HAC310X Mathématiques pour la chimie S3

J.L. Ramírez Alfonsín
Institut Montpelliérain Alexander Grothendieck,
Université de Montpellier
Place Eugène Bataillon, 34095, Montpellier

2 septembre 2024

Chapitre 1

Matrices

Une *matrice* à m lignes et n colonnes est un tableau rectangulaire de $m \times n$ nombres, rangés ligne par ligne. Il y a m lignes, et dans chaque ligne n éléments.

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ & & \vdots & \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

A est dite *carrée* si $m = n$. La matrice *transposée* de A est la matrice A^t obtenue en échangeant les lignes et les colonnes de A.
Pour chaque nombre entier n, on note I_n la matrice carrée de taille n dont les coefficients diagonaux sont égaux à 1 et dont les autres coefficients sont nuls ; elle est appelée matrice *identité* de taille n.

$$I_1 = (1),\ I_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},\ I_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

1.0.1 Opérations

La multiplication par un nombre et l'addition de deux matrices de même dimensions $A = (a_{ij})$ et $B = (b_{ij})$ se font entrée par entrée :

$$cA = (c\ a_{ij}) \text{ et } A + B = (a_{ij} + b_{ij}).$$

Pour multiplier la matrice A par la matrice B, il faut que le nombre de colonnes de A soit égal au nombre de lignes de B. Si A est une matrice $m \times n$ et B est une matrice $n \times p$, AB est une matrice $m \times p$ dont l'entrée c_{ij} à la ligne i et la colonne j est donnée par

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^{n} a_{ik} \cdot b_{kj}.$$

Nous remarquons que ce produit n'est pas commutatif, c'est-à-dire AB n'est pas forcement égale à BA.

Exemple 1 *Si*

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \text{ et } B = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

ona a

$$AB = \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 3 & 5 \end{pmatrix}$$

mais

$$BA = \begin{pmatrix} -2 & -2 \\ 6 & 8 \end{pmatrix}$$

Une matrice carrée A de taille $n \times n$ est dite *inversible* si elle admet une matrice inverse A^{-1} telle que

$$AA^{-1} = A^{-1}A = I_n.$$

Une condition nécessaire et suffisante pour qu'une matrice carrée A soit inversible est que son déterminant soit différent de 0.

1.0.2 Orthogonalité

Une matrice rélle A carrée d'ordre n est dite *orthogonale* si elle vérifie l'une des propriétés équivalentes suivantes :
- $A^tA = I_n$
- $AA^t = I_n$
- A est inversible et $A^{-1} = A^t$.

Interprétation : La première (respectivement la deuxième) propriété signifie que les vecteurs colonnes (respectivement les lignes) de la matrice A constituent un système orthonormé pour le produit scalaire canonique de $\mathbb{R}^n$. Ainsi une matrice est orthogonale si et seulement si ses vecteurs colonnes (respectivement ses vecteurs lignes) constituent une base orthonormale de $\mathbb{R}^n$ pour le produit scalaire canonique.

Quelques propriétés :

- La transposée et l'inverse d'une matrice orthogonale sont des matrices orthogonales.
- Toute matrice orthogonale a un déterminant égal à ± 1 (*Attention :* la réciproque est fausse : une matrice de déterminant ± 1 n'est pas nécesairement orthogonale).

***Exemple** 2 La matrice*

$$A = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

est orthogonale et

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

Cette matrice représente une rotation du plan.

***Exemple** 3 La matrice*

$$A = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta\cos\varphi & \cos\theta\cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi & \cos\theta\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}$$

est orthogonale et $\det(A) = 1$. *Observons la relation*

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi \\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

qui exprime que la matrice A est le produit de deux rotations consécutives dans deux plans différents.

1.0.3 Déterminant

Nous allons rappelle les règles de calcul d'un déterminant d'une matrice carrée.

(1) Le déterminant d'une matrice carrée A d'ordre 2 est :

$$\det\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}.$$

(2) Le détrminant d'une matrice carrée A d'ordre $n \geq 3$ se calcule par récurrence. On choisit une ligne ou une colonne et on développe suivant cette ligne ou cette colonne. Par exemple, en choisissant la ligne i, on a

$$\det\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdot & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdot & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdot & a_{nn} \end{pmatrix} = \sum_{j=1}^{n} (-1)^{i+j} a_{ij} \det(A_{ij})$$

où A_{ij} désigne la matrice carrée d'ordre $n-1$ obtenue de A en y enlevant la ligne i et la colonne j.

Quelques propriétés.

(a) Si l'on permute deux lignes ou deux colonnes d'une matrice carrée, l'on change le signe de son déterminant. En particulier, si deux lignes ou deux colonnes sont identiques, le déterminant est nul.

(b) Le déterminant d'une matrice triangulaire (c'est à dire telle que $a_{ij} = 0$ pour tout $i > j$) ou telle que $a_{ij} = 0$ pour tout $i < j$) est égal au produit des entrées diagonales a_{ii}. En particulier, le déterminant d'une matrice diagonale est égal au produit de ses entrées.

(c) Le déterminant de la matrice transposé A^t de A, c'est-à-dire de la matrice dont les lignes sont les colonnes de A, est égal à celui de A.

(d) A est inversible si et seulement si $\det(A) \neq 0$.

(e) $\det(AB) = \det(A)\det(B)$.

(f) $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$.

(g) Si A et B sont inversibles, alors leurs produit AB l'est aussi. En effet,

$$\det((AB)^{-1}) = \det(B^{-1}A^{-1}) = \det(B^{-1})\det(A^{-1}) \neq 0.$$

1.0.4 Système d'équations linéaires

Un système de m équations linéaire en n inconnues,

$$\begin{array}{ll} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n & = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n & = b_2 \\ \cdots & \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \cdots + a_{mn}x_n & = b_m \end{array}$$

peut admettre une solution unique, une infinité de solutions ou aucune solution. Lorsque $m = n$ et que la matrice $A = (a_{ij})$ des coefficients est inversible, le système

$$Ax = b \text{ où } x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \text{ et } b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$$

admet alors une solution unique

$$x = A^{-1}b$$

En écrivant $A^{-1} = (d_{ij})$, on a

$$d_{ij} = (-1)^{i+j}\frac{\det(A_{ji})}{\det(A)}$$

où A_{ji} est la matrice carrée d'ordre $n-1$ obtenue de A en y enlevant la ligne j et la colonne i.

La solution peut également s'écrire à l'aide de la règle de Cramer

$$x_j = \frac{\det(A_j)}{\det(A)},\ 1 \leq j \leq n$$

où A_j désigne la matrice obtenue de la matrice A en y remplaçant la colonne j par b.
Si A n'est pas inversible, le système peut admettre une infinité de solutions ou aucune, dépendant de b (il y en a toujours une infinité si $b = 0$).

Exemple 4 *La matrice des coefficients du système*

$$\begin{array}{l} x - y + 2t = 1 \\ 4z + 3t = 0 \\ x + 2y + t = 0 \\ 4x - 2y - z + 5t = 0 \end{array}$$

est inversible car $\det(A) = 19$*. On peut donc calculer son unique solution avec la règle de Cramer :*

$$x = -\frac{54}{19},\ y = \frac{7}{19},\ z = -\frac{30}{19},\ t = \frac{40}{19}.$$

1.0.5 Déterminant séculaire

Un certain nombre de problèmes en chimie et physique donnent naissance à des systèmes d'équations suivant

$$\begin{array}{cl} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n & = \lambda x_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n & = \lambda x_2 \\ \cdots & \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \cdots + a_{mn}x_n & = \lambda x_n \end{array}$$

où λ est un paramètre à déterminer. Par exemple, dans la théorie des orbitales moléculaires, l'équation de Schrödinger est remplacée par un tel ensemble d'équations linéaires dans lesquelles le quantités $x_1, x_2, \ldots x_n$ représentent une orbitale et l'énergie orbitale correspondante (nous expliquons plus en détail ceci plus bas).
Ce système peut être écrit comme suit

$$\begin{array}{cl} (a_{11} - \lambda)x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n & = 0 \\ a_{21}x_1 + (a_{22} - \lambda)x_2 + \cdots + a_{2n}x_n & = 0 \\ \vdots & \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \cdots + (a_{mn} - \lambda)x_n & = 0 \end{array}$$

Ce système homogène, appelé *équations seculaires*, admet une solution non triviale si et seulement si le déterminant de ses coefficients est zéro,

$$\det \begin{pmatrix} (a_{11}-\lambda) & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & (a_{22}-\lambda) & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & (a_{mn}-\lambda) \end{pmatrix}$$

Ce déterminant, appelé *déterminant seculaire*, n'est nul que pour certaines valeurs du paramètre λ (obtenues en résolvant l'équation induit par le déterminant). Cet équation est un polynôme de degré n dans λ et les valeurs requises sont les n racines du polynôme.

Exemple 5 *Trouvons les valeurs λ pour lequelle le système d'équations suivant a une solution non nulle :*

$$\begin{aligned} -2x + y + z &= \lambda x \\ -11x + 4y + 5z &= \lambda y \\ -x + y &= \lambda z \end{aligned}$$

Ce système peut être écrit comme suit

$$\begin{aligned} (-2-\lambda)x + y + z &= 0 \\ -11x + (4-\lambda)y + 5z &= 0 \\ -x + y + (-\lambda)z &= 0 \end{aligned}$$

et admet une solution non nul quand

$$D = \det \begin{pmatrix} (-2-\lambda) & 1 & 1 \\ -11 & (4-\lambda) & 5 \\ -1 & 1 & -\lambda \end{pmatrix} = 0$$

Alors,

$$\begin{aligned} D &= (-2-\lambda)\det\begin{pmatrix} 4-\lambda & 5 \\ 1 & -\lambda \end{pmatrix} - \det\begin{pmatrix} -11 & 5 \\ -1 & -\lambda \end{pmatrix} + \det\begin{pmatrix} -11 & 4-\lambda \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \\ &= (-2-\lambda)[-\lambda(4-\lambda)-5] - [11\lambda+5] + [-11+(4-\lambda)] \\ &= -\lambda^3 + 2\lambda^2 + \lambda - 2 \\ &= -(\lambda-1)(\lambda+1)(\lambda-2) \end{aligned}$$

Nous avons donc que $D = 0$ quand $\lambda = 1, -1$ et 2.

Théorie des orbitales moléculaires Nous souhaitons chercher les solutions l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H}\psi = \mathbf{E}\psi$$

dans le cas de l'*intération de deux Orbitales Atomiques*[1] φ_j et φ_j portées par deux atomes différents i et j[2]
Dans le cadre de la combinaison linéaire des O.A, la fonction d'onde moléculaire ψ peut s'écrire :

$$\psi = c_i\varphi_i + c_j\varphi_j.$$

En reportant dans l'équation Schrödinger on obtient

$$\mathbf{H}(c_i\varphi_i + c_j\varphi_j) = \mathbf{E}(c_i\varphi_i + c_j\varphi_j).$$

L'opérateur hamiltonian $\mathbf{H}$ est un opérateur linéaire, soit :

$$c_i\mathbf{H}\varphi_i + c_j\mathbf{H}\varphi_j = \mathbf{E}(c_i\varphi_i + c_j\varphi_j).$$

En multipliant à gauche par φ_i et en intégrant sur tout l'espace, on obtient :

$$c_i \int\limits_{espace} \varphi_i\mathbf{H}\varphi_i dV + c_j \int\limits_{espace} \varphi_i\mathbf{H}\varphi_j dV = \mathbf{E}\left(c_i \int\limits_{espace} \varphi_i\varphi_i dV + c_j \int\limits_{espace} \varphi_i\varphi_j dV\right). \tag{1.1}$$

L'intégrale $\int\limits_{espace} \varphi_i\varphi_i dV$ (*intégrale de recouvrement* de l'OA φ_i) vaut un[3].
L'intégrale $\int\limits_{espace} \varphi_i\varphi_j dV$ (*intégrale de recouvrement* de deux OA φ_i et φ_j), on la note S.
Dans le membre de gauche, apparaissent deux intégrales faisant intervenir l'opérateur hamiltonien lui-même ; ces intégrales sont caractéristiques du système étudié et seront notées

$$H_{ii} = \int\limits_{espace} \varphi_i\mathbf{H}\varphi_i dV \text{ et } H_{ij} = \int\limits_{espace} \varphi_i\mathbf{H}\varphi_j dV$$

En utilisant les simplification d'écriture, l'équation (1.1) devient

$$c_iH_{ii} + c_jH_{ij} = E(c_i + c_jS) \tag{1.2}$$

L'équation (1.1) peut aussi être obtenue en multipliant à gauche par φ_j, on obtiendrait avec des notation analogues :

$$c_jH_{ji} + c_jH_{jj} = E(c_iS + c_j) \tag{1.3}$$

1. Une orbitale atomique est une fonction mathématique qui décrit le comportement ondulatoire d'un électron ou d'une paire d'électrons dans un atome. Cette fonction donne la probabilité de présence d'un électron d'un atome dans une région donnée de cet atome.

2. Résoudre l'équation de Schrödinger revient toujours à trouver le couple de valeurs ψ et $\mathbf{E}$ solutions de cette équation et appelées respectivement *fonction d'onde propre* et *énergie propre du système.*

3. $\int\limits_{espace} \varphi_i\varphi_i dV = 1$ est la *condition de normalisation* de la fonction d'onde propre φ_i, cela signifie que l'on est certain de trouver m'atome i si on le cherche dans tout l'espace.

Nous admettrons que l'hamiltonien monoélectronique est tel que $\mathbf{H}_{ij} = \mathbf{H}_{ji}$. Les équations (1.2) et (1.3) fournissent le système

$$\begin{array}{c} c_i(H_{ii} - E) + c_j(H_{ij} - ES) = 0 \\ c_i(H_{ij} - ES) + c_j(H_{jj} - E) = 0 \end{array}$$

Pour que ce système ait des solutions non trivial ($c_i = c_j = 0$), il faut que son déterminant appelé *déterminant séculaire* soit nul :

$$\det \begin{pmatrix} c_i(H_{ii} - E) & c_j(H_{ij} - ES) \\ c_i(H_{ij} - ES) & c_j(H_{jj} - E) \end{pmatrix} = 0.$$

En développant ce déterminant, on obtient une équation du second degré :

$$E^2(1 - S^2) - E(H_{ii} + H_{jj} - 2SH_{ij}) + H_{ii}H_{jj} - H_{ij}^2 = 0$$

Cette équation admet deux solutions E_1 et E_2. pour obtenir les coefficients c_i et c_j de l'*Orbite Moléculaire*[4] ψ d'énergie E_1, on résout le système des équations (1.2) et (1.3). on opére de la même façon pour obtenir les coefficients c_i' et c_j' de l'OM ψ' d'énergie E_2.

Le résultat obtenu pour deux OA peut se généraliser à n OA, le déterminant séculaire est de la forme $n \times n$: les termes diagonaux s'écrivent : $H_{ii} - E$ et les termes non diagonaux sont de la forme : $H_{ij} - ES_{ij}$.

1.0.6 Valeurs propres

Soit A une matrice carrée d'ordre n. Lorsque

$$Ax = \lambda x \text{ avec } x \neq 0,$$

on dit que λ est une *valeur propre* de A et que x est le *vecteur propre* associé à λ.
Une condition nécessaire et suffisante pour ceci est que

$$\det(A - \lambda I_n) = 0$$

ce qui est une équation de degré n pour λ (l'*équation caractéristique*). Une matrice A est dite *symétrique* si elle coïncide avec sa transposée :

$$A = A^t.$$

Pour une telle matrice, il y a toujours n valeurs propres réelles (en comptant les multiplicités) et les vecteurs propres associés peuvent toujours être choisis orthogonaux. (En

4. Les orbitales moléculaire (OM) résultent du rapprochement des orbitales atomiques.

général, il peut y avoir des valeurs propres *complexes* et il n'y a pas nécessairement n vecteurs propres indépendants.)
Lorsque $n = 2$, on a

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix},$$

l'équation à résoudre s'écrit

$$\det \begin{pmatrix} a-\lambda & b \\ c & d-\lambda \end{pmatrix} = (a-\lambda)(d-\lambda) - bc = \lambda^2 - (a+d)\lambda + ad - bc = 0$$

et elle admet pour racines

$$\lambda_{1,2} = \frac{(a+d) \pm \sqrt{(a-d)^2 + 4(ad-bc)}}{2}.$$

Exemple 6 *L'équation caractéristique de la matrice symmétrique*

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

est

$$\det \begin{pmatrix} 2-\lambda & 1 & 1 \\ 1 & 2-\lambda & 1 \\ 1 & 1 & 2-\lambda \end{pmatrix} = (4-\lambda)(1-\lambda)^2 = 0.$$

Une valeur propre (non dégenéré) est $\lambda_1 = 4$ *et une paire de valeurs dégéneré est* $\lambda_2 = \lambda_3 = 1$.
Pour $\lambda = 4$, *la solution à l'équation seculaire*

$$\begin{aligned} (2-\lambda)x + y + z &= 0 \\ x + (2-\lambda)y + z &= 0 \\ x + y + (2-\lambda)z &= 0 \end{aligned}$$

est $x = y = z$ *et le vecteur propre est* $x_1 = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ *avec* c_1 *quelconque.*

Pour $\lambda = 1$, *chaque équation donne* $x + y + z = 0$ *et chaque paire des vecteurs (indépendants)qui vérifions cette équation est une solution pour la valeur propre dégenérée. Par exemple,* $x_2 = c_2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix}$ *et* $x_3 = c_3 \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ -3 \end{pmatrix}$.
En fin, remarquons que x_1 *et* x_2 *(ainsi que* x_1 *et* x_3*) sont orthogonales. Par contre,* x_2 *et* x_3 *ne le sont pas.*

Propriétés
(1) Si x est un vecteur propre correspondant au valeur propre λ alors kx est un vecteur propre correspondant au même valeur propre pour tout $k \neq 0$. En effet,

$$\text{Si } Ax = \lambda x \text{ alors } A(kx) = k(Ax) = k(\lambda x) = \lambda(kx).$$

Les vecteurs propres qui ne diffèrent que par un facteur constant ne sont pas traités comme distincts.

(2) Si A est une matrice symétrique (réelle), les vecteurs propres correspondant aux valeurs propres distinctes sont orthogonales.

Exemple 7 *Un modèle moléculaire conduit à l'équation matricielle*

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

où α et β sont connus mais λ ne l'est pas. Il s'agit donc de trouver les valeurs propres et les vecteurs propres d'une matrice carrée d'ordre 3. L'équation caractéristique est

$$(\alpha - \lambda)(\lambda^2 - 2\alpha\lambda + \alpha^2 - 2\beta^2) = 0$$

et ses solutions sont

$$\lambda_1 = \alpha,\ \lambda_2 = \alpha + \beta\sqrt{2} \text{ et } \lambda_3 = \alpha - \beta\sqrt{2}.$$

On peut prendre pour vecteurs propres

$$x_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix},\ x_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} \text{ et } x_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}.$$