

Rappel

En Physique Quantique, **le processus de mesure d'une quantité «observable» produit une valeur aléatoire**, en général. Cela veut dire que la même mesure effectuée sur N répliques d'un système dans le même état, donne en général N valeurs différentes. Par contre, si on effectue deux fois de suite la même mesure sur le même système, on obtient deux fois la même valeur.

Il faut donc admettre **qu'au moment d'une mesure le système change d'état**, et passe à un état «spécial» pour lequel la mesure donne avec certitude la valeur qu'on vient de mesurer. C'est le **collapse de la fonction d'onde**.

Etant donné une observable A, les états pour lesquels la mesure de A donne une valeur avec certitude, sont les états propres de l'opérateur A qui décrit l'observable. La valeur propre est la valeur mesurée. Pour les observables x et p, les états propres sont respectivement les fonctions delta de Dirac et les ondes planes.

L'oscillateur harmonique quantique en une dimension est un système qui admet des solutions simples pour les fonctions propres et valeurs propres de l'énergie.

En particulier, les valeurs propres de l'énergie sont espacées de manière uniforme, avec un espacement qui vaut $\Delta E = \hbar\omega$

La quantification de l'énergie de l'oscillateur harmonique est ce qui permet d'expliquer la quantification de l'énergie du photon, par le biais de la théorie de l'électrodynamique quantique.

Cours 09

Les spectres d'absorption et d'émission des atomes

Les modèles atomiques de Thomson et de Rutherford

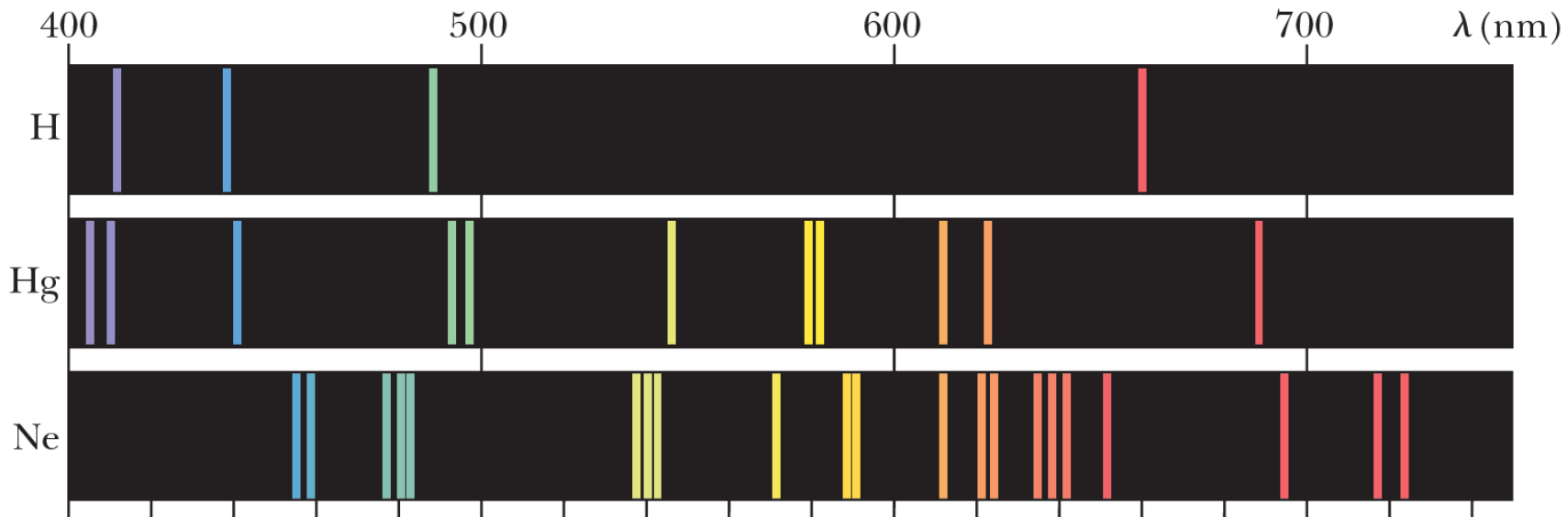
Le modèle de Bohr de l'atome de Hydrogène

L'interprétation des spectres atomiques

Avant le développement de la Physique Quantique, un des plus grands défis était **l'interprétation des spectres d'émission et d'absorption des atomes**.

Un gaz raréfié d'atomes, soumis à une décharge électrique, émet de la lumière. C'est le principe des tubes «néon».

Contrairement à un corps noir (c.-à-d. à un objet chauffé à une température T), cette émission est composée seulement d'un certain nombre de lignes discrètes très étroites, séparées de régions spectrales sans émission.

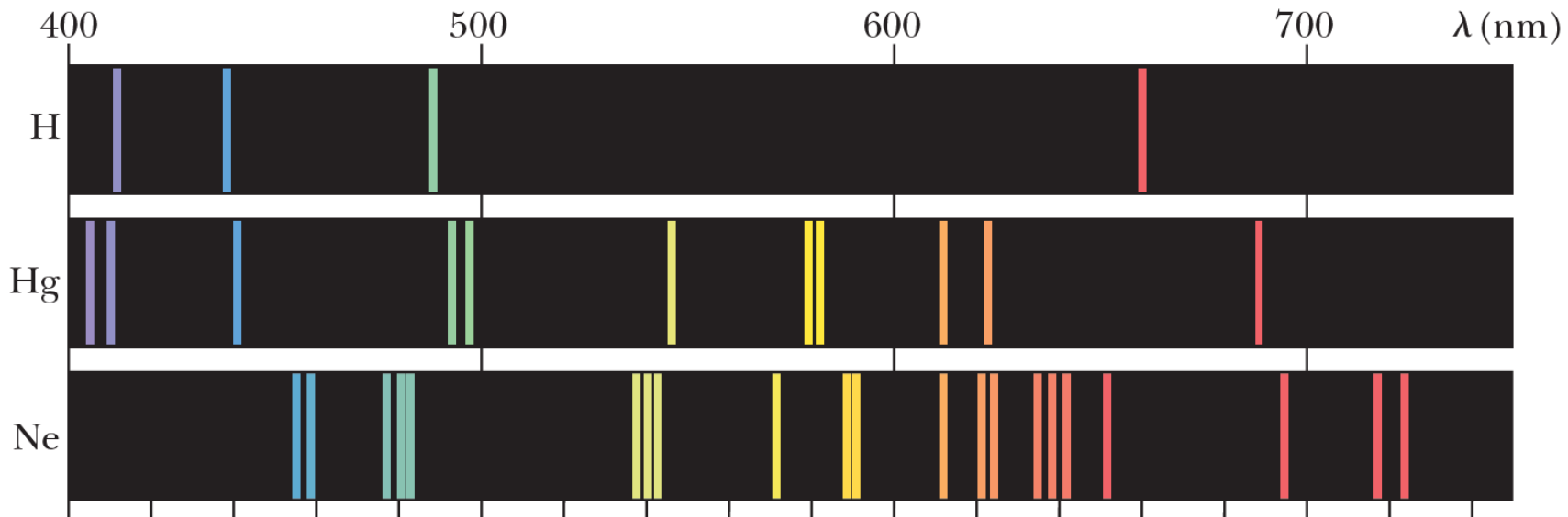


L'interprétation des spectres atomiques

L'atome le plus simple, l'Hydrogène, présente le spectre d'émission le plus simple. Il est caractérisé par très peu de lignes.

Le spectre d'émission peut être utilisé comme une «signature» des différents éléments chimiques. Il est souvent utilisé pour déterminer leur présence dans un échantillon de composition inconnue.

Les tubes néon utilisent ce principe pour émettre une lumière rouge, qui caractérise le spectre d'émission du néon. Les tubes de différentes couleurs sont obtenus avec un gaz émettant dans l'ultraviolet (typiquement du mercure) qui à son tour excite des matériaux fluorescents sur les parois du tube, qui émettent dans des différentes couleurs.

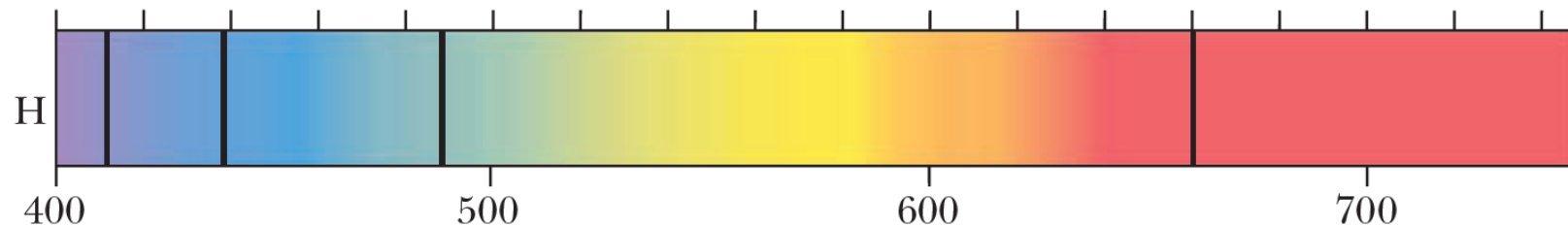


L'interprétation des spectres atomiques

De façon similaire, **les spectres d'absorption** des atomes montrent des lignes «noires» discrètes, sur un fond qui ne montre pas d'absorption de lumière. Les lignes sont aux mêmes longueurs d'onde que celle des spectres d'émission

On mesure l'absorption en envoyant de la lumière blanche (c.-à-d. avec toutes les composantes spectrales) sur un échantillon, et on regarde quelles composantes ont été absorbées et quelles ont passé à travers l'échantillon.

Tout comme l'émission, la spectroscopie par absorption est très utiles. Par exemple, les lignes d'absorption dans le spectre de la lumière du soleil mettent en évidence les éléments présent dans l'atmosphère solaire. C'est ainsi qu'on a découvert l'hélium. Aujourd'hui la spectroscopie par absorption est utilisée pour analyser la composition chimique de beaucoup d'objets. Par exemple, l'absorption par l'hémoglobine est le principe de fonctionnement de l'oxymètre qu'on utilise pour mesurer la saturation d'oxygène dans le sang.



Les séries spectrales de l'hydrogène

Entre 1860 et 1885 on a accumulé beaucoup de données sur la spectroscopie des atomes. **La nature discrète des lignes spectrales n'était pas en accord avec les (très simples) modèles atomiques disponibles.**

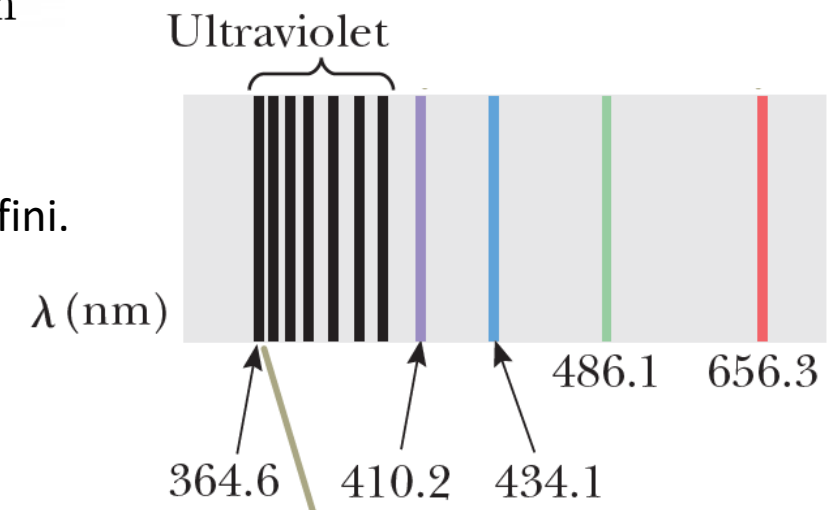
En 1885, J. J. Balmer (un enseignant Suisse) a découvert que les lignes spectrales de l'hydrogène sont caractérisée par une loi empirique très simple qui explique leurs longueurs d'onde. La loi de la série de Balmer, améliorée par J. Rydberg est

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

Ici R_H est la constante de Rydberg, qui vaut $R_H = 1.097\,373\,2 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

La série de Balmer décrit les longueurs d'onde mesurées avec une précision de 0.1%.

On remarque que la série admet une limite finie pour n qui tend vers l'infini.



Les séries spectrales de l'hydrogène

Le spectre de l'atome d'hydrogène montre d'autres lignes en plus de celles de la série de Balmer.

Après la découverte de Balmer, on s'est aperçu que ces autres lignes forment d'autres séries caractérisées par des lois empiriques similaires. Ce sont les séries de Lyman, de Paschen, et de Brackett.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

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

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

Cette régularité et le fait que la constante de Rydberg apparait dans toutes ces lois, indiquent **qu'une théorie fondamentale doit en être à la base**. Mais avant 1900 aucune théorie permettait d'expliquer ces observations remarquables.

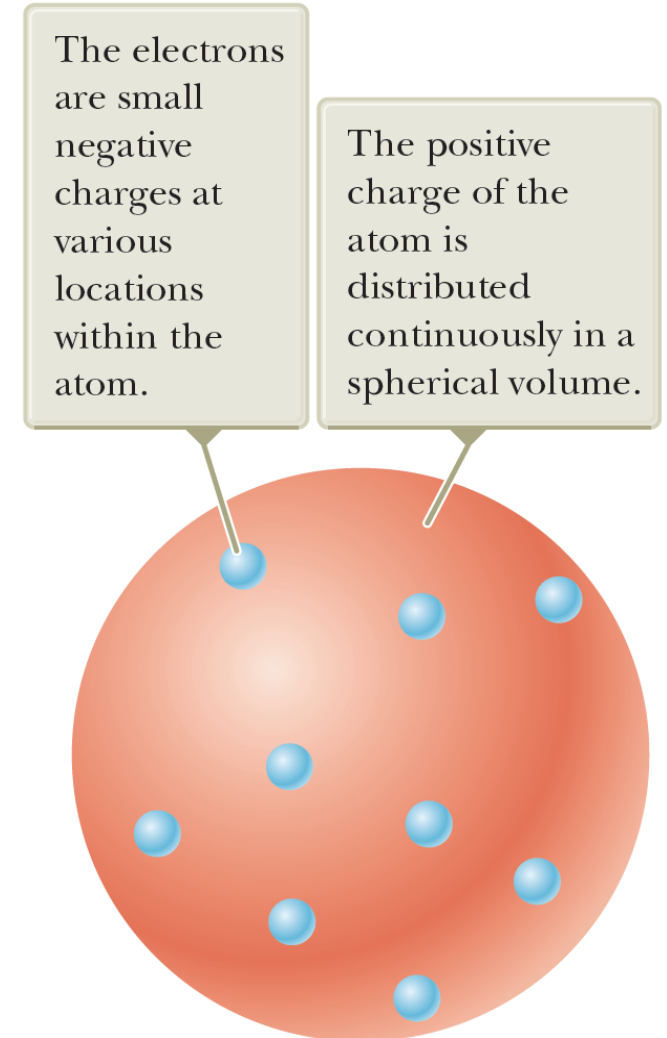
Le modèle de l'atome de Thomson

Depuis l'antiquité, l'homme a formulé l'hypothèse des atomes et a imaginé ces objets comme les unités fondamentales et indivisibles de la matière. Pour cette raison, ils ne devaient pas avoir de structure interne.

Le modèle des atomes indivisibles était efficace dans la théorie cinétique des gaz, mais est devenu insuffisant lors de la découverte des vraies particules élémentaires telles que l'électron et le proton.

En 1897, J. J. Thomson a établi le rapport entre la charge et la masse de l'électron. On a donc compris que la masse des atomes était principalement due à une charge positive.

Thomson a donc postulé que les atomes sont fait d'électrons piégés dans une matrice dans laquelle la charge positive est uniformément distribuée, un peu comme les pépins des pastèques.



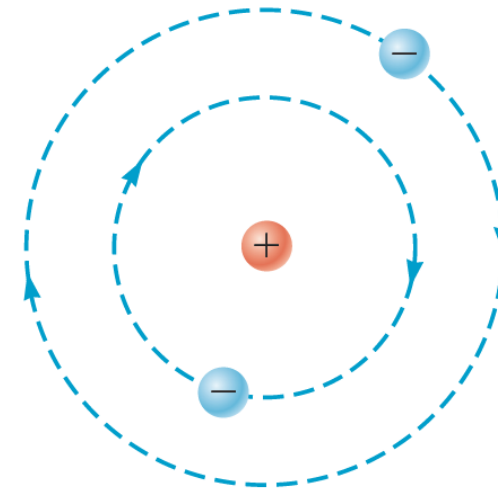
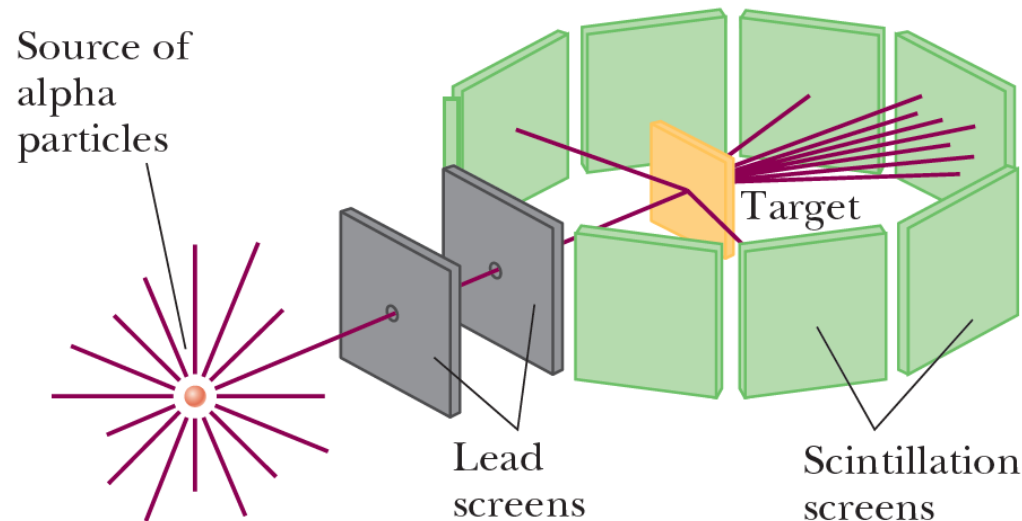
Le modèle de l'atome de Rutherford

En 1911, Ernest Rutherford a effectué une expérience qui a montré que le modèle de Thomson n'était pas correcte.

Rutherford a utilisé des **particules alpha** (des noyaux d'hélium) qui étaient **envoyées à travers une feuille très fine de métal**. La plupart des particules passaient à travers la feuille et étaient diffusées par des petits angles.

Quelques particules étaient néanmoins diffusées à des grands angles, parfois même en arrière.

La charge positive distribuée dans une grande région de l'espace dans le modèle de Thomson ne permet pas d'expliquer ces diffusions à grands angles. Les électrons ne peuvent pas non plus être responsables de ces diffusions car leur masse est trop petite.

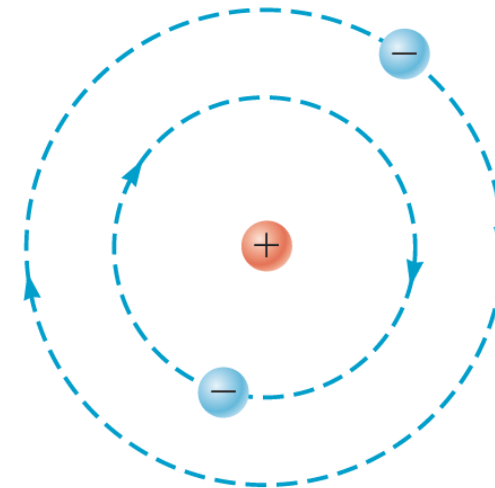
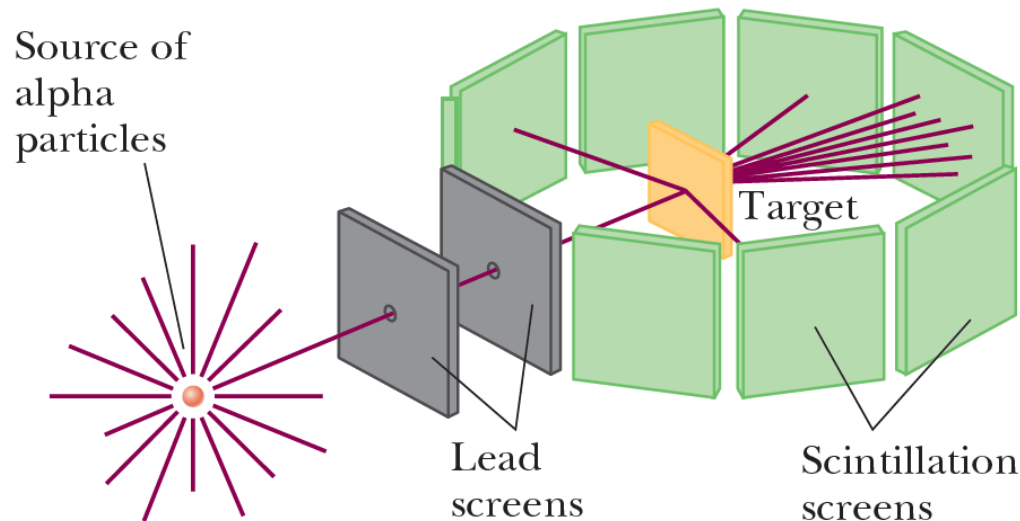


Le modèle de l'atome de Rutherford

Ces observations ont induit Rutherford à considérer l'hypothèse que, dans les atomes, **la charge positive est aussi concentrée dans une région très petite de l'espace**, par rapport à la taille de l'atome. Il a appelé cette région **le «noyau» de l'atome**.

Les électrons dans ce modèle sont distribués sur un plus grand volume, ce qui donne la taille de l'atome.

Pour expliquer pourquoi les électrons ne sont pas attirés par le noyau, Rutherford fait l'hypothèse qu'ils tournent autour du noyau comme les planètes dans le système solaire. Le modèle est ainsi appelé **modèle planétaire de l'atome**.



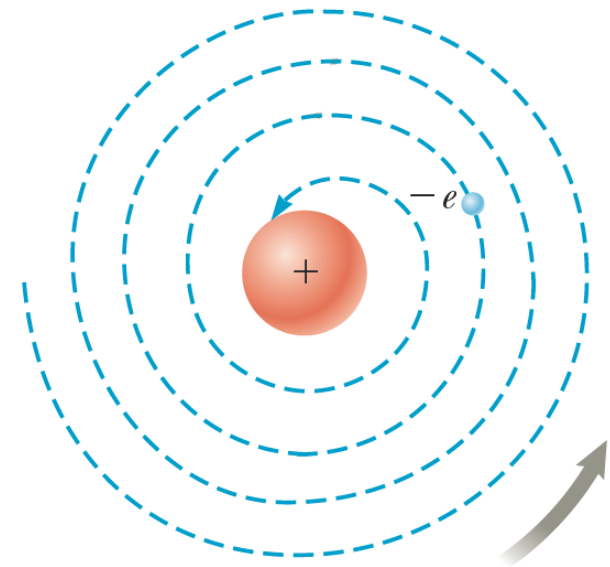
Problèmes du modèle planétaire de l'atome

Le modèle planétaire de l'atome de Rutherford présente deux difficultés d'interprétation.

Premièrement, en 1911 les spectres des atomes étaient déjà largement connus des expériences. **L'existence de lignes spectrales discrètes était impossible à expliquer avec ce modèle.** En effet, dans le modèle de Kepler les orbites peuvent avoir des valeurs arbitraires du rayon et par conséquent de l'énergie.

La deuxième difficulté est le fait que, selon la théorie de l'électromagnétisme de Maxwell, une particule chargée soumise à une accélération émet du rayonnement. L'électron sur une orbite circulaire subit l'accélération centripète. Il est donc censé émettre de l'énergie sous forme de rayonnement. **Cette perte d'énergie devrait induire une trajectoire en spirale qui finirait par faire tomber l'électron sur le noyau.** Un simple calcul montre que ce phénomène se produirait en un temps de l'ordre de 1 ns!

La stabilité de la matière est une évidence de la Physique Quantique!



Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

En 1913 Niels Bohr proposa un nouveau modèle de l'atome d'hydrogène qui permettait de résoudre les difficultés du modèle de Rutherford.

Le modèle est basé sur des hypothèses très fortes et peu justifiées. Il sera remplacé en 1925 par la solution de l'équation de Schrödinger qui explique la structure de l'atome avec grande précision.

1. L'électron se déplace sur des **orbites circulaires** autour du noyau comme dans le modèle planétaire.
2. Seulement certaines orbites, parmi celles qui seraient admises par le modèle planétaire, sont stables. Bohr appelle ces orbites «**états stationnaires**».
3. **L'atome émet ou absorbe du rayonnement lorsque l'électron fait une transition entre une orbite stable et une autre.** Si la transition se fait d'une orbite avec une plus grande énergie vers une orbite de plus basse énergie, alors l'atome émet un photon dont la fréquence est déterminée par la différence entre l'énergie de l'orbite initiale et celle de l'orbite finale à travers la relation $E_i - E_f = h\nu$. Si par contre la transition est d'une énergie plus basse à une plus haute, alors le photon incident est absorbé (il disparaît) et son énergie est transférée à l'électron selon $E_f - E_i = h\nu$.
4. Les orbites stables sont déterminées par un critère très simple: **le moment cinétique des orbites est quantifié.** Le quantum de moment cinétique est \hbar . Le rayon de Bohr est donc déterminé par la relation

$$m_e v r = n \hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

Quelques commentaires:

Le modèle de Bohr n'est pas encore assez avancé pour tenir en compte des notions tels que le principe de complémentarité, la dualité onde-particule, le principe d'incertitude, etc. On imagine une trajectoire pour l'électron.

Cependant, on verra que **la quantification du moment cinétique a un lien très strict avec la nature ondulatoire des électrons.**

L'hypothèse des trajectoires circulaires suppose que l'électron, bien qu'accélééré, en quelque sorte n'émet pas de rayonnement comme prévu par les équations de Maxwell.

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

Un grand progrès du modèle de Bohr est le fait qu'il fait des **prévisions quantitatives**, notamment pour les énergies des orbites stationnaires et donc pour les longueurs d'onde observées dans les spectres des atomes.

Calculons le rayon et les énergies des orbites.

Considérons l'énergie totale d'un électron en orbite autour d'un noyau de charge positive qui l'attire avec une force électrostatique

$$E = K + U = \frac{1}{2}m_e v^2 - k_e \frac{e^2}{r}$$

Dans la somme nous avons l'énergie cinétique de l'électron K , et l'énergie potentielle due à l'attraction électrostatique du noyau.

Pour un mouvement circulaire, l'accélération centripète est donnée par $a_c = v^2/r$. L'orbite est définie en posant la force centripète égale à la force d'attraction. Donc

ce qui donne

$$F_c = m_e a_c = \frac{m_e v^2}{r} = \frac{k_e e^2}{r^2}$$

$$v^2 = \frac{k_e e^2}{m_e r}$$

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

En remplaçant l'expression qu'on vient d'obtenir pour v^2 dans l'énergie totale, on obtient

$$K = \frac{1}{2}m_e v^2 = \frac{k_e e^2}{2r} \quad \text{et} \quad E = -\frac{k_e e^2}{2r}$$

L'énergie totale E est négative car l'électron est «lié» au noyau. Il faut donc une énergie $-E$ pour arracher l'électron de l'atome. C'est l'**énergie de ionisation**.

Pour obtenir l'expression des rayons et des énergies quantifiés, on utilise l'hypothèse de quantification du moment cinétique $m_e v r = n \hbar$. Si on détermine v^2 de cette expression et on pose égal à l'expression précédente, on a

$$v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e^2 r^2} = \frac{k_e e^2}{m_e r}$$

d'où

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e k_e e^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e k_e e^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Les orbites sont donc quantifiées. On peut définir une «unité» de rayon qu'on appelle le **rayon de Bohr**

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e k_e e^2} = 0.0529 \text{ nm} \quad r_n = n^2 a_0$$

Les expériences ont montré que le rayon de Bohr était une bonne approximation du rayon mesuré.

De la quantification du rayon on déduit directement la quantification de l'énergie

$$E_n = -\frac{k_e e^2}{2a_0} \left(\frac{1}{n^2} \right) = -\frac{13.606 \text{ eV}}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Il faut remarquer que **l'espacement entre les énergies diminue quand n augmente**. Dans la limite de grand n , l'énergie tend vers zéro et le rayon vers l'infini: c'est la **ionisation de l'atome**. C'est un autre succès de la théorie de Bohr, car l'énergie de ionisation de l'atome d'hydrogène avait été mesurée égale à 13.6 eV !

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

On peut utiliser le résultat pour les énergies, pour calculer les séries des spectres d'émission. Il faut considérer les différences entre énergies, ce qui correspond aux énergies des photons émis.

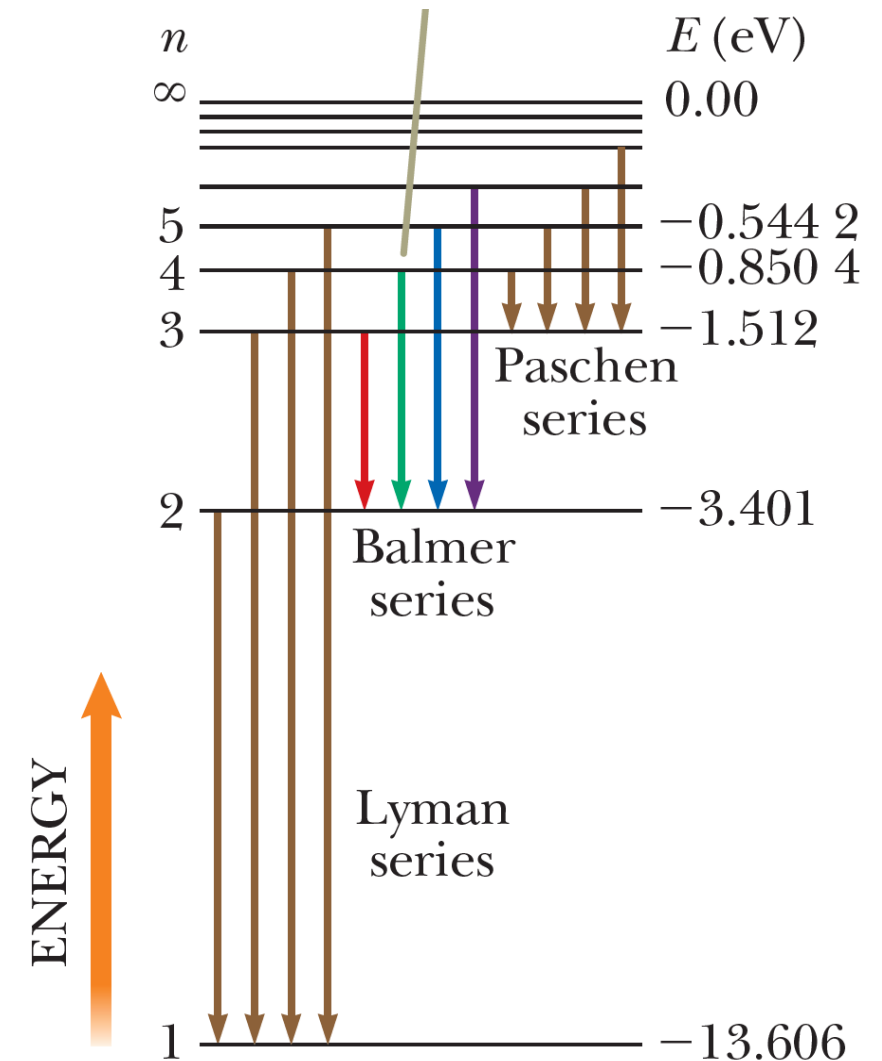
$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h} = \frac{k_e e^2}{2a_0 h} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

En utilisant $\lambda\nu=c$, on a

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad R_H = \frac{k_e e^2}{2a_0 h c}$$

L'expression pour la constante de Rydberg, ainsi obtenue de la théorie de Bohr, coïncide avec la mesure expérimentale à moins de 1% près.

De la figure on voit comme cette théorie explique toutes les séries observées dans le spectre.



Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

Comment justifier l'hypothèse de quantification du moment cinétique?

Si on reprend la théorie de de Broglie, la longueur d'onde associée à un objet quantique est

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v}$$

Si on remplace dans l'expression pour la quantification du moment cinétique, on a

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

On voit que ce résultat correspond à demander **qu'une orbite soit composée d'un nombre entier de longueurs d'onde**. C'est intuitif, car autrement l'onde ne se «recouvrirait» pas avec elle-même après un tour.

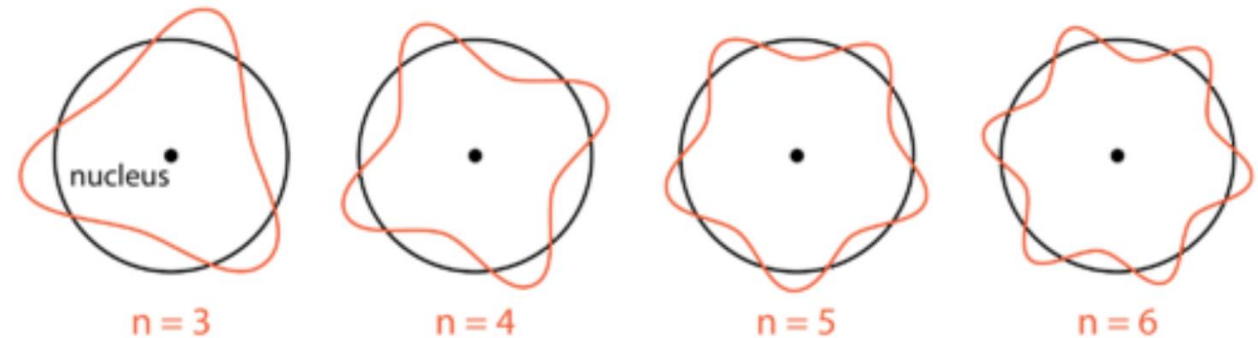
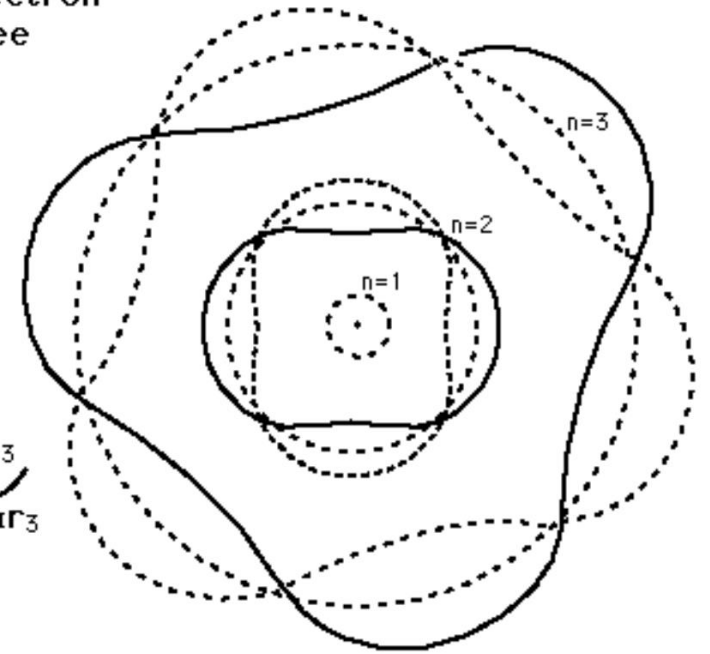
Visualization of electron waves for first three Bohr orbits

Electron wave resonance

$\lambda_1 = 2\pi r_1$ $n=1$

$2\lambda_2 = 2\pi r_2$ $n=2$

$3\lambda_3 = 2\pi r_3$ $n=3$



Questions ouvertes

La théorie de Bohr explique très bien l'atome d'hydrogène et les atomes avec un seul électron, tels que He^+ , Li^{2+} , et Be^{3+} . Elle a ainsi permis de comprendre que les lignes d'absorption dans le spectre du soleil étaient dues à l'hélium. Cependant, **la théorie a des difficultés à expliquer le spectre d'atomes à plusieurs électrons.**

La théorie a aussi des **difficultés à expliquer les caractéristiques « fines » du spectre de l'atome d'hydrogène.** En particulier, avec le progrès technologique dans la spectroscopie, on constate que chaque ligne dans les différentes séries est en réalité composée de plusieurs lignes très peu espacées. Aussi, certaines lignes se séparent en plusieurs lignes sous l'effet d'un champ magnétique.

Plus en général, la théorie de Bohr se base sur une hypothèse très forte, celle de la quantification du moment cinétique. Comment peut-on justifier une telle hypothèse?

On verra que **l'équation de Schrödinger** permet de calculer très naturellement les états stationnaires de l'électron dans l'atome d'hydrogène et expliquer toutes les caractéristiques du spectre.

La quantification du moment cinétique aussi suit naturellement de l'équation de Schrödinger. Mieux encore, on peut montrer que cette quantification a une origine très profonde dans **l'invariance par rotation de la loi de Coulomb** (qui ne dépend que de la distance, mais pas de la direction).