Université de Bordeaux | **Année 2022-2023**

Epreuve : ATOMISTIQUE
Responsable : J-C. Soetens
Date : 9/11/2022
Durée : 1h30

CPBx
4TBX310U & 4TBX312U

– Documents non autorisés –

A. Questions de cours (*5 points*)

A-1) Ecrire l'opérateur hamiltonien d'un atome hydrogénoïde. Préciser la méthode pour écrire cet hamiltonien et la signification physique des contributions.

A-2) Quelle(s) propriété(s) possède l'ensemble des fonctions propres d'un opérateur hermitique de mécanique quantique.

A-3) Ecrire la formule générale permettant de calculer la valeur moyenne d'une grandeur physique A pour un système dans un état décrit par la fonction d'onde Ψ. Que se passe t-il si la fonction d'onde Ψ est fonction propre de l'opérateur associé à la grandeur physique ?

A-4) La résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes conduit aux niveaux d'énergie électronique donnés par la formule $E_n = -\frac{Z^2}{2.n^2}$ $(u.a.)$ où n est le nombre quantique principal et Z le numéro atomique. Considérer les trois premières énergies et figurer sur un shéma l'ensemble des états possibles en indiquant clairement les nombres quantiques qui y sont associés ainsi que les noms de ces états.

B. La particule dans la boîte : modèle et application (*15 points*)

Première partie : le modèle (8 points)

Considérez une particule de masse m dans confinée dans une boite monodimensionnelle de longueur L. Entre $x = 0$ et $x = L$ la particule n'est soumise à aucun potentiel alors qu'en dehors le potentiel est infini.

B-1) Écrire l'opérateur Hamiltonien $\hat{H}$ pour ce système.
Donnez la signification du (des) terme(s).

B-2) Ecrire l'équation qu'il faut résoudre pour trouver les états de ce système.

Les solutions mathématique de l'équation ci-dessus sont de la forme : $\psi = C.sin(\alpha.x)$

B-3) Déterminer la valeur de α.

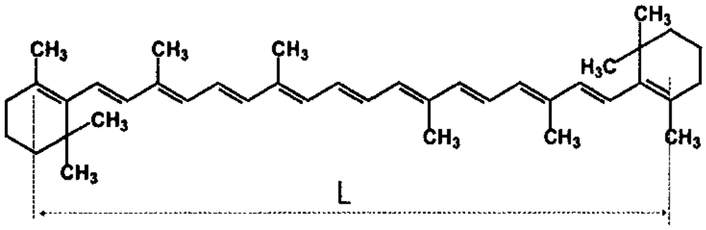
B-4) Montrer que ces fonctions sont fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien $\hat{H}$ de ce système. Quelles sont les valeurs propres ?

B-5) Déterminer la valeur de C.

B-6) Quelle sera l'énergie de l'état fondamental E^{fond} de ce système ?

Seconde partie : application à un système moléculaire π conjugué (7 points)

La molécule de β-carotène présentée ci-dessous est responsable de la couleur de certains légumes. Il s'agit d'un système présentant 11 liaisons π (=) conjuguées, soient 22 électrons (2 par liaison π) libres de se délocaliser le long d'une chaîne linéaire de de 22 atomes de carbone. Nous allons appliquer à ce système le modèle quantique de la particule contrainte dans une boîte à une dimension dont les niveaux d'énergies sont donnés par la formule $E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2}$ avec m_e la masse d'un électron et L la dimension de la boîte, soit ici la longueur de la chaîne carbonée conjuguée.



B-7) Donner au moins un légume pour lequel la concentration en carotène est significative.

B-8) Appliquer le modèle de la particule dans la boîte pour chacun des 22 électrons implique que l'on fait (répondre par Vai ou Faux) :
- a) l'hypothèse que ces électrons n'ont pas d'énergie cinétique
- b) l'hypothèse que ces électrons n'ont pas d'énergie potentielle
- c) l'hypothèse que ces électrons n'interagissent pas entre eux

B-9) Combien de niveaux d'énergie seront occupés par les 22 électrons π. Quel principe vous permet de répondre à cette question ?

B-10) Exprimer l'énergie du plus haut niveau occupé $E_{n_{max}}$ et l'énergie du niveau juste supérieur $E_{n_{max}+1}$ (le premier inoccupé).

B-11) On mesure expérimentalement que la transition $n_{max} \longrightarrow n_{max}+1$ correspond à un photon de 450 nm. Calculer selon le modèle la longueur L de la chaîne carbonée. Ce résultat vous semble t-il plausible ?

B-12) Dessiner sur un diagramme les niveaux d'énergies occupés par les électrons ainsi que la transition dont il est question dans les questions précédentes.

B-13) Prédiction du modèle : quel serait la longueur d'onde d'un photon associé à la même transition $n_{max} \longrightarrow n_{max} + 1$ pour une molécule dont la longueur de la chaine carbonée conjuguée serait le double de celle du β-carotène ?

Données utiles :

On rappel que $sin^2(a.x) = (1 - cos(2.a.x))/2$

h = $6.62\ 10^{-34}$ J.s
c = $3.0\ 10^{8}$ m/s
m_e = $9.1\ 10^{-31}$ kg
1 ev = $1.6\ 10^{-19}$ J
$N_{Avogadro}$ = $6.022\ 10^{23}\ mol^{-1}$
longueur de liaison C−C ≈ 1.5 $\mathring{A}$
longueur de liaison C=C ≈ 1.35 $\mathring{A}$
angle C=C−C ≈ 120 degrés

① (1)

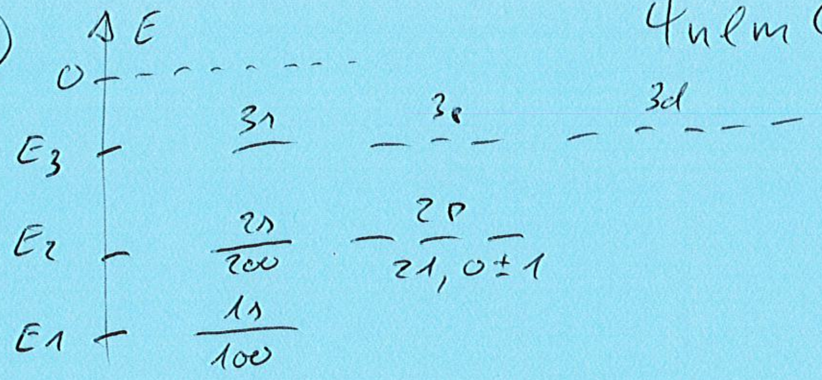
A) ① $E = T + V = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}$

$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}$ (1)

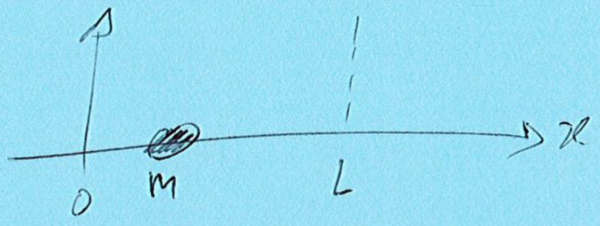
(2) Base orthonormée (1)

(3) $\langle A \rangle = \int_{\text{espace}} \psi^* \hat{A} \psi \, d\tau$ (1)

(4) $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ (2)



B) (1)



$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}}$ (1) → opérateur énergie cinétique

(2) A résoudre $\boxed{\hat{H}\psi = E\psi}$ (1)

(3) Solutions $\psi = C.\sin(\alpha x)$

ψ doit être continue → $\begin{cases} \psi(x=0) = 0 = C.\sin(0) \\ \psi(x=L) = 0 = C.\sin(\alpha L) \end{cases}$

→ $C = 0$ pas possible sinon $\psi = 0$ partout

→ $\boxed{\alpha = \frac{n\pi}{L}}$ avec n entier positif non nul (2)

④ Fonctions propres ②

$\Leftrightarrow \hat{H}\psi = E\psi$

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[C\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right] = \boxed{\underbrace{\frac{n^2h^2}{8mL^2}}_{E_n}}\left[C\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right]$$

① valeurs propres.

⑤ $\int_{esp} \psi^*\psi\, dx = 1 \Rightarrow \int_0^L C^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = 1$

$\Leftrightarrow C^2\int_0^L \left(\frac{1-\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)}{2}\right)dx = 1$

$\Leftrightarrow C^2\left[\frac{x}{2} - \frac{1}{2}\frac{L}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\right]_0^L = 1 \Leftrightarrow C^2\left[\left(\frac{L}{2}-0\right)-(0-0)\right] = 1$

$\Rightarrow \boxed{C = \pm\sqrt{\frac{2}{L}}}$ ② Donc $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$

⑥ Etat fondamental $\Leftrightarrow n = 1$

et $\boxed{E_{fond} = E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}}$ ①

---

⑦ $\emptyset$

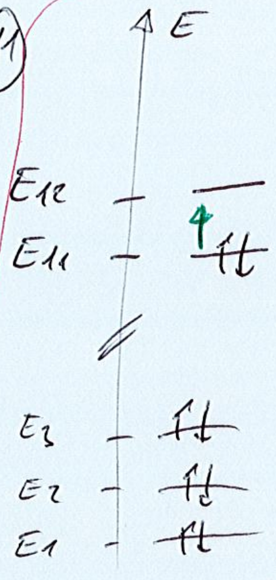
⑧ a) Faux b) vrai c) vrai. ①

⑨ $22e^-$ π + principe de Pauli $\Rightarrow$ 11 niveaux d'énergie ①

⑩ $n_{max} = 11 \Rightarrow E_{11} = 121\ h^2/8mL^2$

$n_{max}+1 = 12 \Rightarrow E_{12} = 144\ h^2/8mL^2$ ①

(11)



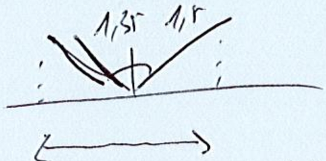
$\Delta E_{11\to 12} = E_{12} - E_{11} = 23\, h^2/8mL^2 = E_{photon} = \dfrac{hc}{\lambda}$

22 e^- sur 11 niveaux

$\Rightarrow L^2 = \dfrac{23 h \lambda}{8mc}$

AN $\boxed{L = 17{,}7\ 10^{-10}\ m \quad L = 17{,}7\ \text{Å}}$ (1)

molécule $\simeq (\ \ ) \times 10{,}5 \simeq 26\ \text{Å}$ ordre de grandeur OK



$\simeq \sin(60) \times (1{,}35 + 1{,}5) = 2{,}47\ \text{Å}$ (1)

(12) voir ci dessus (1)

(13) chaine double $\Rightarrow$ 44 e^- soient 22 niveaux $= n_{max}$.
$\Leftrightarrow$ **2L**

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \Big[\underbrace{(n_{max}+1)^2 - (n_{max})^2}_{2n_{max}+1} \Big] \frac{h^2}{8mL^2} \Rightarrow \lambda = \frac{8mL^2c}{(2n_{max}+1)h}$$

(1)

$$\lambda_1 = \frac{8mL^2c}{(2n_{max}+1)h} \quad \text{avec } L \text{ et } n_{max} = 11$$

$$\lambda_2 = \frac{8m(2L)^2c}{(4n_{max}+1)h} \quad \text{avec } L' = 2L \text{ et } n_{max}' = 2n_{max} = 22$$

$$\Rightarrow \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = 4\,\frac{2n_{max}+1}{4n_{max}+1} \simeq 2 \Rightarrow \lambda_2 \simeq 2\lambda_1 = 900\ nm$$