition 2 (Espace vectoriel sur k). Soit k un corps commutatif. On appelle espace vectoriel sur k un ensemble E sur lequel on a défini deux lois de composition.

A) Une loi interne $E \times E \rightarrow E$ notée additivement vérifiant :

1. $(x + y) + z = x + (y + z)$ et $x + y = y + x \quad \forall (x, y, z) \in E^3$,
2. Il existe un élément neutre dans E noté 0 tel que pour tout élément x de E , on ait $x + 0 = x$.
3. Pour tout $x \in E$, il existe un élément opposé de x noté $-x$ tel que $x + (-x) = 0$.

B) Une loi externe $k \times E \rightarrow E$ notée multiplicativement vérifiant :

1. $\lambda(\mu x) = (\lambda\mu)x, \quad \forall (\lambda, \mu) \in k^2, x \in E,$
2. $(\lambda + \mu)x = \lambda x + \mu x, \quad \forall (\lambda, \mu) \in k^2, x \in E,$
3. $\lambda(x + y) = \lambda x + \lambda y, \quad \forall \lambda \in k, \forall (x, y) \in E^2,$
4. $1x = x \quad \forall x \in E.$

Les éléments de k sont dits scalaires et ceux de E vecteurs.

Définition 3 (Sous-espace vectoriel). Soit E un espace vectoriel et F une partie non vide de E . On dit que F est un sous-espace vectoriel de E si la restriction des lois de E à F fait de F un espace vectoriel.

Si $F \subset E$, alors F est un sous-espace vectoriel de E si et seulement si :

1. $F \neq \emptyset$,
2. $\forall (x, y) \in F^2, \forall (\lambda, \mu) \in k^2$, on a $\lambda x + \mu y \in F$.

On peut caractériser tous les sous-espaces vectoriels de la manière suivante. Soit x_1, \dots, x_p une famille d'éléments de E . On peut former le sous-espace engendré par cette famille (également appelé espace des combinaisons linéaires de x_1, \dots, x_p) que l'on note $\text{Vect}\{x_1, \dots, x_p\}$. Formellement, on a :

$$\text{Vect}\{x_1, \dots, x_p\} := \left\{ y \in E \mid \exists (\lambda_1, \dots, \lambda_p) \in k^p, y = \sum_{i=1}^p \lambda_i x_i \right\}. \quad (1)$$

Deux cas particuliers en sont la droite vectorielle ($p = 1$) et le plan vectoriel ($p = 2$).

On vient de voir que l'on pouvait *générer* un espace vectoriel à partir d'une famille de vecteurs. Certaines familles ont la propriété remarquable de générer un espace vectoriel tout en le faisant *optimalement*.

Définition 4 (Base, dimension finie). Soit une famille $\mathcal{V} = \{v_1, \dots, v_p\}$ de vecteurs de E . Cette famille est dite *génératrice* si $E = \text{Vect}\{\mathcal{V}\}$. En d'autres termes, tout vecteur de E se décompose comme combinaison linéaire des éléments de \mathcal{V} . Dans le cas où \mathcal{V} contient un nombre fini d'éléments, on dit que l'espace vectoriel est de *dimension finie*. De plus², la famille \mathcal{V} est dite *libre* si les éléments de cette famille sont *linéairement indépendants*.

Dans le cas où la famille \mathcal{V} est à la fois libre et génératrice, on dit que \mathcal{V} est une *base* de E .

Une famille est alors une base de E si et seulement si tout élément de E se décompose de manière unique selon les éléments de cette famille.

Théorème 5. Soit E un k -espace vectoriel de dimension finie.

1. **Existence de bases en dimension finie.** L'espace vectoriel E admet une base.
2. **Théorème de la base incomplète.** Une famille libre de vecteurs de E peut être complétée en une base de E .
3. **Théorème d'extraction de bases.** D'une famille génératrice finie de vecteurs de E on peut extraire une base de E .

Définition 6 (Base, dimension infinie). Soit une famille \mathcal{V} d'éléments de E non nécessairement finie ni dénombrable. La famille \mathcal{V} est dite *génératrice* si $\text{Vect}\{\mathcal{V}\} = E$, c'est-à-dire si, pour tout élément x de E , il existe une sous-famille \mathcal{J} de \mathcal{V} finie telle que x se décompose comme combinaison linéaire d'éléments de \mathcal{J} . La famille \mathcal{V} est dite *libre* si toute sous-famille finie est libre. Ainsi, la famille \mathcal{V} est une *base* si elle est libre et génératrice.

2. On voit le cas en dimension infinie ci-dessous.

Dans le cas d'un espace vectoriel de dimension infinie, on retrouve des résultats similaires à ceux du théorème 5. Néanmoins, l'axiome du choix fait irruption.

Notons toutefois qu'en dimension finie, tout ce que l'on est en droit d'attendre fonctionne. Par exemple, toutes les bases d'un même espace vectoriel ont le même nombre d'éléments. Ou alors, on peut formaliser des idées géométriques : soient E_1, \dots, E_p des espaces vectoriels de dimension finie sur le même corps k . Alors :

$$\dim_k(E_1 \times \dots \times E_p) = \dim_k(E_1) + \dots + \dim_k(E_p). \quad (2)$$

On peut se servir de la théorie de la dimension pour basculer des raisonnements "ensemblistes" vers des comparaisons numériques. Par exemple, soit E un espace vectoriel de dimension finie et F un sous-espace vectoriel de E . Alors F est de dimension finie et l'on a $\dim_k(F) \leq \dim_k(E)$ et $\dim_k(F) = \dim_k(E) \iff F = E$. On découvrira bientôt que l'égalité n'est pas aussi stricte que ce qu'on pourrait le penser (elle se fait à *isomorphisme près*).

Définition 7 (Somme, somme directe, supplémentaires). Soient E_1 et E_2 deux sous-espaces vectoriels d'un espace vectoriel E . On appelle somme de E_1 et E_2 le sous-espace vectoriel de E défini par :

$$E_1 + E_2 = \{x \in E \mid \exists (x_1, x_2) \in E_1 \times E_2, x = x_1 + x_2\}. \quad (3)$$

On dit que la décomposition de tout élément de $E_1 + E_2$ en somme d'un élément de E_1 et d'un élément de E_2 est unique si et seulement si $E_1 \cap E_2 = \{0\}$. Dans ce cas là, $E_1 + E_2$ est dit somme directe de E_1 et E_2 . Les sous-espaces vectoriels E_1 et E_2 sont dits supplémentaires (ou que E_2 est un supplémentaire de E_1) si $E = E_1 \oplus E_2$. Le supplémentaire d'un espace vectoriel n'est pas unique, néanmoins en dimension finie tous les supplémentaires d'un même espace vectoriel ont même dimension.

On généralise sans problème la définition précédente au cas de n sous-espaces vectoriels. Néanmoins, ce n'est pas le cas de la formule de Grassmann (sauf le cas particulier d'une somme directe d'un nombre fini de sous-espaces vectoriels).

Proposition 8 (Formule de Grassmann). Soit E un espace vectoriel de dimension finie et E_1 et E_2 deux sous-espaces vectoriels de E . On a alors :

$$\dim_k(E_1 + E_2) = \dim_k(E_1) + \dim_k(E_2) - \dim_k(E_1 \cap E_2). \quad (4)$$

En particulier :

$$\dim_k(E_1 \oplus E_2) = \dim_k(E_1) + \dim_k(E_2). \quad (5)$$

1.2.2 Applications linéaires

Définition 9 (Morphismes d'espaces vectoriels). Soient E et F deux espaces vectoriels sur le même corps k et f une application de E dans F . On dit que f est linéaire si :

1. $f(v + w) = f(v) + f(w)$, $\forall (v, w) \in E^2$,
2. $f(\lambda v) = \lambda f(v)$, $\forall \lambda \in k, \forall v \in E$.

On note $\text{Hom}_k(E, F)$ l'ensemble des applications linéaires de E dans F . Lorsque $E = F$, on parle d'endomorphisme.

Soit $f \in \text{Hom}_k(E, F)$, le morphisme f est injectif si et seulement si $\text{Ker}(f) = \{0\}$, il est dit surjectif si et seulement si $\text{Im}(f) = F$. Dans le cas où f est à la fois injectif et surjectif, on dit que f est un isomorphisme. Et, lorsque $E = F$ et que f est un isomorphisme, on parle d'automorphisme.

On dira que deux espaces vectoriels de dimension finie sont isomorphes si et seulement si ils ont la même dimension. Dans le cas où E et F ont même dimension (finie), on a l'équivalence suivante :

$$f \text{ est injective} \iff f \text{ est surjective} \iff f \text{ est bijective.} \quad (6)$$

Néanmoins, lorsque E et F n'ont pas la même dimension, on peut toujours s'accrocher au résultat suivant.

Théorème 10 (Théorème du rang). Soient E et F deux espaces vectoriels de dimension finie et $f \in \text{Hom}_k(E, F)$. On a alors :

$$\dim_k(E) = \text{rg}(f) + \dim_k(\text{Ker}(f)). \quad (7)$$

On peut donner une interprétation au rang (en plus de dire que c'est la *hauteur de l'escalier* lorsque l'on échelonne une matrice). Soit $\mathcal{V} = \{v_i\}_{i \in I}$ une famille de vecteurs. On appelle rang de la famille \mathcal{V} la dimension de l'espace engendré par les vecteurs $\{v_i\}_{i \in I}$. Cette conception du rang sera fort utile du point de vue matriciel (le rang d'une matrice est alors le rang de la famille de ses vecteurs colonnes et bonne nouvelle, le rang d'une application linéaire est le même que celui de sa matrice associée, qu'importe la base).

1.2.3 Matrices d'une application linéaire

Soient E et F deux k -espaces vectoriels. Constatons que l'ensemble $\text{Hom}_k(E, F)$ des applications linéaires de E dans F est lui-même un espace vectoriel (muni des lois usuelles). On remarque que, en particulier, $\text{End}_k(E) := \text{Hom}_k(E, E)$ est un espace vectoriel. Une fois cette constatation faite, on peut considérer les morphismes d'espaces vectoriels comme des vecteurs (et les voir comme des *points de l'espace*, en un sens que l'on demande ici intuitif). Deux voies s'offrent à nous : ou bien concevoir ces morphismes de manière abstraite ou alors leur donner une représentation concrète par le biais des matrices³. Présentons cette deuxième voie.

Pour toute la suite de cette partie, on fixe une base $\mathcal{E} = (e_1, \dots, e_n)$ de E ainsi qu'une base $\mathcal{F} = (f_1, \dots, f_p)$ de F .

Définition 11 (Matrice de f dans les bases \mathcal{E}, \mathcal{F}). On appelle matrice de f dans les bases \mathcal{E}, \mathcal{F} la matrice notée $\text{Mat}(f)_{\mathcal{E}, \mathcal{F}} \in \mathcal{M}_{p,n}(k)$ dont les colonnes sont les composantes des vecteurs $f(e_1), \dots, f(e_n)$ dans la base \mathcal{F} . On a donc :

$$\text{Mat}(f)_{\mathcal{E}, \mathcal{F}} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{p1} & a_{p2} & \dots & a_{pn} \end{pmatrix} \quad (8)$$

3. La représentation est alors parfaitement fidèle puisqu'il existe un isomorphisme d'espaces vectoriels entre $\text{Hom}_k(E, F)$ et $\mathcal{M}_{p,n}(k)$, avec $\dim_k(E) = n$ et $\dim_k(F) = p$.

$$\text{où } f(e_i) = \sum_{k=1}^p a_{ki} f_k.$$

Définition 12 (Matrice d'un vecteur). Soit E un espace vectoriel de dimension n et x un élément de E dont la décomposition dans \mathcal{E} est $x = x_1 e_1 + \dots x_n e_n$. On appelle matrice de x dans la base \mathcal{E} la matrice colonne des composantes de x dans la base \mathcal{E} :

$$\text{Mat}(x)_{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}. \quad (9)$$

On peut alors combiner les deux résultats précédents pour pleinement utiliser le potentiel de la représentation matricielle d'une application linéaire.

Proposition 13 (Matrice de $f(x)$). Soient E et F deux espaces vectoriels sur k . Pour tout morphisme $f \in \text{Hom}_k(E, F)$ et pour tout élément $x \in E$, on a :

$$\text{Mat}(f(x))_{\mathcal{F}} = \text{Mat}(f)_{\mathcal{F}, \mathcal{E}} \text{Mat}(x)_{\mathcal{E}}. \quad (10)$$

En plus des bases \mathcal{E} et \mathcal{F} , introduisons la base $\mathcal{G} = (g_1, \dots, g_q)$ du k -espace vectoriel G .

Proposition 14 (Matrice d'une composée). Soient E , F et G trois espaces vectoriels de dimension finie sur k . Si $g \in \text{Hom}_k(E, F)$ et $f \in \text{Hom}_k(F, G)$, on a :

$$\text{Mat}(f \circ g)_{\mathcal{G}, \mathcal{E}} = \text{Mat}(f)_{\mathcal{G}, \mathcal{F}} \text{Mat}(g)_{\mathcal{F}, \mathcal{E}}. \quad (11)$$

On rappelle que $\mathcal{E} = (e_1, \dots, e_n)$ n'est qu'un exemple de base de E . Introduisons une nouvelle base de E notée $\mathcal{E}' = (e'_1, \dots, e'_n)$. De même, pour F , introduisons une nouvelle base $\mathcal{F}' = (f'_1, \dots, f'_p)$.

Certaines bases étant plus adaptées que d'autres (en fonction de nos besoins...), on peut être très tenté de jongler entre les différentes bases. Les notions suivantes définissent précisément ce dont nous avons besoin pour passer d'une base à l'autre.

Définition 15 (Matrice de passage). On appelle matrice de passage de la base \mathcal{E} à la base \mathcal{E}' la matrice notée $P_{\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}'}$ dont les colonnes sont les composantes des vecteurs e'_i dans la base \mathcal{E} . À cet effet :

$$P_{\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}'} = \text{Mat}(\text{Id}_E)_{\mathcal{E}', \mathcal{E}}. \quad (12)$$

Proposition 16 (Changement de base). Soit $f \in \text{Hom}_k(E, F)$. On a alors :

$$\text{Mat}(f)_{\mathcal{E}', \mathcal{F}'} = (P_{\mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}'})^{-1} \text{Mat}(f)_{\mathcal{E}, \mathcal{F}} P_{\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}'} \quad (13)$$

$$= P_{\mathcal{F}' \rightarrow \mathcal{F}} \text{Mat}(f)_{\mathcal{E}, \mathcal{F}} P_{\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}'}. \quad (14)$$

Dans le cas où $f \in \text{End}_k(E)$, on a alors :

$$\text{Mat}(f)_{\mathcal{E}} = (P_{\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}'})^{-1} \text{Mat}(f)_{\mathcal{E}'} P_{\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}'}. \quad (15)$$

Définition 17 (Matrices semblables). Deux matrices A et B de $\mathcal{M}_n(k)$ sont dites semblables s'il existe une matrice inversible $P \in \mathcal{M}_n(k)$ telle que $B = P^{-1}AP$.

1.2.4 Espace dual

Jusqu'alors, on a raisonné avec des familles de vecteurs. Par exemple, on a utilisé le caractère générateur de tel ou tel famille pour obtenir une décomposition de l'ensemble des éléments d'un espace vectoriel engendré par ladite famille. Il existe néanmoins un point de vue dual, on peut caractériser un espace vectoriel par la donnée d'équations linéaires. Tout le jeu revient alors à montrer comment passer d'un monde à l'autre.

Définition 18 (Forme linéaire). *On appelle forme linéaire⁴ sur E une application linéaire $\omega : E \rightarrow k$. L'ensemble des formes linéaires est noté E^* et est dit espace dual de E . Dans le cas où E est de dimension finie, E est isomorphe à son dual E^* et est canoniquement isomorphe à son bidual (le dual de son dual).*

On peut identifier très précisément les formes linéaires. Donnons nous une base de E , notée $\mathcal{E} = \{e_1, \dots, e_n\}$. Soit $x = x_1 e_1 + \dots + x_n e_n$ un élément de E . Soit ω une forme linéaire sur E , alors :

$$\omega(x) = x_1 \omega(e_1) + \dots + x_n \omega(e_n) = a_1 x_1 + \dots + a_n x_n, \text{ avec } a_i = \omega(e_i). \quad (16)$$

Supposons de plus que ω soit une forme linéaire non nulle. Comme $\omega(x) \in k$, on a $\dim_k(\text{Im}(\omega)) = 1$ (puisque $\omega \neq 0$). En d'autres termes, le noyau de ω est un hyperplan de E (en effet, $\dim_k(\text{Ker}(\omega)) = n - 1$). En vertu de l'expression (16), on en déduit que l'espace des solutions d'un système d'équations linéaires peut être vu comme une intersection d'hyperplans. Et puisque connaître la valeur de ω en chaque élément de \mathcal{E} détermine parfaitement ω , on se rend compte qu'il suffit de savoir construire une base (dite duale) sur E^* pour attaquer ces systèmes d'équations linéaires.

Définition 19 (Base duale). *Soit E de dimension finie n et \mathcal{E} une base de E . Considérons les formes linéaires $\mathcal{O} = \{\theta_1, \dots, \theta_n\}$ définies par $\theta_i(e_k) = \delta_{ik}$. Alors \mathcal{O} est une base de E^* , dite base duale de \mathcal{E} .*

Avec cette notion de base sur E^* , on adapte sans problème la définition 4 (indépendance de formes linéaires...).

1.3 Éléments de réduction

1.4 Espace vectoriel normé

1.5 Suites et séries de fonctions

1.6 Analyse de Fourier

On complète une introduction aux séries de Fourier faite par Julien Royer par la lecture du Stein & Shakarchi – *Fourier analysis, an introduction*.

4. On n'en n'est pas encore là mais on verra une fructueuse utilisation des formes linéaires via la théorie des distributions.

1.7 Application : atomistique et liaison chimique

Comment mieux nous vendre la matière que la résumer comme suit ? *Vous savez ce que vous faites en dessinant un diagramme d'orbitales moléculaires ? Vous diagonalisez une matrice.* L'atomistique est alors une porte d'entrée rêvée pour faire des mathématiques appliquées en lien avec ce projet. On synthétise alors le cours de Jérôme Cuny (L2, PS).

1.7.1 Introduction à la chimie quantique

Lors du siècle dernier, la physique classique s'est retrouvée impuissante dans diverses situations (effet photoélectrique, dualité onde-corpuscule, rayonnement du corps noir, catastrophe ultraviolette, spectre d'émission des atomes ayant des valeurs discrètes).

La mécanique quantique émerge sous l'impulsion de Max Planck, Albert Einstein, Erwin Schrödinger, Paul Dirac, Werner Heisenberg, Louis de Broglie, Niels Bohr...

Une nouvelle échelle s'impose, la reine des constantes dans ce monde *infinitement* petit est la constante de Planck ⁵ h ou sa réduite \hbar .

La chimie bénéficie de cet essor par la fondation de la chimie quantique. On s'intéresse alors au comportement des électrons (spectroscopie, mécanismes réactionnels, comportement électronique et magnétique des molécules, structure de la matière...).

Un objectif fondamental est alors de résoudre l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$. La fonction d'onde Ψ solution permet de décrire et comprendre la structure électronique d'atomes et de molécules ainsi que leurs propriétés structurales et spectroscopiques. Néanmoins, mis-à-part pour les hydrogénoïdes, cette équation n'admet pas de solution analytique. Nous allons donc devoir approximer (à la fois l'équation et les solutions) !

1.7.2 Rudiments de mécanique quantique et d'atomistique

On trouve six postulats fondamentaux (aujourd'hui) uniformément acceptés. Seuls quatre nous intéressent dans ce cours.

Postulat 1. L'état d'un système (d'une ou plusieurs particules) à un instant t est complètement défini par la connaissance de sa fonction d'onde, notée $\Psi(\vec{r}, t)$. De ce fait, dans un espace à trois dimensions, la fonction d'onde a $3N + 1$ variables, où N est le nombre de particules du système. Ajoutons enfin que la fonction d'onde n'a aucun sens physique (c'est son module au carré qui nous intéressera).

On dira que la fonction d'onde satisfait une condition de normalisation lorsque l'intégrale de $\Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)$ sur tout l'espace est égale à 1. (Traduction physique : la probabilité de trouver la ou les particules dans toute l'espace est de 1.) À cela s'ajoutent d'agréables propriétés de la fonction d'onde : elle est continue, dérivable, de carré sommable et sa dérivée première est continue et également dérivable.

5. Que l'on retrouve dans la formulation de la dualité onde-corpuscule sous la forme de la longueur d'onde de de Broglie $\lambda = \frac{h}{mv}$, ou encore dans l'inégalité d'Heisenberg $\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$.

Postulat 2. À toute grandeur physique A mesurable correspond un opérateur linéaire hermitien noté \hat{A} . On ne définit pas précisément ce que l'on entend par opérateur. Restons pour l'instant avec l'idée que c'est une application linéaire (sur, intuitivement, l'espace des fonctions d'onde).

Dans certains cas, appliquer un opérateur \hat{A} à une fonction d'onde Ψ peut donner des égalités du type $\hat{A}\Psi = \lambda\Psi$ avec λ un scalaire (la valeur propre de \hat{A} et Ψ le vecteur propre de \hat{A} associé à la valeur propre λ). On peut également avoir le problème inverse et chercher à résoudre cette équation : on parle d'équation aux valeurs propres.

Définition 20 (Dégénérescence). *Soit un opérateur agissant sur deux fonctions propres différentes. On dit que les fonctions propres sont dégénérées si elles admettent la même valeur propre.*

Remarquons que l'on peut combiner les opérateurs (en les sommant ou bien en les composant). En règle générale, les opérateurs ne commutent pas (ils ne commutent que si leur commutateur est nul). Dans le cas où deux opérateurs commutent, ils admettent le même ensemble de fonctions propres (et inversement, si deux opérateurs admettent le même ensemble de fonctions propres alors ils commutent).

En mécanique quantique, tout opérateur peut être construit à partir des opérateurs position et quantité de mouvement : c'est le principe de correspondance. L'opérateur position \hat{q}_i associé à une coordonnée q_i ($q_i = x, y$ ou z) consiste à multiplier par la variable. Soit une fonction f , alors $\hat{q}_i f = q_i f$ (multiplication usuelle). L'opérateur quantité de mouvement \hat{p}_j associé à la coordonnée q_j consiste à dériver par rapport à cette coordonnée puis à multiplier par $-i\hbar$. Soit une fonction f , alors $\hat{p}_j f = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial q_j}$.

Remarquons que dans le cas tridimensionnel, l'opérateur quantité de mouvement s'écrit sous la forme suivante $\hat{p} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \nabla$. Toujours pour une onde tridimensionnelle, l'opérateur énergie cinétique \hat{T} se décompose de la manière suivante $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$. On peut alors construire l'opérateur hamiltonien $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, somme de l'opérateur énergie cinétique et du potentiel.

Postulat 3. L'évolution de l'état d'un système est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (17)$$

Lorsque l'on néglige le temps (système dans un état stationnaire), on obtient l'équation de Schrödinger qui nous intéresse $\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$.

Postulat 4. Les valeurs de A mesurables expérimentalement ne peuvent être que les valeurs propres de l'opérateur associé \hat{A} .

1.7.3 Des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires

1.7.4 Méthode de Hückel

1.7.5 Symétrie moléculaire

1.7.6 Introduction aux méthodes *ab-initio*

2 ...