

Chapitre 8

THÉORIE DES PERTURBATIONS STATIONNAIRES

Considérons une particule sans spin, de charge q , de masse m soumise à l'énergie potentielle centrale $V(r)$ et au champ électrique extérieur \vec{E} . L'hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) - q \vec{E} \cdot \vec{r}$$

L'équation d'évolution s'écrit

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = H |\psi\rangle$$

Lorsque \vec{E} varie avec le temps (pas trop rapidement, en particulier lorsque la création de particules nouvelles est exclue), une bonne approximation consiste à conserver la forme de l'équation d'évolution et de l'hamiltonien en considérant que celui-ci dépend du temps :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = H |\psi\rangle \text{ avec}$$
$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) - q \vec{E}(t) \cdot \vec{r}$$

Considérons un hamiltonien $H = H_0 + H_1$ où H_0 est indépendant du temps. Nous supposons que les éléments de matrice, non nuls, de H_1 sont très inférieurs aux éléments de matrice, non nuls de H_0 ; ce que l'on note $H_1 \ll H_0$.

Nous posons $H_1 = gH'_1$ où g est un nombre sans dimension, très inférieur à l'unité, tandis que H'_1 est du même ordre de grandeur que H_0 .

La théorie des perturbations a pour but de résoudre l'équation d'évolution par approximations successives suivant les puissances de g (méthode de Rayleigh-Schrödinger).

On admet que g est un paramètre susceptible de prendre des valeurs arbitraires voisines de zéro et on développe les équations suivant les puissances de g . A chaque ordre les équations doivent être satisfaites. En réalité g et H'_1 n'interviennent pas dans les résultats finaux, mais seulement la combinaison $gH'_1 = H_1$.

Pour mettre en oeuvre cette procédure, on distingue deux cas selon que H_1 est fonction du temps ou non.

Lorsque H_1 est indépendant du temps la perturbation est dite "stationnaire". C'est le seul cas que nous considérons dans ce chapitre. Lorsque H_1 est indépendant du temps, il suffit de connaître les valeurs propres de l'hamiltonien, E_n et les états propres correspondants $|u_n\rangle$. La solution générale de l'équation d'évolution s'écrit alors $|\psi\rangle = \sum_n C_n e^{-iE_n t/\hbar} |u_n\rangle$ où les coefficients C_n sont des constantes arbitraires (dépendant des conditions initiales du problème considéré).

Dans le cas d'une perturbation stationnaire H_1 , le problème est complètement résolu si l'on résout l'équation aux valeurs propres de l'énergie.

$$H |\varphi\rangle := (H_0 + H_1) |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle$$

Nous posons :

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= |\varphi_0\rangle + g |\varphi'_1\rangle + g^2 |\varphi'_2\rangle + \dots = |\varphi_0\rangle + |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle + \dots \text{ et} \\ E &= E_0 + gE'_1 + g^2E'_2 + \dots = E_0 + E_1 + E_2 + \dots \end{aligned}$$

Nous admettons que les solutions sont connues à l'ordre zéro (théorie non perturbée : $g = 0$). Nous notons \mathcal{E}_n et $|u_{n,r}\rangle$ les valeurs propres et les vecteurs propres de H_0 , la base $|u_{n,r}\rangle$ étant choisie orthonormale. Nous distinguons le cas où l'énergie non perturbée, $E_0 = \mathcal{E}_n$, n'est pas dégénérée (l'indice "r" est alors inutile) du cas où elle est dégénérée (l'indice "r" prend alors les valeurs entières de 1 à d_n où d_n est l'ordre de dégénérescence de la valeur propre $E_0 = \mathcal{E}_n$).

L'équation aux valeurs propres de l'énergie s'écrit :

$$(H_0 + gH'_1) (|\varphi_0\rangle + g |\varphi'_1\rangle + g^2 |\varphi'_2\rangle + \dots) = (E_0 + gE'_1 + g^2E'_2 + \dots) (|\varphi_0\rangle + g |\varphi'_1\rangle + g^2 |\varphi'_2\rangle + \dots)$$

En identifiant les coefficients de g^k , on obtient les équations

$$\begin{aligned} \text{ordre 0 :} & \quad H_0 |\varphi_0\rangle = E_0 |\varphi_0\rangle \\ \text{ordre 1 (g) :} & \quad H_0 |\varphi_1\rangle + H_1 |\varphi_0\rangle = E_0 |\varphi_1\rangle + E_1 |\varphi_0\rangle \\ \text{ordre 2 (g^2) :} & \quad H_0 |\varphi_2\rangle + H_1 |\varphi_1\rangle = E_0 |\varphi_2\rangle + E_1 |\varphi_1\rangle + E_2 |\varphi_0\rangle \\ \text{etc} & \quad \dots = \dots \end{aligned}$$

De façon générale, nous décomposons $|\varphi\rangle$ sous la forme $|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle + |\delta\varphi\rangle$ où $|\varphi_0\rangle$ est un vecteur du sous-espace vectoriel \mathcal{F}_n , sous-espace propre de H_0 pour la valeur propre \mathcal{E}_n , tandis que $|\delta\varphi\rangle$ est orthogonal à \mathcal{F}_n . On obtient donc les relations :

$$|\varphi_0\rangle = \sum_{r=1}^{d_n} C_r |u_{n,r}\rangle \text{ et } \langle u_{n,r} | \delta\varphi\rangle = 0 \quad (8.1)$$

où $|u_{n,r}\rangle$ (avec $r = 1, 2, \dots, d_n$) est une base orthonormale de \mathcal{F}_n .

Nous pouvons, en outre, imposer que $|\varphi_0\rangle$ soit normalisé. En effet, admettons que $|\Phi\rangle$ soit une solution obtenue par un procédé quelconque. Deux kets proportionnels décrivant le même état physique, nous pouvons considérer que le ket $|\varphi\rangle = \lambda |\Phi\rangle$ est la solution cherchée, en donnant à λ une valeur arbitraire qui nous convienne. Nous décomposons $|\Phi\rangle$ sous la forme $|\Phi\rangle = |\Phi_0\rangle + |\delta\Phi\rangle$ où $|\Phi_0\rangle$ appartient à \mathcal{F}_n tandis que $|\delta\Phi\rangle$ lui est orthogonal. On trouve alors $|\varphi_0\rangle = \lambda |\Phi_0\rangle$. Nous choisissons λ de telle sorte que la condition de normalisation $\langle \varphi_0 | \varphi_0\rangle = 1$ soit satisfaite.

La condition $\langle \varphi_0 | \varphi_0\rangle = 1$ implique le plus souvent que $|\varphi\rangle$ n'est pas normalisé. Compte tenu des relations 8.1, il vient :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_0 | \varphi\rangle &= \langle \varphi_0 | \varphi_0\rangle = 1 \\ \langle \varphi | \varphi\rangle &= \langle \varphi_0 | \varphi_0\rangle + \langle \delta\varphi | \delta\varphi\rangle = 1 + \langle \delta\varphi | \delta\varphi\rangle \end{aligned}$$

Remarquons cependant que l'approximation du premier ordre où $|\delta\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle$ est normalisée (au second ordre près).

En développant la condition $\langle u_{n,r} | \delta\varphi\rangle = 0$ suivant les puissances de g , il vient

$$\langle \varphi_0 | \varphi_0\rangle = 1, \langle u_{n,r} | \varphi_1\rangle = 0 = \langle u_{n,r} | \varphi_2\rangle = \dots = \langle u_{n,r} | \varphi_k\rangle = \dots$$

8.1 Perturbation d'un niveau non dégénéré

E_0 est connue : c'est l'une des valeurs propres de l'hamiltonien non perturbé que nous notons \mathcal{E}_n . Cette valeur propre n'étant pas dégénérée, nous connaissons $|\varphi_0\rangle = |u_n\rangle$.

En multipliant l'équation du premier ordre par $\langle\varphi_0|$ il vient :

$$E_1 = \langle\varphi_0|H_1|\varphi_0\rangle \Rightarrow E = \mathcal{E}_n + \langle u_n|H_1|u_n\rangle + O(g^2)$$

Le vecteur $|\varphi_1\rangle$ étant orthogonal à \mathcal{F}_n , on pose $|\varphi_1\rangle = \sum_{k \neq n} \sum_{r=1}^{d_k} C_{k,r} |u_{k,r}\rangle$ où $|u_{k,r}\rangle$ est une base de l'espace propre de H_0 associé à la valeur propre $\mathcal{E}_k \neq \mathcal{E}_n$, avec $r = 1, 2, \dots, d_k$ lorsque la dégénérescence de cet espace est d'ordre d_k . L'équation du premier ordre fournit les coefficients $C_{k,r}$:

$$|\varphi\rangle = |u_n\rangle + \sum_{k \neq n} \sum_{r=1}^{d_k} |u_{k,r}\rangle \frac{\langle u_{k,r}|H_1|u_n\rangle}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_k} + O(g^2)$$

A ce stade nous connaissons $E_0 = \mathcal{E}_n$, E_1 , $|\varphi_0\rangle = |u_n\rangle$ et $|\varphi_1\rangle$.

En multipliant les deux membres de l'équation du second ordre par $\langle\varphi_0| = \langle u_n|$, on obtient E_2 et donc E au second ordre :

$$E = \mathcal{E}_n + \langle u_n|H_1|u_n\rangle + \sum_{k \neq n} \sum_{r=1}^{d_k} \frac{\langle u_n|H_1|u_{k,r}\rangle \langle u_{k,r}|H_1|u_n\rangle}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_k} + O(g^3)$$

L'orthogonalité de $|\varphi_2\rangle$ et \mathcal{F}_n permet de développer $|\varphi_2\rangle$ sur les kets $\{|u_{k,r}\rangle\}$ pour les valeurs de $k \neq n$ avec $r = 1, 2, \dots, d_k$. L'équation du second ordre fournit alors l'expression de $|\varphi_2\rangle$.

La méthode se poursuit à tous ordres.

8.2 Perturbation d'un niveau dégénéré

Nous considérons maintenant le cas où $E_0 = \mathcal{E}_n$ est une valeur propre dégénérée (d'ordre d_n). Remarquons que $|\varphi_0\rangle$ n'est pas complètement connu.

On remplace $|\varphi_0\rangle = \sum_{r=1}^{d_n} C_r |u_{n,r}\rangle$ dans l'équation du premier ordre :

$$H_0 |\varphi_1\rangle + H_1 \sum_{r=1}^{d_n} C_r |u_{n,r}\rangle = \mathcal{E}_n |\varphi_1\rangle + E_1 \sum_{r=1}^{d_n} C_r |u_{n,r}\rangle$$

Nous multiplions les deux membres de l'équation précédente par $\langle u_{m,s}|$ en distinguant les cas $m = n$ et $m = k \neq n$. Nous utilisons les relations $H_0 |u_{m,s}\rangle = \mathcal{E}_m |u_{m,s}\rangle$, $\langle u_{n,s}|\varphi_1\rangle = 0$ et $\langle u_{k,r}|\varphi_0\rangle = 0$; il vient

$$\sum_{r=1}^{d_n} C_r \langle u_{n,s}|H_1|u_{n,r}\rangle = E_1 C_s \quad (8.2)$$

$$\langle u_{k,r}|\varphi_1\rangle \mathcal{E}_k + \langle u_{k,r}|H_1|\varphi_0\rangle = \langle u_{k,r}|\varphi_1\rangle \mathcal{E}_n \quad (8.3)$$

La première des équations précédentes permet souvent de déterminer E_1 et C_r . En effet, on pose $H_{1,sr} := \langle u_{n,s}|H_1|u_{n,r}\rangle$ et on introduit l'écriture matricielle

$$\bar{C} = \begin{pmatrix} C_1 \\ \dots \\ C_r \\ \dots \\ C_{d_n} \end{pmatrix}, \quad \overline{\overline{H}}_{1n} = \begin{pmatrix} H_{1,11} & \dots & H_{1,1r} & \dots & H_{1,1d_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{1,s1} & \dots & H_{1,sr} & \dots & H_{1,sd_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{1,d_n1} & \dots & H_{1,d_nr} & \dots & H_{1,d_nd_n} \end{pmatrix}$$

L'espace des matrices considéré est de dimension $d_n > 1$. La matrice $\overline{\overline{H}}_{1n}$ est une représentation matricielle de la restriction de l'opérateur H_1 au sous-espace \mathcal{F}_n .

L'équation 8.2 s'écrit alors :

$$\overline{\overline{H}}_{1n} \bar{C} = E_1 \bar{C} \quad (8.4)$$

C'est l'équation aux valeurs propres de $\overline{\overline{H}}_{1n}$. La perturbation E_1 est donc l'une des valeurs propres de $\overline{\overline{H}}_{1n}$ tandis que le vecteur $|\varphi_0\rangle$ est représenté par la matrice \bar{C} , vecteur propre de $\overline{\overline{H}}_{1n}$ associé à E_1 .

Nous notons $\Delta\mathcal{E}_{n,r}$ les diverses valeurs propres de $\overline{\overline{H}}_{1n}$. A ce stade, le spectre de H est connu (au second ordre près) : il est formé de l'ensemble des valeurs $\mathcal{E}_n + \Delta\mathcal{E}_{n,r}$.

Lorsqu'on considère la valeur propre $\Delta\mathcal{E}_{n,r}$ de $\overline{\overline{H}}_{1n}$ deux cas peuvent se produire.

1. La valeur propre, $\Delta\mathcal{E}_{n,r}$, n'est pas dégénérée. Le sous-espace propre associé est donc de dimension 1. La matrice \bar{C} correspondante est complètement connue (à un facteur multiplicatif près). Le vecteur $|\varphi_0\rangle$ est donc complètement connu, il est unique (à un facteur multiplicatif près). Les équations 8.3 permettent alors de déterminer $|\varphi_1\rangle$ (voir aussi la section suivante). Au second ordre près, à l'énergie $\mathcal{E}_n + \Delta\mathcal{E}_{n,r}$ correspond un seul vecteur propre. Cette énergie n'est pas dégénérée.

Si aucune des valeurs propres de $\overline{\overline{H}}_{1n}$ n'est dégénérée, elles sont toutes différentes. Au premier ordre, dans ce cas, le spectre de H est constitué de d_n valeurs différentes. A chacune de ces valeurs correspond un vecteur propre unique (défini à une constante multiplicative près). La dégénérescence de \mathcal{E}_n est complètement levée par la perturbation du premier ordre.

2. La valeur propre, $\Delta\mathcal{E}_{n,r}$, est dégénérée (d'ordre d). Le sous-espace propre associé est donc de dimension $d > 1$. Considérons une base de ce sous-espace formée des matrices $\{\bar{C}_1, \dots, \bar{C}_d\}$. A chacune de ces matrices, \bar{C}_ℓ , est associé un vecteur $|\varphi_0\rangle_\ell$. Toute combinaison linéaire, normalisée, de $|\varphi_0\rangle_1, |\varphi_0\rangle_2, \dots, |\varphi_0\rangle_d$ constitue un vecteur $|\varphi_0\rangle$ acceptable qui satisfait les équations 8.2. Les équations 8.3 permettent alors de déterminer $|\varphi_1\rangle$ (voir aussi la section suivante). De tels vecteurs forment un sous-espace vectoriel de dimension d . Au second ordre près, chacun des vecteurs de ce sous-espace est vecteur propre de H pour la même valeur propre $\mathcal{E}_n + \Delta\mathcal{E}_{n,r}$. Une dégénérescence (d'ordre d) subsiste pour cette valeur propre de l'énergie.

Si $\overline{\overline{H}}_{1n}$ possède plusieurs valeurs propre, $\Delta\mathcal{E}_{n,r}$, distinctes, en nombre inférieur à d_n , la perturbation lève partiellement la dégénérescence au premier ordre. Il peut arriver que la dégénérescence de l'énergie soit complètement levée aux ordres supérieurs mais elle peut aussi subsister à tous ordre. C'est le cas lorsque H est lui-même dégénéré.

8.3 Formules d'itération

Il parfois nécessaire de pousser le calcul des perturbations à un ordre élevé. La méthode d'itération que nous présentons ici est souvent d'une utilisation plus commode que le développement en puissance de g . Elle nécessite cependant la connaissance de $|\varphi_0\rangle$.

Nous considérons l'hamiltonien $H = H_0 + H_1$. Nous voulons résoudre l'équation aux valeurs propres de H , c'est à dire l'équation $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$. En utilisant les mêmes notations que précédemment, nous posons

$$\begin{aligned} H_0|\varphi_0\rangle &= E_0|\varphi_0\rangle \text{ avec } E_0 = \mathcal{E}_n \\ |\varphi\rangle &= |\varphi_0\rangle + |\delta\varphi\rangle \text{ et } E = E_0 + \delta E \text{ avec} \\ |\varphi_0\rangle &= \sum_{r=1}^{d_n} C_r |u_{n,r}\rangle \text{ et } \langle u_{n,r} | \delta\varphi\rangle = 0 \text{ pour tous } r. \end{aligned}$$

Cette dernière relation implique $|\delta\varphi\rangle := \sum_{k \neq n} \sum_{r=1}^{d_k} |u_{k,r}\rangle \langle u_{k,r} | \delta\varphi\rangle$ et $\langle \varphi_0 | \delta\varphi\rangle = 0$.

Nous imposons la condition de normalisation $\langle \varphi_0 | \varphi_0\rangle = 1$. Il vient

$$\langle \varphi_0 | \varphi\rangle = \langle \varphi_0 | \varphi_0\rangle = 1.$$

Nous admettons que $|\varphi_0\rangle$ est connu. Nous développons l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien ci-dessus sous la forme :

$$\begin{aligned} H_0|\varphi_0\rangle &= E_0|\varphi_0\rangle \\ H_0|\delta\varphi\rangle + H_1|\varphi\rangle &= E_0|\delta\varphi\rangle + \delta E|\varphi\rangle \end{aligned}$$

En multipliant la seconde équation par $\langle \varphi_0 |$, il vient :

$$\boxed{\delta E = \langle \varphi_0 | H_1 | \varphi\rangle} \quad (8.5)$$

En multipliant cette même équation par $\langle u_{k,r} |$ avec $k \neq n$ et en utilisant les relations $\langle u_{k,r} | \varphi\rangle = \langle u_{k,r} | \delta\varphi\rangle$, on obtient :

$$|\delta\varphi\rangle = \sum_{k \neq n} \sum_{r=1}^{d_k} |u_{k,r}\rangle \langle u_{k,r} | \delta\varphi\rangle = \sum_{k \neq n} \sum_{r=1}^{d_k} |u_{k,r}\rangle \frac{\langle u_{k,r} | H_1 | \varphi\rangle}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_k + \delta E}$$

Dans le cas $|\delta E| < |\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_k|$, il vient :

$$\boxed{|\delta\varphi\rangle = \sum_{k \neq n} \sum_{r=1}^{d_k} |u_{k,r}\rangle \frac{\langle u_{k,r} | H_1 | \varphi\rangle}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_k} \left(1 + \frac{\delta E}{\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_n} + \left(\frac{\delta E}{\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_n} \right)^2 + \dots \right)} \quad (8.6)$$

Ces équations se résolvent par itération.

Premier ordre : $|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle$ (connu), $\delta E = E_1$, $|\delta\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle$.

On détermine $|\varphi_1\rangle = |\delta\varphi\rangle$ en posant $\delta E = 0$ et $|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle$ dans l'équation 8.6. L'erreur commise est alors du second ordre; elle est négligeable. De même, on détermine $E_1 = \delta E$ en posant $|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle$ dans l'équations 8.5.

$$\text{l'équ 8.5} \Rightarrow E_1 = \langle \varphi_0 | H_1 | \varphi_0\rangle + O_2$$

$$\text{l'équ 8.6} \Rightarrow |\varphi_1\rangle = \sum_{k \neq n} \sum_{r=1}^{d_k} |u_{k,r}\rangle \frac{\langle u_{k,r} | H_1 | \varphi_0\rangle}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_k} + O_2 \quad (8.7)$$

Le symbole O_2 représente les termes du second ordre (i.e. proportionnels à g^2) qui apparaissent dans la méthode de Rayleigh-Schrödinger et que nous avons négligé. De même, ci-dessous, les termes $O(g^n)$ que nous négligeons sont notés O_n .

Deuxième ordre : $|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle + |\varphi_1\rangle$ (connu), $\delta E = E_1 + E_2$ (où E_1 est connu), $|\delta\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle$ (où $|\varphi_1\rangle$ est connu).

On détermine $|\delta\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle$ en posant $\delta E = E_1$ et $|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle + |\varphi_1\rangle$ dans l'équation 8.6 et en négligeant les termes d'ordre O_3 . On détermine $\delta E = E_1 + E_2$ en posant $|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle + |\varphi_1\rangle$ dans l'équation 8.5. L'erreur commise est alors d'ordre 3; elle est négligeable.

$$(8.5) \Rightarrow E_1 + E_2 = \langle\varphi_0|H_1|\varphi_0\rangle + \langle\varphi_0|H_1|\varphi_1\rangle + O_3$$

$$(8.6) \Rightarrow |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle = \sum_{k \neq nr=1}^{d_k} \sum_{r=1}^{d_k} |u_{k,r}\rangle \frac{\langle u_{k,r}|H_1|\varphi_0\rangle}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_k} + \sum_{k \neq nr=1}^{d_k} \sum_{r=1}^{d_k} |u_{k,r}\rangle \frac{\langle u_{k,r}|H_1|\varphi_1\rangle}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_k} \\ + \sum_{k \neq nr=1}^{d_k} \sum_{r=1}^{d_k} |u_{k,r}\rangle \frac{\langle u_{k,r}|H_1|\varphi_0\rangle}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_k} \cdot \frac{E_1}{\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_n} + O_3$$

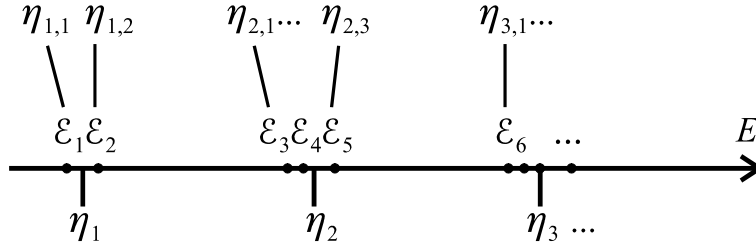
Dans les équations précédentes, E_1 et $|\varphi_1\rangle$ sont connus ainsi que chacun des termes des membres de droite. On en déduit E_2 et $|\varphi_2\rangle$.

Les termes des divers ordres suivants s'obtiennent en poursuivant l'itération.

Remarquons que cette méthode est applicable lorsque $|\delta E| < |\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_k|$. Cette condition doit être, pour le moins, vérifiée a posteriori.

8.4 Quasi-dégénérescence

Considérons le cas $H_0 = \sum |u_m\rangle \mathcal{E}_m \langle u_m|$ où $\{|u_m\rangle\}$ est une base orthonormale de vecteurs propres de H_0 . Nous supposons ici que les sous-espaces propres de valeur propre \mathcal{E}_m ne sont pas dégénérés, mais se répartissent en des groupes valeurs très voisines. Si on ajoute une perturbation à H_0 , la relation $|\delta E| < |\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_k|$ peut ne pas être vérifiée, car certaines valeurs voisines d'un même groupe sont très proches.



Spectre de l'énergie dans le cas quasi-dégénéré.

On note η_n la valeur centrale de chaque groupe ($n = 1, 2, \dots, N$) et $\eta_{n,r}$ les énergies du groupe numéro n (avec $r = 1, 2, \dots, r_n$).

Avec ces notations, il vient $H_0 = \sum_{n=1}^N \sum_{r=1}^{r_n} |u_{n,r}\rangle \eta_{n,r} \langle u_{n,r}|$ où $|u_{n,r}\rangle$ est le vecteur propre de H_0 pour la valeur propre $\eta_{n,r}$. Remarquons que nous avons effectué ici un simple changement de notations; les énergies $\eta_{n,r}$ et les vecteurs $|u_{n,r}\rangle$ sont les énergies \mathcal{E}_m et les vecteurs $|u_m\rangle$ du développement initial de H_0 .

On pose $H_0 = H_{00} + H_{01}$ avec

$$H_{00} := \sum_{n=1}^N \sum_{r=1}^{r_n} |u_{n,r}\rangle \eta_n \langle u_{n,r}| \quad \text{et} \quad H_{01} := \sum_{n=1}^N \sum_{r=1}^{r_n} |u_{n,r}\rangle (\eta_{n,r} - \eta_n) \langle u_{n,r}|$$

Le ket $|u_{n,r}\rangle$ est vecteur propre de H_0 pour la valeur propre $\eta_{n,r}$, c'est également un vecteur propre de H_{00} pour la valeur propre η_n et de H_{01} pour la valeur propre $\eta_{n,r} - \eta_n$. Remarquons que la valeur propre η_n de H_{00} est dégénérée, d'ordre r_n .

On décompose l'hamiltonien $H = H_0 + H_1$ sous la forme $H = H_{00} + (H_{01} + H_1)$. On considère que H_{00} est l'hamiltonien non perturbé tandis que la perturbation est $(H_{01} + H_1)$. Dans ces conditions, le spectre de l'hamiltonien non perturbé est η_n et la relation $|\delta E| < |\eta_n - \eta_k|$ peut être satisfaite même lorsque $\delta E > |\eta_{n,r} - \eta_{n,r'}|$ car $|\eta_n - \eta_k| \gg |\eta_{n,r} - \eta_{n,r'}|$.

Le prix à payer est l'introduction de dégénérescences dans le spectre des énergies non perturbées $\{\eta_n\}$. Cette façon de procéder peut être utilisée dans le cas où $H_1 = 0$. Elle permet alors d'obtenir les valeurs propres et les vecteurs propres de H_0 . De telles situations se rencontrent en physique moléculaire.

8.5 Perturbations multiples

Considérons l'hamiltonien $H = H_0 + H_1 + H_2$ où H_1 et H_2 sont des perturbations de H_0 d'ordres de grandeur différents. Pour fixer les idées admettons la relation $H_1 \gg H_2$.

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres de H , on opère en deux étapes.

- On résout l'équation aux valeurs propres de $H_0 + H_1$ par la méthode des perturbations jusqu'à l'ordre N . On obtient alors les valeurs propres et les vecteurs propres de $H_0 + H_1$ avec une précision suffisante si N est assez élevé.
- On résout l'équation aux valeurs propres de $(H_0 + H_1) + H_2$ par la méthode des perturbations en considérant que $H_0 + H_1$ est l'hamiltonien non perturbé. L'ordre de grandeur des corrections introduites par H_2 détermine alors l'ordre N de l'étape précédente. Il serait en effet incohérent de négliger dans la première étape des corrections plus importantes que celles prises en compte dans la dernière étape.

Remarquons que parfois l'intérêt porte seulement sur la levée des dégénérescences. Dans ce cas, la cohérence des ordres de grandeurs numériques n'est pas toujours indispensable et les calculs peuvent souvent être simplifiés. Il en est de même si l'on ne veut pas estimer les valeurs des énergies, mais seulement les perturbations introduites par H_2 .

Avant d'entreprendre de longs et fastidieux calculs, il faut cerner avec précision ce que l'on souhaite calculer et prendre le temps d'établir une méthode aussi simple que possible.

Chapitre 9

APPLICATIONS DE LA THÉORIE DES PERTURBATIONS SUR LES SYSTÈMES ATOMIQUES

9.1 Introduction du spin et corrections relativistes

9.1.1 Généralités

Pour décrire complètement l'électron, il faut tenir compte de son spin et des corrections relativistes. Dans ce but, il est nécessaire de substituer l'équation de Dirac à l'équation d'évolution non relativiste.

Lorsqu'on tient compte des premières corrections relativistes, l'électron est décrit par une matrice à deux composantes, appelée "spineur". L'espace des états correspondants est $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{position} \otimes \mathcal{E}_{spin}$ où $\mathcal{E}_{position}$ est l'espace des positions, de base $\{|\vec{r}\rangle\}$, tandis que \mathcal{E}_{spin} est l'espace des états de spin ($s = 1/2$) de base $\{|s, m_s\rangle\}$ avec $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Dans ces conditions, un état électronique est caractérisé par les nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ et m_s ; il est en effet inutile de spécifier la valeur de s qui vaut $1/2$ dans ce cas. On préfère parfois, utiliser la base standard et décrire l'état électronique au moyen des nombres quantiques n, ℓ, j, m_j . Un électron dont les nombres quantiques sont n, ℓ et j est dit "dans l'état $n x_j$ " où la lettre x est remplacé par un symbole qui désigne la valeur de ℓ , comme nous l'avons déjà indiqué lors de l'étude des moment cinétiques orbitaux :

$$\begin{array}{cccccc} \ell = & 0 & 1 & 2 & 3 & \dots \\ x : & s & p & d & f & \dots \end{array}$$

Ainsi l'électron $2p_{1/2}$ correspond à un état dont m_j n'est pas spécifié, mais dont $n = 2, \ell = 1$ et $j = 1/2$ (*).

Lorsque l'électron est soumis à un champ électromagnétique de potentiel scalaire U et de potentiel vecteur \vec{A} , on démontre que l'hamiltonien correspondant s'écrit (cf. bibliographie) :

$$\begin{aligned} H = & \frac{\vec{\pi}^2}{2m_e} \left(1 - \frac{\vec{\pi}^2}{(2m_e c)^2} \right) + q_e U \\ & - \frac{q_e}{m_e} \vec{S} \cdot \vec{B} - \frac{q_e}{2(m_e c)^2} \vec{S} \cdot (\vec{E} \wedge \vec{p}) - \frac{q_e \hbar^2}{8(m_e c)^2} \text{div} [\vec{E}] \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \vec{\pi} &= \vec{p} - q_e \vec{A}, \quad \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla} = -i\hbar \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \\ \vec{B} &= \overrightarrow{\text{rot}} [\vec{A}], \quad \vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} [U] - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \end{aligned}$$

*Il existe deux possibilités seulement pour les états p , ce sont $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$ car $|\ell - s| \leq j \leq \ell + s$ avec, ici, $s = 1/2$.

Remarquons la présence du terme de couplage $-\frac{q_e}{m_e} \vec{S} \cdot \vec{B}$ entre le spin électronique et le champ magnétique \vec{B} . Ce terme est de la forme $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ où $\vec{\mu} = 2 \times \frac{q_e}{2m_e} \vec{S}$ est interprété comme le moment magnétique associé au spin électronique. Ainsi se trouve justifiée la valeur du facteur de Landé correspondant $g_S = 2$ (voir le paragraphe 6.3).

Lorsqu'on assimile l'atome alcalin au système formé par un électron soumis au champ central créé par le noyau et le cœur électronique, il vient :

$$\begin{aligned} \vec{A} &= \vec{0}, \quad U = V(r), \quad \vec{E} = -\frac{dV}{dr} \frac{\vec{r}}{r} \Rightarrow \\ H &= H_0 + H_{SO} + H_{mv} + H_D \end{aligned}$$

avec, pour l'hydrogène, $V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$

Les termes H_{SO} , H_{mv} , et H_D sont le terme de couplage spin-orbite, le terme de correction cinématique et le terme de Darwin.

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(r) && \sim 10 \text{ eV} \\ H_{SO} &= \frac{1}{2(m_e c)^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} && \sim 10^{-3} \text{ eV} \\ H_{mv} &= \frac{\vec{p}^2}{2m_e} \cdot \frac{\vec{p}^2}{(2m_e c)^2} && \sim 10^{-3} \text{ eV} \\ H_D &= -\frac{q_e \hbar^2}{8(m_e c)^2} \text{div} \left[\vec{E} \right] && \sim 10^{-3} \text{ eV} \end{aligned}$$

Les termes H_{SO} , H_{mv} , et H_D sont du même ordre de grandeur : $H_{SO} \sim H_{mv} \sim H_D \sim \alpha^2 H_0 \sim 10^{-3} \text{ eV}$, cependant cet aspect numérique ne doit pas occulter les aspects qualitatifs importants. La perturbation $H_{SO} + H_{mv} + H_D = H_f$ provoque une modification de la structure des niveaux d'énergie de l'atome appelée "**structure fine**".

9.1.2 Couplage spin-orbite

Pour déterminer la structure fine nous utilisons la théorie des perturbations stationnaires limitée au premier ordre (cf. la section 8.2). La valeur non perturbée de l'énergie est $E_0 = \mathcal{E}_{n,\ell} := E_{n,\ell}$, calculée ci-dessus. Elle est dégénérée. Le sous-espace propre de H_0 correspondant est $\mathcal{F}_{n,\ell}$.

La perturbation considérée est $H_1 = H_{mv} + H_D + H_{SO}$. Les états propres de l'énergie d'ordre zéro sont les vecteurs propres de la restriction de H_1 au sous-espace $\mathcal{F}_{n,\ell}$. Les valeurs propres correspondantes sont les perturbations de l'énergie que nous cherchons.

Nous choisissons les états propres, $|n, \ell, m_\ell\rangle$ de H_0 , \vec{L}^2 et L_z comme base de l'espace $\mathcal{E}_{\text{position}}$.

La base composée de l'espace des états s'écrit $|n, \ell, m_\ell\rangle |s, m_s\rangle := |n, \ell, s; m_\ell, m_s\rangle$. Les relations de commutations $[L_z, H_{mv}] = [L_z, H_D] = 0$ et $[S_z, H_{mv}] = [S_z, H_D] = 0$ impliquent alors

$$\begin{aligned} \langle n, \ell, s; m'_\ell, m'_s | H_{mv} | n, \ell, s; m_\ell, m_s \rangle &= \xi_{(mv)n,\ell} \delta_{m'_\ell, m_\ell} \delta_{m'_s, m_s} \\ \langle n, \ell, s; m'_\ell, m'_s | H_D | n, \ell, s; m_\ell, m_s \rangle &= \xi_{(D)n,\ell} \delta_{m'_\ell, m_\ell} \delta_{m'_s, m_s} \end{aligned}$$

On en déduit que $H_{mv} + H_D$ est un multiple de l'unité dans le sous-espace $\mathcal{F}_{n,\ell}$ où n et ℓ sont donnés. Ainsi la restriction à $\mathcal{F}_{n,\ell}$ de l'opérateur $H_{mv} + H_D$ admet tous les vecteurs

de $\mathcal{F}_{n,\ell}$ pour vecteurs propres, en particulier les vecteurs de la base standard $|n, \ell, s; j, m_j\rangle$ avec la valeur propre $\xi_{(mv)n,\ell} + \xi_{(D)n,\ell} := \Delta_{n,\ell}$

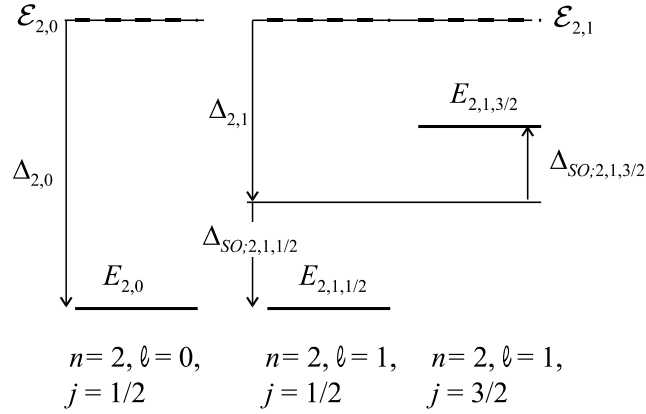
De même, on vérifie que la restriction à $\mathcal{F}_{n,\ell}$ de l'opérateur $\frac{1}{2(m_e c)^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$ est multiple de l'unité. En utilisant la base standard il vient :

$$\langle n, \ell, s; j', m'_j | \frac{1}{2(m_e c)^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} | n, \ell, s; j, m_j \rangle = \xi_{(SO)n,\ell} \delta_{j,j'} \delta_{m_j,m'_j}$$

Nous utilisons la relation $2\vec{L} \cdot \vec{S} = \vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2$ pour vérifier que les vecteurs de la base standard $|n, \ell, s; j, m_j\rangle$, sont des vecteurs propres de la restriction de H_{SO} au sous-espace $\mathcal{F}_{n,\ell}$ pour la valeur propre $\Delta_{SO;n,\ell,j} := \frac{\hbar^2}{2} \xi_{(SO)n,\ell} \left(j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right)$ avec $j = \ell \pm 1/2$.

Par conséquent les vecteurs $|n, \ell, s; j, m_j\rangle$ sont les vecteurs propres de la restriction de H_1 au sous-espace $\mathcal{F}_{n,\ell}$ pour la valeur propre $\Delta_{n,\ell} + \Delta_{SO;n,\ell,j}$. L'énergie est donc $E_{n,\ell,j} = \mathcal{E}_{n,\ell} + \Delta_{n,\ell} + \Delta_{SO;n,\ell,j}$.

Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie non-perturbée ne dépend que de n . Le sous-espace correspondant est donc noté \mathcal{F}_n . Cependant, les relations de commutation précédentes (auxquelles il convient d'ajouter la relation $[\vec{L}^2, H_1] = 0$) permettent de démontrer que $|n, \ell, s; j, m_j\rangle$ est encore un vecteur propre de la restriction de H_1 au sous-espace \mathcal{F}_n . Les niveaux d'énergie sont donnés dans le diagramme ci-dessous.



Structure fine du niveau $n = 2$ de l'hydrogène.

Le fait que les énergies non perturbées (valeurs propres de H_0) soient indépendantes de ℓ (i.e. $\mathcal{E}_{2,0} = \mathcal{E}_{2,1}$) est une propriété du potentiel central de l'atome d'hydrogène ($V \propto 1/r$). Le fait que $\Delta_{2,0} = \Delta_{2,1} + \Delta_{SO;2,1,1/2}$ est aussi une propriété de l'hydrogène dont on peut montrer que l'énergie dépend de n et j (et non de n et ℓ) lorsqu'on prend en compte la relativité. En effet, dans le cas de l'atome d'hydrogène, en abandonnant l'approximation non relativiste, on démontre que l'énergie s'exprime sous la forme :

$$E_{n,j} = m_e c^2 \left[1 + \alpha^2 \left(n - j - 1/2 + \sqrt{(j + 1/2)^2 - \alpha^2} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

En posant $\alpha = 0$ (suppression de tout couplage électrostatique) on retrouve l'expression relativiste de l'énergie d'une particule de masse m_e au repos : $E = m_e c^2$. En

négligeant α^4 sans négliger α^2 on trouve $E_{n,j} = m_e c^2 - \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{n^2}$, ce qui est l'expression non relativiste à laquelle est ajoutée l'énergie de masse.

Une correction intervient dans le cadre de l'électrodynamique quantique (quantification du champ électromagnétique). Dans le cadre de cette théorie (très bien vérifiée aujourd'hui), l'absence de particules correspond à un état quantique particulier : "le vide". La nullité du champ électrique s'interprète alors comme la nullité de sa valeur moyenne sur le vide. Cependant, son écart quadratique moyen n'est pas nul. Les fluctuations (quantiques) du champ électrique provoquent une modification de la formule ci-dessus. Ainsi, le niveau $2p_{1/2}$ (soit $n = 2, \ell = 1, j = 1/2$) a-t-il une énergie un peu plus petite que le niveau $2s_{1/2}$ correspondants tous deux à la même valeur de j . Ce terme est le déplacement de Lamb ("Lamb shift" en Anglais) de l'ordre de $4,4 \cdot 10^{-6}$ eV.

L'effet principal du couplage spin-orbite est le dédoublement des niveaux d'énergie $\ell \geq 1$ suivant les valeurs de j (soit $\ell + \frac{1}{2}$, soit $\ell - \frac{1}{2}$). Ce dédoublement est responsable, par exemple, du doublet du sodium dont la raie jaune est en fait constituée de deux raies voisines (voir la bibliographie).

9.1.3 Couplage hyperfin

Dans l'étude de la structure fine nous avons assimilé l'atome à un électron soumis au potentiel central du cœur électronique et du noyau. Cette approximation doit être corrigée pour prendre en considération les termes déjà évoqués, mais aussi d'autres termes que nous n'avons pas étudié comme la polarisation du cœur. L'une des autres corrections importantes consiste en particulier à tenir compte du moment magnétique du noyau.

Dans l'atome d'hydrogène le noyau est un proton. Le spin du proton est $I = 1/2$. Supposons, pour simplifier, que le proton reste immobile à l'origine.

L'espace des états est engendré par la base $\{|n, \ell, m_\ell\rangle |s, m_s\rangle |I, m_I\rangle\}$ où $|I, m_I\rangle$ représente une base de l'espace des états de spin du proton ($I = \frac{1}{2}, m_I = \pm \frac{1}{2}$).

Le proton possède un moment magnétique $\vec{\mu}_P \simeq 5,6 \frac{e}{2m_P} \vec{I}$ où e est la charge du proton ($1,6 \cdot 10^{-19} C$) et m_P sa masse ($1,67 \cdot 10^{-27} kg$). Ce moment magnétique crée un champ magnétique qui se couple avec le moment magnétique de spin de l'électron, $\vec{\mu}_e = 2 \frac{q_e}{2m_e} \vec{S}$. Réciproquement le champ magnétique créé par l'électron (par son mouvement orbital et son moment magnétique de spin) se couple au moment magnétique du proton. Ces effets introduisent un terme supplémentaire dans l'expression de l'hamiltonien. Celui-ci conduit à une levée partielle des dégénérescences. Le niveau $1s_{1/2}$ par exemple se dédouble en deux sous niveaux séparés de $6,2 \cdot 10^{-6} eV$, correspondant à la raie 21 cm très utilisée en astronomie (voir TD).