

Chapitre 5

QUANTIFICATION DES ÉNERGIES ATOMIQUES.

Les énergies internes des atomes[†] prennent des valeurs discrètes E_n . Nous avons à diverses reprises évoqué cette quantification des énergies qui est une propriété non seulement des atomes mais aussi des noyaux (pages 9, 15, 53 en particulier). Dans ce chapitre nous présentons quelques faits expérimentaux qui nous donnent accès à la structure interne de l'atome, et nous montrons comment les comprendre.

5.1 Les spectres atomiques

Les atomes, excités par divers moyens, se désexcitent en émettant des ondes électromagnétiques, rayons X , lumière visible ou infra-rouge. Le spectre d'émission d'un atome reflète certaines propriétés de sa structure et de son environnement. L'étude des spectres est donc particulièrement instructive. Dans ce paragraphe nous nous limitons au domaine visible ou aux domaines proche du visible (infra-rouge et ultra-violet). Le cas des spectres X sera évoqué plus loin.

Les sources lumineuses courantes sont de deux types.

- les sources thermiques sont obtenues en portant un corps réfractaire à haute température; elles émettent un rayonnement au spectre continu où toutes les fréquences sont représentées. Le spectre du corps noir est un spectre thermique par excellence (cf. figure 3-7, page 45).
- les sources lumineuses à décharge dans lesquelles un courant électrique traverse une vapeur atomique produisent pour leur part un rayonnement dans le spectre duquel seules certaines raies, bien définies en fréquence, sont représentées.

5.1.1 Les spectres de raies

Les longueurs d'onde dans le vide, λ , des raies spectrales d'émission atomique s'obtiennent à partir de "termes spectraux", T_k , qui forment une suite discrète caractéristique de l'atome considéré : $\lambda = \lambda_{nm}$ telle que $\frac{1}{\lambda_{nm}} = T_n - T_m$. Cette loi empirique est la **loi de combinaison de Ritz** (1908).

L'interprétation est la suivante : l'atome présente des niveaux d'énergie E_k . Les transitions d'un niveau d'énergie supérieur E_m vers un niveau d'énergie inférieur E_n peuvent s'accompagner de l'émission d'un photon; de telles transitions sont appelées "**transitions radiatives**". La fréquence du photon est alors ν_{nm} ; l'atome émetteur étant supposé immobile, la conservation de l'énergie impose $h_P \nu_{nm} = E_m - E_n$. Ce sont ces transitions qui sont responsables des raies observées. La loi de combinaison de Ritz s'interprète simplement en supposant $-E_k = c h_P T_k$. Par convention[‡], l'énergie interne de

[†]Nous employons le terme "atome" comme une expression générique susceptible de désigner aussi bien un atome qu'une molécule, voire même un ion.

[‡]L'énergie interne d'un atome est la somme de l'énergie cinétique des électrons et de l'énergie potentielle électrostatique des charges en présence. Les énergies potentielles sont définies à une constante additive près, choisie de telle sorte que les énergies internes de l'atome soient négatives.

l'atome est négative, les termes spectraux, T_k sont donc positifs.

Toutes les raies observées satisfont à la loi de combinaison de Ritz, mais, étant donnés deux termes spectraux quelconques, T_m et T_n , il ne leur correspond pas nécessairement une raie d'émission. Sans entrer dans l'étude de ces propriétés qui dépassent le programme de licence[†], mentionnons cependant que chaque état atomique est caractérisé par plusieurs grandeurs physiques, parmi lesquelles figurent son énergie et son moment cinétique, combinaison du moment cinétique orbital des électrons et de leurs "*spin*" (cf. page 4). Le photon émis suivant la direction et le sens du vecteur unitaire \vec{u} , transporte une énergie $h\nu$ et une impulsion $\frac{h\nu}{c}\vec{u}$ qui dépend de sa fréquence ν . Il transporte aussi un moment cinétique qui peut prendre les deux valeurs $\pm\hbar\vec{u}$. De même que l'impulsion, le moment cinétique total est conservé lors des transitions atomiques. Certaines transitions sont donc interdites[‡].

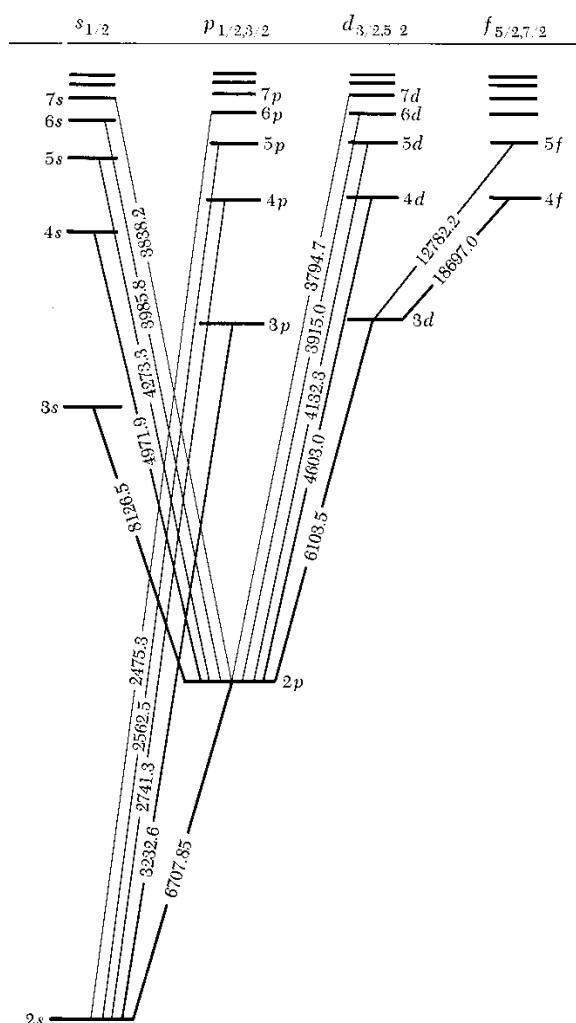


Figure 5-1.

[†]Se reporter à la bibliographie, en particulier au livre de Cagnac et Pebay-Peyroula.

[‡]En réalité, ces transitions restent possibles dans des conditions qui ne sont pas celles que nous considérons.

La figure 5-1 représente les premiers niveaux d'énergie de l'atome de lithium. Les lignes obliques représentent les transitions permises. Les nombres indiquent la longueur d'onde dans le vide (en Angströms) de la transition correspondante. Les transitions permises satisfont certaines règles appelées "**règles de sélection**".

5.1.2 La largeur des raies

Il n'est pas tout-à-fait exact de considérer que la fréquence d'une raie spectrale possède une valeur précise. Comme tout rayonnement, une raie spectrale est caractérisée par sa densité spectrale ou encore par son intensité spectrale, $I(\nu)$ (qui s'exprime en $\text{W m}^{-2} \text{Hz}^{-1}$ et est définie page 25). Une raie spectrale présente donc une certaine largeur qui peut être "petite" mais qui n'est pas nulle (cf. figure 5-3). C'est la fréquence centrale que l'on désigne comme "fréquence de la raie".

La **largeur naturelle**, $\Delta\nu$, est liée au temps, τ , durant lequel un atome isolé peut rester dans un état excité[†] : $\Delta\nu \times \tau \sim 1$ (cf. page 25). Les atomes sont rarement isolés et de multiples causes interviennent pour élargir les raies optiques.

Dans un gaz, par exemple, les collisions des atomes entre-eux provoquent une désexcitation des états excités; leur durée de vie en est donc réduite et la raie s'en trouve élargie.

L'effet Doppler dû à l'agitation thermique est une autre source d'élargissement des raies. Démontrons cette propriété pour un gaz.

Considérons un atome de masse M et de vitesse \vec{v} qui se désexcite, son énergie interne passant de la valeur E_m à la valeur E_n . Nous posons $\nu_0 = (E_m - E_n) / h_P$: c'est la "**fréquence de transition**".

Nous écrivons la conservation de l'impulsion et de l'énergie, en utilisant les notations de la figure 5-2. Nous nous limitons au cas non relativiste dans les conditions usuelles : $h_P\nu \ll Mc^2$ où M est la masse de l'atome.

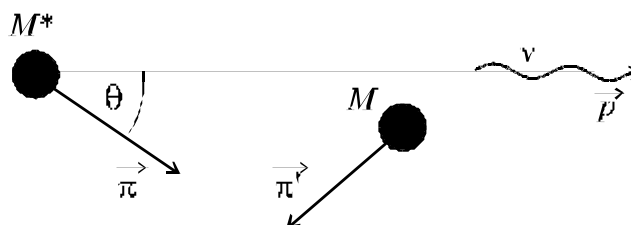


Figure 5-2.

Dans le cas non relativiste, l'énergie cinétique s'exprime en fonction de l'impulsion $\vec{\pi}$ et de la masse M de l'atome sous la forme $E_c = \frac{\vec{\pi}^2}{2M}$. La conservation de l'énergie et de l'impulsion s'écrit donc

$$\frac{\vec{\pi}^2}{2M} + h_P\nu_0 = \frac{\vec{\pi}'^2}{2M} + h_P\nu \quad \text{et} \quad \vec{\pi} = \vec{\pi}' + \vec{p}$$

où \vec{p} , $\vec{\pi}$ et $\vec{\pi}'$ sont les impulsions respectives du photon, de l'atome avant et après la désexcitation.

En éliminant $\vec{\pi}'$ entre les deux équations de conservation il vient

$$h_P\nu_0 = h_P\nu + \frac{\vec{p}^2}{2M} - \frac{\vec{p} \cdot \vec{\pi}}{M}.$$

[†]Nous admettons sans démonstration cette propriété que justifie la mécanique quantique.

Les relations $\|\vec{p}\| = h_P \nu / c$ et $\|\vec{\pi}\| = M v$ où v est la vitesse de l'atome avant la désexcitation donnent $h_P \nu_0 = h_P \nu \left(1 + \frac{h_P \nu}{2M c^2} - \frac{v}{c} \cos \theta\right) \simeq h_P \nu \left(1 - \frac{v}{c} \cos \theta\right)$ soit

$$\nu \simeq \nu_0 \left(1 + \cos \theta \times \frac{v}{c}\right)$$

L'atome étant en mouvement par rapport à l'observateur, la fréquence perçue, ν , est différente de ν_0 : c'est l'effet Doppler. Ici, la fréquence ν a été calculée à l'ordre le plus bas relativement à v/c (approximation non relativiste).

Le spectre d'émission est donc constitué d'une multitude de photons de fréquences toutes différentes, émis par différents atomes (on parle alors d'élargissement "hétérogène" de la raie). L'intensité spectrale est maximale pour la fréquence ν_0 car la population des atomes qui ont la vitesse $v \simeq 0$ est nombreuse, or de tels atomes émettent des photons de fréquence $\nu \simeq \nu_0$. Le nombre d'atomes de vitesse v devient de plus en plus petit au fur et à mesure que l'on considère des vitesses $|v|$ de plus en plus grandes[†]. Les atomes émetteurs se font de plus en plus rares. L'émission à la fréquence ν correspondante devient de moins en moins intense. L'allure de l'intensité spectrale est donnée sur la figure 5-3 dans le cas d'une raie naturelle de profil lorentzien et d'une raie gaussienne, d'origine thermique.

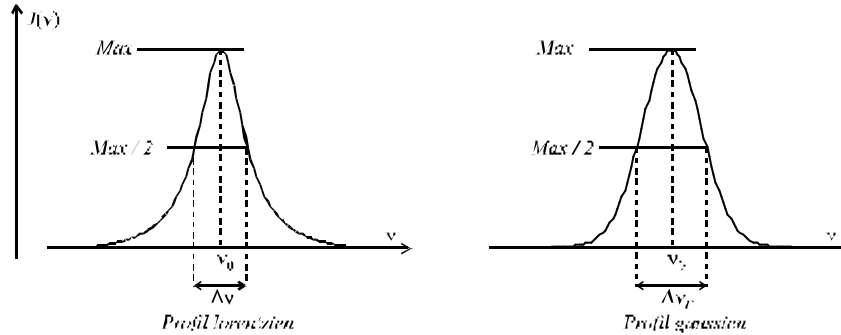


Figure 5-3.

lorentzienne	gaussienne
$I(\nu) \propto \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu/2)^2}$	$I(\nu) \propto \exp\left[-\frac{Mc^2}{2k_B T} \frac{(\nu - \nu_0)^2}{(\nu_0)^2}\right]$
	$\Delta\nu_D = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{Mc^2}} \times \ln 2$

Le sodium émet deux raies jaunes caractéristiques, de fréquences voisines de $5,1 \cdot 10^{14}$ Hz. La masse d'un atome de sodium est $23 \times 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg. A la température de la surface solaire (6000 K) la largeur thermique est de l'ordre de 5900 MHz; à 500 K la largeur thermique est 1700 MHz environ.

L'agitation thermique et l'élargissement des raies spectrales n'est pas le propre des gaz. On constate des effets analogue dans les solides. Le rubis, par exemple, est constitué d'une matrice d'alumine (Al_2O_3) "dopée" par des ions Cr^{3+} en proportion de l'ordre de 0,05% en masse. La raie rouge du rubis est utilisée dans certains lasers ; elle est due à une transition des ions Cr^{3+} ; sa fréquence est $\nu_0 = 4,3 \times 10^{14}$ Hz et sa largeur thermique, $\Delta\nu_D$, dépend de la température T (figure 5-4).

[†]En effet, la distribution des vitesse suit une loi de Maxwell-Boltzmann (se reporter au cours de thermodynamique).

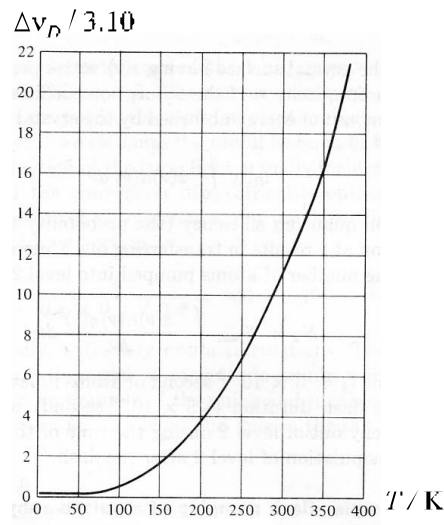


Figure 5-4.

Selon le graphe de la figure 5-4, la largeur de la raie rouge du rubis n'excède pas 6×10^{10} Hz à 150 K et atteint $4,8 \times 10^{11}$ Hz à 350 K.

La constante de temps de désexcitation de l'ion Cr^{3+} est environ 3×10^{-3} s = τ (cette valeur est exceptionnellement grande dans le domaine optique). La largeur naturelle d'un ion isolé admet donc pour valeur théorique $1/\tau \simeq 300$ Hz. Il est clair que la largeur de raie est essentiellement d'origine thermique. Cette propriété est très générale dans les conditions habituelles, pour les solides, les liquides aussi bien que les gaz.

5.2 L'expérience de Franck et Hertz

L'existence de spectres de raies n'est pas la seule justification de la quantification des énergies dans l'atome. L'expérience de Franck et Hertz de 1913 et celle de Franck et Einsporn de 1920 permirent de mettre en évidence la quantification des énergies de l'atome de mercure au moyen de collisions électroniques.

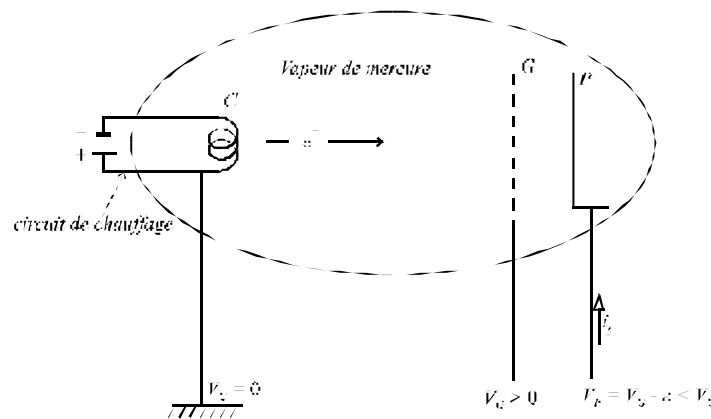


Figure 5.5

Des électrons sont émis par effet thermo-ionique (émission par un métal chauffé) ; dans ces conditions, leur vitesse initiale est négligeable. Accélérés par la grille portée

au potentiel V_G (figure 5-5), ils peuvent gagner l'énergie cinétique eV_G . En chemin ils subissent des collisions avec des atomes de mercure contenus dans la cellule. Ces collisions peuvent être soit des collisions élastiques avec conservation de l'énergie cinétique, soit des collisions inélastiques. Dans ce dernier cas, lors d'une collision, une certaine quantité d'énergie cinétique, δE_c , est transférée à l'atome de mercure sous forme d'énergie interne. La masse de l'électron est très inférieure à celle de l'atome de mercure ; par contre son énergie cinétique qui peut être de l'ordre de 4 eV, est très supérieure à l'énergie cinétique de l'atome de mercure qui est de l'ordre de $\frac{3}{2}k_B T \sim 4 \times 10^{-2}$ eV à la température ordinaire. Dans ces conditions l'énergie interne gagnée par l'atome de mercure, ΔE , est pratiquement égale à l'énergie cinétique, δE_c , perdue par l'électron (dans le cas de collisions élastiques, l'énergie cinétique de l'électron reste donc pratiquement inchangée). Lorsqu'il parvient au niveau de la grille, l'électron possède alors une énergie cinétique égale à $eV_G - \delta E_c$. Entre la grille et la plaque, règne un champ électrique qui freine un peu les électrons. Il peut donc arriver que la vitesse des électrons qui traversent la grille soit trop petite pour que ceux-ci puissent atteindre la plaque. Dans ce cas, si un grand nombre d'électrons sont concernés, le courant plaque, i_p chute considérablement.

L'existence de niveaux d'énergie dans l'atome de mercure se traduit par le fait que l'énergie interne susceptible d'être absorbée présente une valeur précise, qui en l'occurrence vaut $\Delta E = 4,9$ eV. Le courant plaque, i_p , est fonction de V_G . L'allure du graphe de la fonction $i_p \mapsto V_G$, obtenu par Franck et Hertz est représentée sur la figure 5-6.

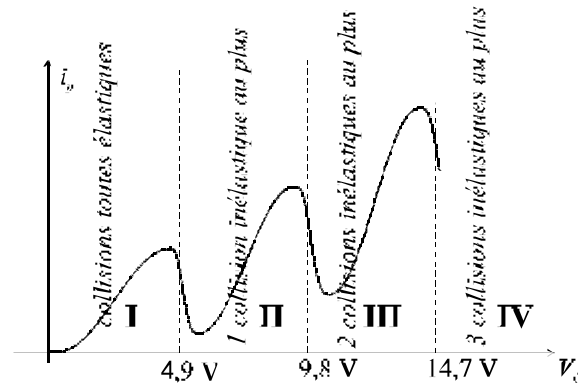


Figure 5-6.

Dans la zone I, $V_G < 4,9$ V, l'énergie cinétique acquise par les électrons n'est pas suffisante pour que ceux-ci puissent transférer 4,9 eV à l'atome de mercure. Les collisions sont donc nécessairement élastiques.

Au début de la zone II, lorsque $4,9 \text{ V} < V_G < 4,9 \text{ V} + \varepsilon$, certains électrons subissent une collision inélastique entre C et V_G . Cependant le potentiel V_G n'est pas assez grand pour qu'ils regagnent ensuite une énergie cinétique suffisante pour atteindre la plaque P ; ces électrons ne donnent donc lieu à aucun courant plaque, ce qui explique la brutale chute de i_p . Lorsque V_G croît, les électrons qui ont perdu 4,9 eV dans une collision inélastique peuvent récupérer assez d'énergie pour atteindre P . Le courant i_p croît de nouveau avec V_G jusqu'au moment où $V_G = 2 \times 4,9$ V. Certains électrons subissent alors deux collisions inélastiques et tout recommence.

L'expérience de Franck et Hertz met en évidence l'existence d'un niveau d'énergie situé à 4,9 eV au dessus du fondamental.

Des expériences plus fines menées en 1920 par Franck et Emsporn mirent en évidence plusieurs niveaux d'énergie de l'atome de mercure et pas seulement le premier niveau excité.

La répartition des énergies en niveaux discrets explique les spectres de raies et la loi de combinaison de Ritz ainsi que les expériences de Franck et Hertz et Franck et Einsporn. Cependant, le fait étant établi, nous n'avons encore donné aucune justification de cette propriété. C'est cette justification que nous présentons maintenant.

5.3 Les ondes de matière

La quantification des énergies dans l'atome trouve un début d'explication avec le modèle atomique de Bohr (1913). Ce modèle décrit correctement le spectre de l'atome d'hydrogène et, convenablement généralisé aux atomes à plusieurs électrons, il décrit l'essentiel des caractéristiques des spectres de rayons X . Construit dans le cadre de l'ancienne théorie des quanta (voir la relation 3.5 page 47), ce modèle fut proposé avant que ne soit formulée l'hypothèse des ondes de matière de de Broglie (1924). Ce sont cependant les ondes de matière que nous introduirons d'emblée afin de montrer comment le modèle de Bohr leur est relié.

5.3.1 La longueur d'onde de de Broglie

Puisque les ondes électromagnétiques présentent un aspect corpusculaire (effet photoélectrique et effet Compton), pourquoi les corpuscules (l'électron par exemple) ne présenteraient-ils pas un aspect ondulatoire ? Cette interrogation est au coeur de la thèse de Louis de Broglie qui donne la réponse suivante :

A toute particule d'impulsion p est associée une onde de matière de longueur d'onde $\lambda = h_P/p$.

On remarquera que cette relation est précisément celle qui relie la longueur d'onde et l'impulsion du photon. Dans ce sens on peut considérer que le photon est un corpuscule ordinaire.

Il revient à Davisson et Germer d'avoir mis en évidence pour la première fois, en 1927, le comportement ondulatoire des électrons lorsqu'ils observèrent la diffraction d'un faisceau d'électrons par un cristal. Le phénomène était semblable à la diffraction de rayons X (diffraction de Bragg).

Depuis cette époque, de multiples expériences ont démontré la généralité de la relation de de Broglie. Une optique électronique s'est développée donnant naissance à des appareils comme le microscope électronique.

Des expériences d'interférences furent effectuées à diverses reprises (figure 5-7) et aujourd'hui nul ne doute du comportement ondulatoire des électrons[†].

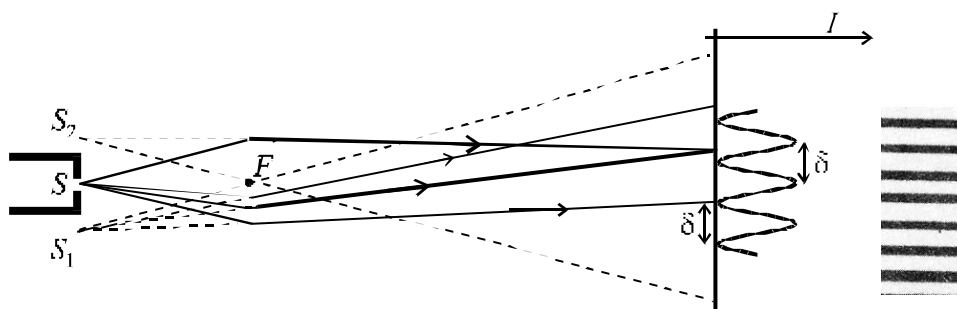


Figure 5-7.

[†]Rappelons que ce comportement n'exclut pas la possibilité d'un comportement corpusculaire (cf. la remarque concernant les quanta page 55).

La sortie, S , d'un canon à électrons constitue la source d'électrons. Un fil F , perpendiculaire au plan de la figure 5-7, est chargé positivement. Il dévie les trajectoires des électrons qui semblent provenir des deux "images" S_1 et S_2 de la source S . Sur le dessin nous avons représenté l'intensité I de la figure d'interférence obtenue dans le plan d'interférence. L'interfrange δ est fortement exagérée, de même que la déviation des trajectoires électroniques. Dans l'expérience de Fert et Faget (1956), δ est de l'ordre d'une fraction de micron. Pour observer la figure d'interférence on place le dispositif devant un microscope électronique qui fournit une image agrandie du plan d'interférence.

Une particularité très intéressante des ondes de matière tient à la réalisation de très petites longueurs d'onde ce qui permet de repousser la limite de diffraction. Par exemple, un électron de masse m , dont l'énergie cinétique est $eU = 100$ eV possède une impulsion $p = \sqrt{2meU}$ et une longueur d'onde $\lambda = h_P/p \simeq 1\text{\AA}$. Porter un électron au potentiel $U = 100$ V ne présente aucune difficulté. Pour obtenir une même longueur d'onde (1\AA) avec des ondes électromagnétiques il faut produire des photons d'énergie $h_Pc/\lambda \simeq 12\,000$ eV. Les optiques (miroirs, lentilles, etc...) sont difficiles (voire impossibles) à fabriquer. Alors que les électrons peuvent être dirigés, focalisés et réfléchis au moyen de champs électriques.

Le comportement ondulatoire des corpuscules ne concerne pas seulement les électrons mais aussi toutes sortes de particules. De multiples expériences ont démontré la généralité de la relation de de Broglie. Parmi celles-ci, citons la diffraction de faisceaux moléculaires, la diffraction et l'interférence de neutrons et, plus récemment, les développements de l'interférométrie atomique qui ont permis la réalisation d'horloge et d'accéléromètres parmi les plus performants.

5.3.2 L'atome de Bohr

Les début de la physique atomique furent marqués par de multiples hésitations. Dans le modèle de Thomson (1903) l'électron se déplaçait dans un nuage chargé positivement. L'expérience de Marsden et Geiger (1911) conduit Rutherford à en interpréter les résultats comme la preuve expérimentale de l'existence d'un noyau positif de petite dimension. Le modèle planétaire[†] s'impose alors mais de nombreuses incompréhensions subsistent : le spectre de l'hydrogène et la loi de Ritz par exemple.

Il y a plus grave encore !

Compte tenu de ce que l'on connaît, un électron en mouvement sur son orbite, se comporte comme une antenne émettrice : il rayonne de l'énergie. L'atome se contracte donc et les électrons tombent sur le noyau. Les calculs montrent qu'un atome de quelques angströms s'effondre en un temps très inférieur à une seconde. Dans ces conditions aucun atome ne devrait être observé. Il faut donc admettre que sur certaines orbites, l'électron ne rayonne pas. Quelles sont ces orbites ? Pourquoi ? La mécanique quantique donnera une réponse à la seconde question. Intéressons nous à la première question.

Considérons une charge Ze immobile à l'origine, O , d'un repère galiléen tandis qu'un électron de charge $-e$ et de masse m décrit une orbite circulaire de rayon r .

[†]L'interaction coulombienne remplace l'interaction gravitationnelle mais à ceci près, les électrons sont des satellites du noyau de même que les planètes sont des satellites du Soleil.

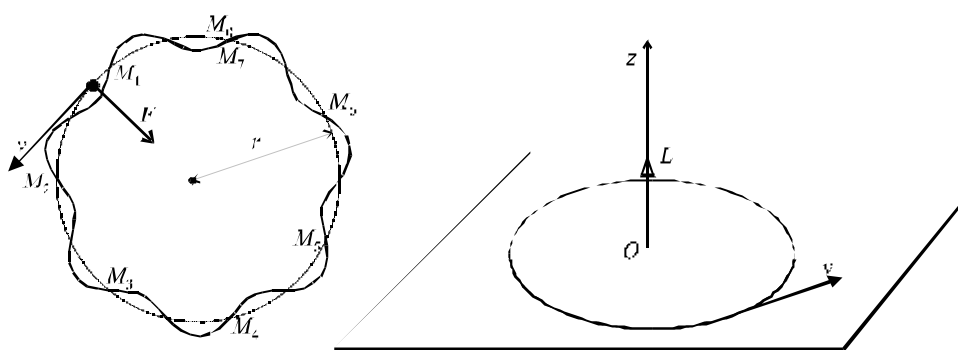


Figure 5-8

L'onde de matière, ψ , de longueur d'onde λ se propage le long de l'orbite circulaire (figure 5-8). Nous considérons le point M (noté M_0) à un instant donné et la suite de points M_1, M_2 , etc. Ces points sont choisis de telle sorte qu'ils soient séparés de la distance λ mesurée sur l'orbite; l'onde ψ présente donc la même valeur en ces divers points : $\psi(M) = \psi(M_1) = \psi(M_2) = \text{etc.}$ En outre, ces points sont les seuls qui satisfont cette relation à chaque instant. Le point M est le point M_0 de la liste, ce doit être aussi nécessairement le point M_n que l'on retrouve après un tour complet. Ainsi, il vient $n\lambda = 2\pi r$ avec $n \in \mathbb{N}$ (ensemble des entiers).

Dans le raisonnement précédent, il n'est pas nécessaire de préciser la nature de l'onde ψ . Il faut cependant admettre que l'onde associée aux mouvements périodiques d'un corpuscule se propage suivant sa trajectoire classique qui ici est le cercle de rayon r .

La condition $n\lambda = 2\pi r$ a deux conséquences importantes : la quantification du moment cinétique et la quantification des énergies.

1) La quantification du moment cinétique. Le moment cinétique est perpendiculaire au plan de l'orbite. Son module est $L = r p$. En remplaçant p par sa valeur h_P/λ et λ par $2\pi r/n$ il vient $L = r p = n h_P/2\pi = n \hbar$ où n est un entier tandis que $\hbar = \frac{h_P}{2\pi} \simeq 1,05 \times 10^{-34}$ J s.

$$L = n\hbar \tag{5.1}$$

Cette relation est la relation 3.6 page 47.

2) La quantification des énergies. L'électron est soumis à une force centripète $\frac{mv^2}{r} = \frac{Z}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} := F$ où v est la vitesse de l'électron sur son orbite. On en déduit l'énergie cinétique de l'électron : $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$. L'énergie totale, E , est la somme de l'énergie cinétique $\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$ et de l'énergie potentielle électrostatique $\frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$. Il vient $E = \frac{-1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2}mv^2 = \frac{-p^2}{2m}$. La relation de quantification ci-dessus, $rp = n\hbar$, permet de remplacer p^2 par $n^2\hbar^2/r^2$. On trouve $\frac{-1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = \frac{-n^2\hbar^2}{2mr^2}$ soit

$$r = n^2 \frac{a}{Z} \quad \text{avec} \quad a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m e^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{mc} \simeq 0,53\text{\AA} \tag{5.2}$$

où $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$ est la constante de structure fine.

En remplaçant r par sa valeur dans l'expression de E , il vient

$$\boxed{E_n = -\frac{E_{I\infty}}{n^2}} \text{ avec } E_{I\infty} = \frac{Z^2 m}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 = Z^2 m c^2 \frac{\alpha^2}{2} \simeq Z^2 \times 13,606 \text{ eV} \quad (5.3)$$

Remarquons que la valeur de l'énergie dépend d'un indice entier n . Nous avons donc affecté l'indice n à la valeur de l'énergie que nous notons maintenant E_n au lieu de E . Ce nombre entier est le nombre quantique principal mentionné page 6. D'après l'expression 5.2 il apparaît que la distance d'un électron au noyau croît avec son nombre quantique principal.

Le modèle proposé est celui d'un atome de numéro atomique Z que l'on aurait dépouillé de tous ses électrons sauf un. Dans l'étude d'un tel ion, il faut considérer que c'est le centre de masse qui reste immobile et non le noyau. La différence n'est pas grande car la masse du noyau est très supérieure à celle de l'électron, si bien que le centre de masse du système est très voisin du noyau. Cependant, pour tenir compte de cet effet ("effet d'entraînement" du noyau par l'électron en mouvement), il convient de remplacer dans les expressions 5.2 et 5.3 la masse de l'électron, m , par la "masse réduite", μ , du système

{noyau, électron}, la masse réduite étant définie de la façon suivante : $\mu = \frac{m M}{m + M}$ où M est la masse du noyau (voir l'annexe page 75).

Les valeurs de l'énergie sont négatives car nous avons défini comme état d'énergie potentielle nulle, l'état constitué par les deux particules (le noyau et l'électron) lorsqu'elles sont éloignées d'une distance infinie. Ceci apparaît dans l'expression ci-dessus de l'énergie potentielle, $\frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r}$.

L'énergie du niveau fondamental[†] est obtenu pour $n = 1$. Il vient $E_1 = -E_I$. L'énergie de liaison est l'énergie qu'il faut fournir pour séparer les deux particules d'une distance infinie et les abandonner sans vitesse dans cet état (état d'énergie nulle). L'état atomique le plus stable est son état fondamental; l'énergie de liaison y prend la valeur $B := 0 - E_1 = E_I = Z^2 \mu c^2 \frac{\alpha^2}{2}$ où μ est la masse réduite : $E_I = \frac{\mu}{m} E_{I\infty}$. L'énergie E_I est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour ioniser l'atome dans son état fondamental; c'est l'énergie d'ionisation.

La relation $\frac{m}{M} \ll 1$ permet de calculer "le déplacement isotopique" :

$$\frac{\mu}{m} = \frac{M}{m + M} = \frac{1}{1 + m/M} \simeq 1 - m/M; \text{ on en déduit}$$

$$E_I \simeq \left(1 - \frac{m}{M}\right) E_{I\infty}$$

Ainsi, l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène 1_1H vaut-elle B_H ($B_H = (1 - 5,4 \cdot 10^{-4}) \times E_{I\infty}$), tandis que l'énergie de l'atome de deutérium 2_1H est B_D ($B_D = (1 - 5,4 \cdot 10^{-4}/2) \times E_{I\infty}$). La différence entre les énergies de liaisons est petite ($B_D - B_H = 3,7 \cdot 10^{-3}$ eV) mais suffisante pour pouvoir assurer la séparation de l'hydrogène et du deutérium de la façon schématisée sur la figure 5-9.

Un laser puissant dont la fréquence est bien définie, comprise entre B_D/h_P et B_H/h_P , illumine un jet atomique constitué d'un mélange d'hydrogène et de deutérium[‡] que l'on souhaite séparer.

[†]Rappelons que c'est le niveau de plus faible énergie.

[‡]Le deutérium, ou hydrogène lourd, est présent dans les mêmes composés chimiques que l'hydrogène en proportion atomique de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-4}$ dans l'eau.

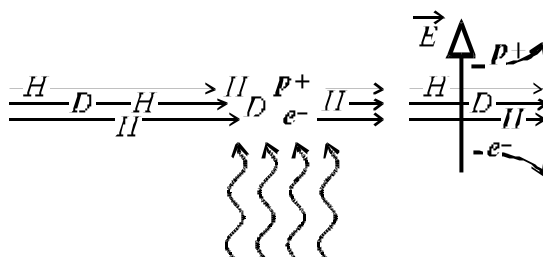


Figure 5-9.

Les photons absorbés provoquent l'ionisation de l'hydrogène ($H \rightarrow P^+ + e^-$) mais ils ne disposent pas d'une énergie suffisante pour ioniser le deutérium qui reste donc à l'état atomique, électriquement neutre. Les particules chargées sont alors éliminées dans un champ électrique tandis que les particules neutres subsistent. Le jet atomique se trouve donc enrichi en deutérium.

N.B. D'autres méthodes sont généralement préférées pour diverses raisons industrielles.

5.4 Les séries spectrales

5.4.1 L'atome d'hydrogène

A la fin du 19^{ème} siècle, les travaux de Balmer et de Rydberg permirent de mettre en évidence une série de raies spectrales de l'atome d'hydrogène caractérisées par les longueur d'onde λ_p satisfaisant la relation $\frac{1}{\lambda_p} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{p^2} \right)$ où p est un nombre entier supérieur à 2 et R_H une constante (appelée "constante de Rydberg") dont la valeur est $R_H \simeq 1,1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. Le succès du modèle de Bohr est d'avoir expliqué l'existence de cette série.

Les raies d'une même série correspondent à la désexcitation de l'atome d'hydrogène d'un niveau élevé vers un niveau d'accueil donné. La série est caractérisée par le niveau d'accueil.

Selon le modèle de Bohr, le spectre de l'hydrogène est caractérisé par les longueurs d'onde dans le vide λ_{np} telles que $h_P \frac{c}{\lambda_{np}} = h_P \nu_{pn} = E_I \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$. On en déduit $\frac{1}{\lambda_{np}} = \frac{E_I}{h_P c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$. Ce qui n'est rien d'autre que la formule de Rydberg avec

$$R_H = \frac{E_I}{h_P c} = \frac{m c \alpha^2}{4 \pi \hbar}$$

où $\alpha = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar c}$ est la constante de structure fine. La série de Balmer correspond à $n = 2$.

Les résultats représentés figure 1-5 page 9 montrent que les séries de Lyman et de Balmer, par exemple, sont associées aux niveau d'accueil $n = 1$ (niveau fondamental) et $n = 2$ (premier niveau excité). Les émissions correspondant à ces séries, se situent dans le domaine ultra-violet pour la série de Lyman ($\lambda < 0,4 \mu\text{m}$) et dans les domaines visible ($0,4 \mu\text{m} < \lambda < 0,75 \mu\text{m}$) et ultra-violet pour la série de Balmer.

5.4.2 Les atomes à plusieurs électrons

Les spectres atomiques des atomes à plusieurs électrons sont beaucoup plus compliqués que le spectre de l'hydrogène. Il faut en effet tenir compte des interactions entre

les électrons et le noyau mais aussi des électrons entre eux. Pour saisir la nature des effets qui interviennent, considérons un modèle simple dans lequel le noyau de charge Ze est immobile à l'origine d'un repère galiléen tandis que le nuage électronique, formé de couches concentriques autour du noyau, présente la symétrie sphérique (figure 5-10). Ces couches sont notées K , L , M , etc, de nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, \text{etc.}$

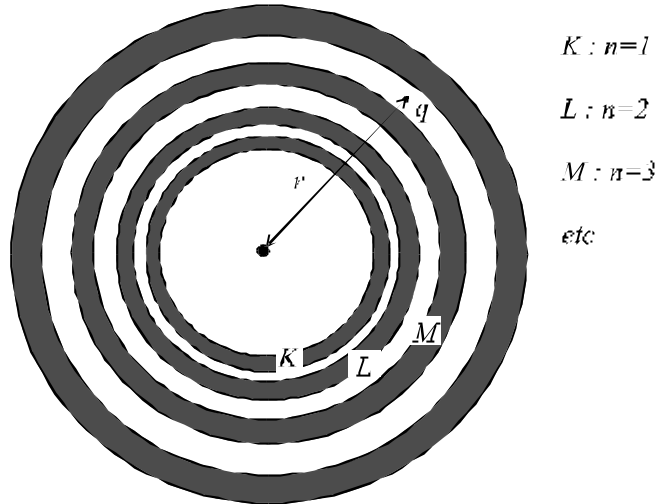


Figure 5-10.

Selon le théorème de Gauss, une charge q , à la distance r du centre, est soumise au champ électrique créé par toutes les charges incluses dans la sphère de rayon r , supposées concentrées au centre. Sur la figure 5-10, les électrons des couches K , L et M font donc écran à la charge du noyau. Ainsi, chaque électron est-il soumis à l'attraction d'une charge centrale $(Z - s_n) \times e$ où s_n est un terme destiné à décrire l'effet d'écran. Ce terme dépend du numéro de la couche à laquelle appartient l'électron considéré :

K	$n = 1$	$s_1 \sim 1 \text{ à } 2$
L	$n = 2$	$s_2 \sim 10$
M	$n = 3$	$s_3 \sim 20$

En utilisant la relation 5.3 avec la substitution $Z \rightarrow (Z - s_n)$ on obtient la contribution de l'électron considéré à l'énergie totale de l'atome; il vient

$$E_n = -E_I \frac{(Z - s_n)^2}{n^2}$$

Cette expression ne tient pas compte de nombreux phénomènes perturbateurs : les écarts à la symétrie sphérique, les effets des moments magnétiques des électrons et leur couplage au moment magnétique du noyau, aux moments magnétiques des autres électrons et aux champs magnétiques créés par les courants atomiques, etc...

5.4.3 Les spectres de raies, les rayons X et la loi de Moseley

Dans son état fondamental, l'atome est dans un état stable, son énergie est minimale. Les Z électrons qui constituent son nuage électronique occupent les niveaux d'énergie les plus bas. Ils ne peuvent pas se regrouper tous sur le niveau le plus bas car ce sont des fermions ; c'est à dire que deux électrons ne peuvent pas être dans le même état. Plusieurs électrons peuvent cependant avoir la même énergie si celle-ci est dégénérée (cf. la note

au bas de la page 53), mais l'ensemble des nombres quantiques qui caractérise leurs états respectifs ne sera pas le même (principe d'exclusion de Pauli page 7).

Les interactions entre un atome et une onde électromagnétique peuvent s'effectuer de diverses manières. Lorsque les énergies mises en jeu sont de l'ordre de quelques eV, ce sont les électrons périphériques qui sont en cause. L'absorption d'un photon se traduit par l'apparition d'un état excité dans lequel un électron périphérique occupe un niveau qui était initialement vide. Lorsque l'atome se désexcite, il retourne à son état initial (état de plus faible énergie possible) en émettant un photon. Les spectres d'absorption et d'émission sont alors les mêmes (figure 5-11 *a*. *N.B.* La figure 5-11 doit être considérée comme un schéma explicatif et non comme une représentation de la réalité.).

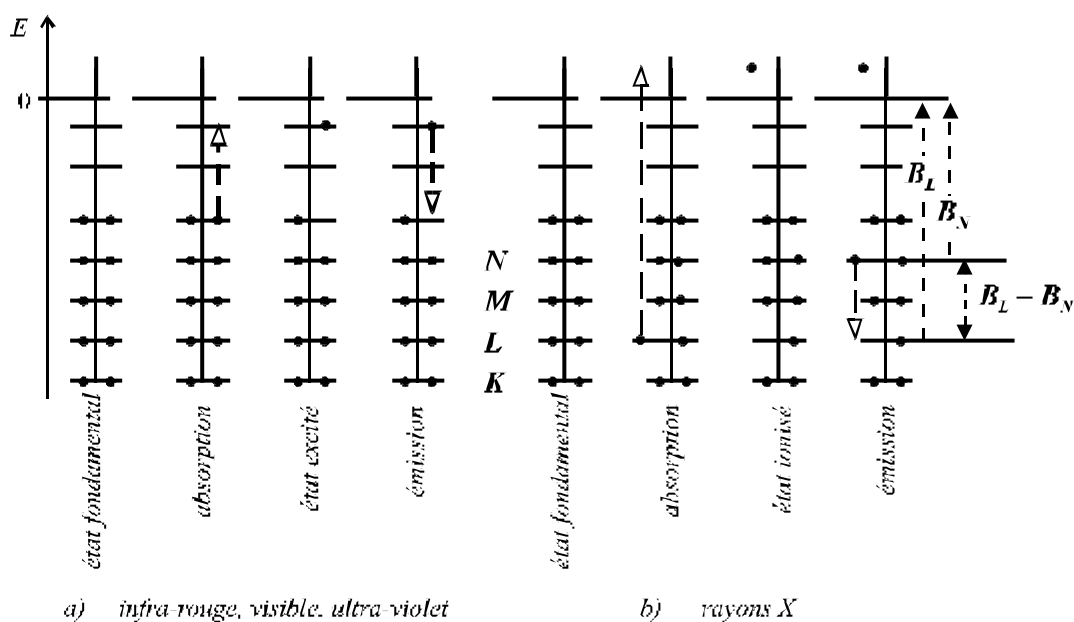


Figure 5-11.

Par contre, dans le domaine des "hautes énergies" ($h_P\nu \sim 100\text{k eV}$ par exemple)[†], le mécanisme d'absorption est différent. Il concerne les couches électroniques profondes. En vertu du principe d'exclusion, un électron d'une couche profonde ne peut pas occuper un niveau d'énergie immédiatement supérieur car ceux-ci sont déjà occupés[‡]. Pour créer un trou dans une couche profonde il faut en général éjecter l'électron et par conséquent ioniser l'atome. On pourrait imaginer aussi qu'un électron d'une couche profonde soit porté sur un niveau excité, initialement vide. Les énergies mises en jeu sont du même ordre de grandeur que pour l'ionisation et c'est ce dernier mécanisme qui est généralement privilégié.

Ainsi, l'absorption d'un photon de haute énergie par un atome se traduit par l'éjection d'un électron des couches profondes et l'ionisation de l'atome ; un trou apparaît alors (sur la couche *L* dans le cas de la figure 5-11 *b*).

[†]Les photons qui possèdent des énergies de cet ordre de grandeur sont des photons X. Les rayons X sont qualifiés de "mou" à basse énergie (50 keV par exemple) et de "dur" lorsque leur énergie est élevée (200 keV par exemple). Les rayons ultra-violet sont des rayons X très mous, tandis que les rayons γ sont des rayons X très durs.

[‡]Si, au lieu d'un atome, on considère un ion multichargé, un mécanisme comme celui décrit par le schéma 5-11 *a*) peut aussi conduire à l'absorption et l'émission de rayons X, les énergies mises en jeu étant alors beaucoup plus importantes que dans l'atome.

Dans tout milieu, l'intensité des rayons X décroît avec la profondeur de pénétration d (cf. la relation 2.6 page 30) : $\Phi = \Phi_0 e^{-\mu d}$. Le coefficient d'absorption, μ , dépend du milieu traversé (c'est cette propriété qui permet la radiographie) et de la fréquence des rayons X . L'absorption décroît lorsque la fréquence croît mais chaque fois que la fréquence dépasse un seuil B_n/h_P , le coefficient d'absorption, μ , subit un brusque accroissement (figure 5-12) car un phénomène supplémentaire d'absorption de photons devient possible, à savoir l'extraction d'un électron de la couche numéro n .

L'absorption d'un photon X a laissé un trou sur l'une des couches profondes, la couche n (sur la figure 5-11 *b*) c'est la couche L pour laquelle $n = 2$). Un électron d'une couche supérieure, m , vient alors occuper ce niveau (sur la figure 5-11 *b*) c'est le niveau N pour lequel $m = 4$). Un photon X est émis. Sa fréquence est $(B_n - B_m)/h_P$. L'ensemble de ces fréquences forme le spectre d'émission.

$$\begin{array}{l} \text{Loi de Moseley :} \\ \text{absorption} \quad \nu_n = \frac{2\pi B_n}{\hbar} \\ \text{émission} \quad \nu_{nm} = \nu_n - \nu_m \end{array} \quad \text{avec} \quad B_n = E_I \frac{(Z - s_n)^2}{n^2}$$

En réalité la situation est un peu plus compliquée car on constate que si la discontinuité K (au voisinage de la fréquence B_1/h_P) est unique, il n'en est pas de même pour L , M ou N . Au voisinage de la fréquence B_2/h_P , on distingue trois discontinuités notées L_I , L_{II} et L_{III} . Ces discontinuités correspondent aux diverses caractéristiques des électrons que l'on peut extraire de la couche L ; il y a, en effet, plusieurs sortes d'électrons sur la couche L , correspondant à trois énergies d'extraction voisines mais un peu différentes. Il en est de même de la couche M où l'on distingue jusqu'à 5 discontinuités au voisinage de B_3/h_P : de M_I à M_V .

Nous donnons ci-dessous quelques valeurs des énergies correspondant aux discontinuités de μ . Pour chaque élément, les fréquences, $\nu_K, \nu_{L_I}, \nu_{L_{II}}, \nu_{L_{III}}$, etc, de discontinuité de μ constituent son spectre d'absorption. En effet, les photons possédant cette fréquence peuvent éjecter un électron des couches K et L et, par conséquent, être absorbés.

$B / \text{k eV}$	Z	B_K	B_{L_I}	$B_{L_{II}}$	$B_{L_{III}}$	B_{M_I}	...	B_{M_V}	B_{N_I}
<i>Li</i>	3	0,0547	—	—	—	—	—	—	—
<i>Na</i>	11	1,07	0,064	0,030	0,030	—	—	—	—
<i>Zn</i>	30	9,66	1,19	1,04	1,02	0,14	...	0,0101	<i>etc.</i>
<i>W</i>	74	69,5	12,1	11,6	10,2	2,8	...	1,8	<i>etc.</i>
<i>Pb</i>	82	88,0	15,9	15,2	13,04	3,85	...	2,48	<i>etc.</i>

Ici encore des règles de sélection interdisent certaines transitions (cf. figure 5-12 : *Emission des rayons X*).

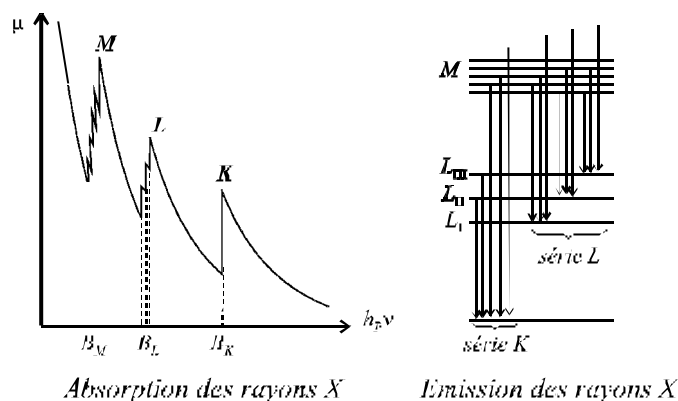


Figure 5-12.

Compte tenu des mécanismes décrits, il apparaît que pour un élément donné, les spectre d'émission et d'absorption ne sont pas les mêmes.

Remarquons que l'excitation d'un atome avec création d'un trou dans les couches profondes peut être produite de diverses manières, en particulier en bombardant le métal d'une "anticathode" avec des électrons ayant acquis une énergie cinétique suffisante, E_c , dans un champ électrostatique par exemple (cf. le tube de Coolidge schématisé figure 5-13).

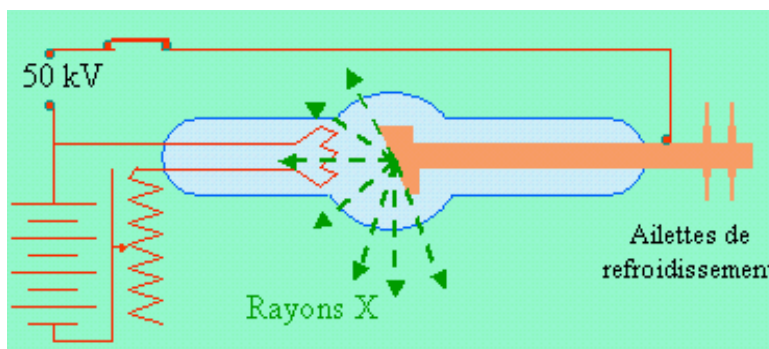


Figure 5-13.

Au contact de l'anticathode les électrons sont fortement freinés. Ils sont donc soumis à une accélération et par conséquent ils rayonnent des ondes électromagnétiques. Ce rayonnement est appelé rayonnement de freinage (on utilise souvent le mot allemand de "*Bremsstrahlung*"). Il présente un spectre continu, borné supérieurement par la valeur ν_{\max} de la fréquence, telle que $h_P\nu_{\max} = E_c$. A ce spectre continu se superpose le spectre de raies dû à l'émission de rayons X par les atomes de l'anticathode.

Terminons ce chapitre par deux remarques.

1. Les spectre d'absorption et d'émission des corps composés sont ceux des atomes qui les constituent.
2. Lorsqu'apparaît un trou dans les couches profondes d'un atome excité par un bombardement électronique ou par l'absorption d'un photon X , le photon de désexcitation qui est émis peut ioniser l'atome en éjectant un électron. Cet effet est l'**effet Auger**.

5.5 Conclusion

La compréhension du mécanisme d'émission des rayons X s'appuie sur le modèle de Bohr (1913) et le principe d'exclusion de Pauli (1925) qui s'en trouvent tous deux justifiés. Le modèle de Bohr fut élaboré dans le cadre de l'ancienne théorie des quanta dont la signification apparut plus nettement après l'introduction des ondes de matière par Louis de Broglie (1924). Au stade où nous en sommes dans le développement du cours, ces ondes sont encore bien mystérieuses. Dans l'étude du modèle de Bohr, elles se propagent suivant les trajectoires de la mécanique classique, si bien que la théorie ainsi construite n'est pas autonome. Schrödinger franchira une étape décisive en proposant une équation d'onde satisfaite par les ondes de matière (1926) tandis que l'école de Copenhague proposera avec Niels Bohr une interprétation de la mécanique ondulatoire[†] (1927), controversée pendant longtemps mais largement acceptée aujourd'hui.

Annexes

A-1 Principe de l'expérience de Davisson et Germer

Un faisceau incident tombe sur un plan réticulaire d'un cristal sous une incidence normale (figure 5-13). Les atomes du réseau diffractent l'onde incidente dans toutes les directions.

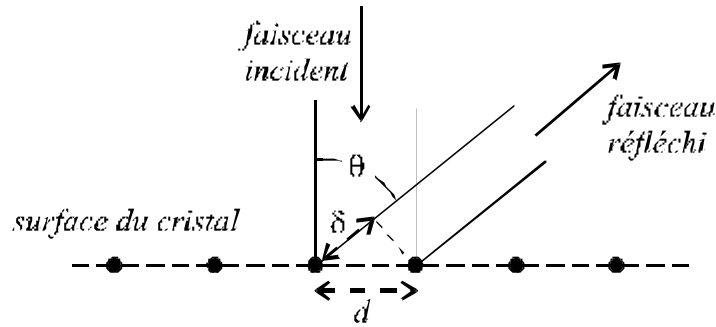


Figure 5-13.

Dans certaines directions privilégiées, les ondes diffractées par chacun des atomes se trouvent en phase. Ceci se produit lorsque la différence de marche est un nombre entier de longueur d'ondes : $d \sin \theta = n\lambda$.

Une telle diffraction est appelée "diffraction de Bragg". Elle est observée pour $\lambda < d$. Les longueurs d'ondes ne doivent pas excéder les distances interatomiques ($d \sim 2\text{Å}$). La diffraction de Bragg est observée avec des rayons X . Davisson et Germer observèrent une telle diffraction avec des électrons. Ceux-ci ont une énergie $E = \frac{p^2}{2m}$ où m est la masse de l'électron et p son impulsion. Avec $p = \frac{h_P}{\lambda}$, il vient $\lambda = \frac{h_P}{\sqrt{2mE}}$ et $\sin \theta = \frac{n h_P}{d \sqrt{2mE}}$. avec $d \sim 2\text{Å}$ et $E \sim 50\text{eV}$ il vient $\sin \theta = 0,87 \times n$. Une seule direction de diffraction est observée, correspondant à $n = 1$ et $\theta \sim 60^\circ$.

A-2 Principe de l'expérience de Fert et Faget

Les calculs se conduisent comme pour l'étude des interférences optiques. Le cercle de centre M et de rayon MS_2 coupe la droite MS_1 en H . La différence de marche entre les rayons issus des sources S_1 et S_2 est $d_1 - d_2 = S_1H := \Delta$ (figure 5-14).

[†]La mécanique ondulatoire fait partie du cours de mécanique quantique qui prolonge le présent cours de physique nucléaire et atomique.

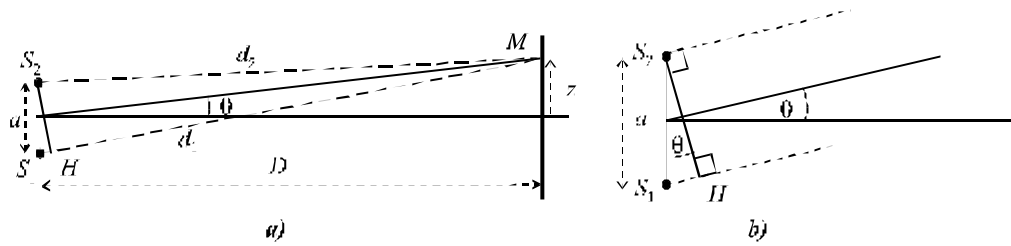


Figure 5-14.

La figure admet un axe de symétrie. Les sources S_1 et S_2 , images d'une même source sont donc identiques. Au point M , le déphasage des ondes issues de S_2 et de S_1 est $\Delta\varphi = 2\pi\Delta/\lambda$ avec $\Delta = a \sin \theta \simeq a \theta$ (figure 5-14 b). D'autre part $z = \tan \theta \times D \simeq D \theta$ (figure 5-14 a). On en déduit $\Delta\varphi = 2\pi a \frac{z}{\lambda D}$. Les franges noires correspondent à $\Delta\varphi = \pi + 2N\pi$ où N est un entier relatif. Sur une frange noire la valeur de z est $z_N = \left(\frac{1}{2} + N\right) \frac{\lambda D}{a}$. L'interfrange est donc $\delta = z_{N+1} - z_N = \frac{\lambda D}{a}$.

Dans cette expérience, comme dans toutes les expériences d'optique électronique, les densités de charge sont extrêmement faibles pour éviter la dispersion du faisceau due à la répulsion coulombienne entre particules chargées. Le plus souvent, les électrons passent un à un dans l'appareil.

A-3 Effet d'entraînement du noyau dans l'atome d'hydrogène

Le schéma ci-dessous représente l'atome d'hydrogène et les orbites circulaires de l'électron et du proton, de masses respectives m et M .

Le point O est le centre d'inertie. On en déduit les expressions $r_m = \frac{M}{m+M} r$ et $r_M = \frac{m}{m+M} r$, ce qui implique $mr_m = Mr_M = \mu r$ où μ est la masse réduite[†].

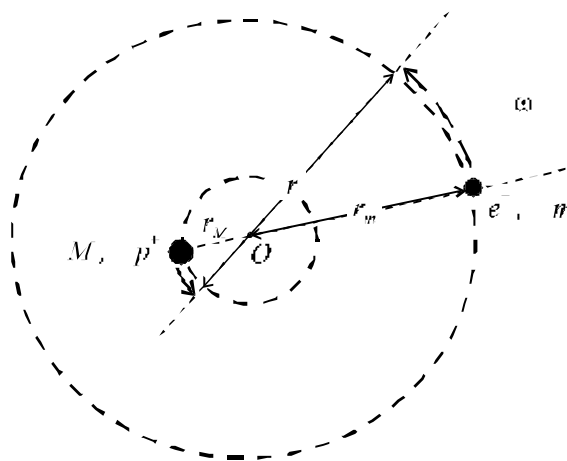


Figure 5-13.

Le système se comporte comme un système rigide dont la vitesse angulaire est ω et dont le moment d'inertie par rapport à O est $I = mr_m^2 + Mr_M^2 = \mu r r_m + \mu r r_M$ car $mr_m = Mr_M = \mu r$. Il vient $I = \mu r^2$.

[†] $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$

Le moment cinétique est $L = I\omega = \mu r^2\omega$. La condition de quantification 5.1 s'écrit

$$\mu r^2\omega = n\hbar \quad (5.4)$$

Les forces coulombiennes, de module $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}$, qui s'exercent sur chacune des charges sont les forces centripètes $m\omega^2 r_m = M\omega^2 r_M = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}$. Ces équations se réduisent à

$$\mu r \omega^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad (5.5)$$

L'énergie cinétique est $E_c = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}\mu r^2\omega^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$ (d'après 5.5).

L'énergie potentielle est $E_p = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$. L'énergie totale est donc

$$E = E_c + E_p = \frac{-1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (5.6)$$

En éliminant ω entre les deux relations 5.5 et 5.4 il vient

$$r = n^2 \frac{a}{Z} \quad \text{avec} \quad a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{\mu c}$$

En remplaçant r par sa valeur dans l'expression 5.6 il vient

$$\boxed{E_n = -\frac{E_I}{n^2}} \quad \text{avec} \quad E_I = \frac{Z^2\mu}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 = Z^2\mu c^2 \frac{\alpha^2}{2}$$

Ces expressions sont similaires à celles déjà trouvées (expressions 5.2 et 5.3) sous réserve d'y remplacer m par la masse réduite μ .