

INTRODUCTION AU MONDE QUANTIQUE

Conseils pour ce TD :

- Le cours doit être connu, les applications directes qui y figurent refaites.

Exercice 1 : Etude d'un puits de potentiel infini

Une particule quantique est confinée dans la zone comprise entre les plans $x=0$ et $x=l$ dans un puits infini. On donne sa fonction d'onde :

$$\psi(x,t) = A \sin(kx) \exp(-i\omega t)$$

1. A l'aide du principe d'incertitude d'Heisenberg, estimer son énergie minimale.
2. Déterminer les valeurs possibles de k en fonction de l et d'un entier n positif quelconque.
3. Quelle est la signification physique de $|\psi(x,t)|^2 dx$? Justifier la condition de normalisation

$$\int_0^l |\psi(x,t)|^2 dx = 1$$

- . Normaliser la fonction pour obtenir l'expression de A en fonction de l .
4. Tracer $|\psi(x,t)|^2$ en fonction de x pour les cas $n=1$ et 2. Commenter et comparer au cas d'une particule classique.

Exercice 2 : Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

Dans un modèle classique de l'atome d'hydrogène, les électrons décrivent des orbites circulaires de rayon r autour du proton. Pour qu'un tel état puisse exister quantiquement, il faut que l'onde associée à l'électron revienne en phase avec elle-même lorsque l'électron fait un tour autour du proton.

1. À l'aide du principe d'incertitude de Heisenberg (et de vos connaissances en ordre de grandeur), estimer l'ordre de grandeur de la vitesse d'un électron dans un atome d'hydrogène.
2. Quel lien peut-on établir entre la longueur d'onde associée à l'électron et le rayon de l'orbite?
3. En déduire la condition (dite de Bohr) qui relie le rayon r de l'orbite, la quantité de mouvement p de l'électron et la constante de Planck réduite et un entier k
4. Un calcul classique montre que la quantité de mouvement d'un électron en rotation autour d'un proton avec une orbite de rayon r possède une quantité de mouvement proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{r}}$. En déduire comment varie le rayon r_n d'une orbite de Bohr en fonction de l'entier n .
5. Par un raisonnement simple, dire comment les niveaux d'énergie E_n de l'électron dans l'atome dépendent de n . Le résultat est-il correct?

Exercice 3 : Mécanique quantique des gaz et température

1. On considère tout d'abord des grains de sables qui se déplacent à quelques mètres par secondes. Évaluer la longueur d'onde de de Broglie. La mécanique quantique est-elle nécessaire pour décrire les ce que l'on appelle les gaz granulaires? (ensemble de nombreux grains de sables qui ont des vitesses quasi-aléatoires)
2. Et pour un atome d'hélium (Hélium 4) à température ambiante? On admettra que l'énergie cinétique d'un atome est reliée à la température par la relation suivante : $E_c = \frac{3}{2} k_B T$? (On donne $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K la constante de Boltzmann et la masse d'un nucléon : $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg)

3. On se propose maintenant de trouver un ordre de grandeur de température limite au-delà de laquelle les effets quantiques ne jouent pas
 - (a) En utilisant l'équation d'état des gaz parfait $pV = nRT$, exprimer la densité d'un gaz parfait en fonction de la température, de la pression et de la masse molaire du gaz.
 - (b) En déduire un ordre de grandeur de la distance interparticulaire (c'est-à-dire la distance moyenne entre une particule et sa plus proche voisine). On pourra supposer que toutes les particules sont séparées par la même distance et qu'elles sont réparties de façon régulières.
 - (c) À partir des questions précédentes, trouvez la température en deçà de laquelle il faut prendre en compte les effets quantiques.
 - (d) Vérifiez l'homogénéité du résultat précédent.

Exercice 4 : Absorbition de photons

1. En utilisant une analogie avec les modes propres d'une corde vibrante, déterminer l'expression des énergies totales E_n d'un quanton de masse m confiné dans un puits de potentiel infini de largeur L .
2. Ce puits quantique peut émettre ou absorber un photon de fréquence ν_{nk} si l'écart $E_n - E_k$ entre deux niveaux d'énergie vérifie : $E_n - E_k = h\nu_{nk}$.
 - (a) Quelle est l'interprétation physique de la relation précédente ?
 - (b) Déterminer les fréquences ν_{12} et ν_{31} , ainsi que les longueurs d'onde correspondantes pour un puits à semi-conducteur à base d'arséniure de gallium, d'épaisseur $L = 6$ nm et tel que $m_a = 0,067m$ avec m la masse de l'électron.
 - (c) À quel domaine du spectre appartiennent les rayonnements ?

Exercice 5 : Cellule photoélectrique au potassium

La cathode d'une cellule photoélectrique au potassium est éclairée par deux radiations lumineuses monochromatiques de longueur d'onde $\lambda = 490$ nm et $\lambda = 660$ nm. La puissance $P = 9,00$ W de ces deux sources de rayonnement est la même. Le travail d'extraction d'un électron du potassium est $W_0 = 2,25$ eV.

1. Les deux radiations permettent-elles l'émission d'électrons ?
2. Déterminer l'expression de la vitesse des électrons émis par la cathode et calculer sa valeur numérique.
3. On observe que l'intensité du courant de saturation est $I_s = 4,00 \cdot 10^{-8}$ A. Déterminer le rendement quantique de la cellule, c'est-à-dire le rapport du nombre d'électrons émis au nombre de photons reçus. On supposera que tous les électrons participent au courant de saturation.

Exercice 6 : Fractionnement du carbone comme signature de la vie sur Terre

Le fractionnement isotopique lors de la fixation du carbone par les organismes vivants est principalement dû à un effet cinétique isotopique (*kinetic isotopic effect*), c'est-à-dire à la variation de la vitesse d'une réaction chimique lorsqu'un atome appartenant à l'un des réactifs est remplacé par l'un de ses isotopes. Ce problème propose de comprendre en quoi cet effet isotopique cinétique peut être d'origine quantique puis de traiter l'exemple de la photosynthèse du cycle de Calvin. Données numériques :

- constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ J.s, constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi}$,
- constante de Boltzmann : $k_B = 1,4 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹,
- vitesse de la lumière $c = 3,0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹,
- masse d'un nucléon (proton ou neutron) $m = 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg.

On considère un atome de masse m situé au sein d'une molécule. Dans un modèle unidimensionnel où la fonction d'onde décrivant l'atome ne dépend que l'abscisse x , on suppose que l'environnement de l'atome peut être modélisé par l'énergie potentielle $E_p(x) = E_0 + \frac{1}{2}K_0(x - x_0)^2$, où K_0 désigne une constante positive.

1. Sans agitation thermique, où se situe l'atome à l'équilibre dans une description classique ? Que vaut alors son énergie ?

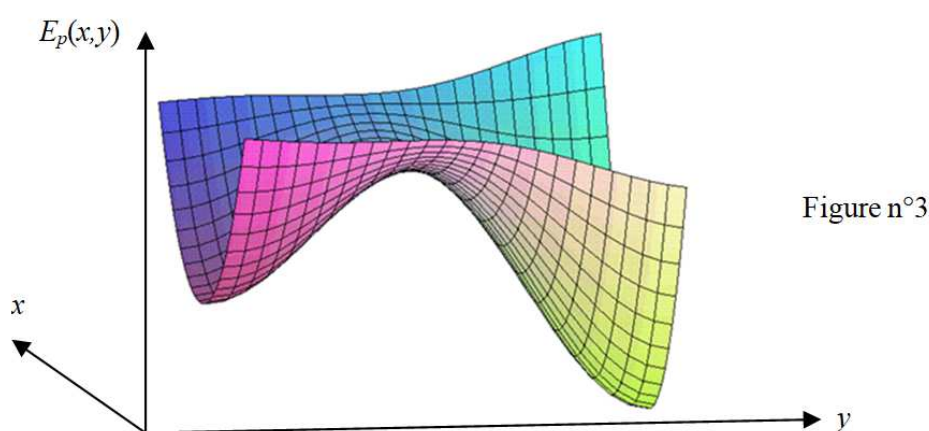
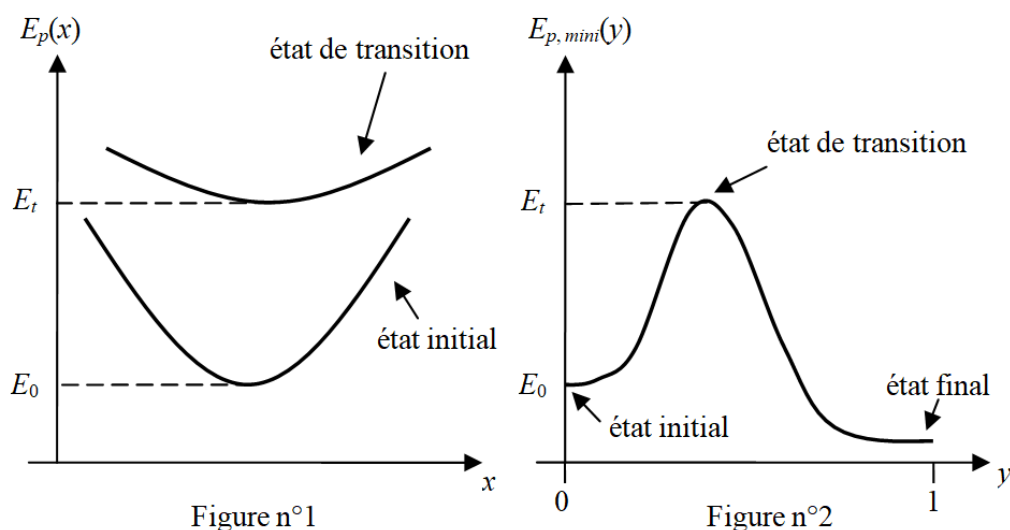
On note Δx l'écart-type de la position de l'atome le long de l'axe Ox et p_x la quantité de mouvement de l'atome selon Ox . En notant $\langle \rangle$ la valeur moyenne, on rappelle que, par définition de l'écart-type, $(\Delta x)^2 = \langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle$.

2. Après avoir rappelé l'inégalité de Heisenberg spatiale, expliquer pourquoi la mécanique quantique interdit l'état d'équilibre prédit par la mécanique classique.
3. Justifier que $\langle p_x^2 \rangle = (\Delta p_x)^2$ d'une part et que $\langle x \rangle = x_0$ d'autre part.
4. En déduire que l'énergie E de l'atome dans un état stationnaire est minorée par la quantité $E_{min} = \frac{h^2}{8m(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}K_0(\Delta x)^2 + E_0$.
5. En déduire que le confinement de l'atome entraîne que l'énergie de son état fondamental vaut au minimum $E_{ZPE,0} = E_0 + \frac{\eta\omega_0}{2}$. Exprimer ω_0 en fonction de K_0 et m . Que représente concrètement ω_0 dans une description classique de l'atome ?

On admettra pour la suite que $E_{ZPE,0}$, appelé parfois l'« énergie du point zéro », correspond exactement à l'énergie de l'état fondamental de l'atome.

On étudie maintenant le cas d'une réaction chimique : l'environnement de l'atome change au cours de la réaction, dont on paramètre la progression par une variable y , appelée « coordonnée de la réaction ». Pour $y = 0$, le système est constitué des réactifs (la réaction n'a pas commencé) et pour $y = 1$, il est constitué des produits (la réaction est terminée). Très fréquemment, lors de la réaction, le système se trouve dans un état de transition énergétiquement défavorable. Le passage par cet état est l'étape cinétiquement limitante de la réaction. Lorsque le système est dans l'état de transition, l'énergie potentielle de l'atome vaut $E_p(x) = E_t + \frac{1}{2}K_t(x - x_t)^2$, avec $E_t > E_0$ et $K_t \geq 0$.

La figure n°1 représente la courbe $E_p(x)$ pour l'état initial et l'état de transition. La figure n°2 représente le minimum de l'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction y . Enfin la figure n°3 donne l'allure de l'énergie potentielle E_p en fonction de x et de y .



Lorsqu'elle existe, la constante de vitesse k de la réaction dépend fortement de la température T en suivant la loi d'Arrhenius qui s'écrit $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$, où A est un facteur constant et le paramètre E_a , appelé l'énergie d'activation, correspond à la différence d'énergie du système entre l'état de transition et l'état initial (grandeur positive). Dans le cadre de l'étude de l'effet isotopique cinétique, on compare les constantes de réaction k_L et k_H de la même réaction chimique, mais impliquant dans l'un des réactifs respectivement un atome léger (light) de masse m_L et l'un de ses isotopes, plus lourd (heavy), de masse m_H . On définit alors l'effet isotopique cinétique KIE par le rapport $\frac{k_L}{k_H}$.

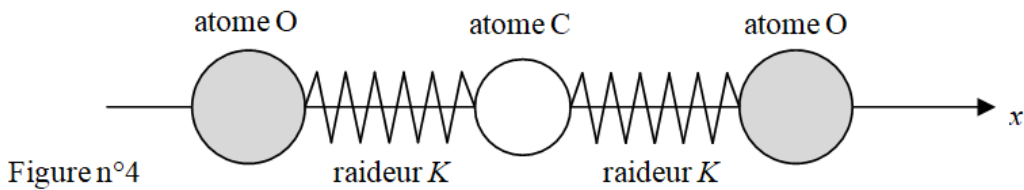
6. En supposant que l'atome reste dans son état de plus basse énergie tout au long de la réaction, expliquer comment le résultat de la question 5 permet d'expliquer l'effet isotopique cinétique. On pourra compléter avantageusement la figure n°1 en faisant apparaître les énergies d'activation des deux réactions.

Dans la grande majorité des cas, dans l'état de transition, les forces de liaison agissant sur l'atome sont plus faibles (car l'étape cinétiquement déterminante consiste souvent en une rupture de liaison). On dit que l'effet isotopique cinétique est normal si $KIE > 1$.

7. Justifier le qualificatif « normal ».

L'assimilation du carbone par les organismes vivants peut se faire de différentes manières. On traite le cas (le plus fréquent) de la photosynthèse des plantes de type C3, où le carbone provient du CO₂ (atmosphérique ou dissous) qui est intégré dans des molécules organiques lors de l'étape de carboxylation du cycle de Calvin : une enzyme (ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase, encore appelée le "RuBisCo") permet de fixer le carbone selon une réaction dite de carboxylation de la forme $\text{CO}_2 + \text{R} - \text{H} = \text{R} - \text{COOH}$. On se propose d'évaluer la valeur de KIE pour cette réaction

à l'aide d'un modèle se voulant le plus simple possible. On modélise pour cela la molécule de CO₂ par un système de trois masses et de deux ressorts, comme l'illustre la figure n°4.



En spectroscopie infrarouge, la molécule CO₂ possède un pic d'absorption pour une longueur d'onde $\lambda_0 = 4,3 \mu\text{m}$, correspondant à la résonance du mode de vibration d'élongation antisymétrique, pour lequel les deux atomes O d'une part et l'atome C d'autre part oscillent en opposition de phase. On note m_C la masse de l'atome de carbone. Pour simplifier, on suppose que les atomes O, étant plus massifs, sont immobiles.

8. Avec cette hypothèse simplificatrice, relier K , m_C et λ_0 et c . On fait l'hypothèse que l'étape cinétiquement limitante de la carboxylation implique la rupture de la liaison π entre C et l'un des atomes O. Pour simplifier, on considère que l'état de transition de CO₂ correspond au cas où l'un des deux ressorts est absent (une liaison σ étant moins forte qu'une liaison π).
9. Quel lien simple existe-t-il alors entre K_0 et K_t ? On montre en mécanique quantique que les différents niveaux d'énergie des états stationnaires d'un oscillateur harmonique de pulsation propre ω_0 valent $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_0$ avec n un entier naturel.
10. Peut-on valider ou non l'hypothèse selon laquelle l'atome C reste dans son état de plus basse énergie pendant la réaction de carboxylation à température ambiante? Une application numérique est attendue.
11. En supposant que le facteur pré-exponentiel A dans la loi d'Arrhenius est identique pour les deux isotopes, déduire des différents résultats précédents que l'effet cinétique isotopique en remplaçant ¹²CO₂ par ¹³CO₂ pour la réaction de carboxylation a pour expression

$$KIE = \exp \left(\left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left(1 - \sqrt{\frac{12}{13}} \right) \frac{hc}{2\lambda_0 k_B T} \right)$$

. Des mesures de compositions isotopiques montrent que la matière végétale des plantes de type C3 possède un rapport ¹³C/¹²C entre 1,6 et 2,7 % (avec une moyenne de 2,0 %) plus faible que celui du CO₂ atmosphérique (d'après l'article de Manfred Schidlowski, carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history : evolution of a concept, Precambrian Research, 106 (2001) 117-134).

12. Confronter ces valeurs à ce que prévoit le modèle précédent. Commenter.