5 Modèle de l'atome de Bohr : la quantification de l'énergie

Le modèle de Rutherford de l'électron orbitant autour du noyau ne pouvant être stable dans le temps d'après l'électrofynamique classique, il est nécessaire d'aborder une nouvelle approche de l'atome pour palier à ce défaut : c'est l'introduction d'un modèle quantique de l'atome.

Au début du XXème siècle, il faut comprendre que la mécanique quantique n'en est encore qu'à ses balbutiements : la quantification de certaines grandeurs n'apparaît qu'en 1900 avec la loi de Planck sur le rayonnement, où il introduit sa fameuse constante éponyme **empiriquement** pour retrouver le rayonnement du corps noir à partir de la statistique de Boltzmann, faute de mieux.

Cette fiche propose deux raisonnement complémentaires qui permettent d'arriver au modèle de Bohr, plus ou moins cohérents historiquement :

- une *approche expérimentale*, qui part des raies spectrales de l'hydrogène pour arriver à une formulation des niveaux d'énergie de celui-ci, puis cherche quelle grandeur de l'orbite classique doit être quantifiée pour les reproduire. Elle est non canonique mais assez simple à suivre et montre qu'on ne pouvait qu'aboutir à la quantification du moment cinétique[1] ;
- l'*approche de Bohr lui-même* (1913), qui part de considérations théoriques et *prédit* la quantification du moment cinétique de l'électron, ainsi que l'expression théorique de la constante de Rydberg.

5.1 Raies de l'hydrogène

Spectres de raies. Un gaz chaud et dilué n'émet pas un spectre continu, comme un corps noir, mais un ensemble de raies fines, caractéristiques de l'élément : c'est la base de l'analyse spectrale de Kirchhoff et Bunsen (1859). Le spectre continu du rayonnement thermique relève d'une autre physique, traitée dans la fiche sur le rayonnement.

Comment on observait les raies. L'instrument est le *spectroscope* (Fig. 2). La lumière du gaz, excité par une décharge électrique dans un tube de verre (tube de Geissler), éclaire une fente fine placée au foyer d'une lentille : c'est le *collimateur*, qui en fait un faisceau parallèle. Un prisme dévie ce faisceau d'un angle qui dépend de la longueur d'onde, et l'on observe à l'œil, dans une lunette réglée à l'infini, une série d'images colorées de la fente : les raies. La lunette tourne autour du prisme, et l'on repère chaque raie par sa déviation D, lue sur un cercle gradué. Un prisme ne donne que des positions relatives, qu'il faut étalonner sur des raies connues. Les longueurs d'onde absolues sont obtenues avec des réseaux de diffraction : c'est ainsi qu'Ångström mesure, en 1868, les quatre raies visibles de l'hydrogène au dixième d'ångström près.

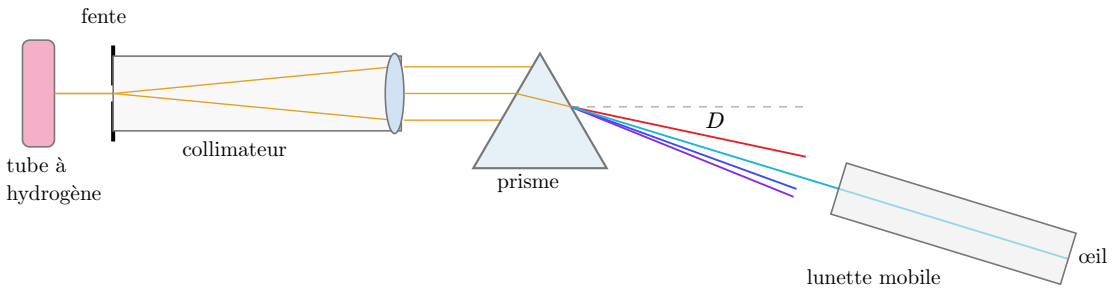


Fig. 2. – Spectroscope à prisme, du type de celui de Kirchhoff et Bunsen (vue de dessus). La lentille du collimateur rend parallèle la lumière issue de la fente. Le prisme dévie chaque longueur d'onde d'un angle différent ; on vise une raie à la lunette et on lit sa déviation D sur un cercle gradué.

Remarque. Manip. Le principe est le même aujourd'hui : lampe à hydrogène, fente, réseau (plus dispersif et linéaire en $\sin\theta$ que le prisme) et caméra à la place de l'œil. En incidence normale, l'ordre q du réseau de pas a est dévié de θ tel que $a\sin\theta = q\lambda$. On observe dans le visible Hα (656 nm, rouge), Hβ (486 nm, bleu-vert), Hγ (434 nm) et Hδ (410 nm, faible), qui se resserrent vers le violet.

[1] ajouter les papiers expérimentaux de 1912 sur le sujet ici.

Formule de Balmer (1885). Balmer ne dispose que des quatre raies visibles mesurées par Ångström. Il remarque que leurs longueurs d'onde s'écrivent toutes comme un même « nombre fondamental de l'hydrogène » $B \approx 364{,}56\,\text{nm}$, multiplié par une fraction simple :

$$\lambda = B\,\frac{n^2}{n^2-4}, \quad n = 3, 4, 5, 6, \tag{10}$$

avec un accord de l'ordre du dixième d'ångström, soit quelques 10^{-6} en valeur relative. Il vérifie ensuite que sa formule rend aussi compte de raies ultraviolettes photographiées par Vogel, et par Huggins dans le spectre des étoiles blanches[2]. On l'écrit aujourd'hui en nombre d'onde, avec $R_H = 4/B$:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 3, 4, 5, \ldots \tag{11}$$

Les raies s'accumulent vers la *limite de la série*, $\lambda_\infty = B \approx 364{,}6\,\text{nm}$, quand $n \to \infty$ (Fig. 3).

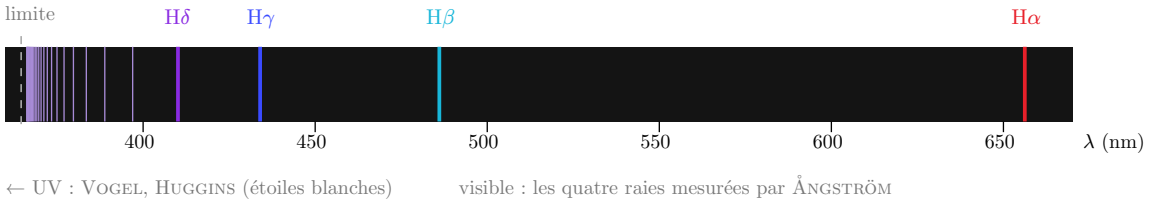


Fig. 3. – Série de Balmer, positions calculées par la formule. Les raies se resserrent vers la limite $B \approx 364{,}6\,\text{nm}$.

Formule de Rydberg (1890). Rydberg généralise la formule à toutes les séries de l'hydrogène :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n > p \geq 1, \quad R_H \approx 1{,}0968 \times 10^7\ \text{m}^{-1}. \tag{12}$$

Série	p	**Année**	**Domaine**	**Première raie** $(n = p+1)$
Lyman	1	1906	ultraviolet	121,6 nm
Balmer	2	1885	visible	656,3 nm
Paschen	3	1908	infrarouge	1,875 µm
Brackett	4	1922	infrarouge	4,05 µm
Pfund	5	1924	infrarouge	7,46 µm

Tableau 3. – Séries de l'hydrogène.

Des raies aux niveaux d'énergie. Le nombre d'onde de chaque raie est la différence de deux *termes* $T(n) = R_H/n^2$: c'est le principe de combinaison de Ritz (1908). Avec la relation de Planck-Einstein, un photon de fréquence ν emporte l'énergie $h\nu = hc/\lambda$. Si l'atome passe d'un niveau E_n à un niveau E_p en émettant ce photon, alors

$$E_n - E_p = hcR_H\left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{13}$$

ce qui s'interprète comme une différence d'énergies de niveaux :

$$E_n = -\frac{hcR_H}{n^2} + \text{cte}\ . \tag{14}$$

La constante est fixée en prenant $E = 0$ pour un électron libre au repos, c'est-à-dire pour $n \to \infty$. On obtient alors :

Niveaux d'énergie de l'hydrogène (déduits de la spectroscopie)

$$E_n = -\frac{hcR_H}{n^2} \approx -\frac{13{,}6\,\text{eV}}{n^2}, \quad n \in \mathbb{N}^*. \tag{15}$$

L'énergie d'ionisation de l'atome dans son état fondamental vaut donc $hcR_H \approx 13{,}6\,\text{eV}$, ce que confirment les mesures directes.

[2] J. J. Balmer, « Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs », *Ann. Phys.* 25, 80 (1885).

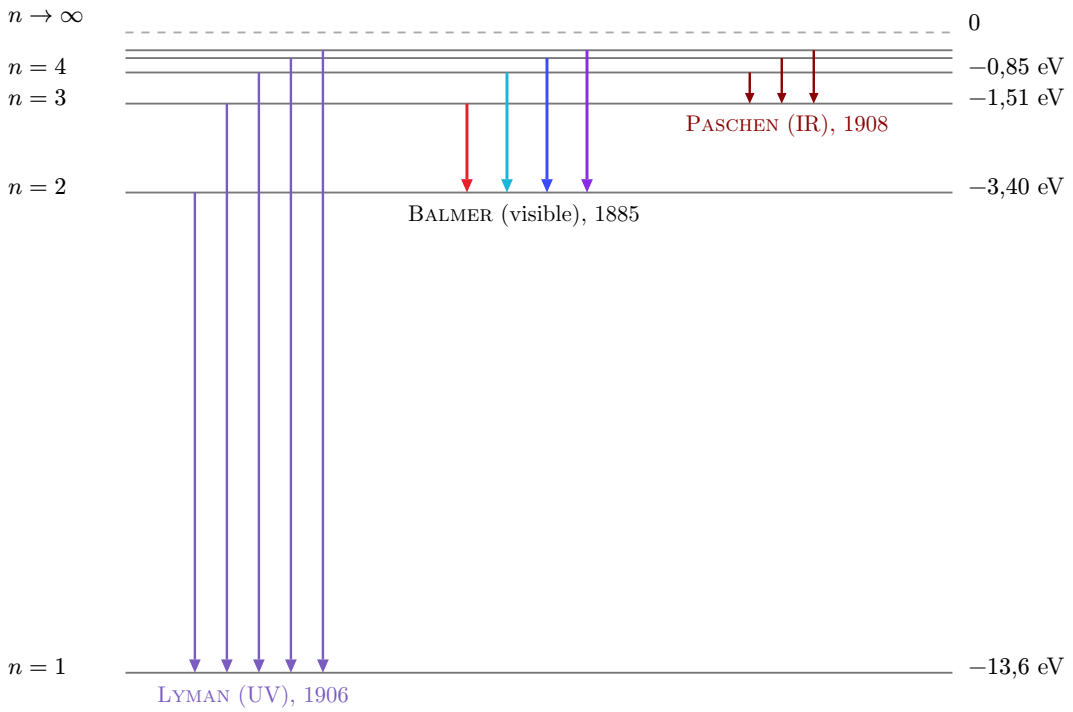


Fig. 4. – Niveaux d'énergie de l'hydrogène (échelle linéaire en énergie) et premières raies des trois premières séries, avec l'année de leur découverte. Les niveaux $n \geq 5$ se resserrent sous la limite d'ionisation $E = 0$.

5.2 Approche expérimentale : remonter du spectre de raies à la quantification

Hypothèses. On reprend ici le modèle planétaire de RUTHERFORD dans le cas le plus simple : un électron de masse m_e en mouvement circulaire uniforme, de rayon r et de vitesse v, autour d'un noyau fixe (masse très grande devant celle de l'électron) et qu'on considère comme un référentiel galiléen ; la seule force est l'intéraction coulombienne. On va ici supposer que les niveaux d'énergie de l'atome correspondent en fait aux niveaux d'énergie mécanique accessibles par l'électron. On note $k = e^2/(4\pi\varepsilon_0)$.

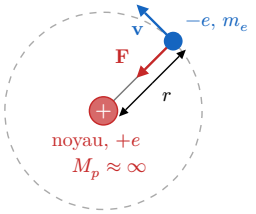


Fig. 5. – Modèle planétaire.

Mouvement circulaire. Le principe fondamental de la dynamique, projeté sur la direction radiale, donne

$$m_e a = -m_e \frac{v^2}{r} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = -\frac{k}{r^2}, \quad \text{soit} \quad m_e v^2 = \frac{k}{r}. \tag{16}$$

Énergie. L'énergie mécanique vaut alors

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{k}{r} = -\frac{1}{2} m_e v^2 = -\frac{k}{2r}. \tag{17}$$

Moment cinétique. Avec $L = m_e v r$ et d'après (16), on a $L^2 = m_e^2 v^2 r^2 = m_e k r$, donc

$$r = L^2/(m_e k) \quad \text{et donc} \quad E = -\frac{m_e k^2}{2L^2}. \tag{18}$$

L'énergie de l'orbite ne dépend que de son moment cinétique.

Identification avec la spectroscopie. Pour retrouver les niveaux (15), il faut

$$\frac{m_e k^2}{2L^2} = \frac{hcR_H}{n^2} \iff L = nM, \quad M = \sqrt{\frac{m_e k^2}{2hcR_H}}. \tag{19}$$

Numériquement, avec la valeur mesurée de R_H, on trouve $M \approx 1{,}05 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$. C'est, à la précision des mesures près, $h/2\pi = \hbar$.

Condition de quantification

Le moment cinétique de l'électron vaut $\quad L = n\hbar, \quad n \in \mathbb{N}^*$. (20)

Si l'on garde l'image d'orbites circulaires, les raies de l'hydrogène imposent que le moment cinétique soit quantifié en multiples entiers de $\hbar$.

On en déduit une expression théorique de R_H, notée R_∞ :

Constante de Rydberg théorique

En postulant $L = n\hbar$ dans (18), on calcule la constante de Rydberg à partir des seules constantes fondamentales :

$$R_\infty = \frac{m_e k^2}{2hc\hbar^2} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \approx 1{,}0974 \times 10^7\,\mathrm{m^{-1}}. \tag{21}$$

Cette démarche montre qu'on ne pouvait qu'aboutir à cette condition expérimentalement, mais elle part du résultat : elle utilise la valeur mesurée de R_H. Cette valeur n'adhère d'ailleurs que jusqu'à la 3ème décimale avec la valeur théorique R_∞ du fait de la simplification du problème :

Remarque. Masse réduite. Le noyau n'est pas infiniment lourd : il faut remplacer m_e par la masse réduite $\mu = m_e M_p/(m_e + M_p)$ (M_p la masse du noyau[3]), d'où $R_H = R_\infty/(1 + m_e/M_p)$. La correction relative, $m_e/M_p \approx 5{,}4 \times 10^{-4}$, explique l'écart entre R_H et R_∞. Elle permet de distinguer les isotopes, et c'est ainsi que le deutérium a été découvert, par un léger décalage des raies de Balmer. Pour un ion hydrogénoïde de numéro atomique Z, k devient Zk et E_n est multipliée par Z^2 : BOHR attribue ainsi à l'ion He^+ une série de raies jusque-là prêtée à l'hydrogène.

La démarche précédente est purement empirique. BOHR, lui, prend le chemin théorique et *prédit* la quantification de L ainsi que la valeur de R_H.

[3]Dire proton ici serait anachronique.

5.3 L'approche de Bohr (1913)

Remarque. **Démarche historique.** Bohr ne pose pas d'emblée $L = n\hbar$. Il raisonne sur les énergies et sur l'accord, aux grands n, entre la fréquence de la lumière émise et la fréquence de révolution classique (idée qui deviendra le *principe de correspondance*). La quantification du moment cinétique apparaît alors comme une conséquence.

5.4 Le modèle de Bohr : postulats et conséquences

Les postulats de Bohr. Sous sa forme habituelle, le modèle repose sur trois hypothèses :

1. l'électron décrit des orbites *stationnaires* sur lesquelles il ne rayonne pas, en contradiction assumée avec la formule de Larmor ;
2. seules sont permises les orbites de moment cinétique $L = n\hbar$;
3. le passage d'une orbite à une autre s'accompagne de l'émission ou de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu = |E_i - E_f|$.

Constante de Rydberg théorique

En postulant $L = n\hbar$ dans (18), on calcule la constante de Rydberg à partir des seules constantes fondamentales :

$$R_\infty = \frac{m_e k^2}{2hc\hbar^2} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \approx 1{,}0974 \times 10^7\ \mathrm{m}^{-1}. \tag{22}$$

Le cas $n = 0$ est exclu : il donnerait $r = 0$ et une énergie infinie.

Rayons et vitesses. Les orbites permises ont pour rayons et vitesses

$$r_n = n^2 a_0, \quad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 52{,}9\,\mathrm{pm}, \qquad v_n = \frac{\alpha c}{n}, \quad \alpha = \frac{k}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \tag{23}$$

Le rayon de Bohr a_0 donne le bon ordre de grandeur de la taille des atomes. Comme $v_1 \approx 2{,}2 \times 10^6\,\mathrm{m/s} \approx c/137$, le traitement non relativiste est justifié, ce qui n'empêchera pas les corrections relativistes de jouer un rôle dans la structure fine (Sommerfeld).

Remarque. **Masse réduite.** Le noyau n'est pas infiniment lourd : il faut remplacer m_e par la masse réduite $\mu = m_e M_p/(m_e + M_p)$, d'où $R_H = R_\infty/(1 + m_e/M_p)$. La correction relative, $m_e/M_p \approx 5{,}4 \times 10^{-4}$, explique l'écart entre R_H et R_∞. Elle permet de distinguer les isotopes, et c'est ainsi que le deutérium a été découvert, par un léger décalage des raies de Balmer. Pour un ion hydrogénoïde de numéro atomique Z, k devient Zk et E_n est multipliée par Z^2 : Bohr attribue ainsi à l'ion He^+ une série de raies jusque-là prêtée à l'hydrogène.

5.5 Expérience de Franck et Hertz (1914)

Dispositif. Dans un tube contenant de la vapeur de mercure, des électrons émis par une cathode chauffée sont accélérés par une tension U vers une grille. Une faible tension retardatrice, entre la grille et l'anode, ne laisse atteindre l'anode qu'aux électrons qui ont conservé assez d'énergie cinétique. On mesure le courant d'anode I en fonction de U.

Observation. Le courant croît avec U, puis chute brusquement à intervalles réguliers, tous les $\Delta U \approx 4{,}9\,\mathrm{V}$.

Interprétation. Tant que leur énergie cinétique est inférieure à $4{,}9\,\mathrm{eV}$, les électrons ne subissent que des chocs élastiques avec les atomes de mercure, beaucoup plus lourds, et ne perdent presque pas d'énergie. Dès qu'elle atteint $4{,}9\,\mathrm{eV}$, un choc inélastique peut exciter un atome vers son premier niveau excité : l'électron perd cette énergie, ne franchit plus la tension retardatrice, et le courant chute. Les chutes suivantes correspondent à deux, trois… chocs inélastiques successifs.

Quantification vue par les collisions

L'atome n'accepte l'énergie que par quantités discrètes. En se désexcitant, il émet un photon de longueur d'onde

$$\lambda = \frac{hc}{e\Delta U} \approx \frac{1240\,\mathrm{eV\cdot nm}}{4{,}9\,\mathrm{eV}} \approx 253\,\mathrm{nm}, \tag{24}$$

qui est bien la raie ultraviolette du mercure, à $253{,}7\,\mathrm{nm}$. La quantification des niveaux est ainsi établie indépendamment de la spectroscopie.

Remarque. Pièges et questions. Le premier pic n'est pas à $4{,}9\,\mathrm{V}$, à cause de la différence des travaux de sortie de la cathode et de la grille (potentiel de contact) : on mesure donc l'*écart* entre les pics. La température du four fixe la pression de vapeur, donc le libre parcours moyen des électrons. **Histoire :** Franck et Hertz ne connaissaient pas le modèle de Bohr et ont d'abord interprété $4{,}9\,\mathrm{V}$ comme le potentiel d'*ionisation* du mercure ; c'est Bohr qui, dès 1915, y voit une excitation et une confirmation de son modèle[4]. Prix Nobel de physique 1925.

5.6 Relecture critique à la lumière de la mécanique quantique

[4] R. E. Robson, R. D. White et M. Hildebrandt, « One hundred years of the Franck-Hertz experiment », *Eur. Phys. J. D* 68, 188 (2014).