

L'atome dans une boîte

Cet exercice a pour but de faire manipuler sur un cas simple les objets mathématiques de la mécanique quantique. Il s'applique à la description du mouvement de translation d'une particule libre.

On considère un atome de masse m en mouvement dans une boîte carrée dont l'arête vaut L . L'origine des coordonnées cartésiennes est prise à un des sommets du cube. L'atome n'est soumis à aucune force ($V = 0$) dans la boîte.

A. Etablir l'équation de Schrödinger indépendante du temps dans ce cube. On écrira d'abord l'expression classique de l'énergie pour ensuite obtenir l'expression de l'opérateur hamiltonien puis l'expression formelle de l'équation.

Energie totale de l'atome en mécanique classique :

$$E = T + V$$

T : Energie cinétique

V : Energie potentielle

$$\text{Avec } V=0, E = T = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

Construction de l'opérateur hamiltonien :

Principe de correspondance :

$$p_i \Rightarrow \hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial i}$$

$$T \Rightarrow \hat{T} = \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

Equation de Shrödinger :

$$\hat{H}\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial z^2} \right) = E\psi(x,y,z)$$

B. Les solutions convenables de cette équation sont des fonctions des trois variables cartésiennes x, y et z. Définir les conditions aux limites (aux bords du cube) portant sur ces fonctions.

Conditions aux limites :

La probabilité de trouver l'atome hors du cube est nulle :

$$dP = |\psi(x, y, z)|^2 dV = 0$$

La fonction $\psi(x, y, z)$ étant continue, sur les bords du cube :

$$|\psi(x, y, z)|^2 = 0 \text{ d'où } \psi(x, y, z) = 0 \text{ si } \begin{cases} x = 0 \text{ ou } x = L \\ y = 0 \text{ ou } y = L \\ z = 0 \text{ ou } z = L \end{cases}$$

C. Séparer l'opérateur hamiltonien en trois parties dépendant respectivement de x, y et z. On notera ces trois composantes H_x, H_y et H_z. Montrer que si l'on dispose des fonctions propres de H_x, H_y et H_z notées $\Psi_{xi}(x)$, $\Psi_{yj}(y)$ et $\Psi_{zk}(z)$ associées aux valeurs propres E_{xi}, E_{yj} et E_{zk}, (i, j et k étant des nombres quantiques indiquant les fonctions propres), alors tout produit de la forme :

$$\Psi_{ijk}(x, y, z) = \Psi_{xi}(x) \cdot \Psi_{yj}(y) \cdot \Psi_{zk}(z)$$

est une solution de l'équation de Schrödinger d'énergie E_{ijk} = E_{xi} + E_{yj} + E_{zk} . (on utilisera la propriété de linéarité des opérateurs).

Décomposition de l'opérateur hamiltonien :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ \hat{H}_y = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \\ \hat{H}_z = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{cases}$$

Fonctions propres et valeurs propres de $\hat{H}_x$, $\hat{H}_y$ et $\hat{H}_z$:

$$\begin{cases} \hat{H}_x \psi_i(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_i(x)}{\partial x^2} = E_i \psi_i(x) \\ \hat{H}_y \psi_j(y) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_j(y)}{\partial y^2} = E_j \psi_j(y) \\ \hat{H}_z \psi_k(z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_k(z)}{\partial z^2} = E_k \psi_k(z) \end{cases}$$

Séparation des variables dans la fonction d'onde :

Equation de Shrödinger :

$$\hat{H}_{xyz} \psi_{ijk}(x, y, z) = E_{ijk} \psi_{ijk}(x, y, z)$$

où les fonctions propres sont de la forme :

$$\psi_{ijk}(x, y, z) = \psi_i(x) \psi_j(y) \psi_k(z)$$

En remplaçant dans l'équation de Shrödinger :

$$(\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z) \psi_i(x) \psi_j(y) \psi_k(z) = E_{ijk} \psi_i(x) \psi_j(y) \psi_k(z)$$

D'après la propriété de linéarité des opérateurs $\hat{H}_x$, $\hat{H}_y$ et $\hat{H}_z$:

$$(\psi_j(y) \psi_k(z) \hat{H}_x \psi_i(x) + \psi_i(x) \psi_k(z) \hat{H}_y \psi_j(y) + \psi_i(x) \psi_j(y) \hat{H}_z \psi_k(z)) = E_{ijk} \psi_i(x) \psi_j(y) \psi_k(z)$$

$$(\psi_j(y) \psi_k(z) E_i \psi_i(x) + \psi_i(x) \psi_k(z) E_j \psi_j(y) + \psi_i(x) \psi_j(y) E_k \psi_k(z)) = E_{ijk} \psi_i(x) \psi_j(y) \psi_k(z)$$

$$(E_i + E_j + E_k) \psi_i(x) \psi_j(y) \psi_k(z) = E_{ijk} \psi_i(x) \psi_j(y) \psi_k(z)$$

$$E_{ijk} = (E_i + E_j + E_k)$$

D. Les trois équations aux valeurs propres sont en fait identique au nom de la variable près. Elles ont donc toutes trois le même type de solutions. Il suffit donc de connaître les solution d'une des équations pour résoudre l'équation globale. On considère l'équation en x. Trouver l'expression de ses solution. On prendra comme solution générale :

$$\Psi(x) = A \exp(i\alpha x) + B \exp(i\beta x)$$

On utilisera

- la condition $\Psi(0) = 0$
- le fait que Ψ vérifie l'équation de Schrödinger
- la condition $\Psi(L) = 0$

pour déterminer que :

- $A = -B$
- $\alpha = -\beta$

- α et l'énergie sont quantifiées (dépendent d' un nombre entier)

La condition de normalisation permet alors de déterminer l'expression exacte des solutions et des énergies (détermination de A) en fonction des données du problème: m et L. Quelle est la plus petite valeur possible du nombre quantique ?

Equation aux valeurs propres en x :

$$\hat{H}_x \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

où les fonctions propres sont de la forme :

$$\psi_n(x) = A \exp(i\alpha x) + B \exp(i\beta x)$$

$$\text{Condition 1 : } \psi_n(0) = 0$$

$$\text{D'où } A + B = 0 \Rightarrow A = -B$$

$$\text{Soit : } \psi_n(x) = A(\exp(i\alpha x) - \exp(i\beta x))$$

Condition 2 : $\psi_n(x)$ vérifie l'équation de Shrödinger.

$$\hat{H}_x \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_n(x)}{\partial x^2} = E_n \psi_n(x)$$

$$-\frac{\hbar^2 A}{2m} \frac{\partial^2 (\exp(i\alpha x) - \exp(i\beta x))}{\partial x^2} = E_n A(\exp(i\alpha x) - \exp(i\beta x))$$

$$\frac{\hbar^2 A}{2m} (\alpha^2 \exp(i\alpha x) - \beta^2 \exp(i\beta x)) = E_n A(\exp(i\alpha x) - \exp(i\beta x))$$

En identifiant les coefficients des fonctions exponentielles :

$$\begin{cases} E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 \\ E_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \beta^2 \end{cases} \Rightarrow \alpha = \pm \beta$$

$$\text{Si } \alpha = \beta, \psi_n(x) = 0 \quad \forall x$$

$$\text{D'où, } \alpha = -\beta$$

$$\text{Soit : } \psi_n(x) = A(\exp(i\alpha x) - \exp(-i\alpha x))$$

Où encore : $\psi_n(x) = 2iA \sin(\alpha x)$

Condition 3 : $\psi_n(L) = 0$

$$2iA \sin(\alpha L) = 0 \Rightarrow \alpha L = n\pi \Rightarrow \alpha = \frac{n\pi}{L}$$

Les conditions 1,2 et 3 conduisent donc à la quantification des fonctions et énergies propres :

$$\begin{cases} \psi_n(x) = 2iA \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \\ E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2 \end{cases}$$

Détermination de A :

Condition de normalisation : la probabilité de trouver l'électron sur l'axe x quelque part entre 0 et L est égale à 1.

$$dP = |\psi(x)|^2 dx$$

$$P = \int_0^L |\psi(x)|^2 dx = 1 \text{ avec } |\psi(x)|^2 = \left| 2iA \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \right|^2 = 4A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

$$4A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L} x\right) dx = 1 \Rightarrow 2A^2 \int_0^L \left(1 - \cos\left(\frac{2n\pi}{L} x\right)\right) dx = 1$$

$$\Rightarrow 2A^2 \int_0^L dx + \int_0^L \cos\left(\frac{2n\pi}{L} x\right) dx = 1 \Rightarrow 2A^2 [x]_0^L + \left[\sin\left(\frac{2n\pi}{L} x\right) \right]_0^L = 1$$

$$\Rightarrow 2A^2 L = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{1}{2L}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{L}}$$

D'où :

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} i \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)}$$

Valeur minimale de n :

Si $n = 0$, $\psi_0(x) = 0$. La valeur minimale du nombre quantique est donc $n = 1$.

Fonctions d'onde des trois variables et valeurs propres associées :

$$\psi_{nm\ell}(x, y, z) = \psi_n(x) \psi_m(y) \psi_\ell(z)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} i \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \\ \psi_m(y) = \sqrt{\frac{2}{L}} i \sin\left(\frac{m\pi}{L} y\right) \\ \psi_\ell(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} i \sin\left(\frac{\ell\pi}{L} z\right) \end{cases}$$

$$\text{soit : } \psi_{nm\ell}(x, y, z) = -i \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{\ell\pi}{L} z\right)$$

Energies propres:

$$E_{nm\ell} = E_n + E_m + E_\ell = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n^2 + m^2 + \ell^2)$$

E. Montrer que les solutions sont orthogonales entre elles et qu'en conséquence les fonctions d'onde $\Psi(x, y, z)$ le sont aussi.

Condition d'orthogonalité :

Les fonctions $\psi_n(x)$ et $\psi_m(x)$ ($n \neq m$) sont orthogonales si $\int_0^L \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = 0$.

$$\int_0^L \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{m\pi}{L} x\right) dx$$

$$\int_0^L \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \frac{1}{L} \int_0^L \left[\cos\left(\frac{(n-m)\pi}{L} x\right) - \cos\left(\frac{(n+m)\pi}{L} x\right) \right] dx$$

$$\int_0^L \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \left[\frac{1}{(n-m)\pi} \sin\left(\frac{(n-m)\pi}{L} x\right) \right]_0^L - \left[\frac{1}{(n+m)\pi} \sin\left(\frac{(n+m)\pi}{L} x\right) \right]_0^L$$

$$\int_0^L \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = 0$$

F. Quel est l'état de plus basse énergie ? Donner l'expression de la fonction d'onde de cet état, ainsi que l'expression de la densité de probabilité. Donner la dimension de ces fonctions.

Etat de plus basse énergie :

$$E_{111} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m} \frac{\pi^2}{L^2}$$

Equation aux dimensions :

$$\hbar \text{ s'exprime en J.s} \Rightarrow [Energie][t] \Rightarrow [M][L]^2[t]^{-2}[t] \Rightarrow [M][L]^2[t]^{-1}$$

$$E_{111} \Rightarrow \frac{[M]^2[L]^4[t]^{-2}}{[M][L]^2} = [M][L]^2[t]^{-2}$$

Fonction d'onde associée :

$$\psi_{111}(x,y,z) = -i\left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)\sin\left(\frac{\pi}{L}y\right)\sin\left(\frac{\pi}{L}z\right)$$

Equation aux dimensions :

$$\psi_{111}(x,y,z) \Rightarrow [L]^{-3/2}$$

Densité de probabilité :

$$\frac{dP}{dV} = |\psi_{111}(x,y,z)|^2 = \left(\frac{2}{L}\right)^3 \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right)\sin^2\left(\frac{\pi}{L}y\right)\sin^2\left(\frac{\pi}{L}z\right)$$

Equation aux dimensions :

$$|\psi_{111}(x,y,z)|^2 \Rightarrow [L]^{-3}$$

G. Calculer la position moyenne de la particule dans cet état que l'on appelle "état fondamental" (on calculera la valeur moyenne du vecteur position $\vec{r}$ de composantes x, y et z). Calculer aussi la position la plus probable.

position moyenne de l'atome dans l'état fondamental :

$$\vec{r} = \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases} \Rightarrow \langle \vec{r} \rangle = \begin{cases} \langle x \rangle \\ \langle y \rangle \\ \langle z \rangle \end{cases}$$

$$\langle x \rangle = \int_0^L \psi_n^*(x) \vec{r} \psi_n(x) dx$$

$$\langle x \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)x \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)dx = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right)dx$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L x \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right)dx = \frac{1}{L} \int_0^L x dx + \frac{1}{L} \int_0^L x \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right)dx$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{L} \left[\frac{x^2}{2} \right]_0^L + \frac{1}{L} \left[\frac{L}{2\pi} x \sin\left(\frac{2\pi}{L} x\right) + \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \cos\left(\frac{2\pi}{L} x\right) \right]_0^L$$

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2}$$

$$\text{d'où : } \langle \vec{r} \rangle = \begin{cases} L/2 \\ L/2 \\ L/2 \end{cases}$$

Position la plus probable de l'atome :

On cherche la maximum de la densité de probabilité de présence.

Suivant l'axe x : $\frac{dP}{dV} = |\psi_1(x)|^2$ avec $|\psi(x)|^2 = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$

$$\frac{dP}{dV} \text{ max si } \frac{d|\psi_1(x)|^2}{dx} = 0 \Rightarrow \frac{2}{L} \frac{d}{dx} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L} x\right) = 0 \Rightarrow \frac{4n\pi}{L^2} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right) = 0$$

$$\text{On a trois solutions possibles : } \begin{cases} x = 0 \\ x = L \\ x = L/2 \end{cases}$$

Les deux premières correspondent à $\psi_1(x) = 0$. La Position la plus probable de l'atome le long de l'axe x est donc en $x = L/2$.

$$\frac{dP}{dV} = |\psi_{111}(x,y,z)|^2 = |\psi_1(x)|^2 |\psi_1(y)|^2 |\psi_1(z)|^2 \text{ est donc maximum en } x = y = z = L/2.$$

$$\psi_{111}(L/2, L/2, L/2) = \left(\frac{2}{L}\right)^3.$$

H. Quelle est la valeur suivante de l'énergie ? Quel est le degré de dégénérescence (nombre de fonctions d'onde de même énergie) de cet état que l'on appelle état excité ? Quelle est la fréquence du rayonnement nécessaire pour provoquer cette excitation ?

$$E_{nm\ell} = E_n + E_m + E_\ell = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n^2 + m^2 + \ell^2)$$

Etat fondamental : $n = m = \ell = 1$

$$\text{Premier état excité : } \begin{cases} n = 2, & m = 1, & \ell = 1 \\ n = 1, & m = 2, & \ell = 1 \\ n = 1, & m = 1, & \ell = 2 \end{cases}$$

Degré de dégénérescence : $g = 3$.

$$\text{Energie associée : } E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{m L^2}$$

Fréquence associée :

$$\Delta E_{2 \rightarrow 1} = E_{211} - E_{111} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{m L^2} = h\nu = 2\pi\hbar\nu$$

$$\text{soit : } \nu = \frac{3}{4} \frac{\hbar \pi}{m L^2}$$

I. Montrer que quand la boîte devient infiniment grande il n'y a plus lieu de considérer que les énergies sont quantifiées : on montrera que deux états successifs d'énergies finies deviennent alors infiniment proches en énergie. Le spectre énergétique devient donc continu et on dit que l'on obtient un "continuum d'énergie". La particule peut alors changer (et donc échanger) continûment son énergie ; c'est l'échange thermique.

Ecart énergétique entre deux niveaux successifs :

$$\Delta E_{n \rightarrow n+1} = E_{nm\ell} - E_{(n+1)m\ell} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n^2 - (n+1)^2) = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (2n+1)$$

$$\text{quand } L \rightarrow \infty \Rightarrow \Delta E_{n \rightarrow n+1} \rightarrow 0$$

Les niveaux sont confondus $\rightarrow$ continuum d'énergie.

On donne :

$$2\sin^2(x) = 1 - \cos(2x)$$

$$\int x \cos(ax) dx = \frac{x}{a} \sin(ax) + \frac{1}{a^2} \cos(ax)$$

A savoir :

$$\sin(a+b) = \sin a \cos b + \cos a \sin b$$

$$\cos(a+b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b$$

$$\sin(a-b) = \sin a \cos b - \cos a \sin b$$

$$\cos(a-b) = \cos a \cos b + \sin a \sin b$$

$$\sin a \sin b = \frac{1}{2} (\cos(a-b) - \cos(a+b))$$

$$\cos a \cos b = \frac{1}{2} (\cos(a-b) + \cos(a+b))$$