MQ EXAM JAN 2021

Spectres de vibration et de rotation ...

A - Spectre de vibration.

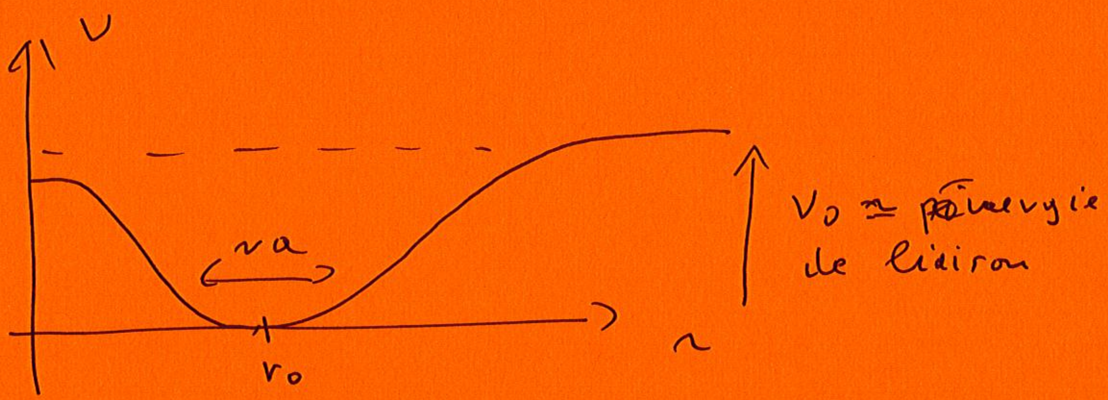
1) $V(r) = V_0\left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$

$$\frac{dV}{dr} = 2V_0\left(a \cancel{}\, e^{-a(r-r_0)}\right)\left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)$$

s'annule en $r_* = r_0$

2) $r \to 0$: $V \to V_0\left(1 - e^{+ar_0}\right)^2$ $\quad r = r_0$: $V = 0$

$r \to \infty$: $V \to V_0$



"longueur" (la + probable) de la molécule

3. $$\frac{d^2V}{dr^2} = 2V_0(\ldots)'\underbrace{\left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)}_{=0}$$

$$+\, 2V_0\left(a \cancel{}\, e^{-a(r-r_0)}\right) a\, e^{-a(r-r_0)}$$

$$= 2V_0 a\, e^{-2a(r-r_0)}$$

$$\left.\frac{d^2V}{dr^2}\right|_{r=r_0} = 2V_0 a$$

$$\mu\omega^2 = 2V_0 a \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{2V_0 a}{\mu}}$$

4) Approx OH $\quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{2V_0 a}{\mu}}$

5 $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|0\rangle + a^+|0\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|0\rangle + |1\rangle\right)$

$$\rightarrow |\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}}|0\rangle + e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}}|1\rangle\right)$$

$$= \frac{e^{-i\frac{\omega t}{2}}}{\sqrt{2}}\left(|0\rangle + e^{-i\omega t}|1\rangle\right)$$

terme phase globale

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|0\rangle + e^{-i\omega t}|1\rangle\right)$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(a + a^+\right)$$

$$x|\psi(t)\rangle = \sqrt{}\frac{1}{\sqrt{2}}\left((a+a^+)|0\rangle + e^{-i\omega t}(a+a^+)|1\rangle\right)$$

$$= \sqrt{}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1\rangle + e^{-i\omega t}\left(|0\rangle + \sqrt{2}|2\rangle\right)\right)$$

d'où $\langle\psi(t)|x|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2}\left(e^{-i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) = \cos\omega t \times \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$

oscillation de la longueur de liaison à la pulsation ω

(Freq. de Bohr)

Mesure E à t : $|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|0\rangle + e^{-i\omega t}|1\rangle\right)$

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad P = \frac{1}{2}$$

$$E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega \quad P = \frac{1}{2}$$

6. $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega \quad \forall n$

$= h\nu$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2V_0 a}{\mu}}$$

$\frac{1}{2}kx^2 \leftrightarrow \frac{1}{2}\mu\omega^2$

$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

et $\mu = \frac{m_O m_C}{m_O + m_C}$

7. ~~AN kg~~

AN $\mu \simeq 1.14\,10^{-26}$ kg

$$\hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} \simeq 0{,}26\,eV$$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \simeq 6.5\,10^{13}\,Hz \qquad \lambda \sim 5\,\mu m \text{ (IR)}$$

B. Spectre de rotation.

8. $H'_{rot} = \dfrac{L^2}{2\mu r_*^2}$ $\qquad r_*$ fixe !

$l \geq 0$

vp de H'_{rot} sont ceux de L^2 i.e $|lm\rangle$

$$H'_{rot}\,|lm\rangle = \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_*^2}}_{E_l \text{ dég } 2l+1}\,|lm\rangle$$

9. $E_l = A\,l(l+1)$

<u>Fond</u> $E_0 = 0$ $\quad |00\rangle$

1^{er} excité $E_1 = 2A$ $\quad |11\rangle$ et $|1-1\rangle$

2^{me} — $E_2 = 6A$ $\quad |2-2\rangle, |2-1\rangle, |20\rangle, |21\rangle, |22\rangle$.

10. $\dfrac{hc}{\lambda} = E_l - E_{l'}$

possibilités ici $\quad 2A - 0 = 2A$

$6A - 0 = 6A$

$6A - 2A = 4A$

$$\lambda = \frac{hc}{2A} \,/\, \frac{hc}{4A} \,/\, \frac{hc}{6A}$$

11 AN. $\quad A = \dfrac{\hbar^2}{2\mu r_*^2} \simeq 3.43\ 10^{-23}\,\mathrm{J}$

$(2\ 10^{-3}\,\mathrm{eV})$

$\dfrac{hc}{\lambda} = 2A, 4A, 6A$

$\Rightarrow \lambda = \dfrac{hc}{A} \times \dfrac{1}{2}$ ou $\dfrac{1}{4}$ ou $\dfrac{1}{6}$

$\lambda \sim 5.8\ 10^{-3}\,\mathrm{m} \times \dfrac{1}{2}, \dfrac{1}{4}, \dfrac{1}{6}$

$\lambda \sim 3\,\mathrm{mm},\ 1.5\,\mathrm{mm},\ 0.5\,\mathrm{mm}$

ondes mm $\to$ radio.

C. Spectre de vibration - rotation.

12 $H = \frac{p_r^2}{2M} + V(r) + \frac{L^2}{2M r_*^2}$

~~H commute avec~~ L^2 commute avec p_r et r
donc avec p_r^2 et r^2

13 Th. superposition / + 1er censuriel
$H = H_{trans} + H'_{rot}$

$\Rightarrow E_{n\ell} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega + A\ell(\ell+1)$

(et $\vec{v}p$ $|n\rangle \times |\ell m\rangle$)

Puits de pot sphé.

A. pot central.

1. $\Psi = R(r)\,X(\theta,\varphi)$

ds l'eq^n de Sch :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2(rR)}{dr^2}X + V(r)RX + \frac{R}{2mr^2}L^2X = ERX$$

on ÷ par RX :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{rR}\frac{d^2(rR)}{dr^2} + V(r) - E = -\frac{1}{2mr^2}\frac{L^2X}{X}$$

soit $\underbrace{2mr^2(\quad '' \quad)}_{f^n \text{ de } r} = \underbrace{-\frac{L^2X}{X}}_{f^n \text{ de } \theta \text{ et } \varphi}$

$\hookrightarrow \frac{L^2X}{X} = cte \Rightarrow X$ fop de L^2

2) choix $X = Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ et alors $\frac{L^2X}{X} = \hbar^2\ell(\ell+1)$

on obtient alors

$$2mr^2(\ \cdots\ ) = -\hbar^2\ell(\ell+1)$$

$$\hookrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{rR}\frac{d^2(rR)}{dr^2} + V(r) - E = -\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2}$$

$$\hookrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2(rR)}{dr^2} + \left(V(r) + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2}\right)rR = ErR$$

et on pose $u(r) = r \times R(r)$

3. H, L^2 et L_z commutent 2 à 2

éq^n de Sch rad. => E_{kl} dég $2l+1$ ×

l'aspect complet est donc apporté par la 3ème observable

L_z → $\vec{v}p$ uniques & communs à H, L^2 et L_z

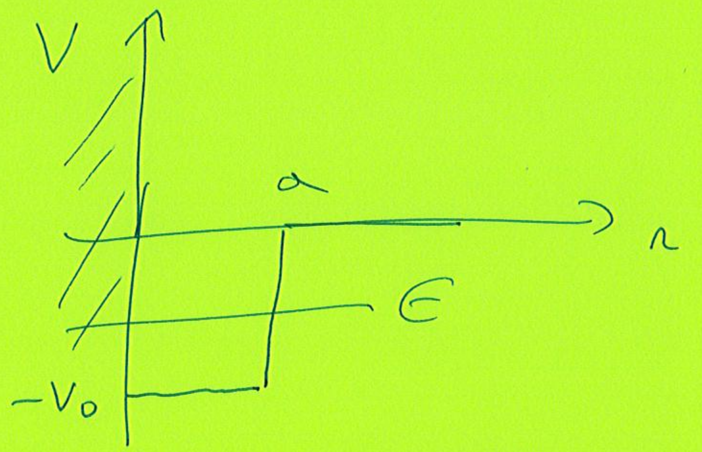
pour les vp E_{kl}, $\hbar^2 l(l+1)$ et $m\hbar$ respectivt

$\to |k\,l\,m\rangle$

4) sym sphérique à l'œuvre : H contient L^2 et pas L_z d'où l'absence de m.

E_{kl} $g = 2l+1$

B. Puits de pot sph.



$V(r) = -V_0$ si $r \leq a$

$V(r) = 0$ si $r > a$

$\underline{E > -V_0}$

5. $l=0$ → $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + V(r)u = Eu$

$r \leq a$: $V = -V_0$: $-\frac{\hbar^2}{2m}u'' - V_0 u = Eu$

$$u'' + \frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}u = 0$$

on pose $K^2 = \frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}$ (>0)

$\Rightarrow u = A\cos Kr + B\sin Kr$

d'où $R(r) = \frac{u}{r} = A\frac{\cos Kr}{r} + B\frac{\sin Kr}{r}$

$r > a$: $V = 0$ $-\frac{\hbar^2}{2m}u'' = Eu$ $u'' + \underbrace{\frac{2mE}{\hbar^2}}_{<0}u = 0$

6

on pose $\alpha^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$

$$\rightarrow u = C e^{-\alpha r} + D e^{\alpha r}$$

$$R = C \frac{e^{-\alpha r}}{r} + D \frac{e^{\alpha r}}{r}$$

diverge en $+\infty$

$$\Rightarrow \underline{\underline{D = 0}}$$

d'où $R = C \frac{e^{-\alpha r}}{r}$.

6) $\underline{r<a}$ $R(r) = A \frac{\cos Kr}{r} + B \frac{\sin Kr}{r}$

si $r \to 0$: $\frac{\cos Kr}{r}$ $\underline{\text{diverge}}$ $\Rightarrow A = 0$

si $r<a$, $R(r) = B \frac{\sin Kr}{r}$

au passage $R(r) \to KB$ si $r \to 0$

7) Continuité de R et R' en $r = a$:

- $B \frac{\sin Ka}{a} = C \frac{e^{-\alpha a}}{a}$

$\hookrightarrow B \sin Ka = C e^{-\alpha a}$

- $BK \frac{\cos Ka}{a} - B \frac{\sin Ka}{a^2} = -\alpha C \frac{e^{-\alpha a}}{a} - C \frac{e^{-\alpha a}}{a^2}$

$\hookrightarrow B (Ka \cos Ka - \sin Ka) = -C (\alpha a + 1) e^{-\alpha a}$

avec $B \sin Ka = C e^{-\alpha a} \Rightarrow B = \frac{C e^{-\alpha a}}{\sin Ka}$

d'où $\frac{e^{-\alpha a}}{\sin Ka} (Ka \cos Ka - \sin Ka)$
$= -(\alpha a + 1) e^{-\alpha a}$

soit $Ka \frac{\cos Ka}{\sin Ka} - 1 = -\alpha a - 1$

$$\rightarrow \underline{Ka \cos Ka = -\alpha a \sin Ka} \quad (*)$$

8) $k_0^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$ $\quad K^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E+V_0)$

$$\alpha^2 = -\frac{2m}{\hbar^2}E$$

$$\Rightarrow \underline{K^2+\alpha^2 = k_0^2}$$

$$(*) \rightarrow K^2\cos^2 Ka = \alpha^2 \sin^2 Ka$$
$$= (k_0^2-K^2)\sin^2 Ka$$

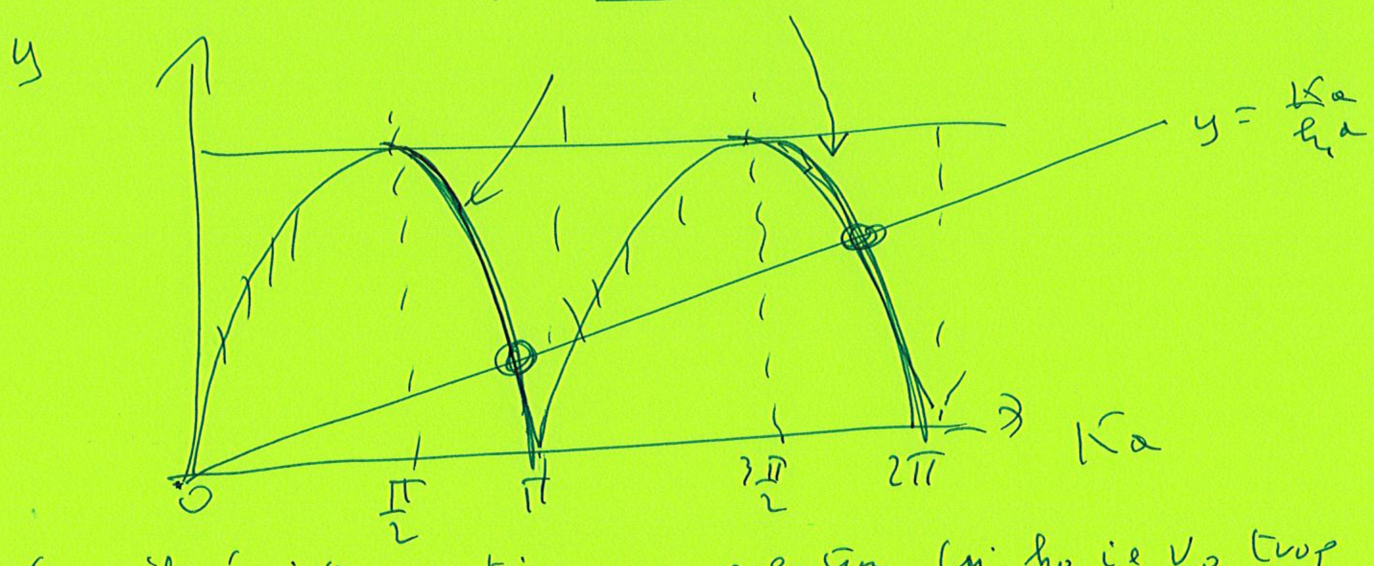
$$K^2(\cos^2 Ka + \sin^2 Ka) = k_0^2 \sin^2 Ka$$

$$\Rightarrow \frac{K}{k_0} = |\sin Ka|$$

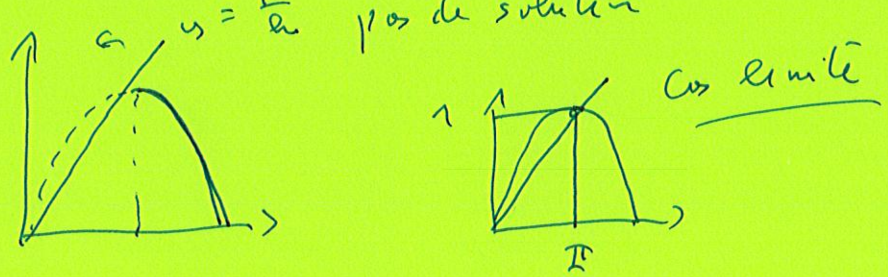
K sol^n ? $\cap^{\text{ion}}$ de la courbe $y = |\sin Ka|$
et de la droite $y = \frac{K}{k_0}$ (pente $\frac{1}{k_0}$)

de $*$, $(*) \Rightarrow \operatorname{tg} Ka = -\frac{K}{\alpha} < 0$
$\rightarrow$ il faut garder que les

pts $\cap^{\text{ion}}$ / $\underline{\operatorname{tg} Ka < 0}$



$\triangle$. il n'existe pas tjrs une solution (si k_0 ie V_0 trop petit)



$$\frac{1}{k_0 a} = \frac{1}{\pi/2} \Rightarrow k_0 a = \frac{\pi}{2}$$

il faut que $k_0 a \geq \frac{\pi}{2}$

$$k_0^2 a^2 \geq \frac{\pi^2}{4}$$

$$\frac{2m V_0 a^2}{\hbar^2} \geq \frac{\pi^2}{4}$$

$$V_0 \geq \frac{\pi^2}{8} \frac{\hbar^2}{m a^2}$$

10. <u>Fondamental</u>

$r \leq a \qquad R(r) = B \frac{\sin Kr}{r}$

$r \geq a \qquad R(r) = C e^{-\alpha r}$

avec $\quad B \sin Ka = C e^{-\alpha a}$

$$\Rightarrow \begin{cases} R(r) = C \frac{\sin Kr}{r \sin Ka} e^{-\alpha a} & r \leq a \\ R(r) = C e^{-\alpha r} & r \geq a \end{cases} \quad (*)$$

Normalisation $\iiint |\psi(r,\theta,\varphi)|^2 r^2 dr \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = 1$

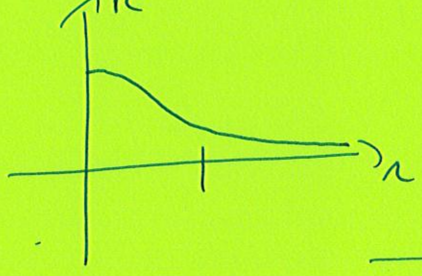
$$\Rightarrow \int_0^{+\infty} |R(r)|^2 r^2 dr \underbrace{\iint |Y_0^0(\theta,\varphi)|^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi}_{=1} = 1$$

$$\Rightarrow \int_0^{+\infty} |R(r)|^2 r^2 dr = 1$$

permet de fixer C.

Fop complète $R(r) \times Y_0^0$ (le fond. pour $l = 0$)

Allure de $R(r)$



(Fondamental : pas de zéro)

(*) autre forme (+ jolie !) $\begin{cases} r < a & R(r) = B \frac{\sin Kr}{r} \\ r > a & R(r) = B \frac{\sin Ka}{r} e^{-\alpha(r-a)} \end{cases}$

11. $V_0 \to \infty$

ds ce cas $ka = n\pi$ $\quad n \geq 1$

(cond^n d'onde station.)

$k^2 = n^2 \frac{\pi^2}{a^2}$

$\Rightarrow E = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - V_0$

+ renormalisation $\rightarrow E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$.

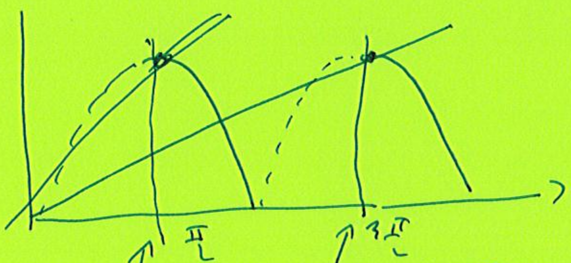
on retrouve exact la boîte rectangulaire 1D.

12. $a \to \infty$ sol^n libre ! il n'y a plus d'état lié !

onde sphérique d'origine O

$\left(\frac{\sin kr}{r}\right)$

13. 1 seul état lié $\Leftrightarrow$



$k_0 a \geq \frac{\pi}{2}$ $\quad k_0 a \leq \frac{3\pi}{2}$

$\Rightarrow \frac{\pi}{2} \leq k_0 a \leq \frac{3\pi}{2}$

$\frac{\pi^2}{4} \leq \frac{2mV_0}{\hbar^2} a^2 \leq \frac{9\pi^2}{4}$

$\frac{\pi^2}{8} \frac{\hbar^2}{ma^2} \leq V_0 \leq \frac{9\pi^2}{8} \frac{\hbar^2}{ma^2}$

$\frac{\hbar^2}{ma^2} \sim \frac{(197\ 10^6)^2}{940\ 10^6\ 2^2} \sim \frac{200^2}{1000\ 4} 10^6 \text{ eV}$

$\sim 10 \text{ MeV}$

$\frac{\pi^2}{8} \sim 10 \quad \frac{9\pi^2}{8} \sim 100$

$\Rightarrow 100 \text{ MeV} \lesssim V_0 \lesssim 1000 \text{ MeV}$ $\quad$ 10

$E_b = 2{,}2$ MeV $\quad V_0 \gg E_b$ pas très lié.