Examen de Mécanique Analytique
Durée : 2 heures
Les documents et la calculatrice sont interdits

1 Dynamique vibronique

Dans cet exercice, nous allons considérer une excitation électronique dans une molécule diatomique couplée à la vibration de cette dernière. Bien que ce problème soit fondamentalement quantique, nous allons faire un traitement classique. L'excitation électronique est représentée par un oscillateur harmonique de coordonnée q et moment conjugué p. On écrira le hamiltonien électronique sous la forme

$$H_{\mathrm{e}} = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}\omega^2 q^2, \tag{1}$$

où ω est la pulsation de l'excitation et la masse égale à 1 pour simplifier. Cette excitation est couplée à la vibration de la molécule diatomique que nous allons considérer comme harmonique. En notant Q la coordonnée de la vibration par rapport à l'équilibre et P le moment conjugué, le hamiltonien de la vibration s'écrira donc, en prenant aussi la masse égale à 1 :

$$H_{\mathrm{v}} = \frac{P^2}{2} + \frac{1}{2}\Omega^2 Q^2 \ , \tag{2}$$

où Ω est la pulsation de la vibration. Nous allons supposer que la vibration va perturber l'excitation électronique en modifiant la pulsation de cette dernière. On pourra donc écrire

$$H_{\mathrm{ev}} = -\alpha\omega\Omega\ q^2 Q \ , \tag{3}$$

où α est un paramètre caractérisant le couplage. Le hamiltonien total de notre système s'écrit donc $H = H_{\mathrm{e}} + H_{\mathrm{v}} + H_{\mathrm{ev}}$. Dans un premier temps, nous allons introduire les variables angle-action pour l'excitation électronique, en considérant la transformation canonique $(q,p) \to (\theta, J)$ définie par la fonction génératrice de première espèce ($\cot\theta = 1/\tan\theta$)

$$F_1(q,\theta) = \frac{\omega q^2}{2}\cot\theta \ . \tag{4}$$

On rappelle qu'une telle fonction génératrice est définie par

$$dF_1 = p\mathrm{d}q - J\mathrm{d}\theta \ . \tag{5}$$

1. Déterminer la transformation canonique en exprimant les variables q et p en fonction de θ et J.

2. Donner l'expression de l'hamiltonien total H du système en utilisant les variables θ, Q, J, P.

Pour traiter le couplage entre l'excitation électronique et la vibration, nous allons utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer qui repose sur l'idée que la dynamique des électrons est beaucoup plus rapide que la dynamique des noyaux. On pourra donc supposer que $\omega \gg \Omega$. Une conséquence de cette approximation est que la vibration ne va pas permettre la relaxation de l'excitation électronique.

3. Justifier que, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut moyenner le hamiltonien sur la variable d'angle θ.

$$H \approx \overline{H} = H_{\mathrm{e}} + H_{\mathrm{v}} + \langle H_{\mathrm{ev}} \rangle_\theta \tag{6}$$

   où $\langle \ldots \rangle_\theta = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}(\ldots)\mathrm{d}\theta$. Dans le cadre de cette approximation, comment va alors évoluer la variable d'action J ?

4. Donner l'expression de $\overline{H}$ en fonction des variables θ, Q, J et P.
5. Justifiez que, pour $J \neq 0$, la position d'équilibre de la vibration est modifiée.

Nous introduisons maintenant une seconde transformation canonique $(\theta, J, Q, P) \rightarrow (\theta', J', Q', P')$, définie par

$$Q' = Q - \frac{\alpha J}{\Omega}, \quad J' = J, \quad P' = P\ . \tag{7}$$

6. Chercher une fonction génératrice de deuxième espèce $F_2(\theta, Q, J', P')$ pour cette transformation. On rappelle qu'une telle fonction génératrice est définie par

$$\mathrm{d}F_2 = P\mathrm{d}Q + J\mathrm{d}\theta + Q'\mathrm{d}P' + \theta'\mathrm{d}J'\ . \tag{8}$$

7. En déduire l'expression de θ' en fonction de θ et P'.
8. On notera $\widetilde{H} = \overline{H}$ l'expression de $\overline{H}$ en fonction des variables θ', Q', J' et P'. Déterminer et simplifier l'expression du hamiltonien total $\widetilde{H}$.
9. Déterminer les équations de Hamilton pour les variables Q', P', θ' et J' et montrer que la pulsation de l'excitation électronique couplée à la vibration s'écrit $\widetilde{\omega}(J') = \omega - \alpha^2 J'$.
10. En utilisant les conditions initiales $Q(t=0) = 0$ et $P(t=0) = 0$, $q(t=0) = 0$ et $J(t=0) = J_0$ donner la solution $q(t)$, $p(t)$, $Q(t)$ et $P(t)$ en fonction de J_0.
11. Donner l'expression de $q(t)$ en utilisant le développement

$$\sin(a + z\sin\phi) = \sum_{n\in\mathbb{Z}} J_n(z)\sin(a + n\phi)\ , \tag{9}$$

   dans lequel les $J_n(z)$ sont des fonctions de Bessel. À quelles pulsations l'excitation électronique va-t'elle osciller ?

2 Atome d'Hydrogène

On considère un électron de masse m et de charge $-$e orbitant autour d'un proton de charge $+$e que l'on supposera fixe du fait de la différence des masses. Le potentiel d'interaction électrostatique est mis sous la forme

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{k}{\|\mathbf{r}\|}\,, \qquad \text{avec } k > 0 \text{ une constante.} \tag{10}$$

Les trois sous-parties sont quasi indépendantes, les résultats utiles étant donnés.

2.1 Constantes du mouvement

12. Écrire le Hamiltonien $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ de l'atome d'Hydrogène. Exprimer la constante k en fonction de la charge élémentaire e et de la constante de permittivité diélectrique ε_0.
13. Rappeler les équations de Hamilton en utilisant la notation générique $r_i = x, y, z$ et $p_i = p_x, p_y, p_z$ pour les coordonnées cartésiennes.
14. Rappeler la définition des crochets de Poisson $\{F, G\}$ pour deux observables F et G fonctions des variables (r_i, p_i).
15. Soit $F(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ une observable de l'espace des phases. Écrire son équation d'évolution temporelle à l'aide des crochets de Poisson. Quelle condition doit-elle satisfaire pour être considérée comme une constante du mouvement ?
16. Dans le système étudié, donner une constante du mouvement triviale.
17. À l'aide des crochets de Poisson, montrer que la composante L_z du moment cinétique $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ est une constante du mouvement. Voyez-vous un argument pour justifier que le vecteur $\mathbf{L}$ est une constante du mouvement ? Qu'en déduit-on sur le mouvement ?

2.2 Résolution par Hamilton-Jacobi

On utilise maintenant les coordonnées sphériques (r, θ, φ).

18. Écrire l'énergie cinétique $T(r, \theta, \varphi, \dot{r}, \dot{\theta}, \dot{\varphi})$ puis le lagrangien $\mathscr{L}(r, \theta, \varphi, \dot{r}, \dot{\theta}, \dot{\varphi})$.
19. Définir et calculer les moments conjugués $(p_r, p_\theta, p_\varphi)$. En déduire l'Hamiltonien $H(r, \theta, \varphi, p_r, p_\theta, p_\varphi)$ du système.
20. En partant de l'expression de $\mathbf{L}$ en sphériques, déterminer les expressions de L_z et de $\mathbf{L}^2$ en fonction des variables de l'espace des phases en coordonnées sphériques.

On introduit la fonction génératrice

$$S(r, \theta, \varphi, t; L_z, L, E) = W(r, \theta, \varphi; L_z, L, E) - E\,t \tag{11}$$

solution de l'équation d'Hamilton-Jacobi pour le système. Les paramètres L_z, L et E restent constants lors du mouvement et sont tels que $E < 0$ corresponde à l'énergie d'un état lié et L_z et $L = \|\mathbf{L}\|$ sont associées au moment cinétique.

21. Écrire l'équation d'Hamilton-Jacobi dépendant du temps pour S puis justifier sa dépendance en la constante E.
22. Comment trouver les variables $(p_r, p_\theta, p_\varphi)$ à partir de la connaissance de W ?

23. Écrire l'équation d'Hamilton-Jacobi pour la fonction caractéristique W choisie sous une forme séparable et simple que l'on précisera.
24. En déduire l'expression de W sans chercher à effectuer le calcul des primitives. Pour simplifier une expression, on introduira le potentiel effectif

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{k}{r} \, . \tag{13}$$

2.3 Variables action-angle et modèle de Bohr

On rappelle la définition de la variable action pour un couple de coordonnées (q_α, p_α) sur une trajectoire périodique

$$J_\alpha = \frac{1}{2\pi} \oint p_\alpha \mathrm{d}q_\alpha \, . \tag{15}$$

25. On a obtenu que le mouvement radial est donc simplement décrit par le potentiel effectif Eq. (13). Tracer ce potentiel ainsi que le portrait de phase des trajectoires d'états liés à $E < 0$ dans l'espace des phases (r, p_r).
26. Après avoir exprimé p_r en fonction de m, E et U_{eff}, donner l'expression de J_r sous forme d'une intégrale.
27. On note $r_{\min}$ et $r_{\max}$ les valeurs extrêmes de r au cours de la trajectoire. Calculer J_r en utilisant l'intégrale

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \mathrm{d}r \, \sqrt{\left(1 - \frac{r_{\min}}{r}\right)\left(\frac{r_{\max}}{r} - 1\right)} = \frac{\pi}{2}(r_{\min} + r_{\max}) - \pi\sqrt{r_{\min} r_{\max}} \, . \tag{16}$$

Il n'est pas utile de connaître r_{min} et r_{max} mais seulement leur somme et produit.
28. Des calculs d'intégrales similaires permettent d'obtenir la relation suivante pour les variables d'action angulaires : $J_\theta + J_\varphi = L$. En déduire l'expression de l'énergie E en fonction des variables d'action.
29. Montrer que les fréquences des variables r, θ et φ sont identiques. Qu'en déduit-on sur la nature de l'orbite ?
30. On rappelle que la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld s'écrit $J_\alpha = \hbar n_\alpha$ avec n_α entier. En déduire le spectre en énergie attendu pour le système quantique. Donner l'expression de la constante qui apparaît dans l'expression en fonction de m, e, ε_0 et de la constante de Planck h. Estimer son ordre de grandeur en electron-volt eV.
Données : $m \simeq 10^{-30}$ kg ; $\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0} \simeq 9\;10^9$ Nm^{2}C^{-2} ; e $\simeq 1.6\,10^{-19}$ C ; $h \simeq 6.7\,10^{-34}$ Js.