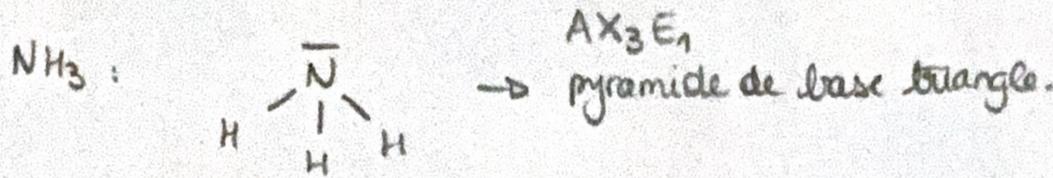


# Inverse de la $\ddot{m}$ $\text{NH}_3$

$\text{NH}_3$  1/5

## A. Conformations de la $\ddot{m}$ $\text{NH}_3$ .



ici plan contenant les 3 atomes H = plan  $Oyz$

### A.1) $E_p(x)$ paire car $\ddot{m}$ interac<sup>s</sup> exercées sur N de part et d'autre du plan ( $Oyz$ ).

$E_p(x) \xrightarrow{x \rightarrow \pm\infty} +\infty$  car N relié aux H de façon covalente : attracte exercée sur N par H.  
N confiné au voisinage du plan  $Oyz$ .

$E_p(x = \pm b)$  min : point d'éq stable  $x = b$  tq dist. entre N et H = longueur liaison cov. N-H.  
allure locale potentiel harmonique

$E_p(x = 0)$  max local : point d'éq instable : répulsion entre nuages électroniques de H et N écarte N des points  $|x| = 0^+$   
 $\hookrightarrow$  barrière de potentiel entre les 2 points d'éq. stables

A.2). Énergie thermique =  $k_B T_{PT} = 1,38 \cdot 10^{-23} \times 273,16 = 3,77 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 0,0236 \text{ eV}$

or  $V_0 = 0,25 \text{ eV} \approx 10 \times k_B T_{PT} \rightarrow$  inverse peu probable

inverse s'effectue pour  $T > T_{inv}$  tq  $k_B T_{inv} = V_0$

$T_{inv} = 2,9 \cdot 10^3 \text{ K}$   
 $\rightarrow$  température très élevée

## B. Inverse quantique de la $\ddot{m}$ de $\text{NH}_3$ .

B.1)  $\hbar^2 \Psi \cdot \left( -\frac{iE}{\hbar} \right) \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot f \cdot \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x) f \cdot \Psi$  avec  $f(x) = e^{-iEt/\hbar}$

on  $\div$  toute l'éq par  $f \Rightarrow E \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x) \Psi$

$\Leftrightarrow \left[ \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2m(E - V(x))}{\hbar^2} \Psi = 0 \right]$

### B.2a) f<sup>o</sup> d'onde localisée sur un domaine

$\hookrightarrow$  décrit l'état d'une particule confinée : particule qui doit se trouver ds ce domaine

$\hookrightarrow$  ddp non nulle seulement sur ce domaine

B.2b) on a  $V_1 (|x| < x_0) \rightarrow +\infty$

$V_1 (|x| > x_0 + l) \rightarrow +\infty \rightarrow$  seules sol<sup>s</sup>  $\Psi (|x| < x_0) = 0 = \Psi (|x| > x_0 + l)$

par continuité de  $\Psi(x)$   $\left\{ \begin{array}{l} \Psi_A(x = -x_0 - l) = 0 = \Psi_A(x = -x_0) \\ \Psi_B(x = x_0 + l) = 0 = \Psi_B(x = x_0) \end{array} \right.$

B2c)  $\int_{-x_0-l}^{-x_0} |\psi_A(x)|^2 dx = 1 = \int_{x_0}^{x_0+l} |\psi_B(x)|^2 dx$

B3a)  $\frac{d^2 \psi_A}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_A = 0$  pour  $x \in ]-x_0-l, -x_0[$

$\psi_A(x) = \alpha e^{ikx} + \beta e^{-ikx}$

avec  $\psi_A(-x_0) = \alpha e^{-ikx_0} + \beta e^{ikx_0} = 0 \Rightarrow \beta = -\alpha e^{-2ikx_0}$

$\psi_A(-x_0-l) = \alpha e^{-ikx_0-l} + \beta e^{ikx_0+l} = 0$

$\Rightarrow \alpha (e^{-ik(x_0+l)} - e^{-2ikx_0} e^{ikx_0} e^{ikl}) = 0$

avec  $\alpha \neq 0$  sinon  $\psi_A(x) = 0$

$\Rightarrow e^{-ik(x_0+l)} - e^{-ikx_0} e^{ikl} = 0$

(1)  $-2i \sin(kl) = 0$

(2)  $k_n l = n\pi, n \in \mathbb{N}^*$

(3)  $k_n = \frac{n\pi}{l}, n \in \mathbb{N}^*$

or  $k_n = \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} \Rightarrow \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = E_n^A$  soit  $E_n^A = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2m l^2}$

$\psi_A(x) = \alpha e^{ikx} - \alpha e^{-2ikx_0} e^{-ikx} = \alpha e^{-ikx_0} (e^{ik(x+x_0)} - e^{-ik(x+x_0)})$

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

$\int_{-x_0-l}^{-x_0} |\alpha'_n|^2 \sin^2(k_n(x+x_0)) dx = 1$

(1)  $|\alpha'_n|^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \left[ x - \frac{\sin(2\theta)}{2} \right]_{-x_0-l}^{-x_0} = 1$  or  $\cos(2\theta) = 1 - 2 \sin^2 \theta$   
 (2)  $\sin^2 \theta = \frac{1 - \cos(2\theta)}{2}$

(3)  $|\alpha'_n|^2 \frac{1}{2} \left( l - \frac{\sin(2k_n x_0) - \sin(2k_n(-l))}{2} \right) = 1$   $\theta = k_n(x+x_0)$

(4)  $|\alpha'_n|^2 = \frac{2}{l}$  par ex  $\alpha'_n = \sqrt{\frac{2}{l}}$

d'où  $\psi_{A,n}(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin(k_n(x+x_0))$

B3b) De m pour le puits B  $[x_0, x_0+l]$

$\psi_{B,n}(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin(k_n(x-x_0))$  avec  $k_n = \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar}$  avec  $E_n = E_n^B = E_n^A$

$$B3c). \Psi_{A,m} = \varphi_{A,m}(x) e^{-iE_m t/\hbar}$$

$$|\Psi_{A,m}|^2 = |\varphi_{A,m}(x)|^2 \text{ indépendant de } t$$

→ proba de trouver  $N$  ds puits  $B$  à  $t'$   
 $= 0.$

→ ce modèle "double puits  $\infty$ " ne permet pas de décrire l'inverse de NH3.

$$B4). \text{ pour } x \in ]x_0, x_0+l[ \quad \varphi_B(x) = \alpha e^{ikx} + \beta e^{-ikx} = \alpha' e^{ik(x-x_0-l)} + \beta' e^{-ik(x-x_0-l)}$$

avec  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

avec  $\varphi_B(x=x_0+l) = 0$  ( $\varphi_B(x > x_0+l) = 0$  puisque  $V(x > x_0+l) \rightarrow +\infty$ )

$$\Rightarrow \alpha' + \beta' = 0$$

$$\Rightarrow \varphi_B(x) = \alpha' \left( e^{ik(x-x_0-l)} - e^{-ik(x-x_0-l)} \right)$$

$$\varphi_B(x) = \underbrace{\alpha'}_B 2i \sin(k(x-x_0-l))$$

$$\text{de même } \varphi_A(x) = A \sin(k(x+x_0+l))$$

$$B5a) \text{ pour } x \in ]-x_0, x_0[, \text{ on a } \frac{d^2\varphi_c}{dx^2} + \underbrace{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}_{-K^2} \varphi_c = 0$$

↑ car  $E < V_0$

$$\text{ainsi pour } x \in ]-x_0, x_0[ \quad \varphi_c(x) = C_1' e^{Kx} + C_2' e^{-Kx}$$

$$\text{ou bien } \varphi_c(x) = C_1 \operatorname{ch}(Kx) + C_2 \operatorname{sh}(Kx).$$

$$\text{avec } K = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$$

$$B5 b) \left\{ \begin{array}{l} \Psi(x,t) \varphi^0 \text{ en } x = \pm x_0 \\ \frac{d\Psi}{dx}(x,t) \varphi^0 \text{ en } x = \pm x_0 \rightarrow \text{puisque discontinuité de } V(x) \text{ d'ampl. finie.} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_c(x_0^-) = \varphi_B(x_0^+) \\ \frac{d\varphi_c}{dx}(x_0^-) = \frac{d\varphi_B}{dx}(x_0^+) \end{array} \right.$$

$$B.6 a) \Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \underbrace{\varphi_1^{\text{sym}}(x)}_{\hookrightarrow \in \mathbb{R}} e^{-iE_1^{\text{sym}} t/\hbar} + \underbrace{\varphi_1^{\text{anti}}(x)}_{\hookrightarrow \in \mathbb{R}} e^{-iE_1^{\text{anti}} t/\hbar} \right)$$

NH3  
4/5

B6. b) état physique décrit par  $\frac{dP}{dx} = |\Psi|^2$

or  $|\Psi_1|^2 = |\Psi_2|^2$

$\hookrightarrow$  ces 2 f<sup>s</sup> d'onde décrivent le m<sup>^e</sup> état  $\varphi_q$

$$B6. c) |\Psi|^2 = \frac{1}{2} \left( \varphi_1^{\text{D}}(x) e^{-iE_1^{\text{D}} t/\hbar} + \varphi_1^{\text{A}}(x) e^{-iE_1^{\text{A}} t/\hbar} \right) \left( \varphi_1^{\text{D}}(x) e^{iE_1^{\text{D}} t/\hbar} + \varphi_1^{\text{A}}(x) e^{iE_1^{\text{A}} t/\hbar} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \left( (\varphi_1^{\text{D}}(x))^2 + (\varphi_1^{\text{A}}(x))^2 + \varphi_1^{\text{A}}(x) \varphi_1^{\text{D}}(x) e^{-i(E_1^{\text{A}} - E_1^{\text{D}}) t/\hbar} + \varphi_1^{\text{D}}(x) \varphi_1^{\text{A}}(x) e^{i(E_1^{\text{A}} - E_1^{\text{D}}) t/\hbar} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \left( (\varphi_1^{\text{D}}(x))^2 + (\varphi_1^{\text{A}}(x))^2 + \varphi_1^{\text{D}}(x) \cdot \varphi_1^{\text{A}}(x) 2 \cos \left( \underbrace{\frac{E_1^{\text{A}} - E_1^{\text{D}}}{\hbar}}_{\omega_{\text{D,A}}} t \right) \right)$$

$|\Psi|^2$  f<sup>s</sup> périodique de période  $\tau = \frac{2\pi}{E_1^{\text{A}} - E_1^{\text{D}}} \cdot \hbar = \frac{2\pi\hbar}{\delta E}$

(ou bien  $\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_1^{\text{D}} t/\hbar} \left( \varphi_1^{\text{D}}(x) + \varphi_1^{\text{A}}(x) e^{-i(E_1^{\text{A}} - E_1^{\text{D}}) t/\hbar} \right)$ )

$$f = \frac{1}{\tau} = \frac{\delta E}{h} = \frac{9,85 \cdot 10^{-5} \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,63 \cdot 10^{-34}} = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ Hz} = 24 \text{ GHz}$$

$\rightarrow$  domaine des micro-ondes  
 $\rightarrow$  MASER  
(LASER  $\hookrightarrow$  light domaine visible)

B6. d)  $\Psi(x,0) = \varphi_G(x) = \Psi(x,\tau)$   
 $\Psi(x, \frac{\tau}{2}) = \frac{1}{2} e^{-iE_1^{\text{D}} x/\hbar} \left( \varphi_1^{\text{D}}(x) + \varphi_1^{\text{A}}(x) e^{-i \frac{2\pi/\tau}{2}} \right)$   
 $= \frac{1}{2} e^{-iE_1^{\text{D}} t/\hbar} \varphi_D(x)$

$\rightarrow$  m dans la conformation D. à  $t = \frac{\tau}{2}$ .

N est tq  $E < V_0$  or N est passé du côté G de la barrière au côté D

$\hookrightarrow$  barrière infranchissable selon approche classique } effet tunnel

qualitativement

B6 e)  $\oplus V_0$  est grand par rapport à  $E$   
 $\oplus x_0$  est élevé par rapport à  $\frac{1}{K}$  }  $\oplus f$  est faible : inverse peu fréquente  
 $\Rightarrow$  période d'inverse très longue

quantitativement

$\delta E \propto \frac{\exp(-2x_0 \sqrt{2mV_0}/\hbar)}{\sqrt{2mV_0}}$  si  $V_0 \uparrow, \delta E \downarrow \Rightarrow f \downarrow$   
 si  $x_0 \uparrow$

$$\delta E_{\text{NH}_3} = \frac{4\pi \hbar^3}{m L^3} \frac{\exp(-2 \times 5 x_0 \sqrt{2mV_0}/\hbar)}{\sqrt{2mV_0}} = \delta E_{\text{NH}_3} \frac{\sqrt{2mV_0}}{2mV_0} \frac{\exp(+5\sqrt{6}(-2x_0 \sqrt{2mV_0}/\hbar))}{\exp(-2x_0 \sqrt{2mV_0}/\hbar)}$$

$$\delta E_{AsH_3} = \delta E_{NH_3} \frac{1}{\sqrt{6}} \left[ \exp\left(-2\alpha_0 \sqrt{2mV_0}/\hbar\right) \right]^{(5\sqrt{6}-1)}$$

NH<sub>3</sub> 4/5

$$\underline{AN}: \delta E_{AsH_3} = 9,85 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\sqrt{6}} \left( \exp\left(-2 \times 10^{-11} \sqrt{2 \frac{2,5 \times 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 0,25 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} / 1 \cdot 10^{-34}}\right) \right)^{(5\sqrt{6}-1)}$$

$$= 6,3 \cdot 10^{-23} \text{ eV.}$$

$$= 6,4 \cdot 10^{-19} \delta E_{NH_3}$$

$$f' = 6,4 \cdot 10^{-19} f_{NH_3} = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ Hz}$$

$$T' = \frac{1}{f'} = 6,5 \cdot 10^7 \text{ s} \approx 2,1 \text{ ans}$$

inverse de AsH<sub>3</sub> très peu probable

masse réduite

$$\frac{1}{m_{NH_3}} = \frac{1}{3m_H} + \frac{1}{m_N} \Rightarrow m_{NH_3} = \frac{3m_H m_N}{3m_H + m_N} \approx 3m_H \approx m_{AsH_3}$$