

Chapter 1

La Dualité Onde-Particule

1.1 Introduction

La mécanique quantique fut établie à travers un long processus expérimental et conceptuel au début du 20ème siècle ($\sim 1900-1930$). 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'autres part la théorie de Maxwell décrivant tous les phénomènes électromagnétiques. La distinction entre particule et onde était 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'autre part, suite aux travaux de Maxwell et aux expériences de Hertz il était établi que la lumière visible est une onde électromagnétique, de même nature que les ondes radios; 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 connu à tout temps, si on sait fixer les conditions initiales.

Les expériences qui furent à l'origine d'une véritable révolution conceptuelle, et menèrent à un changement complet de paradigme, concernent l'interaction de la matière et du rayonnement.

Tout d'abord en 1900 la distribution spectrales des fréquences dans un

”corps noir” mena Planck à considérer que la lumière est absorbée et émise par les parois matérielles en quantité discrètes. La théorie électromagnétique des ondes prédisait un échange continu d’énergie et était incapable de reproduire le bon spectre de fréquences du corps noir¹.

Ensuite ”l’effet photoélectrique” fut clairement mis en évidence par Lénard en 1902 (suite aux travaux antérieurs de Hertz \approx 1885) et conduisit Einstein à postuler que la lumière est en fait constituée de corpuscules, aujourd’hui appelés ”photons”. Nous reviendrons sur l’effet photoélectrique.

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. Bohr (1910) reprit la nouvelle idée de photon et proposa 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 reviendrons sur ces questions.

Etant donné que la lumière semblait avoir une nature à la fois corpusculaire et ondulatoire, De Broglie postula que cela pourrait être le cas pour les électrons aussi; et en fait pour toute forme de matière. En 1924 il proposa une formule associant une longueur d’onde (appelée aujourd’hui longueur d’onde de De Broglie) aux électrons. Grâce à cette formule, les résultats de Bohr à propos des raies spectrales (de l’Hydrogène) pouvaient être reproduits. Les idées de De Broglie furent confirmées expérimentalement par Davisson et Germer par des expériences de diffraction d’électrons sur des cristaux. Ces expériences (1927) confirmèrent de façon éclatante 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 Schroedinger, Heisenberg, Born, Jordan, Dirac (et d’autres...). Schroedinger (1926) élaborait (à partir des idées de De Broglie) l’équation régissant 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 Schroedinger est à la base de la chimie. Heisenberg (1925-26) développa une approche différente, plus directement basée sur les propriétés connues à l’époque de l’interaction entre atomes et rayonnement (par exemple les raies spectrales, etc.). Son approche était abstraite et conduisait à décrire 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 Schroedinger et Heisenberg étaient en fait des formalismes mathématiquement équivalents.

¹Un “corps noir” est une cavité matérielle (comme un four) dont les parois sont en équilibre thermique avec la radiation. Nous n’en dirons pas plus dans ce cours

Aujourd'hui les physiciens font à peine la distinction entre les deux approches, ondulatoire et algébrique. En fait elles furent largement unifiées dans les travaux de Dirac et von Neuman ($\sim 1930-1932$) qui présentèrent une formalisation et un cadre mathématiquement précis des lois de la mécanique quantique. Cette formalisation sera présentée dans le chapitre 3. Elle reste à ce jour essentiellement inchangée et donne un cadre mathématique clair pour la description des phénomènes. Ce chapitre 1 ainsi que le chapitre 2 donnent une première introduction à quelques concepts à partir de la phénoménologie expérimentale. Ainsi, la formalisation mathématique de la théorie quantique (chap 3) paraîtra moins arbitraire.

Le cheminement historique brièvement décrit ci-dessus est à la fois trop long et compliqué pour être décrit en détail ici. Nous allons donc introduire deux aspects essentiels de la phénoménologie quantique en sélectionnant deux expériences clés. Celles-ci sont : l'expérience des fentes de Young et l'effet photoélectrique.

1.2 Les expériences de doubles fentes

1.2.1 L'expérience de Young - 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. Ce 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 la longueur d'onde de la lumière visible (rouge, vert, bleu, etc...).

Le schéma de l'expérience est esquissé sur la figure 1.1.

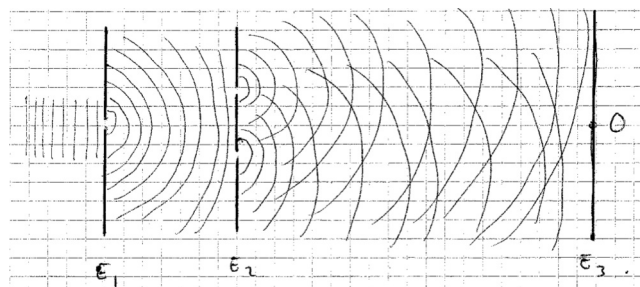


Figure 1.1: Expérience de doubles fentes

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 sert 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

$$\psi_1(\vec{r}) = A \frac{e^{i(k|\vec{r}-\vec{r}_1|-\omega t)}}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} \quad (1.1)$$

et

$$\psi_2(\vec{r}) = A \frac{e^{i(k|\vec{r}-\vec{r}_2|-\omega t)}}{|\vec{r}-\vec{r}_2|}. \quad (1.2)$$

Ici $\psi_1(\vec{r})$ et $\psi_2(\vec{r})$ sont les amplitudes des deux ondes au point \vec{r} de l'espace. Le nombre d'onde k est relié à la longueur d'onde par $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ et ω est relié à la fréquence de l'onde $\omega = 2\pi\nu$. Pour la lumière on a $\lambda\nu = \frac{\omega}{k} = c$ où $c \approx 2.997 \times 10^8$ 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 minimas). Ces 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

$$\psi(\vec{r}) = \psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r}). \quad (1.3)$$

En d'autres termes les maxima se renforcent quand les cercles s'intensifient. Cela produit les "figures d'interférences" avec lesquelles nous sommes tous familiers à condition d'être un peu observateur. En effet des figures d'interférences peuvent être observées en jetant deux cailloux sur la surface d'un lac plat! Toujours est-il qu'une observation plus précise est obtenue, comme le fit Young, en récoltant l'intensité lumineuse sur l'écran E_3 . L'intensité récoltée est donnée par $|\psi(\vec{r})|^2$ où $\vec{r} \in E_3$. Il sera montré aux exercices que

$$|\psi(\vec{r})|^2 \simeq \frac{4A^2}{D^2} \cos^2\left(\frac{\pi d}{\lambda} \frac{\rho}{D}\right), \quad D \gg d, \quad (1.4)$$

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 ρ la variable radiale mesurée à partir du centre de l'écran (point O). Les franges d'interférences sont circulaires. La figure 1.2 représente une coupe radiale de l'intensité en fonction de ρ .

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

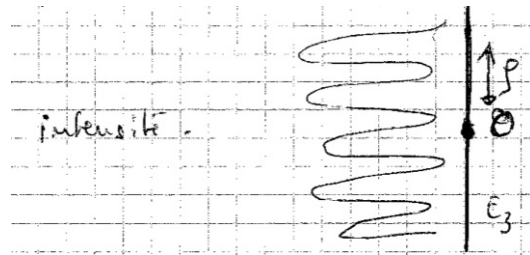


Figure 1.2: Intensité

Que se passerait-il si le faisceau lumineux était constitué d'un ensemble de projectiles ("des grains de lumière") ou de corpuscules? La prédiction "naïve classique" donnerait un élargissement du faisceau au passage 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 en 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 change pas grand chose aux résultats de la figure 1.3.

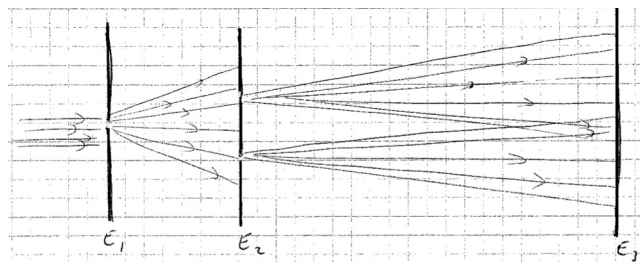


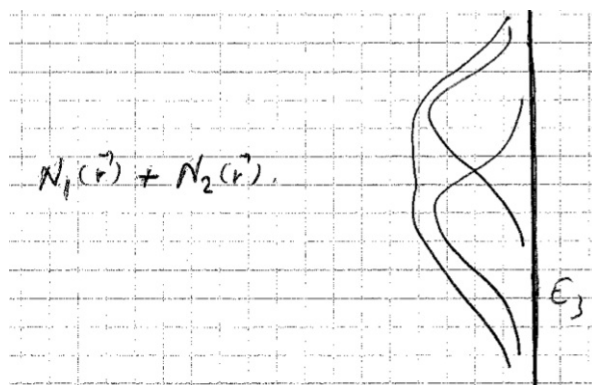
Figure 1.3: Résultat de l'expérience

L'intensité récoltée sur E_3 (nombre de balles en fonction de la position) à la forme $N_1(\vec{r}) + N_2(\vec{r})$ (figure 1.4).

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.

1.2.2 Expériences modernes de doubles fentes - post 1960

En 1909 G. Taylor répéta l'expérience de Young avec une source de lumière très faible, correspondant à la lumière d'une bougie placée à environ 1 km de l'écran! La figure d'interférence est toujours observée. À l'époque, on ne

Figure 1.4: Intensité en E_3

pouvait pas conclure grand chose de cette expérience, mis à part le fait que la nature ondulatoire de la lumière est valable même pour des intensités très très faibles. Nous allons voir qu'en fait l'expérience de Taylor préfigure des expériences modernes absolument remarquables faites avec des particules. en effet comme nous le verrons dans le paragraphe sur l'effet photoélectrique, on sait aujourd'hui que les sources d'intensité très faibles sont des sources de photons (corpuscules de lumière).

En 1961, C. Jönsson parvint à réaliser l'expérience des doubles fentes avec des électrons. Les franges d'interférences sont observée 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 . En attendant un certain temps on observe que l'ensemble de ces points forme une figure d'interférences. 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'absorptions satisfait à la figure d'interférence! Les électrons se comportent donc aussi comme des ondes.

Cette expérience à été réalisée aussi avec des neutrons et en 1999 avec des molécules de Carbone 60. Ces molécules sont "grosses", elles contiennent 60 atomes de carbone arrangés de manière sphérique sur les sommets de 12 pentagones et 20 hexagones (elles sont donc des mini-ballons 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, des expériences ont été réalisées avec d'autres types de molécules artificielles contenant entre 400 et 1000 atomes. À chaque fois, sous certaines conditions expérimentales, les franges d'interférences sont observées! Ces grosses molécules se comportent donc

comme des ondes. La distance entre les maximas des franges d'interférences permet d'associer une longueur d'onde λ à ces molécules (en acceptant la formule $\rho_{n+1} - \rho_n = \lambda \frac{D}{d}$ dérivée précédemment). Étonnamment on trouve une longueur d'onde beaucoup plus petite (quelques centaines de fois plus petite) que la taille des molécules elles-mêmes. La description ondulatoire du passage des molécules à travers ces 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 de ping-pong ou un ballon de foot; pourquoi n'observe-t-on pas de franges d'interférences? Où se situe la limite entre l'électron, le C60, les molécules à 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 comportement quantique dual "ondulatoire-corpusculaire" et le comportement classique non-dual (ondulatoire 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 leur environnement) les franges d'interférences disparaissent. En d'autres termes la caractéristique ondulatoire est préservée à condition que les molécules de C60 soient suffisamment bien isolées de leur environnement. Lorsque ceci 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. Une très grosse molécule, 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 serait 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 comportements quantiques 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.

1.3 L'effet photoélectrique

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 dans les infrarouges) 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, etc...), mais historiquement l'effet photoélectrique fut le premier à être découvert.

En 1885 Hertz étudie 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 Hertz abandonna cette expérience. On sait aujourd'hui que les rayons ultraviolets contenus dans la lumière du jour contribuaient 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 de gaz, un courant est observé dans un circuit couplé 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, ou 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 un de ses fameux articles en 1905. Celui-ci postula que la radiation est constituée de corpuscules - aujourd'hui appelés photons. Il associa à ces photons une énergie et une quantité de mouvement

$$E = h\nu \quad \text{et} \quad p = \frac{h}{\lambda}, \quad (1.5)$$

où λ et ν sont la longueur d'onde et la fréquence de radiation. Ici $h \simeq 6.63 \times 10^{-24}$ J·s est la constante de Planck. En fait, Planck avait déjà introduit une idée connexe, 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 premier la dualité onde-corpuscule pour la radiation électromagnétique.

Selon Einstein l'énergie cinétique des électrons arrachés au métal vaut (voir figure 1.5)

$$\frac{1}{2}mv^2 = \begin{cases} h\nu - W_0 & h\nu > W_0, \\ 0 & h\nu < W_0. \end{cases} \quad (1.6)$$

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 $\nu_0 = \frac{W_0}{h}$ en-deça 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 évidents a priori. L'hypothèse (iii) est valable dans un régime approprié et n'a pas le statut de loi fondamentale. D'ailleurs il serait assez difficile de déterminer W_0 par un calcul fondamental. Quand à (ii), Energie du photon = $h\nu$ est une loi fondamentale de la physique.

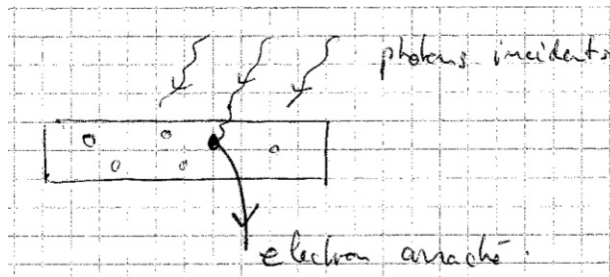


Figure 1.5: Electron arraché avec des photons

Bien que simple, en 1905 cette formule était révolutionnaire. En effet elle stipule que la radiation est constituée de quantas élémentaires (les photons) et que leur énergie dépend (linéairement) de la fréquence uniquement; 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 $Nh\nu$. On montre alors que le nombre de photons N est relié à l'intensité de l'onde.

La relation linéaire en fréquence qu'Einstein (suite aux travaux de Planck) postula n'était pas évidente à partir des résultats expérimentaux de Lénard. Ce n'est qu'en 1934 que R.A. Millikan réussit à faire des expériences bien contrôlées qui vérifièrent cette relation linéaire.

Millikan réussit aussi à déterminer la constante de Planck expérimentalement à partir de la pente de la courbe (une droite). (La valeur numérique de $h = 6.63 \times 10^{-24}$ J · s. Notons $1 \text{ J} = 6.2 \times 10^{18} \text{ eV}$, et $13,6 \text{ eV}$ est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'atome d'hydrogène.

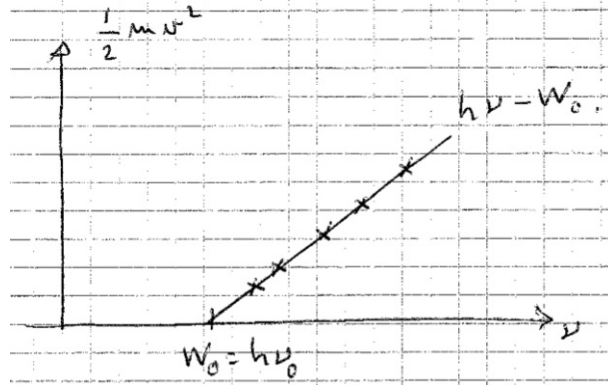


Figure 1.6: Relation linéaire de l'expérience de Millikan

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 20ème siècle ceci était tellement révolutionnaire que la théorie d'Einstein mis du temps à être acceptée, même après les expériences de Millikan.

Revenons un 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 de voir les franges d'interférence se constituer. La raison est que les photons arrivent par petits nombres sur les deux fentes puis écran. De nos jours il est possible de contrôler assez précisément des sources de photons essentiellement uniques.

1.4 La “fonction d'onde”: une révolution conceptuelle

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

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad \text{et} \quad \nu = \frac{E}{h}. \quad (1.7)$$

Ce sont essentiellement les mêmes relations que pour un photon. Mais ici,

1.4. LA "FONCTION D'ONDE": UNE RÉVOLUTION CONCEPTUELLE 11

pour une particule non relativiste de masse m on a $p = mv$ et $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ (où v est la vitesse de la particule).

Plus généralement: *on peut associer à la particule une onde d'amplitude* $\psi(\vec{r}, t)$. Nous discutons d'abord deux exemples simples, puis l'interprétation de cette "fonction d'onde".

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 (par analogie aux ondes électromagnétiques)

$$\psi(\vec{r}, t) = Ae^{2\pi i(\frac{z}{\lambda} - \nu t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(pz - Et)} \quad (1.8)$$

où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

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

$$\psi_{1,2}(\vec{r}, t) = A \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(p|\vec{r} - \vec{r}_{1,2}| - Et)}}{|\vec{r} - \vec{r}_{1,2}|} \quad (1.9)$$

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

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_1(\vec{r}, t) + \psi_2(\vec{r}, t) \quad (1.10)$$

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 $\psi(\vec{r}, t)$? Max Born suggéra peu après l'introduction de la fonction d'onde (la fonction d'onde prend des valeurs complexes et ci-dessous on prend le module au carré du nombre complexe)

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.11)$$

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

$$\int_V d^3\vec{r} \quad |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.12)$$

est la probabilité de trouver la particule dans une région $V \subset \mathbb{R}^3$. Pour que

cette interprétation soit consistante il faut bien sur imposer la condition de normalisation

$$\int d^3\vec{r} \quad |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1 \quad (1.13)$$

En général cette condition peut toujours être satisfaite en ajustant la constante de normalisation A .

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 aléatoires. 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 $|\psi(\vec{r}, t)|^2$.

1.5 Première notion “d'état quantique”

En un mot l'“état quantique” est une abstraction ou bien une généralisation de la notion de “fonction d'onde”. Nous discutons cette généralisation dans ce paragraphe. La fonction d'onde est un état associé au degrés de libertés continus (telle que la position). Au chapitre 2 nous allons introduire des états quantiques associés à des degrés de liberté discrets. Ce sont en faits ces degrés de libertés discrets qui nous intéressent variement en information quantique. Nous verrons aussi que les états associés aux degrés de liberté sont les “quantum bits”.

Le concept de fonction d'onde et la règle de Born étaient 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 de façon plus abstraite comme à un vecteur de l'espace des fonctions Ce vecteur ou état est noté

$$|\psi\rangle \longleftrightarrow \psi(\vec{r}). \quad (1.14)$$

Cette notation est la notation traditionnelle de la MQ introduite par Dirac; on pourrait aussi noter $\vec{\psi}$, mais $|\psi\rangle$ est conventionnel. Le mérite de cette notation est peut être de nous rappeler que les vecteurs d'états ne vivent pas dans l'espace physique familier à trois dimensions. Le symbole $|\psi\rangle$ s'appelle

aussi un "ket". Le vecteur transposé et complexe conjugué $\psi^{\vec{T},*}$ s'appelle un "bra" et est noté

$$\langle \psi | \longleftrightarrow \psi^*(\vec{r}). \quad (1.15)$$

Le produit scalaire entre un vecteur et son propre transposé est la norme au carré de ce vecteur. Ici on a

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d^3\vec{r} \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \int d^3\vec{r} |\psi(\vec{r})|^2. \quad (1.16)$$

L'interprétation de Born impose $\int d^3\vec{r} |\psi(\vec{r})|^2 = 1$ (probabilité totale égale à un). Ainsi un vecteur d'état doit satisfaire à la condition, dite de normalisation

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1.$$

Ces considérations suggèrent que plus généralement le produit scalaire entre deux vecteurs $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ jouera un rôle important en MQ. Pour des vecteurs états correspondants à des fonctions d'ondes le produit scalaire naturel (naturel à cause de la règle de Born! en effet du point de vue purement mathématique on aurait pu définir d'autres produits scalaires!) est

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int d^3\vec{r} \phi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}). \quad (1.17)$$

Ce produit scalaire satisfait aux règles usuelles de linéarité, symétrie et positivité.

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

$$|\vec{r}_1\rangle \longleftrightarrow \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \quad (1.18)$$

Notons maintenant qu'en vertu du produit scalaire introduit ci-dessus

$$\langle \vec{r} | \psi \rangle = \int d^3\vec{r}' \delta(\vec{r}' - \vec{r})\psi(\vec{r}') = \psi(\vec{r}). \quad (1.19)$$

Ainsi nous avons la connection suivante entre la notation des "bras" et "kets" et celle de la fonction d'onde

$$\langle \vec{r} | \psi \rangle = \psi(\vec{r}). \quad (1.20)$$

En fait la dérivation ci-dessus est un peu cavalière (essayez de dire pourquoi) et il faut prendre cette dernière relation comme la définition du bra $|\vec{r}\rangle$. De même on définit le ket $|\vec{r}\rangle$ via

$$\langle \psi | \vec{r} \rangle = \psi^*(\vec{r}). \quad (1.21)$$

Nous allons maintenant donner une formulation un peu plus générale de la règle de Born. rapelons nous que la densité de probabilité d'observer la particule en \vec{r} quand son état est $|\psi\rangle$ est donnée par

$$|\psi(\vec{r})|^2 = |\langle \vec{r} | \psi \rangle|^2 \quad (1.22)$$

En mécanique quantique le "postulat de la mesure" généralise cette règle. Nous donnerons au chapitre 3 une formulation complètement précise de ce postulat. Pour le moment (chap 1 et 2) nous allons nous contenter de la formulation suivante:

"La probabilité d'observer l'état final $|\phi\rangle$ juste après une mesure, lorsque l'état initial du système est $|\psi\rangle$ juste avant la mesure, est donnée par $|\langle \phi | \psi \rangle|^2$."

Lorsque nous étudierons la formalisation de la mécanique quantique nous verrons que le bon cadre formel est celui des espaces de Hilbert. Nous verrons entre autres que:

- (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.

Ces règles seront précisées au chapitre 3.

1.6 Principe d'incertitude de Heisenberg

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 ce fait 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 une dimension spatiale $x \in \mathbb{R}$). L'incertitude ou l'écart type obtenu lors de mesures répétées est alors

$$\sigma_x = \left\{ \int dx x^2 |\psi(x)|^2 - \left(\int dx x |\psi(x)|^2 \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.23)$$

Les physiciens écrivent plutôt δx au lieu de σ_x .

Supposons maintenant que l'on mesure l'impulsion p de la particule. Quel est le ket $|p\rangle$ correspondant à une particule d'impulsion p ? En fait la

fonction d'onde associée à ce ket $|p\rangle$ est l'onde plane $e^{\frac{i}{\hbar}px}$. Notez que la densité de probabilité associée est $|e^{\frac{i}{\hbar}px}|^2 = 1$, donc cette fonction d'onde est complètement délocalisée dans l'espace. Aussi, puisque par définition $\langle \vec{r} | \psi \rangle = \psi(\vec{r})$ nous avons

$$\langle x | p \rangle = e^{\frac{i}{\hbar}px}. \quad (1.24)$$

Si l'état observé est $|\psi\rangle$ la probabilité de trouver une impulsion mesurée p est (règle de Born généralisée)

$$|\langle p | \psi \rangle|^2 = \int dx e^{-\frac{i}{\hbar}px} \psi(x) = |\hat{\psi}(p)|^2 \quad (1.25)$$

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. L'incertitude peut être définie comme

$$\sigma_p = \left\{ \int dp p^2 |\hat{\psi}(p)|^2 - \left(\int dp p |\hat{\psi}(p)|^2 \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.26)$$

A nouveau les physiciens notent δp au lieu de σ_p .

Etant donné une fonction de carré sommable, c.a.d $\int dx |\psi(x)|^2$ fini² un théorème de mathématique affirme que

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (1.27)$$

Cette inégalité souvent écrite $\delta x \delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ est le principe d'incertitude d'Heisenberg. L'interprétation physique est qu'il est impossible de mesurer avec précision infinie x et p en même temps avec un même appareil de mesure (par exemple un "microscope"). Si on gagne en précision pour x on perd en précision pour p et vice-versa. Ce n'est pas un problème de limitation dû à l'instrument de mesure, mais une limitation intrinsèque imposée par les lois quantiques.

1.7 Le problème 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.

²Notez que le théorème de Parseval affirme $\int dx |\psi(x)|^2 = \int dp |\hat{\psi}(p)|^2$

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 $\lambda = 656.3$ nm; 481.1 nm; 434.1 nm et 410 nm. Elles satisfont à la formule empirique

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 3, 4, 5, 6 \quad (1.28)$$

avec $R_H = 10973731,57 \text{ m}^{-1}$.

Le problème qui se posait était d'expliquer cette formule donnant des longueurs d'ondes discrètes décrites par le nombre entier m . Nous allons voir qu'en fait cette formule est un cas particulier d'une formule générale proposée par Bohr. La formule de Bohr prédisait toute une série d'autres raies spectrales qui furent observées pour certaines d'entre elles bien plus tard.

Les expériences célèbres de Rutherford (diffusion de particules α sur des feuilles d'or) avaient 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 expliqué 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 permirent, sinon d'expliquer la stabilité des atomes, de justifier la formule de Balmer et de la généraliser. Cela fut d'abord établi par Bohr. Celui-ci postula 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 toutes ces "trajectoires permises". Cette règle sera discutée aux exercices; ici nous suivons une approche due à De Broglie basée sur le concept de fonction d'onde.

Sur une trajectoire permise supposée circulaire on a :

$$m \frac{v^2}{R} = k \frac{Ze^2}{R^2} \quad (1.29)$$

et

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - k \frac{Ze^2}{R} \quad (1.30)$$

où v est la vitesse, m la masse, k la constante de Coulomb, E l'énergie mécanique et R le rayon de la trajectoire. A partir de ces formules il est facile de montrer que l'énergie associée à la trajectoire de rayon R est :

$$E = -\frac{k}{2} \frac{Ze^2}{R}. \quad (1.31)$$

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 noeuds doivent être immobiles). Pour une trajectoire circulaire la condition de stationnarité est :

$$n\lambda = 2\pi R, \quad n \geq 1 \quad (1.32)$$

où λ est la longueur d'onde et n un entier³. Pour λ on pose suivant De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.33)$$

Puisque $v = \left(\frac{k}{m} \frac{Ze^2}{R}\right)^2$ on obtient $\lambda = \frac{hR^{\frac{1}{2}}}{(kmZe^2)^{\frac{1}{2}}}$ et donc

$$R = \frac{\hbar^2}{kmZe^2} n^2, \quad n \geq 1 \quad (1.34)$$

Pour les rayons permis. Cela donne

$$E_n = -\frac{k^2 Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\text{Ry} \frac{Z^2}{n^2}; \quad n \geq 1. \quad (1.35)$$

Ici $\text{Ry} = \frac{k^2 e^4 m}{2\hbar^2} \simeq 13.6 \text{ eV}$ est la constante de Rydberg. Pour l'Hydrogène on a en particulier $Z = 1$.

Les énergies E_n des trajectoires permises s'appellent les "niveaux d'énergies" 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 Schrödinger et est discuté brièvement dans le prochain paragraphe.

Revenons aux raies spectrales. Toujours selon Bohr, un électron peut transiter 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

³Comme pour une corde de violon de longueur $2\pi R$: $n = 1$ donne la note fondamentale et $n = 2, 3, 4, \dots$ donnent les harmoniques

$$h\nu_{m \rightarrow n} = E_m - E_n \quad (1.36)$$

Puisque $E_n = -\frac{Ry}{n^2}$ (on prend $Z = 1$ pour l'Hydrogène) on trouve

$$h\nu_{m \rightarrow n} = -\left(\frac{Ry}{m^2} - \frac{Ry}{n^2}\right) \quad (1.37)$$

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

$$\frac{1}{\lambda_{m \rightarrow n}} = \frac{Ry}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \quad (1.38)$$

la constante $\frac{Ry}{hc} = R_H$ (la constante de Balmer). Les raies de Balmer correspondent à la série des transitions $m \rightarrow 2$ ($n = 2$). La série $m \rightarrow 1$ s'appelle série de Lyman (et fut observée aussi tard qu'en 1914; ultraviolets). 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.

1.8 L'équation de Schroedinger- complément facultatif

Comme nous l'avons vu l'approche dite "semi-classique" utilisée au paragraphe 1.7 n'est pas très satisfaisante conceptuellement car elle fait encore appel à la notion classique de trajectoire.

Schrödinger dérivait 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 stationnarité et les niveaux d'énergie. Remarquablement la formule $E_n = -Ry\frac{Z^2}{n^2}$ reste inchangée mais il y a un gros bonus! Pour le même "nombre quantique" n caractérisant le niveau d'énergie il y a plusieurs solutions possibles à l'équation et donc plusieurs fonctions d'ondes ou états possibles. 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. Nous n'allons pas discuter 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.

Nous 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

1.8. L'ÉQUATION DE SCHROEDINGER- COMPLÉMENT FACULTATIF 19

$$\psi(z, t) = A \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(pz - Et)\right\}. \quad (1.39)$$

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 $E = \frac{p^2}{2m} + V(z)$ et il 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 $\lambda = \frac{h}{p}$:

$$\psi(z, t) \simeq A \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(pz - \frac{p^2}{2m} + V(z)\right)\right\}. \quad (1.40)$$

Il est facile de vérifier que cette fonction satisfait

$$i\hbar \frac{\partial \psi(z, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z, t) + V(z) \psi(z, t) \quad (1.41)$$

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,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \quad (1.42)$$

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

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}Et\right\} \quad (1.43)$$

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

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

En remplaçant l'ansatz ci-dessus dans l'équation de Schrödinger on trouve

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}). \quad (1.44)$$

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}). \quad (1.45)$$

La fonction d'onde stationnaire $\phi(\vec{r})$ 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 $\phi(\vec{r})$ est un espace vectoriel de dimension infinie). Cette matrice infinie ou opérateur est l'Hamiltonien quantique du système. Les valeurs propres donnent les niveaux d'énergie. Pour l'Hydrogène $V(\vec{r}) = -k\frac{e^2}{r}$ le calcul de Schroedinger donne $E_n = -\frac{R_y}{n^2}$. Remarquablement c'est le même résultat que la théorie de Bohr. Cette coïncidence est limitée au cas spacial de l'atome d'Hydrogène et pour d'autres systèmes il faut recourir à l'équation fondamentale de Schroedinger.

1.9 Le principe de correspondance - complément facultatif

Reprenons le problème de la particule dans un champ de forces décrit par un potentiel $V(\vec{r})$. Classiquement l'énergie est calculée comme $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$. L'équation de Schroedinger nous enseigne que les niveaux d'énergie discrets sont donnés par les valeurs propres de $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$. Nous voyons que l'on peut obtenir l'Hamiltonien quantique en remplaçant $V(\vec{r})$ par $V(\vec{r})$ et $\frac{\vec{p}^2}{m}$ par $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$. 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 quelle 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

$$\begin{cases} \vec{r} & \longrightarrow & \vec{r} = (x, y, z) \\ \vec{p} & \longrightarrow & i\hbar\vec{\nabla} = \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right). \end{cases} \quad (1.46)$$

1.9. LE PRINCIPE DE CORRESPONDANCE - COMPLÉMENT FACULTATIF 21

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

$$\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}). \quad (1.47)$$

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

$$-x \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) + \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) x = i\hbar \quad (1.48)$$

En effet:

$$-x \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) \right) + i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x\phi(x)) = -xi\hbar\phi'(x) + i\hbar x\phi'(x) + i\hbar\phi(x) \quad (1.49)$$

$$= i\hbar\phi(x). \quad (1.50)$$

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

$$xp_x - p_x x \equiv [x, p_x] \quad (1.51)$$

s'appelle le commutateur de x et p_x . La relation

$$[x, p_x] = i\hbar, \quad (\text{idem pour } y, p_y \text{ et } z, p_z) \quad (1.52)$$

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 x et 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.