

Contenu :

CCINP MP 2018 – L'atome le plus simple de l'univers	1
CCS1 MP 2019 – Atomes de Rydberg circulaires.....	7
CCINP MP 2019 – Distribution des vitesses dans un gaz parfait unidimensionnel	11
CCS2 PC 2016 – Inversion de la molécule d'ammoniac.....	13

CCINP MP 2018 – L'atome le plus simple de l'univers

Dans ce sujet, on propose d'étudier quelques étapes clés de l'étude des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Le problème est constitué de 7 parties, quasiment indépendantes, même s'il y a un fil conducteur entre elles. Il est conseillé au candidat de faire une première lecture rapide du sujet afin d'en retirer une vue d'ensemble. Les paragraphes rédigés en italique donnent des explications permettant de situer chaque partie dans son contexte scientifique historique, avec leurs hypothèses d'étude.

Les constantes fondamentales intervenant dans le problème sont rappelées ci-dessous avec leurs valeurs numériques données avec 5 chiffres significatifs :

- charge élémentaire : $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- charge de l'électron : $-e$
- charge du proton : $+e$
- masse de l'électron : $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
- masse du proton : $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- rayon de Bohr : $a_B = 5,2919 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
- vitesse de la lumière dans le vide : $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
- permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2} = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
- constante de Planck : $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
- constante de Planck réduite : $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
- constante énergétique de Rydberg : $R_y = \frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 2,1799 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
- l'électron-volt, unité d'énergie : $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

On donne l'expression du Laplacien en coordonnées cylindriques :

$$\Delta f(r, \theta, z) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \text{ et l'expression de deux intégrales et leur valeur :}$$

$$- \text{ pour tout réel } r_0 > 0 : \int_0^\infty r \exp(-r/r_0) dr = r_0^2$$

$$- \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{4}{3} .$$

Les applications numériques demandées seront réalisées avec 4 chiffres significatifs pour les questions Q1 à Q17, puis avec 3 chiffres significatifs à partir de la question Q18.

Partie I – Modèle historique de Bohr de l'atome d'hydrogène (1913)

Dans le modèle planétaire de Bohr de l'atome d'hydrogène, l'électron (vu comme ponctuel en M) tourne autour de son proton (lui aussi ponctuel et supposé immobile en O) en décrivant une orbite circulaire de rayon $r = OM$ (**figure 1**). On note $\vec{u}_z$ le vecteur unitaire normal au plan de l'orbite.

L'électron est repéré par ses coordonnées polaires (r, θ) comme indiqué sur la **figure 1** et $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$ est la base locale correspondante.

On néglige l'interaction gravitationnelle entre l'électron et le proton.

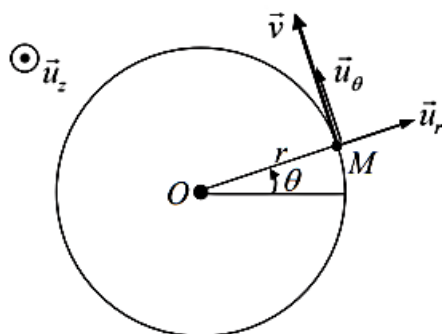


Figure 1 – Trajectoire circulaire de l'électron autour du proton supposé immobile

- Q1.** Rappeler l'expression de la force électrique exercée par le proton sur l'électron.
- Q2.** Par l'application du théorème de la quantité de mouvement, déduire la norme v de la vitesse de l'électron en fonction entre autres du rayon r de l'orbite.
- Q3.** Rappeler l'expression de l'énergie potentielle électrostatique E_p de l'électron. Montrer que l'énergie cinétique E_c de l'électron vérifie : $E_c = -E_p / 2$.
- Q4.** Exprimer la norme L du moment cinétique en O de l'électron en fonction de r , m_e , e , et ϵ_0 .

En 1913, Bohr a postulé que L est un multiple entier de $\hbar$ en posant $L = n\hbar$, où n est un entier naturel strictement positif et où $\hbar$ est la constante de Planck réduite. Pour de tels états du modèle de Bohr, dits stationnaires, l'électron, en mouvement circulaire uniforme, bien qu'accélééré, ne rayonne pas d'énergie.

- Q5.** De l'égalité $L = n\hbar$, déduire que la relation de quantification du rayon r_n de l'orbite caractérisée par l'entier n s'écrit sous la forme $r_n = a_B n^2$, avec a_B le rayon de Bohr, qu'on exprimera en fonction de m_e , e , ϵ_0 et $\hbar$.
- Q6.** En déduire que l'énergie mécanique E_n de l'électron vaut $E_n = -\frac{R_y}{n^2}$, avec R_y la constante énergétique de Rydberg.
- Q7.** Quelle est la signification du rayon de Bohr ?
Donner la valeur de a_B en picomètres et celle de R_y en électron-volts.

Q8. Donner la vitesse v_n de l'électron sur l'orbite caractérisée par l'entier n . On l'exprimera en fonction de n , R_y et m_e .

Donner la valeur numérique de v_1 . Le mouvement de l'électron vous semble-t-il relativiste ? Justifier.

Partie II – Une résolution simplifiée de l'atome de Bohr par l'équation de Schrödinger (1926)

On rappelle l'équation de Schrödinger pour une particule non relativiste de masse m décrite par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ dans un champ d'énergie potentielle $E_p(\vec{r})$

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + E_p(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t)$$

où $\vec{r}$ désigne le vecteur position d'un point M quelconque de l'espace (M est repéré par ses coordonnées cartésiennes, cylindriques ou sphériques, d'origine O) et Δ est l'opérateur Laplacien.

Q9. On s'intéresse aux états stationnaires d'énergie E de l'électron de l'atome d'hydrogène : on note $\psi(\vec{r}, t) = \kappa(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$.

Écrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps concernant la partie spatiale de la fonction d'onde $\kappa(\vec{r})$ (On n'explicitera à ce stade ni la fonction énergie potentielle ni le Laplacien).

Afin de simplifier la résolution de l'équation obtenue en **Q9**, nous nous limiterons à considérer que l'électron n'est spatialement détectable qu'en un lieu de points formé de cercles dans le plan d'équation $z = 0$, concentriques au point O où se trouve le proton (supposé ponctuel) et avec des rayons de valeurs quantifiées. Les points M où est évaluée la fonction d'onde sont ainsi repérés par leurs coordonnées polaires ($r = R, \theta$), d'axe Oz , avec r contraint à prendre des valeurs R discrètes (que l'on cherche à déterminer). $\kappa(\vec{r})$ est alors une fonction continue de la variable θ : on la notera $\kappa(\theta)$.

Q10. Expliciter la fonction énergie potentielle électrostatique de l'électron évoquée à la question **Q3** et pour laquelle on impose $r = R$.

Q11. Sachant que $E_p = 2E$ (résultat déduit de **Q3**), montrer que $\kappa(\theta)$ vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e R^2} \frac{d^2 \kappa(\theta)}{d\theta^2} = E \kappa(\theta).$$

Résoudre cette équation pour les états liés de l'électron en posant $\eta^2 = \frac{m_e R e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}$.

Q12. En remarquant que $\kappa(\theta + 2\pi) = \kappa(\theta)$, déterminer une relation de quantification des valeurs de R , puis des énergies E . Commenter ces résultats.

Partie III – Spectre de raies de l'hydrogène

Cette partie n'est pas indépendante des précédentes.

On rappelle que l'émission de lumière par un atome est due aux transitions entre deux états stationnaires (stationnaires au sens de Bohr (*partie I*), ou, au choix, au sens de la mécanique quantique (*partie II*)).

Q13. Quelle est l'énergie du photon émis lors de la transition entre un état atomique d'énergie E_{sup} vers un état d'énergie plus faible E_{inf} ?

Montrer dans le cas de l'atome d'hydrogène que la longueur d'onde $\lambda_{nn'}$ de la raie d'émission correspondant à la transition de l'état d'énergie E_n vers l'état d'énergie $E_{n'}$ (avec $n' < n$) vérifie

la relation de Ritz $\frac{1}{\lambda_{nn'}} = R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$. On explicitera la constante R_H en fonction de R_y , h

et c .

Q14. Calculer les valeurs numériques des longueurs d'onde des quatre premières raies d'émission de la série de Balmer prédites par la formule de Ritz, c'est-à-dire les raies correspondant aux transitions des états $n = 3, 4, 5, 6$ vers l'état $n' = 2$ (représentées et nommées dans la partie gauche de la **figure 2** de la **partie IV**, page 6).

Le **tableau 1** ci-dessous indique les valeurs expérimentales établies en 1885.

Recopiez ce tableau sur votre copie en le complétant par les valeurs numériques précédemment calculées.

Les intervalles d'incertitudes expérimentales englobent-ils les valeurs de Ritz ?

Nom de la raie	H α	H β	H γ	H δ
λ_{Ritz}				
λ_{exp} (valeurs de 1885)	656,3 nm $\pm$ 0,3 nm	486,1 nm $\pm$ 0,2 nm	434,0 nm $\pm$ 0,2 nm	410,2 nm $\pm$ 0,2 nm

Tableau 1 – Longueurs d'onde des premières raies de la série de Balmer

Partie IV – Corrections relativistes de Sommerfeld (1916) : introduction de la constante de structure fine

Le modèle de Bohr fut un premier succès dans la prévision du spectre d'émission de l'hydrogène. Mais les progrès de la spectroscopie ont rapidement conduit à observer que certaines raies vues initialement comme monochromatiques présentaient en fait une structure fine sous la forme de multiplets de raies voisines. C'est le cas, par exemple, de la raie H α qui fut observée comme un doublet par Michelson et Morley dès 1887, mais qui, plus tard, se révéla être formée de raies plus nombreuses. Sur la partie droite de la **figure 2** (page 6) se trouve la carte actuelle simplifiée des niveaux d'énergie et des multiplets de raies qui composent la raie H α (noter le changement d'échelle: facteur de zoom $\times 10^4$ par rapport au spectre de la série de Balmer à gauche).

La première explication théorique de ces multiplets a été fournie par Sommerfeld en 1916 grâce à un traitement relativiste amélioré du modèle de Bohr utilisant la constante $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$, nommée **constante de structure fine**.

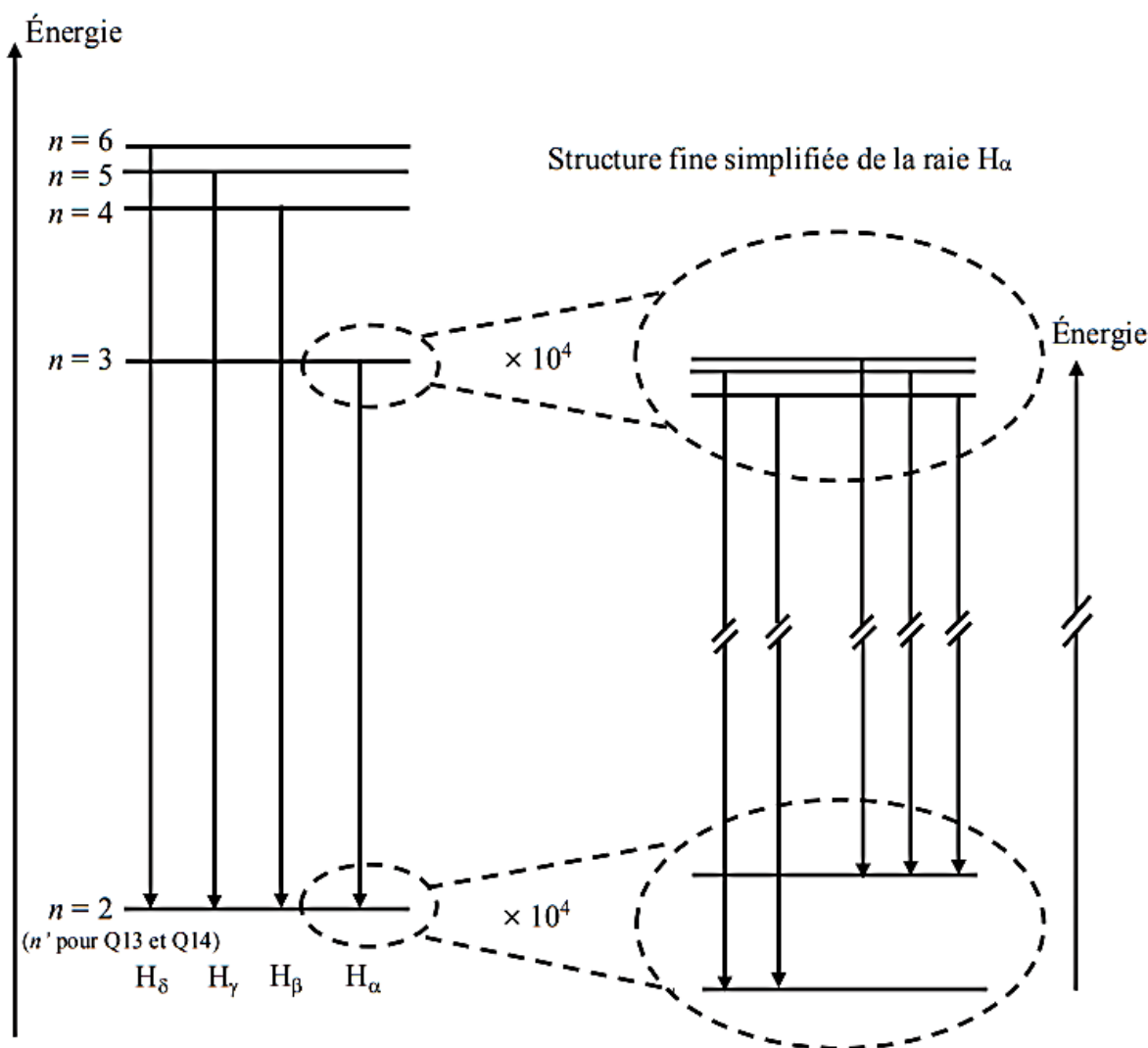


Figure 2 – Premières raies de la série de Balmer (à gauche) et structure fine (simplifiée) de la raie H_α (à droite)

- Q15.** En explicitant R_y dans l'expression de v_n obtenue en Q8, donner α en fonction de v_1 et de c . En déduire la dimension de α .
- Q16.** Donner la valeur numérique de α , puis celle de son inverse $1/\alpha$ (que l'on utilise bien plus volontiers).

Au terme de son calcul, Sommerfeld aboutit à l'expression des niveaux d'énergie $E_{n,l}$ suivants, indicés par deux entiers (n, l) avec $n \geq 1$ et $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$:

$$E_{n,l} = -\frac{R_y}{n^2} \left(1 + \alpha^2 \frac{1}{n^2} \left(\frac{n}{l+1} - \frac{3}{4} \right) \right) \text{ où } \alpha \text{ est la constante de structure fine introduite ci-dessus.}$$

Trois années auparavant, Bohr avait trouvé (question Q6) l'expression suivante à un seul indice entier : $E_n = -\frac{R_y}{n^2}$.

- Q17.** Commenter la formule de Sommerfeld en liaison avec la formule de Bohr et la faible valeur de α .
Combien de sous-niveaux d'énergie ce calcul prévoit-il pour les niveaux $n = 2$ et $n = 3$ de la formule de Bohr ?
- Q18.** Ces sous-niveaux constituent la structure fine de la raie H_α . En reproduisant sur votre copie la partie droite de la **figure 2** (page 6), identifier chacun de ces niveaux d'énergie par leurs indices (n, l) respectifs.
En déduire, en fonction de R_y et α , l'expression de l'écart $\Delta E_f = E_{2,1} - E_{2,0}$ entre les deux sous-niveaux $n = 2$.
Calculer la valeur numérique de ΔE_f en électron-volts.
- Q19.** On rappelle que le nombre d'onde σ d'une radiation est l'inverse de sa longueur d'onde. Exprimer en fonction de h , c , et ΔE_f , l'écart $\Delta\sigma = \sigma_a - \sigma_b$ des nombres d'onde σ_a et σ_b des radiations émises lors des deux transitions (a) et (b) suivantes :
(a) : obtenue par désexcitation depuis le niveau $(n = 3, l = 1)$ vers le niveau $(n = 2, l = 0)$
(b) : obtenue par désexcitation depuis le niveau $(n = 3, l = 1)$ vers le niveau $(n = 2, l = 1)$.
Calculer $\Delta\sigma$ en cm^{-1} , unité habituelle des spectroscopistes.

Immédiatement après l'annonce du résultat négatif de leur expérience consacrée à confirmer l'existence de l'éther luminifère, Michelson et Morley mentionnèrent dans une publication l'observation de la raie H_α comme un doublet de nombre d'onde moyen $\sigma_m = 15\,237,40\text{ cm}^{-1}$ et d'écart spectral $\Delta\sigma_{\text{exp}} = 0,360\text{ cm}^{-1}$ (valeurs expérimentales de 1887).

- Q20.** De quelle couleur est ce doublet ? Calculer son écart relatif en nombre d'onde $\Delta\sigma_{\text{exp}}/\sigma_m$.
Comparer cet écart relatif à celui du doublet jaune du sodium ($\lambda_1 = 589,0\text{ nm}$ et $\lambda_2 = 589,6\text{ nm}$).

CCS1 MP 2019 – Atomes de Rydberg circulaires

Données et formulaire

Masse de l'électron	$m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Charge élémentaire	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}, \hbar = 1,05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}\cdot\text{rad}^{-1}$
Célérité de la lumière dans le vide	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

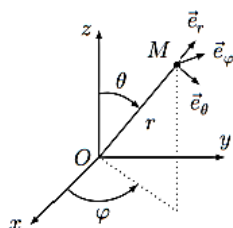


Figure 9 Base sphérique

Volume infinitésimal en coordonnées sphériques

$$dV = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

Opérateur gradient en coordonnées sphériques

$$\overrightarrow{\text{grad}} f = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \vec{e}_\theta - \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi$$

Opérateur laplacien d'un scalaire en coordonnées sphériques

$$\Delta f = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}$$

NB : demander des indications pour les questions  qui font appel à des notions de l'ancien programme de chimie.

Dans la plupart des expériences, la mesure de la présence d'un photon se fait par absorption, c'est-à-dire par destruction du photon : un œil ou une caméra CCD détruisent les photons incidents en les absorbant. De nombreux travaux ont toutefois permis de réaliser des mesures quantiques non destructives (QND, *quantum non-demolition measurement*). Ainsi, à la fin du XX^e siècle, la présence d'un photon a pu être détectée sans que celui-ci ne soit détruit, ouvrant la porte à des mesures successives de l'état du même photon.

L'équipe de Serge Haroche de l'École Normale Supérieure de Paris a en particulier utilisé ses connaissances en électrodynamique quantique en cavité (CQED, *cavity quantum electrodynamics*) pour mesurer sans le détruire l'état d'un seul photon piégé. Pour la première fois, l'apparition et la disparition du même photon ont pu être observées en direct.

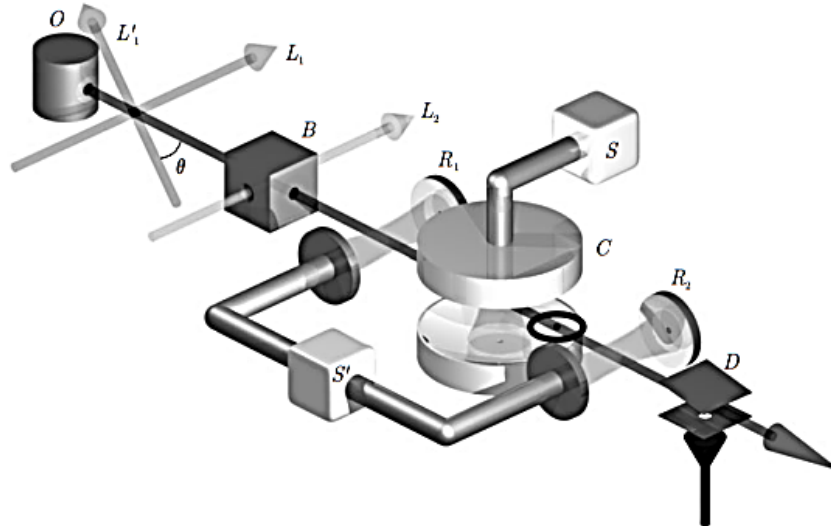


Figure 1 Principe de l'expérience d'électrodynamique quantique en cavité (Exploring the Quantum - Atoms, cavities and photons - Serge Haroche et Jean-Michel Raimond - Oxford University Press (2006))

Dans cette expérience, le photon est piégé dans une cavité C constituée de deux miroirs en vis-à-vis (figure 1). Le photon effectue des allers-retours entre les deux miroirs jusqu'à sa disparition (absorption par l'un des miroirs ou fuite hors de la cavité).

Pour sonder la présence du photon, on utilise un atome de Rubidium sortant du four O dont la vitesse est sélectionnée grâce aux lasers L_1 et L'_1 . L'atome est ensuite excité dans un état dit de *Rydberg circulaire* au niveau de B . L'atome subit ensuite une impulsion micro-onde au niveau de R_1 ce qui le place dans une superposition de deux états. En traversant la cavité C , les deux états acquièrent un déphasage relatif Φ_{at} dépendant de la présence ou non d'un photon. L'atome subit une deuxième impulsion micro-onde au niveau de R_2 et son état final est mesuré par le détecteur D . Cet état final dépend du déphasage relatif Φ_{at} et donc de la présence ou non du photon. Celui-ci n'a pas été absorbé par l'atome, mais a seulement induit un déphasage dans la structure électronique de l'atome.

L'équipe de Serge Haroche a par la suite généralisé la mesure non destructive à un nombre de photons supérieur à un et a utilisé cette technique pour réaliser une expérience de chat de Schrödinger, ce qui a entre autres valu à Serge Haroche l'obtention du prix Nobel de physique en 2012. Dans le cadre de ce sujet, nous ne nous intéresserons toutefois qu'à certains aspects de l'expérience décrite sur la figure 1.

La partie I étudie quelques propriétés des atomes de Rubidium excités dans l'état de *Rydberg* (on parle alors d'*atomes de Rydberg*) ainsi que leur détection. La partie II s'intéresse aux propriétés de la cavité permettant de piéger un photon pendant une durée suffisante. La partie III étudie le couplage entre un atome de Rydberg et un photon de la cavité. Les trois parties sont indépendantes, même si le contexte reste celui de l'expérience de la figure 1.

Des données numériques, un formulaire et une annexe sont présents en fin de sujet.

Les atomes utilisés dans l'expérience sont des atomes de Rubidium dont l'électron situé sur la couche électronique la plus énergétique est excité dans un état de nombre quantique principal n très élevé. Des atomes ainsi excités sont appelés *atomes de Rydberg*. Si de plus le nombre quantique secondaire ℓ de l'électron excité est maximum, alors on parle d'*atomes de Rydberg circulaires*.

I.A – Préliminaires

Q 1. Donner la structure électronique du Rubidium ($Z = 37$) dans son état fondamental. Entourer le ou les électron(s) de valence. À quelle famille cet élément appartient-il ?

Considérons un atome polyélectronique contenant Z électrons. Le noyau sera considéré comme ponctuel et fixe en O . On s'intéresse à l'électron de la couche électronique la plus énergétique que l'on repère en coordonnées sphériques. L'énergie potentielle électrostatique de cet électron est de la forme

$$U(r) = -\frac{Z(r)q}{r}$$

où l'on a posé $q = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. La fonction $Z(r)$ est positive et vérifie $Z(r \rightarrow 0) = Z$ et $Z(r \rightarrow +\infty) = 1$.

Q 2. Justifier le signe de $U(r)$.

Q 3. Interpréter physiquement les valeurs limites de la fonction $Z(r)$ en $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow +\infty$.

Q 4. On cherche un ordre de grandeur de la taille typique a_0 de l'atome. On estime que a_0 est de la forme $a_0 = \hbar^\alpha q^\beta m_e^\gamma$ où m_e est la masse de l'électron. Établir soigneusement que $\alpha = 2$, $\beta = -1$ et $\gamma = -1$. La grandeur a_0 est appelée rayon de l'atome de Bohr, calculer sa valeur numérique.

I.B – Atomes de Rydberg

L'électron le plus énergétique de l'atome précédent est excité dans un niveau de nombre quantique $n \gg 1$ (typiquement $n \simeq 50$), le reste de l'atome étant inchangé. On étudie par la suite le comportement de cet électron dont la masse est toujours notée m_e . L'atome est isolé de son environnement extérieur.

I.B.1) Étude classique

Q 5. Justifier que l'énergie potentielle de l'électron est alors : $U(r) = -\frac{q}{r}$.

Q 6. Démontrer que le moment cinétique $\vec{\mathcal{L}}$ de cet électron est constant et en déduire que le mouvement de l'électron est plan. On introduit le repère sphérique (r, θ, φ) tel que $\vec{\mathcal{L}} = \mathcal{L}\vec{e}_z$ avec $\mathcal{L} > 0$. Le noyau est toujours à l'origine du repère. Montrer que le mouvement de l'électron est alors situé dans le plan Oxy et donner l'expression de la constante $\mathcal{L}$ en fonction de m_e , r et $\dot{\varphi}$.

Q 7. Que peut-on dire de l'énergie mécanique $\mathcal{E}_m$ de l'électron ? Montrer que l'on peut mettre cette énergie mécanique sous la forme

$$\mathcal{E}_m = \frac{1}{2}m_e\dot{r}^2 + \mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r)$$

où l'on exprimera $\mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r)$ en fonction de q , r , m_e et $\mathcal{L}$.

Q 8. Justifier que, pour une trajectoire circulaire, $\mathcal{E}_{p,\text{eff}}(r)$ est minimale. En déduire la valeur du rayon r_C de l'électron lorsqu'il est sur une trajectoire circulaire. On exprimera r_C en fonction de $\mathcal{L}$, m_e et q , puis on vérifiera que $r_C = \frac{\mathcal{L}^2}{\hbar^2}a_0$.

I.B.2) Étude quantique

En physique quantique, l'état de l'électron excité dans le niveau n est décrit par la fonction d'onde $\Psi(M, t)$. Celle-ci vérifie l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \Psi - \frac{q}{r} \Psi$$

où Δ est l'opérateur laplacien.

On cherche $\Psi(M, t)$ sous la forme d'un état stationnaire : $\Psi(M, t) = \Phi(M)\chi(t)$.

Q 9. Justifier que $\chi(t)$ est de la forme $\chi(t) = A \exp\left(-i \frac{\mathcal{E}t}{\hbar}\right)$ avec A et $\mathcal{E}$ deux constantes.

Q 10. Justifier sans calcul le signe de $\mathcal{E}$ pour l'électron étudié.

On met $\Phi(M)$ sous la forme $\Phi(M) = \frac{1}{r} u(r) Y(\theta, \varphi)$ et on admet que $u(r)$ vérifie l'équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2} - \frac{q}{r}\right) u(r) = \mathcal{E} u(r) \quad (\text{I.1})$$

où ℓ est le nombre quantique secondaire.

Q 11. Rappeler les valeurs permises pour le nombre quantique ℓ .

Q 12. En utilisant notamment la question 7 et en procédant par identification, justifier qu'en physique quantique les valeurs possibles de $\mathcal{L}^2$ sont $\ell(\ell+1)\hbar^2$. Quelle est en particulier la valeur maximale que $\mathcal{L}^2$ peut prendre pour l'électron étudié ?

Q 13. Que vaut alors le rayon r_C de la trajectoire circulaire obtenue en question 8 ? On donnera le résultat en fonction de a_0 et de n pour un atome de Rydberg.

Q 14. On cherche à adimensionner l'équation (I.1). Montrer que cette équation peut se mettre sous la forme

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \epsilon\right) u(\rho) = 0 \quad (\text{I.2})$$

en posant $\rho = r/a_0$ et $\epsilon = -\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$, avec $\mathcal{E}_0$ une constante que l'on exprimera en fonction de a_0 et de q . Quelle est la valeur numérique de $\mathcal{E}_0$ en électron-volts ?

I.C – Atomes de Rydberg circulaires

L'électron le plus énergétique est maintenant placé dans un état de nombre quantique principal $n \gg 1$ et de nombre quantique secondaire ℓ maximum. Sa fonction d'onde spatiale est

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = A(n) \left(-\frac{r}{a_0} \sin \theta e^{i\varphi}\right)^{n-1} \exp\left(\frac{-r}{na_0}\right) \quad (\text{I.3})$$

avec $A(n)$ une constante réelle positive de normalisation.

Q 15. Exprimer la probabilité dP de trouver l'électron entre r et $r + dr$, quels que soient θ et φ . On ne cherchera pas à calculer les éventuelles intégrales.

Q 16. Montrer que la densité de probabilité $\frac{dP}{dr}$ est maximale pour le rayon $r_{\max} = n^2 a_0$. Commenter ce résultat.

Q 17. Faire l'application numérique pour $n = 50$. Pourquoi qualifie-t-on les atomes de Rydberg circulaires d'atomes géants ?

L'expression de la fonction d'onde (non demandée) permettrait en outre de montrer que la probabilité de présence est maximale dans la direction $\theta = \pi/2$. On admet également que la dispersion relative de r et la dispersion de θ sont de l'ordre de $\frac{\Delta r}{r} \simeq \Delta \theta \simeq \frac{1}{\sqrt{2n}}$.

Q 18. Pourquoi peut-on dire que le comportement de l'électron excité de l'atome de Rydberg circulaire est « classique » ?

Q 19. Donner, à partir de la forme de la fonction d'onde (I.3), l'expression de $u(\rho)$ pour l'électron le plus énergétique dans un atome de Rydberg circulaire, à un facteur multiplicatif constant près. En déduire l'expression de ϵ puis de $\mathcal{E}$ pour l'électron dans un tel état. Commenter ce résultat.

Q 20. Calculer la fréquence ν_{at} du photon correspondant à la transition entre les états $\mathcal{E}_{n=50}$ et $\mathcal{E}_{n=51}$. Dans quel domaine des ondes électromagnétiques se situe-t-il ?

CCINP MP 2019 – Distribution des vitesses dans un gaz parfait unidimensionnel

Le gaz atomique (vapeur de mercure Hg) contenu dans l'ampoule est un gaz supposé parfait formé de N atomes de mercure de masse individuelle m^* , indépendants, ne pouvant se déplacer que le long de l'axe (Ox) . Ils sont confinés dans un puits de potentiel infini limité par les plans d'abscisses $x=0$ et $x=L$. On prendra l'origine des énergies potentielles $V=0$ à l'intérieur du puits (pour $0 < x < L$). L'énergie potentielle est donc infinie à l'extérieur du puits (pour $x \leq 0$ et $x \geq L$).

La température du gaz dans l'enceinte est notée T_{gaz} .

Données numériques

- Température du gaz dans la lampe : $T_{gaz} = 1000\text{ K}$
- Largeur de l'enceinte : $L = 10\text{ cm}$

Fonction d'onde d'un atome dans un état stationnaire

On recherche les fonctions d'onde associées aux états stationnaires d'énergie $\mathcal{E}$ des atomes confinés dans un puits infini de largeur L , sous la forme $\psi(x,t) = \varphi(x)e^{-i\frac{\mathcal{E}t}{\hbar}}$.

Q39. Le spectre énergétique (ensemble des états énergétiques accessibles) d'un atome est-il continu ou discret ? Donner un ordre de grandeur de la masse m^* d'un atome de mercure Hg .

Q40. Écrire l'équation différentielle vérifiée par $\varphi(x)$ pour $x \in]0, L[$. Écrire sans démonstration les conditions aux limites $\varphi(x=0)$ et $\varphi(x=L)$. On rappelle que la fonction d'onde est continue.

Q41. En déduire l'expression des niveaux d'énergie des atomes dans le puits sous la forme $\mathcal{E}_n = n^2 \times \mathcal{E}_1$ où n est un entier supérieur ou égal à 1 et où on exprimera $\mathcal{E}_1$ en fonction de $\hbar$, m^* et L . Évaluer numériquement $\mathcal{E}_1$.

Suite des questions pour les MP

NB : Distribution continue de probabilité

Énergie moyenne d'un atome

Q42. Évaluer l'ordre de grandeur du nombre quantique n_1 tel que $\mathcal{E}_{n_1} = k_B T_{gaz}$. Évaluer l'ordre de

grandeur du rapport $\frac{\mathcal{E}_{n_1+1} - \mathcal{E}_{n_1}}{\mathcal{E}_{n_1}}$. En déduire que le spectre des énergies accessibles à un atome

dans l'enceinte de la lampe peut être considéré approximativement continu pour les énergies dans le cadre de notre étude.

On se place dans le cadre de cette approximation.

Q43. Donner la relation $n(\mathcal{E})$ donnant l'expression du nombre quantique n en fonction de l'énergie $\mathcal{E}$ de l'atome et de l'énergie de l'état fondamental $\mathcal{E}_1$.

Q44. Exprimer dn le nombre d'états quantiques différents d'énergie comprise entre $\mathcal{E}$ et $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. On écrira le résultat sous la forme $dn = \rho(\mathcal{E}) \cdot d\mathcal{E}$ où $\rho(\mathcal{E})$ est appelé densité des niveaux d'énergie.

On suppose que la distribution des vitesses des atomes est régie par la statistique de Boltzmann.

Q45. Exprimer, à un facteur multiplicatif près, la probabilité pour un atome d'être dans un état d'énergie $\mathcal{E}$.

Q46. Exprimer la probabilité $d\mathcal{P}(\mathcal{E})$ pour un atome d'avoir une énergie comprise dans l'intervalle $[\mathcal{E}; \mathcal{E} + d\mathcal{E}]$ en fonction de dn et de la probabilité écrite au-dessus. Exprimer, à une constante multiplicative près, la densité de probabilité $f(\mathcal{E})$ définie par $d\mathcal{P}(\mathcal{E}) = f(\mathcal{E}) \cdot d\mathcal{E}$.

Q47. Quelle est la signification de la relation $\int_{\mathcal{E}=0}^{+\infty} d\mathcal{P}(\mathcal{E}) = 1$? À partir de cette relation, exprimer complètement $f(\mathcal{E})$ en fonction de $\mathcal{E}$ et de $\beta = \frac{1}{k_B T_{gaz}}$.

Q48. Établir l'expression de la valeur moyenne de l'énergie $\langle \mathcal{E} \rangle$. Énoncer le théorème dont le résultat précédent n'est qu'un cas particulier. Exprimer la vitesse quadratique moyenne $u = \sqrt{\langle V_x^2 \rangle}$. Évaluer l'ordre de grandeur de u dans les conditions du problème.

Données

- Masse d'un électron : $m_e \approx 10^{-30} \text{ kg}$
- Constante de Planck réduite : $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Équation de Schrödinger indépendante du temps vérifiée par $\varphi(x)$ associée à un quanton dans un état stationnaire d'énergie $\mathcal{E}$, de fonction d'onde $\psi(x, t) = \varphi(x) \cdot e^{-i\frac{\mathcal{E}t}{\hbar}}$, soumis à l'énergie potentielle $V(x)$: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + V(x) \cdot \varphi(x) = \mathcal{E} \cdot \varphi(x)$
- Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \approx 1 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- Masse molaire du Mercure Hg : $M_{Hg} = 200,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 2 \cdot 10^2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Valeurs de certaines intégrales :

$$\int_0^{+\infty} \frac{e^{-x}}{\sqrt{x}} dx = \sqrt{\pi} \quad ; \quad \int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad ; \quad \int_0^{+\infty} x \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$$

CCS2 PC 2016 – Inversion de la molécule d'ammoniac

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).

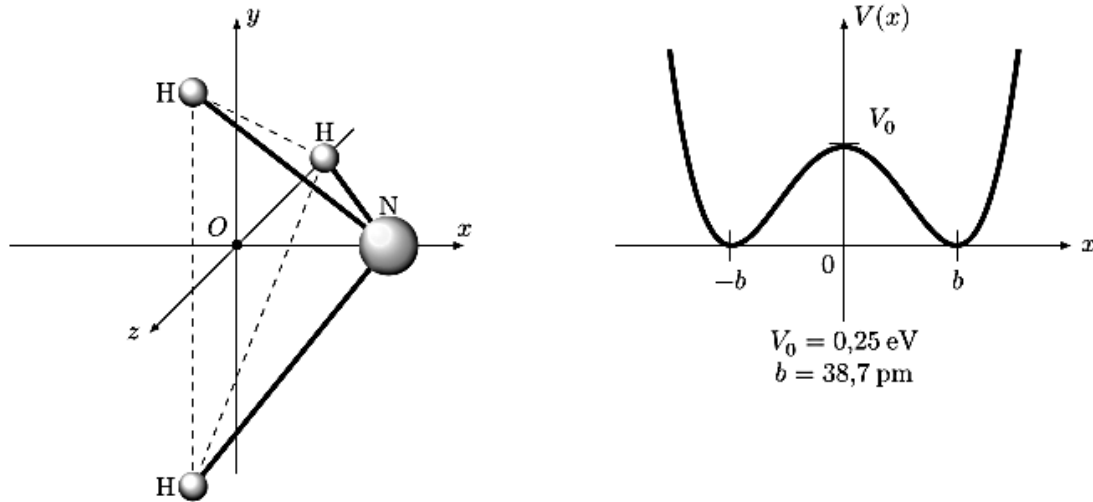


Figure 8 Géométrie et énergie potentielle de la molécule d'ammoniac

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.

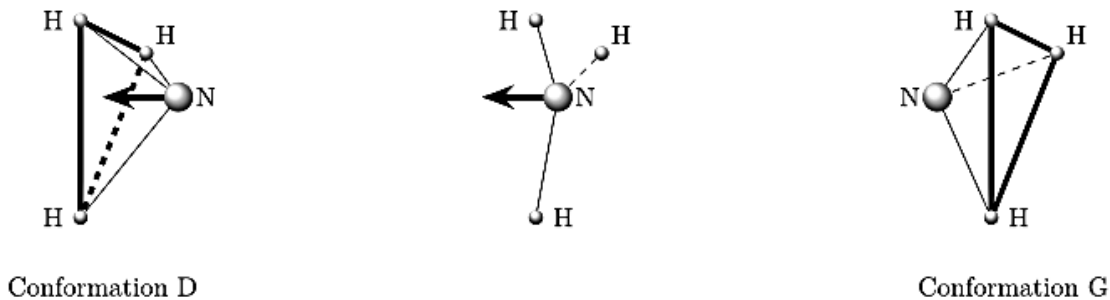


Figure 9 Inversion de la molécule d'ammoniac

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

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

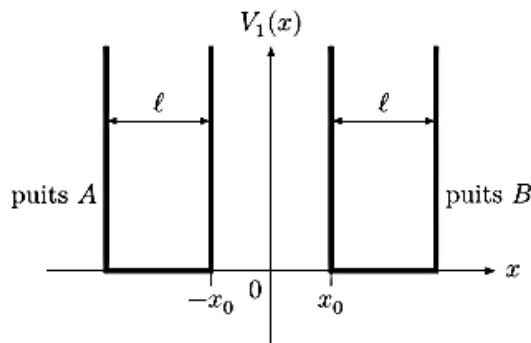
où m est la masse réduite du système composé de l'atome d'azote et des trois atomes d'hydrogène (on prendra $m \approx 2,5 m_H$).

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

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

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



$$V_1 = \begin{cases} +\infty & \text{si } |x| < x_0 \\ 0 & \text{si } x_0 \leq |x| \leq x_0 + \ell \\ +\infty & \text{si } x_0 + \ell \leq |x| \end{cases}$$

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 $\varphi_B(x)$.

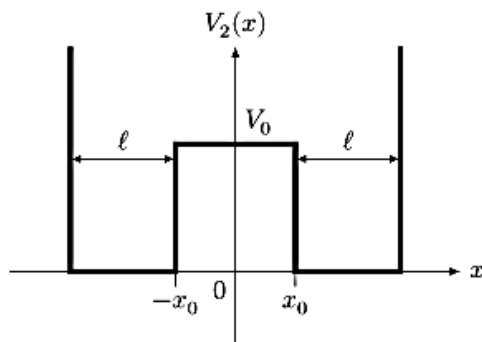
III.B.2)

- Que veut dire qu'une fonction d'onde est localisée sur un domaine ?
- 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 $\varphi_B(x)$?
- Donner, sous forme intégrale, sans les calculer, les conditions de normalisation pour $\varphi_A(x)$ et $\varphi_B(x)$.

III.B.3)

- 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.
- Quelles sont, sans calculs, les solutions $\varphi_B(x)$ et les énergies E_n^B ?
- 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).



$$V_2 = \begin{cases} V_0 & \text{si } |x| < x_0 \\ 0 & \text{si } x_0 \leq |x| \leq x_0 + \ell \\ +\infty & \text{si } x_0 + \ell \leq |x| \end{cases}$$

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.

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

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

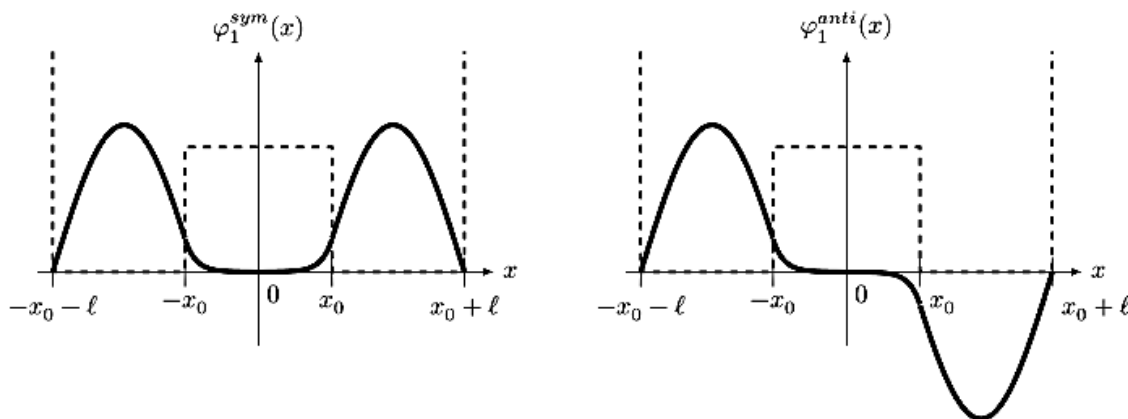


Figure 12 Solutions φ_1^{sym} et φ_1^{anti}

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

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

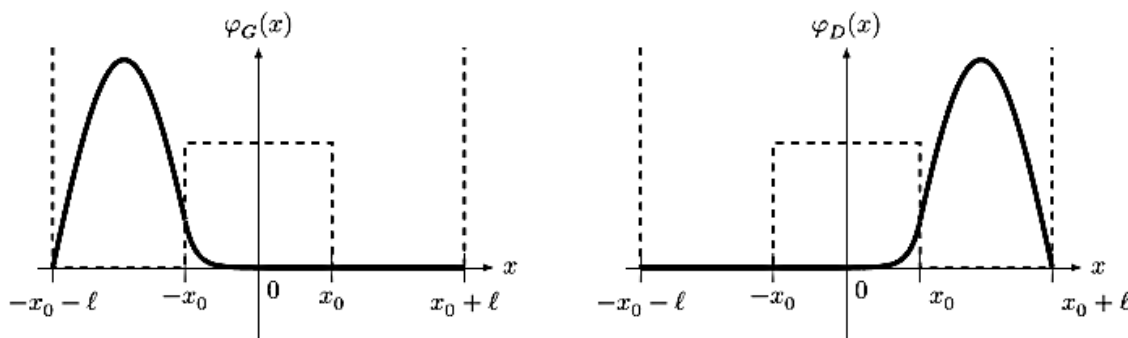


Figure 13 Fonctions φ_G et φ_D

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 φ_1^{sym} , φ_1^{anti} , des énergies E_1^{anti} et E_1^{sym} et de $\hbar$.

b) Pourquoi deux fonctions d'onde ψ_1 et ψ_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 τ en fonction de δE 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 AsH_3 , de même structure que 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 τ' . Commenter.