

Chapitre 1 : LA DUALITÉ ONDE - PARTICULE.

I. INTRODUCTION.

Historiquement la Mécanique Quantique fut établie à travers un long processus expérimental et conceptuel au début du 20^{ème} siècle (1900 - 1930).

En 1900 l'édifice de la physique classique semblait complet avec d'une part les lois de la mécanique Newtonienne décrivant le mouvement des particules matérielles, et d'autre part la théorie de Maxwell décrivant tous les phénomènes électromagnétiques. La distinction entre particule et onde était claire et nette. Par exemple on considérait que l'électron est une particule possédant une position $\vec{x} = (x, y, z) \in \mathbb{R}^3$ bien définie, une vitesse et quantité de mouvement (ou impulsion) bien définie $\vec{p} = m\vec{v}$ ($\vec{v} = \frac{d\vec{x}}{dt}$). Etant donné des conditions initiales $\vec{x}(0)$ et $\vec{v}(0)$ on peut décrire grâce à l'équation différentielle

de Newton la trajectoire $\vec{x}(t)$ (et aussi $\vec{v}(t)$).

La précision attribuée à cette description n'est qu'une "affaire de technologie" et on peut espérer repousser toute incertitude grâce à des instruments de plus en plus précis. D'ailleurs, suite aux travaux de Maxwell et aux expériences de Heitz, il était établi que la lumière visible est une onde électromagnétique, de même nature que les ondes radio; la seule différence étant l'ordre de grandeur de la longueur d'onde et la fréquence. Les ondes électromagnétiques sont des vibrations ondulatoires des champs électriques et magnétiques décrites par les équations (aux dérivées partielles) de Maxwell. Celles-ci sont parfaitement déterministes, et l'évolution du champ électromagnétique est connue à tout temps, si on sait fixer les conditions initiales.

Les expériences qui furent à l'origine d'une véritable révolution dans cette conception de la nature (et menèrent à un changement complet de paradigme) concernant l'interaction de la matière et du rayonnement.

Tout d'abord en 1900 la distribution spectrale des fréquences dans un "corps noir" mena Planck à considérer que la lumière est absorbée et émise par les parois matérielles en quantités discrètes. La théorie électromagnétique des ondes prédisait un échange continu d'énergie et était incapable de reproduire le bon spectre de fréquences.

Ensuite "l'effet photoélectrique" fut clairement mis en évidence par Cernard en 1902 (suite aux travaux antérieurs de Herz ~ 1885) et conduisit Einstein à postuler que la lumière est en fait constituée de corpuscules, aujourd'hui appelés "photons". Non en disant plus plus loin.

L'observation de raies spectrales (d'émission ou d'absorption) discrètes pour divers éléments chimiques indiquait aussi que l'échange d'énergie entre atomes et radiation est de nature discrète.

(1910)
Bohr repris la nouvelle idée de photon et propose le "modèle de Bohr de l'atome". Sa théorie permettait d'expliquer les raies spectrales ^(connues) et même d'en prédire de nouvelles qui furent observées beaucoup plus tard. Nous reviendras sur ces questions plus tard.

Etant donné que la lumière semblait avoir une nature à la fois corpusculaire et ondulatoire, De Broglie postule que cela pourrait être le cas pour les électrons aussi; et en fait pour toute forme de matière. En 1924 celui-ci proposa diverses formules associant une longueur d'onde (appelé aujourd'hui longueur d'onde de De Broglie) aux électrons. Grâce à cette formule les résultats de Bohr à propos de raies spectrales (de l'Hydrogène) pouvaient être reproduit.

Les idées de De Broglie furent confirmées expérimentalement par Davisson et Germer par des expériences de diffraction d'électrons sur des cristaux. Les expériences (1927) confirmèrent de façon éblouissante et surprenante que les électrons peuvent parfois se comporter comme des ondes.

Entre 1925 - 1930 la théorie quantique moderne, encore universellement utilisée aujourd'hui, fut développée par Schrödinger, Heisenberg, Born, Jordan, Dirac (et d'autres...). Schrödinger (1926) poussa les idées de De Broglie et l'équation d'onde renaissant l'évolution temporelle de l'onde de De Broglie associée aux particules. Cela lui permit de calculer de façon fondamentale le spectre de l'atome d'hydrogène. Aujourd'hui on sait que l'équation d'onde de Schrödinger est à la base de la chimie.

(1925-26)
Heisenberg développa une approche différente

plus directement basée sur les propriétés connues à l'époque de l'interaction entre atomes et rayonnement (p. ex. les raies spectrales, ect...). Son approche était abstraite et conduisait à définir la position et l'impulsion des électrons orbitant autour du noyau par des matrices. Sa mécanique était appelée "mécanique des matrices". Born, Jordan et Dirac montrèrent très rapidement que les approches de Schrödinger et Heisenberg était en fait des formalismes mathématiquement équivalents. Aujourd'hui les physiciens font à peine la distinction entre ces deux approches. En fait elles furent largement unifiées dans les travaux de von Neuman (en 1930) qui présenta une formalisation mathématiquement précise des lois de la mécanique quantique. Cette formalisation me présente dans un chapitre ultérieure et donne un cadre de pensée claire pour la description des phénomènes.

Dans ce cours il n'est pas possible de discuter en détail et de suivre le cheminement historique. Celui-ci est à la fois trop compliqué et trop long. Nous allons donc introduire la mécanique quantique en sélectionnant deux expériences clés. Celles-ci sont : l'expérience des fentes de Young et l'effet photoélectrique.

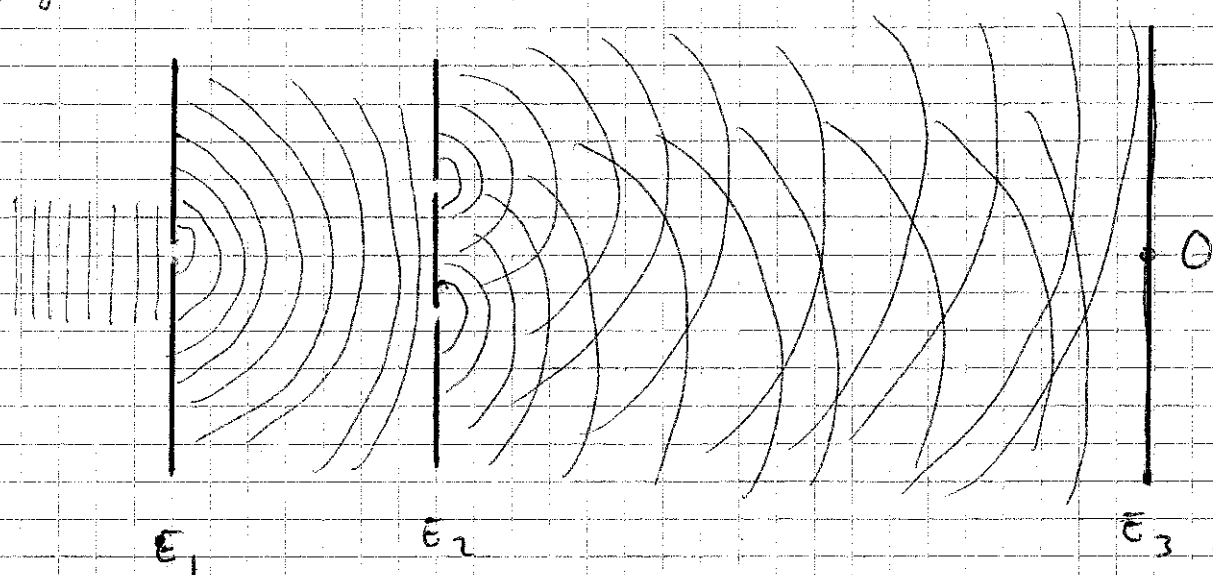
II. L'EXPERIENCE DES FENTES DE YOUNG.

II.★. L'expérience de Young de 1803.

La nature ondulatoire de la lumière fut d'abord mise en avant par Hooke, Huygens et Euler. Néanmoins Newton pensait que celle-ci était constituée de corpuscules et c'est cette conception qui domina jusqu'au 19^{ème} siècle. Le débat fut (provisoirement !) clos par Young en 1803 qui établit de manière expérimentale que la lumière est une onde et fut notamment capable de déterminer les longueurs d'ondes de la lumière visible (rouge, vert, bleu etc...)

Le schéma de l'expérience est esquissé sur la

Figure.



Un faisceau monochromatique est envoyé sur un écran

E_1 percé par une fente. Le faisceau est diffracté et arrive en

E_2 . Cette étape est simplement à travailler avec une source cohérente ponctuelle constituée par la fente de E_1 .

La lumière est ensuite diffractée par les deux fentes de E_2 qui se comportent comme deux sources ponctuelles.

Si \vec{r}_1 et \vec{r}_2 sont les positions des deux fentes

les deux ondes sphériques sortantes des fentes ont la

forme :

$$e^{i(k|\vec{r}_i - \vec{r}_1| - \omega t)}$$

$$\psi_1(\vec{r}) = A \frac{e^{i(k|\vec{r}_1 - \vec{r}_1| - \omega t)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_1|}$$

et

$$\psi_2(\vec{r}) = A \frac{e^{i(K|\vec{r}_2 - \vec{r}| - \omega t)}}{|\vec{r}_2 - \vec{r}|}$$

Ici $\psi_1(\vec{r})$ et $\psi_2(\vec{r})$ sont les amplitudes des deux ondes au point \vec{r} de l'espace. K est relié à la longueur d'onde par $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ et ω est relié à la fréquence par $\omega = 2\pi\nu$. Pour la lumière on a $\lambda\nu = \frac{\omega}{K} = c$ ou $c \approx 2,997 \times 10^8$ m/s est la vitesse de la lumière (dans le vide). La figure montre des cercles qui représentent les maxima des deux amplitudes (l'espace entre les cercles correspond aux minima). Les deux ondes "se superposent". Le principe de superposition de la théorie des ondes stipule que l'amplitude totale au point \vec{r} est donnée par

$$\psi(\vec{r}) = \psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})$$

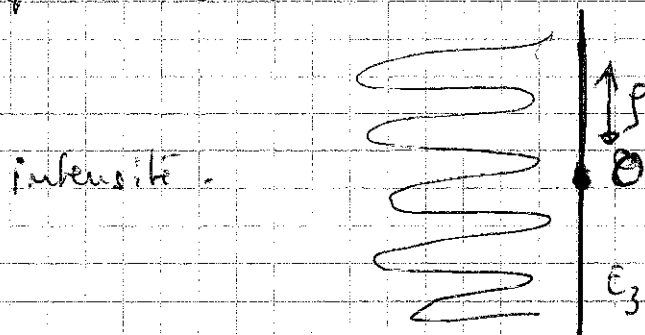
En d'autres termes les maxima se renforcent quand les cercles s'intersectent. Cela produit les "figures d'interférences".

avec lesquelles nous sommes tous familiers à condition d'être un peu observateur. En effet les figures d'interférence peuvent être observées en jetant deux cailloux ~~sur~~ sur la surface d'un lac plat! Toujours est-il qu'une observation plus précise est obtenue, comme le fit Young, en recollant l'intensité lumineuse sur l'écran E_3 . L'intensité recollée est donnée par $|\psi(\vec{r})|^2$ où $\vec{r} \in E_3$. Il sera montré aux exercices que

$$|\psi(\vec{r})|^2 \approx \frac{4A^2}{D^2} \cos^2\left(\frac{\pi d p}{\lambda D}\right), \quad D \gg d.$$

où D est la distance entre E_2 et E_3 , d la distance entre les deux fentes ($d = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$) et p la variable radiale p rapport au centre de l'écran (point O).

Les franges d'interférence sont circulaires, la figure suivante représente une coupe radiale de l'intensité en fonction de p .

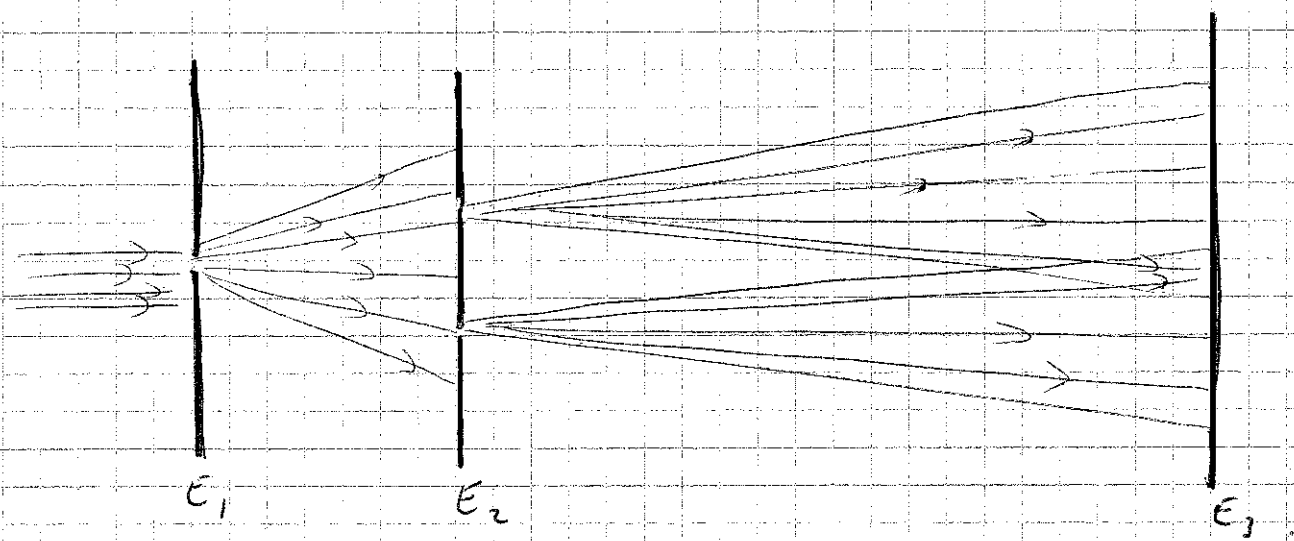


Les maxima de l'intensité se trouvent aux positions
 (rayons) $\theta_m = m \lambda \frac{D}{d}$. La distance entre deux
 maxima est $\theta_{m+1} - \theta_m = \lambda \frac{D}{d}$. En mesurant cette
 distance, Young était capable de déterminer λ . Pour
 la lumière visible λ est de l'ordre de 600 à 400 nm
 (nm = 10^{-9} m).

Que se passerait-il si le faisceau lumineux était constitué
 d'un ensemble de projectiles ("des grains de Lumière") ou de
 capsules? La prédiction naïve classique prédirait un
 élargissement du faisceau au passage des fentes à cause des
 collisions avec le bord des fentes. On s'attendrait à trouver
 plus de particules au centre de chaque faisceau diffracté et
 moins au bord (voir figure). L'intensité récoltée sur
 E_3 ne présenterait pas de franges d'interférences. Vous
 pouvez essayer de faire l'expérience avec des balles de tennis
 ou de ping-pong. Vous pouvez lancer ces balles une par
 une ou toutes ensemble à travers les fentes, cela ne devrait

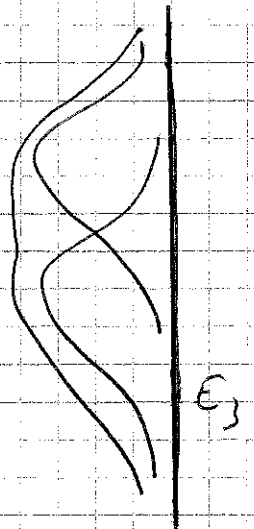
pas changer grand-chose aux résultats de la figure

suivante.



L'intensité recueillie sur E_3 (NB de balles) a la forme

$$N_1(\vec{r}) + N_2(\vec{r}).$$



Mais la nature est très surprenante en fait! Dans le paragraphe suivant nous discutons des expériences modernes de Young faites avec des électrons, et même des molécules.

II. b. Expériences modernes des doubles fentes.

En 1909 G. Taylor
 répète l'expérience de Young avec une source de lumière
 très faible, correspondant à la lumière d'une bougie placée
 à 1 km de l'écran ! La figure d'interférence est toujours
 observée. A l'époque, on ne pouvait pas conclure grand-chose
 de cette expérience, mais c'est par le fait que la nature
 ondulatoire de la lumière est valable même pour des intensités
 très très faibles. Nous allons voir qu'a fait l'expérience
 de Taylor préfigure des expériences modernes absolument
 remarquables.

En 1961 C. Jönsson parvient à réaliser
 l'expérience des doubles fentes avec des électrons. Les
 franges d'interférence sont observées et cela suggère que
 les électrons se comportent comme une onde. En fait une
 chose très surprenante est aussi observée : si nous envoyons
 les électrons un par un à travers les fentes on observe

des points d'absorption aléatoires sur l'écran E_3 et en attendant un certain temps on observe que l'ensemble de ces points forment une figure d'interférence.

Ainsi, il semble que l'électron est ponctuel au moment où son absorption est observée sur l'écran, mais la distribution statistique des points d'absorption se fait à la figure d'interférence!

Cette expérience a été réalisée aussi avec des neutrons et en 1998 avec des molécules de Carbone 60. Les molécules sont "groses"; elles contiennent 60 atomes de carbone arrangés de manière sphérique sur les sommets de 12 pentagones et 20 hexagones (elles sont donc des mini-ballon de foot). Le diamètre d'une telle molécule est d'environ 0,7 nm; alors que l'on ne sait pas associer une dimension à l'électron (on dit qu'il est "ponctuel"). Encore plus récemment, il y a deux ans, ces expériences ont été réalisées avec d'autres types de molécules contenant entre 400 et 1000 atomes. A chaque fois,

sous certaines conditions expérimentales, les franges d'interférences sont observées! Les grosses molécules se comporte donc comme des ondes. La distance entre les maxima des franges d'interférence permet d'associer une longueur d'onde à ces molécules (en acceptant la formule $p_{m+1} - p_m = d \frac{D}{d}$ dérivée précédemment).

Étonnamment on trouve une longueur d'onde beaucoup plus petite (quelques centaines de fois plus petite) que la taille de molécules elles-mêmes. La description ondulatoire du passage des molécules à travers les fentes a-t-elle encore un sens? La physique quantique moderne stipule que oui! (Il est permis d'être sceptique, mais en même temps il faut savoir que la physique quantique passe tous les tests expérimentaux par ailleurs).

Ces expériences confirment de façon éclatante que les particules matérielles possèdent sous certaines conditions un comportement ondulatoire. Mais pourquoi

est-ce que cela n'est pas le cas avec une
 balle de tennis ou du ping-pong ou un ballon de foot.
 Pourquoi n'observe-t-on pas de frange d'interférences ?
 Où se situe la limite entre l'atome, le C60,
 les molécules de 400-1000 atomes et les ballons de foot ou
 les corps macroscopiques ? Cette question est profonde
 et mal comprise. On ne sait pas très bien répondre
 à la question de savoir où se situe la limite entre le
 comportement quantique dual (onde et corpusculaire) et
 le comportement classique non-dual (onde ou corpusculaire).
 Les expériences modernes des doubles fentes avec les grosses
 molécules permettent d'étudier cette question, et c'est là
 que réside tout l'intérêt de ces expériences.

Il a été mis en évidence que lorsque les
 molécules de C60 interagissent trop fortement
 avec leur environnement (par exemple en échangeant
 de la radiation avec l'environnement) les franges
 d'interférences disparaissent. En d'autres termes

le caractère ondulatoire est préservé à condition que les molécules de CO soient suffisamment bien isolées de leur environnement. Lorsque ce n'est pas le cas les physiciens parlent de "décohérence". La décohérence est le processus de perte de cohérence des ondes quantiques à travers l'interaction d'un système avec son environnement. Un gros groupe moléculaire, ou un ballon de football est constamment en interaction avec l'environnement et possède donc un comportement classique.

Comme nous le verrons à la fin de ce cours construire un ordinateur quantique est un peu comme réaliser une expérience de Young avec des ballons de football tellement bien isolés de leur environnement que des franges d'interférences seraient observées !

En effet, la plupart des physiciens pensent que les ^{comportement} quantique s'applique à toute forme de matière, à toute échelle, tant que le système est suffisamment bien isolé pour que la décohérence n'opère pas.

III. L'EFFET PHOTO ELECTRIQUE.

L'effet photoélectrique concerne l'interaction de la lumière avec la matière. Quand la fréquence de la radiation devient assez grande (typiquement à partir des ultraviolets mais aussi dans le visible et le infrarouge) on observe que cette interaction est de nature discrète. Il existe plusieurs effets qui mettent cela en évidence (l'effet Compton, la création de paires ect...), mais historiquement l'effet photoélectrique fut le premier à être découvert.

En 1885 Helmholtz étudia l'éclair produit par des ondes radio sur une bobine. Il observe que curieusement la longueur de l'éclair est plus courte quand l'installation est placée dans une chambre noire; et plus longue quand l'expérience est réalisée à la lumière du jour. A l'époque ces résultats étaient peu clairs et Helmholtz abandonna cette expérience. On sait aujourd'hui que les rayons

ultraviolets contenus dans la lumière du fan, contribuant à intensifier l'éclair en arrachant des électrons aux atomes environnants. Ce n'est qu'en 1902 que cet effet fut observé clairement par Lénard qui illuminait des gaz avec de la lumière ultraviolette. Au dessus d'une fréquence critique (dans l'ultraviolet) des électrons sont arrachés aux atomes du gaz, un courant est observé dans un circuit complété au système. De plus Lénard parvint à montrer que l'énergie cinétique des électrons arrachés augmentait avec la fréquence de la radiation. Cette énergie cinétique semblait indépendante de l'intensité de la radiation (le courant électrique, en d'autres termes le nombre d'électrons arrachés par unité de seconde, est lui proportionnel à l'intensité de la radiation).

Ces résultats furent interprétés par Einstein dans ~~son~~ un de ce fameux article ~~de~~ en 1905. Celui-ci postule que la radiation est constituée

de corpuscules - aujourd'hui appelée photons - .

Il associe à ces photons une énergie et une quantité de mouvement

$$E = h\nu \quad \text{et} \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

où λ et ν sont la longueur d'onde et la fréquence de la radiation. Ici $h \approx 6,63 \times 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck. En fait, Planck avait déjà introduit une idée connue, ainsi que la constante h , dans son étude du corps noir. Celui-ci supposait que les échanges d'énergie entre la matière et la radiation électromagnétique sont discrets et multiples de $h\nu$. Néanmoins, Planck ne concevait pas que la radiation électromagnétique puisse être constituée de particules, les photons. Ainsi, c'est Einstein qui a introduit le principe de la double onde-corpuscule pour la radiation électromagnétique.

Selon Einstein l'énergie cinétique des électrons arrachés au métal vaut :

$$\frac{1}{2} m v^2 = \begin{cases} h\nu - W_0 & h\nu > W_0 \\ 0 & h\nu < W_0. \end{cases}$$

W_0 est l'énergie minimale qu'il faut pour arracher un électron au gaz. Si on pose $h\nu = W_0$ on trouve la fréquence critique $\nu_0 = W_0/h$ en-dessous de laquelle il n'y a pas d'effet photoélectrique.

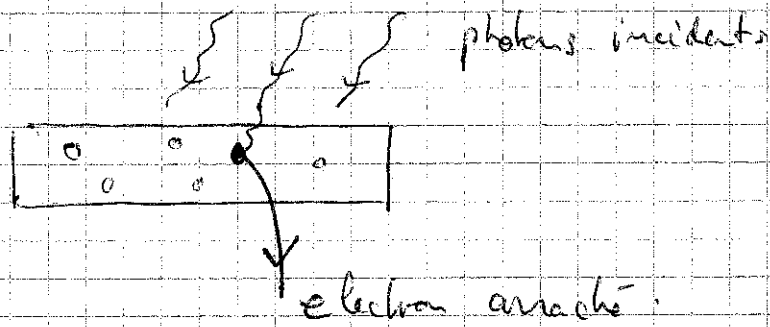
L'expression ci-dessus repose sur 3 hypothèses :

(i) la conservation de l'énergie ; (ii) le fait que l'énergie d'un photon vaut $h\nu$ et (iii) W_0 est indépendant de la fréquence et de l'intensité de la radiation. La conservation de l'énergie est une loi universellement valable en physique et n'a jamais été remise en question jusqu'ici.

En revanche (ii) et (iii) ne sont pas évidentes a priori.

L'hypothèse (iii) est valable dans un régime approprié et n'a pas de statut de loi fondamentale. D'ailleurs il serait assez difficile de déterminer W_0 par un calcul fondamental.

Quand à (ii), l'énergie des photons $= h\nu$ est une loi fondamentale de la physique.

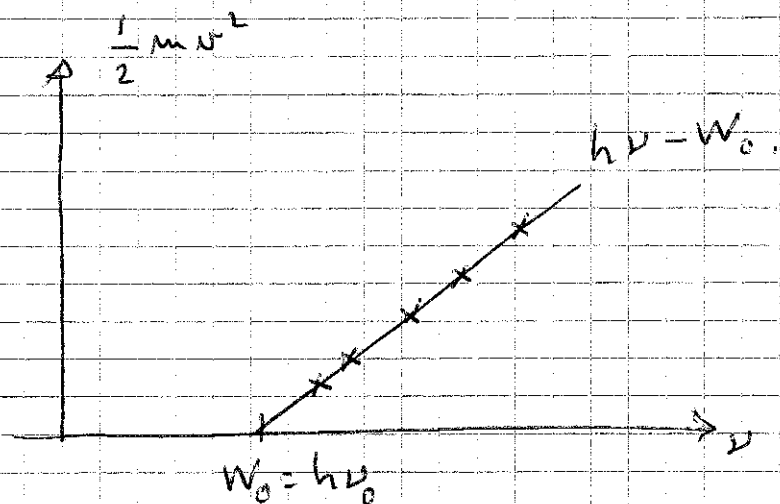


Bien que simple cette formule était en 1905 révolutionnaire.

En effet elle stipule que l'énergie de la radiation dépend de la fréquence, linéairement, et non pas de l'intensité lumineuse. La théorie de Maxwell quand à elle prédit que l'énergie est proportionnelle à l'intensité. Il est possible de réconcilier ces théories en réalisant qu'une onde électromagnétique classique doit être associée à plusieurs photons dont l'énergie est $N h\nu$. On trouve alors que le nombre de photons N est relié à l'intensité de l'onde.

La relation linéaire en fréquence que Einstein (suite aux travaux de Planck) postule n'était pas évidente à partir des résultats expérimentaux de Compton. Ce n'est

qu'en 1914 que R.A. Millikan réussit à faire des expériences bien contrôlées qui vérifiaient cette relation linéaire.



Millikan réussit aussi à déterminer la constante de Planck expérimentalement à partir de la pente de la courbe (une droite), ($h = 6,63 \times 10^{-27} \text{ J}\cdot\text{s}$, et aussi notons $1 \text{ J} = 6,2 \times 10^{18} \text{ eV}$).

L'expérience de Young et l'effet photoélectrique mettent en évidence des aspects complémentaires du comportement de la lumière. Ensemble, elles établissent que la lumière possède un comportement dual. Au début du 20^{ème} siècle ceci était tellement révolutionnaire que la théorie d'Einstein mis du temps à être acceptée,

même après l'expérience de Millikan.

Revenons au instant à l'expérience de Taylor de 1909. Celui-ci observait une figure d'interférence pour une lumière d'intensité si faible qu'il devait attendre environ six mois avant que nous puissions maintenant affirmer que les photons arrivent quasiment un par un sur les doubles fentes. De nos jours il est possible de contrôler assez précisément des sources de photons uniques et cette expérience a été depuis confirmée.

IV LA FONCTION D'ONDE.

L'effet photoélectrique et l'expérience de Young montrent que la lumière (le champ électromagnétique) possède un comportement dual. En 1924 De Broglie conjectura que ceci pouvait aussi être le cas pour des électrons et en fait pour toute matière. Les expériences d'interférences modernes (de double fente) montrent de façon spectaculaire que cela est bien le cas.

De Broglie associa à la particule une longueur d'onde λ et une fréquence ν données par la relation

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{et} \quad \nu = \frac{E}{h}.$$

Ce sont essentiellement les mêmes relations que pour un photon. Mais ici, pour une particule non relativiste

$$\text{de masse } m \text{ on a } p = m\vec{v} \quad \text{et} \quad E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$$

(où \vec{v} est la vitesse de la particule).

Plus généralement on peut associer à la particule une onde d'amplitude $\psi(\vec{r}, t)$. Si la particule n'est soumise à aucune force et que son mouvement est dans la direction z , il est naturel de lui associer l'onde plane

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}, t) &= A e^{2\pi i \left(\frac{z}{\lambda} - \nu t \right)} \\ &= A e^{\frac{i}{\hbar} (pz - Et)}\end{aligned}$$

$$\text{ou } \hbar = h/2\pi.$$

Pour une particule dans l'expérience des doubles fentes l'onde sera sphérique :

$$\psi_{1,2}(\vec{r}, t) = A \frac{e^{\frac{i}{\hbar} (p|\vec{r}-\vec{r}_{1,2}| - Et)}}{|\vec{r}-\vec{r}_{1,2}|}$$

La "fonction d'onde" ou "amplitude" totale est donnée par le principe de superposition

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_1(\vec{r}, t) + \psi_2(\vec{r}, t).$$

La différence cruciale avec la théorie classique des ondes est qu'ici la "fonction d'onde" décrit une seule particule unique.

Quelle est l'interprétation de $\psi(\vec{r}, t)$?

Born suggère peut-être après l'introduction de la fonction d'onde que

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2$$

représente la densité de probabilité de trouver la particule en \vec{r} au temps t . En d'autres termes

$$\int_V d^3\vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2$$

est la probabilité de trouver la particule dans une région $V \subset \mathbb{R}^3$ et on doit bien sûr avoir la condition de normalisation

$$\int d^3\vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1.$$

Cette interprétation est parfaitement consistante

avec les expériences de doubles fentes, lorsque les particules sont envoyées une par une à travers les fentes on observe des points d'absorption bien localisés sur l'écran. Ces points sont ébératoires. Quelle est leur distribution statistique? L'ensemble des points d'absorption forme des franges d'interférences d'intensité proportionnelle à $|\psi(\vec{r}, t)|^2$. On en déduit que la distribution de probabilité des points d'absorption est donnée par la règle de Born $|\psi(\vec{r}, t)|^2$.

V NOTION D'ÉTAT QUANTIQUE : introduction.

Historiquement l'expérience de Young pour des particules uniques était une expérience de pensée. L'expérience qui s'en rapprochait le plus était celle de Taylor en 1909 avec des sources de lumières très faibles. Mais à l'époque il était difficile d'affirmer que celle-ci correspondait à envoyer des photons un par un.

Le concept de fonction d'onde et la règle de Born était vraiment révolutionnaires. On abandonne la notion de trajectoire pour les particules. Les concepts de position ou de vitesse bien déterminés font encore sens uniquement si on ne les mesure pas simultanément. Par exemple lorsque l'on observe le point d'absorption sur l'écran celui-ci est aléatoire : la position est observée, mais la direction de propagation au moment de l'absorption a perdu son sens.

En mécanique quantique l'état de la particule est décrit par une fonction d'onde. On peut penser à cette fonction d'une façon plus abstraite comme à un vecteur de l'espace des fonctions (qui satisfont à $\int d^3r |\psi(r, t)|^2 = 1$). Ce vecteur ou état est noté

$$|\psi\rangle$$

Ce symbole s'appelle aussi un "ket".

Le vecteur transposé et complexe conjugué s'appelle un "bra" et est noté

$$\langle \psi |$$

Le produit scalaire entre un vecteur et son transposé est une norme et comme ce vecteur représente la fonction $\psi(\vec{r})$ on a :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d^3r |\psi(\vec{r})|^2.$$

Pour un vecteur d'état quantique on doit avoir

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (\text{en vertu de l'interprétation de Born}).$$

Plus généralement le produit scalaire entre $|\psi\rangle$ et $|\varphi\rangle$ est

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}).$$

Le produit scalaire satisfait aux règles usuelles de linéarité, symétrie et positivité (voir exercices).

Lorsqu'une particule est observée en \vec{r}_1 son état est noté $|\vec{r}_1\rangle$. On peut penser à ce vecteur d'état comme étant celui qui représente la "fonction de Dirac" (ou distribution)

$$|\vec{r}_1\rangle \leftrightarrow \delta(\vec{r} - \vec{r}_1)$$

qui est l'amplitude d'une particule parfaitement bien localisée en \vec{r}_1 . Notons que

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}_1 | \psi \rangle &= \int d^3r \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \psi(\vec{r}) \\ &= \psi(\vec{r}_1). \end{aligned}$$

Ainsi nous avons la connexion suivante entre la notation des "bras" et des "kets" et celle de la fonction d'Onde,

$$\langle \vec{r} | \psi \rangle = \psi(\vec{r}).$$

La notation des bras et kets s'appelle souvent "notation de Dirac" (mais est aussi utilisée en mathématique).

La densité de probabilité d'observer le
particule à \vec{r} quand son état est $|\psi\rangle$ est
donnée par

$$|\psi(\vec{r})|^2 = |\langle \vec{r} | \psi \rangle|^2$$

Ceci est le contenu de la règle de Born. En
mécanique quantique le "postulat de la mesure"
généralise cette règle. Nous reviendrons dessus
plus tard mais mentionnons déjà :

"La probabilité d'observer l'état $|\varphi\rangle$ lors d'une
mesure, lorsque l'état du système est $|\psi\rangle$, est
donnée par $|\langle \varphi | \psi \rangle|^2$."

Lorsque nous étudierons la formalisation
de la MQ nous verrons que le cadre formel est celui des
espace de Hilbert. Les états sont des vecteurs

(i) les états quantiques sont des vecteurs. Il est
possible d'additionner deux vecteurs, ce qui

correspond à la superposition de deux fonctions
d'ondes

(ii) les produits scalaires donnent les probabilités
observées lors des mesures,

Nous préciserons toutes ces règles dans un chapitre
ultérieur.

VI. LE PRINCIPE D'INCERTITUDE

Une caractéristique fondamentale de la mécanique quantique est l'impossibilité de déterminer avec une précision infinie la position et l'impulsion d'une particule. Une expression mathématique de cela est donnée par le principe d'incertitude que nous discutons ici.

Nous avons vu que pour une particule dans l'état $|\psi\rangle$ la probabilité de trouver la particule en x est $|\psi(x)|^2$ (on considère le cas à 1 dimension spatiale). L'incertitude ou l'écart type obtenu lors de mesures répétées est alors

$$\sigma_x = \left\{ \int dx x^2 |\psi(x)|^2 - \left(\int dx x |\psi(x)|^2 \right)^2 \right\}^{1/2}.$$

Les physiciens écrivent plutôt δx pour σ_x .

Supposons maintenant que l'on mesure l'impulsion p de la particule. Quel est le état correspondant $|p\rangle$

est une particule d'impulsion p ? En fait la fonction d'onde associée à ce ket $|p\rangle$ est l'onde plane $e^{\frac{i}{\hbar} p x}$. Notez que la densité de probabilité associée est $|e^{\frac{i}{\hbar} p x}|^2 = 1$, donc cette fct d'onde est complètement délocalisée dans l'espace.

Aussi puisque par définition $\langle r | \psi \rangle = \psi(r)$
 nous avons

$$\langle x | p \rangle = e^{\frac{i}{\hbar} p x}.$$

Si l'état observé est $|\psi\rangle$ la probabilité de trouver une impulsion mesurée p est

$$\begin{aligned} |\langle p | \psi \rangle|^2 &= \int dx e^{-\frac{i}{\hbar} p x} \psi(x) \\ &= |\hat{\psi}(p)|^2 \end{aligned}$$

où $\hat{\psi}$ est essentiellement la transformée de Fourier de ψ . Ainsi $|\hat{\psi}(p)|^2$ est une densité de probabilité pour l'impulsion de la particule et l'incertitude peut être définie comme

$$\sigma_p = \left\{ \int dp p^2 |\hat{\psi}(p)|^2 - \left(\int dp p |\hat{\psi}(p)|^2 \right)^2 \right\}^{1/2} \quad 36$$

Etant donné une fonction de carré sommable,
 $\int dx |\psi(x)|^2$ fini (notez que le théorème de

Parseval affirme $\int dx |\psi(x)|^2 = \int dp |\hat{\psi}(p)|^2$),

un théorème de mathématique affirme que

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Cette inégalité souvent écrite $\delta x \delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ est

le principe d'incertitude et fut discutée dans le

cadre de la Mécanique Quantique d'abord par

Heisenberg.

L'interprétation physique est qu'il est impossible
de mesurer avec précision infini x et p en même temps.

Si on gagne en précision pour x on perd en précision

pour p et vice-versa. Ce n'est pas un problème de

limitation due à l'instrument de mesure, mais une

limitation intrinsèque imposée par les lois quantiques.

VII LE PROBLEME DES RAIES SPECTRALES,

Lorsque la lumière visible passe à travers un prisme on observe un spectre continu de couleurs. Plus généralement le spectre des ondes électromagnétiques est continu.

En 1885 Balmer mis en évidence que l'hydrogène et les atomes en général, possèdent un spectre d'émission discret. Pour l'hydrogène Balmer détectait 4 raies dans les longueurs d'ondes de la lumière visible $\lambda = 656,3 \text{ nm}$; $486,1 \text{ nm}$; $434,1 \text{ nm}$ et 410 nm . Elles satisfont à la formule empirique

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right) ; m = 3, 4, 5, 6$$

avec $R_H = 10\,973\,731,57 \text{ m}^{-1}$.

Le problème qui se posait était d'expliquer cette formule donnant des longueurs d'ondes discrètes décrites par le nombre entier m . Non elles voir qu'en fait cette formule est un cas particulier de la

formule générale proposée par Bohr. La formule
 de Bohr prédisait ^{toute une série} d'autres raies spectrales qui furent
 observées par certaines d'entre elles bien plus tard.

Les expériences célèbres de Rutherford
 (diffusion de particules α sur des feuilles d'or) avait
 démontré en 1903 que les atomes sont constitués
 d'un noyau chargé positivement (charge Ze)
 et de Z électrons (charge e) "orbitant" autour du
 noyau. Néanmoins la stabilité de ce "système
 planétaire" ne pouvait pas être expliquée par
 les lois de la physique classique. En effet une charge
 orbitant autour d'un centre doit rayonner et perdre de l'énergie
 si bien qu'au bout d'un temps (très long) elle tombe sur
 le noyau.

Les idées quantiques naissantes permettent, sinon
 d'expliquer la stabilité des atomes, de justifier la
 formule de Balmer et de la généraliser. Ce la

fut d'abord établi par Bohr. Celui-ci postule que (i) l'électron peut orbiter autour de certaines "trajectoires permises" et (ii) les lois de la mécanique classique s'appliquent à ces trajectoires permises.

Ensuite il donna une "règle de quantification" pour tracer ces "trajectoires permises". Cette règle sera discutée aux exercices; si nous suivons une approche due

à De Broglie basée sur le concept de fonction d'onde,

supposée circulaire

Sur une trajectoire permise v on a

$$m \frac{v^2}{R} = k \frac{Ze^2}{R^2}$$

et

$$E = \frac{1}{2} m v^2 - k \frac{Ze^2}{R}$$

où v est la vitesse, m la masse, k la constante de Coulomb, E l'énergie mécanique et R le rayon.

de la trajectoire. À partir de ces formules il est facile de montrer que l'énergie associée à la trajectoire de rayon R est;

$$E = -\frac{k}{2} \frac{Ze^2}{R}$$

Maintenant il s'agit de trouver les rayons des trajectoires permises. Selon De Broglie l'onde associée à l'électron le long de sa trajectoire doit être stationnaire (c'est à dire que les nœuds doivent être immobiles). Pour une trajectoire circulaire la condition de stationnarité est

$$m\lambda = 2\pi R, \quad m \geq 1$$

où λ est la longueur d'onde et m un entier. Pour λ on pose suivant De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Puisque $v = \left(\frac{k}{m} \frac{Ze^2}{R}\right)^{1/2}$ on obtient

$$\lambda = \frac{h R^{1/2}}{(km Ze^2)^{1/2}} \quad \text{et donc}$$

$$R = \frac{h^2}{km Ze^2} m^2, \quad m \geq 1$$

pour les rayons permis. Cela donne

$$E_n = - \frac{k^2 z^2 e^4 m}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = - Ry \frac{z^2}{n^2} \quad ; n \geq 1.$$

Ici $Ry = \frac{k^2 e^4 m}{2 \hbar^2} \sim 13,6 \text{ eV}$. Pour l'Hydrogène on a en particulier $z = 1$.

Les énergies E_n des trajectoires permises s'appellent les "niveaux d'énergie" et forment le "spectre" de l'atome d'Hydrogène (pour $z = 1$). Comme nous l'avons dit la notion de trajectoire n'a pas vraiment de sens.

Mais remarquablement cette formule est exacte pour l'hydrogène. Ceci fut établi par Schroedinger et est discuté brièvement dans le prochain paragraphe.

Revenons aux rayes spectrales. Toujours selon Bohr, un électron peut passer d'une orbite "numéro m " à une orbite "numéro n " en émettant un photon d'énergie $E_m - E_n$. La fréquence du photon sera donnée par la relation d'Einstein

$$h\nu_{m \rightarrow n} = E_m - E_n.$$

Puisque $E_m = -Ry/m^2$ on trouve

$$h\nu_{m \rightarrow n} = - \left(\frac{Ry}{m^2} - \frac{Ry}{n^2} \right)$$

avec $\lambda\nu = c$ pour le photon on trouve

$$\frac{1}{\lambda_{m \rightarrow n}} = \frac{Ry}{hc} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

La constante $Ry/hc = R_H$ (la constante de Balmer). Les

raies de Balmer correspondent à la série de transitions

$m \rightarrow 2$ ($n=2$). La série $m \rightarrow 1$ s'appelle série

de Lyman (et fut observée aussi tard qu'en 1914 ; ultraviolet).

La série $m \rightarrow 3$ est la série de Paschen et correspond à

l'infrarouge. Le nombre de ces raies spectrales est infini,

et le point important est qu'elles sont discrètes.

VIII. L'EQUATION DE SCHROEDINGER,

Comme nous l'avons vu l'approche dite "semi-classique" utilisée au paragraphe VI n'est pas très satisfaisante conceptuellement car elle fait encore appel à la mécanique classique de Bohr.

Schrodinger dérive en 1926 sa fameuse équation qui décrit la dynamique de la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$. En résolvant son équation il était capable de trouver la condition de stationarité et les niveaux d'énergie. Remarquablement la formule $E_n = -Ry \frac{Z^2}{n^2}$ reste inchangé mais

il y a un gros bonus! Pour le même "nombre quantique"

n caractérisant le niveau il y a plusieurs solutions possible à l'équation et donc plusieurs fonctions d'onde ^{ou états} possible.

Cela signifie qu'il y a plusieurs distributions de probabilités possibles pour l'électron autour du noyau. On dit que les niveaux d'énergie sont dégénérés. Non n'oubliez pas

pas discutez ceci en détail ici, mais c'est ce qui permet d'expliquer plusieurs propriétés du tableau périodique. Ainsi, l'équation de Schrödinger est à la base de la chimie.

Non, donnons ici une dérivation ^{très} heuristique de l'équation de Schrödinger. Pour une particule d'impulsion p et d'énergie E nous associons la fonction d'onde

$$\psi(z, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(pz - Et)}$$

Si la particule est libre $E = \frac{p^2}{2m}$. Supposons que la particule soit soumise à un potentiel $V(z)$.

Alors la mécanique classique nous dit que

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(z) \text{ et } \mathcal{H} \text{ est tentant de remplacer } E$$

par cette expression dans l'onde plane. Ceci n'est pas

vraiment permis, mais on peut considérer que c'est

une bonne approximation si $V(z)$ varie très lentement

sur une échelle plus grande que $\lambda = h/p$:

$$\psi(z, t) \approx A e^{\frac{i}{\hbar} \left(p z - \frac{p^2}{2m} t + V(z) \right)}$$

Il est facile de vérifier que cette fonction satisfait

$$i\hbar \frac{\partial \psi(z, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z, t) + V(z) \psi(z, t)$$

Cette équation est en fait exacte (pour des particules non-relativistes). C'est l'équation dérivée par Schrödinger en 1926. A trois dimensions elle se généralise aisément,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t)$$

avec $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ l'opérateur Laplacien.

Dans le cas de l'atome l'électron orbite autour du noyau de charge Ze et on prend $V(\vec{r}) = -k \frac{Ze^2}{r}$.

Pour calculer les niveaux d'énergie on suppose qu'il existe des solutions stationnaires. Ces solutions

sont de la forme

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

Les modules de $\psi(\vec{r}, t)$ sont ceux de $\varphi(\vec{r})$ qui ne dépend pas du temps. De plus la densité de probabilité de trouver la particule en \vec{r} est $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi(\vec{r})|^2$ qui ne dépend pas du temps.

Pour un atome, si on suppose que l'électron est lié au noyau on cherche des solutions telles que $\varphi(\vec{r}) \rightarrow 0$ pour $|\vec{r}| \rightarrow +\infty$. On se représente souvent $|\varphi(\vec{r})|^2$ comme une sorte de "nuage électronique" autour du noyau.

En remplaçant l'ansatz ci-dessus dans l'équation de Schrödinger à une particule

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}),$$

Cette équation est une équation aux valeurs propres par l'opérateur linéaire

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$$

la fonction d'onde stationnaire $\psi(\vec{r})$ est le "vecteur propre" et E la "valeur propre" associée. L'opérateur linéaire peut être vu comme une matrice infinie (celle-ci est infinie car l'espace des fonctions $\psi(\vec{r})$ est un espace vectoriel de dimension infinie). Cette matrice ou opérateur est l'Hamiltonien quantique du système. Les valeurs propres donnent les niveaux d'énergie.

Pour l'Hydrogène $V(\vec{r}) = -k \frac{e^2}{r}$ au rebrousse-bien

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$$

IX LE PRINCIPE DE CORRESPONDANCE.

48

Reprenons le problème de la particule dans un champ de forces décrit par un potentiel $V(r)$.

Classiquement l'énergie est calculée comme

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r). \quad \text{L'équation de Schrödinger}$$

nous enseigne que les niveaux d'énergie discrets

sont donnés par les valeurs propres de $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r)$.

Nous voyons que l'on peut obtenir l'Hamiltonien

quantique en remplaçant $V(r)$ par $V(r)$ et

$$\frac{p^2}{2m} \text{ par } -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad \text{Ceci est une expression}$$

du "principe de correspondance".

Le principe de correspondance est un ensemble de règles qui permet de déduire la forme des lois quantiques à partir des lois classiques. Grâce à ce principe on peut remplacer n'importe quel observable classique $A(\vec{r}, \vec{p})$ (c.à.d. une fonction de la position et de l'impulsion) par un opérateur

ou une matrice (infinie) notée \hat{A} .

La règle de base est donnée par la correspondance

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r} \rightarrow \vec{r} = (x, y, z) \\ \vec{p} \rightarrow i\hbar \vec{\nabla} = \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right). \end{array} \right.$$

Par exemple, $\frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$ devient

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta.$$

L'application de la règle ci-dessus donne bien

$$\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}).$$

Ce principe souffre d'une ambiguïté qui est la suivante. Classiquement $x p_x - p_x x = 0$ car on multiplie des nombres. Néanmoins on peut montrer que

$$-x \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) + \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) x = i\hbar$$

En effet :

$$\begin{aligned}
 & -x \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) \right) + i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x \varphi(x)) \\
 &= -x i\hbar \varphi'(x) + i\hbar x \varphi'(x) + i\hbar \varphi(x) \\
 &= i\hbar \varphi(x).
 \end{aligned}$$

Ainsi \hat{x} et $\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ne commutent pas en mécanique quantique (car il faut y penser comme à des opérateurs ou des matrices). La quantité

$$\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x} \equiv [\hat{x}, \hat{p}_x]$$

s'appelle le commutateur de \hat{x} et \hat{p}_x . La relation

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (\text{idem pour } y, p_y \text{ et } z, p_z)$$

s'appelle la relation de commutation canonique. En fait

cette relation est intimement liée au principe d'incertitude

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Le principe de correspondance ne précise pas quel est l'ordre correct des produits entre \hat{x} et \hat{p} pour des observables $A(x, p)$ qui contiennent des termes mixtes. Le bon choix est guidé par des considérations physiques spécifiques au problème donné.