Université Paris Saclay
L3, Magistère, DL, ENS, D2PFO
Année universitaire 2020–2021

Examen de Mécanique Analytique

Durée : 2 heures

Les documents et la calculatrice sont interdits

1 Questions de cours

1. Définir la notion de déplacements naturel et virtuel.
2. Écrire l'équation de Hamilton-Jacobi dépendante du temps. Expliquer brièvement les notions d'intégrale complète et d'intégrale générale.
3. Justifier en quoi le choix d'un système de coordonnées exploitant les symétries d'un problème permet de diminuer le nombre de degrés de liberté, simplifiant ainsi la résolution du problème. Relier cette idée à un théorème du cours.

2 Problème : Le potentiel de Morse

Le potentiel de Morse a été introduit en 1929 pour décrire les vibrations des molécules diatomiques.[1] Il s'agit d'un modèle intégrable qui à l'origine fut utilisé dans le cadre de la mécanique quantique. Il permet de prendre en compte l'anharmonicité des vibrations moléculaires et son impact sur les spectres infrarouges. Nous allons étudier ici ce potentiel dans le cadre de la mécanique Hamiltonienne.

Nous allons considérer le cas d'une masse m décrit par la coordonnée q et le moment conjugué p et sujet au potentiel de Morse $V(q)$ qui peut s'écrire sous la forme

$$V(q) = D\left(1 - e^{-aq}\right)^2,$$

où $D > 0$ et $a > 0$ sont deux paramètres du potentiel. Ce potentiel contient une partie répulsive pour q$\rightarrow -\infty$ et possède un minimum en $q = 0$. L'Hamiltonien du système s'écrit alors

$$H(q,p) = \frac{p^2}{2m} + V(q).$$

4. Tracer l'allure du potentiel de Morse $V(q)$ et expliquer pourquoi le système possède des orbites liées pour $0 \leqslant E < D$ et des orbites libres pour $D \leqslant E$.
5. Sans faire de calculs, tracer l'allure du portrait de phase (q, p) en prenant en compte les orbites liées et les orbites libres.

1. P. M. Morse., Phys. Rev. **34**, 57 (1929)

Nous allons nous intéresser dans cet exercice uniquement aux orbites liées $0 \leqslant E < D$. Nous allons tout d'abord introduire une première transformation canonique $(q,p) \to (Q,P)$ définie par la fonction génératrice de deuxième espèce

$$F_2(q,P) = \left(1 - e^{-aq}\right) P.$$

Une telle fonction génératrice est associée aux règles de transformation

$$p = \frac{\partial F_2}{\partial q}, \quad Q = \frac{\partial F_2}{\partial P}.$$

6. Exprimer Q et P en fonction de q et p.
7. On introduit le paramètre ω défini par

   $$\omega = \sqrt{\frac{2Da^2}{m}},$$

   déterminer les dimensions de ω.
8. Montrer que le Hamiltonien $H(Q,P)$ s'écrit

   $$H(Q,P) = \frac{\omega^2}{4D} P^2 \left(1 - Q\right)^2 + DQ^2.$$

2.1 Approximation harmonique

Dans cette partie nous allons tout d'abord étudier ce problème dans le cadre de l'approximation harmonique.

9. Le système possède une position d'équilibre stable en $q = 0$, $p = 0$. Montrer que cette position correspond aux valeurs $Q = 0$ et $P = 0$.
10. Effectuer un développement harmonique de H autour de la position d'équilibre, on notera cet Hamiltonien approché H_0. Donner l'expression de H_0 en fonction de Q, P, ω et D.
11. Ecrire les équations de Hamilton pour les variables Q et P à partir de H_0.
12. Déterminer la solution de ces équations et donner $Q(t)$. Quel est la valeur de la fréquence harmonique du système ?

2.2 Théorie des perturbations

Dans cette partie nous allons considérer la théorie des perturbations pour traiter les termes anharmoniques de H. Pour cela nous allons introduire les variables angle-action associées aux coordonnées Q et P dans le cadre de l'approximation harmonique. On effectue la transformation $(Q, P) \to (\theta, I)$ définie par la fonction génératrice de première espèce

$$F_1(Q, \theta) = \frac{D}{\omega} Q^2 \cot \theta.$$

Ce type de fonction génératrice est associée aux règles de transformation

$$P = \frac{\partial F_1}{\partial Q}, \quad I = -\frac{\partial F_1}{\partial \theta}$$

13. Exprimer les variables Q et P en fonction des variables θ et I.
14. Exprimer le Hamiltonien H_0 en fonction des variables θ et I et justifier que θ et I correspondent bien aux variables angle-action associées à H_0.
15. Sachant que nous considérons un mouvement de faible amplitude $Q \ll 1$, montrer que le Hamiltonian H obtenu à la question 8) peut s'écrire sous la forme

$$H(\theta, I) = H_0(I) + V(\theta, I) + W(\theta, I)$$

où $|W(\theta, I)| \ll |V(\theta, I)| \ll H_0(I)$. Donner l'expression de $V(\theta, I)$ et $W(\theta, I)$ en fonction des variables θ et I.
16. En moyennant sur l'angle θ, montrer que à l'ordre 1 de la théorie des perturbations la contribution $K_V^{(1)} = \langle V \rangle_\theta$ de V à l'Hamiltonien perturbatif K est nulle et déterminer la contribution $K_W^{(1)} = \langle W \rangle_\theta$ de W en fonction de I, ω et D. On pourra utiliser la formule suivante : $\cos^2(x)\sin^2(x) = (1 - \cos(4x))/8$.

Puisque le couplage V est d'un ordre de grandeur plus grand que le terme de couplage W, il est nécessaire de prendre en compte la contribution à l'ordre 2 de la théorie des perturbations pour V. Un calcul au second ordre donne une contribution supplémentaire à l'Hamiltonien qui est donnée par

$$K_V^{(2)} = -\frac{3}{8} \frac{\omega^2 I^2}{D}$$

17. En tenant compte de l'Hamiltonien harmonique, des contributions d'ordre 1 calculées à la question 16) et cette contribution d'ordre 2, en déduire l'expression du Hamiltonien perturbatif total $K(I)$.
18. A partir des équations de Hamilton, donner l'expression de la fréquence anharmonique du système $\tilde{\omega}(I)$ en fonction de l'action I.

2.3 Solution exacte

Dans cette partie nous allons procéder au calcul direct de la fréquence anharmonique du système et montrer qu'elle donne le même résultat que le calcul perturbatif à l'ordre 2.

19. A partir du Hamiltonien $H(Q, P)$ obtenu à la question 8) et en utilisant la conservation de l'énergie E, donner l'expression du moment P en fonction de Q et E.
20. En déduire l'expression des deux positions de rebroussement Q_- et Q_+ définies par $P = 0$.
21. On rappelle que la variable d'action est définie par

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint P \mathrm{d}Q,$$

où l'intégrale s'effectue le long d'une <u>courbe fermée</u> de l'espace des phases. En utilisant le fait que cette intégrale est égale à deux fois l'intégrale sur une demi-periode, donner l'expression de I en fonction de E, D et ω. On utilisera l'intégrale suivante

$$\int_{-a}^{a} \frac{\sqrt{a^2 - x^2}}{1 - x} \mathrm{d}x = \pi \left(1 - \sqrt{1 - a^2}\right), \quad \text{pour } a < 1.$$

22. En utilisant le fait que $H = E$ et à partir du résultat de la question précédente, déterminer l'expression du Hamiltonien $H(I)$ et montrer qu'il s'écrit comme une fonction quadratique de I.
23. En déduire l'expression exacte de la fréquence anharmonique et comparer au résultat perturbatif.
24. Selon la "vielle théorie" quantique et la condition de quantification de Bohr-Sommerfeld les actions sont quantifiées selon

$$I \rightarrow \hbar\,(n + 1/2)\,,$$

où n est un nombre entier positif ou nul. En déduire les niveaux d'énergie quantique E_n vibrationnel d'une molécule diatomique.
25. A partir de l'expression de la fréquence anharmonique déterminer la valeur maximum de l'action $I_{\max}$. En déduire le niveau d'énergie vibrationnel $n_{\max}$ le plus élevé que la molécule puisse atteindre, expliquer ce qui se passe au-delà de cet énergie.
26. Dans le cas de la molécule CO, on a $\hbar\omega = 0.2690$ eV et $D = 10.98$ eV. Donner l'ordre de grandeur de $n_{\max}$ attendu.