

## TDMQ2 – Mécanique ondulatoire de Schrödinger

### Etats non stationnaires

#### Capacités exigibles

#### États non stationnaires d'une particule dans un puits de potentiel infini. Combinaison linéaire d'états stationnaires.

Expliquer qu'une superposition de deux états stationnaires engendre une évolution au cours du temps de l'état de la particule.

Établir l'expression de la densité de probabilité de présence de la particule dans le cas d'une superposition de deux états stationnaires ; interpréter le résultat.

#### Donnée pour l'ensemble des exercices :

Constante de Planck  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$

### 12 ✂ Superposition de fonctions d'onde

Une particule qui se déplace sur un axe  $Ox$  est soumise à un potentiel  $V$  tel que  $V = 0$  pour  $0 < x < a$  et  $V = +\infty$  pour  $x < 0$  et  $x > a$ . Les fonctions d'onde normées des états stationnaires peuvent se mettre sous la forme

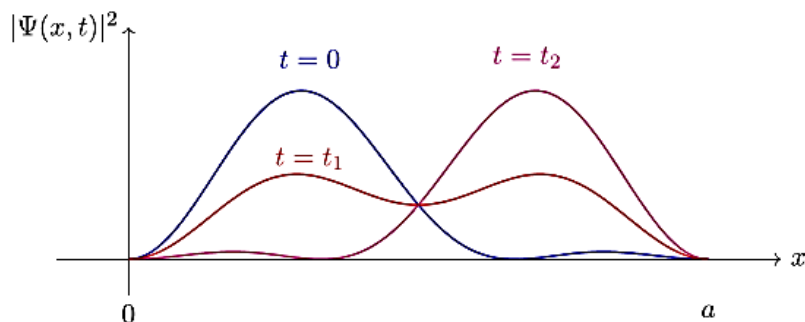
$$\Psi_n(x, t) = \Phi_n(x) \exp\left(-i \frac{\mathcal{E}_n t}{\hbar}\right) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n\pi \frac{x}{a}\right) \exp\left(-i \frac{\mathcal{E}_n t}{\hbar}\right).$$

On place le système à  $t = 0$  dans l'état représenté par

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_1(x) + \Phi_2(x)].$$

1. Donner l'expression de  $\Psi(x, t)$ . On posera  $\omega = (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)/\hbar$ .
2. Établir l'expression de la densité linéique de probabilité  $|\Psi(x, t)|^2$ .

On donne les graphes représentant cette densité linéique de présence en fonction de  $x$  à  $t = 0$ ,  $t = t_1 = \pi/(2\omega)$  et  $t = t_2 = \pi/\omega$ .



3. Interpréter les graphes. Que se passe-t-il pour  $t > \pi/\omega$  ?
4. La valeur moyenne de  $x$  à l'instant  $t$  peut s'écrire sous la forme  $\langle x \rangle = \int_0^a x |\Psi|^2 dx$ . En déduire une estimation de l'intervalle de temps  $\Delta t$  au bout duquel le système a évolué de façon appréciable.

### 13 Inversion de la molécule d'ammoniac (cf CCS2 PC 2016)

#### III.A – Conformations de la molécule d'ammoniac

La molécule d'ammoniac  $^{14}\text{NH}_3$  se présente sous la forme d'une pyramide symétrique, l'atome d'azote étant à son sommet. Les trois atomes d'hydrogène définissent le plan de référence. La position de l'atome d'azote est repérée par l'abscisse  $x$  telle que  $|x|$  soit la distance de l'atome au plan de référence  $Oyz$  (figure 8).

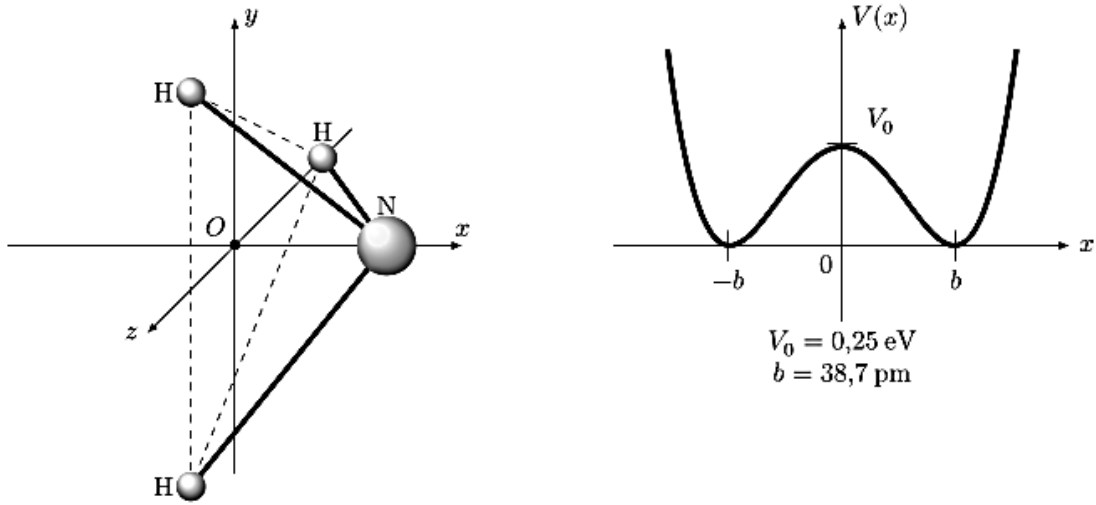


Figure 8 Géométrie et énergie potentielle de la molécule d'ammoniac

III.A.1) Interpréter la forme, la symétrie et les points particuliers de la courbe d'énergie potentielle  $V(x)$ .

La molécule d'ammoniac peut se trouver dans deux états de conformation, selon que l'atome se trouve du côté  $x > 0$  (conformation D, figure 9) ou du côté  $x < 0$  (conformation G). Les deux états sont séparés par une barrière de potentiel  $V_0 = 0,25 \text{ eV}$ . On appelle inversion le passage d'une conformation à l'autre, lorsque l'atome d'azote traverse la barrière d'énergie due aux trois atomes d'hydrogène.

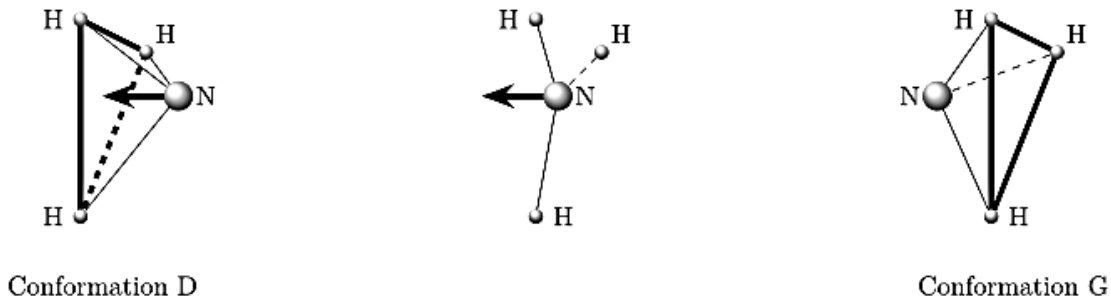


Figure 9 Inversion de la molécule d'ammoniac

III.A.2) L'énergie  $k_B T$  est-elle suffisante pour que la molécule puisse s'inverser si la température est celle du point triple de l'eau  $T_{PT} = 273,16 \text{ K}$  ? Donnée :  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

À partir de quelle température cette inversion peut-elle s'effectuer ? Commenter.

#### III.B – Inversion quantique de la molécule d'ammoniac

On se propose de montrer que l'inversion de la molécule d'ammoniac est possible du point de vue quantique, indépendamment de la température. La fonction d'onde décrivant le mouvement relatif de l'atome d'azote et des trois atomes d'hydrogène est notée  $\psi(x, t)$  ; elle vérifie l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(x, t) + V(x)\psi(x, t)$$

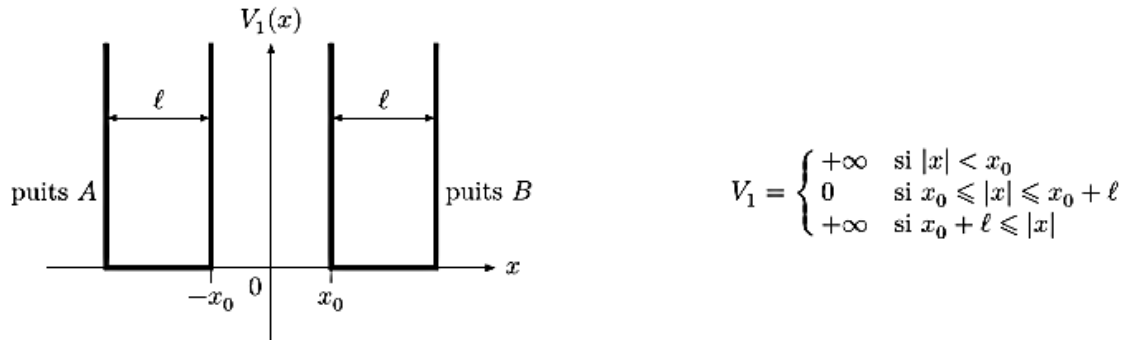
où  $m$  est la masse réduite du système composé de l'atome d'azote et des trois atomes d'hydrogène (on prendra  $m \approx 2,5 m_H$ ).

III.B.1) On s'intéresse aux états stationnaires d'énergie  $E$  et on pose  $\psi(x, t) = \varphi(x) \exp(-iEt/\hbar)$ .

Montrer que  $\varphi(x)$  vérifie l'équation III.1

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2m(E - V(x))}{\hbar^2} \varphi(x) = 0 \tag{III.1}$$

On considère dans un premier temps un modèle de potentiel  $V_1(x)$  à double puits infini symétrique rectangulaire (figure 10).



**Figure 10** Profil en double puits infini symétrique rectangulaire

Les fonctions d'onde localisées dans le puits A sont notées  $\psi_A(x, t)$ , celles localisées dans le puits B,  $\psi_B(x, t)$ . Les fonctions  $\varphi(x)$  associées sont notées respectivement  $\varphi_A(x)$  et  $\varphi_B(x)$ .

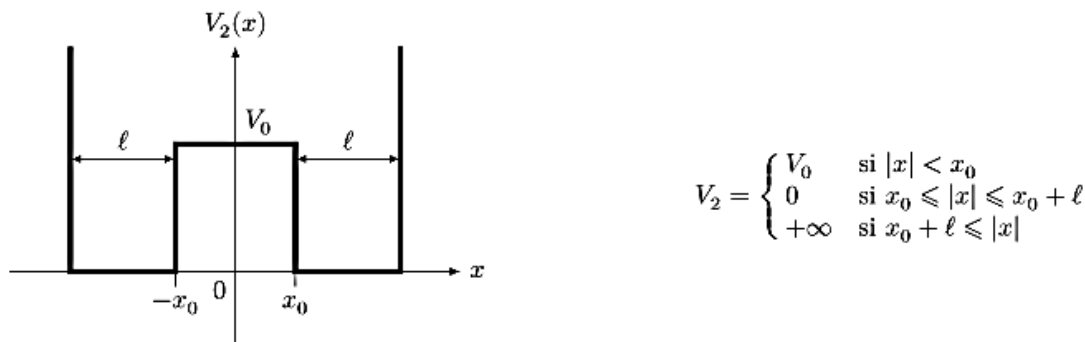
**III.B.2)**

- a) Que veut dire qu'une fonction d'onde est localisée sur un domaine ?
- b) Pourquoi doit-on considérer les fonctions d'onde identiquement nulles pour  $|x| < x_0$  et  $|x| > x_0 + \ell$  ?  
Quelles sont les conditions aux limites de  $\varphi_A(x)$  et  $\varphi_B(x)$  ?
- c) Donner, sous forme intégrale, sans les calculer, les conditions de normalisation pour  $\varphi_A(x)$  et  $\varphi_B(x)$ .

**III.B.3)**

- a) Résoudre l'équation III.1 pour le potentiel  $V_1(x)$  dans l'intervalle  $[-x_0 - \ell, -x_0]$  correspondant au puits A. On donnera les solutions normalisées  $\varphi_{A,n}(x)$  indicées par un entier  $n \in \mathbb{N}^*$  et les énergies  $E_n^A$  associées.
- b) Quelles sont, sans calculs, les solutions  $\varphi_B(x)$  et les énergies  $E_n^B$  ?
- c) Soit une molécule d'ammoniac dans un état décrit par  $\psi_{A,n}(x, t)$  d'énergie  $E_n^A$  à un instant  $t$  donné. Quelle est la probabilité de trouver l'atome d'azote dans l'intervalle  $[x_0, x_0 + \ell]$  à l'instant  $t' > t$  ? Conclure.

On modélise cette fois le profil d'énergie potentielle par un double puits infini rectangulaire à saut fini,  $V_2(x)$  (figure 11).



**Figure 11** Profil en double puits à saut fini

On donne  $V_0 = 0,25 \text{ eV}$ ,  $x_0 = 10 \text{ pm}$ . On considère  $0 \leq E \leq V_0$ .

**III.B.4)** Justifier que dans le domaine  $x_0 \leq x \leq x_0 + \ell$ , la solution de l'équation III.1 s'écrit

$$\varphi_B(x) = \mathcal{B} \sin(k(x - x_0 - \ell)) \quad \text{avec } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

où  $\mathcal{B}$  une constante que l'on ne cherchera pas à exprimer. En déduire une forme de solution  $\varphi_A(x)$  dans le domaine  $-x_0 - \ell \leq x \leq -x_0$ .

**III.B.5)** Dans le domaine  $-x_0 < x < x_0$ , les solutions de l'équation III.1 s'écrivent

$$\varphi_C(x) = C_1 \cosh(Kx) + C_2 \sinh(Kx)$$

où  $C_1$ ,  $C_2$  et  $K$  sont des constantes.

- a) Exprimer  $K$  en fonction de  $E$ ,  $V_0$ ,  $m$  et  $\hbar$ .

b) Quelles conditions doivent être vérifiées par la fonction d'onde  $\psi(x, t)$  en tout point où le potentiel est borné ?

En déduire deux relations entre  $\varphi_C(x_0^-)$ ,  $\varphi_B(x_0^+)$ ,  $\frac{d\varphi_C}{dx}(x_0^-)$  et  $\frac{d\varphi_B}{dx}(x_0^+)$ .

À partir de ces relations qui relient  $K$  à  $k$ , il est possible de déterminer l'énergie  $E$  de l'état stationnaire  $\varphi(x)$ , selon qu'il est symétrique (ou pair en  $x$ , ce qui conduit à  $C_2 = 0$ ) ou antisymétrique (ou impair en  $x$ , donc  $C_1 = 0$ ).

III.B.6) La première solution symétrique  $\varphi_1^{\text{sym}}(x)$  d'énergie  $E_1^{\text{sym}}$  et la première solution antisymétrique, impaire en  $x$ ,  $\varphi_1^{\text{anti}}(x)$  d'énergie  $E_1^{\text{anti}}$  sont représentées figure 12. Dans le cas où les énergies de ces deux états sont très petites devant  $V_0$ , leur différence est

$$\delta E = E_1^{\text{anti}} - E_1^{\text{sym}} = \frac{4\pi^2\hbar^3}{m\ell^3} \frac{\exp(-2x_0\sqrt{2mV_0}/\hbar)}{\sqrt{2mV_0}}$$

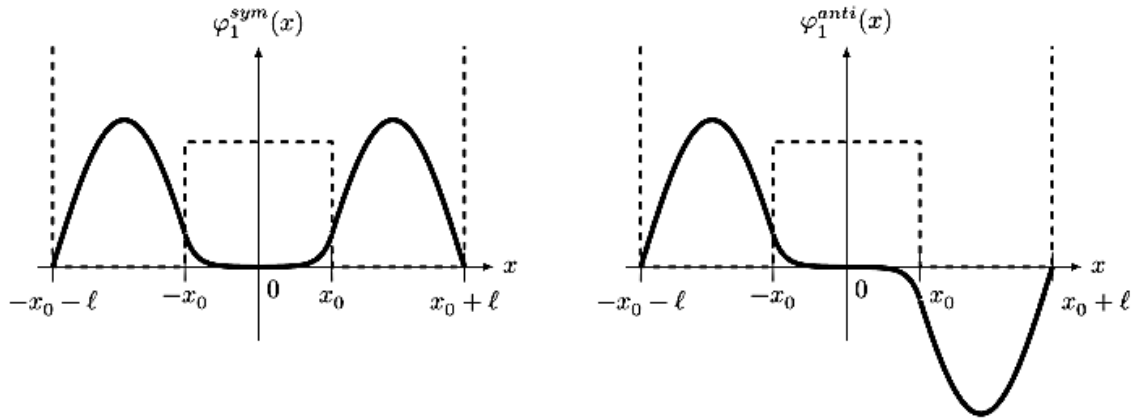


Figure 12 Solutions  $\varphi_1^{\text{sym}}$  et  $\varphi_1^{\text{anti}}$

À l'instant  $t = 0$ , la molécule d'ammoniac est dans une conformation G (figure 13), décrite par la fonction d'onde

$$\psi(x, 0) = \varphi_G(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^{\text{sym}}(x) + \varphi_1^{\text{anti}}(x))$$

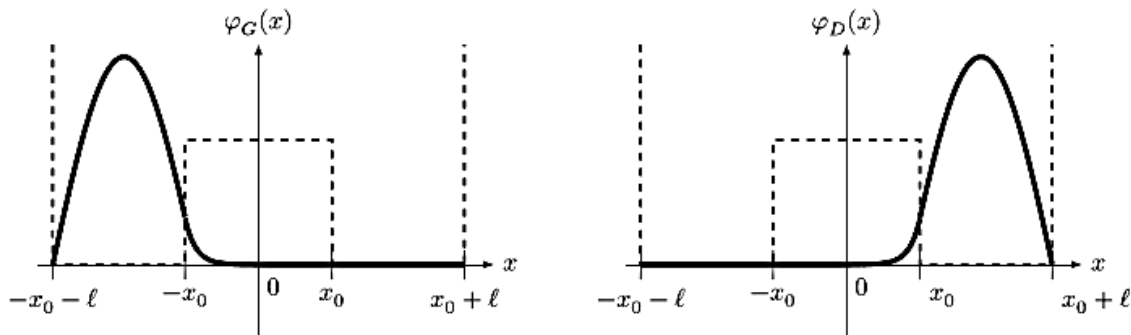


Figure 13 Fonctions  $\varphi_G$  et  $\varphi_D$

a) Écrire l'expression de la fonction d'onde  $\psi(x, t)$  de la molécule d'ammoniac à un instant  $t$  quelconque, en fonction de  $\varphi_1^{\text{sym}}$ ,  $\varphi_1^{\text{anti}}$ , des énergies  $E_1^{\text{anti}}$  et  $E_1^{\text{sym}}$  et de  $\hbar$ .

b) Pourquoi deux fonctions d'onde  $\psi_1$  et  $\psi_2$  telles que  $\psi_1 = \psi_2 \exp(i\alpha)$ , où  $\exp(i\alpha)$  est un nombre complexe de module 1, décrivent-elles le même état physique ?

c) En déduire que la fonction d'onde  $\psi(x, t)$  décrit une évolution périodique de l'état de la molécule d'ammoniac, dont on exprimera la période  $\tau$  en fonction de  $\delta E$  et de  $\hbar$ . Calculer la fréquence  $f$  correspondante si  $\delta E = 9,85 \times 10^{-5}$  eV. Dans quel domaine spectral se situe une onde électromagnétique de fréquence  $f$  ?

C'est sur cette transition que fonctionna le premier maser construit par C. Townes, J. Gordon et H. Ziegler en 1954.

d) Décrire l'état de la molécule d'ammoniac à l'instant  $t = \tau/2$ . En quoi ce changement d'état entre les instants  $t = 0$  et  $t = \tau/2$  permet-il d'illustrer l'effet tunnel ?

e) Quelle est l'influence de la barrière de potentiel  $V_0$  et de la largeur  $x_0$  sur la fréquence d'oscillation  $f$  ? Pour l'arsine, de formule  $\text{AsH}_3$ , de même structure que  $\text{NH}_3$ , la hauteur de la barrière de potentiel est multipliée par six et sa largeur par cinq. Calculer la fréquence  $f'$  d'inversion de l'arsine ainsi que la période  $\tau'$ . Commenter.