

La genèse de l'atome de Bohr

Bernard Pourprix (bernard.pourprix@univ-lille1.fr)

CHSE Université Lille 1, UMR « Savoirs, textes, langage », 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

Le but de cet article est de présenter le cheminement de la pensée de Bohr au cours de l'élaboration de son modèle d'atome, vers 1912-1913.

En nous appuyant sur des documents originaux, nous montrons que, contrairement à une opinion répandue, la théorie atomique de Bohr n'est pas, à l'origine, une théorie des spectres atomiques, mais une théorie de la constitution des atomes.

Nous dégageons ce qui la rattache à la théorie du rayonnement de Planck et fait d'elle une partie intégrante de la théorie quantique en construction.

La théorie quantique a pour origine l'étude du rayonnement thermique du corps noir. En 1900, quand il établit théoriquement la loi du rayonnement, Max Planck arrive à la conclusion que l'énergie échangée entre les oscillateurs atomiques d'une enceinte et le rayonnement électromagnétique de fréquence ν qu'elle contient ne peut prendre que des valeurs multiples d'une quantité élémentaire $h\nu$ (h constante de Planck). Pourtant, il n'a pas conscience d'introduire ce qui deviendra la « discontinuité quantique ». C'est après coup qu'il se convertit progressivement aux idées quantiques, et c'est seulement vers 1910 qu'il propose une théorie du rayonnement tout à fait différente de la théorie électromagnétique classique (encadré 1).

L'atome entre réellement en scène au début des années 1910. Niels Bohr, préoccupé par la question de la stabilité de la matière, imagine d'appliquer l'idée des quanta à l'atome planétaire de Rutherford. Il suppose que les électrons décrivent certaines orbites bien déterminées. Il introduit alors la notion d'états stationnaires, états dans lesquels l'atome, contrairement aux lois de l'électromagnétisme, ne rayonne pas d'énergie. Il interprète l'émission de lumière par les systèmes atomiques comme due aux passages des atomes d'un état stationnaire à un autre (les électrons sautent d'une orbite à une autre). La différence d'énergie entre les deux états détermine la valeur du quantum d'énergie rayonnée, conformément à la relation $W_2 - W_1 = h\nu$. La théorie de Bohr, *On the constitution of atoms and molecules*, est publiée en 1913 sous la forme de trois articles, rassemblés par la suite (encadré 2).

Cette théorie s'avère extrêmement féconde. Non seulement elle permet d'interpréter de nouveaux phénomènes (effet Stark, expérience de Franck et Hertz, etc.), mais elle se prête à d'importantes extensions (par exemple, la théorie quantique du rayonnement élaborée par Einstein en 1916).

Pourtant, en raison de sa nature ambiguë, à la fois quantique et classique, elle paraît bien déconcertante. Ce qui est peut-être le plus choquant, pour un physicien classique, c'est que l'émission de lumière est liée, non pas au mouvement de l'électron sur son orbite, mais à son passage sur une autre orbite.

Bohr reste obsédé par la question du rapport entre les descriptions classique et quantique des processus atomiques. Conscient que son travail a l'aspect d'un bricolage désordonné, il entreprend la construction d'une véritable théorie de l'atome formant un tout cohérent. Dans son mémoire en trois volumes publiés de 1918 à 1922, *On the quantum theory of line spectra*, il pose le principe d'une correspondance générale entre les descriptions classique et quantique, et il en développe toutes les implications. Son fameux « principe de correspondance » trouve sa source dans la remarque que les résultats prévus par l'électrodynamique classique doivent conserver leur validité dans le cas limite des fréquences suffisamment petites. C'est en s'appuyant sur ce principe que H. A. Kramers et W. Heisenberg, en 1924-1925, fournissent une interprétation des phénomènes de dispersion et de diffusion de la lumière par la matière. Leur travail a une portée considérable : il constitue l'ébauche de la mécanique quantique matricielle, une théorie qui n'a plus grand-chose à voir avec celle que Bohr a conçue à l'origine.

C'est cette théorie primitive que notre article essaie de reconstituer. Nous nous attachons tout particulièrement à découvrir la clef qui permet à Bohr d'accéder à sa théorie de l'atome. Arnold Sommerfeld a prétendu que Bohr, dans l'intention de démontrer la formule de Balmer du spectre de l'atome d'hydrogène, a eu l'idée de quantifier le moment angulaire orbital de l'électron. Cette opinion a prévalu jusqu'à



Niels Bohr (à gauche) et Albert Einstein. Photo prise à Leiden par Paul Ehrenfest (1880-1933), probablement en décembre 1925.

nos jours chez les physiciens. Elle nous paraît pourtant discutable, dans la mesure où elle ne prend pas en considération l'intention et la démarche réelles du chercheur. En effet, les tout premiers travaux de Bohr n'ont rien à voir avec la spectroscopie. À l'origine, Bohr cherche à comprendre la constitution et les propriétés chimiques des atomes. Il s'intéresse à la (re)formation des atomes après ionisation. Le rayonnement d'énergie produit durant ce processus lui semble comparable à celui que Planck vient de théoriser ; aussi le but principal de notre article est-il d'étudier le rôle qu'a joué l'analogie avec l'oscillateur de Planck dans la genèse de l'atome de Bohr (encadré 1).

Comment assurer la stabilité de l'atome de Rutherford

Après avoir soutenu à Copenhague, en 1911, une thèse de doctorat sur la théorie électronique des métaux, Bohr effectue un séjour de six mois à Cambridge au laboratoire de J. J. Thomson. Puis, en mars 1912, il entre au laboratoire de Rutherford à Manchester. Il y mène de front des activités expérimentales sur la diffusion

et l'absorption des particules α par la matière, et des élaborations théoriques. Il adopte le modèle atomique de Rutherford, dont il perçoit tout de suite la portée très étendue, mais il doit faire face à une grande difficulté. En effet, ce modèle présente l'inconvénient d'une instabilité mécanique (en plus de son instabilité radiative), ce qui est en contradiction flagrante avec l'évidence empirique de la stabilité des structures atomiques.

>>>

► La théorie de Planck du rayonnement vers 1912

encadré 1

Dans sa première théorie du rayonnement, en 1900, Planck n'abordait pas la question du mécanisme de l'émission. S'il y fait allusion en 1906 dans ses *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, ce n'est pas avant 1910-1912 qu'il traite cette question en détail. Dans un premier article ("Zur Theorie der Wärmestrahlung", *Annalen der Physik*, **31** (1910) 758-768), sans donner de formulation mathématique, il propose de modifier l'équation d'un oscillateur de fréquence v de telle sorte que son énergie puisse varier seulement par valeurs discrètes, multiples de hv . Cependant, Planck n'arrive pas à construire une théorie du rayonnement satisfaisante. Les hypothèses à partir desquelles sont obtenues d'un côté, l'expression de l'énergie moyenne d'un oscillateur et, de l'autre, celle de la densité de rayonnement, se contredisent. Pour obtenir la première, il suppose que l'énergie d'un oscillateur est un multiple de hv , tandis que les raisonnements qui conduisent à la seconde supposent cette énergie continûment variable. Face à ces difficultés, Planck estime inévitable de renoncer à l'hypothèse que l'énergie d'un oscillateur est nécessairement un multiple de hv et d'admettre que le phénomène d'absorption du rayonnement libre est essentiellement continu.

Dans un deuxième article ("Eine neue Strahlungshypothese", *Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft*, **13** (1911) 138-148), il propose de maintenir la théorie classique de l'absorption et de reléguer les quanta dans le mécanisme de l'émission. Il écrit l'énergie d'un oscillateur sous la forme $E = nhv + \rho$: l'oscillateur possède n quanta et un reste $\rho < hv$. Le rayonnement est supposé émis indépendamment de l'oscillation, l'émission d'un quantum hv est considérée comme un processus instantané et statistique. Le nombre entier n est seul soumis à une loi de probabilité, tandis que ρ augmente continûment en fonction du temps. À partir de là, le traitement est semblable à celui proposé en 1900, et il débouche sur la même formule du rayonnement.

Quelques mois plus tard, Planck modifie encore sa théorie ("Ueber die Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung", *Annalen der Physik*, **37** (1912) 642-656). Il suppose cette fois que, lors d'une émission, tous les multiples de hv sont également probables (au lieu d'un seul quantum émis dans la théorie précédente). Plus précisément, l'oscillateur émet instantanément la totalité de son énergie lorsque sa valeur a atteint un multiple n de hv . La valeur moyenne de son énergie cinétique, comme celle de son énergie potentielle, est alors $nhv/2$.

Puisque la quantification est limitée au seul processus d'émission, l'oscillateur de Planck peut posséder toutes les énergies permises classiquement. Cette idée, Bohr ne peut l'accepter, car elle est incompatible avec son projet d'utiliser le quantum de Planck pour expliquer la stabilité de l'atome et sélectionner les états stationnaires. C'est pourquoi il oublie la notion d'absorption continue et retient seulement la quantification de l'énergie émise : « *Le point essentiel dans la théorie de Planck est que le rayonnement d'énergie par un système atomique n'a pas lieu de manière continue comme le suppose l'électrodynamique ordinaire ; il se produit dans des émissions distinctement séparées, la quantité d'énergie rayonnée par un vibrateur de fréquence v dans une seule émission étant égale à nhv .* » (I, p. 4) .

>>>

Ayant retourné le problème dans tous les sens, Bohr acquiert la conviction que la clef de l'éigma de la stabilité des orbites électroniques ne se trouve pas dans la mécanique classique. Avant de quitter Manchester, il consigne ses réflexions dans un mémorandum. Il note d'abord que l'atome de Rutherford est bien plus intéressant que celui de Thomson, car il permet d'expliquer de manière plus satisfaisante, non seulement le grand angle de diffusion des particules α , mais aussi la loi périodique des propriétés chimiques des éléments. Puis Bohr exprime sa conviction que, pour toute orbite électronique existant dans un atome à l'état naturel, il y a un rapport défini entre l'énergie cinétique T de l'électron et sa fréquence de révolution f ($T = Kf$, K étant une constante). « *Cette hypothèse, pour laquelle je n'essaierai pas de donner un fondement mécanique (cela semble sans espoir), est choisie comme la seule qui semble offrir une possibilité d'explication de l'ensemble des résultats expérimentaux, qui rassemble et semble confirmer les conceptions du mécanisme de rayonnement comme celles proposées par Planck et Einstein.* »

Bien que Bohr ne mentionne pas explicitement le quantum d'action, il a pleinement pris conscience que celui-ci doit être l'élément stabilisant de la structure atomique, et que le rapport T/f est étroitement relié à la constante de Planck. Il est convaincu, depuis son étude du comportement des électrons dans les métaux, que la validité de l'électrodynamique classique est sujette à une limitation fondamentale dans le domaine atomique, et il ne doute pas que cette limitation est, d'une manière ou d'une autre, gouvernée par le quantum d'action. Cependant, quand il écrit son mémorandum, il ne sait pas du tout comment déterminer la valeur de K . La première quantification de l'atome de Bohr reste donc indéterminée.

Bohr en vient à s'intéresser aux raies spectrales

Après quatre mois passés à Manchester, Bohr rentre à Copenhague. Fin 1912, il tombe sur les articles que J. W. Nicholson a publiés depuis peu. L'astrophysicien d'Oxford s'est intéressé aux spectres des nébuleuses stellaires et de la couronne solaire. Après avoir exprimé l'énergie d'un anneau d'électrons tournant autour d'un noyau positif, en fonction du rayon de l'anneau et de la fréquence orbitale, il a déterminé celle-ci dans le cas du gaz

neutre qu'il appelle « protofluorine », un gaz hypothétique présent dans la couronne solaire. Pour ce faire, il a admis que les raies observées correspondent aux fréquences de vibration transversale des électrons perturbés autour de leur orbite d'équilibre, conformément à la conception classique du rayonnement, selon laquelle chaque fréquence optique rayonnée correspond à une fréquence de résonance mécanique de l'atome. Nicholson obtient ainsi la valeur numérique du rapport entre l'énergie d'un électron et sa fréquence orbitale, soit $25h$. Les mêmes calculs effectués pour l'atome de « protofluorine » ionisé simplement et doublement donnent respectivement $22h$ et $18h$. Les calculs de Nicholson rendent compte avec une bonne précision de plusieurs raies déjà observées mais non identifiées, ils permettent même d'en découvrir une nouvelle.

Bohr est à la fois impressionné et embarrassé par ce qu'il vient de lire. Entre Nicholson et lui, il voit des ressemblances, mais aussi une différence : le système qu'il (Bohr) considère est celui pour la formation duquel la plus grande énergie possible est rayonnée, c'est-à-dire l'atome dans son état permanent. Le 31 janvier 1913, il s'en ouvre à Rutherford :

« *Dans ses calculs, Nicholson traite, comme moi, de systèmes ayant la même constitution que votre modèle d'atome ; et, en déterminant les dimensions et l'énergie des systèmes, il cherche, comme moi, à prendre appui sur la relation entre l'énergie et la fréquence, suggérée par la théorie de Planck du rayonnement. Cependant, l'état des systèmes considérés dans mes calculs est, de tous les états conformes à cette relation, celui pour lequel les systèmes possèdent la plus petite quantité d'énergie possible, c'est-à-dire celui pour la formation duquel la plus grande quantité possible d'énergie est rayonnée.*

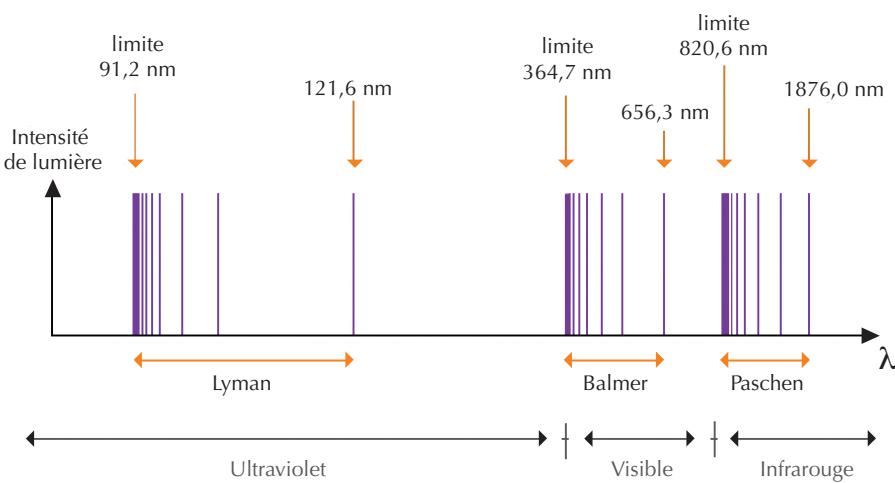
Il me semble donc raisonnable de supposer que l'état des systèmes considérés dans mes calculs doit être identifié à celui des atomes dans leur état permanent (ou naturel). (...) Les états des systèmes considérés par Nicholson sont, au contraire, moins stables ; ce sont des états par lesquels passent les atomes lors de leur formation, et dans lesquels l'énergie correspondant aux raies spectrales caractéristiques de l'élément est rayonnée. Ils sont présents en quantité sensible seulement là où les atomes sont continuellement brisés et reformés, i. e. dans des endroits tels que les tubes à vide excités ou les nébuleuses stellaires. »

Bohr estime, finalement, que son atome n'est pas incompatible avec celui de Nicholson, moyennant quelques modifi-

cations, notamment l'introduction des états excités. Mais il s'empresse d'ajouter : « *Quant à moi, je ne traite pas du tout de la question du calcul des fréquences correspondant aux raies dans le spectre visible.* » D'ailleurs, les raies spectrales lui paraissent trop compliquées pour fournir la clef de la structure de l'atome et des systèmes atomiques. Dans une lettre à G. Hevesy datée du 7 février 1913, il écrit que sa théorie suppose que « *l'énergie émise par rayonnement lors de la liaison d'un électron (initialement au repos par rapport au noyau) est égale à la constante de Planck multipliée par la fréquence de rotation de l'électron sur son orbite finale* », affirmation aussitôt corrigée par une note : « *La constante entrant dans les calculs n'est pas exactement égale à la constante de Planck, mais elle en diffère par un facteur numérique, comme prévu par des considérations théoriques.* »

Dans le courant du mois de février, Bohr découvre le travail de J. R. Rydberg sur la classification des raies spectrales de l'hydrogène (fig. 1). C'est H. M. Hansen, un jeune physicien de Copenhague, qui attire son attention sur la grande simplicité avec laquelle ces raies ont été représentées par Rydberg. Hansen lui demande si sa théorie peut rendre compte des régularités spectrales, et notamment de la formule de Balmer, $\sigma = R [(1/2^2) - (1/n^2)]$ (σ est le nombre d'onde, défini par le rapport v/c entre la fréquence du rayonnement et la vitesse de la lumière, R est la constante de Rydberg et n un entier). Bohr, qui ne s'est pas encore intéressé à cette question, prend alors conscience que sa théorie serait susceptible d'expliquer la structure de cette formule, à condition d'admettre d'autres états que les deux seuls, permanent et ionisé, qu'il a considérés jusqu'alors. La formule de Balmer pourrait donc servir de support empirique solide pour ses premières considérations sur l'atome.

« *Aussitôt que je vis la formule de Balmer, toute la chose fut immédiatement claire pour moi* », répétera souvent Bohr, notamment à son ami et disciple Léon Rosenfeld. Que veut-il dire ? Que la formule de Balmer est la clef de sa toute première théorie de l'atome ? Certainement pas : début février 1913, avant même de prendre connaissance de cette formule, il a quasiment atteint son objectif, c'est-à-dire l'esquisse d'une théorie de la constitution de l'atome, basée sur la considération du processus de liaison des électrons avec le noyau. Dans cette perspective, il considère sa prise en compte de la formule de Balmer comme une simple



1. Spectre schématique d'émission de l'atome d'hydrogène en fonction de la longueur d'onde.
Les raies de la série de Balmer se situent dans le domaine visible, et correspondent aux transitions d'un niveau $n > 2$ vers le niveau $n = 2$; les longueurs d'onde correspondantes obéissent à la formule de Balmer.

extension de sa théorie. Dans une lettre à Rutherford du 6 mars 1913, il affirme pouvoir donner une interprétation simple du spectre de l'atome d'hydrogène. Il est satisfait : le résultat de son calcul est en bon accord avec l'expérience, la formule de Balmer confirme sa théorie.

D'une analogie étroite avec la théorie de l'oscillateur de Planck...

Le travail annoncé à Rutherford le 6 mars est publié en trois parties. La partie I enracine l'atome de Bohr dans la théorie quantique. C'est essentiellement sur cette partie que porte notre étude. Les parties II et III présentent les principes de la structure atomique : la partie II vise à attribuer des configurations définies aux différents atomes chimiques, la partie III propose une nouvelle conception de la liaison moléculaire.

Rutherford souhaitait un texte plus court, Bohr ne lui donne pas satisfaction : il ne se contente pas de donner la dernière version de sa théorie, il y retrace aussi le cheminement de sa pensée. La formule de Balmer n'est pas (pas encore) au départ du raisonnement, et ce pour deux raisons. La première, c'est l'attachement de Bohr au processus de formation de l'atome. Outre son intérêt constant pour l'étude des propriétés chimiques de l'atome, Bohr peine à se dégager de la conception dominante selon laquelle le rayonnement spectral accompagne uniquement la (re)formation de

l'atome après une ionisation. La deuxième raison pour laquelle Bohr ne s'appuie pas sur la formule de Balmer, c'est son obstination à construire une théorie sur la base d'une condition quantique, par analogie avec la théorie de l'oscillateur que Planck vient de proposer (encadré 1).

Bohr considère la formation d'un atome d'hydrogène. Au commencement de l'interaction avec le noyau, l'électron est situé à une grande distance et sa vitesse relative est quasi nulle. Dans un état lié, l'électron décrit autour du noyau une orbite supposée circulaire. La mécanique classique permet de calculer l'énergie de liaison entre l'électron et le noyau, mais elle ne permet pas de prévoir l'existence d'une série discontinue de valeurs. Pour arriver aux états stationnaires, il faut donc faire appel à une hypothèse non classique. Bohr envisage d'abord une hypothèse particulière, directement suggérée par la théorie de Planck :

« Supposons que, durant la liaison de l'électron, un rayonnement homogène [nous dirions monochromatique] est émis, de fréquence ν égale à la moitié de la fréquence de révolution f_n de l'électron sur son orbite finale ; alors, d'après la théorie de Planck, nous pouvons nous attendre à ce que la quantité d'énergie émise par le processus considéré soit égale à $nh\nu$, où h est la constante de Planck et n un nombre entier. Si nous supposons que le rayonnement émis est homogène, la seconde hypothèse [$\nu = f_n/2$] concernant la fréquence du rayonnement va de soi, puisque la fréquence de révolution de l'électron au début de l'émission est zéro. » (I, p. 5).

Notons incidemment que, pour poser sa condition de quantification, $W_n = nhf_n/2$, Bohr ne s'est pas complètement affranchi de la théorie classique. Certes, il ne dit pas que la fréquence du rayonnement émis est égale à celle du mouvement de l'électron, mais il admet quand même une semblable relation, puisqu'il suppose que la fréquence du rayonnement émis pendant la formation d'un état stationnaire est égale à la moyenne des fréquences orbitales de l'électron dans l'état ionisé initial (fréquence zéro) et dans l'état lié final (fréquence f_n). Ainsi la seconde hypothèse ($\nu = f_n/2$) « va de soi », selon Bohr.

Par un calcul classique, Bohr établit une relation entre la fréquence orbitale de l'électron et l'énergie qu'il faut lui fournir pour le placer sur une orbite de rayon infini. Puis, en tenant compte de la condition de quantification, il détermine les énergies des différents états stationnaires, $W_n = -2\pi^2 me^4/n^2 h^2$, où m désigne la masse de l'électron et e sa charge électrique, ainsi que les fréquences de révolution, f_n .

On s'attend à ce que Bohr en déduise aisément la formule de Balmer, mais des obstacles conceptuels l'en empêchent. Outre qu'il demeure plus ou moins attaché à l'idée d'une émission spectrale produite pendant la (re)formation de l'atome par liaison de l'électron, il doit endosser les conséquences d'une représentation du rayonnement calquée sur celle de Planck. Or, l'émission de n quanta de même fréquence $f_n/2$ lors de la formation du n -ième état stationnaire ne donne pas les raies décrites par la formule de Balmer. Bohr est conscient du problème, et il laisse percer son désarroi. Il s'appuie alors sur une critique de la théorie de Nicholson pour formaliser la difficulté :

« Dans les calculs de Nicholson la fréquence des raies spectrales est identifiée à la fréquence de vibration d'un système mécanique dans un état d'équilibre distinctement indiqué. Puisqu'une relation à partir de la théorie de Planck est utilisée, nous pouvons nous attendre à ce que le rayonnement soit émis en quanta ; mais les systèmes comme ceux considérés, dans lesquels la fréquence est une fonction de l'énergie, ne peuvent pas émettre une quantité finie d'un rayonnement homogène [monochromatique] ; car, aussitôt que l'émission du rayonnement est commencée, l'énergie et aussi la fréquence du système sont modifiées. » (I, p. 7).

En rencontrant le problème de l'« inhomogénéité » (ou du caractère non monochromatique) du rayonnement émis, Bohr



>>>

prend conscience des inconvénients d'une analogie trop stricte avec la théorie de l'oscillateur de Planck. Il se tire d'embarras en remarquant que la difficulté en question disparaît si le processus d'émission est considéré autrement. Il envisage la possibilité du passage de l'atome entre différents états stationnaires. Il suppose que le passage de l'état n_2 à l'état n_1 s'accompagne de l'émission d'un rayonnement « homogène », dont la fréquence ν est régie par l'équation $W_{n_2} - W_{n_1} = h\nu$. Il obtient :

$$\nu = (2\pi^2 me^4/h^3) [(1/n_2^2) - (1/n_1^2)]$$

Cette expression est en bon accord, tant quantitatif que qualitatif, avec la loi donnant les fréquences des raies du spectre de l'hydrogène. S'il fait $n_2 = 2$ et s'il fait varier n_1 , il obtient la série de Balmer. S'il fait $n_2 = 3$, il obtient la série de Paschen. Ces résultats encourageants conduisent Bohr à changer de point de vue et à proposer une nouvelle version de sa théorie, plus cohérente, et moins dépendante de la théorie de l'oscillateur de Planck.

... à une analogie purement formelle

« Nous avons supposé que les différents états stationnaires correspondent à l'émission d'un nombre différent de quanta d'énergie. Cependant, vu que nous considérons des systèmes dans lesquels la fréquence est une fonction de l'énergie, cette hypothèse peut être regardée comme improbable ; car, aussitôt qu'un quantum est émis, la fréquence est changée. Maintenant nous allons voir que nous pouvons oublier l'hypothèse utilisée et conserver la même équation [$W_n = nhf_n/2$], donc l'analogie formelle avec la théorie de Planck. D'abord, on observera qu'il n'a pas été nécessaire, pour rendre compte de la loi des spectres à l'aide des expressions précédentes de l'énergie et de la fréquence de révolution pour les états stationnaires, de supposer qu'un rayonnement est émis correspondant à plus d'un seul quantum d'énergie, $h\nu$. » (I, p. 12).

Reproduisons la nouvelle démonstration dans ses grandes lignes. Bohr pose une condition quantique plus générale que la précédente : la quantité d'énergie émise, lorsque l'électron est lié à partir du repos, est de la forme $W_n = F(n).hf_n$, où F est une fonction inconnue. Par un calcul semblable à celui de la précédente version, il détermine les énergies des états stationnaires : $W_n = \pi^2 me^4/2h^2F^2(n)$. La deuxième nouveauté consiste à la fois dans la possibilité de passage de l'atome d'un état sta-

tionnaire à un autre, et dans l'hypothèse que, lors d'un tel passage, *un seul quantum* d'énergie $h\nu$ est émis (la fréquence ν du rayonnement étant donnée par la relation $W_{n_2} - W_{n_1} = h\nu$). Bohr retrouve la formule de Balmer à condition que $F(n) = \alpha n$. Pour déterminer la valeur de la constante α , il considère le passage du système entre les deux états $n = N$ et $n = N - 1$. Introduisant $F(n) = \alpha n$, il obtient la valeur de la fréquence ν du rayonnement émis lors de ce passage, ainsi que les valeurs des fréquences de révolution f_N et f_{N-1} de l'électron avant et après l'émission. Si N est grand, il trouve que le rapport entre les fréquences de révolution avant et après l'émission est très voisin de 1. Par ailleurs, l'électrodynamique ordinaire lui permet d'affirmer que le rapport entre la fréquence de rayonnement et la fréquence de révolution est aussi, dans ce cas, très voisin de 1. Cette condition est satisfaite si $\alpha = 1/2$, donc $F(n) = n/2$.

Bohr arrive ainsi à la même expression $W_n = nhf_n/2$ de la condition quantique, et, par conséquent, aux mêmes expressions pour les états stationnaires que celles obtenues auparavant. Il est donc conduit à changer son interprétation de l'équation $W_n = nhf_n/2$: l'énergie émise lors de la formation du n -ième état stationnaire ne consiste pas en n quanta de fréquence $f_n/2$, mais plutôt en un quantum unique, de fréquence $nf_n/2$. Il peut donc regarder les hypothèses particulières de la version précédente comme une « forme de représentation » des résultats de la théorie, ou, en d'autres termes, considérer l'analogie avec la théorie de l'oscillateur de Planck comme purement formelle.

Il convient d'insister sur l'intérêt épistémologique de cet article. Bohr tient à indiquer les chemins qu'il a empruntés, même s'ils sont tortueux ou hasardeux. Il veut montrer les outils conceptuels qu'il est en train de forger, même s'ils ne sont pas encore au point ; la correspondance qu'il entrevoit entre la théorie quantique en construction et l'électrodynamique classique en est un fameux exemple :

« Plus d'information sur la fréquence du rayonnement peut être obtenue en comparant les calculs du rayonnement d'énergie dans la région des lentes vibrations [celle des orbites externes] sur la base des hypothèses ci-dessus avec les calculs basés sur la mécanique ordinaire. Comme on sait, les calculs sur cette dernière base sont en accord avec les expériences sur le rayonnement d'énergie dans la région mentionnée. » (I, p. 12).

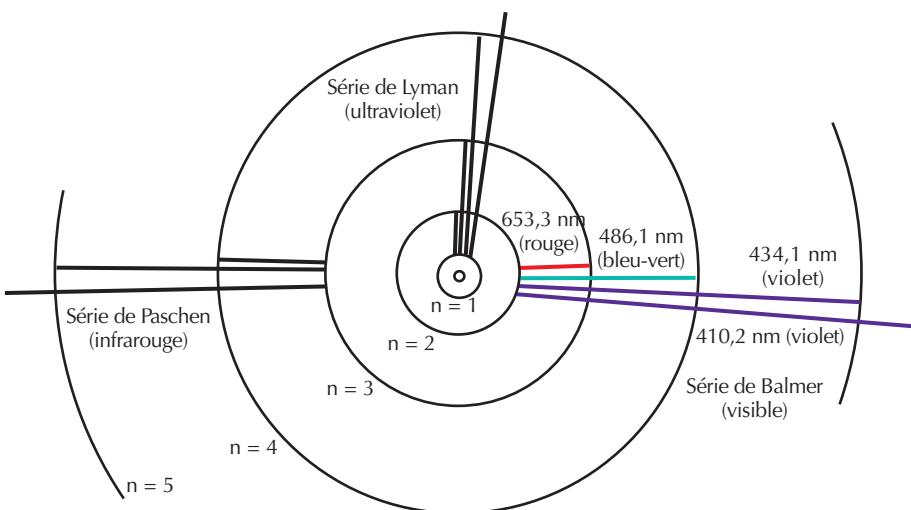
Bohr met en relation le rayonnement émis et le mouvement électronique orbital, il jette ici les bases du principe de correspondance. Il va même plus loin. Considérant le passage du système entre les deux états N et $N - 1$, où N est petit comparé à N , il obtient, avec la même approximation que ci-dessus, et en tenant compte de $F(n) = n/2$, l'expression suivante de la fréquence du rayonnement émis : $\nu = Nf$, où f désigne la fréquence de révolution de l'électron, à peu près la même avant et après l'émission. Il commente ce résultat en ces termes :

« La possibilité d'une émission de rayonnement à cette fréquence [Nf] peut aussi être interprétée à partir de l'analogie avec l'électrodynamique ordinaire, puisqu'un électron tournant autour d'un noyau sur une orbite elliptique émettra un rayonnement qui, selon le théorème de Fourier, peut être résolu en composantes homogènes dont les fréquences sont Nf, si f est la fréquence de révolution de l'électron. » (I, p. 14).

Le passage entre deux états stationnaires est associé à l'une des composantes harmoniques du développement en série de Fourier du mouvement électronique. Ultérieurement, Bohr sera conduit à généraliser cette idée et à considérer la possibilité de la production d'un passage entre deux états stationnaires donnés comme conditionnée par l'existence, dans le mouvement, de la vibration harmonique correspondante.

L'invention de la notion de transition quantique

Le 20 décembre 1913, lors d'une conférence donnée à la Société de Physique du Danemark [1], Bohr présente une nouvelle version de sa théorie. Cette fois, le processus de formation de l'atome est complètement ignoré et l'attention est d'emblée tournée vers le spectre. Si celui-ci contient une raie de fréquence ν , c'est parce qu'un atome a effectué une transition entre deux états dont la différence d'énergie vaut $h\nu$ (fig. 2). Bohr fait alors le rapprochement avec la formule de Balmer, et il obtient donc $-W_n = -Rhc/n^2$ pour l'énergie de l'atome d'hydrogène dans le n -ième état, et $f_n = (2R^3h^3c^3/\pi^2me^4n^6)^{1/2}$ pour la fréquence de révolution de l'électron. Si n est grand, la fréquence de la radiation émise lors de la transition entre les états n et $n-1$ est approximativement $\nu = 2Rc/n^3$. En raison de la correspondance avec l'électrodynamique classique, cette fréquence doit aussi



2. Modèle de l'atome de Bohr qui montre les états électroniques d'énergie quantifiée, caractérisés par le nombre quantique n , et les transitions $n_{i+1} \rightarrow n_i$ entre niveaux électroniques correspondant aux raies du spectre d'émission.

être égale à la fréquence de révolution ; une condition qui sera remplie seulement si la constante de Rydberg a pour valeur $R = 2\pi^2 me^4 / ch^3$. En utilisant cette valeur de R , Bohr obtient, pour le n -ième état, $W_n = nhf_n/2$. Cette équation est entièrement analogue à l'hypothèse de Planck concernant l'énergie d'un résonateur. En effet :

« On montre facilement que W [travail qu'il faudrait fournir au système pour éloigner l'électron à une distance infinie du noyau] est égal à la valeur moyenne de l'énergie cinétique de l'électron pendant une révolution. Planck a montré que l'énergie d'un résonateur est toujours égale à nhv . En outre, la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'un oscillateur de Planck est égale à son énergie potentielle, de sorte que la valeur moyenne de l'énergie cinétique du résonateur est, suivant Planck, égale à $nhv/2$. Cette analogie suggère une autre manière de présenter la théorie, et c'est précisément par cette voie que j'ai été conduit à ces réflexions. Quand nous considérons combien est différent le sens dans lequel l'équation est employée ici et dans la théorie de Planck, il me semble fallacieux d'employer comme base cette analogie, et, dans l'exposé que je vous ai fait, j'ai essayé autant que possible de m'en délivrer. » ([1], p. 20).

Bohr est maintenant convaincu que l'analogie avec l'oscillateur de Planck ne peut être le fondement du calcul du rayonnement. Un fait le renforce dans cette opinion : Debye a montré qu'il est possible d'obtenir la formule de Planck du rayonnement sans utiliser d'autre hypothèse sur les oscillateurs que celle selon

laquelle le transfert d'énergie entre les oscillateurs et le rayonnement a lieu par quanta $h\nu$ (P. Debye, *Annalen der Physik*, 33 (1910) 1427). Bohr juge donc plus pertinent de baser son calcul du rayonnement sur la loi de fréquence $W_2 - W_1 = h\nu$ et sur les lois des spectres de raies. Il associe le rayonnement au processus de transition entre deux états stationnaires et il prend la formule de Balmer comme point de départ. Ainsi, pour ce qui concerne le rayonnement, la théorie de l'oscillateur de Planck s'est progressivement effacée, en même temps qu'est apparue une notion capitale pour le progrès de la théorie quantique : le processus de transition quantique.

La quantification du moment angulaire

Malgré tout, Bohr reste attaché à l'oscillateur de Planck : ce qui compte maintenant, c'est l'analogie avec l'énergie mécanique que possède l'oscillateur, et non pas l'analogie avec l'énergie qu'il rayonne. On l'a vu, dans sa conférence de décembre 1913 [1], Bohr conçoit nettement la relation $W_n = nhf_n/2$ comme une restriction sur les valeurs de l'énergie cinétique d'un électron ($T_n = nhf_n/2$), et non pas sur l'énergie rayonnée. À vrai dire, la recherche d'une quantification des variables mécaniques est déjà en germe dans ses premiers écrits (le mémorandum y compris) :

« Bien qu'il ne puisse être question ici d'un fondement mécanique des calculs donnés dans

cet article, il est cependant possible de donner une interprétation très simple de nos résultats à l'aide des symboles de la mécanique ordinaire. En désignant le moment angulaire de l'électron autour du noyau par M , nous avons immédiatement, pour une orbite circulaire, $\pi M = T/f$, où f est la fréquence de révolution et T l'énergie cinétique de l'électron ; pour une orbite circulaire, nous avons $T = W$, et, vu que $W = nhf/2$, nous obtenons $M = nM_0$, où $M_0 = h/2\pi$. Par conséquent, si nous supposons que l'orbite de l'électron dans les états stationnaires est circulaire, le résultat de nos calculs des états stationnaires peut être exprimé par la condition simple : le moment angulaire de l'électron autour du noyau dans un état stationnaire du système est égal à un multiple entier d'une valeur universelle, indépendante de la charge du noyau. » (I, p. 15).

Cette première forme de quantification du moment angulaire est aussitôt mise à profit. Après l'atome d'hydrogène, Bohr aborde l'étude d'un système atomique quelconque. Il se limite à la discussion de l'état permanent du système ($n = 1$). Cette configuration est celle pour laquelle la plus grande quantité d'énergie a été émise. Les électrons sont supposés rangés en un anneau circulaire. Le moment angulaire de chacun d'eux est égal à $h/2\pi$. La stabilité de l'anneau est garantie par la condition de la constance universelle du moment angulaire et la condition supplémentaire que la configuration des particules est celle pour laquelle la formation a exigé l'émission de la plus grande quantité d'énergie. Suivant Bohr, la condition sur le moment angulaire n'est applicable qu'aux atomes à l'état permanent. Dans cet état, les orbites sont circulaires, l'énergie cinétique des électrons est constante, le moment angulaire est lui-même constant. En revanche, dans les états excités, pour des orbites elliptiques, Bohr ne peut envisager de quantifier une grandeur qui n'est pas une constante du mouvement.

Incidemment, Bohr fait remarquer qu'il n'est pas le premier à entrevoir l'importance probable du moment angulaire dans la discussion des systèmes atomiques en relation avec la théorie de Planck. Nicholson, immédiatement après avoir posé que le rapport de l'énergie à la fréquence est un multiple de la constante de Planck, notait déjà que ce rapport est proportionnel au moment angulaire, et que l'introduction du quantum peut donc « signifier que le moment angulaire d'un atome peut seulement croître ou décroître par quantités discrètes quand les électrons partent ou reviennent » [2]. Nicholson n'avait pas pour autant une



>>>

idée claire de la détermination des orbites électroniques à partir d'une condition quantique portant sur le moment angulaire. Aussi l'opinion commune selon laquelle Bohr lui aurait emprunté l'idée de quantification du moment angulaire pour construire sa théorie n'est-elle pas justifiée. Elle l'est d'autant moins que la condition quantique de Bohr, on l'a vu, n'est pas établie en termes de moment angulaire.

Bohr perfectionne sans cesse son modèle. Dès qu'il a connaissance de l'effet Stark (décomposition des raies spectrales sous l'influence d'un champ électrique), il en fournit une explication, invoquant la forme elliptique des orbites [3]. Puis il attribue à une possible variation de la masse de l'électron avec sa vitesse l'écart minime entre la formule de Balmer et les

résultats des mesures très précises exécutées tout récemment par W. E. Curtis [4]. Ses travaux attirent l'attention de Sommerfeld. Ils font naître chez ce dernier un intérêt – étranger à la tradition allemande – pour les problèmes concernant la structure de l'atome. Sommerfeld se saisit des idées suggérées par Bohr, et notamment celles d'orbites elliptiques et d'effets relativistes, et les incorpore dans une théorie mathématique en bon accord avec les observations expérimentales [5]. Cette théorie s'appuie sur l'hypothèse du quantum d'action h , que Planck a formulée en 1906 dans ses *Vorlesungen*, et qu'il a développée au Conseil Solvay de 1911 dans son rapport sur « la loi du rayonnement noir et l'hypothèse des quantités élémentaires d'action » (encadré 3). Considérant un modèle d'atome d'hydrogène dans lequel l'électron décrit

des orbites elliptiques, Sommerfeld applique la condition quantique $\int p \, dq = h$, ou $\int p \, dq = nh$, successivement aux trois coordonnées q (latitude, rayon vecteur, azimut) et aux moments conjugués p correspondants.

La théorie de Sommerfeld est souvent considérée comme une généralisation de la théorie de Bohr. C'est aussi ce que prétendait son auteur. Voulait-il seulement dire que la théorie de Bohr avait éveillé chez lui l'intérêt pour une théorie de l'atome ? On peut en douter : Sommerfeld soutenait que Bohr avait quantifié le moment angulaire et qu'il en déduisait la formule de Balmer. Cette déformation de la réalité, dont les raisons semblent obscures, a pu contribuer au succès rapide de l'atome de Bohr et à un nouveau développement de la théorie des quanta. ■

► Les sources documentaires

encadré 2

Notre principale source est : N. Bohr, *On the constitution of atoms and molecules*, Papers of 1913 reprinted from the *Philosophical Magazine* with an Introduction by L. Rosenfeld, Copenhagen, Munksgaard, New York, Benjamin, 1963. L'ouvrage comprend trois parties : I. Binding of electrons by positive nuclei, 1-25 ; II. Systems containing only a single nucleus, 26-54 ; III. Systems containing several nuclei, 55-77. L'introduction contient, entre autres écrits de Bohr, le mémorandum de Manchester de 1912, la lettre à E. Rutherford du 31 janvier 1913, la lettre à G. Hevesy du 7 février 1913.

Par ailleurs, notre article s'inspire des travaux de J. L. Heilbron et T. S. Kuhn, "The genesis of the Bohr atom", *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1 (1969) 211-290, et des critiques formulées par T. Hirose et S. Nisio, "The genesis of the Bohr atom model and Planck's theory of radiation", *Japanese Studies in the History of Science*, 9 (1970) 35-47.



ON THE
CONSTITUTION OF ATOMS
AND MOLECULES

NIELS BOHR

Papers of 1913 reprinted from the
Philosophical Magazine
with an Introduction by L. ROSENFELD



MUNKSGAARD LTD. COPENHAGEN
W. A. BENJAMIN INC. NEW YORK
1963



► L'hypothèse du quantum d'action de Planck encadré 3

La constante h a la dimension d'une action (une énergie multipliée par un temps). Planck se propose de montrer que la signification profonde de h est d'être la quantité élémentaire d'action. Il considère le système rayonnant le plus simple, l'oscillateur harmonique linéaire. L'hypothèse des quanta consiste essentiellement à imposer une restriction à la multiplicité des états permis de l'oscillateur. Au point de vue statistique, cela revient à diminuer, dans le plan des phases (q, p), où p désigne le moment conjugué de la variable q de position, le nombre des domaines élémentaires également probables qui définissent les états discernables du système.

Alors que, en mécanique statistique classique, la taille de ces domaines peut être choisie aussi petite que l'on veut, la diminution imposée à leur nombre par la théorie des quanta leur impose au contraire une taille finie. Quelle est la grandeur d'un tel domaine ? Le point représentatif d'un oscillateur de fréquence v , d'énergie U , décrit une ellipse d'aire U/v . Le domaine élémentaire cherché, correspondant à l'intervalle d'énergie ΔU , est un anneau elliptique, d'aire $\Delta U/v$. Pour que la plus petite différence d'énergie discernable soit hv , il faut que la surface du domaine élémentaire, $\int dp \, dq$, ait pour grandeur h . Ainsi la constante h occupe-t-elle une position éminente : elle apparaît primordialement comme le quantum d'action, tandis que le quantum d'énergie est relégué au second plan.

En savoir plus

Documents originaux

- 1• N. Bohr, Conférence du 20 décembre 1913 à la Société de Physique du Danemark, dans *les spectres et la structure de l'atome*, traduit par A. Corvisy, Hermann, Paris (1923), pp. 5-27.
- 2• J. W. Nicholson, "The constitution of the solar corona", *Monthly notices of the Royal Astronomical Society of London*, 72 (1912) 677-692.
- 3• N. Bohr, "On the effect of electric and magnetic fields on spectral lines", *Phil. Mag.*, 27 (1914) 506-524.
- 4• N. Bohr, "On the series spectrum of hydrogen and the structure of the atom", *Phil. Mag.*, 29 (1915) 332-335.
- 5• A. Sommerfeld, "Zur Quantentheorie der Spektrallinien", *Annalen der Physik*, 51 (1916) 1-44, 44-94, 125-167.

Ouvrages contemporains

- H. Kragh, *Niels Bohr and the quantum atom. The Bohr model of atomic structure 1913-1925*, Oxford University Press, Oxford (2012).
- B. Pourprix, *D'où vient la physique quantique ?*, Vuibert-Adapt, Paris (2009).