

PC 13 – CORRIGÉ

Particule dans une boîte à 3D.
Approximation classique. Dénombrement dans l'espace des phases

1. Approche quantique

1.a. Niveaux d'énergie

Le hamiltonien d'une particule libre (pas d'interaction) s'écrit simplement

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$$

H apparaît comme la somme de trois termes indépendants, qui sont chacun l'hamiltonien d'une particule confinée dans une boîte à une dimension de longueur L :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$$

On peut alors chercher les solutions de l'équation aux valeurs propres de l'énergie par séparation des variables, en posant

$$\phi(x_1, x_2, x_3) = \prod_i \phi_i(x_i)$$

Comme pour l'oscillateur harmonique à 3 D (PC 4, question I.1), on obtient :

$$\left[\frac{H_1 \phi_1}{\phi_1} \right] + \left[\frac{H_2 \phi_2}{\phi_2} \right] + \left[\frac{H_3 \phi_3}{\phi_3} \right] = E$$

Et l'on est amené à résoudre $H_i \phi_i = E_i \phi_i$ (avec $E = E_1 + E_2 + E_3$)

Les résultats de la PC 1 donnent : $\phi_{ni} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n_i \pi x_i}{L}$ et $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$

Avec : $k_i = \frac{n_i \pi}{L}$, $n_i \in N^*$

Et finalement, les états stationnaires d'énergie sont donnés par :

$$\phi_{n1, n2, n3}(x_1, x_2, x_3) = \left(\frac{2}{L} \right)^{3/2} \sin \frac{n_1 \pi x_1}{L} \sin \frac{n_2 \pi x_2}{L} \sin \frac{n_3 \pi x_3}{L}$$

Et $E_{n1, n2, n3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$ $n_i \in N^*$

Ou, en définissant le vecteur d'onde \vec{k} de composantes quantifiées (k_1, k_2, k_3) :

$$E_{n1, n2, n3} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

1.b. L'énergie de translation dépend de trois nombres entiers positifs non nuls. Elle prend des valeurs discontinues. Le premier niveau d'énergie est obtenu pour le triplet (1, 1, 1) :

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

Le deuxième niveau (qui est dégénéré) est :

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} 6 = 2 E_{111}$$

Pour les niveaux d'énergie supérieurs, le calcul de la dégénérescence devient un problème d'arithmétique très compliqué : il faut déterminer le nombre de triplets d'entiers dont la somme des carrés est constante.

Les niveaux d'énergie sont séparés par une valeur de l'ordre de

$$\Delta E \approx E_{211} - E_{111} = E_{111} = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

Prenons le cas d'atomes ^{32}S : $m = \frac{32 \cdot 10^{-3}}{6,0210^{23}} \text{ kg}$, $L = 10 \text{ cm}$, $\hbar = 1,059 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$.

On obtient $E_{111} = 3 \cdot 10^{-40} \text{ J} = 1,95 \cdot 10^{-21} \text{ eV}$, ce qui est très faible.

Pour situer cette valeur d'énergie, on peut déterminer la température équivalente θ_t telle que $k_B \theta_t = E_{111}$, où k_B est la constante de Boltzmann.

θ_t est appelé température caractéristique de la translation. Elle correspond d'une façon générale à l'élévation de la température qui permet à la molécule d'augmenter son énergie et donc occuper des niveaux d'énergie supérieurs.

On trouve $\theta_t = 310^{-40} / 1,3810^{-23} = 2,10^{-17} \text{ K}$.

Ceci montre que dès les très basses températures l'écart entre deux niveaux successifs est négligeable devant l'énergie thermique. On peut supposer que les niveaux d'énergie de translation constituent un continuum d'énergie.

La densité d'états est alors dN/dE , où dN représente le nombre d'états quantiques dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$.

Plaçons nous dans l'espace des nombres quantiques n_i (c'est-à-dire l'espace des k_i , à une homothétie près, autrement dit l'espace des phases si on y ajoute l'espace réel). Dans cet espace, les états d'énergie forment un réseau de points de coordonnées entières : réseau cubique simple, de côté unité. Tous les états d'énergie E fixée sont sur la sphère d'équation

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{2mL^2 E}{\hbar^2 \pi^2} \text{ dont le rayon est } R = \sqrt{\frac{2mL^2 E}{\hbar^2 \pi^2}}$$

Le nombre dN cherché est donc le nombre de points du réseau compris entre les sphères de rayon R et $R + dR$, avec $dR = \sqrt{\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2}} d(\sqrt{E}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2}} \frac{dE}{\sqrt{E}}$

Or l'incrément dE peut être considéré comme grand devant l'écart entre 2 niveaux d'énergie ($dE \gg \Delta E$), et on aura $dN \gg 1$. Le nombre cherché de points du réseau étant grand, on peut négliger les problèmes de frontières de domaine : le nombre de points contenu dans un volume V est tout simplement la valeur de ce volume, puisqu'à chaque point de coordonnées entières est associé un cube de côté 1. Finalement dN est le volume de la couronne sphérique d'épaisseur dR , divisé par 8 pour ne retenir que le premier octant car les n_i sont positifs :

$$dN = \frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = \frac{\pi}{4} \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE = \frac{4\sqrt{2}\pi V}{h^3} m^{3/2} \sqrt{E} dE \quad (1)$$

La densité d'état énergétique est donc $\frac{dN}{dE} = \frac{4\sqrt{2}\pi V}{h^3} m^{3/2} \sqrt{E}$.

Ce résultat n'est valable que si E est suffisamment grand pour choisir dE tel qu'il soit à la fois $\ll E$ et $\gg \Delta E$ (c'est-à-dire $dN \gg 1$) ; c'est la limite des grands nombres quantiques.

2. Approche classique

Soit une particule d'énergie comprise entre E et $E + \Delta E$ confinée dans un récipient de volume $V = L^3$. Son impulsion vaut :

$$p = \sqrt{2mE}$$

L'ensemble des points du micro-espace des phases associé à cette particule d'énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ est caractérisé par des impulsions pointant entre les deux sphères de rayon

$$p = \sqrt{2mE} \quad \text{et} \quad p + dp = \sqrt{2m(E + dE)} \quad (\text{soit } dp = \sqrt{2m} \frac{dE}{2\sqrt{E}})$$

Le volume du microespace des phases accessible à une particule est donc

$$d\Gamma = V \cdot 4\pi p^2 dp$$

$$\text{ou encore : } d\Gamma = 4\sqrt{2}\pi V m^{3/2} \sqrt{E} dE$$

3. Comparaison des deux approches

D'un point de vue classique, l'énergie (cinétique) de la particule enfermée dans une boîte peut prendre un ensemble continu de valeurs tandis que cet ensemble est dénombrable du point de vue quantique.

Néanmoins la comparaison des résultats des deux sections précédentes montrent **qu'à la limite des grands nombres quantiques**, on peut dénombrer les états quantiques de translation d'une particule enfermée dans une enceinte à partir de l'espace de phase classique, à condition d'attribuer à chaque état quantique une cellule de volume h^3 dans le microespace de phases (à 6 dimensions) de la particule. En effet le nombre d'états quantiques dN est égal au volume $d\Gamma$ divisé par le volume h^3 attribué à un état :

$$dN = \frac{d\Gamma}{h^3}$$

Cette technique de dénombrement est appelée **approximation classique** pour la translation.

Elle est en fait généralisable à toute forme de degrés de liberté.

Complément : l'expression (1) est généralisable à une et deux dimensions () ; elle peut d'ailleurs être écrite ainsi : $dN = \frac{V d^3 \vec{p}}{h^3}$, et devient respectivement à deux et une dimension :*

$$dN = \frac{S d^2 \vec{p}}{h^2} = \frac{S 2\pi p dp}{h^2} \quad \text{et} \quad dN = \frac{L dp}{h}, \quad \text{ce que confirme le calcul direct.}$$

(*) On peut envisager un modèle de gaz plan, par exemple pour les électrons libres des plans de graphite, voire linéaire (électrons libres d'une chaîne linéaire de polymère).