

PROBLÈME PC * : Le mas cr à ammoniac (Centrale Supélec PC - 2016)

A1. - $V(x)$ est une fonction PAIRE traduisant le fait que le plan $x=0$ des atomes d'hydrogène est plan de symétrie pour les différentes positions de l'atome d'azote N.

* 2 positions d'équilibres stables pour N pour $|x|=b$, aux minima de $V(x)$ où les interactions attractives (e^- -noyaux) et répulsives ($e^- - e^-$) se compensent.

* 1 position d'équilibre instable en $x=0$ formant une BARRIÈRE DE POTENTIEL

A2. - $k_B T = 23,6 \text{ meV} \ll V_0$: donc l'inversion par agitation thermique est peu probable.

• $k_B T' = V_0$ pour $T' \approx 10 T_{PT} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ K}$ mais alors il y a thermolyse de la molécule.

B1. - On injecte la solution $\Psi(x,t) = \Psi(x) e^{-iEt/\hbar}$ dans l'équation de Schrödinger : $E \Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x) \Psi(x,t)$

soit en simplifiant par $e^{-iEt/\hbar}$: $\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \Psi(x) = 0$

B2a. - Une fonction d'onde est localisée sur un domaine $\mathcal{D}$ si elle est normalisable sur ce domaine : $\int |\Psi|^2 dx = 1$

b * Pour $|x| \leq x_0$ ou $|x| > x_0 + l$, $V(x) \rightarrow +\infty$ donc la seule solution de l'équation de Schrödinger est $\Psi(x) = 0$.

* Continuité de $\Psi(x)$: $\Psi_A(-x_0 - l) = \Psi_A(-x_0) = 0$

$\Psi_B(x_0 + l) = \Psi_B(x_0) = 0$

c - $\int_{-x_0-l}^{-x_0} |\Psi_A|^2 dx = 1$; $\int_{x_0}^{x_0+l} |\Psi_B|^2 dx = 1$

B3a. - $V(x) = 0$ donc l'équation (III.1) s'écrit : $\Psi''_A + k^2 \Psi_A = 0$

$\Psi_A = \alpha e^{ikx} + \beta e^{-ikx}$

Conditions limites * $\Psi_A(-x_0) = 0 \Rightarrow \alpha e^{-ikx_0} + \beta e^{ikx_0} = 0$

$\Rightarrow \beta = -\alpha e^{-2ikx_0}$

* $\Psi_A(-x_0 - l) = 0 \Rightarrow \alpha e^{-ik(x_0+l)} + \beta e^{ik(x_0+l)} = 0$

$$\alpha e^{-ikx_0} (e^{-ikh} - e^{ikh}) = 0 \Rightarrow -\alpha e^{-ikx_0} \cdot 2i \sin(kh) = 0$$

si $kh = n\pi \quad n \in \mathbb{N}^*$ (car $k > 0$)

NB: $\alpha = 0$ n'est pas retenue car annule ψ_A dans tout le puits A.

$$\underline{k_n = \frac{n\pi}{l} \Rightarrow E_n^A = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2ml^2}}$$

D'où $\psi_{A,n}(x) = \alpha e^{-ikx_0} (e^{ik_n(x+x_0)} - e^{-ik_n(x+x_0)})$

$$\psi_{A,n}(x) = 2i\alpha e^{-ikx_0} \sin(k_n(x+x_0))$$

Normalisation: $\int_{-x_0-l}^{-x_0} |\psi_{A,n}|^2 dx = 1 \Rightarrow \int_{-x_0-l}^{-x_0} 4|\alpha|^2 \sin^2(k_n(x+x_0)) dx = 1$

or $k_n = \frac{n\pi}{l}$ donc $\psi_{A,n}$ est $\frac{2l}{n}$ périodique et $\frac{1}{T} \int_t^{t+T} \sin^2(2\pi \frac{t}{T}) dt = \frac{1}{2}$

$$\Rightarrow 4|\alpha|^2 \times \int_{-x_0-l}^{-x_0} \sin^2(k_n(x+x_0)) dx = 4|\alpha|^2 \cdot l \cdot \frac{1}{2} = 2|\alpha|^2 l$$

Choisissons sans perte de généralité $\arg \alpha = e^{i(kx_0 - \frac{\pi}{2})}$; $|\alpha| = \sqrt{\frac{1}{2l}}$

$$\Rightarrow \underline{\psi_{A,n}(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l}(x+x_0)\right)}$$

b- De même pour le puits B pourvu de modifier x_0 en $-x_0$:

$$\underline{\psi_{B,n}(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l}(x-x_0)\right) ; E_n^B = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}}$$

c- $\psi(x) = 0$ pour $|x| \leq x_0$ donc la probabilité de conversion est nulle, car $V(x) \rightarrow +\infty$ pour $|x| \leq x_0$.

Donc ce modèle de double puits infini est trop grossier pour décrire la situation physique.

B4 - * L'équation de Schrödinger dont ψ_B est solution est identique au B3a:

$$\psi_B'' + k^2 \psi_B = 0 \quad \text{d'où} \quad \psi_B = \alpha e^{ikx} + \beta e^{-ikx}$$

* Le potentiel étant infini pour $x > x_0 + l$, la fonction d'onde y est nulle. Par continuité $\psi_B(x_0 + l) = 0 \Rightarrow \alpha e^{ik(x_0+l)} + \beta e^{-ik(x_0+l)} = 0$

$$\Rightarrow \beta = -\alpha e^{2ik(x_0+l)} \quad \text{d'où} \quad \psi_B(x) = \alpha e^{ik(x_0+l)} \left[e^{ik(x-x_0-l)} - e^{-ik(x-x_0-l)} \right]$$

$$\Rightarrow \psi_B = B \sin(k(x-x_0-l)) \quad \text{De même} \quad \psi_A = B \sin(k(x+x_0+l)) \quad \text{3}$$

B5 a - D'après B1, l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit dans le domaine $|x| < x_0$: $\psi_c'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\psi_c = 0$

soit en y injectant la solution.

$$K^2 \psi_c + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\psi_c = 0 \quad \Rightarrow \quad K^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0) \quad \Rightarrow \quad K = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$$

b - $\psi(x,t)$ et $\frac{\partial \psi}{\partial x}(x,t)$ sont continues en tout point où le potentiel est fini, d'où avec $V_0 > E$.

$$\text{En } x_0: \quad \psi_c(x_0^-) = \psi_B(x_0^+) \quad \text{et} \quad \frac{d\psi_c}{dx}(x_0^-) = \frac{d\psi_B}{dx}(x_0^+)$$

$$\text{B6 a - } \psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_1^{\text{sym}}(x) e^{-iE_1^{\text{sym}}t/\hbar} + \psi_1^{\text{anti}}(x) e^{-iE_1^{\text{anti}}t/\hbar} \right)$$

b - $|\psi_1|^2 = |\psi_2|^2$. Les densités de probabilités de présence sont identiques donc les particules décrites par ψ_1 et ψ_2 sont dans le même état.

$$\text{c - Posons } \bar{E}_1 = \frac{E_1^{\text{sym}} + E_1^{\text{anti}}}{2} \quad \Rightarrow \quad E_1^{\text{sym}} = \bar{E}_1 + \frac{\delta E}{2} \quad \text{et} \quad E_1^{\text{anti}} = \bar{E}_1 - \frac{\delta E}{2}$$

$$\text{d'où } \psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\bar{E}_1 t/\hbar} \left[\psi_1^s(x) e^{i\delta E t/2\hbar} + \psi_1^a(x) e^{-i\delta E t/2\hbar} \right]$$

$$|\psi|^2 = \frac{1}{2} \left(\psi_1^{s2} + \psi_1^{a2} + 2\psi_1^s \psi_1^a \cos\left(\frac{\delta E t}{\hbar}\right) \right)$$

La densité de probabilité de présence varie sinusoïdalement à la fréquence $f = \frac{\delta E}{h}$ donc à la période $\tau = \frac{h}{\delta E} = \frac{2\pi \hbar}{\delta E}$

A.N: $f = 23,8 \text{ GHz}$ dans le domaine microonde : $\lambda = \frac{c}{f} = 1,26 \text{ cm}$.

$$\begin{aligned} \text{d - } \psi(x, \frac{\tau}{2}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_1^{\text{sym}} \tau/2\hbar} \left[\psi_1^s(x) + \psi_1^a(x) e^{-i\delta E \tau/2\hbar} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_1^{\text{sym}} \tau/2\hbar} \left[\psi_1^s(x) - \psi_1^a(x) \right] = e^{-iE_1^{\text{sym}} \tau/2\hbar} \cdot \psi_D \quad (*) \end{aligned}$$

La particule fictive est alors dans le puits de droite

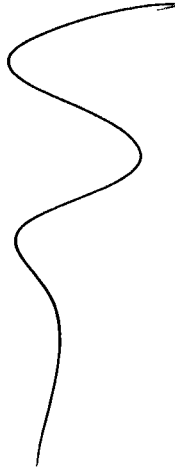
L'énergie E étant inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel, le passage d'une conformation à l'autre se fait par effet tunnel.

e - * δE est une fonction décroissante de V_0 et de x_0 . donc f aussi.

$$* \frac{\delta E_{\text{AsH}_3}}{\delta E_{\text{NH}_3}} = \frac{f'}{f} = \frac{e^{-10 x_0 \sqrt{2m \cdot 6V_0}/\hbar}}{\sqrt{2m \cdot 6V_0}} \times \frac{\sqrt{2m V_0}}{e^{-2 x_0 \sqrt{2m V_0}/\hbar}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} e^{-2 x_0 \sqrt{2m V_0}/\hbar (5\sqrt{6} - 1)} = 4 \cdot 10^{-18} \Rightarrow \underline{f' = 9 \cdot 10^{-9} \text{ Hz}}$$

On n'observera donc pas d'inversion de la molécule d'arsine



$$\begin{aligned} (*) : \psi(x, \frac{\tau}{2}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i \bar{E}_1 \tau / 2\hbar} \left[\varphi_1^s e^{i \delta E \tau / 2\hbar} + \varphi_1^a e^{-i \delta E \tau / 2\hbar} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i (\bar{E}_1 - \frac{\delta E}{2}) \tau / 2\hbar} \left[\varphi_1^s + \varphi_1^a e^{-i \delta E \tau / 2\hbar} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i \bar{E}_1^s \tau / 2\hbar} \left[\varphi_1^s + \varphi_1^a e^{-i \pi} \right] \\ &= e^{-i \bar{E}_1^s \tau / 2\hbar} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1^s - \varphi_1^a]}_{\varphi_{2,1}} \end{aligned}$$