

L'atome de Bohr et le modèle planétaire de l'atome en 1985

OU

LES GARÇONS NAISSENT-ILS ENCORE DANS LES CHOUX,
ET LES FILLES DANS LES ROSES ?

par André JULG,

Université de Provence, Marseille..

L'esprit humain a besoin de modèles pour concrétiser les concepts qu'il élabore. Aussi ne faut-il pas s'étonner si l'histoire des Sciences n'est en fait que celle de la succession de modèles plus ou moins éphémères destinés non seulement à décrire de façon tangible les faits expérimentaux, mais aussi à en prévoir — si possible — de nouveaux. La règle du jeu veut, naturellement, que lorsqu'un modèle nouveau, supérieur en efficacité apparaît, les anciens se retirent, devenant dès lors des curiosités historiques. Sans cela, on se trouverait devant un fatras de modèles, souvent incompatibles, où le débutant aurait bien du mal à comprendre quoi que ce soit.

Le cas de la structure de l'atome est typique à cet égard. D'abord concept essentiellement philosophique chez DÉMOCRITE, plus matériel déjà chez LUCRÈCE, l'atome n'acquiesce que très tard — au dix-neuvième siècle — sa qualité d'entité physique. Mais son identité ne fut clairement mise en lumière qu'au début de notre siècle à la suite des expériences de RUTHERFORD qui montra que les atomes étaient constitués d'un noyau, lourd et chargé positivement, autour duquel circulent des électrons négatifs.

1900, c'était l'époque de l'apogée de la Physique Classique avec la théorie de l'Electromagnétisme de MAXWELL et de LORENTZ. On aurait pu croire que cette théorie allait expliquer la stabilité des atomes et par-là même celle des molécules, puisque tous redevables essentiellement d'interactions entre particules chargées. En fait, cette théorie s'avéra incapable d'expliquer la stabilité du plus simple des atomes, celui d'hydrogène constitué seulement d'un noyau et d'un électron. Soumis à la force attractive de COULOMB de la part du noyau, l'électron devrait en effet décrire une ellipse dont le noyau (supposé, pour simplifier, immobile à cause de sa masse bien plus élevée que celle de l'électron) occupe un foyer, comme la Terre tourne autour du

Soleil. Dans un tel modèle, il existe une infinité continue de trajectoires stables possibles, ce qui conduirait pour les divers atomes d'hydrogène à des propriétés différentes et variant de façon continue, ce qui est contraire à l'expérience. De plus, si on introduit, conformément à l'Electromagnétisme Classique, le rayonnement de l'électron dans son mouvement autour du noyau, on trouve que l'électron tombe sur le noyau au bout d'un temps fini, ce qui est encore en contradiction avec la réalité puisque l'atome est stable. Le modèle classique paraissait donc inacceptable.

En 1913, BOHR en proposa un autre, aussi simple qu'ingénieux qui, non seulement « expliquait » la stabilité de l'atome d'hydrogène, mais aussi rendait compte du spectre de cet atome. BOHR supposa que, contrairement à la conception classique, existaient des orbites privilégiées sur lesquelles l'électron ne rayonnait pas. En écrivant que sur ces orbites — supposées cir-

culaires — l'intégrale $\int p dq$ (où p est la quantité de mouve-

ment et q la position de l'électron) est égale à un nombre entier n de fois la constante de PLANCK h , il obtint des orbites d'énergie bien définie $E_n = -e^2/2n^2 a_0$, a_0 étant le rayon de la première (le rayon de BOHR, comme on l'appela par la suite), et e la charge de l'électron. Les niveaux d'énergie ainsi obtenus — correspondant successivement à $n = 1, 2, 3...$ — permettaient de retrouver les énergies mises en jeu dans les transitions optiques, l'électron « sautant » d'une orbite à l'autre.

SOMMERFELD, par la suite, montra que pour $n > 1$, il existait des orbites elliptiques répondant à la condition de BOHR, et de même énergie que les orbites circulaires de même n , ce qui permettait d'expliquer la multiplicité observée pour les raies du spectre de l'hydrogène.

Extrapolant les résultats obtenus pour l'atome à un électron, on passa allègrement à l'atome à plusieurs électrons, en admettant, sans aucun support mathématique cette fois, que les électrons décrivaient autour du noyau des orbites de BOHR concentriques. C'est le modèle planétaire, sorte de généralisation du système solaire avec ses planètes. Grandiose panorama que celui de l'infiniment petit et celui de l'infiniment grand obéissant à une même ordonnance ! En fait, cette similitude, déjà plus ou moins consciemment entrevue par RUTHERFORD, n'était guère profonde. En effet, pour tenir compte de certains résultats expérimentaux, on fut rapidement amené à admettre que sur une orbite de rayon donné, c'est-à-dire correspondant à un certain n , pouvaient se trouver plusieurs électrons ($2n^2$ au maximum — règle de STONER). D'autre part, entre les planètes, l'in-

teraction est négligeable devant l'attraction du Soleil alors que dans un atome les forces de COULOMB entre électrons sont, en valeur absolue, du même ordre de grandeur que les forces noyau-électrons.

Mais indépendamment de ces remarques assez secondaires, le modèle était loin d'être satisfaisant du point de vue expérimental. La fameuse expérience de FRANCK et HERTZ destinée précisément à vérifier le modèle, et qui est souvent interprétée dans ce sens, montre seulement que l'atome neutre et ses ions ont des énergies bien définies... ce dont on se serait douté ! Très tôt, BORN et LANDÉ montrèrent que ce modèle conduisait à des valeurs inacceptables pour les coefficients de compressibilité des édifices cristallins. AUGER fut, de son côté, un des premiers à souligner le défaut du modèle qui prévoyait que l'électron de la couche la plus profonde ($n = 1$) restait sur un cercle, ou à la rigueur, sur une sphère de rayon a_0 en admettant que le cercle basculait incessamment (selon un mécanisme inconnu d'ailleurs) dans toutes les directions, alors que l'expérience montre clairement l'existence d'une charge électrique diffuse, répandue au voisinage de la sphère de rayon a_0 , mais non strictement localisée sur elle. On sait que par la suite l'étude de la diffraction des rayons X confirma l'existence de cette charge diffuse pour tous les atomes.

Enfin, plus encore que ces contradictions avec l'expérience, il y avait le fait que le modèle se présentait comme la superposition de deux conceptions totalement opposées, la conception classique, essentiellement continue, et la nouvelle, dite quantique, discontinue par nature. Une refonte totale de la physique était nécessaire.

Ce fut, on le sait, ce que réalisa la Mécanique Ondulatoire — quantique, dit-on plutôt aujourd'hui — en une synthèse mathématique remarquable. A partir d'axiomes précis, cette nouvelle théorie permit en effet, non seulement de rendre compte quantitativement des propriétés de l'atome d'hydrogène (spectre en particulier), mais aussi de celles des autres atomes dont les spectres purent être interprétés dans les moindres détails, quelle que soit leur complexité. Par ailleurs, les densités électroniques dans les atomes étaient en parfait accord avec celles observées. Bien plus, la Mécanique Quantique était capable de prévoir les propriétés des molécules, d'une façon parfaite lorsque les calculs pouvaient être conduits suffisamment loin. Nous pensons en particulier au calcul historique de JAMES et COOLIDGE sur la molécule H_2 en 1931. On était donc en présence d'un nouveau modèle incomparablement supérieur à tous les précédents. Dans ces conditions, on n'avait plus de raison de conserver ces derniers et BOHR lui-même fut un des tout premiers à les abandonner !

Phénomène étrange. Délaissés depuis plus d'un demi siècle par tous les chercheurs, l'atome de BOHR et le modèle planétaire qui en découle (et avec lequel il est souvent confondu) poursuivent leurs carrières dans l'Enseignement, même à travers toutes les réformes qui veulent le rendre plus efficace et mieux adapté à la Recherche ! Raison de simplicité ? Certes, le nouveau modèle est bien plus abstrait, mais peut-on espérer raisonnablement réduire l'Univers à des schémas aussi rudimentaires que le modèle planétaire ? Est-ce lui qui va servir au Chimiste pour expliquer les structures et les propriétés de molécules aussi complexes que celles qu'on rencontre dans les organismes vivants ? Est-ce encore ce modèle qui pourra être de quelque utilité pour rendre compte des propriétés magnétiques ou supraconductrices de certains solides ? A une époque où les jeunes générations ont tant à apprendre, pourquoi les encombrer inutilement de modèles sans utilité qu'on devra très rapidement leur faire abandonner ?

Première approche de la Mécanique Quantique, direz-vous ? Eh bien, voyons où peut conduire le modèle ! C'est la mésaventure survenue à STERN et GERLACH auxquels on attribue la découverte du spin de l'électron. Se fiant au modèle planétaire — le seul dont ils disposaient en 1921 — ces auteurs prédirent que dans un champ magnétique inhomogène un faisceau d'atomes d'argent devait se scinder en deux. En effet, le moment magnétique associé au moment cinétique de l'électron périphérique, perpendiculaire au plan de l'orbite, devait s'orienter parallèlement ou antiparallèlement au champ magnétique. D'après la vieille théorie des quanta (PLANCK, SOMMERFELD) le moment cinétique devait être un multiple de h . La valeur du moment magnétique déduite de la séparation du faisceau atomique ($\mu = e h / 4 \pi m c$) correspondait exactement à un moment cinétique $\sigma = \pm h / 2 \pi$. Malheureusement pour ces auteurs, le moment orbital d'un électron s (ce qui est le cas pour l'électron périphérique dans l'atome d'argent) est nul ! Si l'atome présente un moment magnétique, c'est celui de l'électron périphérique lui-même, à titre propre et non par suite de son mouvement. Ce furent, on le sait, GOUDSMIT et UHLENBECK qui, en 1925, donnèrent l'interprétation correcte de l'expérience de STERN et GERLACH, découvrant réellement le spin de l'électron.

Le modèle de BOHR en tout cas est présenté comme une bonne introduction à la notion de niveaux électroniques dans les atomes et les molécules. Mais cette notion est-elle réellement aussi claire que beaucoup de gens pensent ? En effet, la Mécanique Quantique n'a jamais eu la prétention de donner autre chose qu'une description globale du système considéré. L'équation de SCHRÖDINGER sur laquelle repose toute la Mécanique Quantique

ne peut fournir que l'énergie totale et la fonction d'onde totale, donc la densité électronique totale, le moment dipolaire, les énergies de transition, etc. c'est-à-dire des grandeurs relatives à l'ensemble de l'édifice. L'idée de niveaux est étroitement liée à une approximation qui consiste à utiliser pour fonction polyélectronique totale, un produit antisymétrisé de fonctions monoélectroniques orthonormées, produits d'une fonction d'espace φ (dite orbitale atomique ou moléculaire selon le cas envisagé) et d'une des deux fonctions de spin α ou β , correspondant respectivement aux deux directions que peut prendre le moment de spin d'un électron. Par exemple, pour un système à 4 électrons :

$$\Psi(1, 2, 3, 4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \varphi_1 \alpha(1) & \varphi_1 \beta(1) & \varphi_2 \alpha(1) & \varphi_2 \beta(1) \\ \varphi_1 \alpha(2) & \varphi_1 \beta(2) & \varphi_2 \alpha(2) & \varphi_2 \beta(2) \\ \varphi_1 \alpha(3) & \varphi_1 \beta(3) & \varphi_2 \alpha(3) & \varphi_2 \beta(3) \\ \varphi_1 \alpha(4) & \varphi_1 \beta(4) & \varphi_2 \alpha(4) & \varphi_2 \beta(4) \end{vmatrix}$$

Un point important à souligner est qu'en fait ces orbitales φ ne sont pas définies de façon absolue. Une transformation unitaire (φ) \rightarrow (φ') où $\varphi'_k = \sum_i c_{ki} \varphi_i$ tels que les φ' soient encore orthonormées, transforme l'ensemble des orbitales φ en un autre qui laisse inchangée la fonction polyélectronique totale, donc aussi la description globale du système. D'autre part, il est bien connu que l'amélioration de la fonction totale par la technique dite de l'interaction de configuration qui consiste à utiliser une somme de déterminants de SLATER pour fonction totale, fait disparaître complètement la notion de niveaux. D'ailleurs, même dans l'approximation monodéterminante, tous les électrons ont mêmes propriétés moyennes. Si bien que l'image que l'on donne souvent d'un système atomique ou moléculaire en le comparant à un meuble avec des étagères sur lesquelles on place les électrons à raison de deux au plus, est complètement fautive. De même cette affirmation très répandue qui consiste à dire que les électrons se trouvent dans des états quantiques différents.

Mais, me demanderez-vous, que dire alors à un niveau élémentaire ? Je pense que dans le secondaire le plus honnête est de dire aux élèves que le problème de la structure atomique ne peut être abordé avec les moyens mathématiques dont on dispose à ce niveau, que ce ne sera que plus tard qu'ils en étudieront la théorie. et que pour l'instant on se contentera de donner une description qualitative. La notion de densité électronique n'est pas très difficile à introduire en tant que grandeur moyenne, il suffit de dire que les électrons ont des trajectoires extrêmement compliquées, non représentables classiquement et que l'on ne peut connaître qu'une probabilité moyenne de trouver l'électron considéré en un point donné. Plus

délicate, en revanche, est la notion si fructueuse en Chimie, d'électrons internes et d'électrons périphériques, ainsi que celle de paires d'électrons de liaison. Le problème est d'autant plus ardu que nous avons vu que tous les électrons ont mêmes propriétés moyennes, donc en particulier, même position moyenne. On pourra se contenter de dire — ce qui n'est pas en contradiction avec la Mécanique Quantique — que pour l'atome de carbone par exemple, on trouve au cours du temps, en moyenne, deux électrons au voisinage du noyau et quatre dans le domaine périphérique, étant bien entendu que les six électrons s'échangent continuellement entre eux, visitant les deux domaines. De même, pour les paires d'électrons de liaison. Ainsi, l'élève comprendra que le carbone ne puisse donner que CH_4 et non CH_6 , et que les réactions chimiques possèdent en général un caractère très local sans que la structure générale de l'édifice soit détruite.

Si l'on veut être un peu plus explicite, on peut, à un niveau plus élevé, essayer de préciser la signification physique de la Mécanique Quantique de la façon suivante. Nous avons vu que, selon les lois de l'Electromagnétisme Classique, les électrons d'un atome ou d'une molécule rayonnent de l'énergie. Mais tous les autres systèmes, atomes ou molécules, constituant l'Univers rayonnent aussi de leur côté, si bien que les électrons du système considéré absorbent dans leur mouvement de l'énergie provenant du reste de l'Univers. C'est la balance entre l'énergie rayonnée et celle reçue qui explique la stabilité des divers édifices atomiques et moléculaires. La notion de système isolé s'évanouit. Tout système apparaît comme couplé avec le reste de l'Univers. Etant donné le mouvement très complexe des systèmes constituant l'Univers, on comprend que le champ électromagnétique qu'ils créent, varie d'une façon extrêmement complexe, imprévisible pour nous. Ce qui explique que les trajectoires des électrons ressemblent plus à des pelotes de ficelle emmêlée qu'à des trajectoires au sens classique, avec une certaine teinte d'indéterminisme, plus apparente que réelle en fait. On comprend alors l'origine et la signification de la densité diffuse que l'on observe pour la charge électrique autour du noyau. Mieux encore, l'origine du formalisme quantique s'éclaire. Elle provient de la réduction du système considéré, couplé avec le reste de l'Univers, à un système fictivement isolé. Sous-système traité comme indépendant, pour le décrire il faut faire appel à une dynamique différente de la dynamique classique qui régit l'Univers, à savoir la Dynamique Quantique. Aucune rupture « traumatisante » pour le débutant n'apparaît désormais entre les phénomènes macroscopiques et le monde des atomes.

Mais, certainement, m'objecterez-vous avec raison, que cette présentation laisse supposer que l'énergie du système considéré

n'est pas rigoureusement constante au cours du temps, mais fluctue autour d'une valeur moyenne. Ceci, en effet, peut paraître en contradiction avec les exposés traditionnels de la Mécanique Quantique d'après lesquels l'énergie ne peut varier de façon continue. En fait, comme nous verrons dans l'Appendice, la contradiction est plus apparente que réelle et rien ne s'oppose à cette façon de voir le problème.

A l'enseignant de choisir la présentation qu'il jugera la mieux adaptée à son auditoire. En tout cas, notre propos était simplement de montrer que, non seulement le modèle de BOHR et le modèle planétaire qui lui est apparenté n'apportent rien, mais que de plus, ils ne peuvent être que source de confusion et d'idées fausses pour des études plus avancées.

Enseigner encore ces modèles à l'heure actuelle avant de passer au modèle quantique, me rappelle tout à fait mon enfance où l'on nous racontait que les garçons naissaient dans des choux et les filles dans des roses. C'était au fond un modèle très commode qui éludait bien des questions... embarrassantes pour les parents ! Le modèle d'ailleurs présentait une certaine logique. Les enfants savaient en effet que les plantes à certaines saisons portent des fruits. Pourquoi pas des bébés ? Ils voyaient surgir d'un coup dans le cadre de la famille un être nouveau, de petite taille certes, mais semblable à eux. Ils ne pouvaient imaginer qu'il ait pu se former spontanément tel qu'ils le voyaient. Il fallait bien qu'il se soit fabriqué quelque part. La réalité, c'était pour plus tard.

A l'époque actuelle où l'éducation sexuelle s'enseigne de plus en plus tôt dans les écoles, aurons-nous encore la faiblesse de raconter à nos étudiants la fable de l'atome de BOHR et du modèle planétaire ?

Appendice

CONSTRUCTION DES OPERATEURS EN MECANIQUE QUANTIQUE. APPLICATION AU CARRE DE L'ENERGIE

A toute grandeur dynamique $G(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ la Mécanique Quantique fait correspondre l'opérateur hermitique :

$$\hat{G} = G\left(x, y, z, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad \text{où } \hbar = h/2\pi.$$

La valeur observée pour la grandeur G est donnée par l'intégrale :

$$\bar{G} = \int \Psi^*(x, y, z) \hat{G} \Psi(x, y, z) dx dy dz = \langle \Psi \hat{G} \Psi \rangle \quad (1 A)$$

Par exemple pour l'énergie d'un système à une dimension :

$$E = \frac{1}{2m} p^2 + U(x) \quad \text{et} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \quad (2 A)$$

en posant $p = p_x$.

Des difficultés surgissent lorsque la règle générale ne conduit pas directement à un opérateur hermitique (par exemple pour

le produit xp , $\frac{\hbar}{i} x \frac{\partial}{\partial x}$ n'est pas hermitique). Pour contourner

la difficulté, on peut remplacer xp par $(xp + px)/2$ auquel corres-

pond l'opérateur $\frac{\hbar}{2i} \left(x \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} x \right)$ qui est hermitique.

Appliquons ces remarques au carré de l'énergie E^2 qui intervient dans le calcul de la dispersion quadratique moyenne de l'énergie :

$$(\Delta E)^2 = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 \quad (3 A)$$

soit en Mécanique Quantique, d'après (1 A) :

$$(\Delta E)^2 = \langle \Psi op E^2 \Psi \rangle - \langle \Psi \hat{H} \Psi \rangle^2. \quad (4 A)$$

Dans les traités de Mécanique Quantique on identifie en général l'opérateur associé au carré de l'énergie ($op E^2$) au carré de l'opérateur associé à l'énergie (\hat{H}^2). D'où, d'après (4 A) :

$$(\Delta E)^2 = \langle \Psi \hat{H} \hat{H} \Psi \rangle - \langle \Psi \hat{H} \Psi \rangle^2 = E^2 \langle \Psi \Psi \rangle - E^2 \langle \Psi \Psi \rangle^2 = 0$$

puisque $\hat{H}\Psi = E\Psi$ et que Ψ est normée. La dispersion est donc nulle.

Mais l'identification de $(op E^2)$ à H^2 est en contradiction avec la règle générale énoncée au début de tout manuel de Mécanique Quantique. Prenons pour simplifier le cas d'un oscillateur harmonique dont l'énergie est :

$$E = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{k}{2} x^2.$$

Dans l'expression du carré de l'énergie :

$$E^2 = \frac{1}{4m^2} p^4 + \frac{k^2}{4} x^4 + \frac{k}{2m} x^2 p^2$$

s'introduit le terme $x^2 p^2$ pour lequel la difficulté se présente.

Si on remplace $x^2 p^2$ par $\frac{1}{2} (x^2 p^2 + p^2 x^2)$, l'opérateur obtenu

est hermitique et on retrouve bien $(op E^2) = \hat{H}^2$, donc une dispersion E nulle. Mais si on symétrise *complètement* $x^2 p^2$ par rapport aux variables x et p , c'est-à-dire si on le remplace par :

$$(xxpp + xppx + xpxp + pxpx + pxxp + ppxx)/6$$

on obtient :

$$(op E^2) = \hat{H}^2 + \hbar^2 k/4m \quad (5 A)$$

qui conduit à une dispersion ΔE différente de zéro.

Plus généralement, pour une énergie potentielle quelconque $U(x)$, on obtient :

$$(\Delta E)^2 = \frac{\hbar^2}{4m} \left\langle \Psi \frac{d^2 U}{dx^2} \Psi \right\rangle \quad (6 A)$$

ce qui montre que le formalisme quantique n'interdit pas *a priori* des fluctuations pour l'énergie. SCHRÖDINGER, en 1926, avait déjà souligné l'ambiguïté du formalisme quantique. DIRAC, en 1930, avait aussi été amené à penser que l'opérateur associé au carré du moment cinétique M^2 , n'était pas égal à la somme des carrés des opérateurs associés aux diverses composantes :

$$(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2),$$

mais en différait d'une constante. Si on symétrise complètement l'expression classique de M^2 , cette constante est $3 \hbar^2/2$.

BIBLIOGRAPHIE

Sur le spin de l'électron : O. STERN et W. GERLACH, *Z. Physik*, 8, 110 (1922); 9, 349 et 353 (1922).

G. GOUDSMIT et S. UHLENBECK, *Naturwissenschaften*, 13, 953 (1925).

Sur la symétrisation des opérateurs : T.-H. BOYER, *Phys. Rev. D* 11, 809 (1975); L.-E. BALLENTINE, *Rev. Mod. Phys.* 42, 358 (1976); P. JULG et A. JULG, *Folia Chimica Theoretica Latina*, 7, 63 (1979).
