Chapitre 2

Modèle de la particule libre dans une boite

[Ce chapitre est essentiellement consacré aux applications de l'équation de Schrödinger et notamment aux problèmes : (Boîte de potentiel à une dimension. Boîte de potentiel à 2 et 3 dimensions. Application : modélisation de la structure des électrons π des polyènes]

2.1 Etats stationnaires

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 constante. Lorsque c'est le cas, on dit que l'on a *un état stationnaire*.

2.2 Particule dans une boite

Nous allons chercher, comme première application de l'équation de **Schrödinger** indépendant du temps, les états stationnaires d'une particule libre de masse $\boldsymbol{m}$ confinée dans une boite **cubique** $\boldsymbol{L}$. 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.

2.2.1 Boite unidimensionnelle

- **potentiel**

Ce système est décrit par le potentiel suivant :

$$V(x) = 0 \qquad 0 < x < L$$

$$V(x) = \infty \qquad ailleurs$$

Comme l'illustre la **figure. 2.1,** ce potentiel comporte un mur impénétrable en $x = 0$ et $x = L$. A cause de ce mur de potentiel infiniment haut, la particule ne peut pas se trouver à L'extérieur de l'intervalle $[0, L]$. Sa fonction d'onde doit nécessairement s'annuler dès que x atteint les bornes de l'intervalle. Par conséquent, on ne doit résoudre l'équation de Schrödinger que pour $x \in [0, L]$, c.à.d. l'équation :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x) \qquad (2.1)$$

Avec condition aux bornes $\psi(0) = 0, \qquad \psi(L) = 0$ (2.2)

- L'équation différentielle (2.1) admet comme solution générale :

$$\psi(x) = Asin(kx) + Bcos(kx) \qquad (2.3)$$

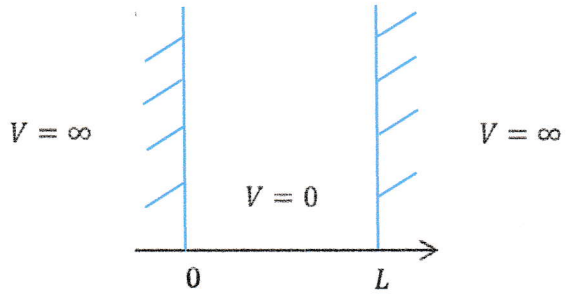


Fig. 2.1 – Potentiel d'une particule dans une boite unidimensionnelle

Avec $$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.4)$$

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

  Implique $B = 0$, et (2.3) se réduit à $$\psi(x) = A\sin(kx).$$

- La seconde condition aux bornes, se lit alors $\psi(L) = A\sin(kL) = 0$

  Ce qui implique que le produit kL est un multiple entier de π, ou,

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \qquad n \in N^* \quad (2.5)$$

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 $\psi(x) = 0, \forall x \in I$.

2.2.2 Quantification de l'énergie

Rappelant la relation entre k et l'énergie E, (2.4), on obtient de (2.5)

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \qquad n \in N^* \qquad (2.6)$$

2.2.3 Propriétés des états stationnaires

On a trouvé dans les paragraphes précédents que les fonctions propres de $\hat{H}$ associées aux valeurs propres E_n de (2.6), sont de la forme

$$\psi_n = Asin(\frac{n\pi x}{L})$$

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

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = 1$$

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = A^2 \int_0^L sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

Changement de variable, on pose : $u = \frac{n\pi}{a}x \quad \Rightarrow \quad du = \frac{n\pi}{a}dx$

$$\Longrightarrow dx = \frac{a}{n\pi}du$$

$$\frac{a}{n\pi}\int_0^{n\pi} sin^2 u du = 1$$

$$A^2 \frac{a}{n\pi}\left[\int_0^{n\pi} \frac{(1 - cos2u}{2}\right] du = 1$$

$$A^2 \frac{a}{n\pi}[\frac{1}{2}\int_0^{n\pi} du - \frac{1}{2}\int_0^{n\pi} cos2udu] = 1$$

$$A^2 \frac{a}{n\pi}[\frac{1}{2}n\pi - \frac{1}{2}[sin2u]_0^{n\pi} = 1$$

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

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

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

1. Orthogonalité et propriétés nodales la **figure 2.2** montre le graphique des fonctions $\psi_n(x)$ et des densités de probabilité $|\psi_n(x)|^2$ pour les quelques premiers niveaux d'énergieE_n. On remarque que, en plus des points $x = 0$ et $x = L$, ψ_n a$(n-1)$ zéros situés en

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

Ces points, où la fonction d'onde et la densité de probabilité sont nulles, sont appelés points nodaux ou simplement nœuds de la fonction d'onde. Le nombre de nœuds augmente quand n augmente, c.à.d. quand l'on passe à des états de plus en plus excités. La fonction d'onde $\psi_1$de l'état fondamentale (situé à $E = E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$) n'a pas de nœuds, celle du premier état excité,ψ_2 d'énergie $E = E_2 = 4E_1$, à un point nodal, celle du deuxième état excité ψ_3à 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 $m \neq n$

$$\langle\psi_n|\psi_m\rangle \equiv \int_0^L \psi_n(x)\,\psi_m(x)dx \equiv \frac{2}{L}\int_0^L \sin(\frac{n\pi x}{L})\sin(\frac{m\pi x}{L})dx$$

$$\equiv \frac{2}{L}\int_0^L \left\{\cos\left[\frac{(n-m)\pi x}{L}\right] - \cos\left[\frac{(n+m)\pi x}{L}\right]\right\}$$

Position et impulsion moyennes comme on peut le voir sur la **figure 2.2**, la densité de probabilité $|\psi_n|^2$ associée à tout état stationnaire de la particule est symétrique par rapport au point médian $x = \frac{L}{2}$.

- La valeur moyenne de x sera exactement égale à $\frac{L}{2}$ dans un tel état. En effet :

$$\langle x \rangle \equiv \int_0^L \psi_n(x) x \psi_n(x) dx$$

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

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

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

$$= \frac{1}{L} \left\{\frac{1}{2} x^2 \right]_0^L - \left(\frac{L}{2n\pi}\right) \left[\sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) x \right]_0^L \right] - \int_0^L \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx \Big\}$$

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

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

Ce qui donne finalement :

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

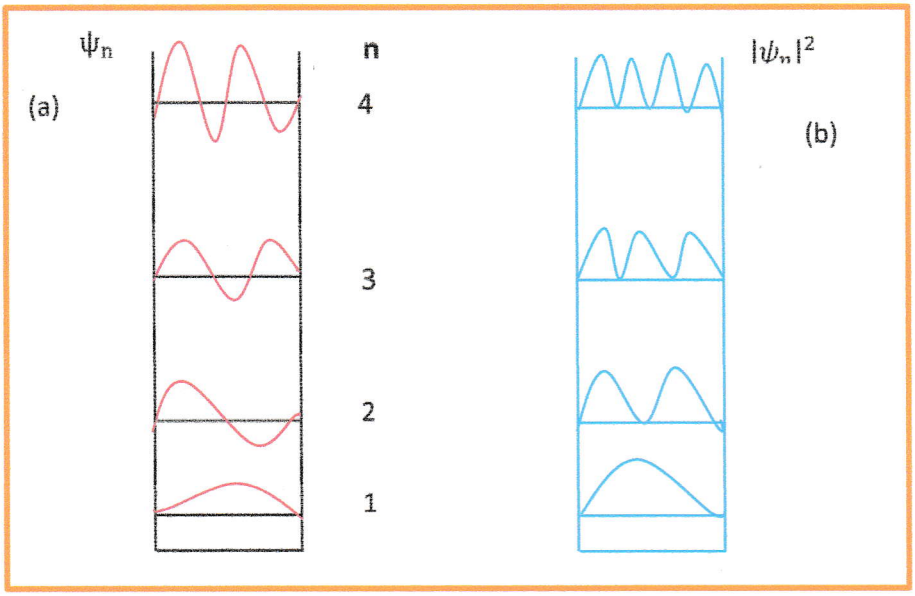


Fig. 2.2 (a) fonction d'onde ψ_n et (b) densité de probabilité $|\psi_n|^2$, n= 1, 2, 3, 4, pour une particule dans une boite unidimensionnelle

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 $\langle p_x \rangle = 0$.

2.2 Boite tridimensionnelle

Considère maintenant une particule se mouvant librement dans la boite tridimensionnelle de la **figure** 2.3. L´énergie potentielle de ce système est donne par

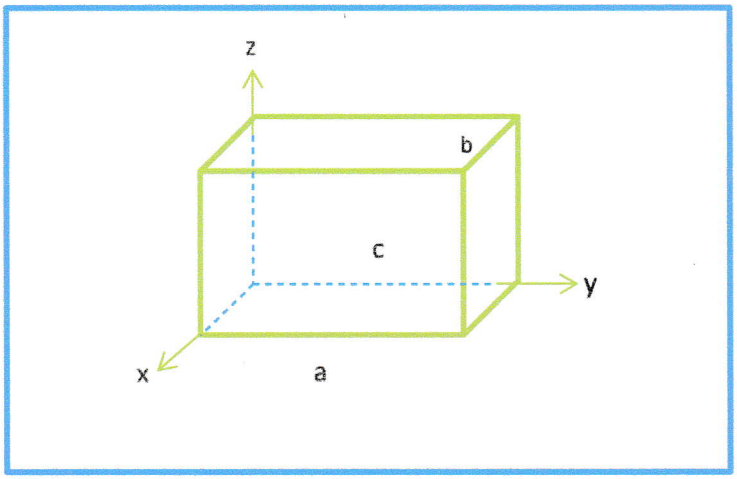


Fig. 2.3 Boite tridimensionnelle (cubique).

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

$V(x,y,z) = \infty \qquad ailleurs$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dx^2}\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \qquad (2.12)$$

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 $$\hat{H}_x = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2}{dx^2},$$

$$\hat{H}_y = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2}{dy^2},$$

$$\hat{H}_z = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2}{dz^2},$$

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 (2.12) sous la forme

$$\psi(x,y,z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z) \qquad (2.20)$$

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 (2 .20) dans (2.12), on obtient :

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

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

$$\frac{1}{\psi(x)}[\hat{H}_x\psi(x)] + \frac{1}{\psi(y)}[\hat{H}_y\psi(y)] + \frac{1}{\psi(z)}[\hat{H}_z\psi(z)] = E \qquad (2.21)$$

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 (2.21) par rapport àx, par exemple, on a :

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

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

A alors $$\hat{H}_x\psi(x) = E_x\psi(x), \qquad (2.22)$$

De même, on obtient $$\hat{H}_y\psi(y) = E_y\psi(y), \qquad (2.23)$$

$$\hat{H}_z\psi(y) = E_z\psi(z). \qquad (2.24)$$

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 boite unidimensionnelle. Ainsi, (2.22) décrit le mouvement dans la direction des**x**, limité à l'intervalle [0, a] ; elle doit être résolue avec conditions aux bornes :

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

De même, (2.23) décrit le mouvement dans la direction des y limité à l'intervalle [0,b] et doit être résolue avec conditions aux bornes :

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

Finalement, (2.24) décrit le mouvement en z restreint à l'intervalle [0, c]. Elle exige les conditions aux bornes :

$$\psi(z = 0) = 0 = \psi(z = c).$$

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

$$\psi_{n_1}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L}\right), \qquad E_{x,n_1} = \frac{{n_1}^2h^2}{8ma^2}, \qquad n_1 \in N^*,$$

$$\psi_{n_2}(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right), \qquad E_{y,n_2} = \frac{{n_2}^2 h^2}{8mb^2}, \; n_2 \in N^*,$$

$$\psi_{n_3}(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L}\right), \qquad E_{z,n_3} = \frac{{n_3}^2 h^2}{8mc^2}, \; n_3 \in N^*,$$

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

$$\psi_{n_1}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{c}\right) \qquad (2.29)$$

Et leurs énergies sont : $$E_{n_{1n_2n_3}} = \frac{h^2}{8m}\left\{\frac{{n_1}^2}{a^2} + \frac{{n_2}^2}{b^2} + \frac{{n_3}^2}{c^2}\right\} \qquad (2.30)$$

La technique de séparation de variables détaillée ci-haut, partant de (2.20) pour obtenir à (2.29) et (2.30), n'est applicable que parce que l'Hamiltonien est de forme séparable.

2.2.1 Dégénérescence et levée de dégénérescence

On note que, dans le cas où la boite 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 $E_{n_{1n_2n_3}}$, 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 boite, certains niveaux sont dégénérés.

Par exemple, dans le cas d'une boite cubique, a = b = c, chaque niveau $E_{n_{1n_2n_3}}$ avec $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ est sextuplement dégénéré, les six états qui y sont associés étant $\psi_{n_{1n_2n_3}}, \psi_{n_{1n_3n_2}}, \psi_{n_{2n_3n_1}}, \psi_{n_{3n_1n_2}}, \psi_{n_{3n_2n_1}}$ et $\psi_{n_{2n_3n_1}}$ (ils sont obtenus en considérant toutes les permutations possibles de n_1, n_2, n_3). De même, un niveau $E_{n_{1n_2n_3}}$, où deux

des nombres quantiques n_1, n_2, n_3 sont égaux, est triplement dégénéré, les trois états associés étant $\psi_{n_1 n_1 n_3}$, $\psi_{n_3 n_1 n_1}$ et $\psi_{n_1 n_3 n_1}$. Ainsi, les deux premiers niveaux d'une particule dans une boite cubique sont

1. Niveau fondamental : ⇨ $$E_0 = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

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

2. Premier niveau excité : ⇨ $$E_1 = \frac{6h^2}{8ma^2}$$

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

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

-Levée de dégénérescence partielle : Deux des trois cotes 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 :

$$E_1' \equiv E_{211} > E_2 = E_{112} = E_{121}$$

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.

2.3 Puits de potentiel infini, Application : modélisation de la structure des électrons π des polyènes)

Exercice : On considère une particule de masse ***m*** se déplaçant sur un segment de longueur ***L***.

1. On considère la particule comme une onde ψ de pulsation $\omega = \frac{2\pi v}{\lambda}$ où v la vitesse de propagation et la longueur d'onde de de Broglie ($\lambda = \frac{h}{p}$).

$$\psi_T = 2Asin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) cos\omega t$$

Montrer que la condition de stationnarité de l'onde implique que l'énergie E soit quantifiée, et que $E = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$, avec n un nombre entier positif.

2. résoudre l'équation de Schrödinger pour la particule. Vérifier que l'on retrouve l'expression obtenue à la question précédente pour l'énergie des niveaux permis. On veut appliquer ce modèle pour décrire le système d'électrons π de la molécule de β-carotène (figure ci-dessous). On fait l'hypothèse que chaque électron du système de liaison π conjuguées se déplace librement sur un segment de longueur L.

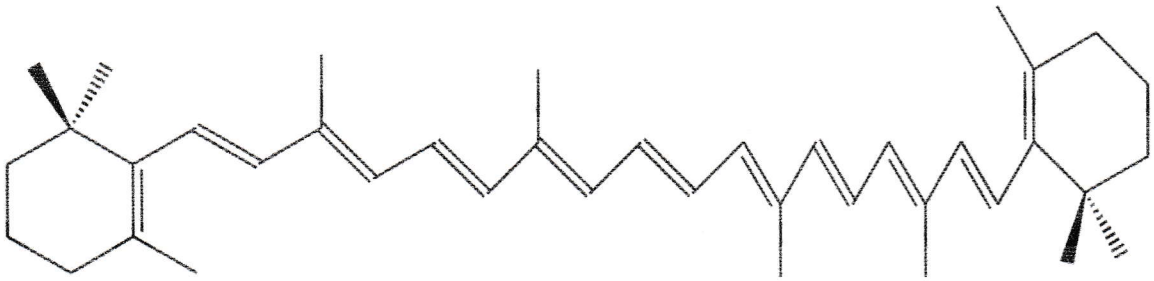


Figure 2.4 Molécule de β-carotène

3. quel est le nombre d'électrons du système π ? Sachant que chaque niveau quantique peut contenir au plus deux électrons (de spin et β), combien de niveaux d'énergie sont remplis dans l'état fondamental ?
4. Estimer la valeur de L pour le β-carotène.
5. Quelle est la longueur d'onde en nm pour la transition électronique de plus basse énergie ?
6. En réalité, la première transition électronique se produit pour λ=500 nm. Expliquer pourquoi le modèle choisi est trop simple.

Solution

1. L'onde incidente se déplaçant dans la boite (ψ_i) peut s'écrire :

$$\psi_i = Asin\left(\omega\left(\frac{x}{u} - t\right)\right) = Asin(\frac{2\pi x}{\lambda} - \omega t)$$

L'onde réfléchie $\psi_r = Asin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \omega t\right)$.

et l'onde totale : $\psi_T = A[\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} - \omega t\right) + sin(\frac{2\pi x}{\lambda} + \omega t)] = 2Asin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) cos\omega t$

Pour que l'onde totale soit stationnaire, elle doit s'annuler aux bords de la boite (en $x = 0$, et $x = L$), soit $\frac{2\pi x}{\lambda} = n\pi$ avec n un entier positif, d'où L=$\frac{n\lambda}{2}$ et $\lambda = \frac{2L}{n} = \frac{h}{p}$ ce qui entraine $p = \frac{hn}{2L}$ et l'énergie cinétique de la particule est : $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$.

2. L'équation de Schrödinger s'écrit, sur le segment $0 \leq x \leq L$:

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x),$$

Soit $\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + E\psi(x) = 0$

L'énergie de la particule est uniquement cinétique ($E > 0$) , on peut poser $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ avec k un réel quelconque, et la solution générale de l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}.$$

La fonction $\psi(x)$ doit s'annuler en $= 0$, $\psi(0) = A + B = 0$, d'où $\psi(x) = 2Aisin(kx)$.

Elle doit aussi s'annuler en $x = L$ d'où $kL = n\pi$ avec n un entier positif non nul (pour $n = 0$, la fonction $\psi(x)$ serait nulle partout). On obtient donc $= \frac{n\pi}{L}$, E est quantifiée et dépend d'un nombre quantique n (entier positif) : E = $\frac{n^2h^2}{8mL^2}$.

En normant les fonctions $\psi(x)$, qui dépendent de n, on obtient : $\psi(x)_n = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi x}{L})$

$$\langle\psi(x)_n|\psi(x)_n\rangle = 1$$

$=A^2\int_0^L sin^2\frac{n\pi x}{L}dx = A^2\frac{L}{2}$

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

3. Le système π du β-carotène contient 11 liaisons doubles conjuguées et 22 électrons.

Dans l'état fondamental de la molécule, 11 fonctions $\psi(x)_n$ sont occupées, chacune par 2 électrons.

4. L est à peu près égal **11** fois la longueur d'une liaison **c=c** double ($\approx \mathbf{1,33}\ \boldsymbol{A^{\circ}}$) plus 10 fois celle d'une liaison **C-C** simple ($\approx \mathbf{1,54}\ \boldsymbol{A^{\circ}}$), soit **30,03** $\boldsymbol{A^{\circ}}$.

5. La transition électronique de plus basse énergie correspond au passage d'un électron du niveau occupé le plus haut ($\boldsymbol{n = 11}$) au niveau vide le plus bas ($\boldsymbol{n = 12}$). La longueur d'onde λ du photon absorbé au cours de cette transition est :

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{c}{h}\frac{8mL^2}{(12^2-11^2)} = 1294 \text{ nm}$$

Cette transition se produit dans **l'infrarouge**.

6. L'expérience montre que la transition se produit dans le visible $\lambda = 500$ nm (d'où la couleur des carottes qui sont riches en bita-carotène).

Le modèle choisi est trop simple car il ne prend pas en compte les interactions d'un électron avec les noyaux et les autres électrons de la molécule.

En particulier, le long de la chaine carbonée, l'énergie potentielle $V(x)$ n'est surement pas constante.

Serie II

Exercice 2.1

Une particule de masse m est assujettie à se déplacer sur une droite de longueur L fixée en ses deux extrémités $x = 0$ et $x = L$. Montrer, en utilisant le caractère ondulatoire du mouvement de la particule, que son énergie est quantifiée. Quelles sont les fonctions d'onde et les énergies ?

Exercice 2.2 (Particule en rotation dans un plan)

Une particule de masse m, portant une charge -q, se déplace sur un cercle de rayon R, dans un potentiel crée par une charge Q placée au centre du cercle. La position de la particule est repérée par l'angle φ , dans un référentiel xOy (**figure ci-dessous**).

1. Écrire l'expression des cordonnées cartésiennes x, y en fonction des coordonnées polaires (R = constante) et φ. Réciproquement, écrire R et φ en fonction de x et y.

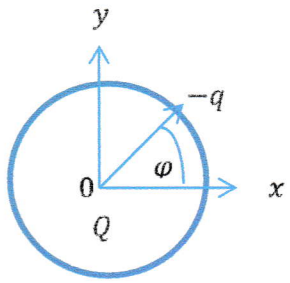
2. Calculer, en fonction de R et φ, les dérivées partielles : $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ et : $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$

3. Calculer le la placien Δ en coordonnées polaires R, φ.

4. Ecrire l'équation de Schrödinger, en coordonnées polaires, des états stationnaires de la particule en rotation.

5. Ecrire l'expression vectorielle du moment cinétique classique **L** de la particule de la particule, ainsi que l'expression de ses composantes en coordonnées cartésiennes.

6. En utilisant les règles de correspondance entre grandeurs classiques et opérateurs, valables uniquement en coordonnées cartésiennes, écrire l'expression de l'operateur composante L_z du moment cinétique en mécanique quantique, en coordonnées cartésiennes, puis en coordonnées polaires.



3. Si $\alpha = p + iq,\ \alpha^+ = p - iq : [\alpha, \alpha^+] = (\alpha\alpha^+ - \alpha^+\alpha)$

$= (p + iq)(p - iq) - (p - iq)(p + iq)$

$= -2i\,[p, q] = 0$. Donc p et q commutent.

Chapitre 2

Solution série II

Exercice 2.1

La particule de masse m est confinée sur la droite dont les extrémités sont fixées. On peut lui associer une onde se propageant de gauche à droite, $\psi_i(x,t) = A_i e^{i(kx-wt)}$, et une onde réfléchie $\psi_r(x,t) = A_r e^{-i(kx-wt)}$.

La corde étant fixée en ses deux extrémités la fonction d'onde totale doit être nulle en ces deux points.

$$\psi_i(x=0) + \psi_r(x=0) = 0 \Longrightarrow (A_i + A_r)e^{-iwt)} = 0\ \forall\, t \Longrightarrow A_r = -A_i$$

$$\psi_i(x=L) + \psi_r(x=L) = 0 \Longrightarrow A_i\left(e^{ikL} - e^{-ikL}\right)e^{-iwt} = 0\ \forall\, t \Longrightarrow 2iA_i sinkL = 0$$

Ceci implique $k_m = \frac{n\pi}{L}$ et $E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL}$.

La fonction d'onde totale de la particule s'écrit : $2A_i sinkx sinwt$.

Exercice 2.2

1. Les coordonnées cartésiennes sont les projections du vecteur position sur chacun des axes, d'où :

$$x = Rcos\varphi \quad ; \quad y = Rsin\varphi \qquad (1)$$

Réciproquement, on obtient :

$$R = \sqrt{x^2 + y^2} \quad ; \quad tan\varphi = \frac{y}{x} \quad \text{D'où} \quad \varphi = arctan\frac{y}{x} \qquad (2)$$

2. Le calcul des dérivées partielles peut se faire en utilisant les formules classiques de dérivation. Cependant on peut opérer plus simplement en calculant des différentielles partielles, la méthode pouvant être employée pour tous les systèmes de coordonnées. On évite ainsi le recours aux dérivées des fonctions inverses.

La relation $Tan\varphi = \frac{y}{x}$ donne, pour $x = constante$, la différentielle :

$$dy = xd(tan\varphi) = \frac{x}{cos^2\varphi}d\varphi \qquad (3)$$

Puisque x est une constante, les différentielles sont partielles, et l'on a :

$$\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)_{x=constante} = \frac{\partial\varphi}{\partial y} = \frac{cos^2\varphi}{x} = \frac{cos^2\varphi}{Rcos\varphi} = \frac{cos\varphi}{R} \qquad (4)$$

Un calcul analogue donne, pour y = constante, la différentielle :

$$dx = yd(cot\varphi) = -\frac{y}{sin^2\varphi}d\varphi \qquad (5)$$

D'où : $$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_{y=constante} = \frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{sin\varphi}{R} \qquad (6)$$

3. Compte tenu respectivement de (6) et (4), on obtient pour les dérivées partielles :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi} = -\frac{sin\varphi}{R}\frac{\partial\varphi}{\partial x}; \quad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi} = -\frac{cos\varphi}{R}\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad (7)$$

Les dérivées secondes s'obtiennent de façon identique, en dérivant les expressions ci-dessus.

Le la placien a finalement pour expression en coordonnées polaires R, φ :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{1}{R}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \qquad (8)$$

4. L'équation de Schrödinger des états stationnaires de la particule en rotation s'écrit, compte tenu de (8) :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mR^2}\frac{d^2}{d\varphi^2} - \frac{qQ}{4\pi\varepsilon_0 R}\right)\psi(\varphi) = E\psi(\varphi) \qquad (9)$$

5. Le moment cinétique classique **l** de la particule est défini par le produit vectoriel :

$$\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \times \mathrm{p} \qquad (10)$$

Où **r** est le vecteur position et **p=mv.** Dans le cas présent, $\boldsymbol{l}$ est perpendiculaire au plan de rotation, et possède donc une seule composante l_z. Son expression en coordonnées cartésiennes est :

$$l_z = xp_y - yp_x \qquad (11)$$

6. Pour obtenir l'opérateur correspondant à l_z , les composantes de p en coordonnées cartésiennes sont remplacées en utilisant les règles de correspondance, et les coordonnées cartésiennes restent inchangées. On obtient l'opérateur l_z associé à la composante l_z:

$$l_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad (12)$$

Les formules (7) permettent de remplacer les dérivées partielles qui figurent dans (13), d'où l'expression de l'opérateur l_z en coordonnées R, φ : $l_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ (13)