

# Partie A : Avènement de la chimie quantique

SAMIR KENOUCHE - DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE - UMKB

*Module découverte : Chimie Moderne*

*Version corrigée, améliorée et augmentée*

## Résumé

La chimie quantique est une branche de la chimie théorique qui englobe également la chimie mathématique, la chimie numérique et la chimie informatique. Depuis quelques décennies, le développement des moyens de calcul a permis un essor considérable de la chimie quantique tant sur le plan des concepts que des applications. Son formalisme théorique repose entièrement sur la mécanique quantique (MQ), appliqué à des édifices moléculaires en vue d'étudier et de prévoir leurs réactivités. Les propriétés intimes de la matière ne peuvent être comprises sans la théorie quantique. Nous comprenons ainsi qu'il est judicieux, voire inéluctable, d'introduire d'abord un aperçu portant sur les circonstances de l'avènement de la MQ, avant même d'aborder les fondements de la chimie quantique. Ce premier chapitre est dédié à la présentation, de façon concise mais complète, des expériences fondatrices ayant signé l'acte de naissance de la théorie quantique. Cette révolution scientifique se matérialise fondamentalement par la notion de quantification de l'énergie.

A propos de cette quantification de l'énergie, *Gaston Bachelard* disait :

*" ... Sans quanta d'énergie nous ne pouvons pas comprendre l'arithmétique fondamentale de la matière et du rayonnement "*

Cf. Gaston Bachelard - Mathématicien et Philosophe des sciences  
L'activité rationaliste de la physique contemporaine, Pres. Univ. de France.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>I</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>Les expériences fondatrices</b>	<b>2</b>
II-A	Catastrophe ultraviolette . . . . .	2
II-B	L'effet photoélectrique . . . . .	4
II-C	Spectre atomique de l'hydrogène . . . . .	6
<b>III</b>	<b>Dualité onde-particule</b>	<b>7</b>

### I. Introduction

**A**u XIXe siècle, les physiciens croyaient que la plupart des lois fondamentales de la physique avaient été élaborées à travers la théorie de la gravitation (Newton) et de l'électromagnétisme (Maxwell). Ils ne s'attendaient qu'à des améliorations mineures afin d'atteindre plus de précision dans les calculs, comme disait à ce propos Lord Kelvin :

*"There is nothing new to be discovered in physics now. All that remains (to be done) is more and more precise measurements ..."*

S. Kenouche est docteur en Physique de l'Université de Montpellier et docteur en Chimie de l'Université de Béjaia.

Site web : voir <http://www.sites.univ-biskra.dz/kenouche>

Document fait le 25.05.2020.

Cf. Lord Kelvin (1900)

Nonobstant ses nombreux succès, la physique classique s'est révélée incapable de formuler des interprétations à trois phénomènes majeurs de cette époque à savoir : la catastrophe ultraviolette, l'effet photoélectrique et le spectre atomique de l'hydrogène. En tentant d'expliquer ces phénomènes, les physiciens théoriciens ont profondément transformé, au début du XXe siècle, la physique par la découverte de la relativité par Einstein et par l'avènement de la mécanique quantique. Bien que la relativité ait eu un impact très limité sur la chimie, en revanche toute la chimie théorique est construite sur la mécanique quantique par le biais de ses applications aux structures moléculaires. La théorie quantique est la plus grande révolution conceptuelle de l'esprit humain dans le sens où l'interprétation des phénomènes quantiques heurte le sens commun.

## II. Les expériences fondatrices

### A. Catastrophe ultraviolette

Ce phénomène découle de la densité d'énergie infinie pour les grandes fréquences émises par un corps noir. Ce problème vient de la formule théorique développée par Rayleigh-Jeans, et qui contredisait l'observation. Un corps noir est un objet idéal qui absorbe et émet toutes les fréquences des rayonnements électromagnétiques. Les équations de la physique classique sont susceptibles de décrire l'intensité du rayonnement du corps noir en fonction de la fréquence pour une température fixe. Bien que la loi de Rayleigh-Jeans fonctionne parfaitement pour les basses fréquences, néanmoins elle diverge en  $\nu^2$  pour les hautes fréquences. La fréquence augmente à mesure que le rayonnement pénètre dans l'ultraviolet, ceci donne lieu à la catastrophe ultraviolette. Ce résultat déconcertant, a poussé bon nombre de théoriciens à chercher une explication théorique de rayonnement du corps noir. Max Planck en tentant de résoudre ce problème est parvenu à la formule :

$$d\rho(\nu, T) = \alpha(\nu/c) \times \frac{d\nu}{\exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right) - 1} \quad (1)$$

Cette formule, publiée le 19 Octobre 1900, collait parfaitement avec les données spectrales d'un corps noir. Le mot noir vient d'une propriété de l'objet et ne traduit pas l'aspect visuel du corps. Un four, le filament d'une ampoule, le soleil sont autant d'exemples de corps noir. Pour interpréter cette formule, Planck partira d'une étude statistique de l'entropie pour chaque atome constituant les parois du corps noir. Après plusieurs semaines de travail acharné, selon ses propos, il tombe sur le même profil théorique où les entités  $\alpha$  et  $\beta$  sont remplacées par la constante  $h$  :

$$d\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad [J/m^3] \quad (2)$$

Cette formule pouvant être écrite en fonction de la longueur d'onde sachant que  $\lambda\nu = c$  alors  $d\nu = -c d\lambda/\lambda^2$  :

$$d\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad [J/m^3] \quad (3)$$

Le nom de la constante  $h$ , publiée le 14 Décembre 1900, vient de la première lettre du mot "hilfe" qui signifie en Allemand "au secours". Il a utilisé ce mot car il était contraint d'admettre les arguments de Boltzmann sur le fait que l'entropie d'un système isolé est une propriété secondaire car elle dérive de mouvement des atomes. Planck défendait mordicus l'idée selon laquelle l'entropie est une propriété

fondamentale qui ne peut donc émerger d'une autre propriété. Dans un calcul intermédiaire entre les deux équations ci-dessus, il posa  $\epsilon = h\nu$ . Cette dernière stipule que les échanges d'énergies entre la matière et le rayonnement ne sont pas quelconques mais quantifiés. A la découverte de cette formule, Max Planck disait :

*"Après quelques semaines qui furent certes remplies par le travail le plus acharné de ma vie, un éclair se fit dans l'obscurité où je me débattais et des perspectives insoupçonnées s'ouvrirent à moi".*

Cf. Max Planck  
Initiation à la physique, trad., p.73.

Au sujet de cette quantification de l'énergie, *Louis de Broglie* disait encore :

*"Malgré l'importance et l'étendue des progrès accomplis par la physique dans les derniers siècles, tant que les physiciens ont ignoré l'existence des quanta<sup>1</sup>, ils ne pouvaient rien comprendre à la nature intime et profonde des phénomènes physiques car, sans quanta, il n'y aurait ni lumière, ni matière et s'il est permis de paraphraser un teste évangélique, on peut dire que rien de ce qui a été fait n'a été fait sans eux "*

Cf. Louis de Broglie  
La physique nouvelle et les quanta, p.6.

En développant sa formule, Planck ne pensait nullement à mettre en déroute la physique classique<sup>2</sup>. Son projet initial portait sur l'étude du spectre du corps noir afin de démontrer l'inexactitude de l'interprétation statistique de l'entropie proposée par Boltzmann. Ce faisant, Planck part du principe que l'interaction entre le rayonnement et la matière est responsable de l'irréversibilité des phénomènes macroscopiques alors même que les équations de la physique sont réversibles, d'où la problématique. Boltzmann considérait plutôt que les phénomènes microscopiques sont réversibles et que cette réversibilité est annihilée en passant à l'échelle macroscopique. Dans cette confrontation scientifique, des travaux ultérieurs ont donné raison à Boltzmann.

Le concept de la quantification s'est avérée indispensable à la compréhension des phénomènes énergétiques de l'atome. L'avènement de la constante de Planck a marqué le commencement de la *théorie quantique*. A l'époque, Planck et ses contemporains n'avaient pas conscience de la portée de cette découverte qui allait mettre en déroute la physique classique. Il a attribué la quantité  $\epsilon = h\nu$  à un artéfact de calcul ou encore un artifice mathématique permettant l'annihilation de la "catastrophe ultraviolette". Cette découverte passait presque inaperçue pendant cinq ans, jusqu'au 1905 où Einstein citait cette formule dans un article et stipulait que non seulement les échanges sont quantifiés mais le rayonnement lui-même est de nature corpusculaire. Le développement de l'énergétisme quantique de Planck a démontré que les phénomènes se produisaient quand un système (atomes, molécules, ... etc) passait d'un état énergétique à un autre en émettant ou en absorbant de l'énergie.

Ainsi, en utilisant le formalisme de la mécanique statistique, Max Planck est parvenu à une équation similaire à celle de Rayleigh-Jeans, mais avec le paramètre ajustable  $h$ . Il a trouvé que pour  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ , les données expérimentales pourraient être reproduites. Pour les basses fréquences, son équation est identique à celle de Rayleigh-Jeans, mais elle ne diverge pas pour les hautes fréquences. En outre, pour les conditions limites  $h \rightarrow 0$  ou  $T \rightarrow \infty$  nous avons :

1. Quantité d'énergie élémentaire finie et insécable
2. La théorie classique se heurte à de sérieuses contradictions suite à l'avènement du discontinu au niveau microscopique.

$$\frac{h\nu}{e k_B T} = 1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \dots + \underbrace{O(h\nu)^2}_{\text{Termes d'ordre 2 sont négligeables}} \quad (4)$$

$$\simeq 1 + \frac{h\nu}{k_B T} \quad (5)$$

En substituant l'Eq. (5) dans Eq. (2) on retombe sur l'expression classique de Rayleigh-Jeans :

$$\begin{aligned} d\rho(\nu, T) &= \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{1 + \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \\ &= \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu \end{aligned}$$

Notons dans cette formule, l'annihilation de la constante universelle  $h$ . Le profil théorique de la formule de Planck est une courbe en cloche asymétrique. Lorsque la température du corps noir augmente le maximum du spectre émis, se déplace vers des photons plus énergétiques (vers les fréquences élevées). La relation entre cet extremum et la température du corps noir est donnée par Wien<sup>3</sup> :

$$\lambda_{max} \times T = 2.8978 \times 10^{-3} [m K] \quad (6)$$

Cette relation est utilisée notamment, en astrophysique, pour déterminer la température de la surface des étoiles. Par ailleurs, Max Planck ne pouvait fournir de justifications pour son hypothèse de quantification de l'énergie. A cette époque, les physiciens théoriciens n'ont pas pris cette idée de quantification de l'énergie au sérieux jusqu'à ce qu'Einstein invoque une hypothèse similaire afin d'expliquer l'effet photoélectrique.

### B. L'effet photoélectrique

En 1887 Heinrich Hertz a prouvé expérimentalement que la lumière ultraviolette pouvait éjecter des électrons d'une surface métallique. La caractérisation rigoureuse de cette photo-émission a été menée par Philipp Lenard en 1900. L'expérience conduite par Lenard appelle les observations suivantes :

- L'existence d'une fréquence seuil  $\nu_0$  dépendante de la nature du métal.
- Si la lumière incidente a une fréquence  $\nu < \nu_0$  il n'y aura pas de photo-émission.
- Si la lumière incidente a une fréquence  $\nu > \nu_0$  la photo-émission se produit.
- La photo-émission se produit instantanément. La fréquence seuil est indépendante de la puissance du rayonnement incident, elle dépend uniquement de la nature du métal (sa composition chimique) et de son état de surface.

3. En 1879 Stefan a mesuré la densité d'énergie qui sortait d'une cavité (modèle du corps noir) chauffée à la température  $T$ . Il a formulé une relation empirique qui porte son nom :  $\sigma T^4$ . Ensuite vient Wien qui considère que s'il y a émission d'un rayonnement alors on aura un spectre associé à ce rayonnement. Il s'est proposé d'affiner l'analyse de Stefan en regardant de plus près la distribution des fréquences. Ce faisant il a remarqué que la densité d'énergie rayonnée émise présente un maximum à une longueur d'onde particulière ( $\lambda_{max}$ ) et que lorsque la température est doublée le maximum en question diminue de moitié, d'où la relation empirique qui porte son nom.

Ces observations ne trouvent pas d'interprétation dans la théorie classique. Selon cette théorie de la lumière, l'intensité de la lumière détermine l'amplitude de l'onde, de sorte qu'une plus grande intensité lumineuse devrait amener les électrons du métal à osciller plus violemment et à être éjectés avec une plus grande énergie cinétique. Au contraire, l'expérience a montré que l'énergie cinétique des électrons éjectés dépend de la fréquence de la lumière. L'intensité de la lumière affecte uniquement le nombre d'électrons éjectés et non leurs énergies cinétiques. En 1905 Albert Einstein s'est intéressé au problème de l'effet photoélectrique. Au lieu de supposer que les oscillateurs électroniques avaient des énergies données par la formule de Planck, Einstein a supposé que le rayonnement lui-même était constitué de paquets d'énergie  $E = h\nu$ , une sorte de grains de lumière appelés photons. Einstein a expliqué avec succès<sup>4</sup> l'effet photoélectrique en utilisant cette hypothèse en proposant la formule<sup>5</sup> :

$$\underbrace{h\nu + (-W_s)}_{\text{Energie avant émission}} = \underbrace{1/2 m v^2}_{\text{Energie après émission}} \quad (7)$$

Avec  $W_s = |e|V_s$  est le travail de sortie (ou travail d'extraction) valant quelques électron-volt et  $V_s$  est le potentiel de sortie. Le signe moins dans  $(-W_s)$  provient du fait que l'énergie du vide est prise comme origine des énergies. L'énergie cinétique étant une grandeur positive :

$$W_s + 1/2 m v^2 \geq W_s \Leftrightarrow h\nu \geq W_s \quad (8)$$

$$\Rightarrow \nu \geq \frac{W_s}{h} \quad (9)$$

Dans ce cas  $\frac{W_s}{h}$  correspond à la fréquence seuil permettant la photo-émission :

$$\nu_s = \frac{W_s}{h} \quad (10)$$

Cette dernière relation explique pour quelle raison  $\nu_s$  dépend de la nature du métal. La dépendance se manifeste à travers  $W_s$  qui est propre à chaque métal. En substituant (10) dans (7) :

$$1/2 m v^2 = h(\nu - \nu_s) \quad \text{avec} \quad \nu \geq \nu_s \quad (11)$$

Cette relation exprime une corrélation linéaire positive entre l'énergie cinétique de l'électron éjecté et la fréquence du rayonnement incident. L'augmentation de l'intensité de l'onde incidente entraîne mécaniquement un accroissement du nombre de photons bombardant la cible métallique. Aujourd'hui Albert Einstein est considéré comme l'inventeur (ou le découvreur) des quanta. C'était lui qui avait introduit, pour la première fois, la constante  $h$  dans la lumière elle-même, dans son article<sup>6</sup> de 1905.

4. Il a été récompensé par un Prix Nobel de physique 1922.

5. En utilisant l'argument de la conservation de l'énergie, Albert Einstein a mis en évidence que l'énergie cinétique de l'électron éjecté est égale à l'énergie incidente ( $h\nu$ ) moins le minimum d'énergie ( $W_s$ ) nécessaire à l'extraction de l'électron.

6. On a Heuristic Point of View about the Creation and Conversion of Light. Albert Einstein - Annalen der Physik, 132-148, 1905.

### C. Spectre atomique de l'hydrogène

Rutherford a proposé le modèle planétaire pour lequel les électrons gravitent autour du noyau d'un atome. Un problème avec ce modèle est que, de manière classique, les électrons en orbite subissent une accélération centripète (vers l'intérieur), et les charges qui accélèrent perdent de l'énergie en irradiant. Cela signifie qu'une orbite électronique stable est classiquement interdite<sup>7</sup>. Bohr a néanmoins supposé des orbites électroniques stables avec le moment cinétique électronique quantifié :

$$l = mvr = n\hbar$$

La quantification du moment cinétique signifie que le rayon de l'orbite et l'énergie seront également quantifiés. Dans ce qui suit nous tenterons de démontrer la condition de fréquence de Bohr régissant la quantification des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. En appliquant le principe fondamental de la physique :

$$\sum_i \vec{F}_i = m \vec{a} \quad \text{avec} \quad \vec{a} = a_T \vec{u}_\theta + a_n \vec{u}_n \Rightarrow a = a_n = -\frac{v^2}{r} \quad (\text{accélération tangentielle } a_T = 0)$$

L'électron en rotation sur une orbite circulaire autour du noyau, subit l'interaction nucléaire (effet du noyau) à travers la force d'interaction Coulombienne :

$$\vec{F} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z|e|^2}{r^2} \vec{u}_n \quad \text{avec} \quad Z = 1 \quad \text{pour l'atome d'hydrogène} \quad (12)$$

En appliquant le principe fondamental de la dynamique, il vient :

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|e|^2}{r^2} \vec{u}_n = -\frac{v^2}{r} \vec{u}_n \Rightarrow r = \frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0 m v^2} \quad (13)$$

La quantification du moment cinétique :

$$|\vec{l}| = n\hbar = mvr \Rightarrow v = \frac{n\hbar}{mr} \quad \text{avec} \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (14)$$

En substituant (14) dans (13) :

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{|e|^2 m} \quad (15)$$

Un calcul classique de l'énergie totale de l'électron donne :

$$E = E_c + E_p = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|e|^2}{r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{|e|^2}{r} \quad (16)$$

En substituant (15) dans (16) :

$$E = -\frac{|e|^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{m|e|^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} \Rightarrow E = -\frac{m|e|^4}{32\pi^2\epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (17)$$

7. En gravitant autour du noyau, les électrons rayonnent, perdent graduellement leur énergie et finissent leur "course" sur le noyau conformément à la théorie de l'électron de Lorentz.

Le signe moins indique que cette énergie est une énergie de liaison. En terme de différence d'énergie nous obtenons :

$$\Delta E = E(n_2) - E(n_1) = -\frac{m|e|^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = 2\pi\hbar\nu \quad (18)$$

Elle traduit le fait que toute émission de lumière provient essentiellement d'un passage de l'atome d'un état d'énergie supérieur  $E_2 \equiv E(n_2)$  vers un état d'énergie inférieur  $E_1 \equiv E(n_1)$ , d'où :

$$\Rightarrow \nu = \frac{m|e|^4}{64\pi^3\epsilon_0^2\hbar^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (19)$$

Cette dernière équation décrit la condition de fréquence de Bohr. Cette formule est en accord avec la relation empirique de Rydberg<sup>8</sup> :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \times \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{avec } n_2 > n_1 \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (20)$$

$$\text{Nous savons que } \nu = c\bar{\nu} \Rightarrow R_H = \frac{m|e|^4}{64\pi^3\epsilon_0^2\hbar^3c} = 1.0967 \times 10^{-7} m^{-1}$$

Avec  $R_H$  est la constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène. Dans son raisonnement, Bohr<sup>9</sup> a supposé que les raies discrètes observées dans le spectre de l'atome d'hydrogène étaient dues aux transitions d'un électron d'une orbite d'énergie autorisée à une autre. Il a en outre supposé que l'énergie d'une transition est acquise ou libérée sous la forme d'un photon, Eq. (18). Par voies de conséquence, la condition de fréquence ainsi que l'expression de Bohr pour les niveaux d'énergie autorisés, correspondent bien au spectre d'atomes d'hydrogène observé. Cependant, cela ne fonctionne que pour les atomes avec un seul électron, les hydrogénoides.

### III. Dualité onde-particule

Selon de la théorie de la relativité<sup>10</sup>, la masse d'une particule varie avec sa vitesse suivant :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad \text{avec } c > v \quad (21)$$

Avec  $m_0$  est la masse de la particule au repos et  $m$  étant sa masse relativiste. Nous remarquons à partir de cette expression :

$$v \ll c \Rightarrow \left(\frac{v}{c}\right) \mapsto 0 \Rightarrow m = m_0$$

Or d'après la seconde loi de Newton, nous avons :

$$F = \frac{dp}{dt} \quad (22)$$

L'énergie cinétique relativiste d'une particule peut être définie comme le travail requis afin d'enclencher le mouvement de la particule qui était initialement au repos. Autrement dit, cette énergie

8. Balmer est le premier à développer une expression donnant les fréquences spectrales de l'atome d'hydrogène :  $\nu \simeq \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$

9. Il a également supposé que si l'atome demeure dans son état fondamental, de basse énergie, il n'émet pas de rayonnement.

10. La masse d'un corps ayant une vitesse proche de celle de la lumière  $v \mapsto c \Rightarrow m \mapsto \infty$ . Ainsi, il est impossible de communiquer une vitesse proche de  $c$  car il va falloir disposer d'une énergie infinie.

exprime le passage d'un état statique ( $v = 0$ ) à un état dynamique ayant une vitesse  $v \neq 0$ . Nous rappelons que le travail total étant la somme (l'intégrale) des travaux élémentaires. De façon analogue nous pouvons intégrer l'énergie cinétique relativiste ( $E_c$ ) sur l'ensemble des vitesses soit :

$$dE_c = F \times dx \Rightarrow E_c = \int_{v=0}^v F dx = \int_{v=0}^v \frac{dp}{dt} dx \quad (23)$$

Multiplions cette dernière intégrale par  $\frac{dt}{dt}$ , on obtient :

$$E_c = \int_{v=0}^v F dx = \int_{v=0}^v \frac{dp}{dt} \frac{dx}{dt} dt = \int_{v=0}^v v \frac{dp}{dt} dt = \int_{v=0}^v v \frac{d(m(v)v)}{dt} dt \quad (24)$$

$$\Rightarrow E_c = \int_{v=0}^v v d(m(v)v) dt \quad (25)$$

En substituant (21) dans (25) nous obtenons :

$$E_c = \int_{v=0}^v \frac{m_0 v}{\left[1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right]^{3/2}} dv = \left[ \frac{c^2 m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \right]_0^v = \frac{c^2 m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} - c^2 m_0 \quad (26)$$

$$\Rightarrow E_c = c^2 m_0 \times \left[ \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} - 1 \right] \quad (27)$$

Cette intégrale a été résolue en utilisant le logiciel Matlab<sup>®</sup>, le script complet est disponible à la fin du document. Tenant compte de l'équation (21), cette énergie cinétique s'écrit :

$$E_c = (m - m_0) c \quad (28)$$

Par ailleurs, en considérant l'équation (21), la quantité de mouvement<sup>11</sup> de la particule vaut :

$$p = m v = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} v \Leftrightarrow p^2 = \frac{m_0^2 v^2}{c^2 - v^2} \Rightarrow v^2 = \frac{p^2 c^2}{m_0^2 + p^2} \quad (29)$$

D'un autre côté, d'après (27) nous avons :

$$\left[ E_c + c^2 m_0 \right]^2 = \frac{m_0^2 c^4}{c^2 - v^2} \quad (30)$$

Substituons maintenant (29) dans (30) :

$$\left[ E_c + c^2 m_0 \right]^2 = \frac{m_0^2 c^4}{c^2 - \frac{p^2 c^2}{m_0^2 + p^2}} = \frac{m_0^2 c^4 (m_0^2 + p^2)}{c^2 m_0^2 + c^2 p^2 - c^2 p^2} = c^2 (m_0^2 + p^2) \quad (31)$$

11. Rappelons que la quantité de mouvement est une grandeur vectorielle, proportionnelle au vecteur d'onde  $\vec{k}$ , soit  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ . Le vecteur d'onde pointe dans la direction de propagation du rayonnement électromagnétique et son module vaut  $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ .



$$\Rightarrow [E_c + c^2 m_0]^2 = (c m_0)^2 + (c p)^2 \quad (32)$$

Substituons l'expression de l'énergie cinétique par l'Eq. (28) il vient :

$$\Rightarrow (m c^2)^2 = (c m_0)^2 + (c p)^2, \quad \text{avec } E = m c^2 \quad (33)$$

$$\Rightarrow E^2 = (c m_0)^2 + (c p)^2 \quad (34)$$

$$\Rightarrow E = [(c m_0)^2 + (c p)^2]^{1/2} \quad (35)$$

C'est l'équation fondamentale de la relativité restreinte. Pour un photon, sa masse au repos est nulle ( $m_0 = 0$ ), par conséquent :

$$E = [(p c)^2]^{1/2} = p c \quad (36)$$

Nous avons également, compte tenu de la quantification de l'énergie que  $E = h \nu$  :

$$E = p c = h \nu, \quad \text{avec } c = \lambda \nu \quad (37)$$

$$h \nu = p \lambda \nu \quad (38)$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{h}{p} \quad (39)$$

Notez que  $m$  fait référence à la masse relativiste, car la masse au repos d'un photon est nulle. Puisque la lumière peut se comporter à la fois comme une onde (elle peut être diffractée et qu'elle a une longueur d'onde) et comme une particule (elle contient des paquets d'énergie  $h\nu$ ), de Broglie a expliqué en 1924 que la matière pouvait aussi présenter cette dualité onde-particule. Il a ajouté que la matière obéirait à la même équation (39) que la lumière. En 1927, Davisson et Germer ont observé des schémas de diffraction en bombardant des métaux avec des électrons, confirmant ainsi la proposition de de Broglie. L'équation de de Broglie justifie l'hypothèse de Bohr  $l = mvr = n\hbar$ . Si nous considérons un électron comme une onde, pour que l'orbite des électrons soit stable, elle doit compléter un nombre entier de longueurs d'onde au cours de son orbite. Sinon, cela interférerait de manière destructive avec lui-même. Cette condition peut être écrite comme :

$$2\pi r = n\lambda$$

En utilisant la relation de de Broglie  $p = \frac{h}{\lambda}$ , l'équation prend la forme :

$$mvr = n\hbar$$

Laquelle est identique à l'équation de Bohr  $l = mvr = n\hbar$ . Pour donner un ordre de grandeur, un électron accéléré par une différence de potentiel  $U$ , son onde associée est :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m|e|U}} \quad (40)$$

Avec  $m = 9.1093 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  est la masse de l'électron et  $e = -1.6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  sa charge. A titre illustratif pour  $U = 100 \text{ eV} \Rightarrow \lambda = 0.12 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ . Bien que l'équation de de Broglie justifie l'hypothèse de quantification de Bohr, elle démontre au même temps une déficience du modèle de Bohr. Dans le

même sillage, Werner Heisenberg a montré que la dualité onde-particule conduit au fameux principe d'indétermination :

$$\Delta x \Delta p \approx h$$

L'un des résultats du principe d'indétermination est que si le rayon orbital  $r$  d'un électron dans un atome est connu avec précision, le moment cinétique doit être complètement inconnu. Le problème avec le modèle de Bohr est qu'il spécifie  $r$  exactement et qu'il spécifie également que le moment angulaire orbital doit être un multiple entier de  $\hbar$ , d'où l'incompatibilité avec le principe d'indétermination. Ce principe sera abordé plus en détail dans le prochain chapitre. Toute la dialectique et le perfectionnement atteint par la doctrine corpusculaire, ne sonne pas le glas définitivement de la conception ondulatoire. Le rayonnement électromagnétique, en fonction des conditions empiriques, se manifeste par les deux natures corpusculaire et ondulatoire. En effet, *ce rayonnement n'est jamais définitivement un jet granulaire ni une onde au sens classique du terme, il se déploie simultanément sous les deux aspects.*

Script Matlab<sup>®</sup> permettant la résolution de l'intégrale (26) :

```

clc ; clear all ;

% Samir Kenouche - Le 24/01/2019
syms v c m0

fun = (m0*v)/sqrt(1 - (v/c)^2) ; % CONSTRUCTION DE LA FONCTION (m(v)*v)
fun_diff = v*diff(fun, v) ;      % DERIVEE DE d(m(v)*v)

fun_simple = simple(fun_diff) ;  % SIMPLIFICATION DE LA FONCTION DERIVEE
pretty(fun_simple) ;             % IMPRESSION SCIENTIFIQUE FONCTION A INTEGRER

my_int = int(fun_simple, v) ;    % CALCUL SYMBOLIQUE DE L'INTEGRALE
pretty(my_int) ;                 % IMPRESSION SCIENTIFIQUE DE LA PRIMITIVE

>>

      m0 v
-----
/      2 \3/2
|      v |
| 1 - -- |
|      2 |
\      c /

      2
      c m0
-----
/      2 \1/2
|      v |
| 1 - -- |
|      2 |
\      c /

% EXP. ANALYTIQUE DE LA FONCTION A INTEGRER

% LA PRIMITIVE CALCULEE

```

## Références

Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1995**.

Cohen-Tannoudji, Diu, and Laloe, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, **1977**.