

MQI: Cours 11

**Le problème à deux corps,
Hamiltonien avec potentiel central**

Introduction

- A l'échelle atomique, l'interaction fondamentale entre particules (électrons, noyaux) est **l'interaction électrostatique**.
- Cette interaction s'exprime par une « force centrale » qui dérive d'un « **potentiel central** »: le potentiel électrostatique.
- Cela explique le rôle crucial du potentiel central en Mécanique Quantique.

Rappels de Mécanique Classique

Le problème à deux corps (1)

Hypothèse: on a deux particules de masse m_1 et m_2 , de position \vec{x}_1 et \vec{x}_2 qui **interagissent seulement entre elles**. L'interaction est décrite par une énergie potentielle $V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$ ne dépendant que de la position relative $\vec{r} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$ des deux particules. L'Hamiltonien H (classique) dans l'espace des phases du système s'écrit:

$$H = \frac{1}{2m_1} \vec{p}_1^2 + \frac{1}{2m_2} \vec{p}_2^2 + V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$$

◆ On fait la **transformation canonique** $(\vec{x}_1, \vec{p}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_2) \mapsto (\vec{x}_G, \vec{p}_G, \vec{r}, \vec{p})$ avec:

$$\left[\begin{array}{l} \vec{x}_G = \frac{m_1 \vec{x}_1 + m_2 \vec{x}_2}{m_1 + m_2} \\ \vec{p}_G = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \end{array} \right] \text{ et } \left[\begin{array}{l} \vec{r} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \\ \vec{p} = \frac{m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2}{m_1 + m_2} \end{array} \right]$$

Centre de masse

« Particule Réduite »
(ou Relative)

Où le couple (\vec{x}_G, \vec{p}_G) représente le centre de masse (position, impulsion) et le couple (\vec{r}, \vec{p}) représente « la position et l'impulsion de la particule réduite ». On a alors:

$$H = \frac{1}{2M} \vec{p}_G^2 + \frac{1}{2\mu} \vec{p}^2 + V(\vec{r})$$

Avec: $M = m_1 + m_2$ (masse totale) et $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ est la « masse réduite », masse effective de la « particule réduite (ou relative) ».

Le problème à deux corps (2)

$$H = \frac{1}{2M} \vec{p}_G^2 + \frac{1}{2\mu} \vec{p}^2 + V(\vec{r})$$

- **Conséquence:** Les coordonnées du centre de masse \vec{x}_G sont cycliques => l'impulsion totale $\vec{p}_G = M \vec{v}_G$ se conserve.
- Si on se place dans le **référentiel du centre de masse** alors $\vec{p}_G = 0$ et l'Hamiltonien devient simplement:

$$H' = \frac{1}{2\mu} \vec{p}^2 + V(\vec{r})$$

- **Conclusion:** Dans l'étude du problème à deux corps, si on se place dans le référentiel du centre de masse, **tout se passe comme s'il n'y avait qu'une particule « effective »** de masse μ soumise à une force dérivant de l'énergie potentielle $V(\vec{r})$.

Le potentiel central (1)

◆ **Définition**: une particule est dite soumise à un potentiel central si son Hamiltonien s'écrit:

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + V(\|\vec{r}\|)$$

Où le potentiel ne dépend pas de la direction du vecteur \vec{r} .

◆ **Conséquence**: Si deux particules interagissent par l'intermédiaire d'une force centrale (force dérivant d'un potentiel central), alors l'Hamiltonien s'écrit (après changement de variables):

$$H = \frac{1}{2M} \vec{p}_G^2 + \frac{1}{2\mu} \vec{p}^2 + V(\|\vec{r}\|)$$

Dans le référentiel du centre de masse on a:

$$H' = \frac{1}{2\mu} \vec{p}^2 + V(\|\vec{r}\|)$$

◆ **Conclusion**: il suffit d'effectuer le remplacement $m \mapsto \mu$ pour passer des résultats du problème à un corps au problème à deux corps (dans le référentiel du centre de masse).

Le potentiel central (2)

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + V(\|\vec{r}\|)$$

On montre que le moment cinétique (orbital) $\vec{\ell} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ est une constante du mouvement:

$$\frac{d\vec{\ell}}{dt} = \mathbf{0}.$$

- Si on fait le changement de coordonnées: cartésiennes $(x, y, z) \mapsto (r, \theta, \phi)$ sphériques,
- Si on définit le moment conjugué p_r de r par $p_r = \vec{u}_r \cdot \vec{p} = \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p}$, alors l'Hamiltonien s'écrit:

$$H = \frac{1}{2m} p_r^2 + \frac{\vec{\ell}^2}{2m r^2} + V(r)$$

Où $\vec{\ell}^2$ ne contient que la dépendance angulaire (angles et moments conjugués).

Conclusion: le mouvement radial peut s'étudier de manière « séparé » grâce à un Hamiltonien à 1D avec:

$$H = \frac{1}{2m} p_r^2 + V_{eff}(r) \quad \text{avec} \quad V_{eff}(r) = \frac{\vec{\ell}^2}{2m r^2} + V(r)$$

Le Problème à deux corps & le potentiel Central en MQ

Le problème à deux corps en MQ (1)

1 particule

- Espace: $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$
- Etats: $\psi(\vec{x})$
- Produit scalaire:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \phi(\vec{x})^* \psi(\vec{x}) d^3 \vec{x}$$

- Observables:

$$(\vec{Q}\psi)(\vec{x}) = \vec{x}\psi(\vec{x})$$

$$(\vec{P}\psi)(\vec{x}) = -i\hbar\vec{\nabla}\psi(\vec{x})$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \vec{P}^2 + V(\vec{Q})$$

$$\hat{H}\psi(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\vec{x}) + V(\vec{x})\psi(\vec{x})$$

Espace des états, observables

2 particules

- Espace: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes L^2(\mathbb{R}^3) = L^2(\mathbb{R}^6)$
- Etats: $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$
- Produit scalaire:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)^* \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d^3 \vec{x}_1 d^3 \vec{x}_2$$

- Observables:

$$\vec{Q}_{s=1,2} \text{ avec } (\vec{Q}_s \psi)(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \vec{x}_s \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

$$\vec{P}_{s=1,2} \text{ avec } (\vec{P}_s \psi)(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -i\hbar\vec{\nabla}_s \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_1} \vec{P}_1^2 + \frac{1}{2m_2} \vec{P}_2^2 + V(\vec{Q}_1, \vec{Q}_2)$$

On a $V(\vec{Q}_1, \vec{Q}_2) \equiv V(\vec{Q}_1 - \vec{Q}_2)$ si les particules interagissent seulement entre elles

Le problème à deux corps en MQ (2)

Centre de masse, particule réduite en MQ

- **Changement de variable:** $(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \mapsto \left(\vec{x}_G = \frac{m_1\vec{x}_1 + m_2\vec{x}_2}{m_1 + m_2}, \vec{r} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \right)$

- Alors (petit calcul de changement de dérivées partielles):

$$\vec{\nabla}_{\vec{x}_G} = \vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_2 \quad \text{et} \quad \vec{\nabla}_{\vec{r}} = \frac{m_2\vec{\nabla}_1 - m_1\vec{\nabla}_2}{m_1 + m_2}$$

- Donc en termes d'opérateurs on trouve:

$$-i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{x}_G} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 \quad \text{et} \quad -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}} = \frac{m_2\vec{P}_1 - m_1\vec{P}_2}{m_1 + m_2}$$

- On retrouve formellement les expressions de l'impulsion du centre de masse et de la particule « réduite » => on peut définir de « nouvelles observables » qui reproduisent les propriétés de la Mécanique Classique (voir diapo suivante).

Le problème à deux corps en MQ (3)

Changement d'observables

- On définit les deux « nouvelles observables de position » \vec{Q}_G et \vec{Q}_{red} par:

$$\vec{Q}_G = \frac{m_1 \vec{Q}_1 + m_2 \vec{Q}_2}{m_1 + m_2} \quad \text{et} \quad \vec{Q}_{red} = \vec{Q}_1 - \vec{Q}_2$$

$$\vec{Q}_G \psi(\vec{x}_G, \vec{r}) = \vec{x}_G \psi(\vec{x}_G, \vec{r}) \quad \text{et} \quad \vec{Q}_{red} \psi(\vec{x}_G, \vec{r}) = \vec{r} \psi(\vec{x}_G, \vec{r})$$

- Et on définit les « observables conjuguées » (impulsions) par:

$$\vec{P}_G = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 \quad \text{et} \quad \vec{P}_{red} = \frac{m_2 \vec{P}_1 - m_1 \vec{P}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\vec{P}_G \psi(\vec{x}_G, \vec{r}) = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{x}_G} \psi(\vec{x}_G, \vec{r}) \quad \text{et} \quad \vec{P}_{red} \psi(\vec{x}_G, \vec{r}) = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{x}_G, \vec{r})$$

- On montre alors (calcul purement algébrique comme dans le cas classique):

$$\frac{1}{2m_1} \vec{P}_1^2 + \frac{1}{2m_2} \vec{P}_2^2 = \frac{1}{2M} \vec{P}_G^2 + \frac{1}{2\mu} \vec{P}_{red}^2$$

$$\text{Avec } M = m_1 + m_2 \text{ et } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Le problème à deux corps en MQ (4)

Conclusion

- On peut effectuer en MQ un changement d'observables similaire à celui de Mécanique Classique:

$$(\vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \vec{P}_1, \vec{P}_2) \mapsto (\vec{Q}_G, \vec{Q}_{red}, \vec{P}_G, \vec{P}_{red})$$

- On obtient une forme « séparée » du Hamiltonien (comme en Mécanique Classique):

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_1} \vec{P}_1^2 + \frac{1}{2m_2} \vec{P}_2^2 + V(\vec{Q}_1 - \vec{Q}_2) = \frac{1}{2M} \vec{P}_G^2 + \frac{1}{2\mu} \vec{P}_{red}^2 + V(\vec{Q}_{red})$$

- Comme les variables du centre de masse **commutent** avec celles de la particule réduite on a:

$$\left[\begin{array}{l} \hat{H} = \hat{H}_G + \hat{H}_{red} \\ \hat{H}_G = \frac{1}{2M} \vec{P}_G^2 \quad \text{et} \quad \hat{H}_{red} = \frac{1}{2\mu} \vec{P}_r^2 + V(\vec{Q}_{red}) \\ [\hat{H}_G, \hat{H}_{red}] = 0 \end{array} \right. \quad \downarrow$$

- Dans le référentiel du centre de masse (impulsion \vec{p}_G nulle), il ne reste que:

$$\hat{H}_{red} = \frac{1}{2\mu} \vec{P}_{red}^2 + V(\vec{Q}_{red})$$

Le potentiel central en MQ : problème et symétries

Le problème: Résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire pour un Hamiltonien de la forme:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \vec{P}^2 + V(\|\vec{Q}\|)$$

Remarque: par le remplacement $m \mapsto \mu$ (la masse réduite) on résout en même temps le cas du problème à deux corps pour une interaction par potentiel central (comme en Mécanique Classique)

Les symétries du problème

A Retenir

Les quantités \vec{P}^2 et $V(\|\vec{Q}\|)$ sont invariantes par rotation (aussi bien classiquement que quantiquement), donc le Hamiltonien \hat{H} est **invariant par rotation**.

On montre que l'invariance par rotation de \hat{H} est équivalente aux règles de commutation^(**):

$$\forall j = 1, 2, 3 \quad [\hat{L}_j, \hat{H}] = 0$$

Où $\vec{L} = \vec{Q} \wedge \vec{P}$ est l'opérateur de moment cinétique orbital (voir cours10).

(**) En Mécanique Classique cela correspond à la conservation du moment cinétique.

Le potentiel central en MQ: conséquences des symétries

A Retenir

$$\forall j = 1, 2, 3 \quad [\hat{L}_j, \hat{H}] = 0$$

Conséquences:

- On déduit d'abord que $[\vec{L}^2, \hat{H}] = [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$ (où $\vec{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ voir cours10).
- **Donc les opérateurs $\{\hat{H}, \vec{L}^2, \hat{L}_z\}$ possède une base orthonormée commune de vecteurs propres.**
- Or on connaît déjà (voir cours10) la base orthonormée qui diagonalise $\{\vec{L}^2, \hat{L}_z\}$: il s'agit des harmoniques sphériques $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ (en coordonnées sphériques).
- Il en résulte que seule la dépendance en « r » des fonctions propres $\psi(r, \theta, \phi)$ (écrites en coordonnées sphériques) est inconnue.

Conclusion: Les fonctions propres de \hat{H} sont de la forme $\psi_{\alpha \ell m}(r, \theta, \phi) = R_{\alpha}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$

A Retenir

Les fonctions $R_{\alpha}(r)$ s'appellent les « **fonctions radiales** ».

Le potentiel central en MQ: vers l'équation radiale

◆ Rappels cours 10

$$\Delta \psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \psi) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \vec{L}^2 \psi$$

→ $\frac{1}{2m} \vec{p}^2 = \frac{1}{2m} \hat{p}_r^2 + \frac{1}{2mr^2} \vec{L}^2$ avec $\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \cdot)$

◆ Equation stationnaire pour \hat{H} avec potentiel central

$$\hat{H}\psi = E \psi \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(r)\psi = E \psi \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \psi) + \frac{1}{2mr^2} \vec{L}^2 \psi + V(r)\psi = E \psi$$

Toute solution est nécessairement de la forme $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ (diapo précédente) et $\vec{L}^2 Y_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}$ (cours 10), donc:

→
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R) + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m r^2} + V(r) \right) R(r) = E R(r)$$

Equation dite
« Radiale »

Le potentiel central: l'équation radiale (1)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R) + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m r^2} + V(r) \right) R(r) = E R(r) \quad (I)$$

Commentaires

- L'équation radiale (I) **dépend de la valeur de « ℓ »**, donc pour chaque « ℓ » on obtiendra un ensemble de valeurs propres E et de fonctions propres $R(r)$ différentes.
- Pour marquer cette dépendance on va noter E_ℓ et $R_\ell(r)$ les énergies propres et les fonctions propres de (I).
- Par contre l'équation (I) **ne dépend pas du nombre quantique « m »** intervenant dans les harmoniques $Y_{\ell m}$. On en déduit que chaque énergie E_ℓ sera associée à $2\ell + 1$ fonctions propres (3D) $\psi = R_\ell(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ (avec $m \in \mathbb{Z}$, $|m| \leq \ell$, voir cours 10).
- Les fonctions radiales $R_\ell(r)$ vérifient^(**) $R_\ell \in \mathcal{H}_r = L^2(\mathbb{R}^+, r^2 dr) \Leftrightarrow \int_0^{+\infty} |R_\ell(r)|^2 r^2 dr < \infty$.
(**) Si les particules sont confinées (même problème qu'à 1D).

Le potentiel central: l'équation radiale (2)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r R_\ell) + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m r^2} + V(r) \right) R_\ell(r) = E_\ell R_\ell(r) \quad (1)$$

Transformation

Si on pose $u_\ell(r) = r R_\ell(r)$, alors:

a) On a(**) $\int_0^\infty |u_\ell(r)|^2 dr = \int_0^\infty |R_\ell(r)|^2 r^2 dr < \infty$, donc $u_\ell \in L^2(\mathbb{R}^+, dr)$,

(**) Pour des états confinés

b) u_ℓ vérifie l'équation:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u_\ell''(r) + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m r^2} + V(r) \right) u_\ell(r) = E_\ell u_\ell(r)$$

c) Tout se passe comme si on devait résoudre une éq. de Schrödinger stationnaire 1D sur la demi-droite $[0, \infty[$, avec un Hamiltonien \hat{H}_ℓ tel que:

$$\hat{H}_\ell = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}(r) \quad \text{avec} \quad V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m r^2} + V(r)$$

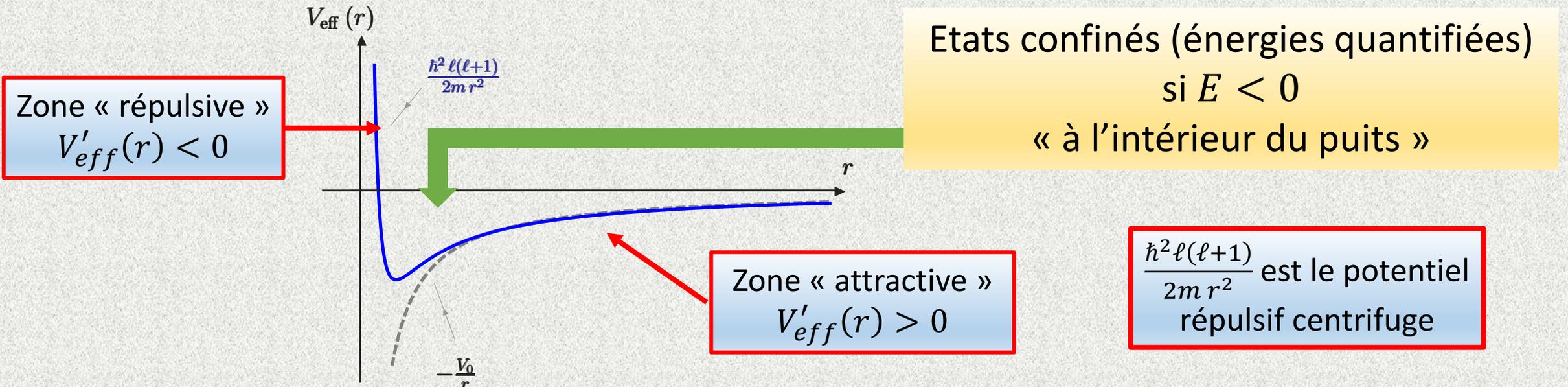
Le potentiel central: l'équation radiale (3)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u_\ell''(r) + V_{eff}(r) u_\ell(r) = E_\ell u_\ell(r)$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} + V(r) \text{ et } r \in \mathbb{R}^+$$

Le potentiel effectif

Exemple: Si on prend pour $V(r)$ le cas d'un **potentiel coulombien attractif**, soit $V(r) = -V_0/r$ avec $V_0 > 0$, on a la figure ci-dessous ($\ell \neq 0$):



Le potentiel central: l'équation radiale (4)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u_\ell''(r) + V_{eff}(r) u_\ell(r) = E_\ell u_\ell(r)$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} + V(r) \text{ et } r \in \mathbb{R}^+$$

La méthode de résolution du problème

Même méthode que pour l'éq. de Schrödinger 1D habituelle en considérant que la contrainte $r \geq 0$ est assimilable à un mur de potentiel infini:

- Il faut imposer $u_\ell(\mathbf{0}) = \mathbf{0}$ (pas de contrainte sur la dérivée)
- Il faut imposer que $u_\ell(r)$ ne diverge pas à l'infini.

Théorème (important pour l'étude des dégénérescences et des ECOC): on montre que le

spectre de $\hat{H}_\ell = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}(r)$ n'est jamais dégénéré (pour chaque valeur propre E_ℓ de l'éq. $\hat{H}_\ell u_\ell = E_\ell u_\ell$ il n'y a qu'une seule fonction propre u_ℓ).

Le potentiel central: Conclusion (1)

Cas où $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = +\infty$ (potentiel confinant)

- Dans ce cas tous les états propres des Hamiltoniens \hat{H}_ℓ sont des états dits « liés » (ou confinés), et il y en a une infinité pour chaque valeur de ℓ .
- Les énergies propres de chaque \hat{H}_ℓ sont toutes « quantifiées » et donc indexables par un nombre entier $n \in \mathbb{N}$. On obtient donc des énergies propres $E_{n,\ell}$.
- Pour chaque énergie $E_{n,\ell}$ on a une (seule) fonction propre radiale $u_{n,\ell}(r)$.
- Pour chaque énergie $E_{n,\ell}$ on a donc $2\ell + 1$ fonctions propres $\psi_{n\ell m}$ à 3D du problème initial données par:

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad \text{avec} \quad R_{n\ell}(r) = \frac{u_{n\ell}(r)}{r}$$

(Rappel: $\ell \in \mathbb{N}, m \in \mathbb{Z}, |m| \leq \ell \Rightarrow 2\ell + 1$ valeurs de m pour ℓ donné).

- L'ensemble $\{\hat{H}, \vec{L}^2, \hat{L}_z\}$ est un ECOC. En effet pour chaque couple (ℓ, m) donné (jeu de valeurs propres de \vec{L}^2 et \hat{L}_z), la donnée d'une énergie $E_{n\ell}$ définit une unique fonction radiale $u_{n,\ell}(r)$ et donc un unique état propre $\psi_{n\ell m}$.

Le potentiel central: Conclusion (2)

Cas où $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = V_0$ fini (potentiel non-confinant)

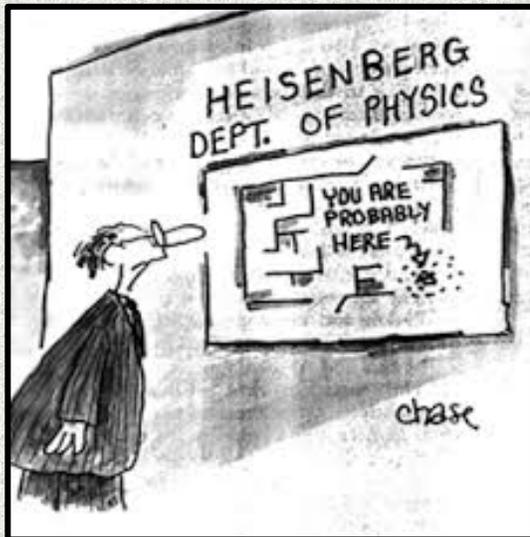
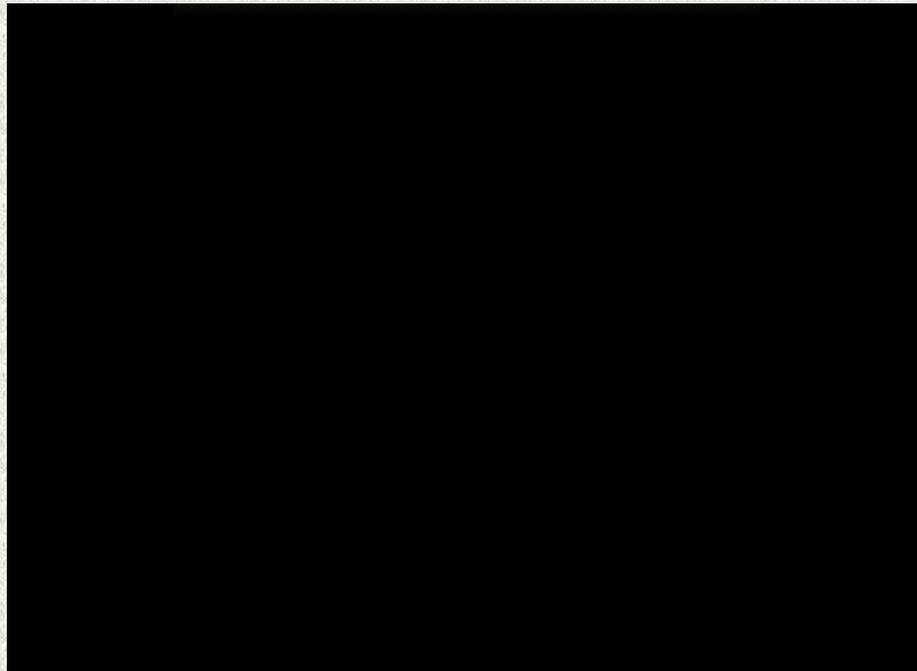
Dans ce cas la situation est plus complexe:

- Si l'énergie $E < V_0$, le potentiel $V_{eff}(r)$ peut posséder (ou pas) un puits de potentiel et donc des états « liés » (donc des états et des énergies quantifiées indexés par des nombres entiers), et ceci peut aussi dépendre de la valeur de ℓ .
- Si l'énergie $E > V_0$, alors la particule peut « aller à l'infini », on n'a plus de quantification de l'énergie: on se trouve dans la partie « continue » du spectre d'énergie.
- Mais même dans cette situation l'ensemble $\{\hat{H}, \vec{L}^2, \hat{L}_z\}$ est un ECOC. En effet pour une donnée de (ℓ, m) et d'une énergie E , l'équation radiale $\hat{H}_\ell u_\ell = E u_\ell$ donne toujours une seule solution u_ℓ .

Application: Le potentiel coulombien attractif $V(r) = -\frac{V_0}{r}$ avec $V_0 > 0$. Ceci correspond à la description de l'atome d'hydrogène....Nous verrons cela en MQII.



FIN DE MQ1



Passez de
bonnes fêtes

