

CHAPITRE I

La quantification de l'énergie

I-Introduction historique

Vers la fin du XIX^{ème} siècle, la physique paraît être une science achevée. On distingue deux catégories d'objets : la matière et le rayonnement.

La matière est constituée de corpuscules localisés. Leur état est défini à chaque instant par leur position et leur vitesse. Leur mouvement obéit aux lois de la mécanique formulées par les équations de Lagrange.

Le rayonnement est défini à un instant donné par un champ électrique et un champ magnétique en tout point de l'espace. Il unifie l'optique et l'électromagnétisme et est parfaitement décrit par la théorie ondulatoire et les équations de Maxwell. A l'inverse de la matière, il ne semble pas possible de scinder le rayonnement en corpuscules localisés dans l'espace.

Les deux types d'objets s'accommodent d'une variation continue de l'énergie puisqu'il est possible de modifier la vitesse des particules ou l'intensité du champ électromagnétique de quantités aussi faibles que l'on veut.

Il reste toutefois quelques points à éclaircir et parmi ceux là, le spectre de rayonnement thermique émis par les corps portés à haute température.

Nombre de physiciens pensent alors qu'il s'agit plus d'une difficulté mathématique que d'une incompatibilité fondamentale avec les principes connus de la physique. Pourtant l'explication du phénomène va bouleverser la science. Il va mener à l'introduction d'un concept nouveau, incompatible avec la physique classique : le concept des quanta.

Chacun a pu observer l'émission optique d'un corps porté à haute température : un four ou une lampe à incandescence par exemple. A 600°C, il est rouge sombre. A 1200°C sa couleur devient plus claire et plus vive, à 2500°C il émet une lumière blanche intense.

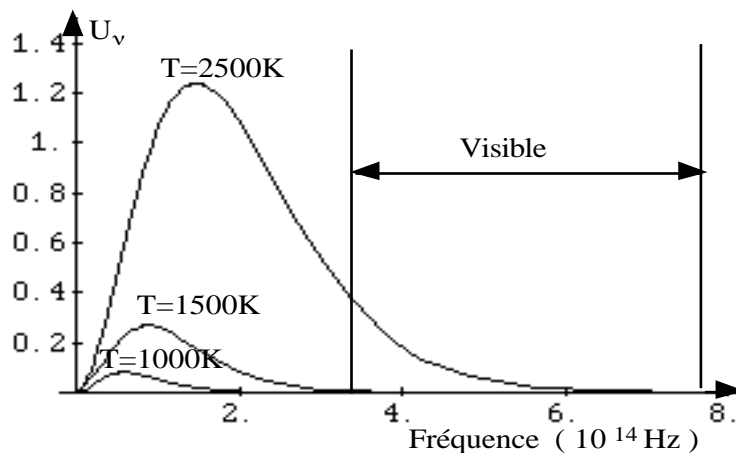


Figure 1: Spectre d'émission d'un corps porté à haute température (corps noir).

L'analyse spectrale de la lumière émise révèle un spectre continu où toutes les fréquences ν sont représentées. Le profil de la densité d'énergie lumineuse U_ν est représenté à la figure 1. $U_\nu d\nu$ est la quantité d'énergie émise par unité de temps et par unité de surface, par les fréquences situées entre ν et $\nu + d\nu$.

Ces courbes U_ν tracées pour différentes températures: 2500K, 1500K et 1000K appellent plusieurs remarques :

a) L'énergie totale émise par unité de surface et par unité de temps $U = \int_0^\infty U_\nu d\nu$ est d'autant plus grande que le corps est porté à plus haute température. U varie en σT^4 où σ est appelée constante de Stefan ($\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ SI).

b) La densité d'énergie U_ν se présente à une température donnée comme une courbe en cloche avec une valeur maximale U_{ν_m} . La fréquence ν_m , à laquelle est situé le maximum, est proportionnelle à la température. La position de U_ν par rapport au domaine de fréquences visibles explique l'évolution des couleurs.

L'analyse thermodynamique élaborée à partir de la théorie classique du rayonnement électromagnétique s'est avérée incapable de rendre compte de ces courbes. Tout au plus rend-elle compte de la partie basse fréquence sans jamais pouvoir expliquer la retombée de U_ν aux hautes fréquences.

Pour expliquer ce comportement, Planck en 1900 suppose que l'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement s'opère, non plus continûment comme dans la théorie classique, mais sous forme discontinue.

La matière et le rayonnement de fréquence ν ne peuvent échanger que des quantités d'énergie égales à $h\nu$ ou à un de ses multiples.

Cette hypothèse associée aux méthodes de la thermodynamique statistique conduit à la formule dite de Planck :

$$U_\nu = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} \frac{h \nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

en parfait accord avec les courbes expérimentales.

$k = R/N$ est la constante de Boltzmann

$c =$ vitesse de la lumière

$h =$ est la constante de Planck. h vaut $6,62 \cdot 10^{-34}$ kg. m² s⁻¹.

(h a la dimension d'un moment cinétique)

Le calcul thermodynamique complet est traité dans le cours de physique statistique. On retiendra de ce rappel historique la nécessité d'un échange discontinu d'énergie entre la matière et le rayonnement.

On appellera quanta ou photons les grains d'énergie échangés entre la matière et le rayonnement.

II-Effet photoélectrique

Si le spectre de rayonnement du corps noir est le point de départ historique de la théorie des quanta, il peut, en l'absence d'une excellente connaissance de la thermodynamique statistique, ne pas vous convaincre totalement de l'aspect corpusculaire du rayonnement.

L'analyse de l'effet photoélectrique en constitue une preuve beaucoup plus directe.

II-1-Description expérimentale

Dans un tube à vide transparent (appelé cellule photo-électrique) sont placés une plaque métallique appelée cathode (C) et un filament appelé anode (A) (Fig. 2).

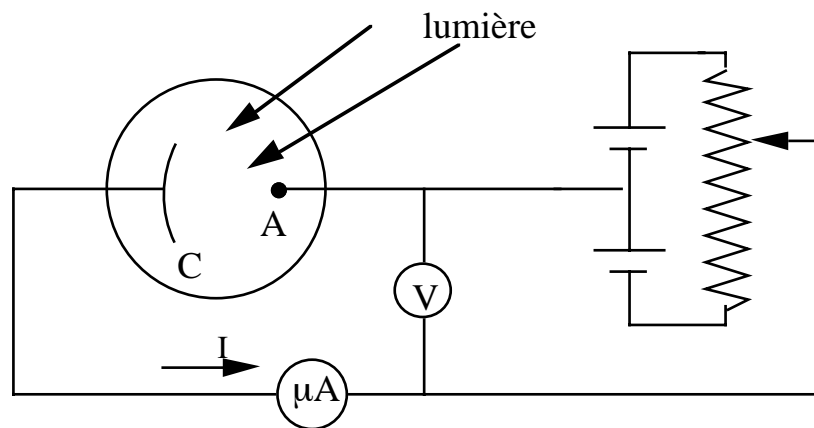


Figure 2 : Montage expérimental de l'effet photoélectrique

La cathode portée à un potentiel V_C reçoit un rayonnement excitateur de fréquence ν et de puissance P . L'anode portée à un potentiel V_A recueille les électrons émis par la cathode.

L'expérience consiste à mesurer l'intensité du courant qui traverse la cellule photoélectrique en fonction des trois paramètres expérimentaux:

- La puissance P du rayonnement incident, c'est à dire la quantité d'énergie apportée par la lumière à la cathode par unité de temps.
- La fréquence ν du rayonnement incident, à laquelle correspond la longueur d'onde $\lambda=c/\nu$.
- La différence de potentiel $V=V_A -V_C$ entre l'anode et la cathode.

Expérience n° 1

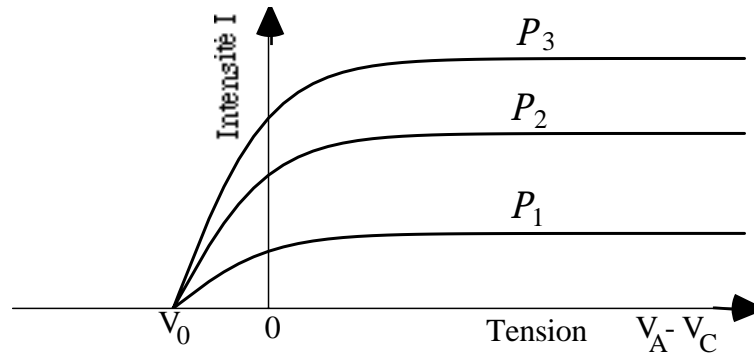
La cathode est en zinc. Le rayonnement est de fréquence ν . On mesure le courant I passant dans le microampèremètre en fonction de $V_A -V_C$ pour différentes puissances P de rayonnement (courbes fig.3). Les observations sont les suivantes:

a) Pour une différence de potentiel $V_A -V_C$ suffisamment élevée, le courant I atteint une valeur de saturation I_s proportionnelle à la puissance P .

b) Pour $V_A -V_C$ négatif et inférieur à une valeur V_0 négative, aucun courant ne passe.

$|V_0|$, appelée contre tension maximale, est indépendante de la puissance du rayonnement incident.

Figure 3 : Effet photoélectrique: caractéristique à ν constant pour différentes puissances $P_3 > P_2 > P_1$.

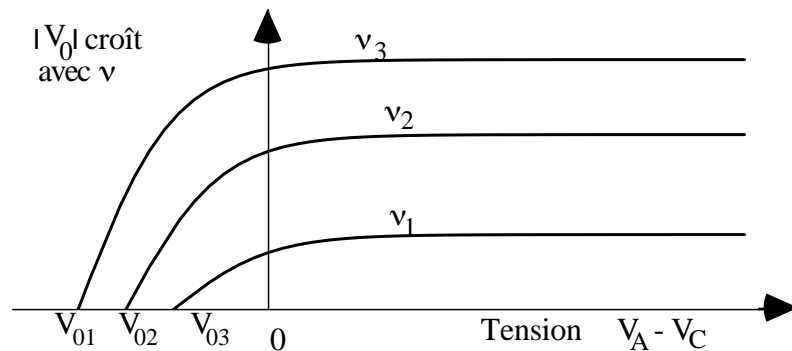


c) Il existe entre V_0 et le domaine de saturation, une région intermédiaire où I croît progressivement avec V .

Expérience n° 2

Sans modifier la nature de la cathode, on fait varier la fréquence ν du rayonnement incident. On obtient la courbe de la figure 4.

Figure 4 : Évolution des caractéristiques pour différentes fréquences de la lumière excitatrice. $\nu_3 > \nu_2 > \nu_1$.



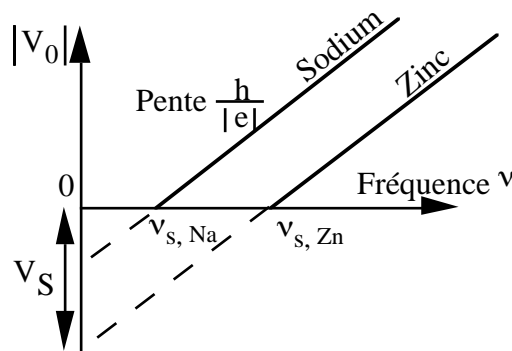
a) Si la fréquence ν est inférieure à une fréquence ν_s appelée fréquence de seuil aucun courant ne traverse la cellule photoélectrique, quelle que soit la puissance P du rayonnement incident.

b) Si $\nu > \nu_s$ le courant passe et la contre tension maximale varie linéairement avec la fréquence ν .

Expérience n° 3

On change la nature de la cathode, en remplaçant le zinc par du sodium puis du nickel. La fréquence de seuil ν_s varie mais la pente de $|V_0|$ en fonction de ν se trouve être indépendante de la nature du métal (fig.5).

Figure 5 : Evolution de la contre-tension maximale avec la fréquence de la lumière excitatrice.



Expérience n° 4

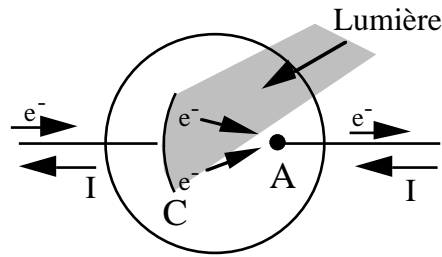
On mesure le temps qui s'écoule entre le début de l'éclairement et le passage du courant. Il est inférieur à 10^{-9} s.

II-2-Interprétation de l'effet photoélectrique

Certains aspects des expériences s'interprètent aisément dans le cadre de la théorie classique de l'électromagnétisme.

Le phénomène de passage du courant

L'onde électromagnétique transporte de l'énergie. Elle la communique aux électrons de la cathode et les en éjecte. Les électrons accélérés dans le champ électrique régnant entre la cathode et l'anode atteignent cette dernière et assurent le passage du courant.



Saturation du courant et son évolution avant saturation

Le régime qui précède la saturation s'explique par ce qu'on appelle classiquement les charges d'espace. Les électrons sont éjectés de la cathode et accélérés dans le champ électrique. Ils sont rapidement évacués si le champ électrique, et donc $V_A - V_C$ est fort. Ils sont évacués peu rapidement si $V_A - V_C$ est faible. Dans ce dernier cas de nombreux électrons se trouvent en permanence entre l'anode et la cathode, repoussent les nouveaux électrons émis et contribuent à une limitation du courant électrique.

Si $V_A - V_C$ est assez fort, tous les électrons émis par la cathode atteignent l'anode, c'est le régime de saturation. Il ne sert plus à rien d'augmenter encore la différence de potentiel.

Il est par contre impossible d'expliquer la fréquence de seuil ν_s et la contre-tension maximale V_0 par les lois classiques de l'électromagnétisme.

Comment en effet comprendre qu'un rayonnement de très grande puissance P , apportant une très grande quantité d'énergie par unité de temps, mais de fréquence $\nu < \nu_s$, ne puissent pas arracher les électrons alors qu'un rayonnement de fréquence $\nu > \nu_s$ mais de très faible puissance peut le faire instantanément? Comment se fait-il que l'accumulation d'énergie d'un rayonnement $\nu < \nu_s$ soit inefficace ?

Un strict bilan énergétique s'avère insuffisant et on est amené à formuler les hypothèses suivantes :

a) Pour extraire un électron du métal, il faut lui fournir une énergie minimale W_s appelée énergie de sortie. Cette énergie permet à l'électron de vaincre les forces de rappel qui le maintiennent lié au métal.

b) L'énergie de l'onde lumineuse est communiquée aux électrons sous forme de quanta ou photons *séparés* valant chacun $h\nu$.

Si $h\nu < W_s$ chaque photon est trop faiblement énergétique pour arracher un électron au métal

si $h\nu = W_s$ l'énergie du photon permet tout juste d'extraire l'électron.

si $h\nu > W_s$ le photon peut extraire un électron du métal et lui communiquer une énergie cinétique $\frac{1}{2} m v^2$, correspondant à l'excédent l'énergie pour arracher l'électron.

$$h\nu = W_s + \frac{1}{2} m v^2$$

la fréquence de seuil correspond à $h\nu_s = W_s$

La contre-tension maximale $|V_0|$ est celle que sont capables de vaincre les électrons par leur énergie cinétique :

$$\frac{1}{2} m v^2 = |e| |V_0|$$

$$|V_0| = \frac{h}{|e|} \nu - \frac{h}{|e|} \nu_s$$

la contre-tension maximale varie linéairement avec ν . La pente est indépendante de la nature du métal.

Les métaux se différencient par leur énergie de sortie $W_s = eV_s$

Métal	Cs	K	Na	Zn	Fe	Ni
W_s (eV)	2.1	2.4	2.5	3.4	4.8	5.0

II-3-Le phénomène de photoionisation

Dans les expériences d'effet photoélectrique, les électrons sont arrachés à l'assemblée d'atomes qui forment un corps solide.

Dans les expériences de photoionisation, l'onde électromagnétique est dirigée sur une vapeur d'atomes isolés et les électrons sont arrachés à chacun des atomes séparément.

L'énergie minimale nécessaire pour y parvenir est appelée énergie d'ionisation W_i . Elle joue un rôle strictement équivalent à celui de l'énergie de sortie de l'effet photoélectrique

Métal	Cs	K	Na	Zn	Fe	Ni
W_i (eV)	3.89	4.34	5.14	9.39	7.90	7.63

On a toujours $W_i > W_s$.

III - Les spectres optiques

III-1 Sources lumineuses à décharge

Les sources lumineuses couramment utilisées appartiennent à deux catégories principales : les sources thermiques et les sources à décharge.

Les sources thermiques sont celles évoquées au premier paragraphe : un corps porté à haute température émet de la lumière, toutes les fréquences sont représentées et la répartition spectrale obéit à la loi de Planck. Elle est indépendante de la nature du matériau.

Le principe des sources à décharge (tubes néon des bureaux ou lampe au sodium des autoroutes) est tout autre.

La lumière a pour origine la traversée de la vapeur d'un élément chimique par un courant électrique.

Un spectre typique d'émission lumineuse est représenté à la figure 6:

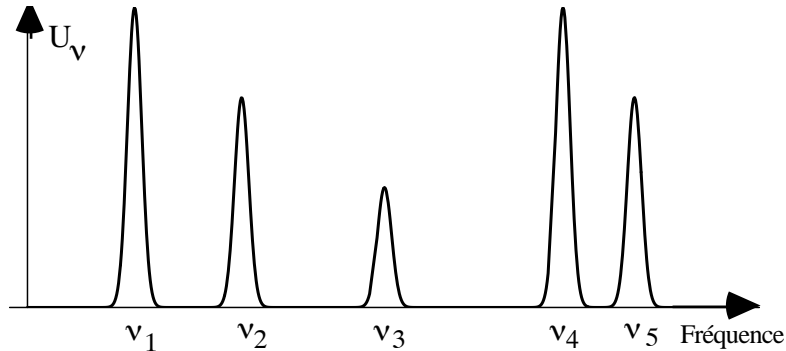


Figure 6 : Spectre d'émission de raies d'une lampe à décharge

Le rayonnement n'est émis que sur certaines fréquences particulières caractéristiques de l'élément.

III-2 - Principe de combinaison et loi de Bohr

Lorsque la vapeur traversée par un courant électronique est une vapeur d'hydrogène, les longueurs d'onde des raies d'émission, notées λ_{np} obéissent à une loi simple appelée loi de Balmer-Rydberg.

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

où R est la constante de Rydberg : 13.6 eV (ou 109 677 cm⁻¹)
et n et p sont deux nombres entiers.

Lorsque la vapeur est celle d'un autre élément, les lois donnant les longueurs d'onde sont plus complexes mais une généralisation de la loi de Balmer-Rydberg est apportée par le principe de combinaison de Ritz :

Il existe pour chaque élément une suite de nombre T_n appelés termes spectraux.

Les T_n sont tels que toute longueur d'onde émise par cet élément puisse s'écrire sous la forme.

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = T_n - T_p$$

dans le cas particulier de l'hydrogène: $T_n = \frac{R}{n^2}$

Bohr interprète cette loi en émettant l'hypothèse que l'énergie emmagasinée par un atome ne peut prendre que certaines valeurs particulières formant une suite discontinue. A chaque terme spectral T_n , est attribué un niveau d'énergie $E_n = -hcT_n$ et l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_{np}$ correspond à la perte d'énergie de l'atome lorsqu'il passe du niveau d'énergie E_p au niveau d'énergie E_n

$$h\nu_{np} = E_p - E_n$$

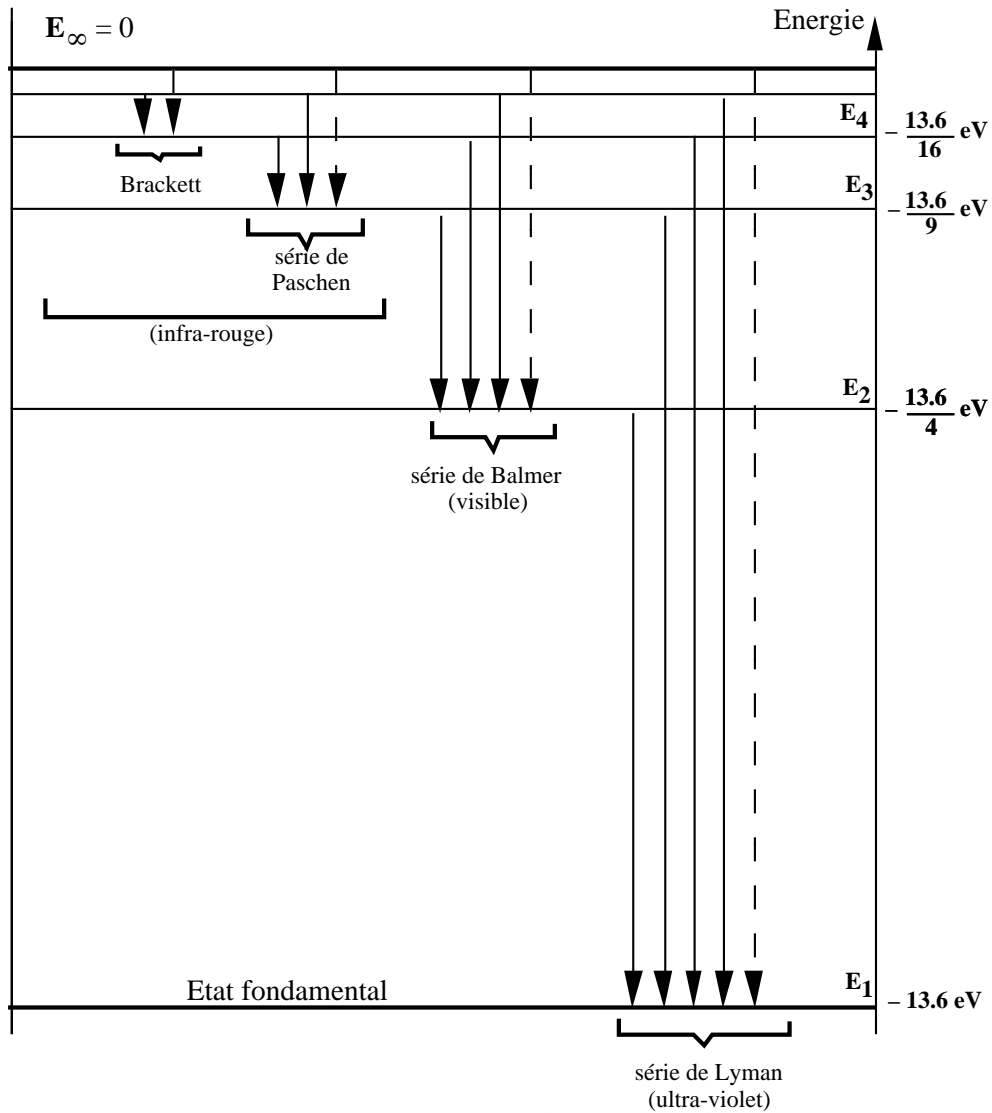
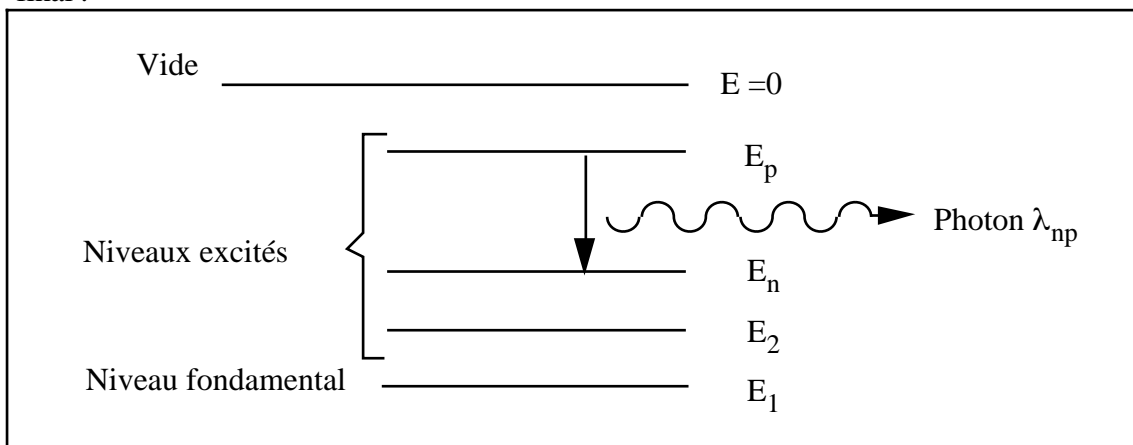


Figure 7 : Transitions spectrales dans l'atome d'hydrogène

On dit aussi que l'atome effectue une transition entre deux niveaux d'énergie. Il est d'usage de représenter sur un diagramme les niveaux d'énergie par des lignes horizontales et les transitions par des flèches verticales dirigées de l'état initial vers l'état final.



Pour l'atome d'hydrogène, on regroupe les transitions suivant leur état final et on parle de série de raies. Les longueurs d'onde des raies correspondant à un même état final sont proches les unes des autres et bien séparées des autres groupes de raies.

La série de Balmer qui se manifeste dans le visible a été découverte dès 1885.

IV-Les expériences de résonance optique

IV-1-Expérience de Wood

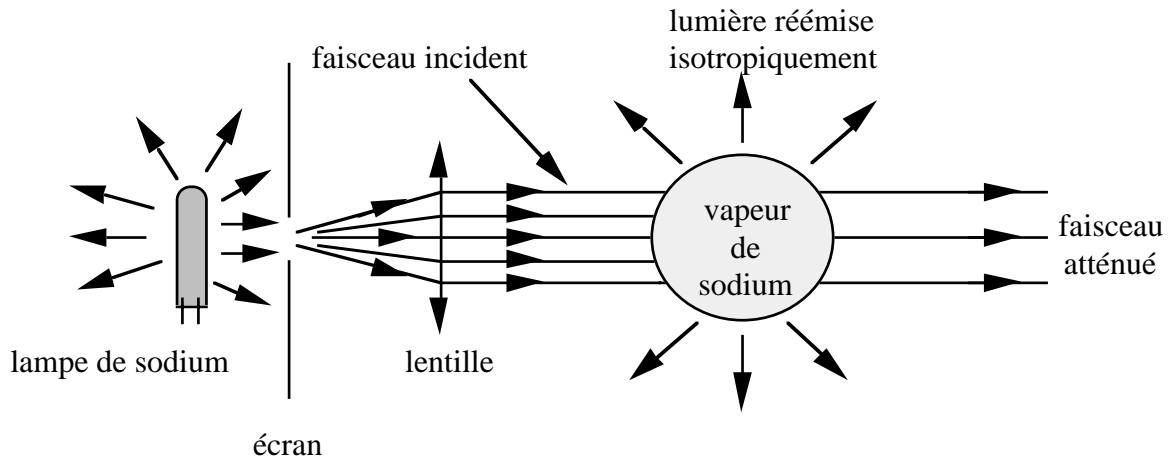


Figure 8 : Schéma de l'expérience de Wood

Un ballon contenant de la vapeur de sodium est éclairé par une lampe à décharge à vapeur de sodium. Deux observations sont faites (fig. 8) :

- i) Le faisceau traversant le ballon est atténué.
- ii) Le ballon réémet isotropiquement de la lumière de même fréquence que la lumière incidente

Si on répète l'expérience en changeant la nature de l'élément chimique de la source mais en conservant le sodium du ballon, le phénomène ne se produit plus.

De façon générale:

L'expérience de Wood est concluante uniquement si les atomes de la source et ceux du ballon sont de même espèce chimique.

Le phénomène n'est observé que pour certaines raies d'émission de la source, raies de résonance.

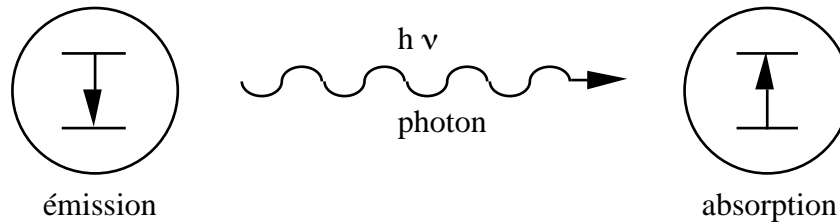
IV-2-Interprétation de l'expérience de Wood

Les expériences de résonance optique s'interprètent très logiquement à partir de l'hypothèse de Bohr énoncée au paragraphe précédent, à savoir que l'énergie emmagasinée par un atome ne peut prendre que les valeurs $E_1, E_2, E_n \dots E_p, \dots$

La suite des E_j est caractéristique de l'espèce chimique de l'élément.

On distingue 3 étapes :

- i) émission de lumière par les atomes sources
- ii) absorption résonante par les atomes du ballon
- iii) réémission de lumière par les atomes du ballon.



i) émission des atomes sources :

Les atomes excités par la décharge électrique et portés au niveau d'énergie E_p passent spontanément à un niveau d'énergie inférieur $E_n < E_p$ en émettant isotropiquement (il n'y a aucune raison de privilégier une direction de l'espace) des photons $h\nu_{np} = E_p - E_n$ caractéristiques de l'élément.

ii) absorption résonante :

Les atomes du ballon situés au niveau d'énergie fondamentale E_1 absorbent les photons $h\nu_{1p}$ et sont portés au niveau d'énergie E_p (cela n'est bien sûr possible que si atomes sources et atomes absorbant ont la même suite E_i et donc sont identiques).

iii) réémission :

les atomes du ballon portés au niveau d'énergie E_p se comportent à leur tour comme des atomes sources et réémettent isotropiquement des photons $h\nu_{np}$ en retournant au niveau d'énergie E_n .

IV-3 Les raies de résonance

Les atomes du ballon sont initialement non excités et donc dans l'état E_1 de plus basse énergie. Ils ne peuvent absorber tous les photons $h\nu_{np}$ émis par les atomes sources, mais seulement ceux de type $h\nu_{1p}$. Les transitions ν_{1p} constituent ce qu'on a appelé : les raies de résonance.

Lorsqu'un atome est dans son état d'énergie le plus bas, on dit qu'il est dans l'état fondamental.

S'il est dans un état d'énergie plus élevé, on dit qu'il se trouve dans un état excité.

V-Modèle de Bohr

V-1 Etats de diffusion et états liés

Le modèle de Bohr, appelé aussi modèle planétaire de l'atome, fut proposé en 1913. Ce modèle stipule la présence d'un noyau positif de charge Z leI autour duquel gravitent les électrons négatifs.

Le traitement est d'abord purement mécanique, identique à celui des planètes gravitant autour du soleil.

L'électron est soumis à une force centripète radiale:

$$|\mathbf{F}| = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2}$$

Il possède une énergie potentielle:

$$E_p = \frac{-Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

Il s'agit d'un problème de forces centrales: Le moment cinétique est conservé en grandeur et en direction. Le mouvement est confiné dans un plan et la vitesse aréolaire est constante.

La nature coulombienne de la force centrale (en $1/r^2$) fait de ce mouvement une conique dont la nature dépend des conditions initiales:

- *Hyperbole* si l'énergie totale du système (énergie cinétique E_c + énergie potentielle E_p) est positive. Dans ce cas, l'électron provenant de l'infini où il était porté à une énergie potentielle nulle et était animé d'une énergie cinétique $E_{c\infty}$, se trouve dévié par la charge positive et repart à l'infini où il reprend l'énergie cinétique $E_{c\infty}$.

- *Ellipse* si l'énergie totale est négative. L'électron gravite autour de la charge positive et lui reste lié. Son énergie totale ne lui permet pas de s'échapper de l'espace immédiat situé autour du noyau.

- *Parabole* si l'énergie totale est nulle. L'électron provenant de l'infini est dévié puis atteint l'infini à vitesse nulle.

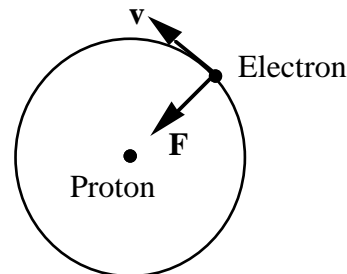
V-2-Mouvement circulaire

Si un atome est stable, cela signifie que les charges positives et négatives restent liées et ne s'écartent pas infiniment.

Le mouvement de l'électron est donc a priori une ellipse dont le noyau est l'un des foyers. Ce cas général a été étudié en détail mais pour notre part nous nous restreindrons au cas simple où le mouvement de l'électron est circulaire avec le noyau comme centre du cercle.

La vitesse linéaire de l'électron est telle que la force centripète soit égale à la masse de l'électron multipliée par l'accélération radiale, soit:

$$|\mathbf{F}| = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r}$$



Il s'ensuit l'énergie cinétique:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r}$$

et l'énergie totale:

$$E = E_c + E_p = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{-Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} = \frac{-Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} m v^2 = -\frac{\sigma^2}{2 m r^2}$$

où $\sigma = m v r$ est le moment cinétique.

De ces égalités, le rayon de l'orbite et l'énergie totale s'écrivent en fonction de σ :

$$r = \frac{4 \pi \epsilon_0 \sigma^2}{m Z e^2} \quad \text{et} \quad E = -\frac{m Z^2 e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \sigma^2}$$

V-3 Quantification de l'énergie

Or l'expérience nous a appris que l'atome ne pouvait emmagasiner que certaines énergies discrètes.

Pour l'atome d'hydrogène $Z=1$, les résultats expérimentaux sont parfaitement expliqués si on admet que le moment cinétique ne peut prendre que des valeurs multiples de $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Le moment cinétique est quantifié et vaut $\sigma = n \hbar$

L'énergie associée à ce moment cinétique de l'électron s'écrit:

$$E_n = - \frac{m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 n^2 \hbar^2} = - \frac{E_I}{n^2}$$

Ce qui explique parfaitement les spectres d'émission de l'atome d'hydrogène.

Le rayon de l'orbite correspondant à cette énergie est:

$$r_n = \frac{4 \pi \epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m e^2}$$

Le rayon a_0 de la première orbite de Bohr, correspondant à $n=1$ (état fondamental) vaut:

$$a_0 = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m e^2} = 0.529 \text{ \AA}$$

V-3 Problèmes liés au modèle

Le succès du modèle de Bohr tient à sa capacité à rendre compte de façon satisfaisante du spectre d'émission de l'hydrogène.

Du point de vue de la mécanique et de l'électromagnétisme classiques, il présente cependant deux lacunes graves:

i) Il a fallu "parachuter" une condition de quantification.

ii) Les orbites n'ont aucune raison d'être stables car les lois de l'électromagnétisme prévoient qu'une charge électrique (l'électron) en rotation sur un cercle émet un rayonnement électromagnétique et perd de l'énergie. S'il en était ainsi, les électrons tomberaient très rapidement sur le noyau et les atomes s'effondreraient. Ce n'est manifestement pas le cas.

Il faudra attendre 1927 et le traitement quantique de l'atome d'hydrogène pour vaincre ces difficultés (Chapitre VIII).

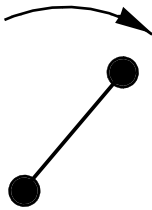

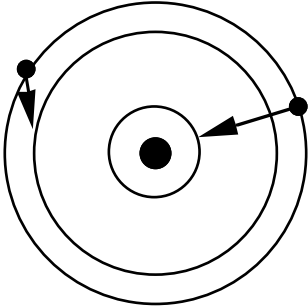
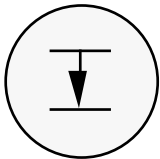
VI-Panorama des transitions

Nous avons considéré dans ce chapitre les transitions mettant en jeu des énergies de quelques électronvolts.

Il existe bien d'autres transitions entre des niveaux d'énergie quantifiés. Nous en présentons quelques unes en indiquant l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu et les longueurs d'onde associées.

Nous avons ajouté leur température caractéristique T , telle que kT soit égale à l'énergie de la transition.

Cette température caractéristique prend tout son sens en thermodynamique statistique.

Transitions	entre niveaux de rotation	entre niveaux de vibration	entre couches électroniques externes	avec couches électroniques profondes	entre niveaux d'énergie du noyau.
					
Ordre de grandeur de l'énergie	10^{-4} eV	$5 \cdot 10^{-2}$ eV (IR)	2 eV (optique)	10^4 eV (rayons X)	10^5 eV (rayons γ)
T	1.16K	580 K	$2.31 \cdot 10^4$ K	$1.16 \cdot 10^8$ K	$1.16 \cdot 10^9$ K
Ordre de grandeur de la longueur d'onde	$12.4 \cdot 10^7$ Å	$2.48 \cdot 10^5$ Å	$6.2 \cdot 10^3$ Å	1.24 Å	0.124 Å