

### CHAPITRE 3. AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

#### Exercices

#### I. GOUTTES LIQUIDES

- Equation de Clausius-Clapeyron.** Deux phases d'une même espèce atomique ou moléculaire coexistent en équilibre sous certaines conditions de température et de pression. En partant de l'égalité des potentiels chimiques des deux phases et en utilisant la relation de Gibbs-Duhem entre les variations du potentiel chimique, de la température et de la pression, établir l'équation de Clausius-Clapeyron pour la dérivée de la pression par rapport à la température en termes des différences d'entropie et de volume moléculaires (c'est-à-dire par molécule) entre les deux phases qui coexistent. Intégrer cette équation différentielle sous les hypothèses que la chaleur latente  $l \equiv T\Delta s$  est constante le long de la ligne de coexistence liquide-vapeur, que le volume moléculaire de la phase liquide est négligeable par rapport à celui de la phase vapeur et que l'équation d'état des gaz parfaits est satisfaite dans celle-ci. Obtenir ainsi une expression approchée pour la ligne de coexistence entre les deux phases dans le diagramme de la pression en fonction de la température.
- Equation de Thompson-Gibbs.** Trouver l'équation de Thompson-Gibbs donnant le rayon  $R$  d'une goutte sphérique liquide en équilibre avec de la vapeur en termes de la tension superficielle  $\gamma$  de l'interface liquide-vapeur, du volume moléculaire du liquide et de la différence de potentiel chimique entre les deux phases et ceci en minimisant l'énergie libre de Gibbs du système.
- A quelle pression, une goutte liquide de rayon  $R$  est-elle en équilibre avec de la vapeur ? En déduire le changement de température d'ébullition pour une telle goutte.
- En utilisant l'enthalpie d'évaporation et la tension superficielle données dans la table ci-dessous pour différents liquides, estimer la taille du domaine occupé par une molécule ou un atome de surface. A cette fin, estimer d'abord l'énergie de cohésion comme

étant égale à l'énergie d'évaporation associée à l'enthalpie d'évaporation (donnée à la température d'ébullition). Dans chaque cas, comparer à la taille du volume cubique occupé par une molécule ou un atome au sein du liquide qui est d'environ  $a \simeq 4,6 \text{ \AA}$  pour l'éthanol,  $a \simeq 2 \text{ \AA}$  pour l'eau et  $a \simeq 3 \text{ \AA}$  pour le mercure.

liquide	$\Delta H_{\text{evap.}}$ (kJ/mol)	tension superficielle (mN/m)
éthanol	38,6 (351 K)	23
eau	40,65 (373 K)	72
mercure	59,23 (234 K)	485

5. La tension superficielle est donnée pour différents liquides à la température ambiante dans la table ci-dessus. Déterminer le rayon d'une goutte liquide dont la pression interne serait supérieure d'une atmosphère à la pression externe ( $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ ).

## II. CNT

6. Trouver vous même l'équation de Laplace dans  $D$  dimension.
7. Refaire la calcul de la taux de nucleation pour 2 dimensions.

## III. CRISTAUX

8. Déterminer vous même le nombre de plus proches voisins dans les plans (100), (110) et (111) pour la structure BCC.
9. Trouver l'équivalent de l'équation de Thompson-Gibbs pour un cristal en équilibre avec de la vapeur en minimisant l'énergie libre de Gibbs du système. Comme dans la construction de Wulff, décomposer le cristal en domaines pyramidaux. Montrer que la taille de ce cristal est déterminée par la supersaturation, c'est-à-dire la différence de potentiel chimique entre les phases vapeur et cristalline,  $\Delta\mu = \mu_v - \mu_c$ , ainsi que par le volume moléculaire de la phase cristalline.

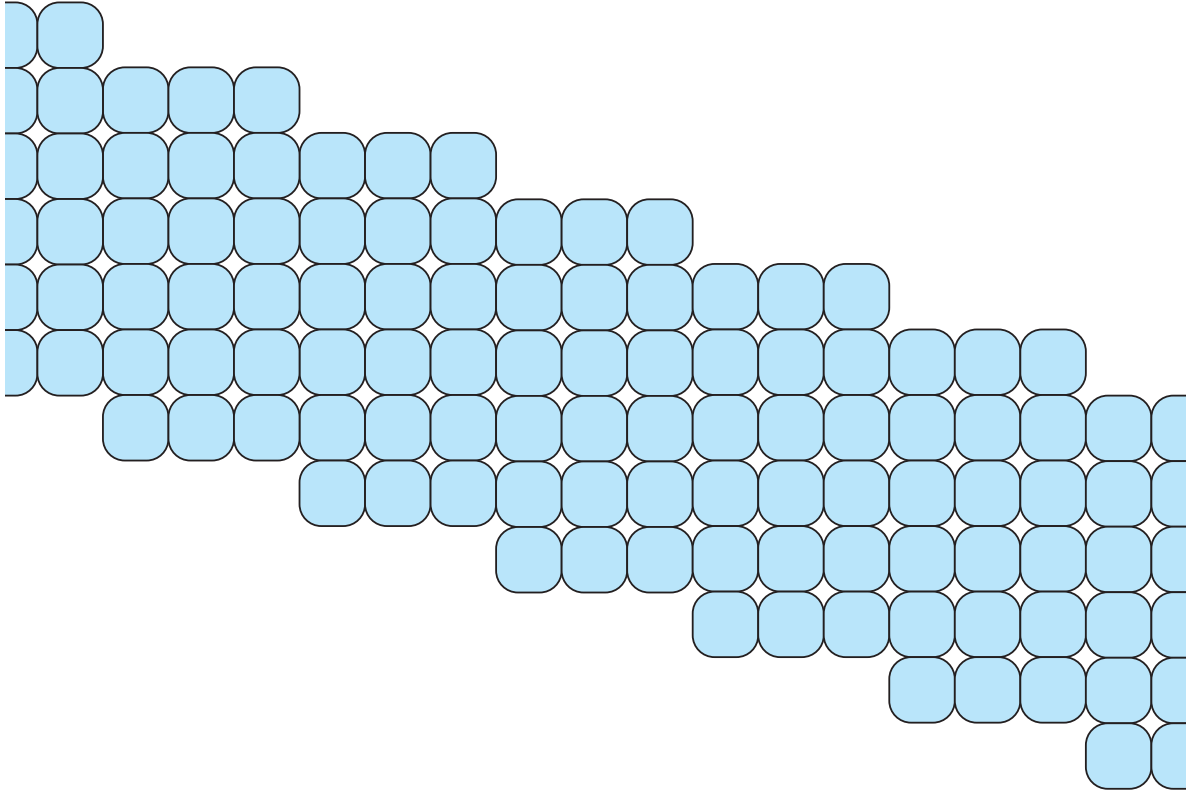


FIG. 1: Cristal bidimensionnel de réseau carré dont la ligne de surface se compose de terrasses avec  $n = 3$  atomes suivies de marches avec un atome.

10. Effectuer la construction de Wulff pour un cristal bidimensionnel dont la tension superficielle est donnée par

$$\gamma(\theta) = \gamma_0(1 + \epsilon \cos 4\theta) \quad \text{avec} \quad \epsilon \ll 1$$

11. Obtenir la tension superficielle en fonction de l'orientation de la ligne de surface pour un cristal bidimensionnel sur un réseau carré en supposant que les atomes ayant un nombre de voisins égal à  $j = 1, 2, 3, 4$  ont autant de liaisons d'énergie  $\epsilon_j < 0$  et que la température est nulle. Calculer la tension superficielle en comptant les atomes ayant différents nombres de voisins dans la géométrie de la figure ci-dessous où chaque terrasse de  $n$  atomes est suivie d'une marche avec un atome. Finalement, donner la tension superficielle en fonction de l'angle  $\theta$  entre la ligne tangente aux marches et une surface plate sans marche. Quelles conditions les énergies de liaison, doivent-elles satisfaire pour que la tension superficielle soit non-négative comme il se doit?

12. Effectuer la construction de Wulff pour un cristal bidimensionnel de réseau carré dont la tension superficielle est celle de l'exercice précédent. Discuter des différentes formes du cristal en fonction d'un paramètre unique approprié.

#### IV. POTENTIEL D'IONISATION

13. L'énergie potentielle électrostatique d'une charge  $q$  à une distance  $r$  du centre d'une sphère conductrice de rayon  $R$  est donnée par

$$U(r|R) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{q^2 R^3}{8\pi\epsilon_0 r^2 (r^2 - R^2)}$$

d'après J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3rd edition (Wiley, New York, 1999). En déduire le potentiel d'ionisation d'une goutte métallique sphérique de rayon  $R$  en termes du potentiel d'ionisation d'une interface plane du même métal, c'est-à-dire du travail de sortie du métal.

#### V. PLOTS QUANTIQUES SEMICONDUCTEURS

14. On considère une sphère semiconductrice de rayon  $R$  dans le vide. Pour le matériau semiconducteur lui-même, la bande de conduction est séparée de la bande de valence par le "gap" d'énergie  $E_g$  et la permittivité est égale à  $\epsilon$ . La masse effective des électrons de la bande de conduction est notée par  $m_e$  et celle des trous de la bande de valence par  $m_h$ . Pour les électrons et les trous, on suppose que le bord du plot sphérique forme une barrière infinie, c'est-à-dire que le travail d'extraction des électrons est infini.

Lors de l'absorption d'un photon UV par le plot quantique, un électron  $e^-$  est excité depuis la bande de valence, où il se crée un trou  $h^+$ , vers la bande de conduction. Après une relaxation non-radiative, la paire  $e-h$  se retrouve dans l'état de plus basse énergie du hamiltonien suivant

$$\hat{H} = E_g - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h\|}$$

qui reprend les énergies cinétiques de l'électron et du trou, ainsi que l'énergie coulombienne attractive entre les deux. Déterminer en fonction du rayon  $R$  du plot quantique

l'énergie du photon émis par fluorescence lorsque l'électron se recombine avec le trou pour rejoindre la bande de valence. Dans ce but, on traitera l'interaction coulombienne comme une perturbation vis-à-vis de l'énergie cinétique totale et on utilisera le fait que la fonction d'onde du niveau fondamental d'une particule dans un puits sphérique de potentiel carré avec barrière infinie est donnée par

$$\phi_0(r) = \frac{N}{r} \sin \frac{\pi r}{R}$$

où  $N$  est une constante de normalisation. (En effet, faire le calcul qui a donné les résultats présentés dans la cours.)

15. En utilisant le résultat de l'exercice précédent, évaluer l'énergie du photon émis par fluorescence ainsi que sa couleur pour un puits quantique semiconducteur en sulfure de cadmium CdS pour lequel  $E_g = 2,58$  eV,  $m_e = 0,19 m_{e0}$ ,  $m_h = 0,8 m_{e0}$  et  $\epsilon = 5,7 \epsilon_0$  où  $m_{e0}$  est la masse de l'électron dans le vide et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.