Sébastien Bourdreux
Agrégation de Physique
Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

Quantification de l'énergie des atomes

Janvier 2003

Table des matières

1 Remise en cause des conceptions classiques 4
1.1 Les premiers modèles atomiques 4
1.1.1 L'atome de Thomson 4
1.1.2 L'atome de Rutherford (1911) 5
1.1.3 Constituants nucléaires 6
1.2 Questions problématiques 7
1.2.1 L'instabilité des atomes 7
1.2.2 Les chaleurs spécifiques 8
1.3 Les avancées conceptuelles 9
1.3.1 Le rayonnement de corps noir 9
1.3.2 L'effet photoélectrique 11

2 Spectre continu, spectre de raies 13
2.1 Spectre de l'hydrogène 13
2.2 Loi de combinaison de Ritz (1908) 15
2.3 Modèle de Bohr (1913) 16
2.3.1 L'idée quantique (Sommerfeld) 16
2.3.2 Les postulats 17
2.3.3 Les résultats 19
2.4 Expérience de Franck et Hertz 21
2.4.1 Description 21
2.4.2 Interprétation 21

3 Améliorations quantiques 22
3.1 Modèle de Sommerfeld 23
3.2 L'effet Zeeman : quantification de la projection 24
3.2.1 Le phénomène 24
3.2.2 Règles de sélection 25
3.3 Le spin de l'électron 26

4 Pré-conclusion : la nouvelle mécanique quantique 26

Introduction

A la fin du XIXème siècle, la physique semblait avoir atteint un degré d'achèvement considérable. Le point noir de cette époque reste cependant la spectroscopie. C'est Bunsen qui comprend le premier que le spectre d'un élément chimique représente en quelque sorte sa signature.

Historiquement, on découvre deux types d'hélium, correspondant à deux spectres différents, mais pour le même élément chimique Ce n'est que très tardivement qu'on parviendra à distinguer le parahélium de l'orthohélium. C'est le cas typique où des ***règles de sélection*** *(ici liées au spin de l'électron, comme on le verra) imposeront des spectres différents.*

Grosso modo, on découvre des milliers de raies, mais ces raies sont incomprises. Il a fallu en fait réaliser un long cheminement pour comprendre que les atomes avaient des niveaux d'énergie. Nous allons essayer de suivre pas à pas les avancées qui ont permis d'en arriver à nos connaissances actuelles.

A la fin du XIXème siècle, la physique semblait avoir atteint un degré d'achèvement considérable. Elle comprenait essentiellement deux grandes branches, la mécanique rationnelle et l'électromagnétisme.
Au début du XXème siècle, deux crises apparurent. Une première incompatibilité entre la mécanique rationnelle et l'électromagnétisme se manifesta lorsqu'on étudia le mouvement des corps animés d'une grand vitesse et qu'on mit en évidence (Michelson et Morley) l'invariance de la vitesse de la lumière c dans tout référentiel en translation rectiligne uniforme. Cette difficulté fut assez rapidement surmontée grâce aux travaux d'Einstein en 1905 puis en 1915.
Par ailleurs, on se heurtait à des échecs et des paradoxes qui ne relevaient pas de la Relativité et qui allaient donner lieu aux premières théories quantiques.
Il fallut presqu'un quart de siècle de tâtonnements pour élaborer la mécanique quantique actuelle...

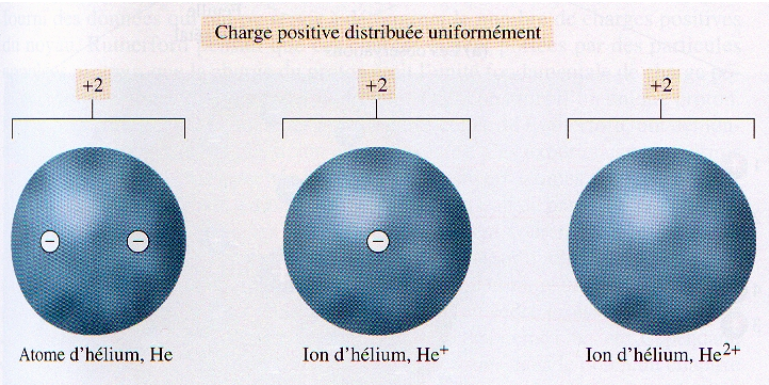
1 Remise en cause des conceptions classiques

1.1 Les premiers modèles atomiques

L'étude des rayons cathodiques de Faraday (1838) a été déterminante dans l'évolution des découvertes sur la structure intime de la matière. Ses expériences ont inspiré des physiciens tels que Thomson ou Millikan qui abordèrent les premiers des expériences concluantes à l'échelle de l'atome.

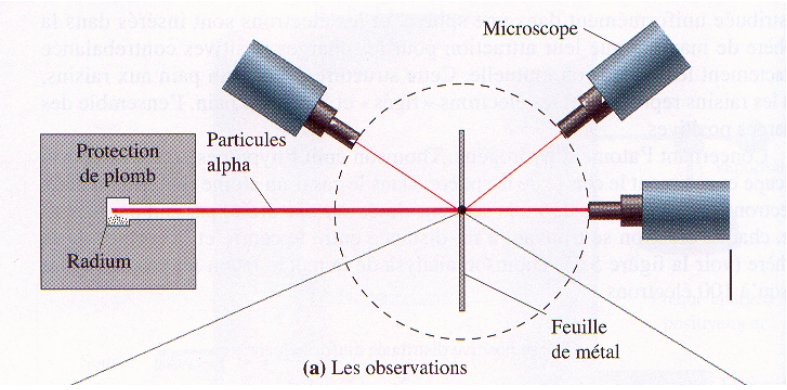
1.1.1 L'atome de Thomson

Bien qu'il ait montré que l'électron est une particule fondamentale de la matière, quelle qu'elle soit, Thomson comprit qu'un atome ne pouvait pas essentiellement être composé d'électrons, sans savoir exactement comment la charge positive neutralisante était distribuée dans l'atome. C'est pourquoi il étudia le cas le plus facile à décrire mathématiquement : il élabora un modèle dans lequel la charge positive est distribuée uniformément dans une sphère, et les électrons sont insérés dans la sphère de manière à ce que leur attraction pour les charges positives contrebalance exactement leur répulsion mutuelle. Cette structure évoque un *pain aux raisins*, où les raisins sont les électrons "figés" et la mie l'ensemble des charges positives.
Concernant l'atome d'hydrogène, Thomson émit l'hypothèse qu'un électron occupe exactement le centre de la sphère. Il analysa de la même façon les atomes ayant jusqu'à 100 électrons.

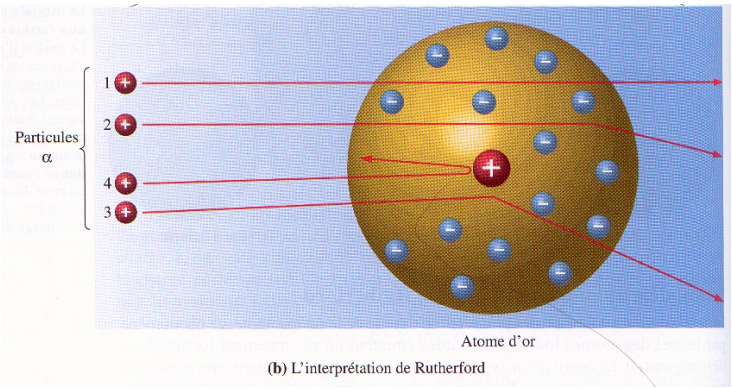


1.1.2 L'atome de Rutherford (1911)

Ernest Rutherford fut l'un des pionniers de l'étude de la radioactivité, ce phénomène par lequel les atomes lourds et instables émettent un rayonnement lorsqu'ils se désintègrent. Il découvrit qu'un type de rayonnement, dit de particules α, est constitué d'atomes d'hélium ionisé deux fois...
Le modèle de Thomson prédit que la plus grande portion d'un faisceau de particules α traverse des atomes sans être déviée. Cependant, Rutherford s'attendait à ce que toute particule α chargée positivement qui s'approcherait d'un électron serait plus ou moins déviée. Il espérait obtenir des informations sur la distribution des électrons au sein de l'atome en mesurant la déviation de ces particules.
Rutherford confia à son assistant, Hans Geiger, et à Ernest Marsden (étudiant du baccalauréat) le soin de réaliser l'expérience suivante.



(a) Les observations



(b) L'interprétation de Rutherford

Lorsqu'ils bombardèrent de particules α des feuilles de métal (or, argent, platine ...), très minces, les deux expérimentateurs constatèrent que la majorité des particules n'étaient pas déviées, ou très peu. Rutherford s'attendait exactement à ce résultat. Cependant, il fut étonné de voir que certaines particules subissaient une très forte déviation et que, de temps en temps, quelques particules revenaient même en direction du faisceau incident.
Le modèle de Thomson, où la charge positive est distribuée uniformément dans l'atome, ne permet pas d'expliquer ce résultat. Rutherford en vint donc à la conclusion que toute la charge positive de l'atome était concentrée au centre de celui-ci, dans une infime partie appelée *noyau*. Ainsi, lorsqu'une particule α s'approche d'un noyau portant lui aussi une charge positive, le noyau la repousse fortement, d'où l'importance de la déviation observée. Le faible nombre de ces particules *rétrodiffusées* poussa Rutherford à conclure que le noyau constitue une infime partie de l'atome, et le grand nombre de particules non déviées à conclure que l'espace occupé par un noyau l'est essentiellement par ... du vide !

1.1.3 Constituants nucléaires

Rutherford pensa vite qu'à la manière des électrons les charges positives du noyau devaient être portées par des particules, qu'il appela *protons*, unités fondamentales de charge positive. Des expériences, réalisées après celles de Rutherford, menés sur plusieurs atomes différents, ont démontré que les conclusions du physicien étaient exactes.
Si tous les protons ont la même masse, cependant, le nombre de protons d'un noyau, alors le nombre de protons d'un atome n'est pas assez grand pour expliquer la masse de l'atome (sauf cas de l'hydrogène). Les électrons sont tellement légers qu'ils ne contribuent pas à la masse de l'atome. Pour expliquer ce déficit de masse, on a émis l'hypothèse que le noyau atomique contenait également des particules dont la masse est voisine de celle du proton, , mais qui ne portent pas de charge électrique. James Chadwick a découvert des particules de ce type, en 1932, dans des rayonnements produits par le bombardement d'atomes de béryllium par des particules α. On a vérifié ensuite les propriétés prévues ?

1.2 Questions problématiques

1.2.1 L'instabilité des atomes

Compte-tenu de la détermination du rapport $\frac{e}{m}$ déterminé par Millikan, on imagina dès 1913 que l'électron gravitait en fait autour de l'atome central, comme les planètes autour du Soleil. En particulier, l'atome d'hydrogène, le plus simple, était représenté par un seul électron se déplaçant autour du noyau (un seul proton dans ce cas). A l'échelle atomique, le noyau peut être considéré comme ponctuel (10^{-10} contre 10^{-15} m) : d'un point de vue classique, la seule différence lors de l'analogie avec la mécanique céleste est l'intervention de la force coulombienne

$$F \sim -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o\, r^2} \tag{1}$$

entre l'électron et le proton séparés de r. Cette interaction est de l'ordre de 10^{39} fois plus forte que la gravitation, c'est-à-dire totalement prédominante : dans ces conditions, la théorie classique de Képler prédit pour l'électron des trajectoires elliptiques ou hyperboliques dont le proton est un foyer. Ces trajectoires correspondent respectivement à une énergie totale (cinétique et potentielle) négative (états liés) ou positive (états non liés).

Pour l'atome d'hydrogène, le plus simple possible, l'énergie totale peut se mettre sous la forme

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_o}\,\frac{e^2}{r} \tag{2}$$

Le PFD appliqué à l'électron sur son orbite compte-tenu du terme centripète de l'accélération donne

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o\, r^2} = \frac{mv^2}{r} \tag{3}$$

ce qui permet d'obtenir l'expression de l'énergie totale,

$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_o}\,\frac{e^2}{2r} \tag{4}$$

Cette énergie totale est négative : c'est un résultat très intéressant car il s'agit de la condition même pour qu'un électron et un proton puissent former le système lié qu'est l'atome d'hydrogène. L'électron cesse d'être lié au noyau lorsque cette énergie s'annule, et à énergie positive, l'atome cesse d'exister, électron et proton constituant deux particules libres.

L'énergie peut donc varier de $-\infty$ à $+\infty$ de façon continue selon les conditions initiales. L'atome d'hydrogène étant stable aux températures ordinaires, ce sont les états liés qui sont sollicités, d'orbites elliptiques : l'énergie potentielle est négative :

$$U \propto -\frac{e^2}{4\pi\,\epsilon_o\,r^2} \tag{5}$$

et supérieure en valeur absolue à l'énergie cinétique de l'électron.
Si l'on considère le point de vue de l'électromagnétisme classique, le système proton-électron constitue un dipôle électrique dont les composantes sont des fonctions périodiques du temps lorsque l'électron décrit sa trajectoire elliptique. Bref, un tel système se comporte comme une antenne émettrice (dans toutes les directions). Dans un sens, cela est satisfaisant, puisqu'on explique ainsi les radiations électromagnétiques émises par les atomes (en particulier la lumière). En revanche, l'atome perd ainsi de l'énergie de façon continue, et sa trajectoire elliptique ne peut que se réduire et diminuer régulièrement, comme un satellite en proie aux frottements. Deux conséquences catastrophiques :

- d'après la 3ème loi de Képler, si a est le demi grand-axe de l'ellipse, nous avons le produit $a^3\nu^2$ constant. Donc si a diminue continument, le spectre de la lumière émise par l'atome devrait être continu, et non discret comme on le découvrit
- l'électron finit par tomber sur le proton, c'est-à-dire neutralisation des charges et disparition de l'atome d'hydrogène (après environ $10^{-8}\ s$) alors que nous savons que celui-ci est stable à température ordinaire.

1.2.2 Les chaleurs spécifiques

La thermodynamique classique attribue à chaque degré de liberté (nombre de paramètres indépendants nécessaires pour définir la position du système) d'un système en équilibre à la température T une énerge cinétique $\frac{1}{2}\,kT$. Un point matériel a trois degrés de liberté (x, y et z), ce qui implique qu l'énergie interne d'une mole de gaz parfait monochromatique est

$$U = \frac{3}{2}\mathcal{N}\,kT = \frac{3}{2}\,RT \tag{6}$$

La chaleur spécifique à volume constant s'écrit donc

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}\,R \tag{7}$$

en accord avec l'expérience si l'on considère les atomes comme des points matériels. Pour des atomes complexes, tels que l'argon (Z = 18), où les degrés de liberté sont au nombre de 52, la théorie conduit à un échec total.

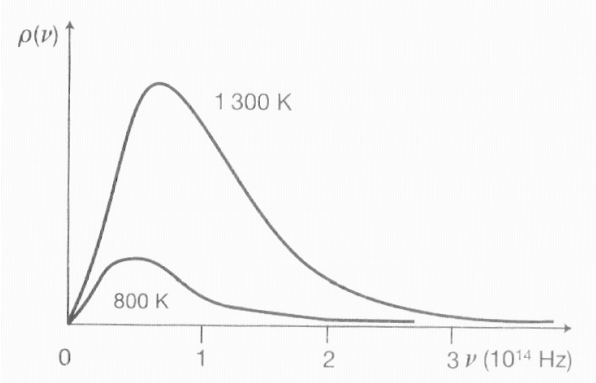
1.3 Les avancées conceptuelles

1.3.1 Le rayonnement de corps noir

Pour simplifier, prenons une cavité vide de tout gaz, creusée dans une matière et dont les parois sont portées à une température absolue T. Les atomes composant cette paroi émettent de façon permanente un rayonnement électromagnétique et absorbent celui émis par les autres atomes de ces parois. Ce rayonnement à un spectre continu occupe toute la cavité.
Un état d'équilibre est vite atteint, de sorte que pendant une unité de temps l'énergie émise par les atomes est égale à l'énergie absorbée : la densité d'énergie $\rho(t)$ est donc constante. Pour toutes les ondes de fréquence comprise dans l'intervalle $[0, +\infty[$, on définit la contribution de celles comprises dans l'intervalle infinitésimal $[\nu, \nu + d\nu]$ et ainsi

$$\rho = \int_0^{+\infty} \rho(\nu, T)\, d\nu \tag{8}$$

où la fonction $\rho(\nu, T)$ représente la densité énergétique spectrale.
L'expérience montre que cette dernière grandeur est une fonction *universelle* des variables ν et T, indépendante de la forme et du volume de l'enceinte. Pour l'analyser, il suffit de percer un infime trou dans l'enceinte. Lummer et Pringsheim ont obtenu les comportements suivants, en 1899.



A chaque température, $\rho(\nu)$ présente un maximum prononcé, et l'on remarque que la fréquence à laquelle se tient ce maximum augmente avec

T, ce qui explique le changement de couleur d'un corps qui rayonne. Toutes les tentatives pour expliquer le comportement de $\rho(\nu)$ avec les concepts classiques ont échoué.
En effet, en dénombrant les modes d'ondes électromagnétiques stationnaires (en $cos(k_x x)\, cos(\omega t)$) dans une cavité cubique, on a $\frac{a}{\pi}$ valeurs possibles soit $\frac{V}{\pi^3}$ en volume. Dans l'espace réciproque, on trouve

$$2 \times \frac{V}{\pi^3} \times \frac{4\pi\, k^2\, dk}{8} \tag{9}$$

modes possibles. Par unité de volume, on a $D(k)\, dk$ modes, avec

$$D(k) = \frac{k^2}{\pi^2} \tag{10}$$

sot en fréquence

$$D(\nu) = 8\pi\, \frac{\nu^2}{c^3} \tag{11}$$

En appelant $\overline{E}(\nu)$ l'énergie moyenne d'une onde stationnaire de fréquence ν, on a

$$\rho(\nu, T) = D(\nu)\, \overline{E}(\nu) \tag{12}$$

En théorie classique, une telle onde est assimilable à un oscillateur harmonique, d'énergie cinétique moyenne $\frac{1}{2}\, k_B T$, égale à l'énergie potentielle. On obtient ainsi

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\, k_B T \tag{13}$$

Cette expression conduit à une valeur de ρ qui diverge à haute fréquence (" catastrophe ultraviolette "). Voici où mène la théorie classique.

Par des considérations physiques assez complexes et qui ne sont plus justifiées avec nos connaissances actuelles, Planck a fait une hypothèse *ad hoc* révolutionnaire : il supposa que contrairement à ce que prévoient les lois classiques où l'énergie de chaque oscillateur peut varier de manière continue entre 0 et $+\infty$, cette énergie ne peut prendre que des valeurs discrètes proportionnelles à la fréquence de chaque oscillateur, c'est-à-dire des valeurs $E_n = nh\nu$ où h est une constante identique pour tous les oscillateurs et n un entier. $h\nu$ représente alors un **quantum d'énergie**.
Un calcul statistique montre alors que l'énergie moyenne de chaque oscillateur devient

$$\overline{E}(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \tag{14}$$

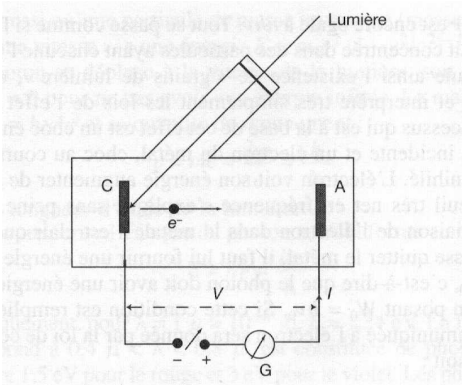
En insérant cette expression, on trouve la formule de Planck, en accord remarquable avec l'expérience :

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \tag{15}$$

En prenant $a = \frac{8\pi h}{c^3}$ et $b = \frac{h}{k}$, elle permet d'estimer la constante de Planck h et d'évaluer le nombre d'Avogadro (rapport a/b). Les succès expérimentaux rencontrés par cette formule expliquent le succès e l'hypothèse de Planck.

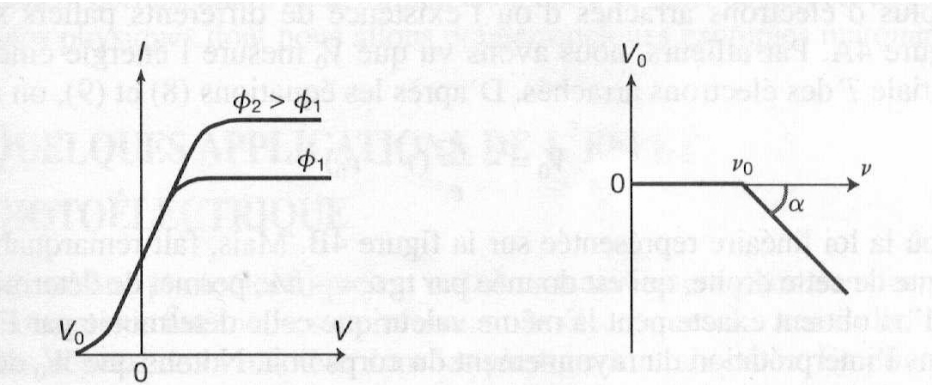
1.3.2 L'effet photoélectrique

En 1887, Hertz découvrit que la lumière ultraviolette arrachait des électrons à divers métaux tels que le zinc. Cet effet d'émission d'électrons sous influence lumineuse, appelé **effet photoélectrique**, peut être observé à l'aide du dispositif expérimental suivant :



Dans une cellule, vide de tout gaz, un cathode en métal alcalin est éclairée par de la lumière à fréquence ν variable. Les électrons arrachés sont collectés sur une anode portée à un potentiel V variable (positif ou négatif par rapport à la cathode), pouvant attirer ou repousser les électrons. Un galvanomètre très sensible G mesure le courant i circulant dans le circuit, c'est-à-dire le taux de transfert des électrons de la cathode vers l'anode.
On obtient les résultats suivants :

Ces résultats montrent que les électrons sont émis avec une certaine vitesse, car il faut un potentiel négatif V_o pour les arrêter. A partir d'un certain potentiel, positif, tous les électrons sont captés et i ne croît plus avec V, mais le palier observé dépend du flux lumineux ϕ utilisé. Lorsque l'on



modifie la fréquence ν incidente, quelle que soit l'intensité (ϕ) du faisceau, **aucun** électron n'est émis ($i = 0$) lorsque la fréquence reste inférieure à une valeur critique ν_c qui dépend de la nature du métal et de son état de surface. De plus, l'énergie cinétique initiale des électrons, T, telle que

$$T = \frac{1}{2} m v_o^2 = -e\, V_o \tag{16}$$

dépend de la fréquence ν et non du flux lumineux ϕ.

Ces deux constatations sont incompréhensibles dans l'hypothèse d'une énergie électromagnétique classique proportionnelle au flux lumineux. En 1905, Einstein avance une explication, en généralisant les hypothèses de Planck.
Reprenons l'idée de Planck selon laquelle une onde stationnaire dans une cavité a une énergie quantifiée du type $nh\nu$. Ouvrons brusquement la cavité : l'onde stationnaire devient progressive, et il est naturel de postuler que l'énergie d'une onde progressive de fréquence ν est encore égale à $nh\nu$. Tout se passe en fait comme si l'énergie de cette onde était contenue dans des particules ayant chacune une énergie $h\nu$. Einstein postule l'existence de " grains de lumière ", ou *photons*, d'énergie $h\nu$, et interprète ainsi très simplement les lois de l'effet photoélectrique.
Le processus qui est à la base de cet effet est un choc entre un photon de l'onde incidente et un électron du métal, choc au cours duquel le photon est annihilé. L'électron voit alors son énergie augmenter de $h\nu$. L'existence d'un seuil très net en fréquence s'explique tout aussi simplement. Si W_o est l'énergie de liaison de l'électron dans le métal, il est clair que pour que

l'électron puisse quitter le métal, il faut lui fournir une énergie supérieure ou égale à W_o, c'est-à-dire, en posant $W_o = h\nu_o$, que

$$\nu \geqslant \nu_o \tag{17}$$

Si cette condition est remplie, l'énergie cinétique communiquée à l'électron résulte de la loi de conservation

$$T = h\nu - W_o = h(\nu - \nu_o) \tag{18}$$

Prenons quelques exemples de valeurs de W_o :

- pour le sodium, $W_o = 2,5\ eV$
- pour le zinc, $W_o = 3,4\ eV$
- pour le fer, $W_o = 4,8\ eV$

Lorsque le flux lumineux augmente, le nombre de photons croît et il y a plus d'électrons arrachés, d'où l'existence des différents paliers sur la figure précédente. Par ailleurs, comme V_o mesure l'énergie cinétique initiale T des électrons arrachés,

$$V_o = -\frac{h}{e}(\nu - \nu_o) \tag{19}$$

d'où la loi linéaire représentée. Fait remarquable, la pente de cette droite, donnée par $tan\,\alpha = -h/e$, permet de déterminer h et on obtient exactement la valeur déterminée par Planck dans l'étude du corps noir.

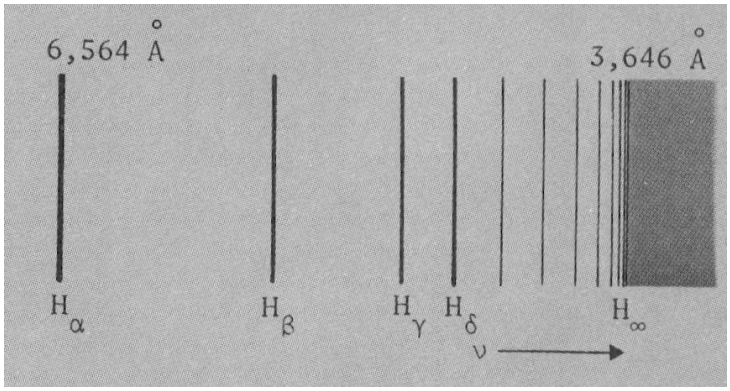
2 Spectre continu, spectre de raies

Lorsque la lumière blanche, émise par exemple par une ampoule à incandescence, passe par une fente étroite, puis à travers un prisme de verre, elle forme un *spectre* : ses composantes s'étalent en un arc-en-ciel. Ce spectre est *continu*, en ce sens que chaque couleur se fond dans la suivante, sans interruption. Ces couleurs correspondent aux longueurs d'onde et aux fréquences des ondes lumineuses.

2.1 Spectre de l'hydrogène

Une lampe à hydrogène est essentiellement un tube cathodique dans lequel le gaz résiduel est de l'hydrogène à basse pression. Si on envoie une décharge électrique dans le tube, une partie des atomes d'hydrogène acquièrent de l'énergie, ou sont excités, en entrant en collision avec les rayons cathodiques. Les atomes excités libèrent de l'énergie sous forme de

lumière. En utilisant une fente puis un prisme, la lumière donne un **spectre d'émission discontinu**, où chaque raie correspond à une radiation électromagnétique de fréquence et de longueur d'onde caractéristiques. L'espacement entre les raies diminue à mesure que la fréquence augmente, et la densité des raies devient très grande pour tendre vers un spectre continu de faible intensité.



Cette figure montre le spectre de l'hydrogène dans le domaine visible. Ce groupe de raies est connu sous le nom de *série de Balmer*, du nom du physicien qui en 1885 découvrit une formule empirique donnant la valeur exacte des longueurs d'onde de chaque raie de la série

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R\,(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}) \tag{20}$$

avec R une constante et n un entier strictement supérieur à 2.
L'hydrogène n'émet cependant pas seulement dans le visible : on trouve d'autres séries dans l'ultraviolet ou l'infrarouge. La formule empirique de Balmer a été généralisée par Rydberg sous la forme

$$\sigma = R_H\,(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}) \tag{21}$$

Chaque série est caractérisée par un entier n_f fixe et un entier $n_i > n_f$.
Cette formule empirique permet le calcul des longueurs d'onde de raies, mais ne renseigne pas sur la structure interne de l'atome. La fréquence pouvant se mettre sous la forme

$$\nu_{mn} = c\,\sigma_{mn} = R_{H\nu}\,(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}) = \frac{(E_m - E_n)}{h} \tag{22}$$

où $R_H = R\,c$, il vient l'expression des niveaux d'énergie

$$E_n = -\frac{h\,R_{H\nu}}{n^2} \tag{23}$$

qui sont définis à une constante additive près. La convention spectroscopique adoptée consiste à poser $E = 0$ pour l'atome ionisé ; à l'état fondamental, $n = 1$ et on obtient l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, $-E_1 = 13,6\ eV$. Pour l'atome d'hydrogène, on obtient globalement la figure suivante :

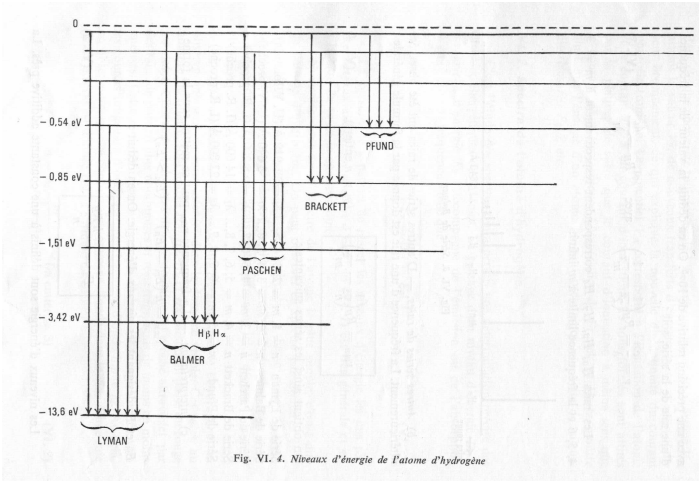


Fig. VI. 4. *Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène*

2.2 Loi de combinaison de Ritz (1908)

Cette notion de niveau d'énergie peut être généralisée à tous les atomes, mais la formule donnant E_n n'est plus applicable pour les atomes possédant plusieurs électrons. Seule la formule d'Einstein garde sa validité ; si l'on considère trois niveaux, repérés par m, n et p,

$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h},\ \nu_{mp} = \frac{E_m - E_p}{h},\ \nu_{np} = \frac{E_n - E_p}{h}$$

on obtient aisément

$$\nu_{mn} = \nu_{mp} - \nu_{np} \tag{24}$$

Ainsi, une fréquence du spectre peut être obtenue par différence de deux autres fréquences du spectre, sous réserve que les transitions soient permises. Cette propriété a été découverte expérimentalement par Ritz en 1908, alors que l'interprétation énergétique sous-jacente n'apparaissait pas encore.

2.3 Modèle de Bohr (1913)

Le modèle planétaire classique de l'atome d'hydrogène trouve donc une faille de taille : il ne peut expliquer pourquoi l'hydrogène n'émet que certaines fréquences bien déterminées (raies). En effet, selon la théorie électromagnétique, l'électron de l'atome d'hydrogène étant accéléré (de manière centripète), il émet continuellement des ondes électromagnétiques dont la fréquence est égale à sa fréquence de révolution,

$$\nu = \frac{v}{2\pi r} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{ke^2}{mr^3}} \tag{25}$$

si l'on reporte l'expression de la vitesse dans le modèle planétaire, $v^2 = \frac{ke^2}{mr}$. Comme on l'a vu, ce calcul mène à une contradiction qui est la disparition de l'atome d'hydrogène.

En 1913, le danois Niels BOHR tente un nouveau calcul théorique des niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène. Il a tenté de sauver la mécanique rationnelle en empruntant certaines notions à la nouvelle théorie quantique inspirée par Planck et Einstein, i.e. en admettant que la plupart des mouvements prévus classiquement étaient interdits et que seuls ceux obéissant à une ou plusieurs "conditions de quanta" sont possibles.

2.3.1 L'idée quantique (Sommerfeld)

Partons de l'oscillateur harmonique à une dimension. Son énergie s'écrit

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\,kx^2 \tag{26}$$

Dans le plan (O,p,x), l'évolution au cours du temps d'un point figuratif M de l'état dynamique du système constitué par la particule de masse m soumise à une force de rappel $-kx$ est telle qu'à toute valeur de E correspond une ellipse décrite dans le sens des aiguilles d'une montre [1]. Au cours d'une période T du mouvement, le point M décrit l'ellipse entière. Si on change la valeur de l'énergie, on obtient une ellipse concentrique de la précédente, de surface

$$\oint p\,dx = \int_0^T m\dot{x}\,\dot{x}\,dt = 2\int_0^T \mathcal{E}_c\,dt = 2\,<\mathcal{E}_c>T \tag{27}$$

[1] en effet si $p = m\dot{x}$ est positif, $\dot{x}$ est positif et x croît au cours du temps.

Pour un oscillateur harmonique, nous savons que l'énergie cinétique moyenne est égale à l'énergie potentielle moyenne :

$$\oint p\,dx = T\,E \tag{28}$$

D'après l'hypothèse de Planck, les niveaux énergétiques de l'oscillateur sont $E_n = nh\nu = \frac{nh}{T}$, donc

$$\oint p\,dx = nh \tag{29}$$

et de manière plus générale

$$\oint p\,dq = nh \tag{30}$$

si q est la variable de position et p le moment conjugué associé ($p = m\dot{q}$).

Pour l'atome d'hydrogène, la force exercée par le noyau sur l'électron a pour expression

$$\vec{F} = -K\,\frac{\vec{u}}{r^2} \tag{31}$$

avec $K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o}$. Le mouvement de l'électron autour du noyau est donc typiquement celui étudié en mécanique dans le cas d'une force centrale. En coordonées polaires, nous avons $q = r\varphi$ et $p = mr\dot{\varphi}$, donc l'énergie cinétique a pour expression

$$E = \mathcal{E}_c = \frac{1}{2}\,mr^2\dot{\varphi}^2 \tag{32}$$

L'unique composante du moment cinétique $\vec{L}$ de la particule s'écrit

$$L_z = mr^2\dot{\varphi} \tag{33}$$

La condition de Planck s'écrit donc ici

$$\oint p\,dq = \oint mr^2\dot{\varphi}\,d\varphi = \pm 2\pi\,L_z = nh \tag{34}$$

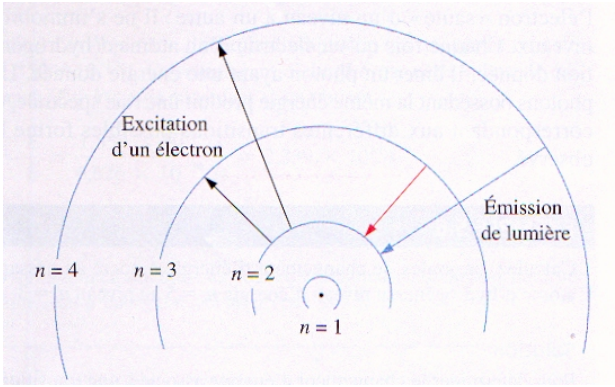
soit

$$L_z = n\hbar \tag{35}$$

2.3.2 Les postulats

Bohr énonça trois postulats :

1. Un postulat "mécanique" : les trajectoires circulaires de l'électrons sont stationnaires et à énergie constante. Sur ces orbites stables, l'électron ne rayonne pas.
2. Un postulat "optique" : ce n'est que lors du passage de l'électron d'une orbite stationnaire à l'autre que l'on peut observer une variation d'énergie, correspondant à l'émission ou l'absorption d'un photon d'énergie fixée par la relation d'Einstein.
3. Un postulat "quantique" : les orbites stables sont celles pour lesquelles le moment cinétique orbital de l'électron est quantifié.



Soit un électron de masse m décrivant un mouvement circulaire uniforme autour d'un noyau de charge Ze placé à l'origine d'un repère. Le PFD donne immédiatement à l'équilibre

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_o}\frac{Ze^2}{r^2} \tag{36}$$

L'énergie du mouvement s'écrit

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_o}\frac{Ze^2}{r} \tag{37}$$

La valeur absolue du moment cinétique de l'électron, $L = rmv$, intervient dans les expressions de r et de E. De l'équation (36) on tire

$$L^2 = m^2r^2v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_o}mZe^2r \tag{38}$$

puis

$$r = 4\pi\epsilon_o\frac{L^2}{mZe^2} \tag{39}$$

De plus, l'équation (37) donne l'expression de l'énergie

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_o}\frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2}\frac{1}{(4\pi\epsilon_o)^2}\frac{mZ^2e^4}{\sigma^2} \tag{40}$$

Il suffit maintenant de tenir compte de la condition de quantification sous la forme $\sigma = |\sigma_z| = n\hbar$ avec n entier positif.

On peut remarquer immédiatement que l'énergie totale E_o est telle que

$$E_o = E_p + E_c = \frac{E_p}{2} = -\frac{K}{2r} \tag{41}$$

où r est le rayon de l'orbite. Le moment cinétique orbital du système dans le référentiel barycentrique a pour valeur

$$L = \vec{OM} \times \mu\vec{v} = \mu v r \tag{42}$$

où v est la vitesse relative et $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$ la masse réduite. Comme

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{K}{2r} \tag{43}$$

il vient que

$$L = \mu v r = \sqrt{\mu K r} \tag{44}$$

et ainsi

$$E_o = -\frac{\mu K^2}{2L^2} \tag{45}$$

En mécanique classique, toutes les orbites sont à priori possibles. Pour expliquer le spectre de raies observé, Bohr postula que seules certaines étaient possibles, l'électron ne rayonnant lorsqu'il parcourt ces orbites privilégiées dites *stationnaires*. Il explique ainsi pourquoi l'énergie de l'atome reste constante, mais cette hypothèse entre en contradiction avec la théorie électromagnétique (accélération $\Leftrightarrow$ rayonnement). Pour ces orbites, L ne peut être égal qu'à des multiples entiers de $\hbar = \frac{h}{2\pi}$:

$$L = n\hbar \tag{46}$$

Le génie de cette supposition tient au fait qu'à cette époque, aucune preuve directe de la quantification du moment cinétique n'était connue (preuve apportée en 1922 par Stern et Gerlach).

2.3.3 Les résultats

Comme $\mu v r = n\hbar$, on obtient des expressions de la vitesse et du rayon orbital en fonction de n.
La vitesse

$$v_n = \frac{n\hbar}{\mu r_n} \tag{47}$$

est inversement proportionnelle au rayon de l'orbite. En reprenant le résultat du PFD $mv^2 = \frac{ke^2}{r}$, il vient

$$r_n = \frac{n^2\hbar^2}{ke^2m} \tag{48}$$

où l'on remarque que le rayon augmente comme le carré du nombre n. Sur ces orbites bien définies, la vitesse est donc

$$v_n = \frac{ke^2}{n\hbar} \tag{49}$$

Sur les orbites stationnaires,

$$E_n = -\frac{\mu K^2}{2\,n^2\hbar^2} = -\frac{1}{8}\,\frac{\mu Z e^4}{h^2\epsilon_o^2}\,\frac{1}{n^2} \tag{50}$$

On obtient par ailleurs l'expression de la constante de Rydberg

$$R_{H\nu} = \frac{\mu e^2}{8\,h^3\,\epsilon_o^2} \tag{51}$$

qui conduit, si l'on considère la masse du noyau infinie, à la valeur

$$R_H = R_\infty = \frac{m_e e^4}{8h^3\,c\,\epsilon_o^2} \tag{52}$$

qui porte le nom de *constante de Rydberg*. Les mesures spectroscopiques ont conduit à la valeur

$$R_\infty = 109.677,581\ cm^{-1} \tag{53}$$

Il apparaît donc que les énergies sont **quantifiées**. C'est le nombre entier n qui en régit la valeur particulière : il porte le nom de nombre quantique principal. Quelques applications numériques, pour n fixé :

- la vitesse est $v_n = \frac{2,18.10^6}{n}\ m.s^{-1}$
- la fréquence est $f_n = \frac{6,6.10^{15}}{n^3}\ Hz$
- le rayon est $r_n = 0,53\,n^2\ \mathring{A}$
- l'énergie est $E_n = -\frac{13,6}{n^2}\ eV$

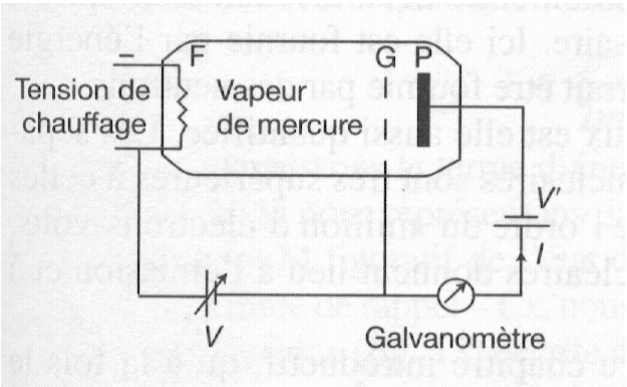
Remarque : les atomes hydrogénoïdes.
La théorie de Bohr s'applique évidemment à tous les ions à qui il ne reste qu'un seul électron, bien entendu : He^+, Li^{2+}, Be^{3+} ...
Le calcul est semblable, et on se rend compte facilement que si la charge nucléaire est Z fois celle du proton, le rayon de l'orbite est Z fois plus petit, et l'énergie de liaison plus grande (proportionnelle à Z^2)

2.4 Expérience de Franck et Hertz

On pourrait objecter aux postulats de Bohr le fait que ceux-ci font appel à la notion de photon, donc à la quantification du rayonnement, pour établir la quantification de l'énergie de l'atome. Dans une expérience spectaculaire, en 1914, Franck et Hertz ont montré que cette dernière était intrinsèque et pouvait s'observer sans utiliser la lumière, en effectuant des transitions entre les niveaux discrets par chocs électroniques.

2.4.1 Description

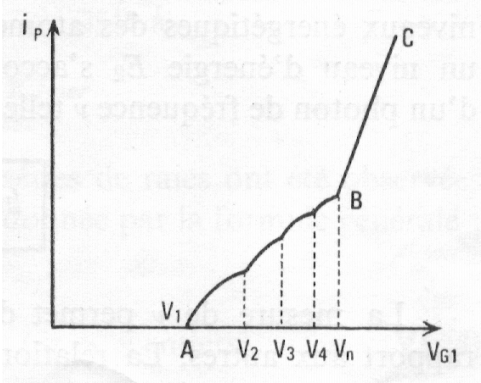
On opère dans une ampoule où règne une très faible pression de vapeur de mercure. Dans cette ampoule, un filament F, chauffé par une tension externe, émet des électrons qui sont accélérés vers une grille G par une tension variable V.
Entre la grille G et la plaque collectrice P, on établit un faible potentiel négatif V' d'environ 0,5 V qui freine les électrons : ainsi, les électrons qui parviennent à la grille avec une vitesse suffisante peuvent vaincre facilement la tension de freinage et sont collectés par P ; ils contribuent alors au courant I dans le circuit mesuré par le galvanomètre. Au contraire, les électrons qui arrivent en G avec une très faible vitesse ne parviennent pas en P et ne contribuent pas au courant.



Lorsque V augmente, on observe des fluctuations de I, avec des pics d'intensité régulièrement espacés de 4,9 V environ.

2.4.2 Interprétation

Lorsque V croît à partir de 0, les électrons arrivent sur G avec une énergie croissante eV et le courant I augmente régulièrement dès que $V > |V'|$. Lorsque V atteint la valeur particulière $\Delta E = E_1 - E_o$ correspondant à la séparation entre les deux plus bas niveaux d'énergie des atomes de mercure, un électron peut perdre toute son énergie cinétique après une collision avec un atome voisin de la grille qui subit une transition de E_o vers E_1. L'électron n'a alors plus assez d'énergie pour



vaincre V' et ne parvient pas à la plaque, ce qui correspond à la première chute de courant à 4,9 V.
Lorsque V continue à croître, les électrons, qui ont subi une collision, ont à nouveau assez d'énergie pour arriver sur la plaque, et I augmente.
La seconde chute de courant, pour $V = 9,8\ V$, correspond aux électrons qui ont subi deux collisions inélastiques avec deux atomes de mercure : une première collision au milieu de l'espace filament-grille et une autre au voisinage de la grille où chaque fois ils perdent l'énergie ΔE.
On obtient ainsi une succession de pics séparés de $\Delta V = \frac{\Delta E}{e}$. Notons que les atomes de mercure excités reviennent à leur état fondamental en émettant un photon d'énergie $4,86\ eV$. On observe effectivement, au passage des électrons, une raie d'émission ultraviolette à 2.536 $\mathring{A}$. La détermination de ΔE par cette méthode est beaucoup moins précise que les méthodes de spectroscopie optique, mais elle montre que l'on peut effectuer une transition entre deux niveaux atomiques à condition d'apporter l'énergie nécessaire. Ici, elle est fournie par l'énergie cinétique des électrons, mais elle pourrait l'être par des neutrons...

3 Améliorations quantiques

Le modèle de Bohr connut un succès énorme. Cependant, le passage de l'atome d'hydrogène à celui d'hélium (2 électrons) est marqué par l'apparition de modifications qui en physique classique accompagnent le passage du problème à deux corps au problème à trois corps (chargés).
Le modèle de Bohr explique brillament la formule de Rydberg décrivant l'émission spectrale de l'hydrogène atomique. Cependant, à l'aide de spectromètres de très bonne résolution, le spectre de l'hydrogène présente des raies supplémentaires inexpliquées par le modèle de Bohr : chaque ligne du spectre est composée d'un certain nombre de lignes fines et tellement rapprochées qu'à l'aide d'instruments ordinaires,elles semblent coïncider. Pour expliquer ces raies supplémentaires, Sommerfeld proposa quelques raffinements, en tenant compte

– de l'existence d'orbites elliptiques et non circulaires
– de certains effets relativistes
– du mouvement du noyau autour du centre de masse de l'atome

3.1 Modèle de Sommerfeld

On sait depuis très longtemps que les trajectoires planétaires dans le Système Solaire sont souvent des ellipses dont le Soleil occupe un foyer. Dans le plan polaire, la trajectoire est du type

$$r = \frac{p}{1 + \delta \, cos\, \theta} \tag{54}$$

Partant de cette idée, Sommerfeld et Wilson introduisirent deux postulats de quantification.

1. on conserve la quantification de l'énergie à l'aide du nombre quantique principal n
2. on quantifie indépendamment de l'énergie le moment cinétique orbital de l'électron à l'aide d'un nouveau nombre quantique l appelé nombre quantique orbital ou azimutal

Exprimons ce nouveau postulat de quantification à l'aide des coordonnées angulaires conjuguées (θ,L) :

$$\oint p_{ang} \, dq_{ang} = \oint_0^{2\pi} L \, d\theta = l \, h \tag{55}$$

c'est-à-dire

$$L = l \, \hbar \tag{56}$$

La quantification du moment cinétique de l'électron revient en fait à quantifier l'excentricité des ellipses-trajectoires dont le noyau occupe l'un des foyers, dont le demi grand axe est a et le demi petit axe est b. On montre que

$$\frac{b}{a} = \frac{(l+1)}{n} \tag{57}$$

et comme $b \leqslant a$, il vient que

$$0 \leqslant l \leqslant n - 1 \tag{58}$$

ce qui montre qu'à chaque valeur de n correspond n valeurs entières de l, permettant d'identifier des sous-niveaux ou sous-couches que l'on repère habituellement en spectroscopie par des lettres :

l	
0	s
1	p
2	d
3	f

Lorsque $l = n$, l'orbite est circulaire ; dans les autres cas, elle est eliptique.
Ces sous-couches ont des énergies très voisines, que seul un calcul relativiste permet de séparer en montrant la dépendance en l de l'énergie.

$$E_{nl} = \frac{k^2 e^4 m}{2\,\hbar^2}\,\frac{Z^2}{n^2}\,[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n}(\frac{1}{l} - \frac{3}{4n})] \tag{59}$$

avec $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ la constante de structure fine de Sommerfeld. Ce calcul est basé sur le fait que l'électron a une masse et une vitesse plus grandes s'il est plus proche du noyau, d'où une précession des orbites (cf. Mercure).
Voilà pourquoi on observe la démultiplication des raies associées à une transition.

Remarquons que la correction apportée en considérant le mouvement propre du noyau est assez simple : il suffit de remplacer la masse de l'électron par la masse réduite μ du système atomique dans toutes les équations précédentes.

3.2 L'effet Zeeman : quantification de la projection

3.2.1 Le phénomène

En mécanique classique, le moment cinétique orbital est bien un vecteur, dont le module et la direction peuvent être quelconques.
L'électron est soumis au champ coulombien créé par le noyau et son énergie potentielle ne dépend que de la distance r le séparant de celui-ci (potentiel ou champ central). Dans ce cas, le moment cinétique orbital est une grandeur conservée. Chaque état quantique de l'atome est caractérisé par une valeur du moment cinétique orbital ; l'électron possède une moment magnétique proportionnel à la valeur de son moment cinétique :

$$\vec{M} = \mu_B\,\vec{l} \tag{60}$$

et placé dans un champ magnétique externe $\vec{B}$, orienté selon un axe (Oz), son énergie change de $\Delta E = -\vec{M}\cdot\vec{B} = -M_z\,B_z$, c'est-à-dire d'une valeur proportionnelle à la projection du moment cinétique sur l'axe (Oz). Ainsi, pour un vecteur $\vec{l}$ fixé, on s'attend classiquement à ce que le niveau d'énergie devienne une bande de largeur $2\mu_B\,B_z\,l$ puisque la projection de $\vec{l}$ sur (Oz) peut prendre toutes les valeurs comprises entre $-l$ et $+l$. Les raies spectroscopiques, qui devraient se trouver élargies, se retrouvent en fait multipliées autour de la position initiale : il y a encore un phénomène de quantification. C'est ce qu'on appelle l'effet Zeeman (1896).
Dans les grandeurs précédentes, le seul paramètre qui peut être quantifié est la projection du moment cinétique $\vec{l}$ dans la direction (Oz) privilégiée par le champ magnétique. On montre en fait que, pour tout moment cinétique, et en particulier pour le moment cinétique orbital $\vec{l}$, la mécanique quantique apporte les règles de quantification

$$\vec{l}^2 = l(l+1)\,\hbar^2 \tag{61}$$

$$l_z = m_l\,\hbar \tag{62}$$

$$m_l \in [-l, +l] \tag{63}$$

avec l le nombre quantique magnétique. Ceci rend compte de l'apparition des nouvelles raies. Pour $l = 1$ par exemple (sous-couche "p"), trois niveaux vont apparaître, d'énergie respective $E_{nl} - \mu_B B$, E_{nl} et $E_{nl} + \mu_B B$. Le magnéton de Bohr μ_B est caractéristique du déplacement d'énergie des niveaux par effet Zeeman.
La dégénérescence d'un état d'énergie s'écrit alors

$$g(n, l, m_l) = \sum_{l=0}^{n-1} (2\,l + 1) = 2\,\frac{n(n-1)}{2} = n^2 \tag{64}$$

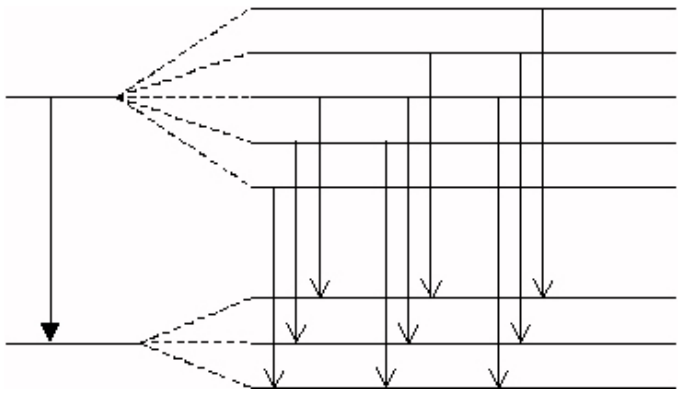
et ne dépend que de n.

3.2.2 Règles de sélection

A chacune des nouvelles raies obtenues correspond l'émission d'un photon. Le photon est une particule dotée d'une impulsion et d'une énergie, mais aussi d'un moment angulaire intrinsèque (spin) dont la projection sur l'axe ne peut prendre que deux valeurs $\pm\hbar$.
Dans une transition d'un niveau à l'autre, avec émission ou absorption d'un photon, l'énergie et l'impulsion totales se conservent, mais également la composante selon l'axe (Oz) du moment angulaire total :

- avant émission, $j_z = l_{z,i}$
- après émission, $j_z = l_{z,f} + s_z$

Comme $\Delta l_z = -s_z$, il semblerait que seules deux transitions soient possibles, correspondant à $\Delta l_z = \pm\hbar$ selon le spin du photon émis, c'est-à-dire à $\Delta m_l = \pm 1$. La mécanique quantique est en fait moins restrictive sur m_l ($\Delta m_l = -1, 0, +1$) mais impose en outre $\Delta l = \pm 1$. Ces conditions constituent ce qu'on appelle des règles de sélection. Elles permettent d'écrire que, lors d'une transition $\Delta l = -1$, seules trois raies Zeeman sont possibles.



L'intervalle d'énergie qui sépare les sous-niveaux Zeeman a la même valeur quel que soit le niveau considéré ($\Delta E = \mu_B B$) et ainsi certaines transitions apparemment

distinctes correspondent à la même différence d'énergie, i.e. à la même raie. C'est le cas de toutes les transitions ayant même Δm_l.

3.3 Le spin de l'électron

L'atome de sodium possède 11 électrons, mais ses propriétés chimiques sont semblables à celles de l'hydrogène. En effet, ses dix premiers électrons, dits de coeur, constituent une sorte de structure rigide sans moment angulaire résultant. Les premiers états disponibles pour le onzième électrons sont les états $3s$ ou $3p$ entre lesquels la transition devrait engendrer une seule raie. Or, on observe l'existence de deux raies jaunes, la première à 5896 $\mathring{A}$ et la seconde à 5890 $\mathring{A}$. Plus généralement, on constate ce phénomène pour tous les métaux alcalins pour lesquels $l \neq 0$.
Pour expliquer ce phénomène, en 1925, Uhlenbeck et Goudsmit ont proposé que l'électron possédait un moment angulaire intrinsèque $\vec{s}$ dit de spin, et un moment magnétique correspondant $\vec{M}_s$. Ce moment magnétique interagit avec le champ moyen interne $\vec{H}$; pour expliquer le dédoublement de la raie, il faut que le nombre quantique m_s associé à la projection s_z ne puisse prendre que deux valeurs : $2s+1 = 2$, d'où $s = \frac{1}{2}$ et $m_s = \pm\frac{1}{2}$.
On définit en fait un **moment angulaire total** $\vec{J}$, tel que $\vec{J} = \vec{l} + \vec{s}$, soumis aux règles générales de quantification du moment cinétique et de sa projection

$$\vec{J}^2 = j(j+1)\,\hbar^2 \tag{65}$$

$$J_z = m_J \hbar \tag{66}$$

$$|l - s| \leqslant j \leqslant l + s \tag{67}$$

On note

niveau	j
s	1/2
p	1/2
	3/2
d	3/2
	5/2

Lorsqu'un atome est plongé dans un champ magnétique, c'est avec ce moment cinétique total que va s'exercer le couplage avec le champ, conduisant à l'apparition de nouvelles raies. C'est ce qu'on appelle l'effet Zeeman *anormal*.

4 Pré-conclusion : la nouvelle mécanique quantique

De multiples tentatives d'étendre le modèle de Bohr aux atomes autres que l'hydrogène ont été faites dans les années 1920, avant que Heisenberg, Schrödinger, Dirac et d'autres apportent des méthodes qui tournent résolument le dos à la physique classique. Pour aller plus loin, il faut abandonner les modèles précédents.

Ils pèchent sur un point fondamental, car ils reposent sur la notion d'orbite. Or, d'après le principe d'incertitude de Heisenberg, il n'est pas possible de définir la notion d'orbite électronique à l'échelle atomique.
La mécanique quantique introduit en fait des probabilités de présence d'une particule en un point de l'espace donné, à un instant donné. Cette probabilité est proportionnelle au carré du module d'une fonction d'onde $\psi(x, y, z, t)$.
L'équation de Schrödinger, qui régit ces fonctions, devient rapidement d'une très grande complexité pour plusieurs électrons, et il est intéressant de remarquer qu'en traitant les électrons indépendamment les uns des autres, on obtient de bons résultats.

L'état de chaque électron de l'atome est décrit par la connaissance de quatre nombres quantiques

- le nombre quantique principal n, entier strictement positif, qui définit la couche (K, L, M pour n = 1, 2, 3...)
- le nombre quantique orbital l qui est un entier pouvant prendre les valeurs $n-1$, $n-2$, ..., 0
- le nombre quantique magnétique m_l
- le nombre quantique de spin m_s

Ces quatre nombres ne peuvent pas être tous identiques pour deux électrons distincts, comme le mentionne le principe d'exclusion de Pauli. Dans le cas courant, on néglige les couplages de spin et on considère qu'un état d'énergie E est dégénéré $2n^2$ fois.
C'est la connaissance de ce résultat qui permet de déterminer la configuration électronique des atomes, c'est-à-dire comment se répartissent les électrons sur les états énergétiques lorsque l'atome est dans son état fondamental (pas d'excitation, énergie la plus basse). La répartition se fait en vertu de trois règles de remplissage classiques, dites de stabilité, de Pauli et de Hund.

Exemple : l'atome d'oxygène.

- 2 électrons dans le niveau $1s_{1/2}$ différant par leur spin
- 2 électrons dans le niveau $2s_{1/2}$ différant par leur spin
- 4 électrons dans le niveau $2p$, à savoir 2 dans $2p_{1/2}$ et 2×1 dans $2p_{3/2}$

Conclusion

Nous avons vu que la mécanique classique ne pouvait à elle seule expliquer la structure de l'atome et justifier la quantification de ses niveaux d'énergie.

Grâce au modèle construit par Bohr (prix Nobel en 1922) et perfectionné par Sommerfeld, les physiciens ont compris qu'il allait falloir employer de nouveaux outils pour pouvoir avancer sur le sujet.

Dans les années 1920, Heisenberg et Jordan présentent la nouvelle mécanique quantique (ou mécanique des matrices) que Pauli utilise en 1926 pour expliquer les propriétés de l'atome d'hydrogène et retrouver les résultats de Bohr. Cette même année, Schrödinger développe la mécanique ondulatoire avec l'équation fondamentale qui porte son nom, et montre que les deux mécaniques, matricielle et ondulatoire, sont équivalentes.

Actuellement, c'est la mécanique quantique qui fournit la base de tout calcul à l'échelle atomique et subatomique ; elle permet pour ce qui nous intéresse ici de prévoir la quantification des niveaux d'énergie de tout système confiné, et permet de les calculer en théorie. La spectroscopie vient ensuite confirmer les prédictions.

Les expériences de spectroscopie réalisées sont de plus en plus performantes (faisceaux croisés, atomes froids) et permettent d'atteindre des degrés de précision relative de l'ordre de 10^{-13} *et pourquoi pas bientôt de* 10^{-15}*... En particulier, on attend des étalons en temps extraordinairement précis (horloges à Césium). On pense désormais à des horloges atomiques à atomes froids, placés en microgravitation, permettant d'atteindre des précisions relatives voisines de* 10^{-17}*, rendant possible l'étude des phénomènes de gravitation de manière expérimentale.*