

DM type ENS : Transition électronique et couleur

Introduction

La coloration que produisent les pigments et colorants est due à leur propriété d'absorption sélective des composantes du spectre de la lumière blanche. Si les propriétés d'émission et d'absorption de certains éléments ont été découvertes au milieu du XVI^e siècle, il aura fallu attendre le début du XX siècle et le développement de la mécanique quantique pour que l'origine du phénomène soit comprise. En adoptant une règle de quantification portant sur une grandeur physique particulière, nous justifions l'existence de raies d'absorption, ou d'émission, d'un atome modèle formé d'un proton et d'un électron. Nous développons ensuite un modèle simple conduisant à un élargissement de ces raies. Les calculs sont conduits dans le cadre de la mécanique classique. L'aspect quantique de cette étude est considéré uniquement à travers une règle de quantification. On néglige le poids des particules. Les résultats numériques seront donnés avec un chiffre significatif. On utilisera les données suivantes :

- Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$;
- Constante de Planck réduite : $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{rad}^{-1}$;
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$;
- Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;
- Masse de l'électron : $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$;
- Constante $q^2 \triangleq e^2 / (4\pi\epsilon_0) = 2,31 \cdot 10^{-28} \text{ N} \cdot \text{m}^2$.

Les six parties de cette étude ne sont pas indépendantes. Il est conseillé de suivre l'ordre des questions.

1. Modèle de Thomson

Après la découverte, par Joseph John Thomson, de l'électron en 1897, il apparut que l'atome ne devait plus être considéré comme une particule élémentaire mais comme un assemblage d'éléments. Thomson fut le premier, en 1904, à proposer un modèle mécanique de l'atome. Ignorant encore l'existence du proton, mais convaincu que la neutralité de l'atome devait être assurée, il imagina que les électrons évoluaient dans un nuage diffus de charges positives, appelé "pudding". Nous allons, dans un premier temps, étudier ce modèle pour l'atome d'hydrogène. Des charges positives immobiles sont uniformément réparties à l'intérieur d'une boule de rayon $R = 1\text{\AA}$, se déplace dans le champ et de centre O (voir figure 1). L'électron ($m_e, -e$), de vecteur position $\overrightarrow{OM}$ électrique créé par ces charges positives, à l'intérieur comme à l'extérieur du pudding. Nous négligeons toute autre forme d'interaction. Le champ électrique $\vec{E}$ produit par la distribution de charge positive est de la forme

$$\vec{E}(r \leq R) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{r}{R^3} \vec{u}_r \quad \text{et} \quad \vec{E}(r \geq R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r^2} \vec{u}_r$$

1 Nous notons $\vec{F}$ la force d'origine électrostatique qui s'exerce sur l'électron ($m_e, -e$).

1.1 Indiquer, en le justifiant, si cette force est conservative ou non conservative.

1.2 Établir que le moment cinétique $\vec{\sigma}$ de l'électron, relativement au point O , est un vecteur constant.

1.3 Justifier alors que la trajectoire de l'électron se situe dans le plan contenant sa vitesse initiale $\vec{v}_0$ et le centre O .

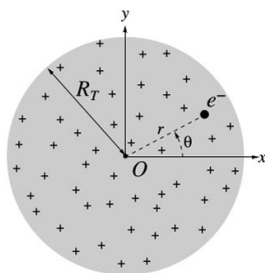


Figure 1 – Modèle de l'atome de Thomson.

Nous repérons la position de l'électron par ses coordonnées polaires (r, θ) , ou cartésiennes (x, y) , avec origine en O . Nous notons ($\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z$) et ($\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$) les vecteurs unitaires de chacun de ces repères. Nous notons $\vec{\sigma} = \sigma_0 \vec{u}_z$ et, dans le système de coordonnées polaires, $\vec{F} = F(r) \vec{u}_r$.

2 Énergie potentielle électrostatique. Nous notons $u \triangleq r/R$.

2.1 Exprimer $F(r)$ en fonction de q^2, R et r , pour $r \in [0, +\infty[$.

2.2 Exprimer l'énergie potentielle électrostatique $\mathcal{E}_p$ du système en fonction de la constante $H \triangleq q^2/R$ et de la variable u . On adoptera la condition $\mathcal{E}_p = 0$ à l'infini.

On écrira désormais $\mathcal{E}_p = Hf(u)$.

2.3 Représenter graphiquement la dépendance de f avec u .

3 Énergie potentielle effective. Nous notons $A \triangleq \frac{\sigma_0^2}{2m_e R^2}$.

3.1 Exprimer l'énergie cinétique $\mathcal{E}_c$ de l'électron en faisant apparaître le paramètre A .

3.2 En déduire que l'énergie mécanique totale $\mathcal{E}$ du système peut s'écrire :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{c \text{ eff}}(\dot{r}) + \mathcal{E}_{p \text{ eff}}(r).$$

3.3 Exprimer l'énergie potentielle effective $\mathcal{E}_{\text{peff}}$ en fonction de la constante H , du paramètre A , de la fonction f et de la variable u .

3.4 Représenter graphiquement la dépendance, relativement à u , de $\mathcal{E}_p$ et f . Quelle information générale, sur le mouvement de l'électron, déduit-on de ce tracé?

3.5 Indiquer en quoi cette énergie potentielle «effective» diffère fondamentalement d'une véritable énergie potentielle.

4. Considérations générales sur le mouvement de l'électron.

4.1 Indiquer à quelle condition, sur le rapport A/H , au moins une portion de la trajectoire de l'électron se situe hors du pudding.

4.2 Pour un paramètre A donné, préciser à quelle condition, sur le rapport A/H et sur l'énergie $\mathcal{E}$, l'électron reste confiné dans le pudding.

2. Trajectoire des électrons.

Dans cette partie, à l'exception de la question 12, nous supposons que les conditions initiales sont telles que la trajectoire de l'électron reste confinée dans le pudding.

5. Justifier que la force subie par l'électron est une force de rappel élastique, linéaire. Préciser la raideur K et la longueur à vide du ressort équivalent. Donner la valeur de K .

6. Établir l'équation différentielle du second ordre dont r est solution. On y fera apparaître le paramètre A et une pulsation caractéristique ω .

7. À quelle condition, sur A , cette équation se simplifie-t-elle? Analyser cette situation et indiquer les conditions initiales qui la permettraient.

8. Établir les équations différentielles du second ordre dont les coordonnées cartésiennes x et y de l'électron sont solutions.

9. Expliciter les solutions générales $x(t)$ et $y(t)$.

10. Calculer la valeur de la pulsation ω et celle de la fréquence f_e correspondante. Discuter brièvement ce résultat.

11. Nous adoptons les conditions initiales suivantes : à $t = 0$, l'électron se situe sur l'axe (Ox), à une distance r_0 du centre O et a pour vitesse $\vec{v}_0$ dirigée selon l'axe (Oy).

11.1 Expliciter les solutions $x(t)$ et $y(t)$ correspondantes.

11.2 Caractériser cette trajectoire.

11.3 À quelles conditions, sur r_0 et v_0 , l'électron demeure-t-il dans le pudding?

11.4 À quelle condition la trajectoire est-elle circulaire?

12. La figure 2 représente la trajectoire d'un électron, partant du point A avec des conditions initiales telles qu'elle s'étend au-delà du pudding.

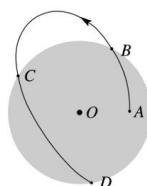


Figure 2 – Trajectoire particulière d'un électron.

12.1 Préciser la nature de la trajectoire entre les points A et B (dans le pudding), puis de celle entre les points B et C (hors du pudding).

12.2 Pour chacune de ces portions de trajectoire, que représente géométriquement le point O?

12.3 Reproduire la figure 2 en complétant la trajectoire après le point D.

3. Influence du rayonnement

Nous savons, depuis les travaux de Maxwell, qu'une particule chargée en rotation émet un rayonnement électromagnétique dit rayonnement synchrotron. L'énergie se conservant, cette émission ralentit la particule. Nous modélisons cet effet en considérant simplement que l'électron est soumis à la force de freinage : $\vec{F}_v = -(m_e/\tau)\vec{v}$, et adoptons la valeur $\tau = 1,00 \cdot 10^{-9}$ s. Nous supposons que le freinage est tel que, sur un tour, la trajectoire de l'électron reste quasi-circulaire, son rayon $r(t)$ ne variant que très faiblement et sa vitesse radiale est très faible : $\dot{r} \ll v$. Nous adoptons alors une approche perturbative.

L'électron reste dans le pudding dans tout ce paragraphe.

13. Dans le cas où la trajectoire est circulaire, donner l'expression de la vitesse en fonction de q^2 , m_e , R et r .

14. En déduire l'expression de l'énergie cinétique puis de l'énergie mécanique en fonction de $\mathcal{E}_p$, q^2 et R .

15. En se limitant à un développement à l'ordre 1 en dr , donner l'expression de $\mathcal{E}_m(t+dt)$ en fonction de $\mathcal{E}_m(t)$, q^2 , R , r et dr . En déduire l'expression de $\frac{d\mathcal{E}_m}{dt}$ en fonction de q^2 , R , r et $\dot{r}$ puis de m_e , v^2 , r et $\dot{r}$.

16. À partir d'un bilan de puissance effectué sur le système, établir que r est solution de l'équation différentielle du premier ordre :

$$\dot{r} + \frac{1}{2\tau}r = 0.$$

17. Analyse du résultat.

17.1 Exprimer la solution $r = r(t)$.

17.2 Donner l'allure de la trajectoire.

17.3 Estimer le facteur de qualité Q de cet «oscillateur».

17.4 Si l'on admet que l'atome rayonne durant ce processus de relaxation, donner la durée caractéristique d'émission. Représenter qualitativement la " forme " de l'onde émise ainsi que le spectre fréquentiel correspondant. Quelles en sont les conséquences, par exemple en optique ?

18 À quelle configuration atomique finale ce modèle conduit-il ? Commenter.

4. Modèles de Rutherford et Bohr

À partir d'expériences de diffusion de particules α par des atomes d'or, Ernest Rutherford comprit, en 1911, que les charges positives étaient confinées dans un domaine très inférieur à la taille de l'atome (c'est-à-dire à celle des orbites électroniques) et que, de plus, elles concentraient la très grande majorité de la masse. Il propose alors de remplacer le pudding de Thomson par une particule ponctuelle, de charge $+e$, le proton. Sa masse étant très largement supérieure à celle de l'électron, sa position est considérée comme fixe. Cette évolution du concept atomique ne résout toutefois pas le problème du rayonnement évoqué en partie 3. En 1913, Niels Bohr reprit le modèle de Rutherford en le complétant d'une hypothèse forte : seules certaines orbites sont stationnaires, l'électron ne rayonnant alors pas sur ces orbites particulières. Cette quantification fait intervenir la constante de Planck (réduite) $\hbar$ qui devient le quantum d'une certaine grandeur physique Ψ du problème. Celle-ci prend alors ses valeurs stationnaires dans la suite : $\Psi_n = n\hbar$, où n est un entier relatif.

Nous supposons que ces orbites particulières sont circulaires. Nous notons r le rayon d'une telle orbite et v la vitesse de l'électron qui la parcourt.

Lorsque la situation s'y prêtera, on fera apparaître la constante q^2 dans les expressions demandées.

19. À partir de la constante q^2 , de la masse m_e de l'électron et enfin de la constante $\hbar$, par des considérations dimensionnelles, établir que l'on peut construire une longueur caractéristique L_c ainsi qu'un temps caractéristique T_c , que l'on exprimera. Ces grandeurs définissent une nouvelle base d'unités « masse, longueur, temps » adaptée à la description quantique du problème.

20. Parmi les grandeurs suivantes : q^2/ν , $mr\nu$, $\sqrt{mrq^2}$ quelles sont celles qui sont susceptibles de représenter Ψ ? On argumentera la réponse.

21. Indiquer pour quelle raison la grandeur à retenir, parmi les trois candidates, est $\Psi = mr\nu$.

22. Exprimer la vitesse v de l'électron sur une trajectoire de rayon r .

23. Établir l'expression du rayon r_n correspondant à l'état n .

24. Calculer numériquement r_1 , puis commenter ce résultat.

25 Quantification de l'énergie.

25.1 Montrer que l'énergie du système, correspondant à son état n , s'écrit : $\mathcal{E}_n = -\mathcal{E}^*/n^2$, où $\mathcal{E}$ est une constante positive que l'on exprimera. ?

25.2 Calculer la valeur de $\mathcal{E}$ en eV puis commenter ce résultat.

5. Spectroscopie et absorption

26 Transition entre niveaux d'énergie.

26.1 Situer, sur un diagramme d'énergie, les trois premiers niveaux d'énergie (en respectant les écarts relatifs) et y indiquer les transitions possibles.

26.2 Parmi ces transitions, préciser celle qui correspond à la longueur d'onde la plus grande.

26.3 Calculer la valeur de cette longueur d'onde puis commenter ce résultat.

Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux transitions d'absorption. Les raies d'absorption ainsi prédites sont infiniment fines. En réalité, il existe de nombreuses causes d'élargissement spectral (quantique, relativiste, thermique, ...). Si le modèle original de Bohr ne s'intéresse qu'aux orbites circulaires, rien n'interdit toutefois de considérer d'autres trajectoires possibles. Nous allons établir que cette généralisation conduit également à un élargissement de raie.

Dans l'état n de référence, l'électron décrit une trajectoire circulaire de rayon r_n , à la vitesse orthoradiale constante v_n . Nous supposons, qu'à un certain instant, on perturbe cette trajectoire en faisant subir à l'électron un accroissement brutal de vitesse $\delta\vec{v}_n = \alpha v_n \vec{u}_r$, tel quel $|\alpha| \ll 1$. Nous notons $\mathcal{E}'_n$ l'énergie correspondant au niveau n ainsi perturbé.

27. Caractériser, en argumentant, la nouvelle trajectoire de l'électron.

28 Quantification.

28.1 Analyser la conséquence de cette perturbation sur le moment cinétique de l'électron.

28.2 Justifier que la règle de quantification, évoquée question 20, s'écrit de la même manière. 29 Exprimer la variation relative d'énergie $(\mathcal{E}'_n - \mathcal{E}_n)/\mathcal{E}_n$ en fonction de α .

30. Pour un grand nombre d'atomes, nous considérons que la perturbation αv_n est répartie aléatoirement. Nous supposons qu'elle suit une distribution uniforme, centrée sur 0, d'étalement tel que $-\alpha_M \leq \alpha \leq \alpha_M = 0,1$, et ce pour tout niveau n .

30.1 Représenter, sur un graphe d'énergie, les niveaux n et p ($n < p$) de référence, ainsi que leur élargissement respectif.

30.2 Établir que l'élargissement relatif, de la raie correspondant à la transition entre les niveaux n et p , s'écrit :

$$\frac{|\delta\lambda|}{\lambda} = \beta \left| \frac{\mathcal{E}_n + \mathcal{E}_p}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_p} \right|,$$

où β est une constante que l'on exprimera et dont on donnera la valeur.

30.3 Calculer la valeur de cet élargissement relatif pour la raie définie question 25b.

6. Absorption par des solutions

La structure électronique de l'atome d'hydrogène que nous avons étudié est simple. Celle des molécules est beaucoup plus complexe et leur confère ainsi des propriétés d'absorption plus riches (les indicateurs colorés en sont une illustration). Les molécules organiques peuvent ainsi absorber de larges gammes de longueurs d'onde et présenter des spectres d'absorption continus. La figure 3 présente des spectres d'absorption en transmission de quatre solutions aqueuses de pigments.

31. Décrire un protocole expérimental qui permettrait de tracer un spectre d'absorption.

32. Rappeler les limites en longueur d'onde du spectre visible et classer sur un axe, par longueur d'onde croissante, les couleurs suivantes : bleu, jaune, orange, rouge, vert, violet.

33. Décrire la couleur de chacune des solutions (a) et (b) de la figure 3.

34. Même question pour les solutions (c) et (d) de la figure 3.

35. Proposer une allure de spectre d'absorption pour une solution concentrée :

a) de vert de malachite ;

b) de cristal violet.

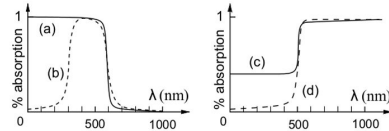


Figure 3 – Spectres d'absorption de quatre solutions : (a), (b) et (c), (d).