

LP11 - GAZ RÉELS, GAZ PARFAITS

10 juin 2021

Deleuze Julie & Jocteur Tristan

Niveau : jsp

Bibliographie

- ⚡ <http://ressources.agreg.phys.ens.fr/static/Cours-TD/Hare/Cours2020.pdf> Cours de Ulm
- ⚡ *BUP 699*
- ⚡ *Tout-en-un Physique PC*, Sanz
- ⚡ *Mécanique quantique*, Basdevant & Dalibard

Table des matières

1	Présentation de l'effet tunnel	2
1.1	Le microscope à effet tunnel	2
1.2	Franchissement d'une barrière de potentiel par effet tunnel	3
1.3	Retour sur le microscope à effet tunnel	6
2	Effet tunnel dans la matière : la liaison covalente	7
2.1	Modélisation	7
2.2	Solutions	7
2.3	Niveaux d'énergie	8

Remarques sur les leçons précédentes

- **2017** : Cette leçon est une leçon de physique et ne doit donc pas se limiter à des calculs.
- **2015** : Trop de candidats pensent que l'effet tunnel est spécifique à la physique quantique.
- **2011-2014** : Dans le traitement de l'effet tunnel, les candidats perdent souvent trop de temps dans les calculs. Le jury invite les candidats à réfléchir à une présentation à la fois complète et concise sans oublier les commentaires physiques relatifs à la dérivation de la probabilité de transmission. Certains candidats choisissent d'aborder le cas de la désintégration alpha mais ne détaillent malheureusement pas le lien entre la probabilité de traversée d'une barrière et la durée de demi-vie de l'élément considéré. La justification des conditions aux limites est essentielle ! Le microscope à effet tunnel peut être un bon exemple d'application s'il est analysé avec soin (hauteur de la barrière, origine de la résolution transverse, . . .).

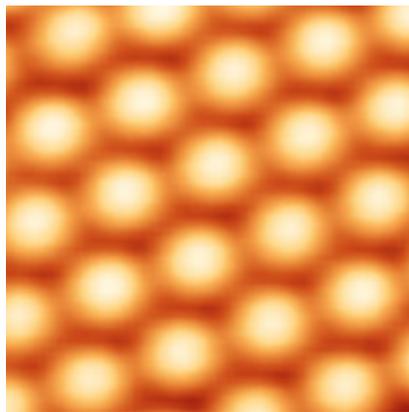
Je trouve ça bien d'introduire l'effet tunnel avec le microscope à effet tunnel comme l'ont fait Corentin et les Cléments ça permet de faire sentir les choses physiquement et de pas faire bjr barrière de potentiel. Vu la rq du jury qui dit que l'effet tunnel c pas que de la méca q je pense qu'il faut caser l'effet tunnel optique qqpart. Comme application les liaisons covalentes ya plus de physique que la radioactivité je trouve et on aura déjà fait pas mal de calculs pour la barrière de potentiel. Vaut mieux cibler une application et la faire à fond on dirait qu'il y a oas le temps pour les deux.

1 Présentation de l'effet tunnel

1.1 Le microscope à effet tunnel

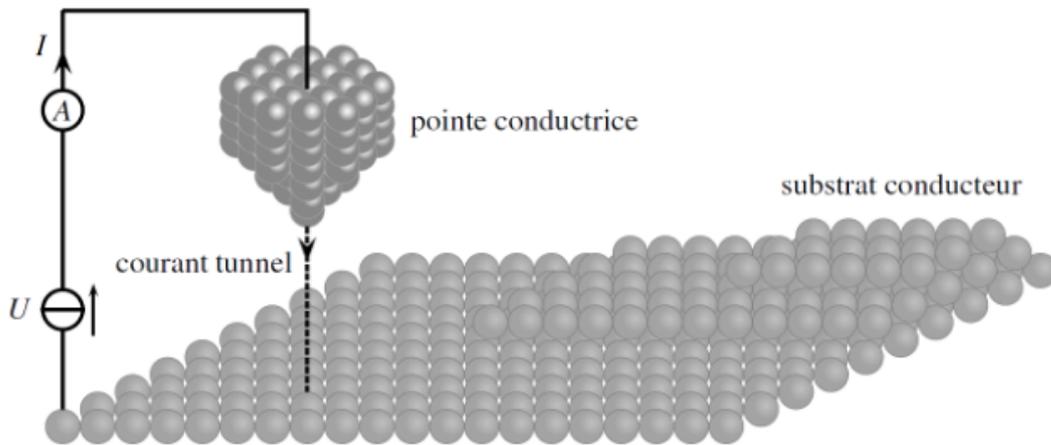
➤ BUP 699, Sanz, cours Ulm

Pour observer la matière à des échelles trop petites pour nos yeux on a d'abord eu recours à la microscopie optique. D'abord limitée par les problèmes d'aberrations chromatiques et géométriques, celle-ci s'est ensuite vue limitée par un phénomène plus fondamental : la diffraction. Cette nouvelle limite n'est pas contournable si l'on se restreint à des lentilles et des miroirs, il a donc fallu être créatif. Un exemple de dispositif permettant de contourner ce problème est le microscope à effet tunnel. Là où la microscopie optique était limitée à une résolution d'environ 100 nm, la microscopie à effet tunnel permet d'atteindre une résolution latérale de l'ordre de l'angstrom et une résolution en profondeur de l'ordre de 0,1 Å. Il permet donc littéralement de voir des atomes ! C'est comme ça que l'on s'est rendu compte que les atomes étaient oranges :

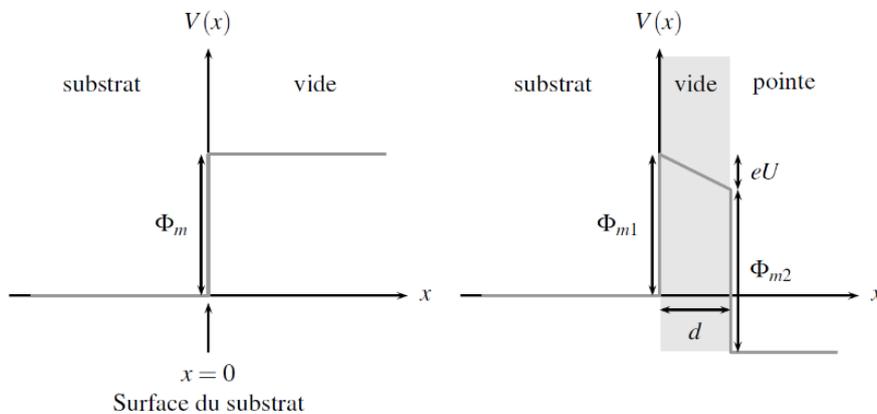


Cette invention par Binnig et Rohrer date de 1984 et leur a valu le Prix Nobel en 1986. Mais alors comment cela fonctionne-t-il ?

L'idée est la suivante : on a un échantillon conducteur contenant des électrons que l'on va tenter d'arracher grâce à un champ électrique suffisamment intense :



Ce champ est créé par une différence de potentiel générée entre le substrat à étudier et une pointe conductrice très fine. On passe alors d'un profil énergétique de type marche infinie à un profil de type barrière :



Dans le métal, les électrons sont dans un état assez stables, ils ont une énergie largement inférieure à la hauteur de la marche de potentiel entre le substrat et la pointe. D'un point de vue classique on comprend donc assez peu comment un électron pourrait passer du substrat à la pointe : quand on n'a pas assez d'énergie bah... on n'a pas assez d'énergie ! Si on fait une analogie avec la mécanique classique, si je laisse rouler une bille depuis le haut du Mont Blanc elle n'arrivera jamais à passer au-dessus du Mont Everest par conservation de l'énergie. Et pourtant on observe bien un courant. C'est comme si la bille passait à travers le Mont Everest : c'est l'effet tunnel. L'effet tunnel c'est lorsque qu'un objet physique parvient à franchir une barrière énergétique alors qu'il possède une énergie inférieure au sommet de la barrière.

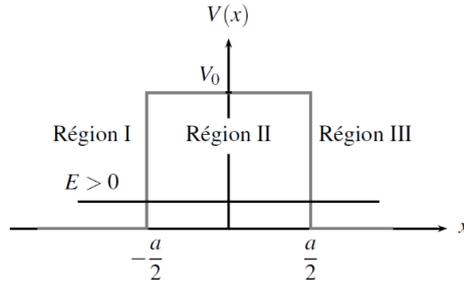
On ne peut cependant pas limiter cette définition à la physique quantique, en fait c'est plutôt un phénomène ondulatoire puisqu'on le retrouve aussi en optique. En effet on a un phénomène analogue dans le problème de la réflexion totale interne frustrée. **schémas au tableau.** Si une onde lumineuse se propageant dans un milieu d'indice n rencontre une interface avec un milieu d'indice inférieur n_0 , on sait que l'on a un angle limite d'incidence pour lequel on n'observe seulement un rayon réfléchi et on parle alors de réflexion totale. Toutefois si l'on remet non loin de cette première interface une seconde interface $n_0 - n$ alors on observe une réapparition du rayon réfracté, comme s'il avait réussi à franchir la "barrière énergétique" entre les deux interfaces... On parle alors de réfraction totale interne frustrée.

Le fait que l'on observe l'effet tunnel sur des particules quantiques vient donc finalement de leur caractère ondulatoire que ce formalisme leur attribue avec la notion de fonction d'onde. Utilisons donc la mécanique quantique pour expliquer cet effet!

1.2 Franchissement d'une barrière de potentiel par effet tunnel

➤ Sanz p1257, Basdevant p 71

Afin d'expliquer cet effet tunnel de nos électrons, nous allons commencer par simplifier le problème en modélisant la barrière de potentiel entre le substrat et la pointe par une barrière de potentiel carrée :



L'expression mathématique du potentiel est alors :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x| > a/2 \\ V_0 & \text{si } |x| < a/2 \end{cases} \quad (1)$$

On se place donc dans le cas où l'énergie de la particule est telle que $E < V_0$. Comme on l'a mentionné précédemment, d'un point de vue classique la particule ne peut pas franchir cette barrière, elle est réfléchiée ! Mais comme on l'a vu lorsque l'on a étudié le cas du puits de profondeur finie, la probabilité de présence d'une particule dans une région de potentiel classiquement interdite est faible mais pas totalement nulle... On a alors une première intuition de cet effet tunnel. Pour en avoir le coeur net, résolvons totalement le problème en déterminant tout simplement la fonction d'onde associée à la particule grâce à l'équation de Schrödinger :

$$\begin{aligned} \text{Régions I et III} & : \varphi''(x) + k^2\varphi(x) = 0 \\ \text{Région II} & : \varphi''(x) - q^2\varphi(x) = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

avec

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \text{ et } q = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (3)$$

Les solutions sont alors de la forme :

$$\begin{aligned} \text{Région I} : & \quad \varphi(x) = A_1 \exp(ikx) + B_1 \exp(-ikx) \\ \text{Région II} : & \quad \varphi(x) = A_2 \operatorname{ch}(qx) + B_2 \operatorname{sh}(qx) \\ \text{Région III} : & \quad \varphi(x) = A_3 \exp(ikx) + B_3 \exp(-ikx) \end{aligned} \quad (4)$$

Dans la région I, la solution est la superposition d'une onde incidente et d'une onde réfléchiée. Dans la région II, on a la superposition de deux ondes évanescentes et anti-évanescentes que l'on peut en toute généralité ré-écrire sous la forme d'un cosinus et d'un sinus hyperbolique. Enfin, dans la région III, la solution générale est encore une fois la superposition d'une onde progressive et d'une onde contra-progressive. Toutefois, en considérant la région III infinie dans le sens des x croissants sans aucune source quelconque de particules, aucune onde ne peut venir de l'infini et on impose alors naturellement $B_3 = 0$. Reste alors à raccorder ces trois solutions grâce aux conditions aux limites !

Ici le potentiel présente des discontinuités finies aux interfaces, on a donc vu que cela correspondait à une condition de continuité non seulement de la fonction d'onde à l'interface mais aussi de sa dérivée. On a alors les relations suivantes :

Continuité de $\varphi(x)$ en $-\frac{a}{2}$:

$$A_1 \exp\left(-i\frac{ka}{2}\right) + B_1 \exp\left(i\frac{ka}{2}\right) = A_2 \operatorname{ch}\left(\frac{qa}{2}\right) - B_2 \operatorname{sh}\left(\frac{qa}{2}\right)$$

Continuité de $\varphi(x)$ en $\frac{a}{2}$

$$A_3 \exp\left(i\frac{ka}{2}\right) = A_2 \operatorname{ch}\left(\frac{qa}{2}\right) + B_2 \operatorname{sh}\left(\frac{qa}{2}\right)$$

Continuité de $\varphi'(x)$ en $-\frac{a}{2}$:

$$ikA_1 \exp\left(-i\frac{ka}{2}\right) - ikB_1 \exp\left(i\frac{ka}{2}\right) = -qA_2 \operatorname{sh}\left(\frac{qa}{2}\right) + qB_2 \operatorname{ch}\left(\frac{qa}{2}\right)$$

Continuité de $\varphi'(x)$ en $\frac{a}{2}$

$$ikA_3 \exp\left(i\frac{ka}{2}\right) = qA_2 \operatorname{sh}\left(\frac{qa}{2}\right) + qB_2 \operatorname{ch}\left(\frac{qa}{2}\right) .$$

On a donc 4 équations pour 5 inconnues : il est possible d'exprimer toutes les inconnues par rapport à une seule d'entre elles. On va donc pouvoir étudier, pour une onde de probabilité incidente donnée, la probabilité de transmission et la probabilité de réflexion. Pour ce faire, on pose $\omega = \frac{E}{\hbar}$ et on a alors comme on l'a mentionné précédemment :

$$\begin{aligned} \text{Onde incidente : } & \psi_i(x, t) = A_1 \exp(i(kx - \omega t)), \\ \text{Onde réfléchie : } & \psi_r(x, t) = B_1 \exp(-i(kx + \omega t)), \\ \text{Onde transmise : } & \psi_t(x, t) = B_3 \exp(i(kx - \omega t)) \end{aligned} \quad (5)$$

d'où les courants de probabilité associés :

$$\begin{aligned} \text{Onde incidente : } & \vec{j}_i = \frac{\hbar\vec{k}}{m} |\psi_i(x, t)|^2 = |A_1|^2 \frac{\hbar\vec{k}}{m}, \\ \text{Onde réfléchie : } & \vec{j}_r = -\frac{\hbar\vec{k}}{m} |\psi_r(x, t)|^2 = -|B_1|^2 \frac{\hbar\vec{k}}{m}, \\ \text{Onde transmise : } & \vec{j}_t = \frac{\hbar\vec{k}}{m} |\psi_t(x, t)|^2 = |A_3|^2 \frac{\hbar\vec{k}}{m} \end{aligned} \quad (6)$$

et donc les probabilité de réflexion et de transmission :

$$R = \frac{\|\vec{j}_r\|}{\|\vec{j}_i\|} = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} \text{ et } T = \frac{\|\vec{j}_t\|}{\|\vec{j}_i\|} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} \quad (7)$$

Étant donné que seuls les rapports nous intéressent, les équations de continuité nous suffisent pour déterminer totalement ces coefficients (on passe la calcul car méga long et inutile, c'est de la matrice basically) :

$$\begin{aligned} R &= \frac{\frac{V_0^2}{4E(V_0-E)} \operatorname{sh}^2(qa)}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0-E)} \operatorname{sh}^2(qa)} \\ T &= \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0-E)} \operatorname{sh}^2(qa)} \end{aligned} \quad (8)$$

On remarque alors essentiellement deux choses :

- $T > 0$: la probabilité de transmission n'est jamais nulle, on a bien un effet tunnel possible !
- $R + T = 1$: cool, la particule ne disparaît pas.

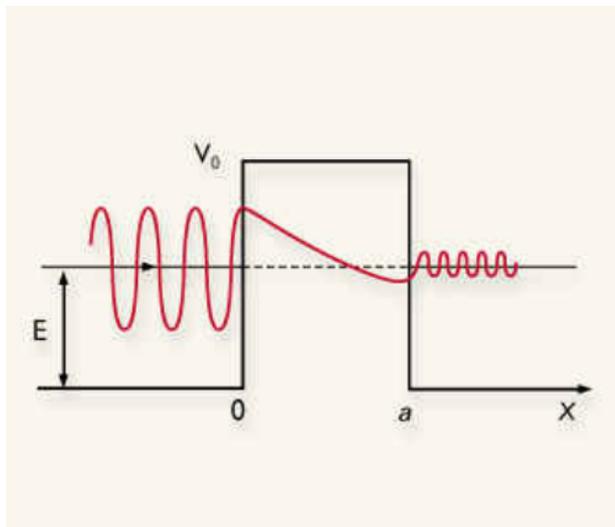
On voit donc que la probabilité de transmission a une expression assez complexe mais on peut déjà la simplifier en notant l'apparition d'une longueur caractéristique :

$$\delta = \frac{1}{q} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad (9)$$

aussi appelée de manière évidente longueur de pénétration. On peut alors regarder ce qu'il se passe lorsque l'épaisseur de la barrière a est grande devant cette longueur de pénétration, on parle alors d'approximation de barrière épaisse :

$$T \sim \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp\left(-\frac{2a}{\delta}\right) \quad (10)$$

Code Python pour montrer les variations. Ce coefficient de transmission est donc très sensible à l'épaisseur de la barrière et à la masse de la particule.



Particule	m (kg)	V_0 (eV)	a (nm)	δ (nm)	T
Électron	10^{-30}	4	0,3	0,1	10^{-2}
Électron	10^{-30}	40	0,3	4×10^{-2}	10^{-6}
Électron	10^{-30}	4	3	0,1	10^{-20}
Proton	10^{-27}	4	0,3	4×10^{-3}	10^{-63}
Proton	10^{-27}	4	3	2×10^{-3}	10^{-628}

Pour revenir sur la réflexion interne frustrée, lorsque l'on est en incidence supérieure à l'incidence de réflexion totale, l'onde transmise n'est pas strictement nulle mais évanescence comme on l'a montré dans le cours d'électromagnétisme. De la même manière on a une onde anti-évanescence au niveau de la deuxième interface par symétrie et donc on se retrouve en fait exactement dans le même cas qu'avec la particule ! L'effet tunnel est donc bien un phénomène plus ondulatoire que quantique (les walking droplets en sont un bon exemple, c'est la même chose mais avec des ondes de surface sur un fluide).

↓ Bon ok mais du coup le microscope dans tout ça ?

1.3 Retour sur le microscope à effet tunnel

↪ Sanz p1258

Dans le cas du microscope à effet tunnel, les électrons transmis provoquent donc une circulation de courant proportionnelle à leur probabilité de transmission soit environ :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{2d}{\delta}\right) \quad (11)$$

avec I_0 qui dépend d'autres paramètres, dont la tension appliquée entre la sonde et le substrat. Pour récupérer un courant mesurable il va donc falloir s'approcher très près puisque la décroissance avec la distance est exponentielle ! Presque tout le courant passe par l'extrémité de la pointe donc la localisation (et donc la résolution transversale) du courant tunnel sera d'autant meilleure que la pointe est fine. Finalement on doit donc :

- Avoir une pointe très fine, dont l'extrémité est constituée d'un seul atome.
- L'approcher fortement du substrat, à moins d'un nanomètre typiquement.
- être capable de contrôler le déplacement de cette pointe de manière ultra-précise, donc avec des piezo.
- éliminer toutes les vibrations susceptibles de perturber la mesure.

Les tensions utilisées vont du millivolt au volt et les courants du picoampère au nanoampère. En pratique il y a deux manières de réaliser le profil spatial d'un conducteur : soit on s'asservit en courant et on mesure la distance (topographie) soit on fixe la pointe à un endroit du plan et on la descend vers le substrat à U fixé pour observer la variation de courant associée (spectroscopie) et on a alors un renseignement plus riche (notamment sur la composition chimique). Avec ces techniques on arrive à observer des atomes blablabla on l'a déjà dit.

Okay mais l'effet tunnel c'est pas si anecdotique que ça, c'est à l'origine de trucs bien plus fondamentaux comme la liaison covalente

2 Effet tunnel dans la matière : la liaison covalente

Le partage d'électron représenté par une liaison covalente peut être interprété par un effet tunnel. Nous allons voir que cet effet permet d'expliquer la stabilité d'une molécule.

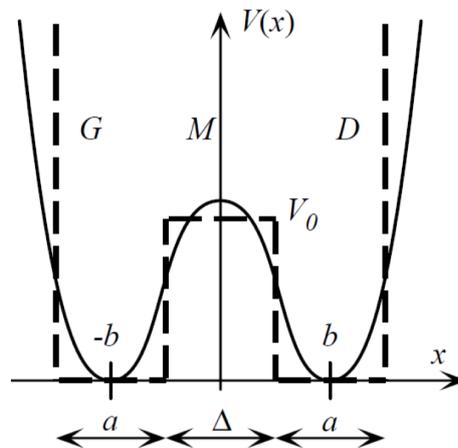
☛ Cohen p.412 + Basdevant p.97 Juste pour justifier la modélisation

☛ Basdevant p.93 + Le Bellac p.169 + Sanz PC p.1220, 1264 Pour la résolution.

2.1 Modélisation

Prenons la molécule (ionisée) H_2^+ , constituée de deux protons p_1 et p_2 et d'un électron. Du fait de leur grande masse, on peut considérer les deux protons comme fixes (c'est l'approximation de Born-Oppenheimer); la distance entre les deux protons n'est donc pas une variable mais un paramètre du problème, que l'on note $2b$. Quand les deux protons sont très loin l'un de l'autre, l'électron forme un atome d'hydrogène avec l'un des deux protons, et l'autre reste isolé sous forme d'ion H^+ . Si les deux protons se rapprochent, l'électron va pouvoir "sauter" de l'un à l'autre.

Comment l'énergie potentielle V de la molécule varie-t-elle en fonction de la coordonnée x de l'électron selon qui relie les deux protons? Pour la position d'équilibre $x = b$, $V(x)$ passe par un minimum. Si nous obligeons x à diminuer, l'énergie croît, passe par un maximum V_0 pour $x = 0$, état instable pour lequel les charges sont séparées. Si x devient négatif, les deux protons étant identiques on se rapproche d'un autre minimum pour $x = -b$ et l'énergie $V(x)$ est symétrique par rapport à l'origine : $V(x) = V(-x)$. Dans la suite, nous allons remplacer le potentiel réel par un potentiel carré. La situation où les deux protons sont infiniment éloignés correspond à deux puits infinis, ici la possibilité du saut est matérialisée par une barrière de hauteur finie.



2.2 Solutions

Dans ce potentiel indépendant du temps, on peut chercher des solutions stationnaires dont la partie spatiale vérifie :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)) = 0 \quad (12)$$

Compte tenu des conditions limites de la fonction d'onde, on aboutit à deux modes propres différents, un symétrique et un antisymétrique :

$$\text{région G : } \psi(x) = \pm \lambda \sin\left(b + \frac{a}{2} + x\right) \quad (13)$$

$$\text{région M : } \psi(x) = \begin{cases} \mu \cosh(Kx) & \text{solution symétrique} \\ \mu \sinh(Kx) & \text{solution antisymétrique} \end{cases} \quad (14)$$

$$\text{région D : } \psi(x) = \pm \lambda \sin\left(-b - \frac{a}{2} + x\right) \quad (15)$$

où $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ et $K = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$. Remarquons que la fonction d'onde est non nulle dans la région centrale, contrairement à la prédiction de la mécanique classique. La particule va ainsi pouvoir passer d'un puits à l'autre : c'est l'effet tunnel.

La continuité de la fonction et de sa dérivée aux points $x = \pm(b - a/2)$ donne les conditions :

- $\tan ka = -\frac{k}{K} \coth K(b - a/2)$ pour une solution symétrique ψ_S ,
- $\tan ka = -\frac{k}{K} \tanh K(b - a/2)$ pour une solution antisymétrique ψ_A .

Pour simplifier et comprendre la physique du problème à l'aide de calculs simples, plaçons-nous dans le cas où l'énergie E est très petite vis-à-vis de la hauteur V_0 de la barrière $E \ll V_0$, soit $K \sim \sqrt{2mV_0}/\hbar \gg k$. Supposons également que la largeur de la barrière est suffisamment grande pour que $K\Delta \gg 1$ où $\Delta = 2b - a$ est la largeur de la barrière. Ces hypothèses sont satisfaites dans le cas de la molécule d'ammoniac. On a alors :

$$\tan ka \simeq -\frac{k}{K} (1 \pm 2e^{-K\Delta})$$

où le signe $+$ correspond à ψ_S , le signe $-$ à ψ_A . Cette équation permet de calculer les valeurs quantifiées de ka . Ces valeurs apparaissent sur la construction graphique de la figure 4.9, comme les abscisses des intersections des arcs successifs de $y = \tan ka$ avec deux droites $y = -\varepsilon_A ka$ et $y = -\varepsilon_S ka$. Ces intersections sont situées au voisinage de $ka \sim \pi$. Les deux constantes ε_A et ε_S sont :

$$\varepsilon_A = \frac{1}{Ka} (1 - 2e^{-K\Delta}) \quad \varepsilon_S = \frac{1}{Ka} (1 + 2e^{-K\Delta}).$$

Elles sont proches l'une de l'autre et telles que $\varepsilon_A < \varepsilon_S \ll 1$, puisque $Ka \gg ka \sim \pi$

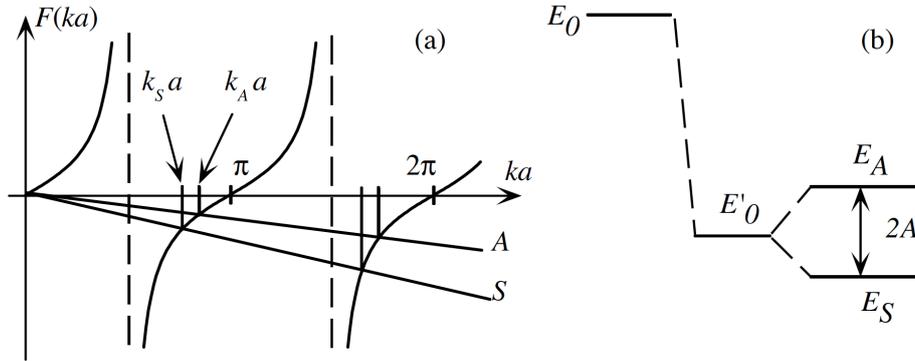


FIGURE 1 – (a) Détermination graphique des niveaux d'énergie dans le double puits ; (b) on voit que les deux premiers niveaux d'énergie sont abaissés par rapport à l'énergie du fondamental d'un puits simple G ou D ($E_0 \rightarrow E'_0$), et qu'il y a un « clivage tunnel » entre ces deux niveaux ($E'_0 \rightarrow E_A$ et E_S) |

2.3 Niveaux d'énergie

Désignons par k_S et k_A les deux valeurs, voisines, de k correspondant aux deux premiers états propres ψ_S et ψ_A de plus faible énergie. La construction graphique de la figure 4.9 montre que :

- Les deux quantités k_S et k_A sont légèrement inférieures à π/a , valeur du premier nombre d'onde pour le puits G (ou le puits D) de largeur a , supposé infiniment profond qui correspond à la situation où les protons sont infiniment éloignés

- La quantité k_S est légèrement inférieure à k_A ; par conséquent les énergies respectives des deux niveaux les plus bas :

$$E_S = \hbar^2 k_S^2 / 2m \quad E_A = \hbar^2 k_A^2 / 2m$$

sont telles que $E_S < E_A$

<https://phet.colorado.edu/en/simulation/bound-states>

Dans notre approximation ($K \gg k, Ka \gg 1$) on vérifiera que :

$$k_S \sim \frac{\pi}{a(1 + \varepsilon_S)} \quad k_A \sim \frac{\pi}{a(1 + \varepsilon_A)},$$

avec ε_S et $\varepsilon_A \ll 1$. En utilisant les calculs précédents, on obtient l'énergie moyenne $E'_0 = (E_A + E_S) / 2$:

$$E'_0 \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left(1 - \frac{2}{Ka} \right)$$

On obtient pour le clivage $E_A - E_S$ des deux niveaux :

$$E_A - E_S \equiv 2A \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left[\frac{1}{(1 + \varepsilon_A)^2} - \frac{1}{(1 + \varepsilon_S)^2} \right]$$

avec :

$$A \simeq \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \frac{4e^{-K\Delta}}{Ka}.$$

ODG : $2A \sim 10^{-4}$ eV. Tandis que l'on a typiquement $Ka \sim \pi$ \blacktriangleleft Basdevant p.98 et $E_0 \sim 1$ eV \blacktriangleleft LP40 donc $E_0 - E'_0 \sim 0.5$ eV

Influence des paramètres de la barrière \blacktriangleleft Sanz p1220 Avec la simulation, on peut observer que la séparation des niveaux d'énergie est d'autant plus importante que la barrière est basse et fine. C'est cohérent avec les calculs : puisque K est approximativement égal à $\sqrt{2mV_0}/\hbar$ dans notre approximation, nous voyons que A décroît exponentiellement quand la largeur Δ , ou la hauteur V_0 , de la barrière de potentiel intermédiaire augmentent. On note également que $A = 0$ dans la limite classique $\hbar \rightarrow 0$.

Interprétation pour la liaison covalente On revient au début : deux noyaux infiniment éloignés = électron localisé au voisinage d'un noyau Noyaux suffisamment proches = effet tunnel non négligeable, couplage des deux puits, clivage tunnel des niveaux d'énergie. L'état le plus stable est l'état symétrique, dans lequel l'électron "appartient" aux deux noyaux à la fois.

L'effet tunnel permet donc d'expliquer l'effet stabilisant de la liaison covalente = mise en commun d'électrons.