POTENTIELS $\alpha\delta(x)$

APPLICATION : Un modèle simple de molécule et de solide unidimensionnels

EXERCICE 1

1-/ Soit une particule de masse m placée dans un potentiel à une dimension

$$V(x)=\alpha\delta(x) \quad (\alpha<0, \text{ potentiel attractif}) \quad (1)$$

où $\delta(x)$ est la distribution de Dirac $\left(\delta(x)=\begin{cases}0 \text{ si } x\neq 0\\ \infty \text{ si } x=0\end{cases} \text{ avec } \begin{cases}\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x)\,dx=1\\ \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x-a)=f(a)\end{cases} \right)$

a) Quelle est la dimension de α ?

b) Montrer par des considérations de symétrie que la fonction d'onde $\psi(x)$ de la particule est **nécessairement paire**.

c) Ecrire l'équation de Schrödinger de la particule $\forall x$. On s'intéresse aux **états liés** (bound states) de la particule (c'est-à-dire aux états d'énergie E négative). On pose

$$E=-\frac{\hbar^2K^2}{2m} \text{ et } \lambda_0=-\frac{\hbar^2}{m\alpha} \quad (3)$$

Ecrire l'équation de Schrödinger précédente en fonction de K et λ_0.

Donner son expression pour $x\neq 0$ et la forme générale $\psi(x)$ de sa solution.

Sachant que $\psi(x)\in L^2$, espace des fonctions de carré sommable, et que $\psi(x)$ est continue en $x=0$, en déduire l'expression générale des états liés.

d) En intégrant l'équation de Schrödinger, écrite pour $\forall x$, sur un intervalle de largeur 2ε centré sur l'origine, déduire que le « saut » de la dérivée première de la fonction d'onde est

$$\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=-\frac{2}{\lambda_0}\psi(0) \quad (2)$$

Combien y a-t-il d'états liés ? De quelle énergie ?
Donner l'expression de la fonction d'onde.

e) On s'intéresse maintenant aux **états de diffusion** (scattering states) de la particule $(E>0)$.

Calculer le coefficient de transmission T du puits de potentiel (1) en fonction de l'énergie E. En donner ses limites pour les grandes et les faibles valeurs de l'énergie.

2-/ Soit un double potentiel δ : $V(x)=\alpha\left[\delta\left(x+\frac{d}{2}\right)+\delta\left(x-\frac{d}{2}\right)\right] \quad (\alpha<0)$.

a) Ecrire la forme générale des fonctions d'onde pour les états liés. Quelle est la **condition de quantification** ?

b) Discuter, à l'aide d'une résolution graphique, le nombre d'états liés en fonction de la distance d .

c) Expliquer en quoi ce qui précède peut constituer un modèle simple de molécule unidimensionnelle (ion moléculaire H_2^+ par exemple).

3-/ On considère maintenant que la particule est soumise à un **peigne de Dirac**

$$V(x) = \alpha \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \delta(x - na) \quad (\alpha < 0)$$

et on s'intéresse à ses états de diffusion.

a) Ecrire l'équation de Schrödinger de la particule valable $\forall x$ en fonction de K et λ_0 .

b) Le potentiel $V(x)$ étant périodique, de période a , $V(x) = V(x+a)$, les états propres de la particule doivent avoir la même symétrie. Vérifier qu'il en est ainsi en posant que $\psi(x) = u(x)e^{ikx}, \quad \forall k$ et $u(x) = u(x+a)$. De telles fonctions sont appelées **fonctions de Bloch**.

c) En utilisant l'équation de Schrödinger de la particule écrite pour $x \neq na$ et les conditions de passage vues précédemment (continuité de la fonction d'onde et saut fini de la dérivées première en $x = na$), montrer que la condition de quantification s'écrit

$$\left| \frac{a}{\lambda_0} \left(\frac{\sin Ka}{Ka} \right) + \cos Ka \right| \leq 1$$

Pour simplifier, on pourra prendre une solution de l'équation de Schrödinger sous la forme $\psi(x) = e^{iKx} + Ce^{-iKx}$

d) Que peut-on en conclure quant à la répartition des états de diffusion d'un électron dans un tel solide unidimensionnel ?

*Le modèle simple de solide unidimensionnel décrit ici est connu sous le nom de « **modèle de Krönig-Penney** ».*

EXERCICE 2

Le but de cet exercice est de montrer que tout système quantique, à la limite des grands nombres quantiques, obéit aux lois de la mécanique classique.
On retrouve ci-dessous cette règle générale sur un exemple particulier : une particule dans un puits infini .

Find $\langle x \rangle$ and Δx for the nth stationary state of a free particle in one dimension restricted to the interval $0 < x < a$. Show that as $n \to \infty$ these become the classical values.

Corrigé

EXERCICE 1

1-/ a) La « fonction » δ est en réalité une distribution. On peut la considérer ici du point de vue de la physique et la traiter comme une fonction ordinaire ; cette approche, bien que non-rigoureuse mathématiquement, est suffisante pour les applications à la mécanique quantique.
On montre que les fonctions suivantes tendent vers $\delta(x)$, c'est-à-dire satisfont à

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-x_0)\, f(x) = f(x_0)$$

lorsque le paramètre ε tend vers zéro par valeurs positives :

$$\frac{1}{2\varepsilon} e^{-\frac{|x|}{\varepsilon}} \quad , \quad \frac{1}{\pi}\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2} \quad , \quad \frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{\varepsilon^2}} \quad , \quad \frac{1}{\pi}\frac{\sin\left(\frac{x}{\varepsilon}\right)}{x} \quad , \quad \frac{\varepsilon}{\pi}\frac{\sin^2\left(\frac{x}{\varepsilon}\right)}{x^2}$$

En considérant par exemple la première de ces fonctions, on vérifie facilement que la « fonction » δ a la dimension de l'inverse d'une longueur : $[\delta] = [\mathrm{L}]^{-1}$.
$V(x) = \alpha\delta(x)$ ayant les dimensions d'une énergie, c'est-à-dire $[\mathrm{M}][\mathrm{L}]^2[\mathrm{T}]^{-2}$ on en déduit que

$$[\alpha] = [\mathrm{M}][\mathrm{L}]^3[\mathrm{T}]^{-2} = [\textit{énergie}]\times[\textit{longueur}]$$

b) • Les conditions physiques sont invariantes dans l'opération de réflexion d'espace qui transforme x en $-x$. Il en est donc de même de la densité de probabilité de localisation $\rho(x) = |\psi(x)|^2$, soit : $|\psi(x)|^2 = |\psi(-x)|^2$, et le module de la fonction d'onde $|\psi(x)|$ doit être **une fonction paire de x :**

$$|\psi(x)| = |\psi(-x)| \Rightarrow \psi(-x) = e^{i\beta}\psi(x) \qquad (1)$$

Notons $\hat{\Pi}$ l'opérateur de réflexion d'espace. On peut encore écrire :

$$\psi(-x) = \hat{\Pi}\psi(x) = e^{i\beta}\psi(x) \qquad (2)$$

Mais la réflexion d'espace et l'identité spatiale forment un groupe à deux éléments : la réitération de l'opération $\hat{\Pi}$ effectuée sur $\psi(x)$ doit obéir à la condition de symétrie :

$$\hat{\Pi}\hat{\Pi}\psi(x) = \hat{\Pi}\psi(-x) = \psi(x) \qquad (3)$$

soit : $e^{2i\beta}\psi(x) = \psi(x) \Rightarrow e^{i\beta} = \pm 1$

Il y a donc finalement **deux classes** de fonctions d'onde possibles :

- les fonctions **paires** $\left(e^{i\beta} = 1\right)$
- les fonctions **impaires** $\left(e^{i\beta} = -1\right)$

Pour chaque classe de fonctions, et suivant la forme du potentiel, on obtiendra une condition de quantification de l'énergie. **Le fondamental étant toujours pair,** on obtiendra un nombre fini d'états liés correspondant à une parité alternée. Soit, en notant + et - respectivement les parités paire et impaire :

$$E_0(+), E_1(-), E_2(+), E_3(-), \ldots, E_n(-)^{2n+1}$$

La fonction d'onde de l'état fondamental E_0 ne possède aucun nœud (zéro), le premier état excité E_1 (de parité impair) en possède 1, etc…, le $n^{ème}$ état en possédant n.

- Toute fonction pouvant s'exprimer comme une combinaison linéaire d'une fonction paire et d'une fonction impaire, **linéairement indépendantes**, posons :

$$\psi(x) = \lambda f(x) + \mu g(x) \text{ où } f(x) = f(-x) \text{ et } g(x) = -g(-x)$$

On voit, d'après la forme du potentiel $\left(V(x) = \alpha\delta(x)\right)$ que **seule la partie paire** de la fonction d'onde est affectée par ce potentiel.(la partie impaire s'annulant en 0, les conditions de passage sont automatiquement satisfaites). **On en déduit que la fonction d'onde $\psi(x)$ cherchée est nécessairement paire.** On peut donc se restreindre à une étude pour $x > 0$ et compléter par une symétrie. En d'autres termes **la fonction d'onde ne dépendra que de $|x|$.**

c) $\forall x$**,** l'équation de Schrödinger de la particule s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \alpha\delta(x)\psi(x) = E\psi(x) \text{ où } \alpha < 0 \left(\alpha = -|\alpha|\right) \text{ et } E < 0 \left(E = -\frac{\hbar^2 K^2}{2m}\right)$$

soit en posant $\lambda_0 = -\frac{\hbar^2}{m\alpha} = \frac{\hbar^2}{m|\alpha|}$, $[\lambda_0] = [\mathrm{L}]$:

$$\boxed{\forall x \rightarrow \psi'' + \frac{2}{\lambda_0}\delta(x)\psi = K^2\psi \quad (4)}$$

Pour $x \neq 0$, la particule est libre (pas de potentiel) et son équation de Schrödinger (toujours dans l'hypothèse d'états liés) s'écrit

$$x \neq 0 \rightarrow \psi'' = K^2\psi \quad (5)$$

Elle admet pour solution : $\psi(x) = Ae^{-Kx} + Be^{+Kx}$.

Mais : $\psi(x) \in \mathrm{L}^2 \Rightarrow \begin{cases} \psi(x) = Ae^{-Kx} & \text{pour } x > 0 \\ \psi(x) = Be^{+Kx} & \text{pour } x < 0 \end{cases}$

et $\psi(x)$ (par prolongement) est continue en $x = 0 \Rightarrow A = B$

En définitive la fonction d'onde de la particule libre s'écrit :

$$\psi(x) = Ae^{-K|x|} \quad \forall x \quad (6)$$

La constante A étant une constante de normalisation $\left(\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1\right)$

On vérifie (en vertu des propriétés de la « fonction » $\delta(x)$ rappelées plus haut) que (6) est aussi solution de l'équation (4) valable $\forall x$.

On retrouve le fait que la fonction d'onde des états liés de la particule est nécessairement paire.

d) • **conditions de passage :** ψ est continue en 0 mais sa dérivée première ψ' est discontinue en ce point (discontinuité de **seconde espèce** du potentiel).

Considérons un intervalle de largeur 2ε centré sur l'origine et soit $\Delta\psi' = \psi'(0^+) - \psi'(0^-)$ le "saut" de la dérivée première de part et d'autre de l'origine.

Intégrons l'équation (4) sur l'intervalle $[-\varepsilon, +\varepsilon]$ et faisons tendre ε vers 0.

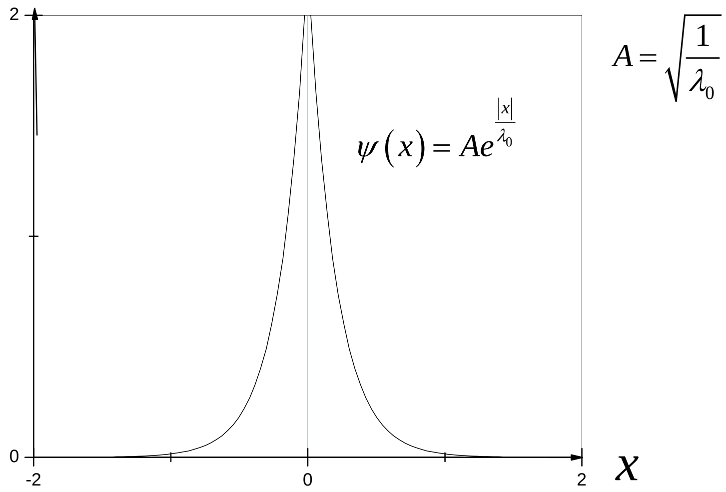
$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\underbrace{\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\psi''dx}_{=\psi'(+\varepsilon)-\psi'(-\varepsilon)}+\frac{2}{\lambda_0}\underbrace{\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\delta(x)\psi dx}_{=\psi(0)}\right\}=\underbrace{\lim_{\varepsilon\to 0}\left\{K^2\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\psi dx\right\}}_{=0}\quad(7)$$

soit : $\boxed{\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=-\frac{2}{\lambda_0}\psi(0)\quad(8)}$

Or
d'après (6), $\psi'(0^+)=-AK\psi(0^+)$=$AK\psi(0)$ et $\psi'(0^-)=AK\psi(0^-)=AK\psi(0)$ (car $\psi(x)$ est continue en $x=0$) et par conséquent $(8)\Rightarrow K=\frac{1}{\lambda_0}$ d'où $E=-\frac{\hbar^2}{2m\lambda_0^2}$. Il n'existe donc qu'un seul état lié $\psi(x)=Ae^{-\frac{|x|}{\lambda_0}}$, la constante A se détermine en normalisant $\psi(x)$:

$$\psi(x)\ :\ \int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x)|^2dx=A^2\left[\int_{-\infty}^{0}e^{\frac{2x}{\lambda_0}}dx+\int_{0}^{+\infty}e^{-\frac{2x}{\lambda_0}}dx\right]=1\Rightarrow A=\sqrt{\frac{1}{\lambda_0}}$$

En définitive le seul état lié s'écrit $\boxed{\psi(x)=\sqrt{\frac{1}{\lambda_0}}e^{-\frac{|x|}{\lambda_0}}}$ d'énergie $\boxed{E=-\frac{\hbar^2}{2m\lambda_0^2}}$



e)

$\bullet E>0$ (états de diffusion))

$$\Phi_1(x)=A_1e^{ikx}+A'_1e^{-ikx}\quad(x<0)\qquad k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\Phi_2(x)=A_2e^{ikx}\quad(x>0)$$

Φ est continue en $x=0$ $\Rightarrow\Phi_1(0)=\Phi_2(0)\iff A_1+A'_1=A_2$

et d'après (8) : $(iA_1k-iA'_1k)-iA_2k=\frac{2m\alpha}{\hbar^2}A_2\quad\Rightarrow\quad A_1-A'_1=A_2\left(1+\frac{2m\alpha}{ik\hbar^2}\right)$

Soit en éliminant A'_1 :

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{1}{1+\dfrac{m\alpha}{ik\hbar^2}} = \frac{ik\hbar^2}{ik\hbar^2 + m\alpha}$$

$$\boxed{\text{et } T = \left|\frac{A_2}{A_1}\right|^2 = \frac{\hbar^4 k^2}{\hbar^4 k^2 + m^2\alpha^2} = \frac{1}{1+\dfrac{1}{\lambda_0^2 k^2}}}$$

$$\begin{cases} k \ \textit{petit}\ (\text{faible énergie}) : T \to 0 \\ k \ \textit{grand}\ (\text{grande énergie}) : T \to 1 \end{cases}$$

2-/ **a)** D'après **1-/** la forme générale des fonctions d'onde pour les états liés peut s'exprimer à partir des fonctions d'onde relatives à chacun des deux puits en $\pm\frac{d}{2}$, soit :

$$\begin{cases} \psi(x) = Be^{K\left(x+\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x < -\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = Ce^{-K\left(x+\frac{d}{2}\right)} + C'e^{K\left(x-\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } -\dfrac{d}{2} \le x \le +\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = B'e^{-K\left(x-\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x > +\dfrac{d}{2} \end{cases}$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger se classent en fonction de leur symétrie par rapport à l'origine $x=0$ **.**

- **Solution symétrique** : $B = B', C = C'$

$$\begin{cases} \psi(x) = Be^{K\left(x+\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x < -\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = C\left[e^{-K\left(x+\frac{d}{2}\right)} + e^{K\left(x-\frac{d}{2}\right)}\right] & \text{pour } -\dfrac{d}{2} \le x \le +\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = Be^{-K\left(x-\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x > +\dfrac{d}{2} \end{cases}$$

- **Solution antisymétrique** : $B = -B', C = -C'$

$$\begin{cases} \psi(x) = Be^{K\left(x+\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x < -\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = C\left[e^{-K\left(x+\frac{d}{2}\right)} - e^{K\left(x-\frac{d}{2}\right)}\right] & \text{pour } -\dfrac{d}{2} \le x \le +\dfrac{d}{2} \\ \psi(x) = -Be^{-K\left(x-\frac{d}{2}\right)} & \text{pour } x > +\dfrac{d}{2} \end{cases}$$

Les conditions de quantification de l'énergie s'obtiennent pour ces deux types de solutions en exploitant la continuité de la fonction d'onde en $\pm\frac{d}{2}$ et la relation (8) en ces mêmes points.

- **Solution symétrique :**

Continuité de $\psi(x)$ en $\pm\frac{d}{2} \rightarrow C\left(1+e^{-Kd}\right)=B \Rightarrow \frac{B}{C}=1+e^{-Kd}$

Saut de la dérivée en $\pm\frac{d}{2} \rightarrow -KB-C\left[K-Ke^{-Kd}\right]=-\frac{2}{\lambda_0}C\left[e^{-Kd}+1\right]$ c'est-à-dire :

$$\boxed{K\lambda_0-1=e^{-Kd} \qquad (9)}$$

- **Solution antisymétrique** :

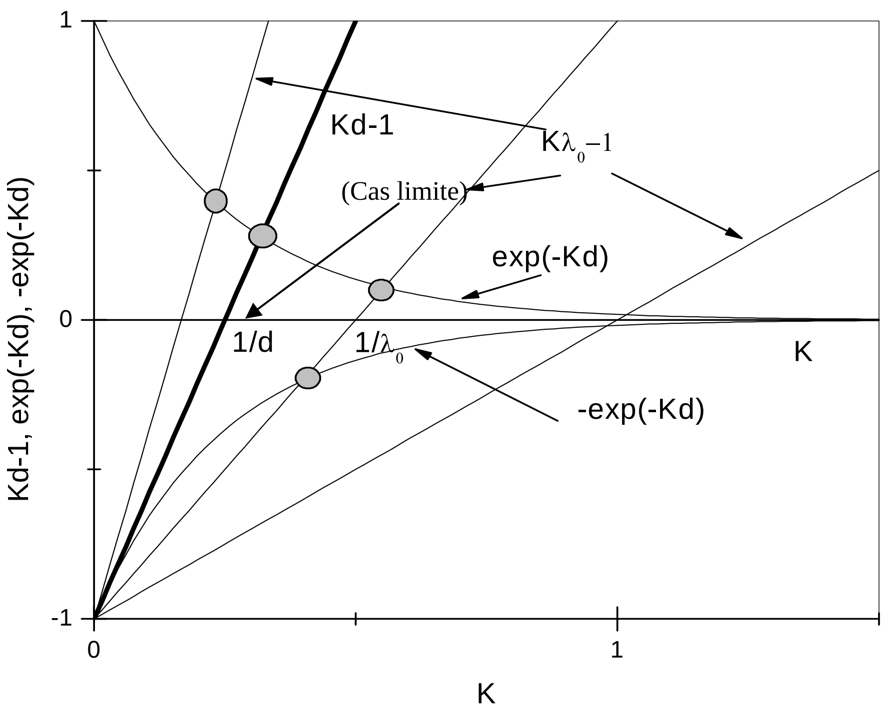
Continuité de $\psi(x)$ en $\pm\frac{d}{2} \rightarrow -C\left(1-e^{-Kd}\right)=-B \Rightarrow \frac{B}{C}=1-e^{-Kd}$

Saut de la dérivée en $\pm\frac{d}{2} \rightarrow KB+C\left[K+Ke^{-Kd}\right]=-\frac{2}{\lambda_0}C\left[e^{-Kd}-1\right]$ c'est-à-dire :

$$\boxed{K\lambda_0-1=-e^{-Kd} \qquad (10)}$$

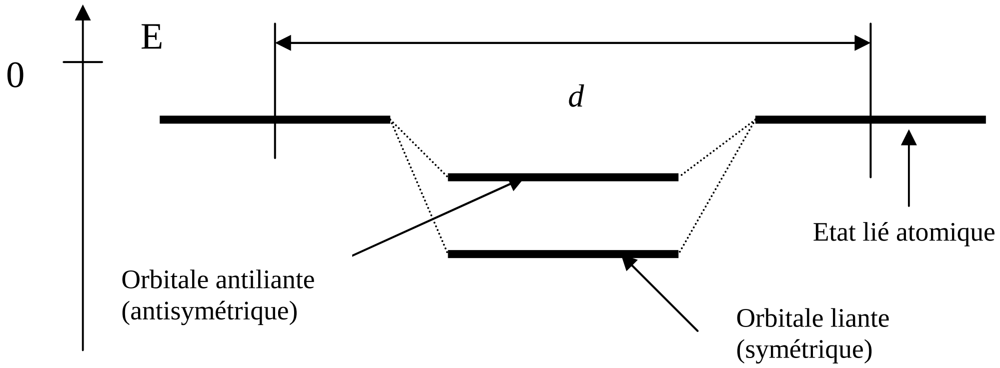
La condition de quantification est donc : $\boxed{K\lambda_0-1=\pm e^{-Kd} \qquad (11)}$

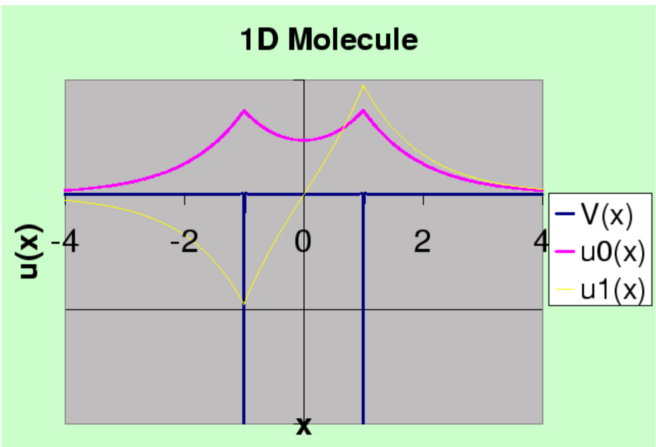
b) La résolution graphique ci-dessous des équations (9) et (10) permet de déterminer le nombre d'états liés en fonction de la distance d séparant les deux puits de potentiel.



Il existe deux états liés (un état symétrique et un état antisymétrique) pour $\frac{1}{\lambda_0}>\frac{1}{d}$, c'est-à-dire pour $d>\lambda_0$ et un seul état lié symétrique pour $d<\lambda_0$.

d) Le modèle utilisé ici décrit un électron de valence d'une molécule linéaire biatomique soumis à l'influence de deux « cœurs » atomiques où les potentiels coulombiens sont matérialisés par les deux puits de potentiels attractifs $\delta\left(x \pm \frac{d}{2}\right)$ distants de d. Pour $d > \lambda_0$, l'état lié symétrique a l'énergie la plus basse et représente l'orbitale liante, l'état antisymétrique, d'énergie plus élevée, représente l'orbitale antiliante. Pour $d < \lambda_0$, tout se passe comme si l'électron restait localisé sur l'un ou l'autre des deux puits.





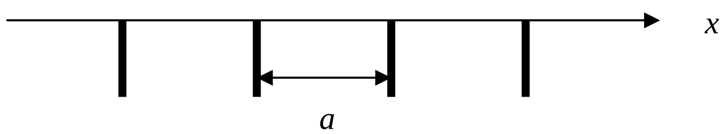
Fonctions d'onde
Symétrique et antisymétrique
$\left(u_0(x) \text{ et } u_1(x)\right)$

3-/ a) L'équation de Schrödinger des états de diffusion $(E > 0)$ s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + V(x)\psi = E\psi \quad \left(E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}\right)$$

soit :

$$\psi''(x) + \frac{2}{\lambda_0}\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty}\delta(x - na)\psi(x) = -K^2\psi(x) \quad , \quad \forall x \quad (12)$$



Peigne de Dirac

Entre deux « fonctions » delta, elle s'écrit : $\psi''(x) + K^2\psi(x) = 0$ et admet pour solution

$$\psi(x) = e^{iKx} + Ce^{-iKx} \quad (C = Cte) \quad (13)$$

b) Le potentiel est constant dans une translation $x \to x+a$ $\left(V(x)=V(x+a)\right)$, il doit en être de même des densités de probabilité de présence :

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x+a)|^2 \Rightarrow \psi(x)=\psi(x+a)e^{i\phi} \quad (14)$$

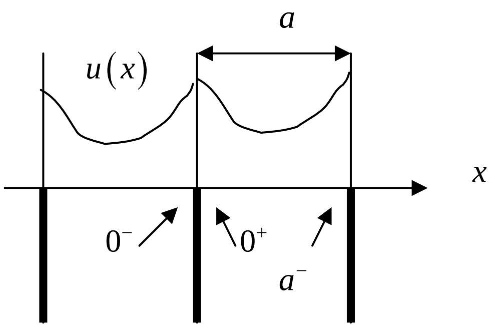
Posons *à priori* : $\psi(x)=u(x)e^{ikx}$, $\forall k$, avec $u(x)=u(x+a)$ (**fonction de Bloch**). Dans ces conditions :

$$\psi(x+a)=u(x+a)e^{ik(x+a)}=\underbrace{u(x)e^{ikx}}_{\psi(x)}e^{ika} \Rightarrow \psi(x)=\psi(x+a)e^{-ika}$$

qui est bien de la forme (14).

$$(13) \Rightarrow u(x)=e^{-ikx}e^{iKx}+Ce^{-ikx}e^{-iKx}$$

c)



Les conditions de passage en $x=0$ s'écrivent :

$$\begin{cases} u'(0^+)-u'(0^-)=-\dfrac{2}{\lambda_0}u(0) \Leftrightarrow u'(0^+)=u'(0^-)-\dfrac{2}{\lambda_0}u(0)=u'(a^-)-\dfrac{2}{\lambda_0}u(0) \\ u(0^+)=u(0^-)=u(a^-) \end{cases}$$

soit :

$$\begin{cases} -i(k-K)-i(k+K)C=-i(k-K)e^{-ika}e^{iKa}-i(k+K)Ce^{-ika}e^{-iKa}+\dfrac{2}{\lambda_0}(1+C) \\ (1+C)=e^{-ika}e^{iKa}+Ce^{-ika}e^{-iKa} \end{cases}$$

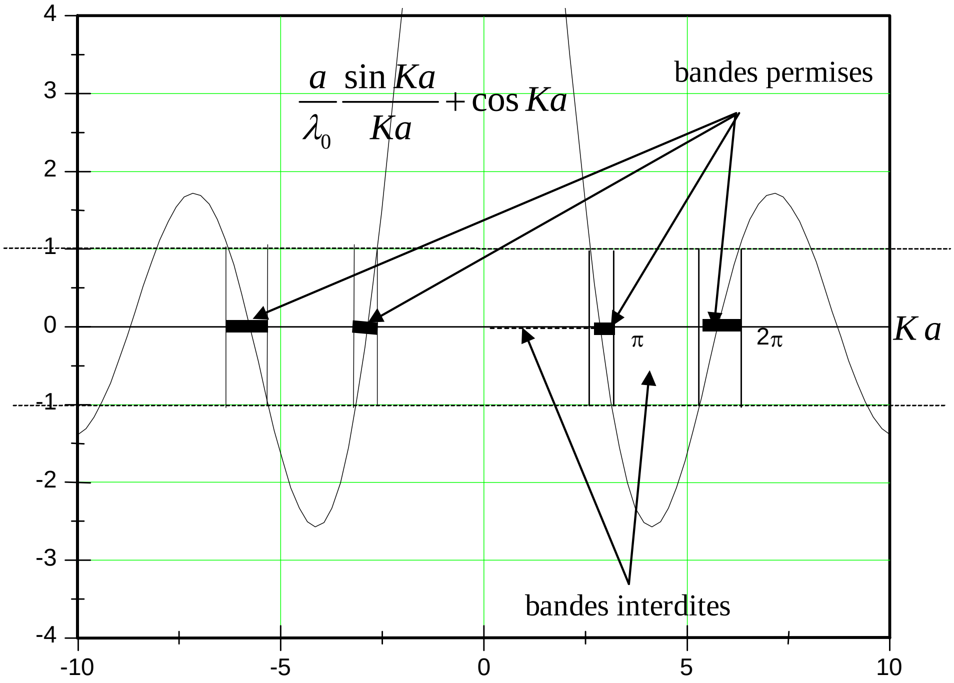
En éliminant C entre ces deux équations, on obtient :

$$\frac{a}{\lambda_0}\left(\frac{\sin Ka}{Ka}\right)+\cos Ka=\cos ka$$

et comme $|\cos ka| \le 1$, la condition de quantification est donc :

$$\boxed{\left|\frac{a}{\lambda_0}\left(\frac{\sin Ka}{Ka}\right)+\cos Ka\right| \le 1 \quad (15)}$$

d) *d'où une structure de bande constituée de bandes d'énergies permises séparées par des bandes d'énergies interdites donnée par les valeurs de* $K=\dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ *vérifiant la relation de quantification (14).*



EXERCICE 2

Les fonctions propres de $\hat{H}$ pour un puits infini $\begin{cases} V(x)=0 & x\in[0,a] \\ V(x)=\infty & \text{partout ailleurs} \end{cases}$ sont :

$$\Phi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(n\frac{\pi x}{a}\right) \text{ avec les valeurs propres } n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

$$\langle\hat{x}\rangle_n=\langle\Phi_n|\hat{x}|\Phi_n\rangle=\frac{2}{a}\int_0^a\sin^2\left(n\frac{\pi x}{a}\right)xdx=\frac{a}{2}$$

$$\Delta x=\sqrt{\langle x^2\rangle-\langle x\rangle^2}$$

$$\langle\hat{x}^2\rangle_n=\langle\Phi_n|\hat{x}^2|\Phi_n\rangle=\frac{2}{a}\int_0^a\sin^2\left(n\frac{\pi x}{a}\right)x^2dx=\left|\frac{2}{a}\left[\frac{x^3}{6}-\left(\frac{x^2a}{4n\pi}-\frac{a^2}{8n^2\pi^2}\right)\sin^2\left(2n\frac{\pi x}{a}\right)-\frac{a^2x}{4n^2\pi^2}\cos\left(2n\frac{\pi x}{a}\right)\right]\right|_0^a$$

$$\langle\hat{x}^2\rangle_n=\frac{2}{a}\left(\frac{a^3}{6}-\frac{a^3}{4n^2\pi^2}\right)=\frac{a^2}{3}-\frac{a^2}{2n^2\pi^2}$$

$$\Rightarrow(\Delta x)^2=\frac{a^2}{3}-\frac{a^2}{4}-\frac{a^2}{2n^2\pi^2}\underset{n\to\infty}{\rightarrow}\frac{a^2}{12}$$

Classically the particle bounces back and forth. Its spends the same amount of time at each position.

Therefore $\bar{x}=\frac{a}{2}$ for a large. $\Rightarrow x_{\text{rms}}^2=\frac{1}{a}\int_0^a\left(x-\frac{a}{2}\right)^2dx=\left|\frac{x^3}{3}-\frac{ax^2}{2}+\frac{a^2x}{4}\right|_0^a=\frac{a^2}{12}$