

Chapitre 4 : Modèle de la particule libre dans une boîte

4.1 Introduction :

Ce chapitre est essentiellement consacré aux applications de l'équation de Schrödinger et notamment aux problèmes : (Boîte de potentiel à une dimension et 3 dimensions)

Nous allons considérer le cas très important où le hamiltonien \hat{H} d'un système est indépendant du temps. Cet opérateur est associé à l'énergie E , ce qui signifie que cette dernière est constante. Lorsque c'est le cas, on dit que l'on a un état stationnaire.

4.2 Particule dans une boîte

Nous allons chercher, comme première application de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, les états stationnaires d'une particule libre de masse m confinée dans une boîte cubique L . Cette étude est importante car elle est le point de départ de la modélisation de nombreux problèmes de physique. Le gaz parfait en est un exemple.

4.2.1 La particule dans une boîte unidimensionnelle

Définissons une boîte unidimensionnelle comme la région délimitée par un axe Ox sur lequel se trouve une particule. Plus précisément, l'axe est divisé en trois régions. Une première région, I, où $x \leq 0$ et dans laquelle l'énergie potentielle de la particule est infinie ; une région, II, telle que $0 < x < \ell$ dans laquelle l'énergie potentielle de la particule, E , est nulle ; et enfin une troisième région, III, où $\ell \leq x$ et où l'énergie potentielle de la particule est infinie. En d'autres termes, si l'on veut trouver la particule en dehors de la région intermédiaire, il faut fournir à la particule une énergie infinie. Par définition de cette boîte :

$$V_I = \infty, \quad V_{II} = 0 \quad \text{et} \quad V_{III} = \infty.$$

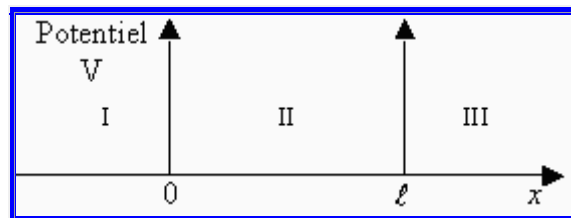


Figure 4.1. Une boîte unidimensionnelle.

Par conséquent, on ne doit résoudre l'équation de Schrödinger que pour $x \in [0, L]$, c.à.d. l'équation :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2}\right) \psi(x) = E\psi(x) \tag{4.1}$$

$$\text{Avec condition aux bornes : } \psi(0) = \psi(L) = 0 \tag{4.2}$$

L'équation différentielle (4.1) admet comme solution générale :

$$\psi(x) = A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx) \tag{4.3}$$

Chapitre 4 : Modèle de la particule libre dans une boîte

$$\text{Avec : } k^2 = \frac{2.m}{\hbar^2} \quad (4.4)$$

- L'imposition de la première condition aux bornes $\psi(0)=A\sin(0)+B\cos(0)=0$

Implique $B=0$, et (4.3) se réduit à $\psi_n=A \sin\left(\frac{\pi.n}{L}x\right)$

- La seconde condition aux bornes, se lit alors $(L)=A\sin(kL)=0$
- Ce qui implique que le produit kL est un multiple entier de π , ou,

$$k_n = \frac{n.\pi}{L} \quad / n \in N^* \quad (4.5)$$

On a joint l'index n à k pour spécifier que cette quantité (un nombre d'onde) dépend du nombre quantique n . Notons que seules des valeurs entières positives de n sont à retenir, car en changeant le signe de n , on ne fait que changer la phase de la fonction d'onde. On note aussi que la valeur $n=0$ a été exclue car elle donnerait une solution inacceptable, la solution triviale $\psi(x)=0, \forall x \in I$.

4.2.1.1 Quantification de l'énergie

Rappelant la relation entre k et l'énergie E , (4.4), on obtient de (4.5)

$$E_n = \frac{k_n^2 \hbar^2}{2.m} = \frac{h^2.n^2}{8.m.L^2} \quad n \in N^* \quad (4.6)$$

4.2.1.2 Propriétés des états stationnaires

On a trouvé dans les paragraphes précédents que les fonctions propres de H associées aux

valeurs propres E_n de (4.6), sont de la forme $\psi_n=A \sin\left(\frac{\pi.n}{L}x\right)$

Où n est un entier non nul. La constante A dans cette expression est déterminée par normalisation, c.à.d. par la condition :

$$\int_0^L |\psi_n|^2 . dx = 1$$

Après quelque manipulation sur cette intégrale, on trouve alors :

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Et l'expression finale de la fonction d'onde associée à la valeur propre E_n se lit donc

Chapitre 4 : Modèle de la particule libre dans une boîte

$$\psi_{n(x)} = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (4.7)$$

On peut déduire de cette expression les propriétés principales suivantes des fonctions d'onde décrivant les états stationnaires de la particule dans une boîte :

Orthogonalité et propriétés nodales la **figure 4.2** montre le graphique des fonctions $\psi(x)$ et des densités de probabilité $|\psi_n(x)|^2$ pour les quelques premiers niveaux d'énergie E_n . On remarque que, en plus des points $x=0$ et $x=L$, ψ_n a $(n-1)$ zéros situés en

$$X = x_m = \frac{mL}{n}, \quad m=1,2,\dots,n-1$$

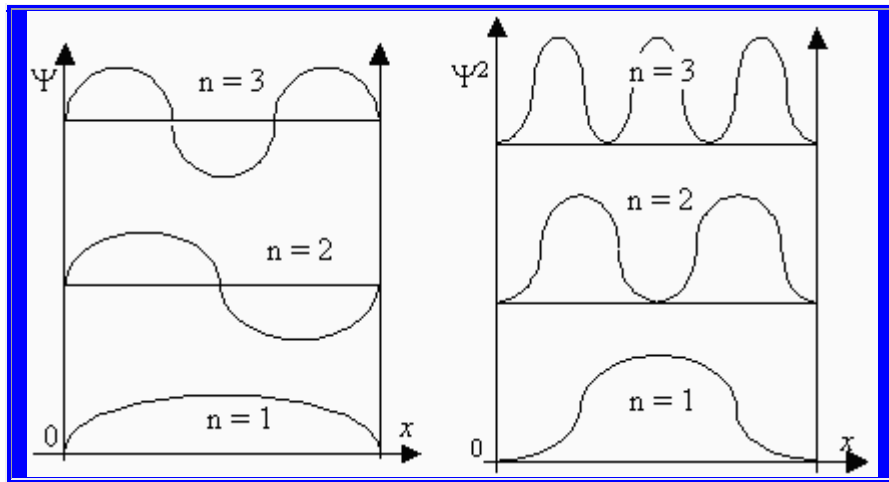
Ces points, où la fonction d'onde et la densité de probabilité sont nulles, sont appelés points nodaux ou simplement noeuds de la fonction d'onde. Le nombre de noeuds augmente quand n augmente, c.à.d. quand l'on passe à des états de plus en plus excités. La fonction d'onde ψ_1 de l'état fondamentale (situé à $E=E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$) n'a pas de noeuds, celle du premier état excité, ψ_2 d'énergie $E = E_2 = 4E_1$, a un point nodal, celle du deuxième état excité ψ_3 a deux points nodaux, etc... La variation des propriétés nodales des fonctions ψ_n quand n varie traduit l'orthogonalité des états stationnaires d'énergie différente. En effet, on vérifie aisément que $\langle \psi_n | \psi_m \rangle$ est nul quand $m \neq n$.

Position et impulsion moyennes comme on peut le voir sur la **figure 4.2**, la densité de probabilité $|\psi(x)|^2$ associée à tout état stationnaire de la particule est symétrique par rapport au point médian $\bar{x} = L/2$

Remarque :

1. La valeur moyenne de x sera exactement égale à $L/2$ dans un tel état.
2. On vérifie aisément aussi que la valeur moyenne de P_x , la quantité de mouvement le long de x , est nulle dans tout état stationnaire, c.-à-d. que $\langle p_x \rangle = 0$.

Chapitre 4 : Modèle de la particule libre dans une boîte



Figures 4.2. Représentation de la fonction d'onde et de son carré dans le cas d'une particule dans un puits de potentiel.

$$|\psi(x)|$$

4.2.2 Boite tridimensionnelle

Considère maintenant une particule se mouvant librement dans la boîte tridimensionnelle.

L'énergie potentielle de ce système est donnée par

$$V(x, y, z) = 0, 0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c$$

$$V(x, y, z) = \infty \text{ ailleurs}$$

Comme dans le cas unidimensionnel, les murs de potentiel infini empêchent la particule de quitter la boîte, et la fonction d'onde n'est non nulle que pour \vec{r} se trouvant à l'intérieur de la boîte. Elle s'annule nécessairement dès que l'un des murs est atteint. L'équation de Schrödinger que l'on doit résoudre est donc :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (4.8)$$

Et les conditions aux bornes se lisent

$$\psi(x = 0, y, z) = \psi(x = a, y, z) = 0,$$

$$\psi(x, y = 0, z) = \psi(x, y = b, z) = 0,$$

$$\psi(x, y, z = 0) = \psi(x, y, z = c) = 0,$$

Notons que l'Hamiltonien du système est de la forme $\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$,

Où :

Chapitre 4 : Modèle de la particule libre dans une boîte

$$\hat{H}_x = \frac{-\hbar^2}{2.m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) ; \hat{H}_y = \frac{-\hbar^2}{2.m} \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) ; \hat{H}_z = \frac{-\hbar^2}{2.m} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (4.9)$$

Une telle forme est dite séparable : l'Hamiltonien est une somme d'opérateurs individuels \hat{H}_i , chacun ne dépendant que d'une seule variable.

En fait, la forme séparable de l'Hamiltonien permet une séparation de variables sur la fonction d'onde elle-même. Écrivons les solutions de (4.8) sous la forme

$$\psi(x, y, z) = \psi(x) \cdot \psi(y) \cdot \psi(z) \quad (4.10)$$

D'un produit de trois facteurs : le premier, $\psi(x)$ ne dépend que de x , le second, $\psi(y)$, ne dépend que de y , et le dernier facteur $\psi(z)$ est une fonction de z seulement. Substituant (4.10) dans (4.8), on obtient :

$$\psi(y) \cdot \psi(z) [\hat{H}_x \cdot \psi(x)] + \psi(x) \cdot \psi(z) [\hat{H}_y \cdot \psi(y)] + \psi(x) \cdot \psi(y) [\hat{H}_z \cdot \psi(z)] = E \psi(x) \cdot \psi(y) \cdot \psi(z) \quad (4.11)$$

Ou encore, en divisant les deux membres de ceci par $\psi(x) \cdot \psi(y) \cdot \psi(z)$:

$$\frac{1}{\psi(x)} \cdot [\hat{H}_x \cdot \psi(x)] + \frac{1}{\psi(y)} \cdot [\hat{H}_y \cdot \psi(y)] + \frac{1}{\psi(z)} \cdot [\hat{H}_z \cdot \psi(z)] = E \quad (4.12)$$

Cette équation demande que la somme des trois termes dans le membre de gauche soit égale à une constante.

Chacun de ces trois termes ne dépendant que d'une seule variable, pour que leur somme soit égale à une constante, il faut que chaque terme soit lui-même constant.

En effet, en prenant la dérivée des deux membres de (4.12) par rapport à x , par exemple, on a :

$$\frac{d \left\{ \frac{1}{\psi(x)} \cdot [\hat{H}_x \cdot \psi(x)] \right\}}{dx} = 0$$

Ce qui signifie que $\frac{1}{\psi(x)} \cdot [\hat{H}_x \cdot \psi(x)]$ doit être égale à une constante ; appelons-la E_x , on

A alors :

$$\hat{H}_x \cdot \psi(x) = E_x \cdot \psi(x) \quad (4.13)$$

De même, on obtient

$$\hat{H}_y \cdot \psi(y) = E_y \cdot \psi(y) \quad (4.14)$$

Chapitre 4 : Modèle de la particule libre dans une boîte

$$\hat{H}_z \cdot \psi(z) = E_z \cdot \psi(z) \quad (4.15)$$

Où E_y et E_z sont des constantes.

Notons que chacune des équations séparées que l'on vient d'obtenir, pour le mouvement de la particule dans les trois x, y et z , est l'équation de Schrödinger dans une boîte

unidimensionnelle. Ainsi, (4.13) décrit le mouvement dans la direction des x , limité à

l'intervalle $[0, a]$; elle doit être résolue avec conditions aux bornes : $\psi(0) = \psi(a) = 0$,

De même, (4.14) décrit le mouvement dans la direction des y limité à l'intervalle $[0, b]$ et doit être résolue avec conditions aux bornes : $\psi(0) = \psi(b) = 0$,

Finalement, (4.15) décrit le mouvement en z restreint à l'intervalle $[0, c]$. Elle exige les conditions aux bornes : $\psi(0) = \psi(c) = 0$,

Les résultats de la section précédente peuvent donc être utilisés directement, et donnent donc :

$$\psi_{n_1}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin\left(\frac{n_1 \cdot \pi \cdot x}{a}\right) \text{ et } E_{n_x} = \frac{h^2 \cdot n_1^2}{8 \cdot m \cdot a^2}, \quad n_1 \in N^*$$

$$\psi_{n_2}(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \cdot \sin\left(\frac{n_2 \cdot \pi \cdot y}{b}\right) \text{ et } E_{n_y} = \frac{h^2 \cdot n_2^2}{8 \cdot m \cdot b^2}, \quad n_2 \in N^*$$

$$\psi_{n_3}(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \cdot \sin\left(\frac{n_3 \cdot \pi \cdot z}{c}\right) \text{ et } E_{n_z} = \frac{h^2 \cdot n_3^2}{8 \cdot m \cdot c^2}, \quad n_3 \in N^*$$

En résumé les états stationnaires de la particule dans la boîte tridimensionnelle sont spécifiés par trois nombres quantiques entiers strictement positifs, n_1 , n_2 et n_3 : Les fonctions d'onde sont :

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a \cdot b \cdot c}} \cdot \sin\left(\frac{n_1 \cdot \pi \cdot x}{a}\right) \cdot \sin\left(\frac{n_2 \cdot \pi \cdot y}{b}\right) \cdot \sin\left(\frac{n_3 \cdot \pi \cdot z}{c}\right) \quad (4.16)$$

Et leurs énergies sont : $E_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \frac{h^2}{8 \cdot m} \left\{ \frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right\}, \quad n_1, n_2, n_3 \in N^*$
(4.17)

La technique de séparation de variables détaillée ci-haut, partant de (4.10) pour obtenir à (4.15) et (4.16), n'est applicable que parce que l'Hamiltonien est de forme séparable.

Chapitre 4 : Modèle de la particule libre dans une boîte

4.2.3 Dégénérescence et levée de dégénérescence

On note que, dans le cas où la boîte est un parallélépipède irrégulier, c'est-à-dire qu' $a \neq b \neq c$, le potentiel est complètement asymétrique, et tous les niveaux sont non-dégénérés : à chaque niveau $E_{n_1 n_2 n_3}$, ne correspond qu'un seul état, décrit par contre, dans le cas où le potentiel possède une symétrie, traduite par d'au moins deux côtés de la boîte, certains niveaux sont dégénérés.

Par exemple, dans le cas d'une boîte cubique, $a = b = c$, chaque niveau $E_{n_1 n_2 n_3}$ avec $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ est sextuplement dégénéré, les six états qui y sont associés étant $\psi_{n_1 n_2 n_3}$, $\psi_{n_1 n_3 n_2}$, $\psi_{n_2 n_3 n_1}$, $\psi_{n_3 n_1 n_2}$, $\psi_{n_3 n_2 n_1}$ et $\psi_{n_2 n_3 n_1}$ (ils sont obtenus en considérant toutes les permutations possibles de $n_1 n_2 n_3$). De même, un niveau $E_{n_1 n_2 n_3}$, où deux des nombres quantiques $n_1 n_2 n_3$ sont égaux, est triplement dégénéré, les trois états associés étant $\psi_{n_1 n_2 n_3}$, $\psi_{n_3 n_1 n_1}$ et $\psi_{n_1 n_3 n_1}$. Ainsi, les deux premiers niveaux d'une particule dans une boîte cubique sont

1. Niveau fondamental : $E_{1,1,1} = \frac{3h^2}{8.m.a^2}$

Non dégénéré, le seul état y étant associé est ψ_{111} .

2. Premier niveau excité : $E_{2,1,1} = \frac{3h^2}{8.m.a^2}$

Triplement dégénéré, les trois états y étant associés sont ψ_{112} , ψ_{121} et ψ_{211} .

Partant d'une boîte symétrique, par exemple la boîte cubique que l'on vient de considérer, une levée de dégénérescence des niveaux est obtenue en déformant la boîte, car une telle déformation réduit la symétrie du système. On distingue deux cas :

-Levée de dégénérescence partielle : Deux des trois cotés demeurent égaux, $a < b = c$, par exemple, et le cube devient un parallélépipède à base carrée. Le niveau E_1 du cas cubique se scinde en deux niveaux : $E_1' \equiv E_{2,1,1} > E_2 = E_{1,1,2} = E_{1,2,1}$

La discussion précédente sert à illustrer la relation entre la symétrie du système et la dégénérescence des niveaux : Un degré de symétrie enlevé favorise plus l'apparition de niveaux dégénérés qu'un faible degré de symétrie.