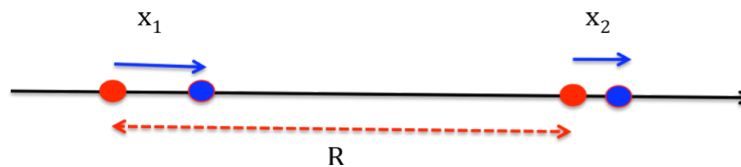


The candidates who have NOT chosen Physics as their main topic are invited to solve the following problem. It comprises three parts that are independent of each other. The candidates deal with the three parts in whatever order they prefer.

Part I) An introduction to van der Waals interaction

We consider two atoms. Each of them is modeled by the so – called “elastically bound electron model” where the complicated electron – nucleus and electron – electron interactions are lumped together to lead to a net restoring force $-m\omega_0^2 \vec{r}_i$ between an electron and a positively charged nucleus. $\vec{r}_i$ is the displacement at time t of the electron from its equilibrium position (the nucleus). The nuclei are assumed to be immobile. In the following, to simplify the algebra, we assume that the set of nuclei and electrons are all lined up along the x axis.



The electron of atom i and nucleus of atom j interact through a coulombic term:

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

where r is the distance between the two attractive charges. A coulombic repulsion also exists between the electrons of atoms i and j as well as between the nuclei of these two atoms. We note R the distance between the (immobile) nuclei and x_1, x_2 the displacement of the electrons with respect to their equilibrium positions (the nuclei).

1) Show that if $|x_1|, |x_2| \ll R$, the total electrostatic energy can be written:

$$V(x_1, x_2) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} x_1 x_2$$

2) What are the equations of motion for the electrons? It may prove convenient to introduce $m\delta\omega^2 = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3}$.

3) Quantum mechanics shows that the ground state of a harmonic oscillator with angular frequency ω_0 is $\frac{\hbar\omega_0}{2}$. Show that the energy variation due to the electrostatic interaction between the atoms can be written:

$$V(R) = -\frac{A}{R^6}$$

where A is a constant to be specified.

4) Compute V if $R = 1$ nm and $\hbar\omega_0 = 2$ eV. We give:

$$e = 1.6 \times 10^{-19} C, \quad m = 9.1 \times 10^{-31} kg, \quad \hbar = 1.1 \times 10^{-34} SI, \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \times 10^9 SI$$

Part II The Keesom interaction

i) Suppose there exist two (algebraic) charges e_i , $i = 1, 2$ located at the positions $\vec{r}_i$ $i = 1, 2$, the dipole $\vec{p}$ formed by these two charges is equal to:

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^2 e_i \vec{r}_i$$

ii) Let a dipole $\vec{p}_1$ be located at the origin. This dipole creates an electrostatic potential at point $\vec{R}$ in a dielectric medium characterized by a relative dielectric constant κ equal to:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{R}}{4\pi\epsilon_0\kappa R^3}$$

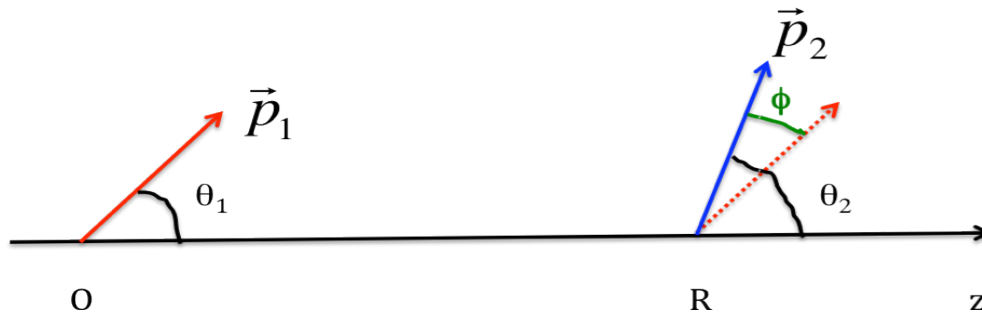
Suppose there exists another permanent dipole $\vec{p}_2$.

1) Show that its interaction energy U with an electric field $\vec{E}$ is equal to:

$$U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}$$

2) Deduce that the interaction energy between two permanent dipoles $\vec{p}_1, \vec{p}_2$ separated by $\vec{R}$ is:

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\kappa R^3} \left(\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - 3 \frac{(\vec{p}_1 \cdot \vec{R})(\vec{p}_2 \cdot \vec{R})}{R^2} \right)$$



We take a geometry where the z axis is chosen parallel to $\vec{R}$ and where the dipole 1 lays in the xOz plane making an angle θ_1 with the z axis. The dipole 2 makes an angle θ_2 with respect to the z axis and in the xOy plane is twisted by an angle ϕ with respect to dipole 1.

3) Show that the interaction energy U can be expressed in terms of $R, \theta_1, \theta_2, \phi$ as:

$$U(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = -\frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0\kappa R^3} (2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi)$$

These dipoles belong to molecules that have random orientations.

4) Compute the magnitude of the maximum interaction energy between two dipoles if $p_1 = p_2 = 1.7 \text{ D}$ ($1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$), $R = 0.5 \text{ nm}$ and $\kappa = 24$. Compare it to the thermal energy $k_B T$ at $T = 300 \text{ K}$, where k_B is the Boltzmann constant.

Suppose that the variables θ_1, θ_2, ϕ are uniformly distributed over the segments $[0, \pi], [0, \pi]$ and $[0, 2\pi]$ respectively.

5) What is the average interaction between two dipoles if the assumption of equiprobability of the angles is retained?

In reality there exists a thermal equilibrium for the molecules at temperature T and we shall admit that the elemental probability dP that dipole 1 is along θ_1 (within $d\theta_1$), dipole 2 is along θ_2 (within $d\theta_2$) and dipoles 1 and 2 are twisted by ϕ in the xOy plane (within $d\phi$) is given by the Boltzmann factor:

$$dP(\theta_1, \theta_2, \phi) = N \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi \exp(-\beta U(R, \theta_1, \theta_2, \phi)) \quad ; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

6) How should one choose N to get a correct normalization of the probability distribution?

We are interested in calculating the average interaction energy $\langle U(R) \rangle$ between two dipoles separated by R where:

$$\langle U(R) \rangle = \int dP(\theta_1, \theta_2, \phi) U(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$$

7) Show that $\langle U(R) \rangle$ can be expressed as:

$$\langle U(R) \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

where Z is a function to be defined.

We are interested in the limit $\beta U(R, \theta_1, \theta_2, \phi) \ll 1$.

8) Expand Z up to the second order in $\beta U(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$.

9) We recall that $\ln(1+x) \approx x$, $x \ll 1$. Deduce the formal expression of $\langle U \rangle$.

10) What is the functional dependence of $\langle U \rangle$ upon R ? Comment on the difference with the result found in 3).

11) Compute the magnitude of $\langle U \rangle$ at $T = 300 \text{ K}$ if $R = 0.5 \text{ nm}$ and $\kappa = 24$. Both dipoles are identical and their magnitude is $p_1 = p_2 = 1.7 \text{ D}$ ($1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$). We recall: $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \times 10^9 \text{ SI}$. Check that our assumption in 8) was indeed justified.

Part III) Cohesive energy of van der Waals solids

Molecular solids are weakly bound. Their melting temperatures T_m are low, typically $k_B T_m \leq 0.1 \text{ eV}$. This is due to the weak van der Waals interaction between the neutral atoms/molecules. Such an interaction between two atoms/molecules is often represented by a Lennard - Jones potential:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

- 1) Relate ϵ , σ to specific features of $\phi(r)$
- 2) Express the potential energy per atom/molecule in a molecular crystal as a function of ϕ . It will be convenient to make explicit the quantity R that is the nearest neighbor distance in the crystal and to express the potential energy per molecule as a function of R and dimensionless sums.
- 3) Find the equilibrium distance between molecules R_0^{th} as well as the cohesive energy u_0^{th} versus σ and dimensionless sums.
- 4) The following panel displays experimental results for u_0 and R_0 in the case of rare gases. They crystallize in the face centered cubic lattice for which $R_0^{th} = 1.09\sigma$. Complete and comment the panel.

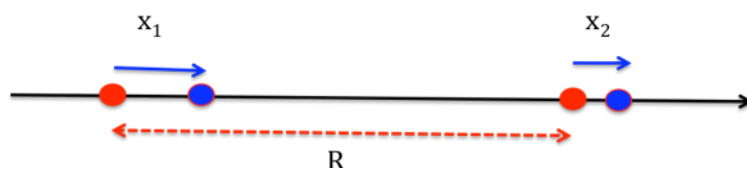
	Ne	Ar	Kr	Xe
$\epsilon(\text{eV})$	0.0031	0.0104	0.0140	0.02
$\sigma(\text{\AA})$	2.74	3.40	3.65	3.98
$R_0^{\text{exp}}(\text{\AA})$	3.13	3.75	3.99	4.33
$R_0^{th}(\text{\AA})$	2.99	3.71	3.98	4.34
$u_0^{\text{exp}}(\text{eV/atom})$	-0.02	-0.08	-0.11	-0.17
$u_0^{th}(\text{eV/atom})$				

- 5) Helium is a rare gas. Yet, it does not show up in the above panel. Elaborate on why this is so.

Les candidats qui n'ont **pas** choisi la Physique comme matière principale sont invités à résoudre le problème ci-dessous. Il comprend trois parties **indépendantes**. Les candidats traiteront les trois parties dans l'ordre de leur choix.

Partie I) Une introduction aux interactions de van der Waals

Considérons deux atomes. Chacun d'entre eux est décrit par le modèle de « l'électron élastiquement lié » où pour un atome donné la somme des forces entre électron et ion entre électrons est remplacée par une force de rappel $-m\omega_0^2 \vec{r}_i$ entre un électron et son noyau positivement chargé. Nous notons $\vec{r}_i$ le déplacement au temps t de l'électron par rapport à sa position d'équilibre (le noyau). Les noyaux sont supposés immobiles. Dans ce qui suit, pour simplifier l'algèbre, nous supposons que tous les noyaux et les électrons sont situés sur l'axe x .



L'électron de l'atome i et le noyau de l'atome j interagissent de manière coulombienne:

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

où r est la distance entre les deux charges opposées. Il existe également une répulsion coulombienne entre les électrons des atomes i et j ainsi qu'entre les noyaux des deux atomes. On note R la distance entre les noyaux (immobiles) et x_1, x_2 les déplacements des électrons par rapport à leurs positions d'équilibre (les noyaux).

1) Montrer que si $|x_1|, |x_2| \ll R$, l'énergie électrostatique du système peut s'écrire:

$$V(x_1, x_2) = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} x_1 x_2$$

2) Quelles sont les équations du mouvement pour les électrons? Il sera utile d'introduire la quantité $m\delta\omega^2 = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3}$.

3) La mécanique quantique nous montre que l'énergie de l'état fondamental d'un oscillateur harmonique à une dimension de fréquence angulaire ω_0 est $\frac{\hbar\omega_0}{2}$. Montrer que la variation d'énergie associée aux interactions électrostatiques entre les atomes peut s'écrire :

$$V(R) = -\frac{A}{R^6}$$

où A est une constante que l'on spécifiera.

4) Evaluer V si $R = 1 \text{ nm}$ et $\hbar\omega_0 = 2 \text{ eV}$. On donne:

$$e = 1.6 \times 10^{-19} C, \quad m = 9.1 \times 10^{-31} kg, \quad \hbar = 1.1 \times 10^{-34} SI, \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \times 10^9 SI$$

Partie II L'interaction de Keesom

i) Soient deux charges (algébriques) e_i , $i = 1, 2$ situées positions $\vec{r}_i$ $i = 1, 2$. Le dipole $\vec{p}$ formé par ces deux charges est égal à:

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^2 e_i \vec{r}_i$$

ii) Soit un dipole $\vec{p}_1$ situé à l'origine. Ce dipole placé dans un milieu diélectrique de permittivité diélectrique relative κ crée un potentiel électrostatique au point $\vec{R}$ égal à:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{R}}{4\pi\epsilon_0\kappa R^3}$$

Soit un second dipole $\vec{p}_2$.

1) Montrer que l'énergie d'interaction U entre ce dipole et un champ électrique $\vec{E}$ est égale à:

$$U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}$$

2) En déduire que l'énergie d'interaction entre deux dipôles $\vec{p}_1, \vec{p}_2$ séparés de $\vec{R}$ est:

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\kappa R^3} \left(\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - 3 \frac{(\vec{p}_1 \cdot \vec{R})(\vec{p}_2 \cdot \vec{R})}{R^2} \right)$$



Nous choisissons une géométrie où l'axe z est parallèle à $\vec{R}$ et où le dipole 1 se trouve dans le plan xOz faisant un angle θ_1 with l'axe z . Le dipole 2 fait un angle θ_2 avec l'axe z axis et est tourné dans le plan xOy d'un angle ϕ par rapport au dipole 1.

3) Montrer que l'énergie d'interaction U peut être exprimée en fonction de $R, \theta_1, \theta_2, \phi$ par:

$$U(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = -\frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0\kappa R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi)$$

Les dipôles considérés appartiennent à des molécules dont les orientations sont aléatoires.

4) Evaluer l'énergie d'interaction maximum entre deux dipôles si $p_1 = p_2 = 1.7 \text{ D}$ ($1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$), $R = 0.5 \text{ nm}$ et $\kappa = 24$. Comparer cette énergie à l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ à $T = 300 \text{ K}$, où k_B la constante de Boltzmann.

(5) On suppose que les variables θ_1, θ_2, ϕ sont uniformément distribuées sur les segments $[0, \pi], [0, \pi]$ et $[0, 2\pi]$ respectivement.

Quelle est l'énergie d'interaction moyenne entre deux dipôles si l'hypothèse d'équi-distribution des angles θ_1, θ_2, ϕ est retenue?

6) En réalité les molécules sont à l'équilibre thermodynamique à la température T et nous admettons que la probabilité élémentaire dP que le dipôle 1 pointe vers θ_1 (à $d\theta_1$ près), le dipôle 2 pointe vers θ_2 (à $d\theta_2$ près) et que les deux dipôles 1 et 2 fassent un angle ϕ dans le plan xOy (à $d\phi$ près) est donnée par le facteur de Boltzmann:

$$dP(\theta_1, \theta_2, \phi) = N \sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi \exp(-\beta U(R, \theta_1, \theta_2, \phi)) \quad ; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Comment faut-il choisir N pour obtenir la normalisation de la distribution de probabilité?

7) Nous désirons calculer l'énergie d'interaction moyenne $\langle U(R) \rangle$ entre deux dipôles séparés de R où:

$$\langle U(R) \rangle = \int dP(\theta_1, \theta_2, \phi) U(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$$

Montrer que $\langle U(R) \rangle$ peut s'exprimer par la formule:

$$\langle U(R) \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

où Z est une fonction que l'on définira.

8) Nous nous intéressons à la limite $\beta U(R, \theta_1, \theta_2, \phi) \ll 1$.

Développer Z au second ordre en $\beta U(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$.

9) Nous rappelons que : $\ln(1+x) \approx x$, $x \ll 1$. En déduire une expression formelle de $\langle U \rangle$.

10) Quelle est la dépendance fonctionnelle de $\langle U \rangle$ par rapport à R ? Commenter la différence entre ce résultat et celui obtenu question 3).

11) Evaluer $\langle U \rangle$ à $T = 300 \text{ K}$ si $R = 0.5 \text{ nm}$ et $\kappa = 24$. Les deux dipôles sont identiques et leur intensité est $p_1 = p_2 = 1.7 \text{ D}$ ($1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$). On rappelle que: $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \times 10^9 \text{ SI}$. Vérifier à posteriori que l'hypothèse effectuée en 8) était justifiée.

Partie III) Energie de cohésion des solides de van der Waals

Les solides moléculaires sont faiblement liés. Leurs températures de fusion T_m sont faibles, typiquement $k_B T_m \leq 0.1 \text{ eV}$. Ceci est associé à la faible interaction de van der Waals entre des atomes/molécules neutres. Une telle interaction entre deux atomes/molécules est souvent représentée par une énergie potentielle de Lennard - Jones:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

- 1) Etablir un lien entre ϵ , σ et des caractéristiques spécifiques de $\phi(r)$
- 2) Exprimer l'énergie potentielle par atome/molécule dans un cristal moléculaire en fonction de ϕ . Il sera commode de faire explicitement apparaître la quantité R qui est la distance entre premiers voisins dans le cristal et d'exprimer l'énergie potentielle par atome/molécule en fonction de R et de sommes sans dimension.
- 3) Exprimer la distance d'équilibre entre les molécules R_0^{th} ainsi que l'énergie de cohésion u_0^{th} en fonction de σ et de sommes sans dimensions.
- 4) Le tableau suivant présente des résultats expérimentaux pour u_0 et R_0 dans le cas des gaz rares. Ils cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées pour lequel $R_0^{th} = 1.09\sigma$. Compléter le tableau et commenter les résultats obtenus.

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\epsilon(\text{eV})$	0.0031	0.0104	0.0140	0.02
$\sigma(\text{\AA})$	2.74	3.40	3.65	3.98
$R_0^{\text{exp}}(\text{\AA})$	3.13	3.75	3.99	4.33
$R_0^{th}(\text{\AA})$	2.99	3.71	3.98	4.34
$u_0^{\text{exp}}(\text{eV/atom})$	-0.02	-0.08	-0.11	-0.17
$u_0^{th}(\text{eV/atom})$				

- 5) L'Helium est un gaz rare. Mais il ne figure pas dans le tableau ci - dessus. Discuter la raison d'une telle absence.