

CHAPITRE IX

ANCIENNE THÉORIE DES QUANTA : ATOME DE BOHR-SOMMERFELD

I - NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE MÉCANIQUE ANALYTIQUE

(voir : Landau et Lifchitz, Mécanique pp 7-26 et Chap.VII, ainsi que Goldstein, Classical Mechanics)

1) Principe de moindre action, Lagrangien

Les lois de la mécanique peuvent se déduire de l'application du principe fondamental de la dynamique :

$$\vec{F} = \frac{d\vec{P}}{dt}$$

Il existe cependant d'autres possibilités. Une de celles-ci a pour point de départ un principe d'application plus générale, dit **principe de moindre action**.

L'expérience montre que l'état d'un mobile (point matériel en mouvement) est complètement déterminé par la seule donnée à un instant t donné de son vecteur position \vec{r} et de son vecteur vitesse \vec{v} . Par ailleurs, son devenir peut se déduire de la seule donnée d'une fonction de \vec{r} et de v^2 (comme l'énergie mécanique totale $E_c + E_p$ par exemple). D'une façon générale, pour un système mécanique quelconque possédant n degrés de libertés, on peut se donner n grandeurs quelconques $\{q_1, q_2, \dots, q_n\}$ caractérisant la position du système (ex. : x, y, z ou r, θ, φ pour un point matériel) et leurs dérivées par rapport au temps $\{\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n\}$ (coordonnées et vitesses **généralisées**).

Dans le cadre du principe de moindre action, on considère que les caractéristiques d'un système mécanique peuvent être entièrement définies par la donnée d'une fonction que l'on note :

$$\mathcal{L}(q_1, q_2, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n, t)$$

ou en notation abrégée :

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}, t),$$

cette fonction devant satisfaire les conditions précisées ci-dessous (principe de moindre action).

Supposons que l'on s'intéresse à un mouvement tel que le système soit caractérisé à l'instant t_1 par des valeurs $\{q(1)\}$ des coordonnées et par des valeurs $\{q(2)\}$ à un instant ultérieur t_2 .

Le **principe de moindre action** stipule alors que l'évolution du système se fait de telle façon que l'intégrale :

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) dt$$

soit la plus "petite" possible, ou en tout cas présente un extremum vis-à-vis de variations des q et \dot{q} .

La fonction \mathcal{L} est appelée fonction de Lagrange - ou **Lagrangien** - du système, et l'intégrale **l'action**.

Le principe de moindre action, s'écrit donc :

$$\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) dt = 0$$

$$\Rightarrow \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} \delta q + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) dt = 0$$

\(\Rightarrow\) (en intégrant par parties le 2^{ème} terme)

$$\delta S = \underbrace{\left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \delta q \right]_{t_1}^{t_2}}_{=0} + \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \right) \delta q dt = 0$$

car les variables y étant fixées, $\delta q = 0$ à t_1 et t_2

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} = 0}$$

soit, pour un système à n degrés de libertés, n équations :

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = 0}$$

dites **équations de Lagrange**.

On montre que pour un *système de points matériels isolé*, le Lagrangien peut s'écrire :

$$\boxed{\mathcal{L} = T - U}$$

avec $T = \sum \frac{m_i v_i^2}{2}$ (énergie cinétique) (T fonction homogène du 2^{ème} degré en \dot{q}_i^2)

et $U = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ (énergie potentielle)

Les équations de Lagrange donnent dans ce cas :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = m v_i \quad (v_i \Leftrightarrow \dot{q}_i)$$

On généralise en utilisant la notation :

$$\boxed{p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}}$$

(p_i , impulsions généralisées, ou moments conjugués des q_i)

$$\text{d'où : } \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = - \frac{\partial U}{\partial q_i}$$

qui donne

$$\boxed{F_i = \frac{dp_i}{dt}} \quad (\text{P.F.D. !}),$$

en appelant force (notée F) la quantité (vectorielle) de composantes :

$$F_i = - \frac{\partial U}{\partial q_i}$$

(correspondant à $\vec{F} = -\vec{\text{grad}}U$ dans un espace Euclidien à trois dimensions)

Note : Pour un point matériel \rightarrow 3 degrés de liberté

coordonnées cartésiennes $\rightarrow T = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$

coordonnées cylindriques $\rightarrow T = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2 + \dot{z}^2)$

coordonnées sphériques $\rightarrow T = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$

d'où, $p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \Rightarrow$

coordonnées cylindriques : $\begin{cases} P_r = m\dot{r} \\ P_\phi = mr^2\dot{\phi} \quad (= L) \\ P_z = m\dot{z} \end{cases}$

coordonnées sphériques : $\begin{cases} P_r = m\dot{r} \\ P_\theta = mr^2\dot{\theta} \\ P_\phi = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\phi} \quad (= L_z) \end{cases}$

2) Énergie, Hamiltonien

La notion **d'énergie** s'introduit en écrivant qu'en raison de l'uniformité du temps, \mathcal{L} ne doit pas dépendre **explicitement** du temps **pour un système isolé**. D'où :

$$\frac{d\mathcal{L}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i$$

Compte tenu des équations de Lagrange, on a :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{L}}{dt} &= \sum_i \dot{q}_i \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} + \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \\ &= \sum_i \left\{ \dot{q}_i \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} + \frac{d}{dt} (\dot{q}_i) \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right\} \end{aligned}$$

$$\frac{d\mathcal{L}}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_i \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i \right)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \left(\sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - \mathcal{L} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - \mathcal{L} = \text{cste}$$

et on appelle énergie du système la quantité conservée :

$$E = \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - \mathcal{L} = \text{cste}$$

(pour un système isolé)

Pour un système fermé (isolé) on a

$$\mathcal{L} = T - U$$

$$\text{et } \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i = \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = 2T$$

(car T fonction homogène du 2^{ème} degré en \dot{q}_i)

$$\Rightarrow \boxed{E = 2T - \mathcal{L} = T + U}$$

Lorsque E est exprimée en fonction des coordonnées et des impulsions généralisées, on l'appelle **fonction de Hamilton** ou Hamiltonien du système et on la notera \mathcal{H} , soit

$$\boxed{\mathcal{H} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - \mathcal{L} = \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}}$$

Compte tenu de

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{d}{dt} p_i = \dot{p}_i \quad (\text{cf. équations de Lagrange})$$

on a

$$d\mathcal{L} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} dq_i$$

$$d\mathcal{L} = \sum_i p_i d\dot{q}_i + \sum_i \dot{p}_i dq_i$$

\Rightarrow

$$\begin{aligned} d\mathcal{H} &= d\left(\sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - \mathcal{L}\right) \\ &= d\left(\sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}\right) \\ &= \sum_i (p_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i - p_i d\dot{q}_i - \dot{p}_i dq_i) \end{aligned}$$

$$d\mathcal{H} = \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i \dot{p}_i dq_i$$

$$\Rightarrow \boxed{\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad \text{et} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}}$$

soit un système de 2n équations appelées **équations de Hamilton**.

$$\text{exemple : } \mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + U(x) \quad (q_i = x, \dot{q}_i = v, p_i = mv, \dot{p}_i = m\gamma)$$

$$\rightarrow v_x = \frac{p_x}{m} \quad \text{et} \quad m\gamma = -\frac{\partial U}{\partial x} = F \quad !$$

3) Constantes du mouvement et crochets de Poisson

Soit $f(p, q, t)$ une fonction quelconque des p_i et q_i . On a :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$$

Les équations de Hamilton permettent d'écrire :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, \mathcal{H}\}$$

avec la notation conventionnelle définissant le crochet de Poisson de f et H :

$$\{f, \mathcal{H}\} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right)$$

On voit donc que si f ne dépend pas explicitement du temps, f est une constante du mouvement si et seulement si son crochet de Poisson avec le Hamiltonien est nul.

La notion de crochet de Poisson se généralise au cas de deux fonctions quelconques, avec la définition :

$$\{f, g\} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right)$$

En mécanique quantique, on introduira une quantité appelée commutateur de deux opérateurs : ce commutateur est l'équivalent quantique (à un facteur $i\hbar$ près) du crochet de Poisson classique. En particulier, on montrera qu'un opérateur qui commute avec le Hamiltonien du système représente une constante du mouvement.

4) Action, intégrale d'action, invariants adiabatiques

De même que l'énergie, l'action peut s'exprimer en fonction des coordonnées généralisées. Il résulte de ce qui précède que :

$$S = \int \left(\sum_i p_i dq_i - \mathcal{H} dt \right)$$

Le premier terme de cette expression :

$$S_0 = \int \sum_i p_i dq_i$$

est appelé **action réduite**.

Dans le cas de systèmes conservatifs ($\mathcal{H} = E = \text{cste}$) le principe de moindre action se réduit alors à

$$\delta S_0 = 0$$

qui sous cette forme porte le nom de **principe de Maupertuis**.

Enfin, des considérations de mécanique analytique avancée (que nous ne développerons pas ici - voir chap. VII § 49, Landau et Lifchitz) conduisent à montrer que **les intégrales d'action** :

$$I_i = \frac{1}{2\pi} \oint p_i dq_i$$

sont ce que l'on appelle des **invariants adiabatiques** pour les mouvements périodiques.

On parle en général d'évolution **adiabatique** d'un système lorsque ce système dépend d'un paramètre qui varie **lentement** (par exemple la longueur du fil d'un pendule pesant).

Illustration : considérons un oscillateur à un degré de liberté dont le Hamiltonien s'écrit :

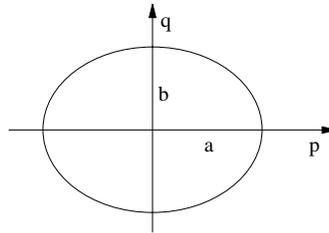
$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} = E$$

on a : $I = \frac{1}{2\pi} \oint p \, dq$

qui se calcule facilement en remarquant que

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E/m\omega^2} = 1$$

est l'équation d'une ellipse dans le plan p,q avec $a = \sqrt{2mE}$, $b = \sqrt{\frac{2E}{m\omega}}$, $S = \oint p \, dq = \pi ab$



$$\Rightarrow I = \frac{1}{2\pi} \oint p \, dq = \frac{1}{2} a b = \frac{1}{2} \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{E}{\omega} = \text{cste. (invariant adiabatique).$$

(voir aussi calcul du chap. VI où on aboutit au même résultat beaucoup plus simplement : ce calcul sert ici de simple illustration dans le cadre de celui qui va suivre).

Nous avons montré au chapitre VI que la règle de quantification de Planck :

$$E = n \hbar \omega$$

revenait précisément à postuler que

$$I = \frac{E}{\omega} = n\hbar$$

Autrement dit, il y a conservation de la proportionnalité de E à ω quand les paramètres physiques de l'oscillateur varient lentement : on reste sur le même "**niveau d'énergie**" (correspondant à une valeur fixée de n) lorsqu'il y a évolution adiabatique.

La condition de quantification généralisée :

$$I_i = \frac{1}{2\pi} \oint p_i \, dq_i = n_i \hbar$$

est la base même de l'ancienne théorie des quantas.

Remarque : lorsque la longueur du fil du pendule varie, ω varie, mais on a cependant $\frac{E}{\omega} = \text{cste}$, résultat qu'il n'est pas évident d'obtenir par une autre méthode. Ceci dit, E peut quand même varier, et la "règle" $E = \text{cste}$ (valeur quantifiée, c'est à dire bien déterminée) reste mystérieuse, dans le cadre du modèle d'atome de Bohr par exemple.

II - LE MODÈLE DE BOHR-SOMMERFELD

Dans son modèle d'atome, Bohr se limitait à des orbites circulaires. On sait cependant que les orbites keplériennes les plus générales sont des orbites elliptiques, où le noyau (ou le centre de masse du système) occupe un des foyers de l'ellipse.

La théorie des orbites elliptiques a été faite par Sommerfeld : en dépit de ses insuffisances (fondamentales, comme nous le verrons plus tard), cette théorie a permis d'introduire un certain nombre de notions fondamentales :

- séparation de la quantification de l'énergie de celle du moment cinétique
 - dégénérescence des termes spectroscopiques
 - orbites pénétrantes
 - structure fine du spectre de l'hydrogène
- etc...

1) Orbites elliptiques

Une partie des calculs du chap. IV reste valable. En particulier, la trajectoire a pour équation

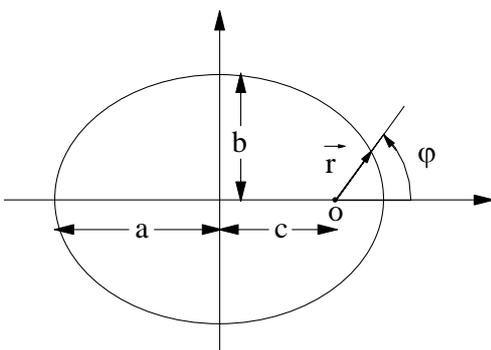
$$r = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \varphi}$$

Nous poserons ici : $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{K}{r}$

(on pose donc $K = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} = Z\alpha\hbar c$, avec $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$)

On retrouve en particulier (avec ici $E < 0$, orbite liée $\Rightarrow \varepsilon < 1$) :

$$p = \frac{L^2}{\mu K} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \left(1 + \frac{2EL^2}{\mu K^2}\right)^{1/2}$$



Propriétés géométriques :

à partir de $r = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \varphi}$,

On démontre :

$$OM_1 = a - c = \frac{p}{1 + \varepsilon} ; OM_2 = a + c = \frac{p}{1 - \varepsilon} \Rightarrow a = \frac{p}{1 - \varepsilon^2} ; \varepsilon = \frac{c}{a} ;$$

$$a^2 = b^2 + c^2 \quad p = \frac{b^2}{a} ; \quad \frac{b}{a} = \sqrt{1 - \varepsilon^2}$$

Remarque : $\varepsilon = \left(1 + \frac{2EL^2}{\mu K^2}\right)^{1/2} \Rightarrow$

$$E = \frac{\mu K^2}{2L^2} \left(-\frac{p}{a}\right) = -\frac{K}{2a} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 a}$$

On voit que l'énergie a la même expression que dans le cas d'une orbite circulaire, le demi-**grand-axe** de l'ellipse remplaçant simplement le **rayon** de l'orbite circulaire (cas particulier de l'ellipse avec $\varepsilon = 0$) : **l'énergie ne dépend pas de ε (ou b), elle ne dépend que de a**, et on parle de **dégénérescence** du mouvement.

2) Conditions de quantification de Sommerfeld

(ou règle de Wilson-Sommerfeld)

On généralise à l'ensemble des paramètres du problème la règle de quantification des intégrales d'action pour les mouvements cycliques :

Planck : un degré de liberté q

variable conjuguée, $p = \mu \dot{q}$

$$I_q = \frac{1}{2\pi} \oint p dq = \frac{E}{\omega} = n\hbar \quad (\rightarrow E = n \hbar \omega)$$

Bohr : un degré de liberté φ

variable conjuguée, $p_\varphi = \mu r^2 \dot{\varphi}$ ($= L = \text{cste}$)

$$I_\varphi = \frac{1}{2\pi} \oint p d\varphi = \frac{1}{2\pi} \oint p_\varphi d\varphi = \frac{1}{2\pi} \oint L d\varphi = L = n\hbar$$

Mouvement elliptique plan : généralisation

Deux paramètres ou coordonnées : r et φ

$$\mathcal{L} = T - U = \frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + \frac{K}{r}$$

variables ou moments conjugués :

$$P_\varphi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = \mu r^2 \dot{\varphi} = L (= \text{cste})$$

$$P_r = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r}$$

d'où les conditions de quantification

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2\pi} \oint p_\varphi d\varphi = n_\varphi \hbar \\ \frac{1}{2\pi} \oint p_r dr = n_r \hbar \end{array} \right\} \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \oint p_i dq_i = n_i \hbar = I_i$$

On retrouve :

$$\frac{1}{2\pi} \oint p_\varphi d\varphi = \frac{1}{2\pi} \oint L d\varphi = L = n_\varphi \hbar$$

mais on a de plus

$$\frac{1}{2\pi} \oint p_r dr = \frac{1}{2\pi} \oint \mu \dot{r} dr = n_r \hbar$$

Pour intégrer, on peut partir de

$$E = T + U = \frac{1}{2} \mu (r^2 \dot{\varphi}^2 + \dot{r}^2) - \frac{K}{r} = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{L^2}{\mu^2 r^2} + \dot{r}^2 \right) - \frac{K}{r} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{L^2}{r^2} + \mu^2 \dot{r}^2 \right) - \frac{K}{r}$$

$$\Rightarrow \mu \dot{r} = \sqrt{2\mu \left(E + \frac{K}{r} \right) - \frac{L^2}{r^2}} \quad \Rightarrow \oint p_r dr = 2 \int_{a-c}^{a+c} \sqrt{2\mu \left(E + \frac{K}{r} \right) - \frac{L^2}{r^2}} dr$$

$$\Rightarrow I_r = \frac{1}{2\pi} \oint p_r dr = -L + K \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}} \quad (\text{d'où } E \text{ en fonction de } n_r \text{ et } n_\varphi)$$

ou, directement, de

$$r = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \quad \begin{cases} \dot{r} = -\frac{p\varepsilon \sin \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} \dot{\varphi} \\ dr = -\frac{p\varepsilon \sin \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi \end{cases}$$

$$\Rightarrow \oint p_r dr = \int_0^{2\pi} \mu r^2 \dot{\varphi} \frac{\varepsilon^2 \sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi \quad (\mu r^2 \dot{\varphi} = L \Rightarrow)$$

$$= L \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon^2 \sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = -L \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon \cos \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} d\varphi \quad (\text{intégration par parties})$$

On obtient finalement :

$$I_r = \frac{1}{2\pi} \oint p_r dr = L \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right) = L \left(\frac{a}{b} - 1 \right) = n_r \hbar$$

soit, avec $L = n_\varphi \hbar$:

$$\frac{a}{b} = \frac{n_r}{n_\varphi} + 1 = \frac{n_r + n_\varphi}{n_\varphi}$$

→ le rapport {grand axe/petit axe} est un rapport de nombres entiers.

On a aussi :

$$\frac{(n_r + n_\varphi)^2}{n_\varphi^2} = \frac{a^2}{b^2} = \frac{a}{p} = \frac{a}{L^2} \mu K = \frac{a \mu K}{n_\varphi^2 \hbar^2}$$

$$\Rightarrow a = \frac{\hbar^2}{\mu K} (n_r + n_\varphi)^2 = \frac{\hbar}{\mu Z \alpha c} (n_r + n_\varphi)^2 = a_0 \frac{(n_r + n_\varphi)^2}{Z}$$

$$E = -\frac{K}{2a} = -\frac{1}{2} \mu \frac{K^2}{(n_r + n_\varphi)^2 \hbar^2} = -\frac{1}{2} \mu c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{(n_r + n_\varphi)^2}$$

Au total, on retrouve les résultats du modèle de Bohr (où r est remplacé par a) en posant

$$\boxed{n = n_r + n_\varphi}$$

L'énergie ne dépend que du nombre n , appelé **nombre quantique principal**. Pour chaque valeur de $n \geq 1$, il y a n valeurs possibles de n_φ

$$1 \leq n_\varphi \leq n$$

(on élimine -de façon un peu arbitraire- la valeur $n_\varphi = 0$ qui correspondrait à un mouvement linéaire traversant le noyau).

On dit que chaque niveau (repéré par n) est **n fois dégénéré**.

Remarque 1 : Si on traite le problème à trois dimensions, on retrouve les mêmes résultats pour E et L . Mais on obtient également une **troisième condition de quantification** pour la projection du moment cinétique sur l'axe Oz :

$$L_z = n_z \hbar \quad (\text{avec } |n_z| \leq n_\varphi)$$

Cette **quantification spatiale** se retrouvera en mécanique quantique (dans le cadre du présent calcul, elle est sans conséquence sur les valeurs de l'énergie), et sa mise en évidence au travers de l'expérience de Stern et Gerlach a été mentionnée dans le chapitre VIII.

Remarque 2 : Les valeurs de moments cinétiques données par ce modèle ne sont en réalité pas correctes : la mécanique quantique conduira à :

$$"L = \ell \hbar" \text{ avec } \ell = n_\varphi - 1 \text{ soit } 0 \leq \ell \leq n-1$$

.(en fait on aura pour les quantités L^2 et L_z des résultats correspondant à $L^2 = \ell(\ell+1) \hbar^2$ et $L_z = m \hbar$ avec $-\ell \leq m \leq \ell$).

3) **Levées de dégénérescence** : effet Zeeman, effet Stark, corrections relativistes, structure fine, orbites pénétrantes

a) Levée de dégénérescence

La dégénérescence mentionnée plus haut ne s'obtient que dans le cas de potentiels en $1/r$ tels que le potentiel purement coulombien. Ceci n'est réalisé que dans le cas particulier des systèmes hydrogénoïdes : dans les atomes à N électrons, l'interaction électron-électron perturbe ce potentiel. On peut aussi appliquer un champ supplémentaire extérieur : ainsi, en présence d'un champ magnétique (effet Zeeman) ou électrique (effet Stark), on observe que les raies d'un spectre (ou les niveaux) se décomposent en **multiplets**, c'est à dire un "certain nombre" de composantes (dont l'écartement augmente quand le champ augmente, mais dont le nombre reste constant par ailleurs). On dit qu'il y a **levée de dégénérescence**.

En fait, même dans le cas de l'hydrogène, on s'est vite rendu compte que les raies de la série de Balmer, observées avec un spectrographe suffisamment dispersif, étaient des **doublets** (raies très rapprochées), ce que Sommerfeld sut également expliquer : poursuivant ses calculs, il explore en effet la possibilité **d'effets relativistes**.

b) Corrections relativistes

Ordre de grandeur ($n = 2$):

$$L = \mu v r = n_\varphi \hbar \quad \rightarrow \quad \left(v = \frac{n_\varphi \hbar}{\mu r} \right)$$

- Orbite circulaire : $a=b \Rightarrow n_\varphi = n = 2 \Rightarrow r=4a_0 \rightarrow \frac{v}{c} = \frac{\alpha}{2}$

$$(\rightarrow \gamma \cong 1,000007) \quad (\gamma-1=7 \cdot 10^{-6})$$

- Orbite elliptique : $n_\varphi = 1 \Rightarrow \frac{a}{b} = 2 \Rightarrow \varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow \frac{v}{c} (r = a - c) = \frac{2}{2 - \sqrt{3}} \frac{\alpha}{2}$

$$(\rightarrow \gamma \cong 1,000371) \quad (\gamma-1 = 3,7 \cdot 10^{-4})$$

On peut donc comprendre que les effets relativistes jouent différemment suivant les valeurs de n_ϕ .

Les calculs de Sommerfeld le conduisent à

$$E = \mu c^2 \left\{ \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_r + \sqrt{(n_\phi^2 - \alpha^2 Z^2)^2})^2} \right]^{-1/2} - 1 \right\}$$

où la constante α qui apparaît ici est la constante de "structure fine" introduite plus tôt

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \cong \frac{1}{137}$$

(**Remarque** : cette formule est identique à la formule que l'on trouve avec la mécanique quantique relativiste de Dirac !)

Un développement limité aux premiers ordres en $\alpha^2 Z^2$ donne (avec $E_n = -\frac{1}{2}\mu c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}$) :

$$E(n_r, n_\phi) \cong E_n \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right\}$$

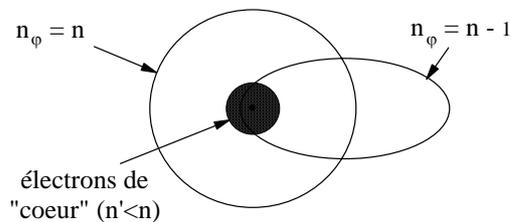
L'écart de "structure fine" du niveau $n=2$ vaut donc :

$$\frac{\Delta E}{E_2} = \frac{\alpha^2 Z^2}{4} \left[\frac{5}{4} - \frac{1}{4} \right] = \frac{\alpha^2 Z^2}{4}$$

Soit une correction de l'ordre de 10^{-5} pour H, mais beaucoup plus grande dans les atomes de grand Z (effet en Z^2 !).

c) Orbites pénétrantes

Dans les atomes à N électrons, l'ellipsicité des orbites conduit à des effets de variation des écrantages :



Dans l'exemple figuratif ci-dessus, on voit que l'effet d'écrantage risque d'être plus faible pour une orbite "pénétrante" ($n_\phi < n$) que pour une orbite circulaire. **Cet effet joue dans le même sens que l'effet précédent** : l'énergie de liaison est plus grande pour les orbites de petites valeurs de n_ϕ (orbites elliptiques) que pour une orbite circulaire ($n_\phi = n$).

4) Spectre des alcalins - Règles de sélection

a) Spectre des alcalins

Le spectre de raies des alcalins permet une application particulièrement simple de la notion d'orbites pénétrantes. Les alcalins sont les éléments chimiques appartenant à la première colonne de la classification périodique des éléments : ils ont tous la propriété de céder facilement un électron. Par ailleurs, les expériences du type de celles de Lenard montrent que ces éléments ont un potentiel d'ionisation particulièrement faible : l'ensemble des résultats expérimentaux conduit à penser que les atomes correspondants possèdent un électron (et un seul) dont l'énergie de liaison est particulièrement faible. Dans le cadre d'un modèle d'atome à symétrie sphérique où on remplit progressivement les "couches" (niveaux d'énergie) en commençant par les plus liées, les propriétés particulières de ces atomes peuvent s'expliquer facilement si on suppose qu'ils possèdent un seul électron externe gravitant autour d'un "cœur" constitué de couches plus liées et complètement remplies. En première approximation, l'électron externe devrait donc être soumis à un potentiel voisin de

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z-1)e}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r}$$

le terme en (Z-1) correspondant à l'**écranage** du noyau par les (Z-1) électrons des couches internes. Les niveaux excités des alcalins devraient donc posséder des énergies proches de celles de l'atome d'hydrogène. L'expérience montre que le spectre des alcalins est en fait beaucoup plus complexe que celui de l'hydrogène.

Rydberg a analysé les termes spectraux des alcalins et montré que toutes les raies connues des alcalins résultaient de la combinaison de quatre termes notés ns, np, nd et nf (voir ci-dessous l'origine de cette notation) :

$$ns = \frac{Rhc}{(n+s)^2} \quad np = \frac{Rhc}{(n+p)^2} \quad nd = \frac{Rhc}{(n+d)^2} \quad nf = \frac{Rhc}{(n+f)^2}$$

n est un entier supérieur ou égal au nombre quantique principal n_0 de la couche la plus externe, et s, p, d et f sont des nombres appelés **défauts quantiques**.

Remarque : il est de tradition d'utiliser ce concept de défaut quantique dans le domaine optique, tandis que l'on utilise plutôt celui d'écranage dans le domaine X. Il s'agit cependant bien de deux façons équivalentes de traiter le même effet d'écranage.

Sommerfeld a proposé d'interpréter ces termes à l'aide de la notion d'orbite pénétrante qui rend bien compte des valeurs observées : ces termes correspondent aux sous-niveaux de valeurs de ℓ (ou n_ϕ) différentes pour un nombre quantique principal n donné, pour lesquels la dégénérescence a été levée par la pénétration des orbites.

On observe en effet par exemple 3 termes pour $n = 3$ et 4 pour $n = 4$. Par ailleurs, le défaut quantique est d'autant plus petit (de s à f) que l'orbite est moins pénétrante (valeurs de ℓ de plus en plus élevées). Inversement, le défaut quantique est d'autant plus grand que l'atome est plus lourd.

Les termes s correspondent alors à $\ell=0$ (ou $n_\phi=1$), les termes p, d, f à $\ell=1, 2, 3...$ etc... Cette **nomenclature spectroscopique** a été généralisée : on désigne par exemple par ns un niveau ($n, \ell=0$), np un niveau de $\ell=1$, etc...

b) Règles de sélection

Dans le spectre de raies des alcalins, on observe que toutes les combinaisons entre termes ne sont pas possibles. Dans le cas du sodium, par exemple, on observe les séries :

3s – n _p	(n ≥ 3)	("principale" → p)
3p – n _s	(n ≥ 4)	("sharp" → s)
3p – n _d	(n ≥ 3)	("diffuse" → d)
3d – n _f	(n ≥ 4)	("fondamentale" → f)

On voit donc qu'on observe seulement les transitions qui obéissent à la **règle de sélection** :

$$\Delta\ell = \pm 1$$

Cette règle n'a pas d'interprétation dans le cadre de la théorie de Sommerfeld : encore une fois, seule la mécanique quantique que nous aborderons plus tard permettra de justifier l'existence de cette règle.

5) Spin de l'électron, Principe de Pauli

a) Spin de l'électron

Malgré tous leurs succès, les modèles de Bohr et de Bohr-Sommerfeld ne représentent pas correctement la réalité, et ont fini par être abandonnés au profit des calculs plus élaborés de la **mécanique quantique**.

En particulier, on observe que dans les alcalins, les termes de $\ell \geq 1$ (termes p, d et f) sont en fait doubles : par exemple la "raie jaune" du sodium qui correspond à une transition 3s-3p est un doublet dont les deux composantes ont des longueurs d'onde égales à 5890 Å et 5896 Å, ce qui s'explique par un dédoublement du niveau 3p. De même, les spectres X montrent qu'il existe 3 sous-niveaux L (n=2) pour 2 valeurs de ℓ ($\ell=0$ et 1), 5 sous-niveaux M pour 3 valeurs de ℓ , etc..., ce qui correspond encore une fois à un dédoublement des niveaux de $\ell \geq 1$.

Sommerfeld a essayé de corriger son modèle en introduisant de façon arbitraire un "nombre quantique interne" supplémentaire : en effet, les dédoublements observés sont inexplicables si rien ne permet de distinguer, en termes de nombre quantique supplémentaire, les deux sous-niveaux de mêmes valeurs de n et ℓ observés. Au contraire, si il existe un 3^{ème} nombre quantique, les dédoublements observés pourraient s'interpréter comme une nouvelle levée de dégénérescence. Le "nombre quantique interne" introduit par Sommerfeld était un nombre demi-entier qui pouvait prendre les valeurs **positives** définies par

$$j = n_\phi - \frac{3}{2} \quad \text{ou} \quad j = n_\phi - \frac{1}{2} \quad \text{avec } j \geq 0$$

$$\text{soit } j = \ell \pm \frac{1}{2} \quad (\text{avec } \ell = n_\phi - 1)$$

Pour $\ell=0$, seule la valeur $j = \frac{1}{2}$ est possible ; dans les autres cas, il y a deux valeurs de j possibles pour une valeur de ℓ donnée. Dans le cas des ions hydrogénoïdes (pas de levée de dégénérescence en ℓ), on trouve alors par exemple que les niveaux n = 2 de $\ell = 0, j = \frac{1}{2}$ et $\ell = 1, j = \frac{1}{2}$ restent dégénérés (même valeur de j) mais qu'il reste une levée de dégénérescence affectant le niveau $\ell = 1, j = \frac{3}{2}$. Cette levée de dégénérescence "2p_{1/2} - 2p_{3/2}" est due aux corrections relativistes (cf. structure fine de l'hydrogène : dans la formule, on utilise $j + \frac{1}{2}$ au lieu de n_ϕ) : elle permet en même temps **d'expliquer le dédoublement de la raie Lyman α ou des raies du spectre Balmer sans violer la règle de sélection $\Delta\ell = \pm 1$.**

Cette introduction arbitraire d'un nombre quantique interne demi-entier a trouvé sa justification lorsqu'en 1925 Uhlenbeck et Goodsmith émirent l'hypothèse que l'électron possédait un moment cinétique propre, appelé **spin de l'électron**, et valant $s = \frac{\hbar}{2}$. Ce spin s'ajoute (quantiquement) au moment cinétique orbital $\ell\hbar$ pour donner soit la résultante $j = (\ell + \frac{1}{2})\hbar$ soit $j = (\ell - \frac{1}{2})\hbar$ (pourvu que $\ell - \frac{1}{2} \geq 0 \Rightarrow \ell > 0$). L'expérience a depuis largement confirmé l'existence du spin $\frac{\hbar}{2}$ de l'électron.

b) Quantification spatiale et Principe de Pauli : classification périodique

Nous avons signalé plus haut l'existence d'une quantification spatiale, sans incidence sur les niveaux d'énergie, mais conduisant à une quantification de la projection sur un axe (l'axe Oz par exemple) du moment cinétique. Nous avons également déjà mentionné cette quantification spatiale lors de l'étude des propriétés magnétiques des atomes (expérience de Stern et Gerlach). Disons simplement pour l'instant qu'il en résulte qu'un état électronique donné peut être caractérisé par **quatre nombres quantiques** :

- nombre quantique principal : n
- nombre quantique "azimutal" : ℓ ($0 \leq \ell \leq n-1$)
- nombre quantique "interne" : j ($j \geq 0 ; j = \ell \pm \frac{1}{2}$)
- nombre quantique "magnétique" : m_j ($|m_j| \leq j$)

(m est entier si j est entier, demi-entier si j est demi-entier)

Le principe d'exclusion de Pauli (1925) postule que **deux électrons ne peuvent posséder des valeurs identiques pour ces quatre nombres quantiques.**

D'où le remplissage des couches atomiques :

- $n=1 \rightarrow \ell=0 \rightarrow j = \frac{1}{2} \rightarrow m_j = \pm \frac{1}{2} \quad 2e^-$
- $n=2 \rightarrow \begin{cases} \ell=0 & j = \frac{1}{2} & m_j = \pm \frac{1}{2} & 2e^- & \text{(couche } L_1) \\ \ell=1 & \begin{cases} j = \frac{1}{2} & m_j = \pm \frac{1}{2} & 2e^- & \text{(couche } L_2) \\ j = \frac{3}{2} & m_j = \pm \frac{3}{2} \text{ et } m_j = \pm \frac{1}{2} & 4e^- & \text{(couche } L_3) \end{cases} \end{cases}$

etc...

On obtient finalement 2 électrons pour n = 1, 8 électrons pour n = 2 (2 + (2+4)), 18 électrons pour n = 3..(2 + (2+4) + (4+6)) etc... (on a de façon générale $2n^2$ électrons par couche).

L'ordre de remplissage des couches et sous-couches dépend de leurs énergies. On remplit d'abord les couches les plus liées. Notons qu'à partir du remplissage de n = 4, les écarts en énergie correspondant aux variations de n deviennent du même ordre de grandeur que les levées de dégénérescence entre niveaux de ℓ (ou j) différents, et qu'un calcul détaillé devient alors nécessaire (exemple : $E(4s) < E(3d)$, $E(5s) < E(4d)$, etc...(avec $E(n,1) \leq 0$)).