Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

CHIM202 (Atomistique et Liaison Chimique)

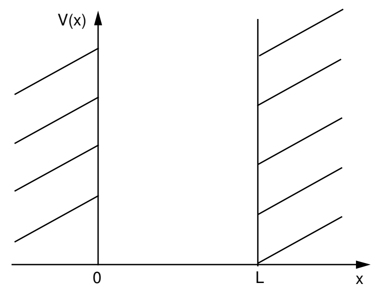
TE 4 : Particule dans une boîte unidimensionnelle

1 Particule dans une boîte unidimensionnelle

1.1 Cas général

Soit une particule de masse m se déplaçant librement sur un segment de longueur L, soit :

$$\mathrm{V(x)} = 0 \text{ pour } 0 \leq x \leq \mathrm{L}$$
$$\mathrm{V(x)} = \infty \text{ pour } x > L \text{ et } x < 0$$



1. La particule, considérée comme une onde de longueur d'onde λ, peut est décrite par la fonction d'onde :

$$\Psi(x) = 2\mathrm{A}\ \sin(\tfrac{2\pi x}{\lambda})$$

   (a) Ecrire les conditions aux limites caractéristiques de ce système.

   (b) Etablir l'expression de l'énergie cinétique E_c de la particule en fonction de sa quantité de mouvement p.

   (c) Montrer que l'énergie E de la particule est quantifiée et peut s'écrire sous la forme $\mathrm{E}_n = \frac{n^2\mathrm{h}^2}{8mL^2}$ avec n nombre entier positif.

2. (a) Ecrire l'équation de Schrödinger pour la particule sachant que son énergie est uniquement cinétique.

   (b) La solution générale de cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$\Psi(x) = \mathrm{C_1 sin(kx)} + \mathrm{C_2 cos(kx)}$$

   avec $\mathrm{k} = \frac{\sqrt{2m\mathrm{E}}}{\hbar}$ et C_1, C_2 constantes de normalisation.

      i. A l'aide des conditions aux limites, vérifier que l'on retrouve l'expression obtenue à la question 1(c) pour l'énergie des niveaux permis.

      ii. En déduire les fonctions propres normées $\psi_n(x)$, solutions de l'équation de Schrödinger.

      iii. Représenter l'allure de $\psi_n(x)$ pour $n = 1, 2, 3$.

3. Les opérateurs position $\widehat{\mathrm{x}}$ et quantité de mouvement $\widehat{\mathrm{p}}_x$ s'écrivent respectivement sous la forme x et $-\,i\hbar\ \frac{d}{dx}$.

   (a) Sachant que pour un système décrit par la fonction d'onde normalisée $\psi(x)$, la valeur moyenne d'une grandeur physique A est définie comme :

$$< \mathrm{A} > = \int \psi^*(x)\ \tilde{\mathrm{A}}\ \psi(x)\ \mathrm{dx}$$

   où $\tilde{\mathrm{A}}$ est l'opérateur associé à la grandeur A, calculer les valeurs moyennes $< x >$ et $< p_x >$ pour un état n du système.

   (b) Les fonctions d'onde $\psi_n(x)$ sont-elles fonctions propres de ces deux opérateurs ?

4. L'allure de la courbe représentant $\psi_n(x)$ pour $n = 1$, peut être approchée par une fonction parabolique du type : $\psi_n(x) = a(bx - x^2)$ avec a et b constantes.
   (a) Déterminer les constantes a et b.
   (b) Calculer la valeur moyenne $\langle \mathrm{E} \rangle$ de l'énergie, puis comparer la à la valeur propre exacte E_n pour $n = 1$. Conclure.

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

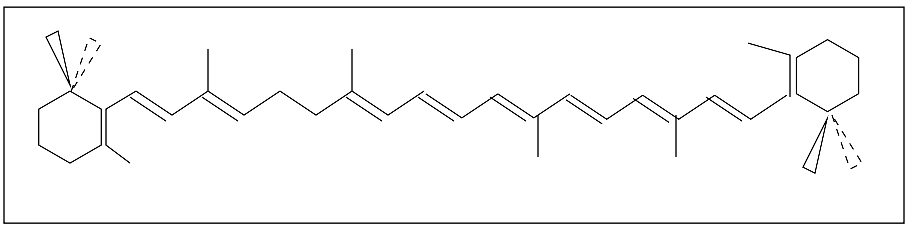
1.2 Application 1

On suppose que la longueur L de la boîte est égale à 10,0 nm.

1. Etablir l'expression de la probabilité de présence de la particule dans le domaine $[x_1\,;\,x_2]$ défini tel que $0 \leq x_1 \leq x \leq x_2 \leq L$.
2. Application numérique : $x_1 = 4{,}95$ nm et $x_2 = 5{,}05$ nm.

1.3 Application 2

On souhaite appliquer ce modèle pour décrire le système d'électrons π de la molécule de β-carotène (*cf* schéma). On émet alors l'hypothèse que chaque électron du système de liaisons π conjuguées se déplace librement sur un segment de longueur L.



1. Quel est le nombre d'électrons du système π ? Sachant que chaque niveau quantique peut contenir au plus 2 électrons, combien de niveaux d'énergie sont remplis dans l'état fondamental ?
2. Estimer la valeur de L pour la molécule de β-carotène.
3. Quelle est la longueur d'onde (en nm) pour la transition électronique de plus basse énergie ?
4. En réalité, la première transition électronique se produit pour $\lambda = 500$ nm. Commenter les limites du modèle appliqué.