CHAPITRE 1

LE CHANGEMENT DE PARADIGME

Le but de la mécanique quantique est d'exprimer les lois décrivant la dynamique d'un ensemble de particules microscopiques qui peuvent être observées seulement par une interaction avec un appareil de mesure. La dynamique quantique souligne l'importance de la modélisation en physique et en chimie physique. Décrire la dynamique d'un système microscopique impose de déterminer quelles sont les interactions de base. Un modèle simplifie le travail en éliminant les détails difficiles à reproduire et fournit un résultat clair, en se concentrant uniquement sur les traits considérés comme importants. Le modèle représente la réalité. Ce n'est pas la réalité, comme le suggère le dicton « la carte n'est pas le territoire ». Un des aspects important et intéressant est de repérer les nombreuses situations qui sont couvertes par les modèles vus dans les chapitres suivants. Avant d'aborder la description quantique, sont rappelées brièvement les grandes lignes de la description classique.

1.1. LES DEUX CONCEPTS DE LA DESCRIPTION CLASSIQUE

À la fin du XIX^e^ siècle, la description classique du monde physique repose essentiellement sur deux concepts, celui de **particule matérielle** et celui d'**onde**. Il est utile dans la vie courante de trouver des relations qui rendent compte du mouvement des objets. Le besoin de rationaliser vient de celui de prédire un comportement et de comprendre comment agir sur les objets pour qu'ils atteignent un but. À notre échelle, le mouvement d'un objet macroscopique, par exemple une boule de billard, est décrit par une **trajectoire** qui précise, à chaque instant la position et la vitesse de son centre de masse. Une onde décrit un mouvement collectif comme celui observé à la surface de la mer ou le comportement dans l'espace des champs électromagnétiques.

1.1.1. MOUVEMENT CLASSIQUE D'UNE PARTICULE

Les deux concepts classiques d'énergie cinétique et d'énergie potentielle jouent un rôle tout aussi fondamental en mécanique quantique. Pour alléger l'écriture, nous discutons le cas d'un mouvement à une dimension décrit par une coordonnée cartésienne sur un axe Ox. Une particule de masse m et de vitesse v_x possède une

énergie cinétique T qui s'écrit en fonction de la vitesse ou de l'impulsion $p_x = mv_x$

$$T = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{p_x^2}{2m}.$$

En absence de frottement, la particule subit, en chaque point de l'espace, une force qui dérive d'une énergie potentielle. Cette dernière dépend du type d'interaction auquel est soumise la particule. L'énergie potentielle $V(x)$ est représentée par une fonction qui dépend des coordonnées. Le choix du zéro de l'énergie est arbitraire. Par exemple, une énergie potentielle en forme de double puits est représentée dans la figure 1.1. Le zéro d'énergie est choisi au minimum du puits le plus profond. L'énergie totale, qui porte aussi le nom d'hamiltonien, est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle

$$E_{tot} = T + V.$$

Elle est constante et est représentée par le trait horizontal dans la figure 1.1. En chaque point de la trajectoire de la particule ayant une énergie totale E_{tot}, les contributions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle varient.

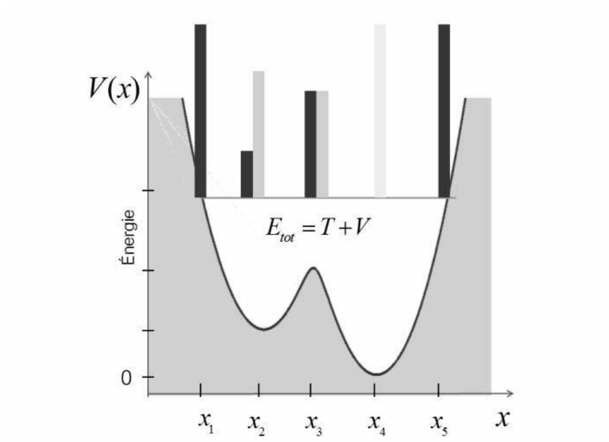

FIG. 1.1. *Courbe d'énergie potentielle à laquelle est soumise une particule se mouvant dans une dimension. L'énergie totale est représentée par le trait horizontal. Les rectangles foncés et clairs représentent respectivement l'énergie potentielle et l'énergie cinétique.*

En chaque point, la particule est soumise à une force $f(x)$ qui dépend du gradient du potentiel

$$f(x) = -\frac{dV(x)}{dx}.$$

La trajectoire donnant la position $x(t)$ et la vitesse $\dot{x}(t) = dx(t)/dt$ en tout temps peut s'obtenir par l'équation de Newton

$$m\ddot{x}(t) = f(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

ou par les équations d'Hamilton

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = \dfrac{p_x(t)}{m} \\ \dot{p}_x(t) = -\dfrac{dV(x)}{dx}. \end{cases}$$

1.1.2. EXPÉRIENCE DE LA DOUBLE FENTE CLASSIQUE

En vue de la discussion de l'expérience de la double fente qui est fondamentale en mécanique quantique, examinons déjà ce que sont les résultats quand les particules sont classiques.

Des particules identiques sans interaction possèdent une énergie cinétique donnée. Elles sont décrites classiquement par un mouvement rectiligne uniforme. Les particules rencontrent un mur percé de deux fentes et les impacts sont détectés sur un écran placé de l'autre côté des fentes. Chaque particule passe par un trou ou l'autre. Elle peut être légèrement déviée par la fente. Chaque particule laisse un impact ponctuel sur l'écran récepteur. Le bon sens prédit que les particules vont s'accumuler principalement dans l'axe des fentes et très peu à la position centrale, entre les deux fentes. La figure 1.2 présente un schéma de cette expérience réalisée avec des particules classiques. Nous la discuterons ensuite avec des ondes et avec des particules quantiques.

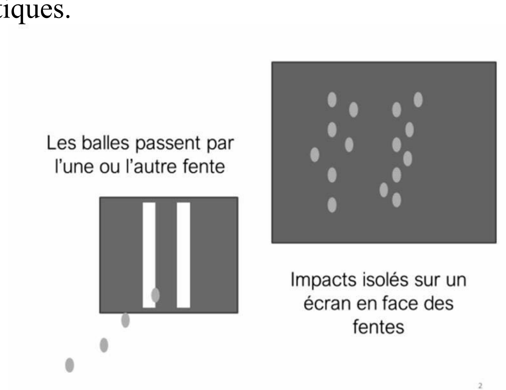

FIG.1.2. *Schéma de l'expérience de la double fente réalisée avec des particules classiques*.

1.1.3. PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES ONDES

On considère une onde se propageant selon la direction O*x*. Elle peut être décrite par une fonction périodique complexe

$$E(x,t) = E_0 e^{i\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \frac{2\pi t}{\tau}\right)} = E_0\left[\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \frac{2\pi}{\tau}t\right) + i\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \frac{2\pi}{\tau}t\right)\right].$$

Sous cette forme, l'expression met en évidence la périodicité dans l'espace et dans le temps. La **longueur d'onde** λ définit la périodicité dans l'espace. Pour un temps donné, la fonction reprend la même valeur chaque fois que x augmente d'un nombre entier de fois λ. Pour une valeur de x donnée, la fonction reprend la même valeur après un nombre entier de fois la **période** τ. Il est plus courant d'écrire les expressions en fonction du **nombre d'onde** donnant le nombre de longueurs d'onde sur une longueur de 2π

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Le nombre d'onde k s'exprime en rad m^{-1}. De même, la période est souvent remplacée par la **pulsation** en rad s^{-1}

$$\omega = \frac{2\pi}{\tau} = 2\pi\nu$$

ou par la fréquence $\nu = 1/\tau$ en s^{-1} ou hertz. L'onde s'écrit alors

$$E(x,t) = E_0 e^{i(kx-\omega t)} = E_0\left[\cos(kx-\omega t) + i\sin(kx-\omega t)\right].$$

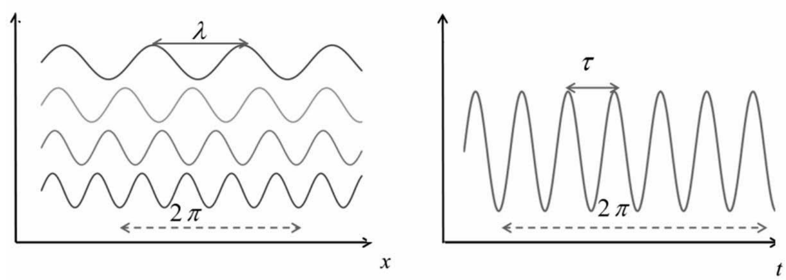

FIG.1.3. *Schéma rappelant les caractéristiques périodiques des ondes dans l'espace et dans le temps. Le nombre d'onde k donne le nombre de longueurs d'onde λ sur une longueur de 2π et la pulsation ω donne le nombre de périodes τ sur une durée de 2π.*

Dans le cas des ondes électromagnétiques, la vitesse de propagation dans le vide est notée c et $\lambda = c/\nu$. La figure 1.4 rappelle les longueurs d'onde dans les différents domaines spectraux

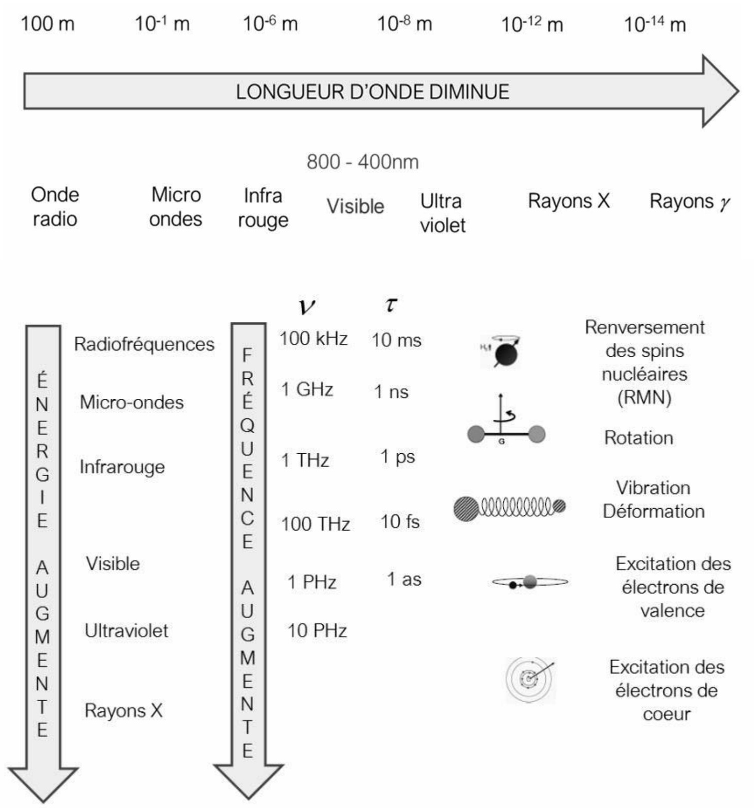

FIG.1.4. *Rappel des longueurs d'onde, des fréquences et des périodes des ondes électromagnétiques dans les différents domaines spectraux. Les mouvements atomiques ou moléculaires dont la dynamique a un temps caractéristique similaire sont indiqués à côté des périodes des radiations*
(T : tera 10^{12}, P : peta 10^{15}, p : pico 10^{-12}, f : femto 10^{-15}, a : atto 10^{-18}).

1.1.4. EXPÉRIENCE DE LA DOUBLE FENTE AVEC DES ONDES

Le processus ondulatoire majeur est le phénomène des **interférences**. Nous ne rappelons ici que les caractéristiques essentielles très qualitativement. Si une onde rencontre deux fentes et que la distance entre les deux fentes est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, les deux ondes se propageant à partir de ces deux ouvertures se rencontrent à l'arrière et interfèrent. Sur un écran placé parallèlement aux fentes, il apparaît des zones où les ondes se renforcent et des zones où elles se détruisent. Dans le cas d'une onde électromagnétique, l'intensité en un point de l'écran est proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique. Si les ondes provenant des deux fentes notées 1 et 2 agissaient séparément, l'intensité en un point donné de l'écran serait respectivement $I_1 = |E_1|^2$ et $I_2 = |E_2|^2$. Lorsque les deux sources agissent simultanément, il est établi par la théorie des interférences que l'intensité résultante est le carré de la somme des amplitudes

$$I = |E_1 + E_2|^2$$

et non pas la somme des intensités générées par chaque source

$$I \neq I_1 + I_2 = |E_1|^2 + |E_2|^2 .$$

Selon le signe des amplitudes, le terme croisé venant du carré de la somme conduit à un renforcement ou à une diminution de l'intensité par rapport à ce que donnerait la simple somme des amplitudes.

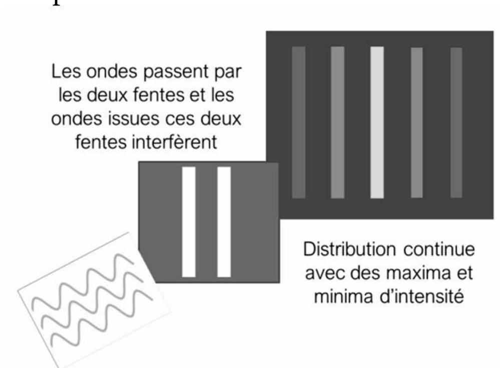

FIG.1.5. *Expérience de la double fente avec une onde. Les interférences entre les ondes issues des deux fentes conduisent à des maxima et des minima d'intensité sur l'écran.*

1.2. DUALITÉ ONDE-PARTICULE, LES ÉGALITÉS QUI CHANGENT LE PARADIGME

Le besoin d'une nouvelle mécanique vient d'expériences irréductibles à la vue classique en termes soit d'ondes soit de corpuscules lorsqu'il s'agit d'observer le monde microscopique. L'extrêmement petit sortant de la portée de nos sens ne peut être observé que par ses **réponses à des sondes expérimentales**. L'observation indirecte via des appareils de mesure dispose seulement des réponses à certaines questions, par exemple : y-a-t-il une absorption ou une émission de lumière ? quelle est la déviation dans un champ électrique ou magnétique ? où se localisent les impacts sur un écran ?

Les problèmes non résolus concernaient le rayonnement du corps noir, l'effet Compton, l'effet photoélectrique et l'interprétation des spectres UV-visible des atomes. Les nouveaux paradigmes qui ont conduit à la mécanique quantique ont consisté à écrire des égalités entre des propriétés mécaniques et des propriétés ondulatoires.

1.2.1. LES ÉGALITES RÉVOLUTIONNAIRES

La relation de **Planck-Einstein** quantifie la quantité d'énergie susceptible d'être absorbée ou émise pour une radiation de fréquence ν. Cela conduit au concept de « grains de lumière » qui seront appelés les **photons** d'énergie

$$E = h\nu = \hbar\omega.$$

En 1905, Einstein a écrit : « *L'énergie lumineuse est distribuée de façon discontinue dans l'espace. Elle est formée d'un nombre fini de quanta d'énergie localisés se déplaçant sans se diviser et ne pouvant être absorbés ou produits que tout d'un bloc* ».

La constante de proportionnalité est la **constante de Planck** h et $\hbar$ est la notation officielle de $h/2\pi = \hbar$. En utilisant la relation de Planck-Einstein, la pulsation figurant dans la fonction classique d'une onde peut être exprimée en fonction de l'énergie du photon

$$E(x,t) = E_0 e^{i(k.x - \frac{E}{\hbar}t)}.$$

La relation de **de Broglie** (1924) est le point de départ de la mécanique ondulatoire. Nous allons décrire, ci-dessous, le résultat paradoxal de l'expérience de la double fente réalisée avec des particules microscopiques comme des électrons. Pour rendre compte du comportement étrange des particules microscopiques, Louis de Broglie remplace le concept de trajectoire par celui d'une onde appelée « onde de matière » pour décrire la dynamique de ces particules. L'égalité révolutionnaire relie l'impulsion à une longueur d'onde ou à un nombre d'onde

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}\cdot$$

À nouveau, la constante de proportionnalité est la constante de Planck. Les deux égalités relient des propriétés mécaniques, **énergie *E* et impulsion *p*** à des caractéristiques des ondes, **fréquence ν et nombre d'onde *k***.

Ce sont des faits expérimentaux qui ont révélé que la description classique n'est pas suffisante. La nouvelle théorie est née suite à de nombreux travaux de logique et de mathématiques pour ajuster des équations et des relations sur ces résultats. Par exemple, le spectre de l'atome d'hydrogène est formé de raies discontinues dont les fréquences ont été ajustées sur une formule proposée par Ritz. Il apparaît des nombres entiers qui, *a priori*, n'ont pas de justification mais rendent compte des observations

$$\nu = cR_H(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}) \qquad R_H = 1,097.10^7\,\mathrm{m}^{-1}.$$

Les constantes sont respectivement la vitesse de la lumière c dans le vide et la constante de Rydberg R_H. Ce travail a conduit à une nouvelle physique qui défie l'entendement et ne peut pas s'expliquer avec l'ancien langage mais qui a été confirmée par l'expérience de nombreuses fois et a donné naissance à toutes les technologies quantiques actuelles.

1.2.2. EXPÉRIENCE DE LA DOUBLE FENTE AVEC DES PARTICULES MICROSCOPIQUES

Les particules microscopiques ne se comportent ni comme des particules classiques ni comme des ondes dans l'expérience de la double fente. En effet, des particules classiques donnent une distribution d'impacts qui est la somme des distributions des particules passant par la fente 1 et par la fente 2. Une onde donne une intensité présentant les franges d'interférence avec notamment une intensité très grande entre les fentes. L'intensité sur l'écran est continue sans traces d'impacts individuels du moins si l'on n'observe pas trop finement. Voyons en quoi l'expérience avec des particules microscopiques est un mélange des deux situations. Les impacts sur l'écran sont « ponctuels » comme dans le cas de particules classiques. Si l'expérience est réalisée avec une particule à la fois, l'impact a lieu à un endroit différent chaque fois. Après répétition avec plusieurs particules identiques initialement dans les mêmes conditions, la distribution des impacts forme des franges d'interférence. En passant à la limite pour un nombre infini de particules, la distribution d'intensité devient celle d'une onde. Intuitivement, persiste l'idée classique selon laquelle la particule passe par l'un ou l'autre trou. Le comportement paradoxal se renforce si l'on imagine un dispositif pour observer par quelle fente la particule est passée. Par exemple, une stratégie serait d'envoyer des photons sur les particules pour détecter d'où vient la lumière dispersée par la particule et ainsi détecter par quelle fente elle est passée. Alors, tout se passe comme si le fait d'observer forçait la particule à choisir une fente. Les franges d'interférence disparaissent et les impacts redeviennent ceux de particules classiques, à savoir la simple somme des contributions de ce qui est passé par chaque fente.