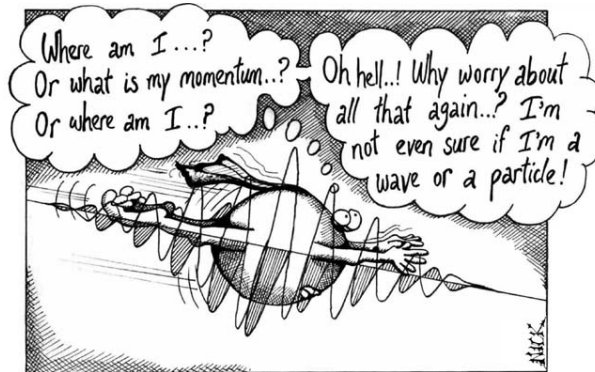


# Éléments de physique quantique et de physique statistique

Exercices et travaux dirigés.

*Socle Commun  
Première année du cycle ingénieur  
Première année d'étude  
École Centrale Paris*



Photon self-identity problems.

Préparé par l'équipe enseignante du département de physique de l'ECP



# Exercices de travaux dirigés

<b>Tables des constantes et notations utilisées</b>	<b>v</b>
<b>TD1 : Ordres de grandeurs et puits de potentiel infini</b>	<b>1</b>
1.1 Ordres de grandeur . . . . .	1
1.2 Fonction d'onde et énergies possibles d'une particule dans un puits de potentiel infini . . . . .	1
<b>TD2 : Opérateurs associés à <math>x</math>, <math>p_x</math> et <math>L_z</math> et état non stationnaire d'une particule.</b>	<b>3</b>
2.1 Opérateurs associés à $xp_x$ et $L_z$ . . . . .	3
2.2 État non stationnaire d'une particule confinée sur un segment . . . . .	3
<b>TD3 : Commutateurs et étalement du paquet d'onde</b>	<b>7</b>
3.1 Préliminaires autour des commutateurs . . . . .	7
3.2 Evolution temporelle du paquet d'onde . . . . .	8
3.3 Applications numériques . . . . .	8
3.4 Paquet d'onde Gaussien . . . . .	8
<b>TD4 : Le microscope à effet tunnel</b>	<b>9</b>
4.1 Effet tunnel à travers une barrière de potentiel fortement atténuante . . . . .	9
4.2 Principe du microscope à effet tunnel . . . . .	10
4.3 Courant tunnel . . . . .	11
4.4 Quelques considérations pratiques . . . . .	12
4.4.1 Balayage et obtention d'une image topographique . . . . .	12
4.4.2 Obtention préalable d'un signal (courant tunnel) . . . . .	13
4.5 Résolution verticale du STM : imager les atomes . . . . .	14
<b>TD5 : La molécule d'ammoniac dans un champ électrique</b>	<b>17</b>
5.1 Modèle du double puits . . . . .	17
5.2 Molécule $\text{NH}_3$ dans un champ électrique . . . . .	18
5.2.1 Force subie dans un gradient de champ . . . . .	19
5.2.2 Comportement dans un champ oscillant . . . . .	19
<b>TD6 : Oscillateur harmonique 3D et spectroscopie d'absorption</b>	<b>21</b>
6.1 Oscillateur harmonique à trois dimensions . . . . .	21
6.2 Oscillateur harmonique à 1 dimension : règle de sélection en spectroscopie . . . . .	21

<b>TD7 : Opérateur moment cinétique et spin dans un champ magnétique</b>	<b>23</b>
7.1 Opérateur moment cinétique . . . . .	23
7.1.1 Harmoniques Sphériques . . . . .	24
7.2 Principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) . . . . .	24
<b>TD8 : Atome d'hydrogène</b>	<b>25</b>
8.1 État fondamental . . . . .	25
8.2 Orbitales atomiques . . . . .	25
<b>TD9 : Spectre d'absorption de HCl gazeux</b>	<b>27</b>
9.1 Ordres de grandeurs . . . . .	27
9.2 Mesure de la longueur de la liaison H-Cl . . . . .	27
9.3 Mesure de la raideur de la liaison . . . . .	28
9.4 Structure fine du spectre d'absorption . . . . .	28
<b>TD10 : Résonance magnétique nucléaire</b>	<b>31</b>
10.1 Résonance magnétique nucléaire. Rabi (Prix Nobel de Physique 1944) . . . . .	31
10.1.1 Principe de la RMN . . . . .	31
10.2 Détection de la RMN dans la matière condensée. Bloch et Purcell (Prix Nobel de Physique : 1952) . . . . .	32
10.2.1 Ordre de grandeur de l'aimantation en présence d'un champ magnétique statique. . . . .	32
10.2.2 Ordre de grandeur du signal détecté . . . . .	32
10.2.3 Application à la chimie nucléaire. (Ernst, Prix Nobel de Chimie 1991, Wüthrich Prix Nobel de Chimie 2002) . . . . .	33
10.3 Principe de l'imagerie IRM. Lauterbur et Mansfield (Prix Nobel de Médecine 2003) . . . . .	33
10.3.1 Principe de l'imagerie : nature du signal . . . . .	33
10.3.2 Principe de l'imagerie IRM : localisation du signal . . . . .	33
10.4 Description quantitative de l'interaction spin-champ . . . . .	34
<b>TD11 : Oscillateur anharmonique : potentiel de Morse</b>	<b>35</b>
11.1 Oscillateur Harmonique . . . . .	35
11.1.1 Oscillateur harmonique non perturbé . . . . .	35
11.1.2 Oscillateur harmonique avec une perturbation harmonique : résolution directe . . . . .	35
11.1.3 Oscillateur harmonique avec une perturbation harmonique : résolution perturbative . . . . .	36
11.2 Oscillateur non Harmonique : terme en $x^3$ . . . . .	36
11.2.1 Étude quantique : Développement en perturbation . . . . .	36
11.3 Potentiel de Morse . . . . .	36
<b>TD12 : Quelques applications de l'absorption et de la fluorescence des RX</b>	<b>39</b>
12.1 Absorption des rayons X . . . . .	39
12.2 Fluorescence . . . . .	39
12.3 Structure fine des niveaux atomiques . . . . .	41
12.3.1 Couplage L-S . . . . .	41
12.3.2 Raies $K_\alpha$ . . . . .	41

12.4	Excitation de la cible et limite technologique . . . . .	42
12.5	Une application : radiographie et histoire de l'art . . . . .	44
<b>TD13</b>	<b>: Approximation classique et dénombrement dans l'espace des phases</b>	<b>47</b>
13.1	Approche quantique . . . . .	47
13.1.1	Niveaux d'énergie . . . . .	47
13.1.2	Ordre de grandeur - Densité d'états . . . . .	47
13.2	Approche classique . . . . .	48
13.3	Comparaison des deux approches . . . . .	48
<b>TD14</b>	<b>: Liaison chimique, le cas de la molécule <math>H_2^+</math></b>	<b>49</b>
14.1	Énergies propres et états propres de l'électron autour des noyaux . . . . .	49
14.2	Stabilité de la molécule . . . . .	50
14.3	Formulaire . . . . .	51
<b>TD15</b>	<b>: Capacité calorifique d'un gaz de molécules diatomiques</b>	<b>53</b>
<b>TD16</b>	<b>: Paramagnetisme</b>	<b>55</b>
16.1	Approche microcanonique . . . . .	55
16.2	Approche canonique . . . . .	55
<b>TD17</b>	<b>: Un modèle d'adsorption</b>	<b>57</b>
17.1	Adsorption monocouche sans interaction . . . . .	57
17.2	Adsorption multicouche . . . . .	57
<b>TD18</b>	<b>: Condensation de Bose et système de fermions à 2 niveaux</b>	<b>59</b>
18.1	Système de bosons au voisinage de l'état fondamental : condensation de Bose . .	59
18.2	Semi-conducteur simplifié . . . . .	59
<b>TD19</b>	<b>: Chaleur spécifique du graphite</b>	<b>61</b>
19.1	Gaz d'électrons libres à 2 D . . . . .	61
19.2	Densité d'états électroniques . . . . .	62
19.3	Niveau de Fermi . . . . .	62
19.4	Capacité calorifique . . . . .	62
<b>TD20</b>	<b>: Centre colorés dans des cristaux ioniques</b>	<b>63</b>
20.1	Loi de Mollwo-Ivey . . . . .	63
20.2	Effet Jahn-Teller . . . . .	64
20.3	Déplacement de Stokes . . . . .	65
<b>TD21</b>	<b>: La méthode LCAO pour les électrons dans les solides cristallisés</b>	<b>67</b>
21.1	Bande de valence . . . . .	67
21.2	Masse effective . . . . .	68
<b>TD22</b>	<b>: Semi conducteur intrinsèque</b>	<b>69</b>
<b>Devoir-lecture</b>	<b>: calcul du courant tunnel</b>	<b>73</b>
23.1	Cas où $0 < E < V_0$ . . . . .	74
23.2	Cas où $E > V_0$ . . . . .	74



# Tables des constantes, des données et notations utilisées

Notations	Descriptions
$\hat{A}$	opérateur
$\{a_n,  \phi_n\rangle\}$	valeur propre et ket propre de $\hat{A}$
$ \psi\rangle$	ket d'état
$\langle\psi $	bra d'état
$\vec{\nabla}_r$	opérateur "nabla" agissant sur la variable $\mathbf{r}$
$\vec{\nabla}_r f(\mathbf{r})$	opérateur gradient par rapport à la variable $\mathbf{r}$
$\vec{\nabla}_r \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})$	opérateur divergence par rapport à la variable $\mathbf{r}$
$\vec{\nabla}_r \times \mathbf{u}(\mathbf{r})$	opérateur rotationnel par rapport à la variable $\mathbf{r}$
$\nabla_r^2 f(\mathbf{r}) \equiv \vec{\nabla}_r \cdot (\vec{\nabla}_r f(\mathbf{r}))$	opérateur laplacien par rapport à la variable $\mathbf{r}$
$\tilde{\nabla}_r^2 \mathbf{u}(\mathbf{r}) \equiv (\vec{\nabla}_r \cdot \vec{\nabla}_r^T) \mathbf{u}(\mathbf{r})$	matrice hessienne par rapport à la variable $\mathbf{r}$

TABLE 1 – Table des notations utilisées dans le document

Notations	Descriptions	Valeurs
$c$	vitesse de la lumière dans le vide	$2,99792 \times 10^8 \text{m.s.}^{-1}$
$\hbar$	constante de Plank divisée par $2\pi$	$1,054589 \times 10^{-34} \text{J.s.}$
$k_B$	constante de Boltzmann	$1,38066 \times 10^{-23} \text{J/K.}$
$\mathcal{N}_A$	nombre d'Avogadro	$6,02214 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}.$
$\sigma$	constante de Stefan-Boltzmann	$5,67 \times 10^{-8} \text{W.m}^{-2}\text{K}^{-4}.$
$a_0$	rayon de Bohr	$4\pi\epsilon_0\hbar^2/(me^2) \approx 0,5292 \times 10^{-10} \text{m.}$

TABLE 2 – Table des constantes utilisées dans le document



# TD1 : Ordres de grandeurs et puits de potentiel infini

## 1.1 Ordres de grandeur

1. Quelle est l'énergie, exprimée en eV, d'un photon du spectre visible (0,4 - 0,8  $\mu\text{m}$ ) ?
2. Déterminer la longueur d'onde de de Broglie  $\lambda_{dB}$  associée à un neutron de même énergie cinétique que ce photon. Même question pour un électron.
3. Considérons un gaz monoatomique,  $^4\text{He}$  par exemple, à la température ambiante. Les particules sont libres et on montrera plus loin dans ce cours que l'énergie cinétique moyenne par atome est  $3/2 k_B T$ .
  - Quelle est la longueur d'onde  $\lambda_{dB}$  associée à chacun de ces atomes du gaz ?
  - Sachant que la densité du gaz est environ  $n = 10^{24} \text{ atomes.m}^{-3}$  (pression proche d'une atmosphère), comparer la longueur d'onde obtenue à la distance moyenne entre atomes,  $\bar{d}$ .
  - Que se passe-t-il si la température est amenée à  $10^{-6} \text{ K}$  comme le permet la technique de refroidissement par LASER (Nobel 1997). On verra plus tard dans le cours que la condition  $\lambda_{dB} \ll \bar{d}$  est une condition essentielle pour que la physique classique soit encore applicable.
4. Le zinc est un des métaux utilisés dans l'expérience de von Lenard pour mettre en évidence l'effet photo-électrique. Le travail de sortie d'un électron du zinc, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir pour libérer cet électron du potentiel attractif des ions du métal, est d'environ 4,3 eV. En illuminant le zinc avec un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda \approx 200 \text{ nm}$  (UV lointain) et de puissance 1 mW, quelle est la puissance maximale portée par le faisceau électronique ?

## 1.2 Fonction d'onde et énergies possibles d'une particule dans un puits de potentiel infini

Bien des aspects de la physique quantique peuvent se ramener au problème suivant : une particule de masse  $m$  est placée dans une région de l'espace de taille finie, dont elle ne peut

s'échapper. Ceci est la base de nombreuses propriétés utilisées en nanotechnologies ; les "nano-puits", "nano-fils" (fig. 1.1), "quantum dots" etc..

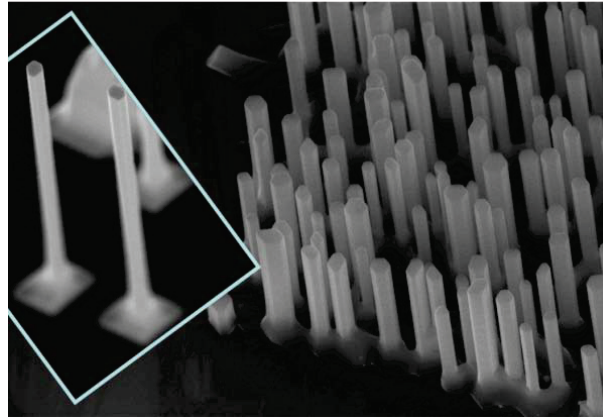


FIGURE 1.1 – Nanofils observés par MEB (images du Debye Institute). Chaque fil a une dimension transverse de l'ordre de 10 nm.

A une dimension, ce problème est formalisé en énonçant qu'il existe un segment, compris entre  $x = 0$  et  $x = a$  sur lequel l'énergie potentielle est prise égale à 0. Partout ailleurs, ce potentiel est infini. Autrement dit, il est impossible à une particule placée initialement entre 0 et  $a$  d'être détectée en dehors de ce segment.

1. Écrire l'équation à laquelle la fonction d'onde de cette particule doit satisfaire.
2. Quelles sont les contraintes que la physique impose à la fonction d'onde ?
3. Chercher les fonctions d'onde possibles du système pour des états stationnaires sous la forme :  $\phi(x)f(t)$ . On donnera la forme générale des parties spatiale et temporelle.
4. Donner les énergies possibles associées aux états stationnaires
5. Normer les fonctions d'onde des états stationnaires puis exprimer une fonction d'onde générale sur la base des fonctions stationnaires.
6. Exprimer l'énergie moyenne de la particule lorsqu'elle se trouve décrite par une fonction d'onde quelconque en fonction des énergies des états stationnaires trouvées précédemment.
7. Donner l'écart entre les deux niveaux de plus basses énergies pour un électron placé dans un puits de largeur  $a = 1$  mm et un puits de largeur  $a = 10$  Å. Comparer cette valeur à l'énergie cinétique d'un électron soumis à un potentiel de 1 Volt.

# TD2 : Opérateurs associés à $x$ , $p_x$ et $L_z$ et état non stationnaire d'une particule.

## 2.1 Opérateurs associés à $xp_x$ et $L_z$

1. On cherche à définir un opérateur associé à la grandeur physique  $x \cdot p_x$ . On propose les opérateurs suivants :

$$\hat{A} = \hat{x}\hat{p}_x, \hat{B} = \hat{p}_x\hat{x}, \text{ et } \hat{C} = (\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x})/2$$

où  $\hat{x}$  et  $\hat{p}_x$  sont les opérateurs associés aux grandeurs  $x$  et  $p_x$ . Lesquels sont hermitiens ? Conclure.

2. On considère une particule astreinte à se déplacer dans un plan  $(x, y)$ .

Rappeler les opérateurs associés à la position  $\vec{r}$  et à la quantité de mouvement  $\vec{p}$ .

Le moment cinétique  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  de la particule est normal au plan et on écrit sa composante  $L_z = xp_y - yp_x$  à laquelle on associe l'opérateur  $\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$ . Vérifier que  $\hat{L}_z$  est hermitien.

Exprimer  $\hat{L}_z$  à l'aide des coordonnées polaires  $(r, \theta)$ . Déterminer les états propres de  $\hat{L}_z$ .

## 2.2 État non stationnaire d'une particule confinée sur un segment

On considère une particule placée dans le puits infini unidimensionnel décrit dans la PC 1. On suppose qu'à un instant  $t$  donné, la particule est dans un état physique quelconque représenté par la fonction d'onde réelle  $\Phi(x)$ .

1. Quelles conditions doit vérifier la fonction d'onde  $\Phi(x)$  ?
2. Déterminer la quantité de mouvement moyenne de la particule. Commenter le résultat obtenu.

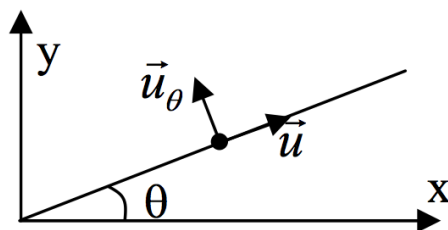


FIGURE 2.2 –

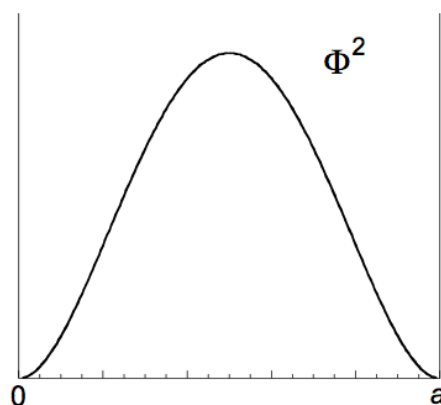


FIGURE 2.3 –

3. On considère maintenant l'état décrit par  $\Phi(x) = Nx(a - x)$   
Calculer la position moyenne de la particule.

Calculer l'énergie moyenne de la particule.

4. On considère maintenant l'état décrit par  $\Phi(x) = N \sin^3(\frac{\pi x}{a})$   
Vérifier que la fonction d'onde peut s'écrire sous forme d'une combinaison linéaire de deux états propres du Hamiltonien que l'on précisera.

En déduire la position moyenne ainsi que l'énergie moyenne de la particule.

On donne :

$$\int_0^1 u^2(1-u)^2 du = \frac{1}{30} \quad \int_0^1 u^3(1-u)^2 du = \frac{1}{60} \quad \sin^3 u = \frac{3}{4} \sin(u) - \frac{1}{4} \sin(3u)$$

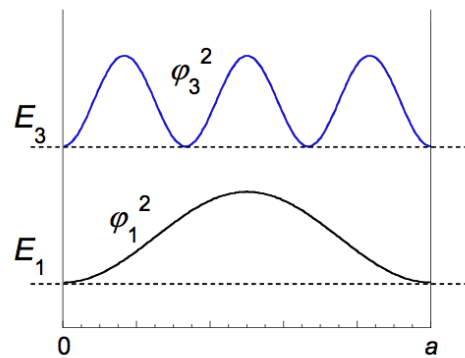


FIGURE 2.4 –



# TD3 : Commutateurs et étalement du paquet d'onde

On considère une particule libre décrite par une fonction d'onde (ou *paquet d'onde*)  $\Psi(x, t)$ . Dans cet état nous supposons que la particule a une position et une impulsion moyennes non nulles :  $\langle x \rangle \neq 0$  et  $\langle p \rangle \neq 0$ . Nous dénotons par  $\sigma_x(t)$  et  $\sigma_p(t)$  les écarts quadratiques moyens de la position et de l'impulsion de cette particule décrite par ce paquet d'ondes  $\Psi(x, t)$  :

$$\sigma_x^2(t) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle , \quad (3.1)$$

$$\sigma_p^2(t) = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle . \quad (3.2)$$

Le but de cet exercice est d'étudier l'évolution temporelle de ces quantités  $\sigma_x(t)$  et  $\sigma_p(t)$ .

## 3.1 Préliminaires autour des commutateurs

1. Montrez que :

$$[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C , \quad [AB, C] = A[B, C] + [A, C]B . \quad (3.3)$$

2. Déduisez de ces identités (3.3) une expression des commutateurs suivants

- (i)  $[x, p^2]$
- (ii)  $[x^2, p^2]$
- (iii)  $[xp, p^2]$
- (iv)  $[px, p^2]$

3. La moyenne d'un opérateur  $A$  (dans un état quantique donné) sera noté  $\langle A \rangle$ . Montrez que si l'opérateur  $A$  ne dépend pas explicitement du temps  $t$ , c'est-à-dire  $\partial_t A = 0$  alors

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle = \langle [A, H] \rangle , \quad (3.4)$$

où  $H$  est le Hamiltonien du système.

### 3.2 Evolution temporelle du paquet d'onde

1. A l'aide de l'identité précédente (3.4) calculez les dérivées temporelles suivantes :

(i)  $i\hbar \frac{d}{dt} \langle p \rangle$ ,

(ii)  $i\hbar \frac{d}{dt} \sigma_p^2$ ,

(iii)  $i\hbar \frac{d}{dt} \sigma_x^2$ ,

(iv)  $i\hbar \frac{d^2}{dt^2} \sigma_x^2$ .

2. Intégrez deux fois la dernière relation (??) pour obtenir  $\sigma_x^2(t)$ . Les conditions initiales, prises en  $t_0 = 0$  sans perte de généralités, seront notées par un indice '0'.
3. Montrez que si  $\Psi(x, t = 0)$  est réelle alors les valeurs moyennes  $\langle xp + px \rangle$ ,  $\langle p \rangle$  et finalement  $\partial_t \sigma_x^2|_0$  sont nulles. Calculez puis tracez  $\sigma_x(t)$  pour  $t < 0$  et  $t > 0$  dans ce cas. Le paquet peut-il se contracter avant de s'étaler ?

### 3.3 Applications numériques

1. Caractérisez l'étalement du paquet d'onde, au bout d'une seconde, pour les deux systèmes suivants :
- (i) un électron pour lequel  $\sigma_x(t = 0) = 1 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la distance entre carcasses atomiques,
- (ii) un grain de sable, dont la masse est de  $1 \text{ }\mu\text{g}$  et  $\sigma_x(t = 0) = 1 \text{ mm}$ .

### 3.4 Paquet d'onde Gaussien

1. On considère une particule libre en une dimension. Montrez qu'il existe une solution de l'équation de Schrödinger (dépendant du temps) sous la forme

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{a(t)}} \exp \left[ -\frac{x^2}{2a(t)} \right], \quad (3.5)$$

où  $a(t)$  est complexe.

2. Montrez que  $\Psi(x, t)$  donnée en (3.5) peut s'écrire comme une superposition d'ondes planes. La notion de *paquet d'ondes* prend alors tout son sens dans ce cas.
3. On considère le cas où  $\Psi(x, t = 0)$  est réelle. Calculez  $\sigma_x(t)$  et  $\sigma_p(t)$  dans ce cas.
4. Constatez que l'inégalité de Heisenberg est vérifiée.



# TD4 : Le microscope à effet tunnel

## 4.1 Effet tunnel à travers une barrière de potentiel fortement atténuante

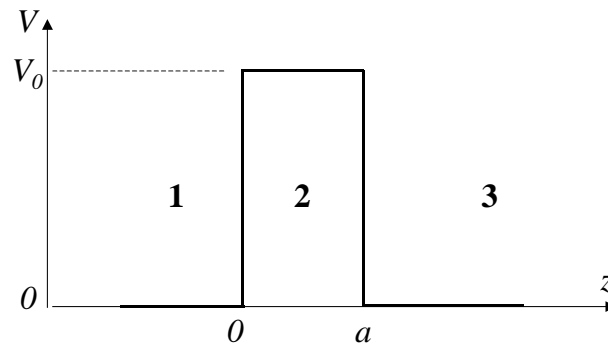


FIGURE 4.5 – Barrière de potentiel

On approche deux plaques conductrices l'une de l'autre dans le vide jusqu'à ce qu'elles ne soient plus séparées que d'une courte distance  $a$  selon l'axe  $z$ . On s'intéressera aux électrons ayant des vecteurs d'onde dont les composantes parallèles à la surface sont nulles :  $k_x = k_y = 0$ . Pour traiter ce système, on pourra donc utiliser les résultats du devoir-lecture "Courant de probabilité au travers d'une barrière de potentiel" (en notant  $z$ , au lieu de  $x$ , l'axe considéré) : les régions 1 et 3 représentent les matériaux conducteurs et la région 2 le vide (Fig. 4.5). Le zéro du potentiel (énergie potentielle) est choisi dans le conducteur ( $V_1 = V_3 = 0$ ) et le potentiel vaut  $V_2 = V_0$  dans le vide. On rappelle la forme des fonctions d'onde d'énergie  $E$  telle que  $0 < E < V_0$  :

$$\begin{aligned}\Phi_1(z) &= Ae^{ikz} + Be^{-ikz} && \text{pour } z \leq 0 \\ \Phi_2(z) &= Ce^{\beta z} + De^{-\beta z} && \text{pour } 0 \leq z \leq a \\ \Phi_3(z) &= Fe^{ik(z-a)} + Ge^{-ik(z-a)} && \text{pour } z \geq a\end{aligned}$$

avec  $k$  et  $\beta$  réels. Dans un premier temps, on ne cherchera pas à calculer les coefficients complexes  $A$  à  $G$ .

1. Rappeler à quoi correspond, en mécanique classique, la condition  $0 < E < V_0$ .
2. l'expression des vecteurs d'onde  $k$  et  $i\beta$  et celle du coefficient de transmission  $T$  en flux à travers la barrière, en fonction de  $k$  et  $\beta$ .

3. Trouver une condition suffisante liant  $\beta$  et  $a$  pour que la barrière puisse être considérée comme fortement atténuante.
4. Donner une expression simplifiée du coefficient de transmission dans ce cas.
5. Comment la probabilité de transmission à travers la barrière varie-t-elle avec la largeur de celle-ci ?

Dans la suite, on considère uniquement ces électrons d'énergie  $E < V_0$ .

## 4.2 Principe du microscope à effet tunnel

Un microscope à effet tunnel (*Scanning tunneling microscope*, ou STM, en anglais) est constitué d'une pointe conductrice effilée qu'on peut approcher suffisamment de l'échantillon à étudier pour que des électrons puissent passer de la pointe à l'échantillon (ou l'inverse) par effet tunnel. Dans la suite, on utilisera les résultats précédents pour calculer le coefficient de transmission des électrons entre la pointe (région 1) et l'échantillon (région 3) à travers le vide (région 2), et ce malgré la géométrie différente des deux systèmes (plan/plan et pointe/plan). Bien que les matériaux constituant la pointe et l'échantillon soient en général différents, on négligera la différence d'énergie potentielle entre ces deux matériaux.

1. On constate expérimentalement que les électrons du matériau conducteur ont des énergies  $E$  variant de façon quasi-continue entre une énergie minimale  $E_{min}$  et une énergie maximale  $E_{max}$ . Que vaut  $E_{min}$  ?
2. On supposera que  $E_{max} = 10$  eV. Calculer le module  $k_{max}$  du vecteur d'onde des électrons dans la région 1.
3. Exprimer le coefficient de transmission  $T$  des électrons en fonction de leur énergie  $E$ . Définir une longueur d'atténuation.
4. Comment peut-on définir une hauteur *effective* de barrière dépendant de  $E$  ?
5. On considère les électrons d'énergie  $E_{max}$ . Calculer  $T$  pour une hauteur effective de barrière  $V_0 - E_{max} = 4$  eV et une distance pointe-échantillon  $a = 0.5$  nm.
6. L'hypothèse de barrière fortement atténuante est-elle vérifiée ?
7. Que devient ce coefficient si  $a$  augmente d'un angström ? Et pour des électrons d'énergie  $E_{max} - 1$  eV,  $E_{max} - 5$  eV ?
8. Comment faut-il choisir le matériau constituant la pointe pour faciliter le passage des électrons par effet tunnel ?

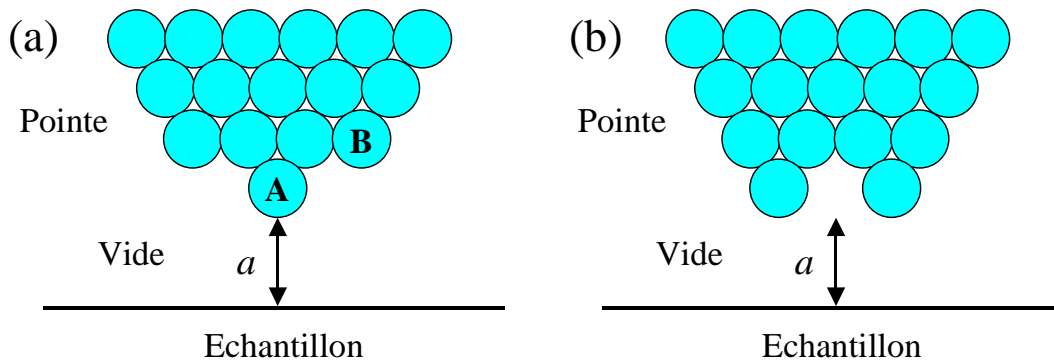


FIGURE 4.6 – Représentations schématiques de la pointe d'un STM

9. On suppose qu'à l'échelle atomique le bout de la pointe a l'allure donnée dans la figure 4.6(a). On suppose que la pointe est suffisamment proche de l'échantillon pour que les électrons puissent passer par effet tunnel depuis l'atome A, ce qui crée un *courant tunnel* si le circuit échantillon/pointe est fermé par ailleurs. Que peut-on dire du courant tunnel passant entre un atome tel que B et l'échantillon ?
10. On suppose que les matériaux constituant la pointe et la surface étudiée sont connus. A quelle quantité physique accèderait-on alors en mesurant le coefficient de transmission  $T$  ?
11. Montrer que, si on sait déplacer latéralement la pointe selon les axes  $x$  et  $y$ , on a fabriqué un microscope. Que peut mesurer ce microscope ?
12. Par quel artefact l'image est-elle affectée si la pointe a l'allure donnée dans la figure 4.6(b) ?

### 4.3 Courant tunnel

Dans la pratique, on ne sait pas mesurer le coefficient de transmission d'un électron donné, ou d'une fonction d'onde donnée. On peut par contre mesurer le courant électrique, ou *courant tunnel* passant entre la pointe et l'échantillon. Nous allons estimer le courant passant de la pointe vers l'échantillon. On notera que si aucune différence de potentiel électrique n'est établie entre pointe et échantillon, ce courant est annulé par un courant inverse passant de l'échantillon vers la pointe.

1. On suppose que la barrière est fortement atténuante. En déduire une relation approchée entre les coefficients  $A$  et  $B$  de la fonction d'onde  $\Phi_1$  définie dans la section 4.1 et leurs complexes conjugués.
2. On suppose que cette fonction d'onde représente un nombre  $N$  d'électrons de conduction délocalisés dans le volume macroscopique  $\Omega$  de la pointe. Calculer  $AA^*$ .
3. On suppose maintenant, pour simplifier, que tous les électrons de conduction ont la même énergie, égale à  $E_{max}$ . Cette hypothèse vous paraît-elle justifiée ?

4. On suppose en outre que l'ensemble de ces électrons est représenté par une seule fonction d'onde (de la forme donnée dans la section 4.1), et qu'il y a un électron de conduction par atome, chaque atome occupant un volume  $v = 10^{-29} \text{ m}^3$ . Calculer le produit  $AA^*$  pour cette fonction d'onde.
5. En utilisant le résultat du devoir-lecture "Courant de probabilité au travers d'une barrière de potentiel", estimer le courant tunnel passant par l'atome  $A$  de la pointe (Fig. 4.6(a)) en fonction de  $E_{max}$ .
6. Calculer numériquement le courant tunnel pour  $E_{max} = 10 \text{ eV}$ ,  $V_0 - E_{max} = 4 \text{ eV}$  et  $a = 0.5 \text{ nm}$ .
7. Que peut-on dire du courant tunnel réel par rapport à cette valeur ?

## 4.4 Quelques considérations pratiques

### 4.4.1 Balayage et obtention d'une image topographique

D'après la section 11, un STM peut en particulier former une image de la topographie d'une surface, c'est-à-dire de sa cote  $z$  en fonction des coordonnées  $(x, y)$  le long de la surface (Fig. 4.7). Pour ce faire, on doit balayer la pointe dans les directions  $x$  et  $y$ . Ce mouvement est souvent obtenu en montant la pointe sur un tube piézoélectrique auquel on peut imposer une torsion variable au moyen d'une différence de potentiel.

Pour utiliser le STM en mode topographique, on peut mettre en œuvre un système d'asservissement qui maintient constant le courant tunnel lors du balayage latéral de la pointe (mode dit *courant constant*). Comment varie alors la distance pointe-échantillon ? Comment peut-on en pratique réaliser cet asservissement ?

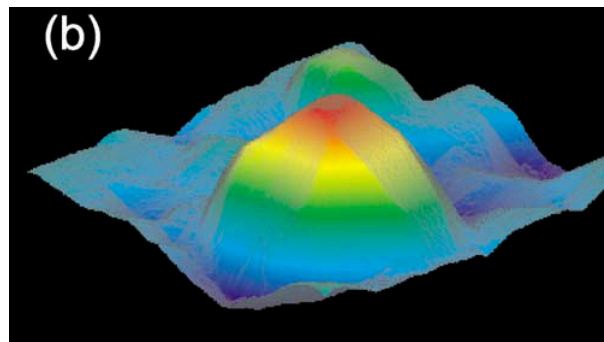


FIGURE 4.7 – Image STM d'un îlot résultant de la croissance de Germanium sur un substrat de Silicium. Taille latérale de l'image  $50 \times 45 \text{ nm}^2$ . Noter les facettes bordant l'îlot. Tiré de Voigtländer, Surf. Sci. Rep. **43**, 127 (2001).

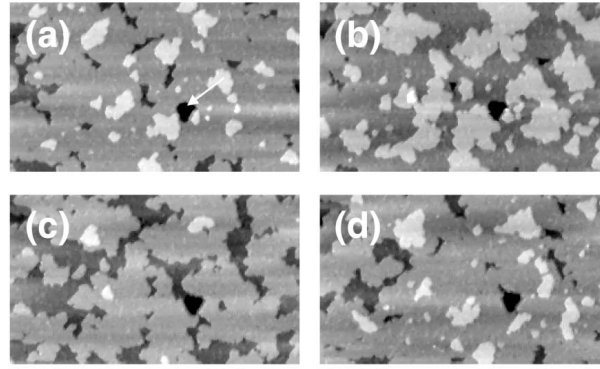


FIGURE 4.8 – Séquence d’images STM de la surface d’un échantillon de STM lors du dépôt maîtrisé d’atomes supplémentaires, ou *homoépitaxie*. Deux niveaux de gris adjacents correspondent à une différence d’épaisseur de une couche atomique de Silicium. Noter que cette *croissance* procède par germination et extension latérale de *terrasses* planes à l’échelle atomique. Tiré de Voigtländer, Surf. Sci. Rep. **43**, 127 (2001).

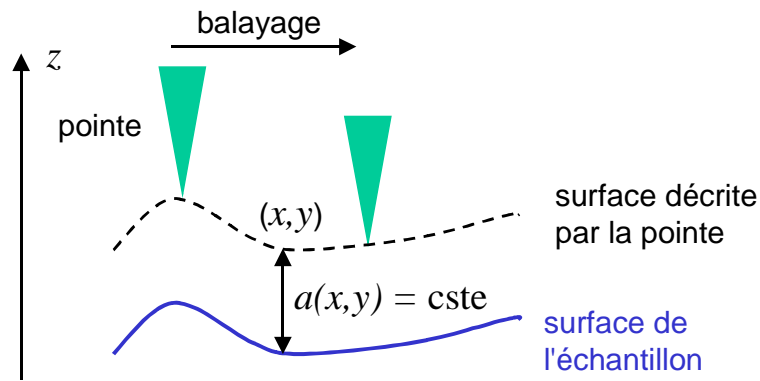


FIGURE 4.9 – Obtention d’une image topographique en mode courant constant.

#### 4.4.2 Obtention préalable d’un signal (courant tunnel)

On a vu que, même à des distances pointe/échantillon de l’ordre de l’angström, le courant tunnel reste très faible. *Préalablement à la mesure proprement dite*, on doit donc amener la pointe suffisamment près de l’échantillon pour obtenir un courant mesurable, tout en interdisant tout contact direct, qui endommagerait à la fois la pointe et l’échantillon. A cet effet, on peut monter la pointe sur un support piézoélectrique, qui se dilate ou se contracte quand on lui applique une tension et fait donc varier la distance pointe/échantillon.

Cependant, on part d’une distance pointe/échantillon macroscopique. Pour conserver la sensibilité de l’appareil à de petites variations de distance pointe/échantillon lors de la mesure, il n’est pas souhaitable d’appliquer au support piézoélectrique une forte tension pour amener la pointe très près de l’échantillon. Il est bien préférable de travailler avec une tension appliquée faible. Pour ce faire, on procède par une succession d’approches grossières (par pas larges) et d’approches fines pendant lesquelles on guette l’apparition d’un courant mesurable, signe que la phase d’approche a abouti. Pour l’approche grossière, on peut utiliser le dispositif et la

procédure décrits dans la figure 4.10.

Quelle condition sur le pas de l'approche grossière et quelle procédure sont susceptibles d'assurer que le contact pointe/échantillon pourra toujours être évité?

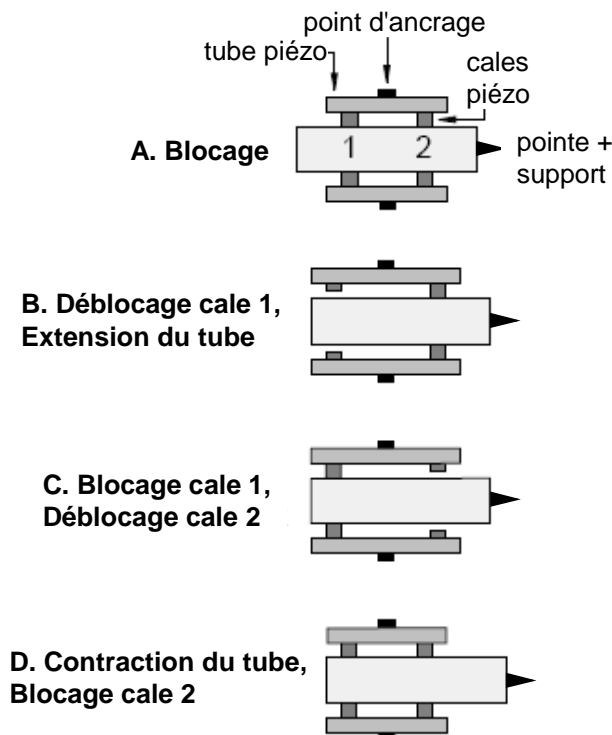


FIGURE 4.10 – Dispositif "chenille" (inchworm) ou "pou" (louse) pour l'approche grossière de la pointe. Partant de la situation A sans tension appliquée sur le tube piézo, on débloque la cale piézo 1 et on applique une tension sur le tube piézo pour l'allonger ; la pointe se déplace donc vers la droite d'un demi-pas (étape B). On bloque alors la cale 1 et débloque la cale 2 ; la pointe ne bouge pas (étape C). A l'étape D, on supprime la tension précédemment appliquée sur le tube, qui se contracte ; la pointe se déplace alors vers la droite d'un autre demi-pas. Finalement, on rebloque les cales. On se retrouve ainsi dans la situation A, sans tension appliquée, mais avec la pointe translatée d'un pas. Adapté de Whitman, Tunneling microscopy and spectroscopy, in The Encyclopedia of Applied Physics (Wiley-VcH).

## 4.5 Résolution verticale du STM : imager les atomes

1. On souhaite disposer d'un STM dont la résolution verticale soit de 1 pm. Comparer cette résolution à la distance typique entre atomes dans un solide.
2. Calculer la variation de courant tunnel que l'on doit alors être capable de détecter ?
3. Cette sensibilité vous paraît-elle réaliste ?

4. En plus de cette sensibilité en courant, quelles précautions doit-on prendre pour espérer atteindre une telle résolution ?

La figure 4.8 montre une image où des différences de hauteur d'un plan atomique selon  $z$  se traduisent par un fort contraste. La figure 4.11 montre qu'il est en outre possible d'obtenir une résolution atomique selon les directions normales à  $z$ .

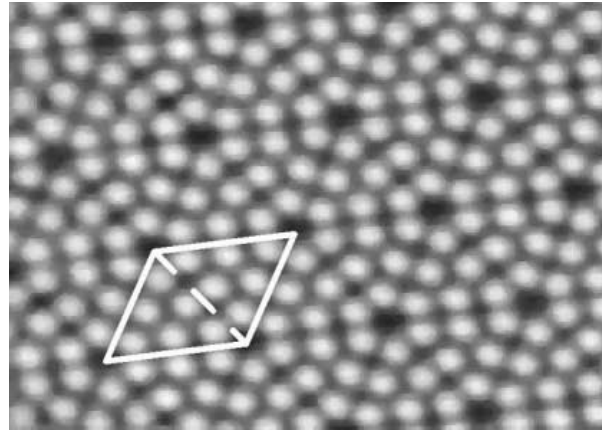


FIGURE 4.11 – Image STM de la surface du Silicium sous ultra-vide. Chaque tache blanche correspond un atome. On note que les atomes sont arrangés de façon périodique. Cet arrangement est cependant spécifique à la surface et dépend de la température ; il diffère de l'arrangement atomique dans le Silicium massif. Tiré de Voigtländer, Surf. Sci. Rep. **43**, 127 (2001).





# TD5 : La molécule d'ammoniac dans un champ électrique et le MASER à ammoniac

*Ce problème concerne l'application des principes de la physique quantique à un exemple célèbre : le maser à ammoniac. La généralisation aux lasers, dans d'autres gammes de fréquence, serait possible.*

## 5.1 Modèle du double puits

Une molécule  $NH_3$  a une forme pyramidale, dont l'atome  $N$  est le sommet et les trois atomes  $H$  forment la base. Soit  $P$  le plan des trois hydrogènes,  $\delta$  la perpendiculaire à  $P$  passant par  $N$ . Soit  $x$  l'abscisse de l'intersection de  $\delta$  avec  $P$ ,  $N$  étant pris comme origine. Supposons que la molécule reste pyramidale, et que  $N$  étant fixé, on cherche comment varie l'énergie potentielle  $V(x)$  en fonction de  $x$ .  $V(x)$  a l'allure donnée sur la figure ci-dessous :

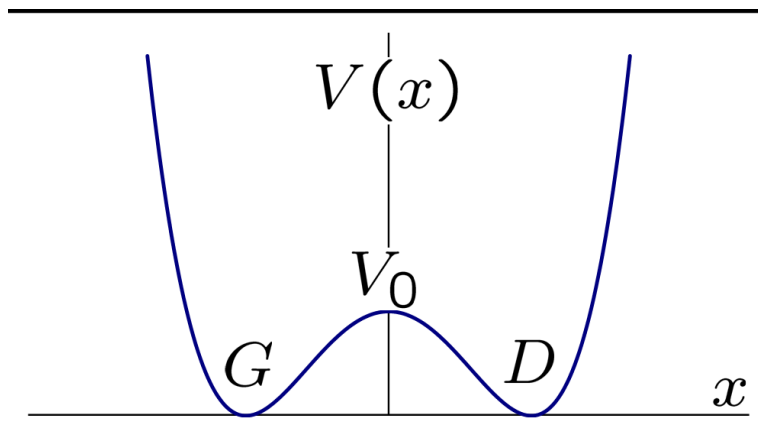


FIGURE 5.12 – Potentiel effectif ressenti par la particule fictive qui représente le barycentre du triangle des hydrogènes

Si l'énergie  $E$  de la molécule est plus faible que  $V_0$ , classiquement la "particule représentée par le centre de gravité des trois hydrogènes" demeure dans un des deux puits, gauche (G) ou droite (D) : la molécule ne se retourne pas. Quantiquement cela n'est plus vrai. Le potentiel étant pair en  $x$ , l'état de plus basse énergie est pair (S), et le premier état excité impair (A). Soient  $\psi_S$  et  $\psi_A$  ces deux états, d'énergie  $E_S$  et  $E_A$ . On posera :

$$E_A - E_S = 2A \quad (5.6)$$

$$\frac{1}{2}(E_S + E_A) = E_0 \quad (5.7)$$

Les fonctions  $\psi_S(x)$  et  $\psi_A(x)$  décrivent des états propres. On peut les combiner linéairement et définir les deux états localisés :

$$\psi_G = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_S - \psi_A)$$

et

$$\psi_D = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_S + \psi_A)$$

$\psi_G$  décrit un état où la probabilité de présence de la particule "centre du triangle des hydrogènes" est concentrée à gauche, alors que la localisation est à droite pour  $\psi_D$ . Ces états localisés représentent les deux configurations de la molécule mais les seuls états propres du système seront considérés dans toute la suite comme étant  $\psi_S$  et  $\psi_A$

1. On suppose qu'au temps  $t=0$ , la molécule est dans la conformation  $D$ , décrite par  $\psi_D$ , le plan des hydrogènes étant donc localisé à droite. Écrire  $\psi(t)$  au temps  $t$ . Montrer que la molécule se retourne périodiquement.
2. On donne une estimation de  $E_A - E_S \approx 10^{-4}$  eV. Calculer la pulsation, la fréquence et la période de retournement. A quel domaine de longueur d'onde correspond cette fréquence ?

Dans ce qui précède, nous n'avons tenu compte que de l'état fondamental et du premier état excité. Cette approximation est justifiée par le fait que le second niveau excité  $E_1$  est à 0,12 eV au dessus de  $E_S$  et son rôle peut en général être négligé. La molécule de  $NH_3$  peut donc être décrite dans un espace de Hilbert à deux dimensions.

Un vecteur d'état quelconque peut s'écrire sous la forme :

$$|\psi\rangle = \lambda|\psi_S\rangle + \mu|\psi_A\rangle$$

où  $\lambda$  et  $\mu$  sont deux complexes, avec :  $|\lambda|^2 + |\mu|^2 = 1$

3. Pour un état général  $|\psi\rangle$ , exprimer la valeur moyenne de l'énergie et son écart type.
4. On suppose que les molécules sont en équilibre thermique à 100K et que le rapport des populations des molécules d'énergies différentes est donné par la loi de Boltzmann. Comparer les populations des niveaux  $E_A$  et  $E_S$ . Conclusion ?

## 5.2 Molécule $NH_3$ dans un champ électrique

La molécule  $NH_3$  possède un moment dipolaire permanent  $\vec{D}$  porté par l'axe de symétrie de la molécule, dirigé de  $N$  vers le plan  $P$  :  $D = 0,6 \cdot 10^{-29}$  C.m. Lorsque la molécule passe de l'état  $|\psi_D\rangle$  à  $|\psi_G\rangle$ , il y a renversement du moment dipolaire.

1. Montrer que dans les états propres  $|\psi_S\rangle$  et  $|\psi_A\rangle$ , il n'y a pas de moment dipolaire permanent.
2. On place alors la molécule dans un champ électrique  $\vec{F}$  dirigé suivant  $Ox$ . Rappeler l'expression classique de l'énergie d'interaction avec la molécule. Déterminer les valeurs propres et vecteurs propres du Hamiltonien en présence du champ, en fonction de  $F$ . Représentation graphique.
3. On suppose le champ électrique faible ( $D.F/A \ll 1$ ). Donner un ordre de grandeur des champs concernés par cette approximation. Déterminer la valeur moyenne du moment dipolaire dans chacun des états propres. Discuter l'évolution de ces états propres en fonction de  $F$ .

**Compléments**

### 5.2.1 Force subie dans un gradient de champ

1. Considérons le cas d'un champ faible. On suppose qu'il existe un gradient de champ transverse, suivant la direction  $Oz$ . Montrer que les molécules subissent une force de signe opposé suivant qu'elles sont dans l'un ou l'autre des états propres du Hamiltonien. Donner l'expression de cette force.
2. Que se passe-t-il si on envoie un jet monocinétique de molécules  $\text{NH}_3$  dans un gradient de champ ? Expliquer pourquoi et comment on peut trier les molécules suivant qu'elles sont dans l'état  $|\psi_S\rangle$  ou  $|\psi_A\rangle$ .

### 5.2.2 Comportement dans un champ oscillant

On peut par exemple sélectionner les molécules qui sont dans l'état  $|\psi_A\rangle$ , d'énergie  $E_A$ , c'est-à-dire dans l'état initial excité.

On fait donc passer ces molécules, d'état initial  $|\psi_A\rangle$ , dans une cavité résonnante où règne un champ électrique  $F = F_0 \cos(\omega t)$ . On posera :  $DF_0 = \hbar\omega_1$  et  $2A = \hbar\omega_0$ .

On décrit aussi l'état instantané du système par :

$$|\psi(t)\rangle = \lambda(t)|\psi_S\rangle + \mu(t)|\psi_A\rangle$$

1. Écrire les équations différentielles vérifiées par  $\lambda(t)$  et  $\mu(t)$ .

On pose encore :

$$\lambda(t) = \alpha(t)e^{-iE_S t/\hbar}$$

et

$$\mu(t) = \beta(t)e^{-iE_A t/\hbar}$$

On montre, par un calcul un peu long (que l'on s'épargnera) que :

$$\alpha(t) = \frac{i\omega_1}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) e^{i(\omega - \omega_0)t/2}$$

On a posé :  $\Omega = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}$

2. Soit  $P_{AS}(t)$  la probabilité pour que les molécules se trouvent dans l'état  $|\psi_S\rangle$  à l'instant  $t$ . Montrer que :

$$P_{AS}(t) = P_0[(\omega - \omega_0), \omega_1] \sin^2(\Omega t/2)$$

3. Représenter  $P_0$  en fonction de  $(\omega - \omega_0)$ . Montrer que la désexcitation vers l'état d'énergie  $E_S$  est un phénomène résonnant. Pour quelle valeur  $\omega_M$  de  $\omega$  observe-t-on un maximum pour  $P_0$ ? Quelle est la largeur de la résonance?
4. Supposons que  $\omega = \omega_M$ . Comment choisir  $T$  pour avoir une désexcitation totale du faisceau? Soit  $L$  la longueur de la cavité et  $u$  la vitesse des molécules : donner la condition entre  $L$ ,  $u$  et  $\omega_1$ . Cette condition vous paraît-elle facile à réaliser?

# TD6 : Oscillateur harmonique 3D et spectroscopie d'absorption

## 6.1 Oscillateur harmonique à trois dimensions

On considère une particule de masse  $m$  dans un puits de potentiel décrit par l'énergie potentielle :

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2}kr^2 = \frac{1}{2}m\omega^2r^2$$

où  $\omega$  est la fréquence propre de cet oscillateur.

1. Déterminer le spectre du Hamiltonien ainsi que les états propres du système.
2. Expliquer comment l'on peut générer les fonctions propres de ce système 3D.
3. Donner la dégénérescence de chaque niveau d'énergie.
4. On considère l'état fondamental. Calculer la moyenne  $\langle r^2 \rangle$  et en déduire  $\langle p^2 \rangle$ .

## 6.2 Oscillateur harmonique à 1 dimension : règle de sélection en spectroscopie

Les états de vibration d'un ensemble d'atomes liés (molécule, cristal...) sont quantifiés. Un tel système peut absorber ou émettre un photon en changeant d'état, phénomène observable en spectroscopie. Le cas le plus simple est celui où le système en vibration est assimilable à un oscillateur harmonique à une dimension (par exemple la liaison chimique entre 2 atomes). Lors d'une transition d'état, le système évolue d'un état stationnaire (état propre du Hamiltonien)  $|n\rangle$  vers un autre état stationnaire  $|n'\rangle$ . Divers mécanismes de transitions sont possibles, et notamment l'absorption directe d'un photon d'énergie  $E = E_{n'} - E_n$  ( $n' > n$ ), ou l'émission induite d'un photon d'énergie  $E = E_n - E_{n'}$  ( $n > n'$ ) ; dans ces deux cas, la probabilité de cette transition est proportionnelle à  $|\langle n|x|n'\rangle|^2$ .

Déterminer les transitions  $n \rightarrow n'$  autorisées, c'est-à-dire pour lesquelles la probabilité est non nulle.



# TD7 : Opérateur moment cinétique et spin dans un champ magnétique

## 7.1 Opérateur moment cinétique

D'une façon générale, on appelle opérateur moment cinétique  $\vec{J}$ , un opérateur vectoriel dont les composantes vérifient les relations :

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= i\hbar \hat{J}_z \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_x] &= i\hbar \hat{J}_y \\ [\hat{J}_y, \hat{J}_z] &= i\hbar \hat{J}_x \end{aligned}$$

Soit,  $\vec{\hat{J}} \times \vec{\hat{J}} = i\hbar \vec{\hat{J}}$ , rappelant qu'il s'agit ici d'un **opérateur vectoriel** et non d'un simple vecteur. Il est facile de montrer que l'opérateur  $\hat{J}^2$  commute avec n'importe laquelle des composantes, en particulier  $\hat{J}_z$ . Appelons  $|j, m\rangle$  les kets propres communs à  $\hat{J}^2$  et  $\hat{J}_z$  (ces kets sont choisis orthonormés), et possèdent les valeurs propres respectives  $\hbar^2 j(j+1)$  et  $\hbar m$ . On peut donc écrire

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |j, m\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j, m\rangle &= \hbar m |j, m\rangle \end{aligned}$$

A ce stade,  $j$  est un réel positif ou nul (les valeurs propres du carré  $\hat{J}^2$  le sont) et  $m$  est réel. On construit les opérateurs  $\hat{J}_+$  et  $\hat{J}_-$ , adjoints l'un de l'autre, par la relation :

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y.$$

1. Vérifier que  $\hat{J}^2$  commute bien avec  $\hat{J}_{\pm}$ , et que  $[\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}] = \pm\hbar \hat{J}_{\pm}$ .
2. Montrer que le(s) ket(s)  $\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle$  est un vecteur propre de  $\hat{J}^2$  et de  $\hat{J}_z$ , ou nul.
3. Calculer sa norme et en déduire l'inégalité :  $-j \leq m \leq j$
4. Montrer par ailleurs que

$$\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hbar |j, m \pm 1\rangle$$

5. Montrer qu'il est possible de construire la suite des états propres  $|j, m\rangle$ ,  $|j, m \pm 1\rangle$ ,  $|j, m \pm 2\rangle$  par application répétée des opérateurs  $\hat{J}_+$  et  $\hat{J}_-$ ; en déduire que  $2j$  et  $2m$  doivent être entiers, et que  $m$  peut prendre les  $2j+1$  valeurs :  $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ .

### 7.1.1 Harmoniques Sphériques

Considérons le cas où  $\vec{J}$  est le moment cinétique orbital d'une particule quantique (e.g électron, noyaux, ...) défini par la relation  $\vec{J} = \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ .

On a alors :

$$L_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \text{ etc...}$$

En coordonnées sphériques,  $L^2$  et ses composantes ne dépendent que des angles  $\theta$  et  $\varphi$ ; en particulier,  $L_z$  s'écrit simplement :

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Les kets propres  $|l, m\rangle$  de  $L^2$  et  $L_z$  ont alors une expression analytique, ce sont les harmoniques sphériques  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

1. Vérifier que

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) \equiv F_{l,m}(\theta) e^{im\varphi}$$

2. En déduire que, pour un moment orbital,  $m$  est un entier (et donc  $l$  également).

## 7.2 Principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN)

On verra en cours que le noyau d'un atome possède un moment magnétique  $\vec{\mu}$  qui est relié à son moment cinétique intrinsèque appelé spin  $\vec{J}$  (On note  $J$  sa valeur) :  $\vec{\mu} = g\vec{J}$ , où  $g$  est une constante. On suppose que le noyau est placé dans un champ magnétique uniforme dirigé suivant la direction  $Oz$ .

1. Ecrire le Hamiltonien  $\hat{H}$  associé à la description du processus d'interaction entre le noyau et le champ magnétique  $\vec{B}$  ?
2. On rappelle que la valeur propre associée à  $\vec{J}^2$  est  $\hbar^2 j(j+1)$  où  $j$  est un entier positif ou nul. Combien y a-t-il d'états propres pour l'Hamiltonien  $\hat{H}$  ? Précisez les énergies propres associées.
3. On suppose que le noyau est dans un état  $\Psi(t)$  qui est une combinaison linéaire des états propres de  $\hat{H}$ . A partir des propriétés de commutation des composantes de  $\vec{J}$ , déterminer  $\vec{\mu} \times \vec{\mu}$ .
4. Déterminer les quantités suivantes :  $\frac{d\langle\mu_x\rangle}{dt}$ ,  $\frac{d\langle\mu_y\rangle}{dt}$ , and  $\frac{d\langle\mu_z\rangle}{dt}$ , en fonction des valeurs moyennes  $\langle\mu_x\rangle$ ,  $\langle\mu_y\rangle$  and  $\langle\mu_z\rangle$ . En déduire que l'on peut écrire :

$$\frac{d\langle\vec{\mu}\rangle}{dt} = \vec{\Omega} \times \langle\vec{\mu}\rangle$$

où  $\vec{\Omega}$  est un vecteur que l'on interprétera. Relier  $\hbar\vec{\Omega}$  à la distribution des états énergétiques discutés précédemment.

5. Quel est le lien avec une image classique du problème ?



# TD8 : Atome d'hydrogène

## 8.1 État fondamental

1. Déterminez l'énergie et la fonction d'onde du niveau fondamental en cherchant une solution de l'équation radiale sous la forme

$$\Phi_{100}(r) = N \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$$

2. Donnez les expressions littérales de  $N$ ,  $a$  et  $E$ , puis, à l'aide des conditions limites sur la fonction d'onde, calculez les valeurs numériques de  $a$  (en Å) et  $E$  (en eV).
3. Quelle est la probabilité  $P(r)dr$  de trouver l'électron à une distance du proton comprise entre  $r$  et  $r + dr$ ? En déduire la distance la plus probable  $r_p$ .
4. Calculez la valeur moyenne de  $\langle r^n \rangle$  pour  $n \geq -2$ . (On donne  $\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n!$ )
5. En déduire la distance moyenne  $\langle r \rangle$  et l'incertitude  $\sigma_r$ .
6. Déterminez le rapport  $\sigma_r / \langle r \rangle$  : la densité radiale de probabilité  $\frac{dP}{dr}$  est-elle très piquée ou très étalée?

## 8.2 Orbitales atomiques

Rappel : Les premières harmoniques sphériques s'écrivent

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}, \quad Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

(On pourra vérifier que  $\|Y_{lm}\| = 1$  et  $\langle Y_{00} | Y_{lm} \rangle = 0$ ).

1. Rappelez la forme des fonctions d'onde et de l'énergie associées aux états 1s, 2s et 2p pour un atome hydrogénoïde. Quelle est la dégénérescence de l'état fondamental et du premier état excité?
2. Représentez les orbitales de type s ( $l=0$ ) et p ( $l=1$ ) en coordonnées polaires  $r = y_{lm}(\theta, \phi)$  où  $y_{lm}$  correspond à l'harmonique sphérique réelle.



# TD9 : Spectre d'absorption de HCl gazeux

Une expérience d'absorption consiste à envoyer une onde électromagnétique sur le gaz placé dans un récipient et à mesurer la fraction de l'intensité transmise en fonction de la longueur d'onde. On relève ensuite les fréquences pour lesquelles la courbe présente des minima de transmission, c'est-à-dire des maxima d'absorption. Ces fréquences correspondent à des transitions de la molécule entre deux états d'énergie différents. L'absorption est souvent due à l'existence d'un moment dipolaire électrique, dans la molécule, qui se trouve soumis à un champ électrique oscillant. On s'intéresse ici aux transitions entre niveaux rotationnels et vibrationnels afin de déterminer la longueur et la raideur de la liaison H-Cl. Les traitements théoriques montrent que toutes les transitions entre les niveaux ne sont pas autorisées. Par exemple, dans le modèle de l'oscillateur harmonique, la transition d'un état  $n$  vers un état  $n'$  ne peut avoir lieu que si  $n' = n \pm 1$ . De même, la transition d'un état de rotation  $J$  vers un état  $J'$  ne peut avoir lieu que si  $J' = J \pm 1$ .

## 9.1 Ordres de grandeurs

1. **Modèle du rotateur rigide** : On suppose que la longueur de la liaison est constante (la molécule ne vibre pas) et égale à  $r_0$ . Écrire le hamiltonien de rotation. Déterminer ses valeurs propres. On note  $J$  le nombre quantique.
2. **Modèle de l'oscillateur harmonique** : rappeler les valeurs propres de l'énergie de vibration.
3. Calculer les ordres de grandeur des écarts d'énergie de rotation et de vibration. On les exprimera sous forme de nombre d'onde  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ , en  $\text{cm}^{-1}$ .

## 9.2 Mesure de la longueur de la liaison H-Cl

On enregistre le spectre d'absorption suivant dans le domaine  $[50, 400] \text{ cm}^{-1}$ . Les raies d'absorption correspondent aux nombres d'onde suivants (fig 9.13)  $\bar{\nu}$  : 62,50 ; 83,32 ; 104,13 ; 124,73 ; 145,37 ; 165,89 ; 186,23 ; 206,6 ; 226,86  $\text{cm}^{-1}$ .

1. Calculer les valeurs de  $\Delta\bar{\nu}$  (différence entre deux raies consécutives).

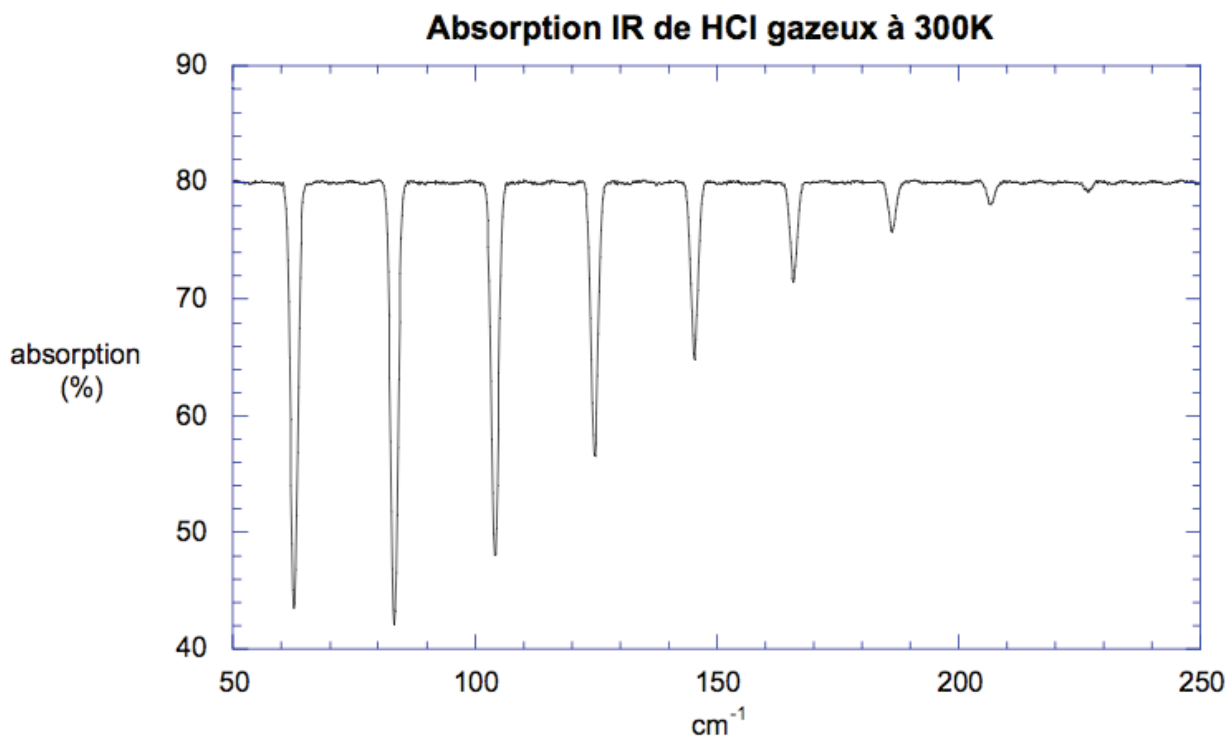


FIGURE 9.13 – Spectre d’absorption infra-rouge du H-Cl gazeux en fonction du nombre d’onde de la radiation incidente.

2. En déduire la longueur  $r_0$  de la liaison H-Cl.
3. Préciser la transition quantique pour chaque raie d’absorption.

### 9.3 Mesure de la raideur de la liaison

Si on réalise une expérience à faible pouvoir de résolution (échantillonnage avec un pas égal à  $25 \text{ cm}^{-1}$ , fig 9.14) on observe une raie intense vers  $2885,9 \text{ cm}^{-1}$ .

1. Déduire de cette donnée la constante de force  $K$  de la liaison.
2. Pourquoi n’observe-t-on qu’une seule bande d’absorption ?
3. Quelle transition observe-t-on en réalité ? On exprimera pour cela les populations relatives des premiers niveaux à 300 K.
4. En plus de la bande intense à  $2885,9 \text{ cm}^{-1}$  on observe aussi des bandes d’intensités très faibles à  $5668$  ;  $8346,9$  ;  $10923,1 \text{ cm}^{-1}$ . A quelles transitions probables peut-on attribuer ces raies ? Est-ce en accord avec le modèle de l’oscillateur harmonique ?

### 9.4 Structure fine du spectre d’absorption

Si l’on enregistre le spectre d’absorption avec un grand pouvoir de résolution (pas égal à  $2 \text{ cm}^{-1}$ , fig 9.15) on observe des raies suivantes :  $2752$  ;  $2775,8$  ;  $2799$  ;  $2821,6$  ;  $2843,6$  ;  $2865,1$  ;  $2906,2$  ;  $2925,9$  ;  $2945$  ;  $2963,3$  ;  $2981$  ;  $2998 \text{ cm}^{-1}$ .

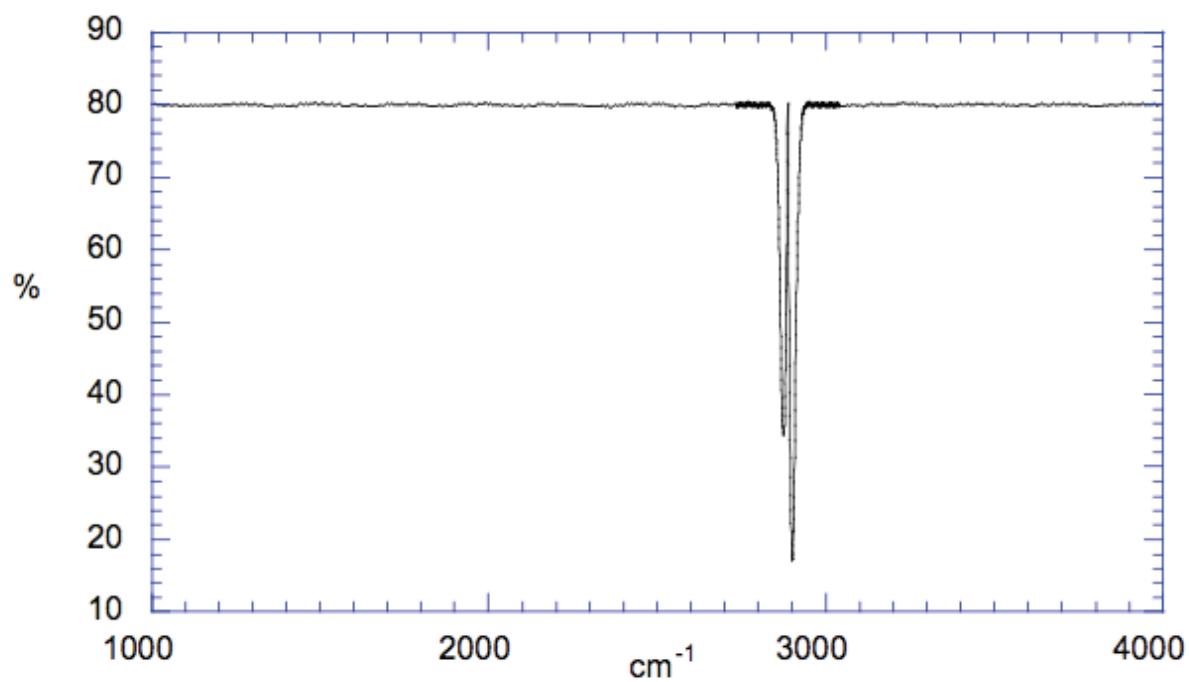


FIGURE 9.14 – Raie d'absorption basse résolution

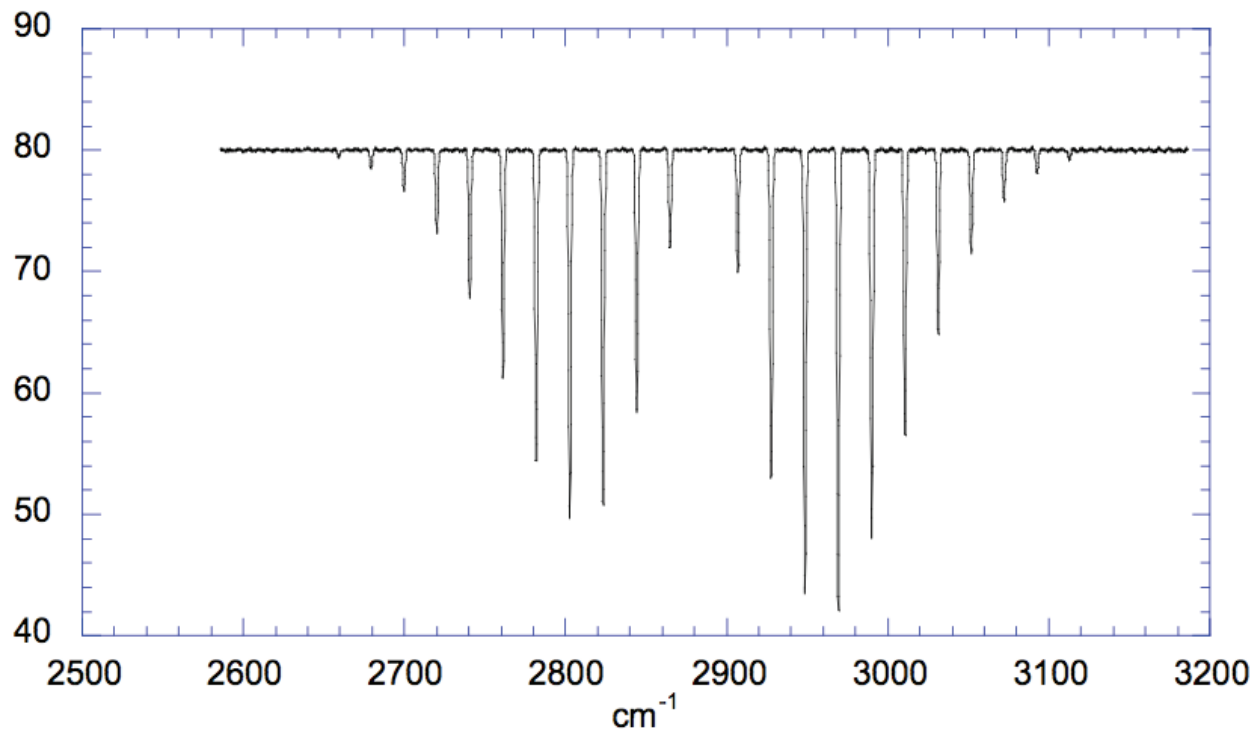


FIGURE 9.15 – Spectre d'absorption à haute résolution.

1. Calculer l'écart  $\Delta\bar{\nu}$  entre deux raies consécutives.
2. Interpréter le spectre d'absorption obtenu. Préciser les différentes transitions quantiques mises en jeu.
3. Pour expliquer l'évolution monotone de  $\Delta\bar{\nu}$  il est nécessaire de tenir compte du potentiel réel qui lie les deux atomes de la molécule. Morse a proposé le potentiel suivant :

$$V(r) = D(1 - e^{-\lambda(r-r_0)})^2 \quad (9.8)$$

Tracer la courbe du potentiel. Déterminer approximativement la courbe donnant la longueur moyenne de la liaison pour un état de vibration donné. Quel phénomène physique est ainsi mis en évidence ?

Que pensez-vous du moment d'inertie de rotation de la molécule quand elle est dans l'état de vibration  $n = 0$  ou  $n = 1$  ? Proposer alors une interprétation de l'évolution observée de  $\Delta\bar{\nu}$  dans la structure fine du spectre d'absorption.

# TD10 : Résonance magnétique nucléaire

## 10.1 Résonance magnétique nucléaire. Rabi (Prix Nobel de Physique 1944)

La résonance magnétique nucléaire est un phénomène découvert dans le cadre d'études du spin des nucléons en 1939 par Rabi. La technique a ceci de remarquable qu'elle permet de sonder les nucléons à l'aide d'ondes radio. La technique a connu des développements considérables (3 prix Nobel de physique, 2 de chimie et 2 de médecine) qui tirent profit de la précision des mesures rendue possible par la qualité de la résonance. L'exercice comporte trois parties qualitatives qui introduisent de façon phénoménologique le principe de la RMN et de ses applications à la détermination des structures en chimie d'une part, à l'imagerie d'autre part. La dernière partie propose une étude quantitative de l'interaction résonnante entre un champ électromagnétique dépendant du temps et un spin nucléaire placé dans un champ magnétique qui se comporte comme un système à deux niveaux. L'équation de Schrödinger peut être utilisée pour écrire de façon exacte l'évolution temporelle du système.

### 10.1.1 Principe de la RMN

On rappelle que l'énergie d'interaction d'un moment magnétique  $\mu$  avec un champ magnétique statique  $B_0 \mathbf{e}_z$  parallèle est de la forme :

$$E = -\mu_z B_0 = -\gamma s_z B_0$$

Le facteur  $\gamma$  vaut  $-e/2m_e$  pour l'électron,  $2.79e/m_p$  pour le proton et  $-1.91e/m_p$  pour le neutron.

Dans le cas d'une particule de spin 1/2, la présence d'un champ magnétique statique crée une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie (voir le cours sur les méthodes d'approximation). Il est alors possible d'induire une transition entre niveaux à l'aide d'un champ électromagnétique.

1. Donner la fréquence du champ qui sera absorbé en fonction de  $B_0$  et du facteur  $\gamma$ .
2. Quel est l'ordre de grandeur de la fréquence pour un champ magnétique de 1T dans le cas d'un électron ? dans le cas d'un proton ?

3. Pourquoi parle-t-on de résonance magnétique nucléaire ?
4. Le spin considéré est en interaction avec son environnement. Cela conduit à introduire de la dissipation responsable à la fois d'un temps de réponse du spin non nul de l'ordre de la seconde, mais aussi un élargissement de la raie de résonance. Quelle largeur de résonance est attendu pour un tel système résonant amorti ?

## 10.2 Détection de la RMN dans la matière condensée. Bloch et Purcell (Prix Nobel de Physique : 1952)

### 10.2.1 Ordre de grandeur de l'aimantation en présence d'un champ magnétique statique.

Bloch et Purcell ont montré comment l'on pouvait détecter de façon simple le phénomène de résonance magnétique nucléaire pour de la matière condensée. Ils ont obtenu le prix Nobel en 1952. Purcell a montré qu'en plaçant de la matière dans une bobine placée dans un circuit résonnant, il apparaît une absorption à la fréquence de résonance. Ceci peut se détecter par une mesure d'impédance. C'est la technique utilisée en analyse chimique de nos jours. Bloch a eu une approche différente encore utilisée en imagerie IRM. Il considère qu'en présence d'un champ magnétique statique, les moments magnétiques atomiques s'orientent partiellement parallèlement au champ. L'échantillon étudié comporte donc un nombre très élevé de nucléons de sorte qu'il faut introduire une description statistique. On montrera dans le cours de physique statistique que si l'on appelle  $n_\alpha$  le nombre de spins dans l'état  $|\alpha\rangle$  et  $n_\beta$  le nombre de spins dans l'état  $|\beta\rangle$ , alors,

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \exp[-(E_\alpha - E_\beta)/k_B T]$$

Estimer l'ordre de grandeur du moment magnétique statique de  $1\text{cm}^3$  d'eau liquide en présence d'un champ magnétique statique  $B_0$  parallèle à  $O_z$  de 1 Tesla.

### 10.2.2 Ordre de grandeur du signal détecté

D'après ce qui précède, un élément de volume est caractérisé par un moment magnétique macroscopique. La deuxième étape du raisonnement de Bloch consiste à estimer la différence de potentiel qui apparaît aux bornes d'un solénoïde qui détecte la variation de flux de champ magnétique produite l'aimantation lorsqu'elle précesse autour de l'axe  $O_z$ . En effet, un champ magnétique tournant  $B_1$  porté par un vecteur unitaire perpendiculaire  $\vec{u} = \cos(\omega_0 t)\vec{e}_x + \sin(\omega_0 t)\vec{e}_y$  a pour effet d'orienter le moment magnétique dans le plan  $xOy$ . Le système est alors équivalent à une aiguille de boussole qui tourne à la fréquence  $\omega_0$  et induit une ddp dans une spire. Ceci explique le nom qu'il avait donné au phénomène : "nuclear induction". C'est l'acronyme de "RMN" choisi par Purcell qui est passé à la postérité. La question qui se pose est alors de savoir si la variation de flux créée par les spins nucléaires d'un échantillon est détectable. Voici un extrait de la conférence Nobel de Felix Bloch qui relate sa surprise après avoir estimé cette tension : *What amazed me most in my first calculations on this effect was the magnitude of the signals which one could expect from nuclear induction. In our example of a*



### 10.3. PRINCIPE DE L'IMAGERIE IRM. LAUTERBUR ET MANSFIELD (PRIX NOBEL DE MÉDECINE

*cubic centimeter of water in a normal field of a few thousands gauss they turned out to amount to the order of a millivolt.*

Essayons de reproduire le raisonnement de F. Bloch pour estimer la tension détectable. On rappelle l'expression de la composante radiale du champ magnétique créé par un dipôle magnétique de moment  $M$  à une distance  $r$  :

$$B_r = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2M \cos(\theta)}{r^3}$$

#### 10.2.3 Application à la chimie nucléaire. (Ernst, Prix Nobel de Chimie 1991, Wüthrich Prix Nobel de Chimie 2002)

En 1950, des mesures ont montré que le signal RMN présentait des décalages de fréquence associés à l'environnement électronique (c'est-à-dire aux liaisons chimiques) de l'ordre de quelques Hz. Pourquoi peut-on les mesurer en RMN ?

Ceci a été le point de départ d'un développement considérable de la RMN comme technique d'investigation des composés de chimie organique. La présence d'un signal à une certaine fréquence renseigne sur la présence d'un groupement chimique particulier. L'interaction entre spins nucléaires voisins peut être détectée. Elle permet de remonter aux distances internucléaires avec une précision de 0.01 nm. Ces techniques ont permis de remonter à la structure de protéines en solution. La RMN est ainsi une technique complémentaire de la diffraction de rayons X : elle ne nécessite pas de travailler sur un matériau cristallisé.

### 10.3 Principe de l'imagerie IRM. Lauterbur et Mansfield (Prix Nobel de Médecine 2003)

#### 10.3.1 Principe de l'imagerie : nature du signal

Toutes les techniques d'imagerie par RMN utilisent l'excitation des spins nucléaires à l'aide d'ondes radio. Elles induisent toutes une aimantation de la matière. Elles diffèrent par la nature du signal détecté : amplitude de l'onde radio émise par l'aimantation qui précesse autour d'un champ magnétique statique ou mesure du temps de relaxation de l'aimantation. A titre d'illustration, nous n'utiliserons ici que l'amplitude du signal émis.

On ne détecte que les atomes qui possèdent un moment magnétique nucléaire non nul. Expliquez pourquoi la technique est sensible à l'hydrogène mais pas à l'oxygène  $^{16}\text{O}$  ni au carbone  $^{12}\text{C}$ . Peut-on détecter le carbone  $^{13}\text{C}$  ?

#### 10.3.2 Principe de l'imagerie IRM : localisation du signal

L'amplitude du signal est reliée au nombre d'atomes d'hydrogène par unité de volume. Pourquoi peut-on alors distinguer les os et les différents tissus ?

Nous venons de préciser la nature du signal et son lien avec la nature des tissus. Il reste à comprendre comment l'on peut utiliser un tel signal pour reconstruire une image 3D. Les appareils d'imagerie par RMN (noter que le sigle IRM (imagerie par résonance magnétique) omet le N pour des raisons d'acceptabilité sociale...) utilisent des champs statiques  $B_0$  créés par des solénoïdes dans lesquels on installe les patients. Ces champs magnétiques présentent des gradients uniformes.

1. Expliquer en quoi ces gradients permettent de localiser les spins qui sont en résonance.
2. Quel est l'intérêt de développer des systèmes avec des aimants supraconducteurs pouvant générer des champs très intenses (plus de 10 T pour NeuroSpin au CEA de Saclay) ?

## 10.4 Description quantitative de l'interaction spin-champ

On se propose dans cette partie d'écrire les équations d'évolution de l'état d'un spin unique soumis à un champ magnétique oscillant. Dans le modèle utilisé, le spin est couplé uniquement au champ magnétique externe. Nous ne modéliserons pas l'interaction avec l'environnement de sorte que le processus d'absorption (au sens de dissipation de l'énergie du champ en chaleur) ne sera pas pris en compte. En revanche, nous allons observer que le champ fournit de l'énergie au spin dans la transition  $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$  (processus d'absorption d'un photon par le spin) et que le spin fournit de l'énergie au champ (processus d'émission stimulée) dans la transition  $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$ . Nous allons aussi retrouver le fait que l'application d'une impulsion de durée judicieusement choisie permet d'orienter le spin dans un état  $|\alpha\rangle_x$ .

1. Écrire le terme supplémentaire au Hamiltonien du système provenant de l'existence champ  $B_0\vec{e}_z + B_1(\cos(\omega t)\vec{e}_x + \sin(\omega t)\vec{e}_y)$  et des opérateurs de spin  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ .
2. On cherche une solution sous la forme  $|\Psi(t)\rangle = a_\alpha(t)|\alpha\rangle + a_\beta(t)|\beta\rangle$ . Établir le système :

$$\begin{cases} i\frac{da_\alpha(t)}{dt} = \frac{\omega_0}{2}a_\alpha + \frac{\omega_1}{2}e^{-i\omega t}a_\beta \\ i\frac{da_\beta(t)}{dt} = \frac{\omega_1}{2}e^{-i\omega t}a_\alpha - \frac{\omega_0}{2}a_\beta \end{cases}$$

3. On pose  $b_{\alpha,\beta}(t) = a_{\alpha,\beta}(t)\exp(\pm i\omega t/2)$ . Établir le système satisfait par  $b_{\alpha,\beta}(t)$ .
4. Montrer que :

$$\frac{d^2b_{\alpha,\beta}(t)}{dt^2} + \left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 b_{\alpha,\beta}(t) = 0$$

$$\text{avec } \Omega^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2$$

5. En déduire la solution en prenant comme condition initiale  $b_\beta(0) = 0$ .
6. Montrer qu'il est possible d'obtenir pour une durée  $t = \pi/\Omega$  une transition du spin de l'état  $|\beta\rangle$  vers l'état  $|\alpha\rangle$  de façon certaine.
7. Dans les mêmes conditions, dans quel état se trouve le spin après une impulsion de durée  $t = \pi/2\Omega$ . Calculer les valeurs moyennes des opérateurs  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$ . Que peut on en déduire ?
8. Quel est l'effet de la dissipation sur les résultats des questions précédentes ? La dissipation dépend aussi de l'environnement du spin. Il est donc envisageable comme suggéré à la question 3.1 d'étudier le temps caractéristique de relaxation du spin dû à la dissipation.

# TD11 : Oscillateur anharmonique : potentiel de Morse

L'objectif de ce TD est de se familiariser avec la théorie des perturbations stationnaires. La théorie des perturbations va nous permettre d'étudier un oscillateur non harmonique et donc de décrire avec plus de sens physique les vibrations moléculaires.

## 11.1 Oscillateur Harmonique

Dans cette section, après un rappel du cours, nous allons étudier la perturbation du potentiel harmonique pour une molécule diatomique par deux méthodes différentes.

### 11.1.1 Oscillateur harmonique non perturbé

On se place dans le cas de l'approximation harmonique (rappel du cours).

$$V(x) = V_0 \left( \frac{x}{\alpha} \right)^2 \quad (11.9)$$

1. Préciser l'Hamiltonien  $\hat{H}^0$  ainsi que ses valeurs propres  $E^0$  et la fréquence de vibration  $\omega$ .
2. Rappeler les expressions des opérateurs  $\hat{a}$ ,  $\hat{a}^\dagger$  et  $\hat{N}$  ainsi que le résultat de leurs actions sur les vecteurs propres de  $\hat{H}^0$ .

### 11.1.2 Oscillateur harmonique avec une perturbation harmonique : résolution directe

Nous allons maintenant étudier la perturbation de ce potentiel harmonique par un autre petit potentiel harmonique  $W = \frac{1}{2}\epsilon m \omega^2 x^2$  ( $\epsilon$  faible devant 1). Le nouveau système est donc toujours harmonique.

1. Écrire son Hamiltonien  $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}$ .
2. Utiliser le résultat précédent pour calculer les valeurs propres  $E_n$  de  $\hat{H}$  en fonction de  $\epsilon$ .
3. En déduire un développement limité des valeurs propres de  $\hat{H}$  en  $\epsilon$  jusqu'à l'ordre 2.

### 11.1.3 Oscillateur harmonique avec une perturbation harmonique : résolution perturbative

Nous allons utiliser la théorie des perturbations stationnaires pour calculer les valeurs propres du système perturbé et retrouver l'expression précédente.

1. Dans un premier temps, écrire la formule générale du cours pour les valeurs propres d'un système perturbé au premier ordre  $E_n^{(1)}$  et au second ordre  $E_n^{(2)}$ .
2. Calculer  $\widehat{W}$  en fonction des opérateurs création et annihilation.
3. Calculer pour une valeur donnée de  $n$ , les éléments de matrices qui interviennent dans l'expression précédente.
4. En déduire l'énergie du système perturbé jusqu'au second ordre en  $\epsilon$ . Comparer à l'expression obtenue précédemment (question 11.1.2-3)

## 11.2 Oscillateur non Harmonique : terme en $x^3$

Dans cette section nous allons appliquer la méthode des perturbations à un terme en  $x^3$  afin de décrire un potentiel anharmonique. La perturbation est donc ici :

$$W = \frac{1}{2^{3/2}} \epsilon \hbar \omega (x/\sigma_x^0)^3 \quad (11.10)$$

1. Tracer la variation du potentiel total en fonction de  $x$  avec  $\epsilon < 0$  ainsi que la forme du potentiel en  $x^3$ .
2. Quels sont les changements qualitatifs (introduits par le terme anharmonique) dans la description classique de l'oscillateur ?

### 11.2.1 Étude quantique : Développement en perturbation

1. Reprendre la description de la section précédente pour le terme en  $x^3$ . Exprimer les valeurs propres issues de la théorie des perturbations au deuxième ordre.
2. Exprimer l'écart entre deux niveaux successifs et comparer au cas harmonique.
3. Donner l'expression du cours pour la fonction d'onde perturbée au premier ordre
4. Appliquer cette expression à l'oscillateur harmonique perturbé par le terme en  $x^3$  pour la fonction d'onde de l'état fondamental et du premier état excité. Décrire qualitativement les deux premières fonctions propres en précisant les différences d'allure par rapport aux fonctions propres de l'oscillateur harmonique. Interpréter physiquement le résultat et comparer au cas classique.

## 11.3 Potentiel de Morse

Plus généralement, on peut modéliser l'interaction entre les atomes d'une molécule diatomique par le potentiel effectif proposé par Morse :

$$V(x) = V_0(1 - e^{-x/\alpha})^2 \quad (11.11)$$

$x$  est l'écart à la distance d'équilibre entre les deux atomes.

1. Tracer qualitativement ce potentiel.
2. Pour les faibles amplitudes de vibration, le développement limité au voisinage de zéro donne :

$$V(x) = V_0 \left(\frac{x}{\alpha}\right)^2 - V_0 \left(\frac{x}{\alpha}\right)^3 - \frac{7}{12}V_0 \left(\frac{x}{\alpha}\right)^4 \quad (11.12)$$

Quelles seraient les premières corrections d'énergies à considérer dans une approche perturbative ?

3. Le cas du potentiel de Morse est en fait exactement soluble. Les valeurs propres exactes du Hamiltonien dans le cas du potentiel de Morse sont :

$$E_n = 2V_0\gamma \left[ \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{\gamma}{2} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{\hbar}{\alpha\sqrt{2mV_0}} \quad (11.13)$$

Comparer au résultat obtenu par l'approche perturbative avec uniquement le terme en  $x^3$ .

4. Préciser l'énergie de dissociation de la molécule diatomique.
5. Application numérique : A partir d'une expérience d'absorption infrarouge réalisée sur le gaz HCl, on mesure les valeurs suivantes :  $V_0 = 5,35$  eV et  $\alpha = 0,58\text{\AA}$ . Déterminer  $\gamma$  et la fréquence de vibration caractéristique  $f = \omega/2\pi$ .  $M_H = 1$  g,  $M_{Cl} = 35$  g.

On peut lire avec profit le complément A<sub>XI</sub> du Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. Ce sujet de TD en est en partie inspiré.



# TD12 : Quelques applications de l'absorption et de la fluorescence des RX par les atomes

## 12.1 Absorption des rayons X

Une expérience grossière de transmission de rayons X par la matière permet d'obtenir un spectre similaire à celui reporté sur la figure 12.16. Les discontinuités sont nommées "seuils d'absorption". Dans le domaine des rayons X le phénomène d'absorption est généralement associé à un processus photo-électrique des électrons de coeur. Ainsi, les discontinuités observées sont caractéristiques des espèces atomiques présentes.

1. Calculer la valeur en électron volts (eV) des énergies auxquelles se manifestent les seuils d'absorption.
2. Expliquer l'origine physique de ces seuils d'absorption.
3. Si l'on suppose que le matériau traversé par le rayonnement est constitué d'un seul type atomique, peut-on deviner de quel élément il s'agit

## 12.2 Fluorescence

Le phénomène de fluorescence apparaît lorsque qu'à la suite d'une perturbation (décharge, bombardement électronique ou ionique, irradiation...), un électron d'une couche profonde est libéré de l'atome. Il laisse alors le système dans un état instable qui tendra à minimiser son énergie totale en faisant transiter un électron d'une couche supérieure vers l'état quantique laissé vacant. Cette transition électronique, par conservation de l'énergie, est alors souvent accompagnée de l'émission d'un photon dit "de fluorescence".

1. Pour un composé d'argent ( $Z=47$ ), est-il possible de prévoir (approximativement) l'énergie des photons provenant de raies de fluorescence possibles entre les couches  $n = 1$  et  $n = 2$  ?
2. Quel peut être l'intérêt de connaître les spectres relatifs de fluorescence de l'argent et de l'étain (par exemple) ?

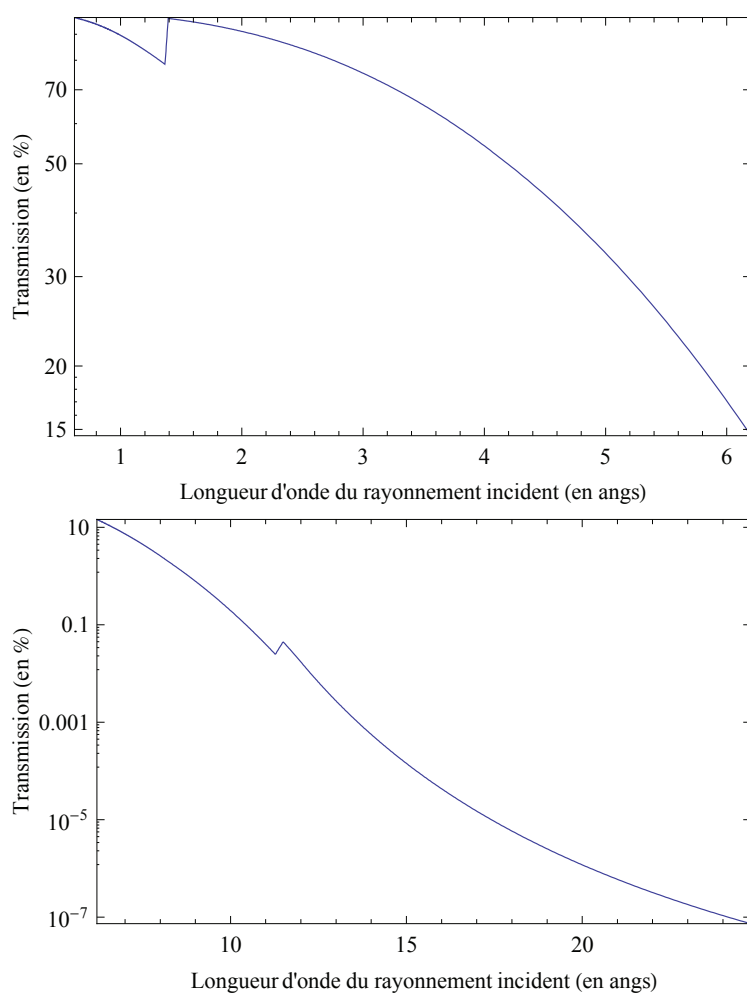


FIGURE 12.16 – Transmission d'un faisceau en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident



## 12.3 Structure fine des niveaux atomiques

Un examen plus détaillé des spectres de fluorescence de gaz constitués d'éléments purs laisse apparaître des pics d'émission assez proches en énergie et que le modèle hydrogénoïde vu en cours ne peut suffire à expliquer.

### 12.3.1 Couplage L-S

Depuis Stern et Gerlach (et surtout Goudsmit), nous savons que l'électron est porteur d'un moment cinétique intrinsèque nommé "spin",  $\vec{S}$ . À ce titre, tout électron est donc aussi porteur d'un dipôle magnétique.

Par ailleurs, chaque électron gravitant autour d'un noyau possède un moment cinétique orbital engendrant un moment magnétique orbital. Ainsi, même dans une approximation d'électrons indépendants, on doit s'attendre à ce que ces deux dipôles magnétiques interagissent modifiant par ce fait l'énergie des niveaux atomiques.

Le Hamiltonien électronique d'un atome contient donc, en plus du terme cinétique et du terme d'énergie potentiel coulombienne d'attraction du noyau, un terme de couplage dit "spin-orbite" de la forme :

$$H_{SO} = \hat{\xi}(r) \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}$$

Le Hamiltonien du système fait maintenant explicitement apparaître un mélange entre composantes de spin et composantes du moment orbital. Si l'on note  $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$  l'opérateur moment cinétique total, on démontre alors :

- qu'un état quantique est caractérisé par un jeu de nombres quantiques  $|n, \ell, s, j, m_j\rangle$  où  $n, \ell$  et  $s$  sont toujours respectivement le nombre quantique principal, orbital et de spin. Les nombres additionnels  $j$  et  $m_j$  sont respectivement associés au module du moment cinétique total et à sa projection sur la direction  $\vec{e}_z$ .
- que l'énergie des niveaux atomiques est modifiée selon l'expression :

$$\Delta E_{SO} = \xi_{n\ell} \langle n, \ell, s, j, m_j | \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} | n, \ell, s, j, m_j \rangle$$

avec, par exemple, pour une orbitale  $2p$  hydrogénoïde :  $\xi_{2p} = Z^4 \frac{mc^2 \alpha^4}{48\hbar^2}$  où  $\alpha \approx 1/137$  est nommée "constante de structure fine".

1. Trouver les valeurs possibles de projection sur  $\vec{e}_z$  du moment cinétique total pour une particule de spin  $1/2$  et de nombre quantique orbital  $\ell = 1$ . Donner le nombre de combinaisons associées à chaque valeur.
2. Quelles sont les valeurs de  $j$  nombre quantique du moment cinétique total compatibles avec la liste précédente ?
3. Pour un niveau hydrogénoïde  $\ell = 1$ , comment varie alors avec  $j$  l'écart énergétique entre les sous-niveaux séparés par la correction "spin-orbite" ? Combien d'électrons chaque sous-niveau peut-il accueillir ?

### 12.3.2 Raies $K_\alpha$

On ne s'intéressera ici qu'aux raies de fluorescence provenant d'une désexcitation électronique depuis un état  $2p$  vers l'état  $1s$ . Ces raies sont nommées  $K_\alpha$  et sont généralement les plus intenses.

1. Quels sont les éléments chimiques que l'on doit soumettre à une excitation pour obtenir un rayonnement de fluorescence  $K_\alpha$  autour de  $\lambda \approx 1\text{\AA}$  ?
2. Combien existe-t-il de raies  $K_\alpha$  ? Parmi celles-ci, quelle raie de fluorescence doit-on choisir pour générer un rayonnement monochromatique le plus intense ?

## 12.4 Excitation de la cible et limite technologique

Les appareils de radiographie exploitent les propriétés pénétrantes des rayons X au travers de la matière. Par exemple, en médecine, les os, les différents organes ou tissus absorbent différemment les photons dans la gamme des rayons X ce qui permet souvent une imagerie en transmission suffisante à l'établissement du diagnostic (voir figure 12.17).

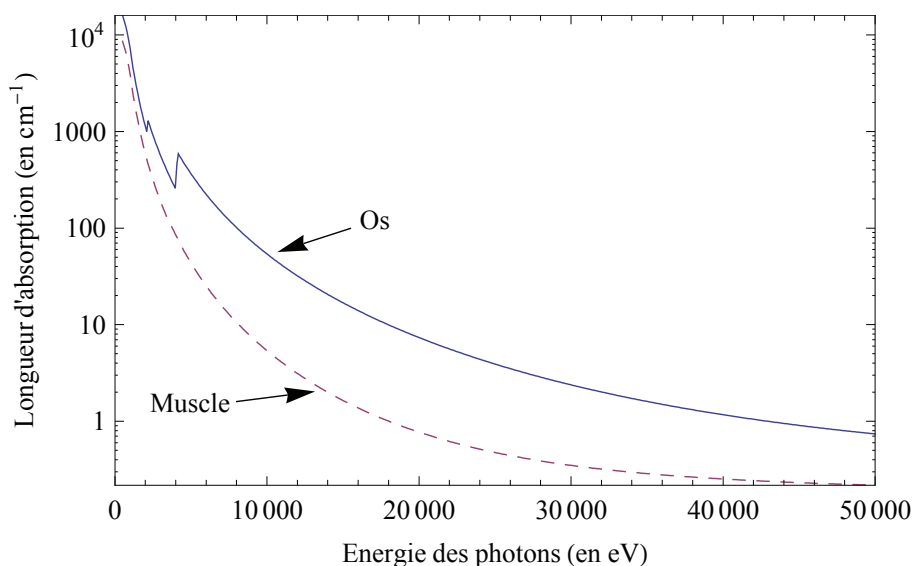


FIGURE 12.17 – Longueur d'atténuation des R-X pour du muscle ou de l'os (composition ICRU)

Le principe de base est la fluorescence d'une cible excitée par un faisceau d'électrons. Lorsque les électrons pénètrent la cible (anode) on considère que leur énergie cinétique peut être convertie essentiellement selon un des processus suivants :

- création de chaleur ( $>99\%$  !)
- décélération progressive et création subséquente d'un rayonnement de freinage (bremsstrahlung)
- ionisation par éjection d'électrons du cortège atomique.

Ces phénomènes sont créés au sein d'un dispositif (fig. 12.18) nommé "tube à rayons X" (tube de Coolidge).

Le spectre de rayonnement obtenu dépend de la tension accélératrice appliquée aux électrons comme reporté sur la figure 12.19 pour une cible de molybdène.

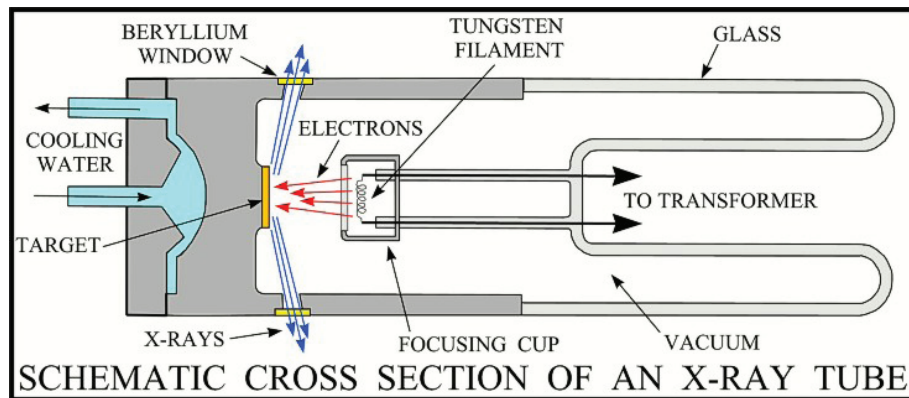


FIGURE 12.18 – Vue schématique d'un tube à rayons X. La dimension totale est de l'ordre de 30 cm.

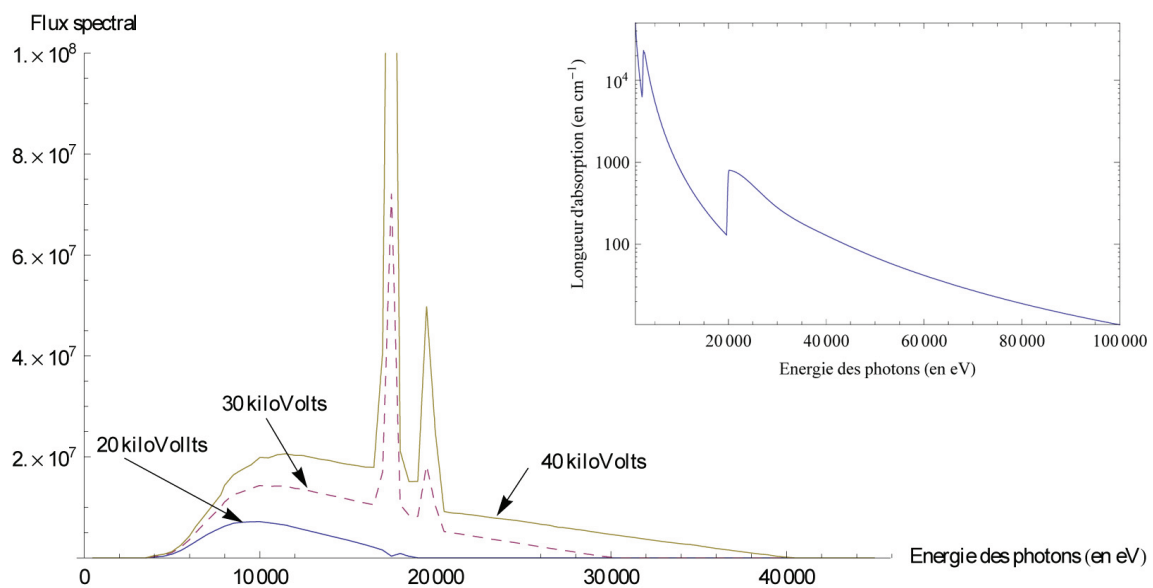


FIGURE 12.19 – Le flux spectral d'un tube avec une cible en molybdène (en nb de photons par seconde par  $\text{mm}^2$  et par intervalle de 0.5 KeV) pour un 1mA de courant incident est reporté en fonction de la tension appliquée aux électrons. En insert, le spectre d'absorption de ce même matériau.

1. Proposer un moyen efficace d'augmenter le flux de fluorescence pour une longueur d'onde donnée (sans changer la technologie du dispositif).
2. Un tube à rayons X standard fonctionne avec un courant d'électrons de 30 mA soumis à une tension accélératrice de 40 kV. Typiquement, la tache d'impact des électrons sur l'anode est inférieure à, ou de l'ordre de  $0,5 \text{ cm}^2$ . On simplifie le système de refroidissement en supposant maintenant que la cible (l'anode) est en cuivre (conductivité thermique  $\lambda_{\text{Cu}} \approx 400 \text{ W/m K}$  et température de fusion  $T_f \approx 1300 \text{ K}$ ) d'épaisseur effective de l'ordre du centimètre et que sa face arrière est maintenue à température constante  $T_{\text{eau}} = 300 \text{ K}$ . En supposant que le refroidissement de la cible se fait par conduction vers la face arrière et rayonnement par la face avant, peut-on estimer les possibilités d'augmentation du flux de photons émis par le tube ?

## 12.5 Une application : radiographie et histoire de l'art

Une Vierge à l'Enfant, attribuée à l'atelier de Dierick Bouts (1420-1475), laisse apparaître des signes de repentir de la part de l'artiste (figures 12.20). Une première radiographie fait surtout ressortir la structure en bois sur laquelle la peinture fut effectuée<sup>1</sup>. Une fois cette première difficulté levée, il s'agit d'être capable de mettre en évidence les zones sur lesquelles l'artiste a voulu appuyer l'effet lumineux.

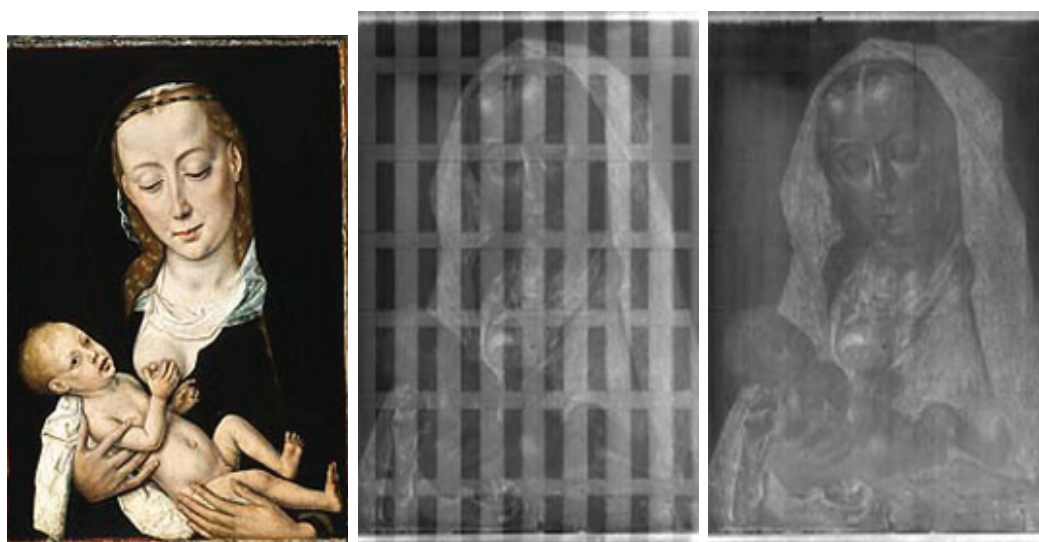


FIGURE 12.20 – De gauche à droite : le tableau dans le domaine visible puis aux rayons X avec et sans l'effet de la structure en bois.

1. En fait, de tels renforcements entrecroisés ne sont jamais originaux, pour les panneaux de petites dimensions. Ces "parquetages" ont été ajoutés bien plus tard, souvent au 19ème siècle, pour essayer de redresser les panneaux en bois, qui ont souvent tendance à prendre des courbures importantes avec le temps. Les parquetages rigides sont maintenant abandonnés, car ils font plus de mal que de bien.

1. Comment peut-on faire en sorte que les variations d'épaisseur de la structure en bois puissent ne plus apparaître sur la radiographie ?
2. Dans l'hypothèse où il s'agirait là d'un faux, il est possible d'utiliser la spectroscopie d'absorption des rayons X pour mettre en évidence l'utilisation de pigments non encore employés (voire découverts) à l'époque à laquelle l'œuvre est supposée avoir été peinte. Les pigments à base de cadmium sont souvent employés dans la peinture à partir du XIX<sup>ème</sup> siècle (jaune ou rouge, voire vert) alors que le blanc de plomb est utilisé soit comme masquant, dans le cas d'un repentir, soit pour au contraire faire ressortir un éclat de blancheur (figures 12.21). Quelle est l'énergie de photons à employer pour être en mesure de faire ressortir les zones où l'artiste s'est employé à accentuer l'effet lumineux (arête du nez, partie supérieure du sein, front)

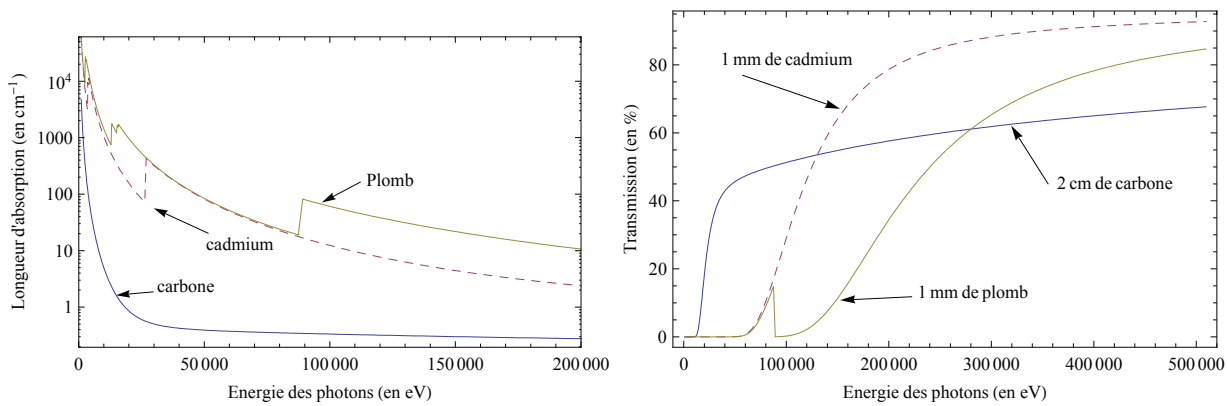


FIGURE 12.21 – La fraction de rayonnement transmis pour une épaisseur  $x$  de matériau suit une loi  $I_t(x)/I_i = e^{-\mu x}$ . A gauche : longueur d'absorption  $1/\mu$  pour le carbone, le cadmium et le plomb. A droite, la transmission au travers des épaisseurs particulières de chaque matériaux présents.

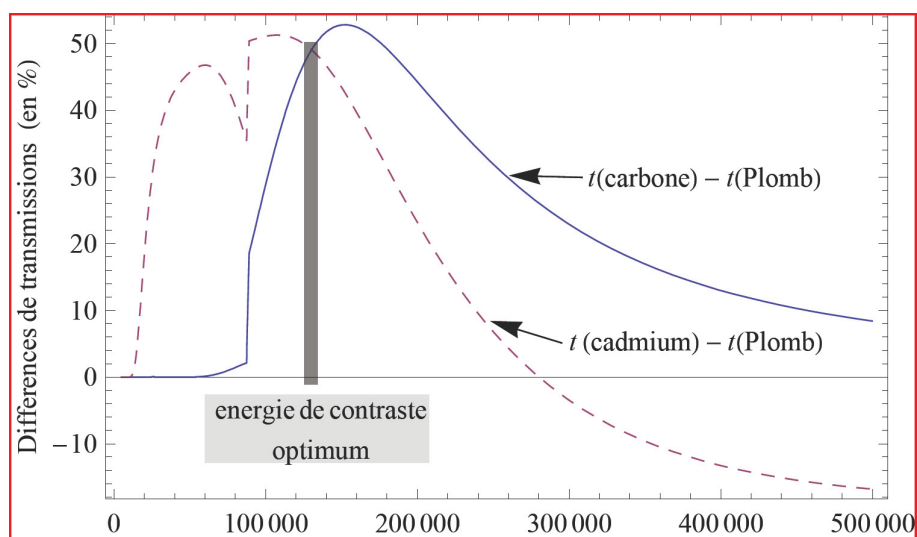


FIGURE 12.22 – Le contraste optimal est obtenu lorsque les différences de transmission sont les plus importantes.

# TD13 : Approximation classique et dénombrement dans l'espace des phases

Un gaz parfait est un gaz constitué de  $N$  particules monoatomiques, de masse  $m$ , quasi ponctuelles, indépendantes (en interaction, notamment collisionnelle, mais les effets énergétiques de ces interactions sont négligés) enfermées dans un récipient de volume  $V = L^3$ .

## 13.1 Approche quantique

### 13.1.1 Niveaux d'énergie

Cette approche consiste à résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire d'une particule (équation aux valeurs propres de l'énergie) dans le modèle d'un puits de potentiel infini. Le calcul a déjà été fait pour un puits à une dimension (voir PC 1). En remarquant que le Hamiltonien à 3D s'écrit comme la somme de 3 Hamiltoniens à une dimension, montrer que les états stationnaires d'une particule dans la boîte s'écrivent :

$$(x, y, z) = A \sin(k_1 x_1) \sin(k_2 x_2) \sin(k_3 x_3)$$

avec la condition de quantification :

$$k_i = n_i \frac{\pi}{L} \quad \text{avec} \quad n_i \in \mathbb{N}^*$$

et l'énergie correspondante

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2)$$

On note  $\vec{k}$  le vecteur d'onde de composantes  $(k_1, k_2, k_3)$ .

### 13.1.2 Ordre de grandeur - Densité d'états

Les niveaux d'énergie constituent un ensemble dénombrable de valeurs discrètes. Calculer l'ordre de grandeur de l'écart  $\Delta E$  entre les deux premiers niveaux d'énergie, par exemple pour l'atome  $^{32}\text{S}$  avec  $L = 0,1$  m. L'exprimer en J, en eV, en K.

En déduire qu'il est possible de traiter l'énergie comme une variable continue, et calculer la densité énergétique d'états du système.

## 13.2 Approche classique

Comme pour le problème quantique, on traite le cas d'une particule unique dans le récipient, mais en utilisant un micro-espace des phases.

Calculer le volume du micro-espace des phases accessible à une particule dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$ .

## 13.3 Comparaison des deux approches

En rapprochant les résultats des questions 1 et 2, introduire le volume associé à un état quantique dans l'espace des phases, à la limite des grands nombres quantiques. On retrouve l'*approximation classique* pour la translation.



# TD14 : Liaison chimique, le cas de la molécule $\text{H}_2^+$

Le but de ce TD est de calculer par la méthode variationnelle les orbitales atomiques de la molécule  $\text{H}_2^+$  et de discuter de sa stabilité. On rappelle que cette molécule est constituée d'un électron délocalisé autour de deux protons.

On note  $z$  l'axe de la molécule passant par les deux protons. On choisit l'origine à mi-distance entre ces deux noyaux, et l'on note  $d$  la distance les séparant. Leurs positions sont alors repérées par :

$$\mathbf{R}_1 = -\frac{d}{2} \frac{\mathbf{z}}{|\mathbf{z}|} \quad \text{et} \quad \mathbf{R}_2 = +\frac{d}{2} \frac{\mathbf{z}}{|\mathbf{z}|}. \quad (14.14)$$

Soit  $\mathbf{r}$  la position de l'électron dans ce repère, on note la distance relative de l'électron à chaque proton :

$$\mathbf{r}_{1/2} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{1/2}. \quad (14.15)$$

## 14.1 Énergies propres et états propres de l'électron autour des noyaux

Pour déterminer les orbitales atomiques de cette molécule, on utilise l'approche variationnelle, en supposant que la fonction d'onde de l'électron est une superposition linéaire d'une orbitale atomique de chacun des noyaux, notées respectivement  $\varphi_{1/2}$ . Notre fonction test, s'écrit alors :

$$\psi(\mathbf{r}) = c_1 \varphi_1(\mathbf{r}_1) + c_2 \varphi_2(\mathbf{r}_2). \quad (14.16)$$

Pour des raisons de symétrie, on choisira pour les orbitales atomiques  $\varphi_{1/2}$  l'orbitale  $1s$  et l'on note  $\varphi_{1/2} = \varphi_{1s}$ .

1. Rappelez la forme de la fonction d'onde de l'électron dans l'état fondamental d'un atome hydrogénoïde (un électron en orbite autour d'un noyau de  $Z$  protons) :  $\varphi_{1s}(\mathbf{r})$ .
2. Écrivez le Hamiltonien de la molécule dans l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire en considérant les noyaux comme de simples "générateurs d'un potentiel" occupant des positions fixes dans l'espace.

On veut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger  $\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$  pour trouver les énergies propres  $E$  du système. Avant cela, on remarquera que le Hamiltonien précédent possède un terme constant. On peut donc simplifier le calcul en le retranchant des énergies. En notant :

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad \text{et} \quad E' = E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}, \quad (14.17)$$

on cherche les énergies propres  $E'$ .

Nous avons vu dans le cours que la méthode variationnelle consiste à trouver les fonctions d'onde qui minimisent la fonctionnelle  $E[\psi] = \frac{\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}'|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$ . Pour une fonction test consistant en une superposition linéaire d'états, tel que nous en avons fait la supposition, on peut appliquer la méthode de Ritz pour minimiser la fonctionnelle  $E[\psi]$ . On note  $\mathbf{c}$  le vecteur contenant les coefficients :

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \quad (14.18)$$

permettant de définir la fonction test. En notant  $S$  la matrice dont les éléments sont les produits scalaires  $S_{ij} = \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle$ , la méthode de Ritz nous dit que minimiser la fonctionnelle se ramène à résoudre le système d'équations linéaires donné par :

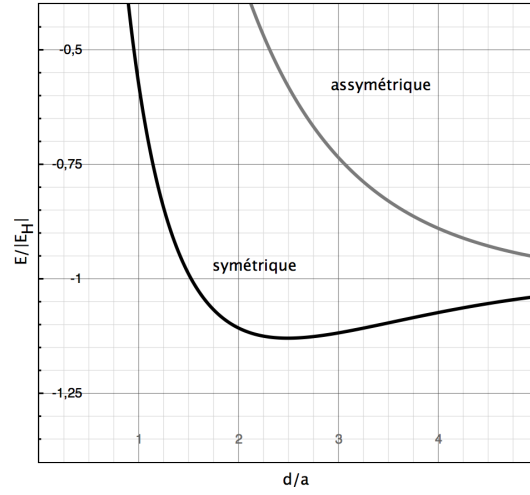
$$H\mathbf{c} - ES\mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (14.19)$$

On notera  $H'_{i,j} = \langle\varphi_i|\hat{\mathcal{H}}'|\varphi_j\rangle$  les éléments de matrice du Hamiltonien. Par symétrie, on remarque que  $H'_{11} = H'_{22}$ ,  $H'_{12} = H'_{21}$ ,  $S_{11} = S_{22} = 1$  et  $S_{12} = S_{21} = S$ . La forme analytique de ces coefficients est donnée dans le formulaire.

3. Donner la condition sur le déterminant du système (14.19), pour qu'il existe une solution non triviale. En déduire les énergies propres minimisant la fonctionnelle.
4. Recherche des fonctions d'onde. Écrivez la condition de normalisation de la fonction d'onde. Explicitez le système d'équations défini à l'équation (14.19). En substituant les énergies propres précédemment calculées, déduisez de ces trois équations les fonctions propres qui leur sont associées. Commentez leur parité.

## 14.2 Stabilité de la molécule

5. Exprimez, pour les deux états propres, l'énergie totale  $E_{1/2}$  de la molécule  $H_2^+$ . La figure ci-dessous en donne l'allure. Discutez la stabilité de la molécule  $H_2^+$ .



6. Comparez, à la distance d'équilibre, l'énergie totale de la molécule  $|E_1|$ , avec l'énergie d'ionisation de l'hydrogène  $|E_H|$ . Concluez sur la stabilité relative de ces deux systèmes.
7. Calculez l'énergie approchée  $E'_1$  de l'électron seul, dans l'état liant pour les deux cas limites  $d \rightarrow 0$  et  $d \rightarrow \infty$ . Quelles devraient être ses valeurs exactes ?
8. Quel autre paramètre pourrait-on faire varier afin d'améliorer notre approximation variationnelle et obtenir des résultats exacts dans les deux cas limites ?

### 14.3 Formulaire

$$\begin{aligned}
 S_{ij} &= \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_i) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_j) d^3\mathbf{r} & H_{ij} &= \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathcal{H}} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_j) d^3\mathbf{r} \\
 S_{11} &= S_{22} = 1 & H_{11} &= H_{22} = E_H + 2E_H \left[ \frac{a}{d} - \left(1 + \frac{a}{d}\right) e^{-2d/a} \right] \\
 S_{12} &= S_{21} = S = \left(1 + \frac{d}{a} + \frac{d^2}{3a^2}\right) e^{-d/a} & H_{12} &= H_{21} = E_H S_{12} + 2E_H \left(1 + \frac{d}{a}\right) e^{-d/a}
 \end{aligned}$$

$$a = \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = 52,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$E_H = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} = -13,6 \text{ eV}$$



# TD15 : Capacité calorifique d'un gaz de molécules diatomiques

On se propose de déterminer l'expression de la chaleur spécifique d'un gaz de molécules diatomiques (en prendra le cas de la molécule<sup>2</sup> H-D) à 600 K puis à 3000 K.

On rappelle que le Hamiltonien d'une molécule diatomique peut s'écrire sous la forme de trois termes principaux<sup>3</sup> :

$$\hat{h} = \hat{h}_{tr} + \hat{h}_{rot} + \hat{h}_{vib}$$

où

$$\hat{h}_{tr} = \frac{\hat{P}^2}{2M}, \quad \hat{h}_{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad \hat{h}_{vib} = \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\hat{x}^2.$$

Les valeurs propres de ce Hamiltonien, dans l'approximation du découplage entre formes d'énergie, sont telles que :  $\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib}$ .

Par suite du choix du zéro des énergies, seules les énergies de translation, de rotation et de vibration sont prises en compte.

On rappelle les résultats suivants :

- $\varepsilon_{rot} = BJ(J+1)$  où  $B = \hbar^2/(2I)$  et  $J$  est un entier positif ou nul. Chaque niveau d'énergie de rotation est dégénéré  $2J + 1$  fois ;
- $\varepsilon_{vib} = \hbar\omega(n + 1/2)$  où  $n$  est un entier positif ou nul. Les niveaux de vibration n'étant pas dégénérés.

Pour les applications numériques qui suivront, on prendra :  $B/k_B=64$  K et  $\hbar\omega/k_B=5382$  K

---

2. On rappelle que D est le deutérium, isotope de l'hydrogène, dont le noyau comprend un proton et un neutron.

3. On suppose que la molécule est dans son état électronique fondamental. Dans l'approximation de "Born-Oppenheimer", le Hamiltonien effectif qui commande le mouvement des noyaux s'écrit :  $\hat{h} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + V_{eff}$ . Où  $r$  est la distance entre les noyaux,  $M$  et  $\mu$  sont les masses totale et réduite de la molécule. On montre que le mouvement autour du centre de masse peut se décomposer en une variation de la longueur de la molécule  $r$  et des rotations autour du centre de masse. On rappelle qu'il existe une longueur d'équilibre  $r_0$  de la liaison correspondant au minimum de  $V_{eff}(r)$ . On posera, dans ce qui suit,  $r = r_0 + x$  et on supposera  $x \ll r_0$ . On prendra le zéro de l'énergie comme  $V_{eff}(r_0)$  et on se placera dans l'approximation harmonique. Classiquement, l'énergie de rotation de la molécule s'écrit  $\frac{1}{2}I\Omega^2$  où  $I$  est le moment d'inertie de la molécule :  $I = \mu r_0^2$  ( $r$  est supposé constant), et  $\vec{\Omega}$  est le vecteur rotation relié au moment cinétique  $\vec{L}$  par :  $\vec{L} = I\vec{\Omega}$ .

1. Montrer que la chaleur spécifique peut s'écrire sous la forme d'une somme de trois termes associés aux trois formes de l'énergie. On précisera toutes les hypothèses et approximations utilisées.
2. Calculer la chaleur spécifique à 600 K et à 3000 K.
3. Tracer l'allure de  $C_V(T)$ . Préciser la limite de validité du modèle à haute température.

# TD16 : Paramagnetisme

Prenons un système cristallin à  $N$  atomes (ions) dans un volume  $V$ . Chaque ion est doté d'un moment magnétique  $\mu$  associé à une valeur de spin  $\pm 1/2$ . En présence d'un champ magnétique externe  $\vec{H}$ , deux états énergétiques différents vont être possibles : si  $\mu$  est orienté parallèle ou antiparallèlement au champ appliqué. Pour le cas où les moments s'orientent parallèlement au champ, on dit que le système est paramagnétique. En absence de champ magnétique ( $\vec{H} = 0$ ), les niveaux sont dégénérés et énergétiquement équivalents. Dans tous les cas, on considère que les ions n'interagissent pas entre eux, de sorte que la configuration magnétique individuelle ne dépend pas de celle de ces voisins.

## 16.1 Approche microcanonique

1. Comment décrit-on l'interaction entre un moment magnétique et un champ externe (Hamiltonien correspondant) tel que  $\vec{H} = H_0 \vec{k}$  pour le système magnétique étudié ?
2. Dénombrer le nombre d'états microscopiques d'énergie  $E$  en considérant qu'il existe un nombre de spins alignés parallèlement ( $n_+$ ) et antiparallèlement ( $n_-$ ) à  $\vec{H}_0$ .
3. Quel est l'entropie du système et l'expression de  $E$  en fonction de la température  $T$  du système ? Rappel (definition de l'entropie) :  $\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N$
4. Comment dépend l'aimantation du système (somme totale des moments) des populations  $n_+$  et  $n_-$  ? Déduire l'expression correspondante.

## 16.2 Approche canonique

Le système est maintenant en contact avec un thermostat de température  $T$ .

1. Comment décrit-on un état pour ce système ? Quelle est l'énergie associée ?
2. Donner la fonction de partition du système.
3. Quel est l'énergie moyenne et l'aimantation du système ?

4. À partir de l'expression de l'aimantation, vérifier qu'on trouve la loi de Curie, i.e. que la susceptibilité magnétique  $\chi$  est inversement proportionnelle à la température. Rappel de la définition de  $\chi$  :  $\chi = \lim_{H_0 \rightarrow 0} \frac{M}{H_0}$
5. Quelles sont les fluctuations en énergie ? Comparer ces résultats avec ceux obtenus dans la première partie du problème (limite thermodynamique).



# TD17 : Un modèle d'adsorption

L'adsorption physique correspond à la fixation d'atomes ou de molécules sur la surface d'un solide constituant l'adsorbant. sera traitée à l'aide des techniques grand-canoniques. Un récipient, de volume  $V$ , est un réservoir de particules supposées se comporter comme un gaz parfait, à la pression  $p$ . Le gaz est en contact avec un adsorbant dont la surface présente  $B$  sites (pièges) identiques. L'approximation classique est supposée valide.

La surface est supposée parfaitement plane et lisse afin de présenter des sites identiques.

## 17.1 Adsorption monocouche sans interaction

Dans ce modèle simple, on suppose que chaque site est susceptible d'adsorber une seule particule, dans un état unique d'énergie  $-\epsilon_0$  (représentant l'énergie de liaison de l'atome dans le piège).

1. En prenant comme système ouvert l'ensemble des particules adsorbées dans des sites discernables, ce qui revient également à considérer l'ensemble des sites lui-même, calculer la fonction de partition grand-canonique  $\Xi$ .
2. Calculer, à l'équilibre, le nombre moyen  $\bar{N}$  de particules adsorbées en fonction de  $\mu$  (potentiel chimique) et  $\beta$  (température statistique). Tracer l'allure du taux d'adsorption  $\theta = \bar{N}/B$  en fonction de la pression.

## 17.2 Adsorption multicouche

Ce modèle est destiné à rendre compte d'une adsorption par des couches successives comportant en premier lieu la fixation de  $N_0$  particules ( $0 \leq N_0 \leq B$ ) suivie de la fixation de particules sur les  $N_0$  premières qui jouent le rôle de germes de condensation progressive. On suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules fixées sur des sites différents, mais les particules piégées sur un même site sont évidemment en interaction. L'énergie de fixation des particules de la première couche est toujours  $-\epsilon_0$  et celle des particules suivantes  $-\epsilon_1$ , quel que soit l'ordre de la couche.

1. En prenant comme système ouvert l'ensemble des particules adsorbées sur l'ensemble des sites, calculer la fonction de partition grand canonique  $\Xi$ .
2. Calculer, à l'équilibre, le nombre moyen de particules  $\bar{N}$  adsorbées. Tracer l'allure du taux d'adsorption  $\theta = \bar{N}/B$  en fonction de la pression.



# TD18 : Condensation de Bose et système de fermions à 2 niveaux

## 18.1 Système de bosons au voisinage de l'état fondamental : condensation de Bose

1. Rappeler les nombres moyens d'occupation d'un état d'énergie  $\varepsilon$  pour un ensemble de bosons, en équilibre à la température  $T$ .
2. On considère un ensemble de  $N_0$  bosons libres. On veut "condenser" un nombre macroscopique de bosons dans l'état fondamental (pris ici d'énergie nulle). Déterminer alors le potentiel chimique  $\mu$  en fonction de  $N_0$ .
3. On s'intéresse maintenant aux états proches de l'état fondamental. Soit donc un tel état excité d'énergie  $\varepsilon$ , avec la condition  $\varepsilon \ll k_B T$  (typiquement  $\frac{\varepsilon}{k_B T} \approx 10^{-3}$ ). Montrer que la population de cet état est négligeable devant  $N_0$ . Il s'agit là d'une caractéristique de la statistique de Bose-Einstein : lorsqu'il y a condensation, c'est exclusivement dans l'état fondamental (applications à la supraconductivité, la superfluidité de l'hélium 4, le refroidissement d'atomes)

## 18.2 Système de fermions à deux niveaux : modèle simplifié de semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur peut être modélisé par un système à deux niveaux. On suppose dans ce modèle simple que les électrons du matériau considéré possèdent deux niveaux d'énergie accessibles  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  de dégénérescence (y compris le spin)  $g_1 = g_2 = g = N$  où  $N$  est aussi le nombre d'électrons du système. On considérera que  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ .

1. En utilisant la statistique de Fermi-Dirac, rappeler les nombres moyens d'occupation des deux états, c'est à dire les nombres d'électrons  $N_1$  et  $N_2$  dans les niveaux d'énergie  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  à l'équilibre
2. Calculer le potentiel chimique  $\mu$  du système en fonction de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  à l'équilibre.

3. Calculer l'énergie du système, en fonction de  $N$ ,  $\mu$  et l'écart énergétique  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ . En déduire l'expression de la capacité calorifique électronique en fonction de la température  $T$  et de  $\Delta\varepsilon$ .
4. Calculer le nombre d'électrons dans le niveau d'énergie le plus élevé. Simplifier ce résultat en utilisant le fait que  $\Delta\varepsilon$  est de l'ordre de 1 eV.
5. La conductivité électrique du semi-conducteur est proportionnelle au nombre d'électrons dans la bande de conduction qui est le niveau d'énergie le plus élevé. Montrer que l'on peut déterminer  $\Delta\varepsilon$  à partir de la mesure expérimentale de la conductivité en fonction de la température.

# TD19 : Chaleur spécifique du graphite

Le graphite est constitué de plans parallèles de carbone, appelés graphènes, liés par des forces faibles (type Van der Waals). Le réseau cristallin d'un plan est hexagonal, c'est-à-dire que chaque plan est constitué d'atomes de carbone répartis aux sommets d'hexagones réguliers, qui pavent le plan (figure 19.23). Les électrons  $\pi$ , à raison d'un électron par atome, participent à la cohésion de l'ensemble. On s'intéresse ici à ces électrons délocalisés, et on va utiliser pour cela un modèle très simple : on considère que ces électrons mis en commun sont astreints à rester dans un plan parallèle aux plans de carbone, mais qu'ils sont libres à l'intérieur de ce plan. Ils peuvent ainsi être assimilés à un gaz d'électrons libres, à deux dimensions. On considère donc un tel gaz, supposé dans un carré de côté  $L$ .

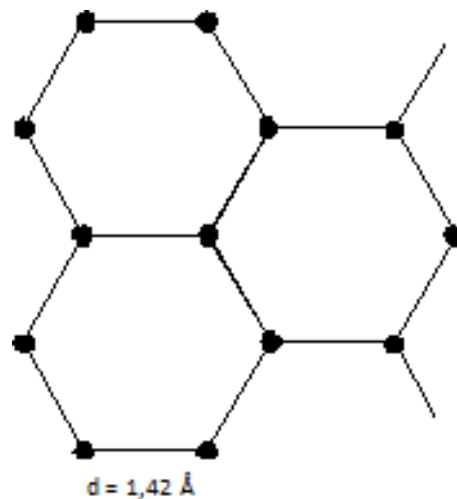


FIGURE 19.23 – Plan de graphène

## 19.1 Gaz d'électrons libres à 2 D

1. La distance entre 2 atomes de carbone voisins (côté de l'hexagone) est  $d = 0,142 \text{ nm}$ . Déterminer la densité surfacique  $\sigma$  d'électrons libres dans un plan.
2. Rappeler l'expression de l'énergie d'un état stationnaire d'un électron libre dans une boîte carrée de côté  $L$  (on notera  $n_1, n_2$  les deux entiers naturels qui quantifient l'énergie). En raisonnant graphiquement dans l'espace  $(n_1, n_2)$  des nombres quantiques, donner l'ordre

de grandeur de l'écart maximal entre deux niveaux d'énergie, pour une boîte de dimensions macroscopiques ( $L = 1$  cm). Comparer à  $k_B T$  à la température ambiante (300 K).

## 19.2 Densité d'états électroniques

1. Dénombrer les états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$ . On notera  $dN$  ce nombre. En déduire la densité d'états électroniques.
2. Retrouver directement cette densité  $g(E)$  en utilisant l'approximation classique.

## 19.3 Niveau de Fermi

1. En calculant le nombre total d'électrons,  $N_{tot}$ , donner la relation qui lie le potentiel chimique  $\mu$  et la densité d'électrons  $\sigma$ .

On donne :

$$\int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{dx}{e^x + 1} = \ln(e^{\beta\mu} + 1)$$

2. En supposant que  $\mu \gg k_B T$ , montrer que  $\mu$  varie très peu avec la température, et peut être assimilé au niveau de Fermi  $E_F = \mu(T = 0)$ . Le déterminer en fonction de  $\sigma$ , et donner sa valeur numérique en eV.

## 19.4 Capacité calorifique

1. Déterminer l'énergie moyenne des électrons et en déduire leur contribution à la capacité calorifique du graphène.

On utilisera la relation suivante, valable pour  $\beta\mu \ll 1$  :

$$\int_0^{\infty} \frac{E^p}{\exp[\beta(E - \mu)] + 1} dE \approx \mu^{p+1} \left( \frac{1}{p+1} + \frac{\pi^2}{6} \frac{p}{(\beta\mu)^2} \right)$$

2. Comparer le résultat obtenu aux données expérimentales suivantes sur le graphite : Capacité calorifique molaire expérimentale du graphite :
  - à 300 K :  $C = 8,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .
  - à  $T < 2$  K :  $C = 0,0325T^3 + 0,031T$ , en  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

# TD20 : Centre colorés dans des cristaux ioniques

D'après Y. Quéré , "Physique des matériaux"

Considérons le solide diatomique NaCl. On sait qu'il s'agit là d'un solide ionique de structure c.f.c (cubique à faces centrées). L'empilement, qui est compact est rappelé ci-dessous à gauche. L'arrangement des ions, vus parallèlement à une face de cube, apparaît ci-dessous à droite.

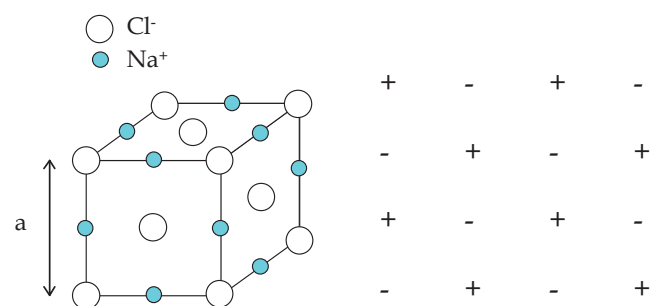


FIGURE 20.24 – Structure type de NaCl

Cette structure, dite *structure NaCl*, est très fréquente dans la nature. C'est notamment celle de tous les halogénures alcalins.

Ces derniers, lorsqu'ils sont suffisamment purs, sont *transparents*. Or si on les irradie avec des photons d'énergie suffisante (par exemple des rayons X ou  $\gamma$ ), ils se *colorent*. La raison de cette coloration est la suivante : un photon est capable d'éjecter un anion de son site, laissant à la place un site inoccupé appelé *lacune*. Cette lacune anionique, entourée d'ions positifs est très électronégative : elle tend à piéger un électron (ce qui restitue localement la neutralité du cristal). Un tel électron piégé est susceptible d'occuper divers états entre lesquels il peut transiter. Notamment il peut être excité à partir de son état fondamental, donc *absorber la lumière*. D'où la coloration du cristal. L'ensemble (lacune + électron) s'appelle un *centre F* (*Farbezentrum* en allemand).

## 20.1 Loi de Mollwo-Ivey

Désignons par  $a$  le paramètre cristallin, c'est-à-dire la taille de l'arrête du cube élémentaire de la structure NaCl. La distance de deux ions voisins  $+$  et  $-$  est  $a/2$ .

Des mesures de la longueur d'onde  $\lambda$  ou l'énergie  $\varepsilon$  des raies d'absorption lumineuse sur divers halogénures alcalins dues à Mollwo et Ivey ont montré que cette énergie varie de façon

simple en fonction du paramètre cristallin. La loi expérimentale qui ressort des résultats est :

$$\varepsilon(\text{eV}) = Ka^n$$

avec  $K = 68 \text{ eV}$ ,  $n = -1,85$  et  $a$  est en angström.

1. Quelle hypothèse peut-on considérer sur la structure du Centre F ?

Le modèle le plus simple du centre F est alors le suivant : les Z ions positifs immédiatement voisins (et à la distance  $a/2$ ) du centre F forment une coquille dans laquelle est piégé l'électron du centre F. Cette coquille peut être assimilée à une boîte cubique où règne un potentiel constant, pris par exemple égal à zéro. Le potentiel sera, en première approximation, considéré comme infini à l'extérieur de la boîte (puits infiniment profond). En prenant l'origine des coordonnées sur un sommet du cube, le potentiel est donc :

$$\begin{array}{lll} V=0 & \text{pour} & 0 < x < a \quad 0 < y < a \quad \text{et} \quad 0 < z < a \\ V=\infty & \text{ailleurs} & \end{array}$$

2. Écrire les fonctions propres du Hamiltonien

- (i) pour l'état fondamental ;
- (ii) pour le premier état excité.

3. Donner les énergies (respectivement  $E_1$  et  $E_2$ ) de ces états.

4. Quel est le degré de dégénérescence des états i) et ii) ?

5. En admettant que l'absorption lumineuse est due à la transition  $E_1 \rightarrow E_2$  des électrons des centres F, on exprimera l'énergie  $\varepsilon$  du pic d'absorption en fonction du paramètre cristallin  $a$ .

On comparera les valeurs théoriques et expérimentales du coefficient  $n$  et de la constante  $K$ .

6. Il est clair que la comparaison précédente est assez favorable en ce qui concerne  $n$  mais ne l'est guère en ce qui concerne  $K$ .

On se rappellera alors que le choix de la taille du cube avait eu une certaine part d'arbitraire. On introduira donc une taille effective  $a_0 = \alpha a$ , et on choisira  $\alpha$  de telle sorte que la formule théorique trouvée en 3/ rende le meilleur compte possible des résultats expérimentaux. Donner la valeur de  $\alpha$ . Faire un bref commentaire physique sur la nouvelle valeur  $a_0$  de la taille du puits.

## 20.2 Effet Jahn-Teller

Si un état quantique d'une molécule non linéaire se trouve être dégénéré, on peut montrer qu'il existe une distorsion de la molécule qui, en conduisant à une symétrie plus basse pour celle-ci, lève la dégénérescence et stabilise la molécule. Cette distorsion est en général appelée "effet Jahn-Teller".

L'ensemble du centre F et des ions voisins peut être considéré comme une pseudo-molécule susceptible de subir une distorsion de Jahn-Teller. Nous allons le vérifier dans le cas d'un modèle simple de centre F.

On continue comme au I, à assimiler le centre F à un puits infiniment profond d'arête  $a_0$ , et de potentiel nul.



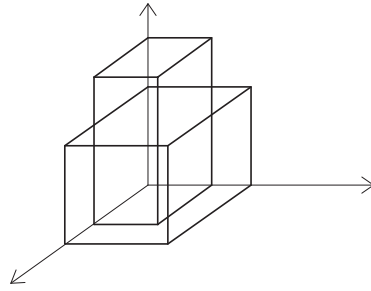


FIGURE 20.25 – Distorsion de la lacune d'une forme cubique vers une forme quadratique

1. On déforme alors la lacune en lui donnant la forme d'un parallélépipède à base carrée (arrêtes de longueur  $b$  le long de  $Ox$  et  $Oy$  ; hauteur  $c$  le long de  $Oz$ . Compte tenu de la rigidité globale du cristal, il est raisonnable de considérer que ce changement de forme de la lacune est fait à volume constant. On caractérise la déformation par le paramètre  $\beta = c/b$ .  
Montrer comment la déformation lève la dégénérescence du niveau  $E_2$  . On observera que l'un des états excités, l'énergie prend une valeur minimale  $E_2^0$ . Quelle est la valeur  $\beta_0$  de la déformation correspondant à ce minimum d'énergie.
2. Calculer l'énergie du niveau fondamental  $E_1$  en fonction de la déformation  $\beta$ . Calculer la valeur  $E_1^0 = E_1(\beta_0)$ .
3. Tracer les variations de  $E_1$  et  $E_2$  en fonction de  $\beta$ .

## 20.3 Déplacement de Stokes

Nous pouvons maintenant donner une description simple de l'ensemble *absorption-émission* du centre F.

Revenons pour cela à l'expérience.

Nous avons décrit sommairement au I l'*absorption* de la lumière par les centres F.

L'expérience montre qu'après un temps de vie de l'ordre de  $10^{-6}$ s, l'état excité se désexcite : il émet un photon dit de *luminescence* . C'est l'*émission*.

L'étude expérimentale des raies d'émission montre que celles-ci sont systématiquement déplacées vers les longueurs d'onde plus grandes - ou les énergies plus petites - par rapport aux raies d'absorption. Ce déplacement, dont la figure ?? montre un exemple, s'appelle *déplacement* Stokes.

1. Nous admettrons dans un premier temps que ce déplacement déporte, dans la plupart des cas, la raie d'émission *dans l'infrarouge* (non visible). Par quel mécanisme simple les centres F colorent-ils un cristal regardé en lumière ordinaire ?
2. Nous tentons de donner ci-dessous une description théorique simple du déplacement de Stokes.

On admettra que les temps d'excitation et de désexcitation électroniques sont négligeables par rapport aux temps de déformation locale du cristal, eux-mêmes négligeables par rapport aux temps de vie des états excités.

Donner dans ces conditions, une description très simple de l'ensemble *absorption-émission* d'un centre F. On utilisera pour cela les résultats du II.

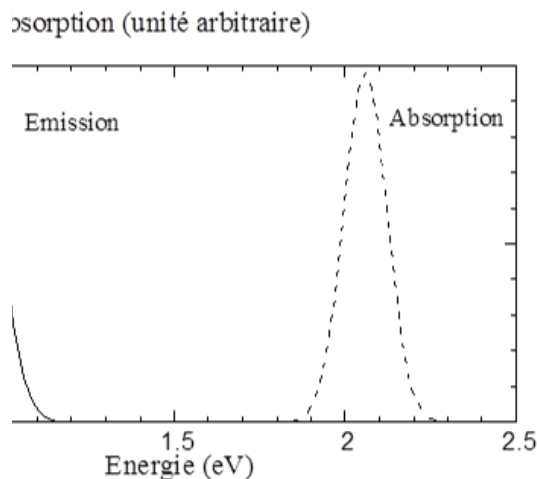


FIGURE 20.26 – Déplacement de la raie d'émission sous l'effet de la distorsion de l'environnement.

3. Justifier l'hypothèse faite au 1., en montrant que pour la plupart des cristaux, la raie d'émission est située dans l'infrarouge.

On se rappellera ici que les couleurs du spectre de la lumière blanche sont, dans l'ordre d'énergie croissante : rouge (1,65 à 2 eV), orangé (2-2,1), jaune (2,1-2,3), vert (2,3-2,55), bleu (2,55-2,65), violet (2,65-3,1).

On se rappellera également qu'on appelle "couleurs complémentaires" des couleurs qui, associées, restituent la lumière blanche ; et que les couples principaux de couleurs complémentaires sont jaune-violet, rouge-vert et bleu-orange. Ainsi une absorption bleue confère une couleur orange.

# TD21 : La méthode LCAO pour les électrons dans les solides cristallisés

La méthode des liaisons fortes se base sur l'hypothèse que la fonction d'onde d'un électron dans le solide peut être décrite comme une combinaison linéaire de fonctions localisées sur les sites atomiques. Pour simplifier l'écriture et les calculs, nous allons, dans ce qui suit, supposer une chaîne linéaire monoatomique et ne considérer qu'une seule orbitale par atome, de symétrie  $s$ . Pour un site atomique centré sur  $\vec{\ell}_i = i\vec{a}$ ,  $\varphi_i(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} - \vec{\ell}_i)$  est fonction propre du Hamiltonien :

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{v}_i$$

avec la valeur propre  $-E_0$ .

On pose la fonction d'onde de l'électron dans la chaîne sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques telle que

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i c_i \varphi(\vec{r} - \vec{\ell}_i)$$

Cette fonction d'onde est fonction propre du Hamiltonien

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_j \hat{v}_j$$

On note  $\varepsilon$  l'énergie propre associée à la fonction  $\psi$ .

On suppose enfin, compte tenu de la décroissance rapide des fonctions dans une maille :

\* les  $\phi_i$  sont orthogonales (et normées) :  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$  ;

\* les éléments de matrice du type  $\langle \varphi_i | \hat{v}_n | \varphi_j \rangle$  sont tous nuls, sauf ceux concernant *deux sites proches voisins*  $j$  et  $j \pm 1$ , posés égaux à  $-\beta$  et  $-\gamma$  ( $\beta$  et  $\gamma > 0$ ) :

$$\langle \varphi_j | \hat{v}_{j\pm 1} | \varphi_j \rangle = -\beta$$

$$\langle \varphi_j | \hat{v}_j | \varphi_{j\pm 1} \rangle = -\gamma$$

## 21.1 Bande de valence

1. En projetant l'équation de Schrödinger d'un électron du cristal sur la fonction  $\varphi_n$ , montrer la relation suivante :

$$(\varepsilon + E_0 + 2\beta)c_n = -\gamma(c_{n-1} + c_{n+1})$$

2. Pour tenir compte de la périodicité du système, on cherche des solutions sous la forme  $c_n = c_0 e^{ikna}$ . Montrer que l'énergie propre est donnée par la relation :

$$\varepsilon(k) = -E_0 - 2\beta - 2\gamma \cos ka$$

3. On s'intéresse maintenant aux conditions aux limites dues au caractère fini du système. On suppose donc une chaîne de longueur  $L$ , et on impose une condition aux limites cyclique, à savoir :

$$\psi(\vec{r} + \vec{L}) = \psi(\vec{r}).$$

Tout se passe comme si on examinait une chaîne au milieu d'un ensemble infini de chaînes identiques, imposant une périodicité macroscopique. Cette approche très courante (conditions aux limites dites "BVK", d'après Born et Von Karman) revient à ne pas prendre en compte les effets de bord d'un solide fini. Montrer que ceci conduit à

$$k = p \frac{2\pi}{Na} \quad \text{avec} \quad p \in \mathbb{Z}$$

Montrer plus précisément que le choix  $k' = k + \frac{2\pi}{a}$  donne la même solution et qu'il suffit donc de faire varier  $k$  dans le domaine  $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ .

Étant donné la très grande valeur de  $N$ , les valeurs trouvées pour  $k$  forment un spectre quasi-continu, et on peut définir une densité continue de vecteurs d'onde  $g(k)$ , telle que  $g(k)dk$  représente le nombre d'états quantiques ayant un vecteur d'onde compris entre  $k$  et  $k + dk$ . Exprimer  $g(k)$ .

## 21.2 Masse effective

1. Représenter la courbe  $\varepsilon(k)$ . Calculez l'énergie de Fermi du système d'électrons. Calculer l'énergie totale électronique et en déduire l'énergie de cohésion par site.
2. A partir de l'expression de  $\varepsilon(k)$  au voisinage de  $k = 0$ , montrer que la relation est équivalente à celle obtenue dans le cas du modèle de l'électron libre avec une masse effective que l'on précisera.

## TD22 : Semi conducteur intrinsèque

Dans un matériau cristallin, la prise en compte d'un potentiel périodique pour représenter les interactions électrons-ions conduit à l'apparition de bandes d'énergies : gammes d'énergie pour lesquelles il existe des états électroniques. Pour certaines gammes d'énergie, il n'existe pas d'état électronique possible (la densité d'état  $g(E)$  est nulle), on parle de bande interdite. Nous allons nous intéresser au cas d'un semi-conducteur, pour lequel l'énergie de Fermi se situe dans une bande interdite. La largeur de la bande interdite (gap  $E_g = E_c - E_v$ ) est alors typiquement de l'ordre de l'eV. Par la suite, la structure de bandes du semiconducteur sera modélisée comme suit :

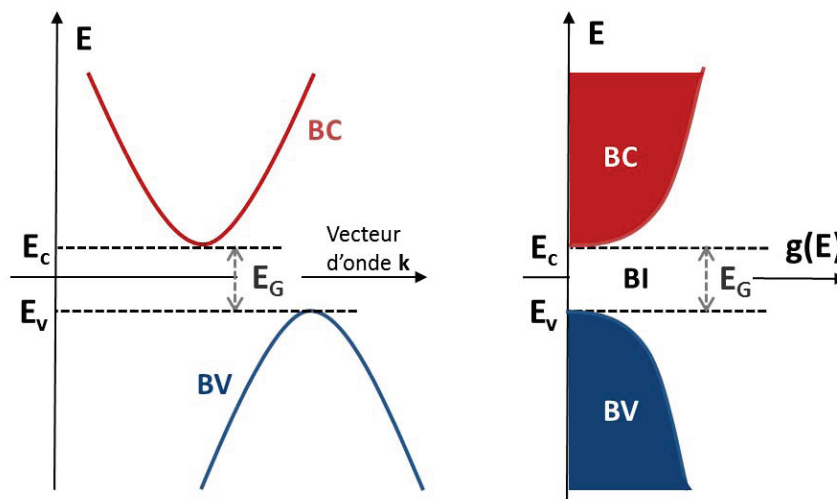


FIGURE 22.27 – Structure de bandes et densité d'état schématisées pour Si et Ge. BC=Bande de conduction, BV=Bande de valence, BI=Bande interdite

Pour un semi-conducteur intrinsèque, c'est-à-dire pur, le potentiel chimique  $\mu$  se situe à peu près au milieu de la bande interdite. A 0K, les niveaux d'énergies inférieures à l'énergie de Fermi  $\mu_F = \mu(T = 0)$  (bande de valence) sont pleins, et les niveaux aux énergies supérieures à  $\mu_F$  (bande de conduction) sont vides. A température finie, des électrons sont excités de la bande de valence à la bande de conduction, laissant des "trous" dans la bande de valence. On s'intéressera dans la bande de valence aux déplacements de trous (peu nombreux) et dans la bande de conduction aux déplacements, inverses, d'électrons.

Un calcul analogue à celui effectué pour des électrons libres (cf PC13) montre que les densités d'état, en haut de la BV pour les trous, et en bas de la BC pour les électrons, peuvent s'écrire

ainsi :

$$g_t(E) = \frac{\pi}{2} \left( \frac{2m_t^*}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E} \quad \text{et} \quad g_e(E) = \frac{\pi}{2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}$$

où  $m_e^*$  et  $m_t^*$  sont les masses effectives respectives des électrons et trous.

1. Rappeler l'expression  $f(E)$  du nombre d'occupation d'un état d'énergie  $E$  pour un électron, et en déduire celle pour un trou. Simplifier ces deux expressions pour un électron de la BC et un trou de la BV.
2. En déduire l'expression du nombre d'électrons  $n$ , qui à la température  $T$ , se trouvent dans la BC. Mettre le résultat sous la forme :

$$n = N_c \exp \left( -\frac{E_c - \mu}{kT} \right) \quad \text{en explicitant } N_c$$

On rappelle que :  $\int_0^\infty \sqrt{x} e^{-\beta x} dx = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$

3. Faire de même pour le nombre de trous  $p$  de la BV en mettant le résultat sous la forme :

$$p = N_v \exp \left( -\frac{\mu - E_v}{kT} \right) \quad \text{et en explicitant } N_v$$

4. Montrer que  $n \times p$  est indépendant de  $\mu$  (*loi d'action de masse*).
5. Dans un semiconducteur intrinsèque (ie non dopé), déduire de la neutralité électronique l'expression de  $\mu$  en fonction de  $E_g$ ,  $m_t^*$ ,  $m_e^*$  et la variation de  $n$  en fonction de  $T$  et  $E_g$ . Commenter.
6. Calculer le nombre de porteurs intrinsèques  $n_i$  à 290K pour le germanium et le silicium (données numériques dans le tableau ci-après). Quelle remarque suggère ce résultat sachant qu'il est technologiquement impossible d'obtenir un cristal contenant moins de  $10^{10}$  impuretés au  $\text{cm}^3$  ?
7. Dans un semiconducteur dopé, on introduit à dessein des espèces donneuses ou accepteuses d'électrons, permettant respectivement d'augmenter le nombres  $n$  d'électrons dans la BC, ou le nombres  $p$  de trous dans la BV.



Pour un semiconducteur dopé  $n$  (en espèce donneuses d'électrons), écrire l'équation de neutralité électronique. On suppose qu'on introduit suffisamment de dopants, pour que le nombre de dopants  $N_D$  soit très supérieur au nombre de porteurs intrinsèques, et que tous les dopants sont ionisés. Quel est alors le nombre  $n$  d'électrons, de trous  $p$ , et le niveau de Fermi? Commenter. (Que se passe-t-il dans la limite des grandes concentrations en dopants?)

8. Soient  $\mu_e$  et  $\mu_t$  les mobilités des électrons et des trous. Donner l'expression de la conductivité électrique intrinsèque  $\sigma$  du germanium. La mettre sous la forme  $\ln(\sigma/\sigma_0) \approx f(1/T)$  et la tracer. Quel accroissement de température  $\Delta T$  autour de la température ordinaire entraîne un accroissement de 100% de la conductivité du matériau ?

9. Pour un semiconducteur dopé n, calculer la conductivité électronique dans les hypothèses de la question 6. Quel est donc l'intérêt d'un semiconducteur dopé ? Les hypothèses faites à la question 6 sont-elles toujours valables dans les limites des hautes et des basses températures ? Que se passe-t-il alors ?

	$E_g(\text{eV})$	$m_e^*$	$m_t^*$	$\mu_e(\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1})$	$\mu_t(\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1})$
Ge	0.6	$0.1m$	$0.1m$	3600	1700
Si	1	$0.2m$	$0.2m$	1200	450

$m$ =masse de l'électron libre





# Devoir-lecture : Courant de probabilité au travers d'une barrière de potentiel

L'effet tunnel est un effet intervenant en de très nombreuses occasions en physique, ainsi qu'il sera illustré en cours et petites classes (PC 4 notamment). On s'intéresse à une particule d'énergie  $E$ , venant des  $x \rightarrow -\infty$ , et diffusée par la barrière suivante :  $x < 0$  (région 1) :  $V = 0$ .  $0 < x < a$  (région 2) :  $V = V_0 > 0$   $x > a$  (région 3) :  $V = 0$  On posera :

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \text{pour} \quad E \in \mathbb{R}^+ \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2}$$

ainsi que :

$$\begin{cases} \text{pour } 0 < E < V_0 : \beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \text{ et } \beta \in \mathbb{R}^+ \\ \text{pour } E > V_0 : k' = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} \text{ et } k' \in \mathbb{R}^+ \end{cases}$$

1. Rappeler d'abord la situation classique, selon que  $E$  est inférieure ou supérieure à  $V_0$ .

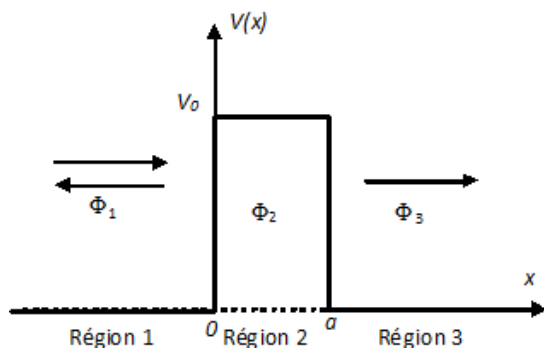


FIGURE 23.28 – Conventions et notations pour le calcul du courant tunnel.

### 23.1 Cas où $0 < E < V_0$

1. Poser le problème quantique, c'est-à-dire écrire l'équation aux valeurs propres pour l'énergie dans les différentes régions. Montrer que la solution est de la forme :

$$\begin{cases} x < 0 : \phi_1(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ 0 < x < a : \phi_2(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x} \\ x > a : \phi_3(x) = Fe^{ik(x-a)} + Ge^{-ik(x-a)} \end{cases}$$

2. Calculer la densité de courant dans les régions 1 et 3 et montrer que chaque exponentielle complexe dans ces régions peut être interprétée comme la fonction d'onde d'un flux monocinétique permanent de particules. En déduire que  $G$  est nul, et que l'on peut choisir  $A$  (donnée expérimentale). On définit alors  $\rho = B/A$  et  $\tau = F/A$ , coefficients de réflexion et de transmission en amplitude, respectivement.
3. Écrire les conditions aux limites et montrer que l'on peut déterminer les constantes manquantes. Après élimination de  $C$  et  $D$ , on trouve :

$$\rho = -\frac{2(k^2 + \beta^2) \sinh(\beta a)}{(ik - \beta)^2 e^{\beta a} - (ik + \beta)^2 e^{-\beta a}}$$

et

$$\tau = \frac{4ik\beta}{(ik - \beta)^2 e^{\beta a} - (ik + \beta)^2 e^{-\beta a}}$$

4. Définir et déterminer les coefficients de réflexion et de transmission  $R$  et  $T$  en flux, en fonction de  $\sigma$  et de la variable sans dimension  $\varepsilon = E/V_0$ . Vérifier que  $R + T = 1$ .

### 23.2 Cas où $E > V_0$

1. Reprendre le problème quantique dans ce cas, et déterminer à nouveau  $R$  et  $T$ . Montrer que les cas où  $T = 1$  s'interprètent aisément par la condition d'interférence constructive pour les ondes sortantes.
2. Tracer approximativement l'évolution de  $T(\varepsilon)$ , où  $\varepsilon = E/V_0$ , et comparer au cas classique.
3. Il est évident que les états trouvés appartiennent au spectre continu et ne sont pas de carré sommable. Comment peut-on constituer des états physiques pour une particule unique ?
4. Décrire qualitativement ce qui se passe lorsqu'on a affaire à une marche de potentiel plutôt qu'une barrière (échelon de hauteur  $V_0$  pour  $x > 0$ , et pas de région 3). En particulier, que dire du coefficient  $R$  dans les deux cas  $E < V_0$  et  $E > V_0$  ?