

3.2 Ions colorés

✚ Problèmes q, Basdevant p.151

Certains pigments sont constitués d'ions moléculaires linéaires le long desquels les électrons se déplacent librement. Nous considérons ici un ion moléculaire linéaire de formule $(C_nH_{n+2})^-$ avec n impair (obtenu à partir de molécules de polyéthylène à nombre pair d'atomes de carbone en enlevant un groupement $(CH)^+$). Les $n + 1$ électrons π sont donc délocalisés dans toute la molécule :



La distance C-C étant de $d = 140$ pm, on suppose que les électrons délocalisés se déplacent indépendamment les uns des autres dans un puits de potentiel 1D infini de longueur $L_n = nd$:

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & \text{si } x < 0 \text{ ou } x > L_n \\ 0 & \text{si } 0 \leq x \leq L_n \end{cases}$$

Les niveaux d'énergie des électrons de cet ion sont donnés par l'équation 3 :

$$\epsilon_k = \frac{\pi^2 \hbar^2 k^2}{2mL_n^2}$$

Ce qui donne un niveau d'énergie du fondamental² (en tenant compte du principe de Pauli) :

$$E_0 = \sum_{k=1}^{(n+1)/2} \epsilon_k = \frac{\pi^2 \hbar^2}{24mL_n^2} (n+1)(n+2)(n+3)$$

Et un premier état excité :

$$E_1 = E_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{8mL_n^2} [(n+3)^2 - (n+1)^2]$$

Soit une énergie de transition :

$$h\nu = E_1 - E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL_n^2} (n+2)$$

Donnant une longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2mcL_n^2}{\pi^2 \hbar^2 (n+2)} = \frac{8mcd^2}{h^2} \frac{n^2}{n+2}$$

	n=9	n=11	n=13
λ tabulé (nm)	470	600	730
λ modèle (nm)	476	602	728

Remarques :

- Pour $n \leq 7$, les ions sont non colorés car dans l'UV et pour $n \geq 15$ dans l'IR.
- Le puits de potentiel infini est une approximation raisonnable puisque les électrons sont délocalisés sur toute la molécule mais ne peuvent pas en sortir. On devrait en toute rigueur choisir $L_n = (n-1)d + 2b$ où b représente les effets de bords.

3.3 La molécule d'ammoniac

✚ Méca q, Basdevant p.92

La molécule d'ammoniac NH_3 a la forme d'une pyramide dont l'atome d'azote occupe le sommet et les trois atomes d'hydrogène la base. Son énergie potentielle peut être approximée par un puits double à une dimension. Soit P le plan des trois hydrogènes, D la perpendiculaire à P passant par l'atome d'azote et, sur D , x l'abscisse de P par rapport à l'azote pris comme origine.

Dans le potentiel figure 1b, qui reproduit les caractéristiques qualitatives de $V(x)$, nous étudions le mouvement quantique d'une "particule" représentant le mouvement collectif des 3 H, en supposant qu'ils restent dans le même

2. $\sum_{k=1}^n k^2 = n(n+1)(2n+1)/6$

plan. La masse m de la particule est $3m_H$.

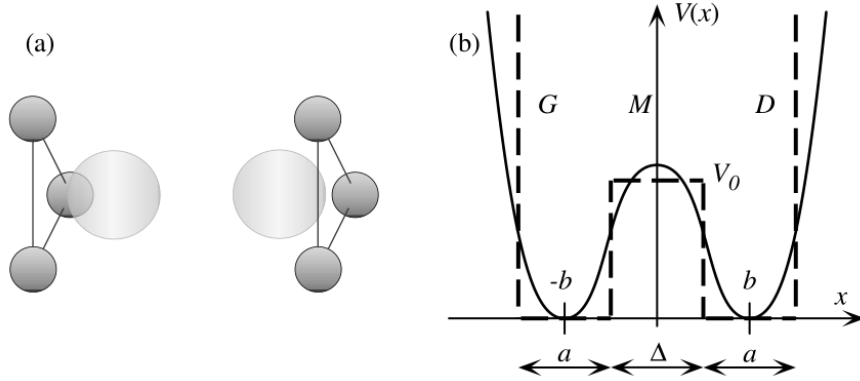


FIGURE 1 – (a) Configurations possibles de la molécule d'ammoniac; (b) Potentiel décrivant le retournement de la molécule (trait plein : réel, pointillés : approximation). $\Delta = 2b - a$.

En ce limitant au cas $E < V_0$ (la "particule" reste dans l'un des deux puits, sans retournement), les fonctions d'onde doivent s'annuler en $x = \pm(b \pm a/2)$:

- région G : $\psi(x) = \pm \lambda \sin[k(b + a/2 + x)]$
- région M : $\begin{cases} \psi(x) = \mu \cosh(Kx) & \text{solution symétrique} \\ \psi(x) = \mu \sinh(Kx) & \text{solution antisymétrique} \end{cases}$
- région D : $\psi(x) = \lambda \sin[k(b + a/2 - x)]$

Avec $K = \hbar^{-1} \sqrt{2m(V_0 - E)}$ et $k = \hbar^{-1} \sqrt{2mE}$.

La continuité de ψ et ψ' impose :

$\tan(ka) = -\frac{k}{K} \coth[K(b - a/2)]$ pour une solution symétrique ψ_S

$\tan(ka) = -\frac{k}{K} \tanh[K(b - a/2)]$ pour une solution antisymétrique ψ_A

Simplification des calculs : On suppose $E \ll V_0$ (donc $K \approx \hbar^{-1} \sqrt{2mV_0} \gg k$) et $K\Delta \gg 1$ ($\Delta = 2b - a$).

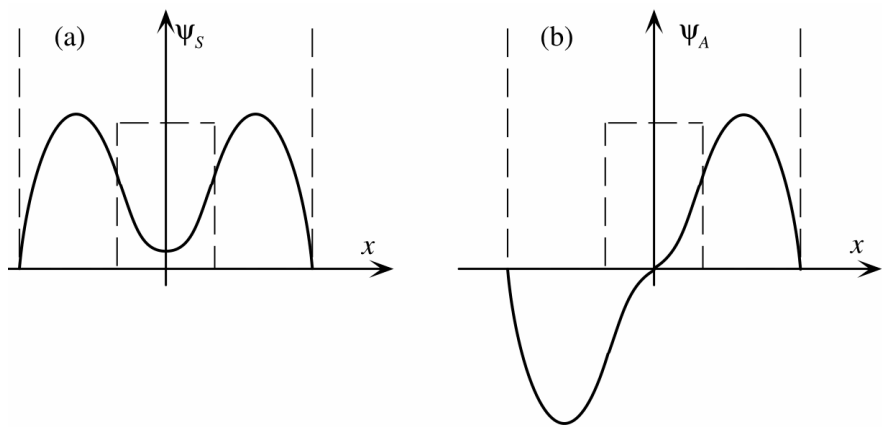


FIGURE 2 – Solution symétrique (a) et antisymétrique (b) de plus basse énergie dans le puits double modélisant la molécule d'ammoniac.

Hypothèses vérifiées pour NH₃. Dans ce cas :

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

+ correspondant à ψ_S et $-$ à ψ_A . Les valeurs possibles de ka sont obtenues par construction graphique : intersection des arcs successifs $y = \tan(ka)$ avec les deux droites $y = -\epsilon_{A,S}ka$. Ces intersections sont situées vers $ka \sim \pi$. Avec :

$$\epsilon_{S,A} = \frac{1}{Ka} (1 \pm 2e^{-K\Delta}) \quad (4)$$

Ces valeurs sont proches et telles que $\epsilon_A < \epsilon_S \ll 1$ car $ka \sim \pi$.

Niveaux d'énergie : Soient 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.

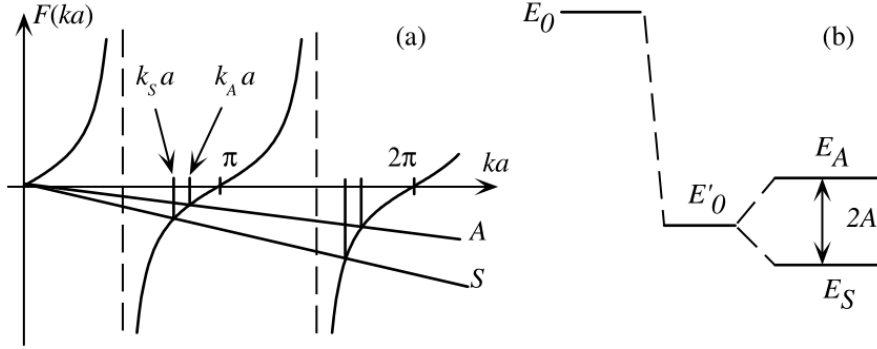


FIGURE 3 – (a) Détermination graphique des niveaux d'énergie dans le double puits ; (b) on voit que les deux premiers niveaux d'énergie sont abaissés par rapport à l'énergie du fondamental d'un puits simple G ou D ($E_0 \rightarrow E'_0$), et qu'il y a un "clivage tunnel" entre ces deux niveaux ($E'_0 \rightarrow E_A$ et E_S).

La construction graphique (figure 3) 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.
- La quantité k_S est légèrement inférieure à k_A ; par conséquent les énergies respectives des deux niveaux les plus bas : $E_{S,A} = \hbar^2 k_{S,A}^2 / (2m)$ avec $E_S < E_A$.

Dans notre approximation :

$$k_S \sim \frac{\pi}{a(1 + \epsilon_S)} \quad k_A \sim \frac{\pi}{a(1 + \epsilon_A)}$$

On obtient une énergie moyenne :

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

On obtient pour le clivage $E_A - E_S$ des niveaux d'énergie :

$$E_A - E_S = \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} \frac{4e^{-K\Delta}}{Ka} \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{1}{(1 + \epsilon_A)^2} - \frac{1}{(1 + \epsilon_S)^2} \right)$$

Les situations représentées en figure 1 sont donc des combinaisons linéaires des états ψ_S et ψ_A :

$$\psi_G = \frac{\psi_S - \psi_A}{\sqrt{2}} \quad \psi_D = \frac{\psi_S + \psi_A}{\sqrt{2}}$$

La fréquence d'inversion de la molécule est donnée par $\bar{\omega} = E_A - E_S$ soit à l'émission et l'absorption de photons de fréquence $\nu \sim 24$ GHz ($\lambda \sim 1,25$ cm). Cette fréquence constitue une "empreinte digitale" de l'ammoniac. C'est grâce à elle que l'on détecte la présence de cette molécule dans le milieu interstellaire.

3.4 Semi-conducteurs

✚ Méca q, Basdevant p.85

Dans les technologies modernes de microélectronique, les potentiels carrés permettent la description d'un électron de conduction qui bouge dans un semi-conducteur comme GaAs : celui-ci "ressent" un potentiel uniforme à l'échelle