

Chapitre I

Rappels de mécanique et d'électromagnétisme classiques

Ce chapitre a pour but de rappeler quelques notions physiques importantes pour la compréhension de la structure de la matière et de la stabilité des édifices atomiques et moléculaires. Bien que l'on puisse montrer que la physique classique ne peut rendre compte correctement de l'existence des atomes et des molécules, elle reste porteuse de concepts utiles qui permettent de poser les problèmes physiques en les formalisant dans un langage mathématique. Nous nous attacherons donc à définir des notions importantes telles que celles d'état dynamique, de grandeurs physiques (énergie potentielle et énergie cinétique par exemple), ainsi que l'équation fondamentale de la dynamique classique ; nous montrerons pourquoi ces notions sont essentielles pour comprendre comment des particules peuvent rester liées ensemble et former des atomes ou des molécules.

I. Etat dynamique d'un système

I.1. Définition

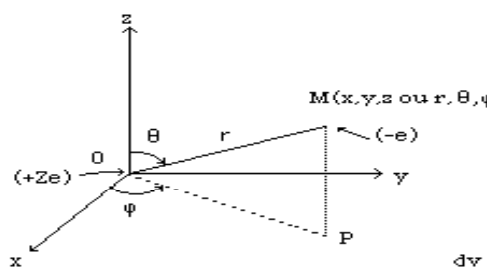
En mécanique classique, l'état dynamique d'un système de particules est défini par l'expression de leurs **positions** et de leurs **quantités de mouvement** (les variables dynamiques) en fonction du temps. Dans un repère cartésien, chaque particule (indicée par la lettre i) est donc repérée par la donnée de 6 variables fonctions du temps :

$$x_i(t), y_i(t), z_i(t), p_{x_i}(t), p_{y_i}(t), p_{z_i}(t)$$

Cet ensemble de relations définit la **trajectoire** du système de particules au cours du temps et caractérise totalement son mouvement. C'est ce que l'on cherche à déterminer en mécanique classique.

I.2. Coordonnées sphériques

Dans le cas d'un problème à force centrale, c'est-à-dire quand la force qui s'exerce sur le système ne dépend que de sa distance à un point fixe, (comme le mouvement d'une planète soumise au champ gravitationnel du soleil ou un électron soumis à l'attraction d'un noyau atomique), le choix des coordonnées cartésiennes x_i , y_i et z_i n'est pas judicieux : elles conduisent à des équations et une représentation du mouvement trop compliquées. On préfère utiliser les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) permettant de simplifier ces équations et de visualiser le mouvement de manière plus simple :



$$\begin{aligned}
 x &= r \sin \theta \cos \phi \\
 y &= r \sin \theta \sin \phi \\
 z &= r \cos \theta
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r &\in [0, \infty[\\
 \theta &\in [0, \pi] \\
 \phi &\in [0, 2\pi]
 \end{aligned}$$

élément de volume :

$$dv = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

II. Grandeurs physiques

II.1. Définition

Outre les positions et vitesses (ou quantités de mouvement), on peut s'intéresser à d'autres grandeurs telles que l'énergie cinétique T , l'énergie potentielle V , l'énergie totale E , ou le moment cinétique de chaque particule :

$$\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p}$$

Ces grandeurs sont des **fonctions continues** des variables dynamiques : elles varient continuellement au cours du temps (le long de la trajectoire). **En mécanique classique toutes les valeurs possibles de l'énergie sont accessibles et cette énergie peut s'échanger continuellement.**

II.2. Exemples

- **Energie cinétique d'une particule de masse m :**

$$T_i = \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{p_i^2}{2m}$$

Pour Z particules, l'énergie cinétique totale est simplement la somme des énergies cinétiques individuelles.

$$T = \sum_{i=1}^Z T_i$$

- **Energie potentielle d'interaction coulombienne entre deux particules :**

Dans un atome constitué de particules chargées, l'énergie d'interaction entre ces particules est de type coulombien ; elle dépend des charges des particules et de la distance qui les sépare. Soient deux particules i et j de charge q_i et q_j distantes de r_{ij} ; leur énergie d'interaction est (en Joules) :

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{\left((x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2\right)^{1/2}}$$

ϵ_0 est la permittivité du vide.

Cette énergie potentielle dépend des positions des particules i et j . Elle n'est donc pas caractéristique d'une seule particule. L'énergie potentielle totale ne peut donc pas être mise sous la forme d'une somme d'énergies potentielles individuelles. Ainsi l'énergie potentielle totale d'interaction entre Z électrons en orbite autour d'un noyau se met sous la forme :

$$V = \sum_{i=1}^Z \sum_{j>i}^Z V_{ij}$$

La sommation sur $j > i$ évite de compter deux fois la même interaction.

Dans le cas de l'interaction entre un électron et un noyau atomique j beaucoup plus lourd et lent, on peut considérer ce dernier comme fixe et le placer à l'origine des coordonnées ($x_j = y_j = z_j = 0$). L'énergie potentielle d'attraction à laquelle est soumis l'électron i est alors :

$$V_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{r_i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{\left((x_i)^2 + (y_i)^2 + (z_i)^2\right)^{1/2}}$$

Elle ne dépend plus des coordonnées du noyau et peut être considérée comme une énergie potentielle propre à l'électron et due au champ "externe" du noyau. L'énergie potentielle totale d'interaction de Z électrons avec le noyau est alors :

$$V = \sum_{i=1}^Z V_i$$

- Energie totale :

L'énergie totale d'un ensemble de particules est simplement la somme de l'énergie cinétique totale et de l'énergie potentielle totale. Dans le cas d'un atome neutre composé de Z électrons de charge $-e$ gravitant autour d'un noyau de charge $+Ze$ (considéré comme fixe et placé à l'origine des coordonnées), l'énergie totale s'écrit :

$$E = T + V_{ee} + V_{Me} = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^Z \sum_{j>i}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r_i}$$

II.3. Invariant du mouvement

Certaines grandeurs physiques se conservent au cours du mouvement. Elles servent alors à caractériser le mouvement. On les appelle **invariants ou constantes du mouvement**.

Dans le cas où les forces dérivent d'une énergie potentielle (système conservatif), il en est ainsi de l'énergie totale E : l'énergie totale d'un ensemble de particules en interaction est constante au cours du temps.

Un autre invariant du mouvement est le moment cinétique $\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p}$. C'est un vecteur de coordonnées :

$$\begin{cases} l_x = yp_z - zp_y \\ l_y = zp_x - xp_z \\ l_z = xp_y - yp_x \end{cases}$$

Cette grandeur physique n'est cependant invariante que dans le cas de force centrale.

III - Equation fondamentale de la dynamique

L'équation fondamentale de la mécanique, ou équation de Newton, permet de déterminer l'état dynamique et donc la trajectoire des particules.

III.1. Notion de force

Nous nous limiterons aux forces conservatives : par définition, la force conservative qui s'exerce sur une particule i dérive de l'énergie potentielle à laquelle est soumise cette particule.

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i V, \text{ soit sur chaque axe : } \begin{cases} F_{xi} = -\partial V / \partial x_i \\ F_{yi} = -\partial V / \partial y_i \\ F_{zi} = -\partial V / \partial z_i \end{cases}$$

Si l'énergie potentielle V dépend des coordonnées de plusieurs particules, il en est de même pour la force. On dit alors que les mouvements de ces particules sont **couplés**

Une fois connues les positions, les vitesses et les forces à un instant donné, il est théoriquement possible de déterminer exactement ces grandeurs à n'importe quel instant grâce à l'équation de Newton.

III.2. Equation de Newton

Pour chaque particule i , on définit une équation aux dérivées partielles qui relie la force à l'accélération $\vec{\Gamma}_i$:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} = m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = m \vec{\Gamma}_i$$

soit pour chaque composante dans le repère cartésien :

$$\begin{cases} F_{xi} = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = m \frac{d^2 x_i}{dt^2} = m \Gamma_{xi} \\ F_{yi} = -\frac{\partial V}{\partial y_i} = m \frac{d^2 y_i}{dt^2} = m \Gamma_{yi} \\ F_{zi} = -\frac{\partial V}{\partial z_i} = m \frac{d^2 z_i}{dt^2} = m \Gamma_{zi} \end{cases}$$

On obtient donc, si l'on veut décrire N particules, un ensemble de $3N$ équations différentielles aux dérivées partielles dont la résolution (analytique ou numérique) nécessite la

donnée de conditions initiales pour les positions et les vitesses. S'il existe une énergie potentielle d'interaction entre les particules alors ces équations sont couplées : la force qui s'exerce sur une particule dépend de la position des autres particules. Il s'en suit une complication mathématique insurmontable qui fait qu'au delà de 2 particules on est confronté au **problème à N corps** : les équations mathématiques sont insolubles à cause de cette interaction entre les particules. **On se contente le plus souvent de chercher des solutions approchées.**

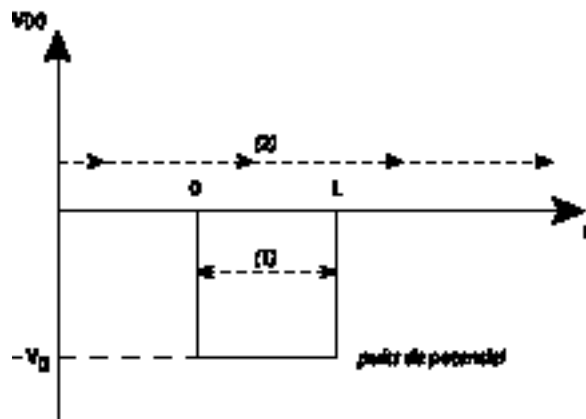
Exemple : dans le cas de l'étude du système solaire, on néglige en première approximation l'interaction gravitationnelle entre les planètes, qui est beaucoup plus faible que l'interaction avec le soleil. On décrit alors le mouvement de chaque planète indépendamment des autres dans le seul champ du soleil supposé fixe.

Dans le cas de l'interaction coulombienne, cette approximation est délicate car la répulsion entre les électrons gravitant autour du noyau atomique est du même ordre de grandeur que l'attraction du noyau.

IV - Etats liés ou libres

La compétition entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle est d'une importance cruciale pour déterminer si une particule se déplace librement dans tout l'espace ou si au contraire elle reste attachée à une portion seulement de l'espace. Dans le premier cas on dit que la particule est **libre**, dans le second, on dit qu'elle est dans un état **lié ou liant**.

Exemple : Cas d'une particule se déplaçant sur un axe $x'Ox$ soumise à un "puits de potentiel carré" entre 0 et L . L'énergie potentielle prend la forme suivante :



Si l'énergie cinétique initiale est non nulle et inférieure à la hauteur du puits, le système va évoluer au cours du temps selon la ligne horizontale (1). La trajectoire de la particule est confinée entre les deux bords du puits de potentiel. La particule est donc prisonnière du segment $[0, L]$. On dit qu'elle est **liée** au segment. L'existence de ce "puits de potentiel" est à l'origine de ce phénomène.

Si au contraire l'énergie cinétique initiale est plus grande que la hauteur du puits, alors la trajectoire à énergie totale constante ne rencontre jamais la courbe d'énergie potentielle (ligne 2), et la particule peut alors se déplacer sur l'axe $x'Ox$. Elle n'est pas liée au segment et est dite **libre**.

V. Ondes électromagnétiques

V.1. Notion d'onde

A côté de la mécanique classique coexiste indépendamment la théorie de Maxwell de l'électromagnétisme. Dans ce cadre, la lumière visible ou invisible est décrite par une onde, c'est à dire une oscillation du champ électromagnétique dans le temps et l'espace.

Une onde électromagnétique est décrite par la donnée du champ électrique $\mathbf{E}$ et du champ magnétique $\mathbf{B}$ comme fonctions de l'espace et du temps. La propagation de l'onde est décrite par les équations de Maxwell. Dans le vide, il suffit de résoudre pour chaque composante de $\mathbf{E}$ ou $\mathbf{B}$ (notée Ψ) :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$$

La solution d'une telle équation est de la forme (pour une propagation suivant l'axe x) :

$$\Psi = \Psi_0 \exp i(kx - \omega t)$$

où k est le vecteur d'onde et ω la pulsation, liée à la fréquence du rayonnement par la relation : $\omega = 2\pi\nu$. La longueur d'onde λ et le nombre d'onde $\bar{\nu}$ sont définis par :

$$\lambda = 2\pi/k = c/\nu = 1/\bar{\nu}$$

V.2. Energie électromagnétique

Les ondes lumineuses transportent de l'énergie. L'**énergie électromagnétique** U disponible à un instant donné par unité de volume est proportionnelle au carré du module du champ électrique (on néglige le champ magnétique). Pour une onde plane se déplaçant dans le vide, on a :

$$U = \varepsilon_0 |E|^2$$

L'**intensité lumineuse** I est définie comme l'énergie transportée par unité de temps à travers une unité de surface. Elle est proportionnelle à la moyenne temporelle du carré du module du champ électrique. Pour une onde plane se déplaçant dans le vide, l'intensité lumineuse s'exprime par la relation :

$$I = \varepsilon_0 c \langle |E|^2 \rangle$$

Dans cette formule, le symbole $\langle \rangle$ signifie "moyenne temporelle".

La conséquence de l'existence de cette énergie électromagnétique est que tout corps qui émet un rayonnement et donc perd de l'énergie sous forme électromagnétique doit en vertu du principe de conservation de l'énergie totale perdre de l'énergie mécanique (cinétique ou potentielle).

V.3. Interférences lumineuses

La propriété d'interférence est inhérente à tout phénomène ondulatoire. C'est en particulier une manifestation typique du caractère ondulatoire de la lumière. L'interférence se produit lorsque l'on combine deux ondes. Appelons Ψ_1 et Ψ_2 les amplitudes de deux ondes se combinant. Dans le cas de la lumière se propageant dans un milieu isotrope, ces amplitudes sont des amplitudes de champ électrique, car ce dernier est la grandeur physique vectorielle caractéristique de l'onde électromagnétique.

D'après le principe de superposition, l'amplitude de l'onde résultante est la somme des amplitudes Ψ_1 et Ψ_2 :

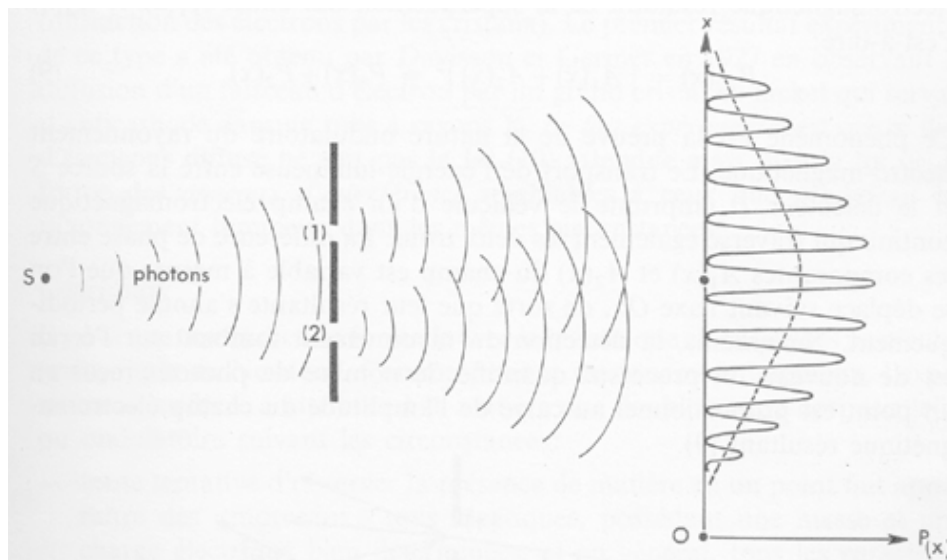
$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

L'intensité résultante est proportionnelle au carré de l'amplitude Ψ . En négligeant (pour simplifier les notations) la moyenne temporelle, on a donc :

$$I \propto \Psi^2 = \Psi_1^2 + \Psi_2^2 + 2 \cdot \Psi_1 \Psi_2$$

Les intensités ne s'ajoutent pas et il apparaît un **terme supplémentaire dit d'interférence**. Lorsque ce terme est négatif, il diminue l'intensité lumineuse globale ; l'**interférence** est dite **destructive**. Lorsqu'il est positif, l'intensité globale est plus importante que la somme des intensités de Ψ_1 et Ψ_2 ; l'**interférence** est dite **constructive**.

L'expérience illustrative de cette propriété d'interférences est celle des fentes de Young.



Diffraction du rayonnement électromagnétique par des trous d'Young. En pointillé, l'intensité $I_1(x)$ ou $I_2(x)$ du flux diffracté par un trou unique. En trait plein, l'intensité $I(x)$ diffractée par deux trous.