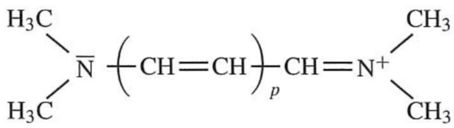
Puits, marches et barrière de potentiel

Exercice 1 : Colorants organiques et modèle de Kuhn

En chimie organique, on appelle électrons σ tous les électrons des doublets liants qui constituent le squelette d'une molécule, et électrons π tous les électrons des doublets libres ou liants dont la position peut varier selon le modèle de Lewis ; les électrons σ sont localisés entre les deux atomes de la liaison à laquelle ils sont associés, tandis que les électrons π peuvent être délocalisés sur plusieurs atomes au sein de la molécule.

En 1949, Hans Kuhn proposa, pour calculer les propriétés électroniques d'une molécule présentant des liaisons conjuguées, comme celle représentée ci-dessous, d'oublier le squelette d'atomes de carbone, d'azote et d'hydrogène, et d'attribuer les propriétés optiques dans le domaine visible au seul nuage d'électrons π. Dans un modèle simple, Kuhn propose que les N électrons, π sont prisonniers d'un puits infiniment profond, de longueur L.



1- La molécule représentée ci-dessus appartient à la famille des cyanines symétriques. En incluant les atomes d'azote, quel est, en fonction de p, le nombre N d'électrons délocalisés ? On note ℓ la longueur moyenne d'une liaison carbone-carbone ou carbone-azote. Dans son modèle, Kuhn propose $L = N\ell$.

2- Rappeler les valeurs des différents niveaux d'énergie en fonction de $\hbar$, de la masse de l'électron m_e, de L. On introduira un nombre quantique entier n.

3- On admet que les électrons se répartissent dans les différents niveaux d'énergie en respectant la règle de Hund et le principe de Pauli (à rechercher éventuellement). Justifier que l'existence d'une bande d'absorption est due à une transition électronique entre le niveau d'énergie occupé le plus haut vers le niveau d'énergie libre le plus bas. Identifier ces deux niveaux.

4- En déduire l'expression de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique absorbé en fonction de m, c de la constante de Planck h, de L et N.

5- Pour la famille des cyanides symétriques, les traies d'absorption ont été mesurées :

p	1	2	3	4	5
λ_0 (nm)	313	416	519	625	735

La précision sur ces mesures de longueurs d'onde est de 20 nm.
Montrer que ces résultats expérimentaux sont correctement explicables par le modèle de Kuhn et en déduire la longueur moyenne ℓ d'une liaison dans ce modèle.

6- Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs de longueurs des liaisons présentes dans les molécules de cyanines. Confronter aux résultats précédents et commenter.

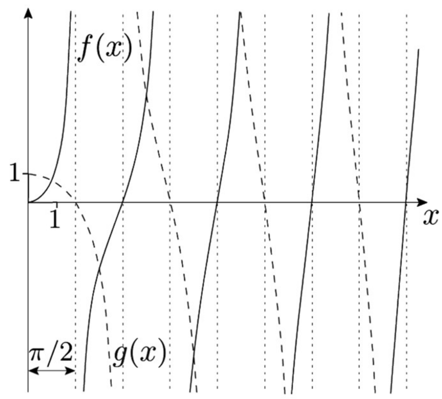
C–C	C=C	C–N	C=N
150 pm	134 pm	147 pm	128 pm

7- On considère maintenant que la molécule étudiée peut recevoir de l'énergie par interaction avec d'autres molécules au sein d'un environnement thermalisé à la température *T*. Ces interactions sont-elles susceptibles de modifier l'état électronique de la molécule ? Si non, à quelle température typique une telle modification est-elle envisageable ?

Exercice 2 : Etude du puits de potentiel de profondeur finie.

On considère une particule de masse m piégée dans un puits de potentiel de taille a et de profondeur V_0 finie, et on s'intéresse à un état stationnaire d'énergie $E < V_0$. La description effectuée sera purement unidimensionnelle et, pour tous les calculs, le puits sera situé *entre x = − a/2 et + a/2*. On pose :

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \text{et} \quad K = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$



On donne ci-contre les représentations graphiques de fonctions qui seront utiles à la résolution :

$f : x \to x \tan x$ (traits pleins) et $g : x \to x \text{ cotan } x$ (pointillés)

1- Montrer que la fonction d'onde n'est pas nulle à l'extérieur du puits et déterminer la distance typique δ à laquelle on peut la détecter en dehors du puits. L'état de la particule quantique est-il lié ?
Commenter la dépendance de δ vis-à-vis des variables du problème.

2- Expliciter la forme générale de la fonction d'onde spatiale φ associée à l'état stationnaire, en faisant intervenir K, k, ainsi que 4 constantes d'intégration que l'on ne cherchera pas à déterminer à ce stade.
Ecrire ensuite les relations vérifiées par les 4 constantes d'intégration et expliquer pourquoi ces relations vont imposer une équation implicite sur l'énergie E.

3- On admet que les états stationnaires sont exclusivement associés à des fonctions d'onde spatiales que l'on peut qualifier de « symétriques » ou « d'antisymétriques » ; expliciter la parité de chacun de ces états et commenter ce résultat. Montrer alors les relations suivantes :

- Dans un état stationnaire symétrique $\dfrac{Ka}{2} = \dfrac{ka}{2}\tan\left(\dfrac{ka}{2}\right)$
- Dans un état stationnaire antisymétrique : $\dfrac{Ka}{2} = -\dfrac{ka}{2}\text{cotan}\left(\dfrac{ka}{2}\right)$

Quel lien existe-t-il par ailleurs entre les grandeurs $\dfrac{Ka}{2}$ et $\dfrac{ka}{2}$?

4- En utilisant les résultats précédents et en vous appuyant sur des raisonnements graphiques, montrer que :

- Les énergies des états liés sont quantifiées et en nombre fini.
- Les niveaux d'énergie sont non dégénérés ; leur nombre est d'autant plus élevé que V_0 est élevé et il existe toujours au moins un état lié (on donnera une condition pour que seul un état lié existe).
- Les énergies des états symétriques et antisymétriques sont alternées.

Exercice 3 : Enrichissement isotopique.

On étudie un faisceau de particules quantiques homocinétique, constitué d'un mélange de deux isotopes, en mouvement le long d'un axe (Ox) depuis $x = -\infty$. On suppose que l'ensemble des particules est soumis à une marche de potentiel de hauteur V_0 située en $x = 0$.
Montrer que la présence de la marche de potentiel permet de modifier la composition isotopique du mélange. Discuter en détail cette technique d'enrichissement isotopique puis l'évaluer quantitativement dans le cas où l'énergie E des particules incidentes est très grande devant la hauteur V_0 de la marche de potentiel.

Exercice 4 : Particule soumise à une barrière de potentiel. Résonances de transmission.

On cherche à déterminer certains états stationnaires d'une particule quantique de masse m évoluant dans le potentiel suivant (barrière de potentiel)

$$V(x)=\begin{cases} 0 & \text{pour } x<-\frac{a}{2} \text{ (région I)} \\ V_0>0 & \text{pour } -\frac{a}{2}\leq x\leq \frac{a}{2} \text{ (région II)} \\ 0 & \text{pour } x>\frac{a}{2} \text{ (région III)} \end{cases}$$

On se limite au cas où $E>V_0$. On pose $k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ et $K=\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$

1- Décrire qualitativement le mouvement de la particule dans le cas où il peut être décrit dans le cadre de la mécanique classique.

2- Dans le cadre d'une descritption quantique, lm'état de la particule est décrit par la fonction d'onde $\psi(x,t)=\varphi(x)e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$. Etablir l'équation différentielle vérifiée par $\varphi(x)$ dans chacune des trois régions.

3- En l'absence de source de particules quantiques du côté $x>\frac{a}{2}$, proposer une forme adéquate de $\varphi(x)$ dans chacune des 3 régions.

Préciser les conditions aux limites et les conditions de raccordement qui doivent être vérifiées par $\varphi(x)$

4- Les conditions de raccordement permettent d'en déduire les expressions des probabilités de transmission au-delà de la barrière, T et de réflexion par la barrière R. On donne

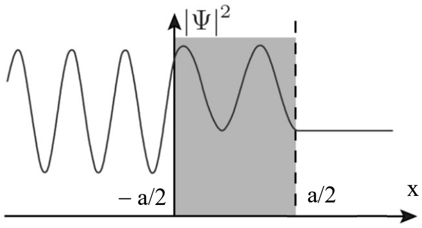
$$T=\frac{1}{1+\frac{V_0^2}{4E(E-V_0)}\sin^2\left(\frac{a\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}\right)}$$

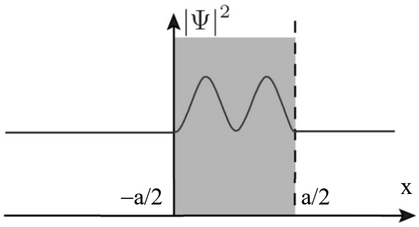
4**a.** Déterminer l'expression de *R* à partir de celle de *T* en vous justifiant.

4**b.** Représenter *T* et *R* en fonction de la largeur de la barrière, à énergie *E* fixée, puis en fonction de *E*, à largeur de barrière fixée ($E>V_0$). Proposer des commentaires physiques pertinents en relation avec ces tracés.

5- Des électrons d'énergie cinétique égale à 10 eV s'approchent d'une barrière de potentiel de 4 eV de haut. Déterminer les épaisseurs de la barrière pour laquelle la transmission du faisceau électronique est totale. Comparer, dans cette situation, l'épaisseur de la barrière à la longueur d'onde de de Broglie des électrons dans la barrière.

6- Commenter les deux tracés suivants de la densité de probabilité de présence, correspondant à deux états stationnaires associés à deux valeurs distinctes de l'énergie :



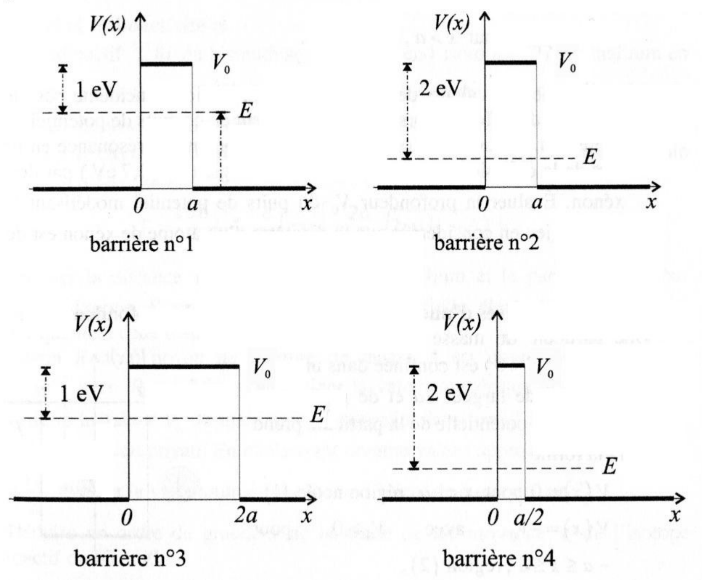


7- Le phénomène étudié ici semble analogue au passage d'une onde lumineuse à travers une lame transparente à faces parallèles. Dans cette analogie, que vaut le rapport n / n' de l'indice n du milieu extérieur sur l'indice n' de la lame ? Quel phénomène quantique serait analogue au passage d'une onde lumineuse à travers une lame de verre à faces parallèles, le milieu extérieur étant de l'air ?

8- On suppose enfin que $V_0 > E$. Expliquer les points communs et différences entre cette situation et la précédente, et expliquer pourquoi la probabilité de transmission T n'est pas nulle. Puis, en effectuant une analogie formelle entre les cas $E > V_0$ et $V_0 > E$, montrer que l'on peut déduire du résultat de la question 4 l'expression de T dans cette nouvelle situation.

Exercice 5 : Effet tunnel à travers différentes barrières de potentiel.

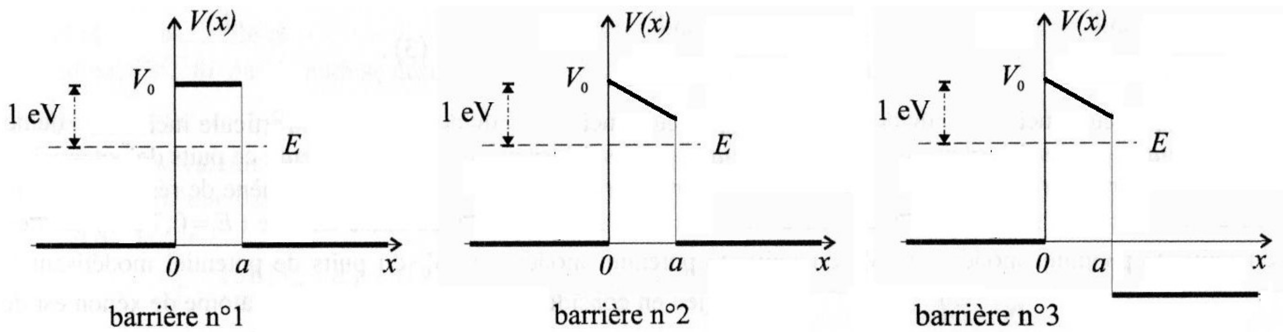
On étudie une particule quantique de masse m en mouvement le long d'un axe (Ox), émise depuis $x = -\infty$ avec une énergie cinétique E que l'on suppose parfaitement déterminée. Cette particule, libre de se déplacer dans le domaine $x < 0$, se dirige vers une barrière de potentiel de hauteur $V_0 > E$ située en $x = 0$ et $x = a$. On suppose que cette barrière est épaisse.



1- Déterminer par calcul une expression approchée de la probabilité T de transmission par effet tunnel à travers la barrière.

2- Classer par ordre décroissant les probabilités de transmission à travers les 4 barrières ci-dessus :

3- Comparer de même les probabilités de transmission à travers les 3 barrières ci-dessous :



Question bonus : dans le cas de la barrière n°2 ci-dessus, proposer une expression du coefficient de transmission faisant apparaître une intégrale sur la variable x, allant de 0 à a ; on pourra pour cela décomposer la barrière en une succession de barrières rectangulaires de tailles infinitésimales et calculer le coefficient de transmission à partir des coefficients de transmission relatifs à chacune de ces barrières.