Très peu de systèmes possèdent des Hamiltoniens qui peuvent être diagonalisés exactement. La plupart du temps nous devons employer des méthodes d'approximation ou des méthodes numériques.

La méthode particulière que nous étudions dans ce module suppose que l'Hamiltonien H d'un système peut être décomposé en une partie H_0 (l'Hamiltonien "non perturbé") dont nous connaissons les vecteurs propres, plus un terme H_1 (la "perturbation") qui est supposé petit par rapport à H_0. Pour exploiter plus clairement la petitesse de la perturbation, on l'écrit souvent sous la forme λW, où λ est un paramètre qui dépend du problème, alors que W est un opérateur de "grandeur" normale.

THEORIE DES PERTURBATIONS STATIONNAIRES

Soit H le Hamiltonien d'un système tel que : $H = H_0 + W \quad (W << H_0)$.

Supposons que W dépendent d'un paramètre λ tel que : $W = \lambda \hat{W} \quad (\lambda << 1)$.

Exemple :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad , \quad H' = \lambda \hbar \omega \hat{x} = \lambda W \quad , \quad W = \hbar \omega \hat{x} \quad , \quad \hat{x} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

$H = H_0 + H'$ est le Hamiltonien d'un oscillateur harmonique unidimensionnel perturbé

Principe de la méthode :

On cherche les valeurs propres et les états propres de H.

Pour cela on développe les valeurs propres et les états propres de H en puissances de λ. Les valeurs propres et les états propres de H_0 , $\left\{E_p^0, \left|\varphi_p^i\right\rangle\right\}$ sont supposés connus.

Les états propres de H_0 vérifient les relations d'orthonormalité habituelles :

$$\left\langle \varphi_p^i \middle| \varphi_{p'}^{i'} \right\rangle = \delta_{p,p'}\delta_{i,i'} \quad , \quad \sum_p \sum_i \left|\varphi_p^i\right\rangle\left\langle \varphi_p^i \right| = 1$$

On cherche $\left|\psi(\lambda)\right\rangle$ et $E(\lambda)$ vérifiant l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$H(\lambda)\left|\psi(\lambda)\right\rangle = E(\lambda)\left|\psi(\lambda)\right\rangle \quad (1)$$

Soit les développements : $\begin{cases} E(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 + \ldots\ldots\ldots\ldots + \lambda^q\varepsilon_q + \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \left|\psi(\lambda)\right\rangle = \left|0\right\rangle + \lambda\left|1\right\rangle + \ldots\ldots\ldots\ldots + \lambda^q\left|q\right\rangle + \ldots\ldots\ldots \end{cases}$

$$(1) \Rightarrow \left(H_0 + \lambda\hat{W}\right)\left[\sum_{q=0}^{\infty}\lambda^q\left|q\right\rangle\right] = \left[\sum_{q'=0}^{\infty}\lambda^{q'}\varepsilon_{q'}\right]\left[\sum_{q=0}^{\infty}\lambda^q\left|q\right\rangle\right] \quad \forall\lambda$$

En égalant les puissances successives de λ, on obtient :

* ordre 0 $\rightarrow H_0\left|0\right\rangle = \varepsilon_0\left|0\right\rangle$

* ordre 1 $\rightarrow \left(H_0 - \varepsilon_0\right)\left|1\right\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right)\left|0\right\rangle = 0$

* ordre 2 $\rightarrow \left(H_0 - \varepsilon_0\right)\left|2\right\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right)\left|1\right\rangle - \varepsilon_2\left|0\right\rangle = 0$

.....

* ordre $q \rightarrow (H_0 - \varepsilon_0)|q\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1)|q-1\rangle - \varepsilon_2|q-2\rangle ..... - \varepsilon_q|0\rangle = 0$

On impose à $|\psi(\lambda)\rangle$ d'être normé et on choisit sa phase de façon que $\langle 0|\psi(\lambda)\rangle$ soit réel.

$\Rightarrow$ ordre 0 $\rightarrow \langle 0|0\rangle = 1$

ordre 1 $\rightarrow \langle \psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = [\langle 0| + \lambda\langle 1|][|0\rangle + \lambda|1\rangle] + 0(\lambda^2) = \langle 0|0\rangle + \lambda[\langle 1|0\rangle + \langle 0|1\rangle] + 0(\lambda^2)$

donc : $\langle 0|1\rangle = \langle 1|0\rangle = 0$

de même : $\langle 0|2\rangle = \langle 2|0\rangle = -\frac{1}{2}\langle 1|1\rangle$

.....

ordre $q \rightarrow \langle 0|q\rangle = \langle q|0\rangle = -\frac{1}{2}[\langle q-1|1\rangle + \langle q-2|2\rangle + ... \langle 2|q-2\rangle + \langle 1|q-1\rangle]$

Si on se limite à l'ordre 2, les équations de perturbation sont donc :

$$\begin{cases} H_0|0\rangle = \varepsilon_0|0\rangle \\ (H_0 - \varepsilon_0)|1\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1)|0\rangle = 0 \qquad (1) \\ (H_0 - \varepsilon_0)|2\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1)|1\rangle - \varepsilon_2|0\rangle = 0 \qquad (2) \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \langle 0|0\rangle = 1 \\ \langle 0|1\rangle = \langle 1|0\rangle = 0 \\ \langle 0|2\rangle = \langle 2|0\rangle = -\frac{1}{2}\langle 1|1\rangle \end{cases}$$

Perturbation d'un niveau non dégénéré :

Soit E_n^0 une valeur propre non dégénérée de H_0 et $|\varphi_n\rangle$ le vecteur propre correspondant.

On a donc, avec ce qui précède, la correspondance : $\varepsilon_0 = E_n^0$ et $|0\rangle = |\varphi_n\rangle$

**** Correction au premier ordre de l'énergie :***

En multipliant (1) par le bras $\langle\varphi_n|$

$$\langle\varphi_n|(H_0-\varepsilon_0)|1\rangle + \langle\varphi_n|(\hat{W}-\varepsilon_1)|\varphi_n\rangle = 0 \Rightarrow \varepsilon_1 = \langle\varphi_n|\hat{W}|0\rangle = \langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle$$

d'où : $$\boxed{E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle\varphi_n|W|\varphi_n\rangle + 0(\lambda^2)}$$

La correction au premier ordre à une énergie non dégénérée E_n^0 est égale à la valeur moyenne du terme de perturbation W dans l'état non perturbé $|\varphi_n\rangle$

Exemple :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad , \quad H' = \lambda\hbar\omega\hat{x} \quad , \quad H_0|\Phi_n\rangle = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad , \quad \langle\Phi_n|H'|\Phi_n\rangle \propto \langle\Phi_n|\hat{x}|\Phi_n\rangle$$

$$\hat{x} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a+a^\dagger\right) \quad , \quad \langle\Phi_n|\left(a+a^\dagger\right)|\Phi_n\rangle = 0$$

$$E^n = E_0^n + 0\left(\lambda^2\right)$$

Au premier ordre, les valeurs propres de H sont égales aux valeurs propres de l'Hamiltonien non perturbé H_0.

* Correction au premier ordre de l'état :

$$\left\langle \varphi_p^i \middle| \left(H_0 - \varepsilon_0\right) \middle| 1 \right\rangle + \left\langle \varphi_p^i \middle| \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right) \middle| \varphi_n \right\rangle = 0 \qquad (p \neq n)$$

$$\left(E_p^0 - E_n^0\right) \left\langle \varphi_p^i \middle| 1 \right\rangle + \left\langle \varphi_p^i \middle| \hat{W} \middle| \varphi_n \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \varphi_p^i \middle| 1 \right\rangle = \frac{1}{E_n^0 - E_p^0} \left\langle \varphi_p^i \middle| \hat{W} \middle| \varphi_n \right\rangle \qquad (p \neq n)\,,\ \left\langle \varphi_n \middle| 1 \right\rangle = 0$$

On connaît $|1\rangle$ par son développement sur la base des $\left\{ \left| \varphi_p^i \right\rangle \right\}$: $\left| 1 \right\rangle = \sum_p \sum_i \left| \varphi_p^i \right\rangle \left\langle \varphi_p^i \middle| 1 \right\rangle$, soit

$$\left| 1 \right\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\left\langle \varphi_p^i \middle| \hat{W} \middle| \varphi_n \right\rangle}{E_n^0 - E_p^0} \left| \varphi_p^i \right\rangle$$

$$\boxed{\text{d'où : } \left| \psi_n(\lambda) \right\rangle = \left| \varphi_n \right\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\left\langle \varphi_p^i \middle| W \middle| \varphi_n \right\rangle}{E_n^0 - E_p^0} \left| \varphi_p^i \right\rangle + 0\left(\lambda^2\right)}$$

C'est une superposition linéaire de tous les états non perturbés autres que $\left| \varphi_n \right\rangle$. *On dit que*

la perturbation W entraîne une contamination de l'état $|\varphi_n\rangle$ par les autres états propres de H_0. La contribution d'un état $|\varphi_p^i\rangle$ donné, est nulle si W n'a pas d'élément de matrice entre $|\varphi_n\rangle$ et $|\varphi_p^i\rangle$.

Exemple :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad , \quad H' = \lambda\hbar\omega\hat{x} \quad , \quad \langle\Phi_{n'}|\left(a + a^\dagger\right)|\Phi_n\rangle = \sqrt{n+1}\,\delta_{n',n+1} + \sqrt{n}\delta_{n',n-1}$$

$$|\psi_n^1\rangle = \frac{\langle\Phi_{n+1}|W|\Phi_n\rangle}{E_0^n - E_0^{n+1}}|\Phi_{n+1}\rangle + \frac{\langle\Phi_{n-1}|W|\Phi_n\rangle}{E_0^n - E_0^{n-1}}|\Phi_{n-1}\rangle = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}}\left(-\frac{\sqrt{n+1}}{\hbar\omega}|\Phi_{n+1}\rangle + \frac{\sqrt{n}}{\hbar\omega}|\Phi_{n-1}\rangle\right)$$

$$|\psi_n\rangle = |\Phi_n\rangle - \lambda\sqrt{\frac{n+1}{2}}|\Phi_{n+1}\rangle + \lambda\sqrt{\frac{n}{2}}|\Phi_{n-1}\rangle + 0\left(\lambda^2\right)$$

**** Correction au deuxième ordre de l'énergie :***

En multipliant (2) par le bra $\langle\varphi_n|$ on obtient :

$$\langle\varphi_n|\left(H_0 - \varepsilon_0\right)|2\rangle + \langle\varphi_n|\left(\hat{W} - \varepsilon_1\right)|1\rangle - \varepsilon_2\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = 0$$

$$\varepsilon_2 = \langle\varphi_n|\hat{W}|1\rangle = \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{\left|\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle\right|^2}{E_n^0 - E_p^0}$$

$$\boxed{\text{Soit : } E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\left| \langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle \right|^2}{E_n^0 - E_p^0} + 0(\lambda^3)}$$

Au second ordre, le niveau $|\varphi_p^i\rangle$ repousse le niveau $|\varphi_n\rangle$ d'autant plus qu'il est proche de lui et que le couplage $\left|\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle\right|$ est plus intense.

Exemple :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad , \quad H' = \lambda \hbar \omega \hat{x} \quad , \quad E_2^n = \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \langle \Phi_{n'} | H' | \Phi_n \rangle \right|^2}{E_0^n - E_0^{n'}}$$

$$\langle \Phi_{n'} | H' | \Phi_n \rangle = \lambda \hbar \omega \sqrt{\frac{n+1}{2}}\, \delta_{n',n+1} + \lambda \hbar \omega \sqrt{\frac{n}{2}}\, \delta_{n',n-1}$$

$$E_2^n = \frac{\lambda^2 \hbar^2 \omega^2}{2} \frac{n+1}{(-\hbar\omega)} + \frac{\lambda^2 \hbar^2 \omega^2}{2} \frac{n}{\hbar\omega} = -\frac{\lambda^2 \hbar^2 \omega^2}{2}$$

$$E^n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{\lambda^2 \hbar^2 \omega^2}{2}$$

Soit $H = H_0 + H' = H_0 + \lambda W$. **En pratique** après avoir obtenu le développement de perturbation, on pose souvent $\lambda = 1 \Rightarrow H' = W$ doit être très petit.

Majoration de ε_2 : (erreur commise en ne tenant compte que de la correction au premier ordre).

$\left|\lambda^2\varepsilon_2\right| \leq \frac{1}{\Delta E}(\Delta W)^2$ où ΔW est l'écart quadratique moyen de la perturbation dans l'état non perturbé : $(\Delta W)^2 = \langle\varphi_n|W^2|\varphi_n\rangle - \left(\langle\varphi_n|W|\varphi_n\rangle\right)^2$ et ΔE la différence d'énergie la plus petite entre le niveau étudié E_n^0 et le niveau le plus proche E_p^0.

* Correction au deuxième ordre de l'état :

En multipliant (2) par le bra $\langle\varphi_k^j|$ (avec $k \neq n$) on obtient :

$$\langle\varphi_k^j|(H_0-\varepsilon_0)|2\rangle + \langle\varphi_k^j|(\hat{W}-\varepsilon_1)|1\rangle - \varepsilon_2\langle\varphi_k^j|\varphi_n\rangle = 0 \qquad (3)$$

$$\Rightarrow \left(E_k^0 - E_n^0\right)\langle\varphi_k^j|2\rangle + \langle\varphi_k^j|\hat{W}|1\rangle - \varepsilon_1\langle\varphi_k^j|1\rangle = 0 \text{ car } \langle\varphi_k^j|\varphi_n\rangle = 0 \ \ (k \neq n)$$

or : $\langle\varphi_k^j|1\rangle = \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_p^0}\langle\varphi_k^j|\varphi_p^i\rangle = \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_p^0}\delta_{kp}\delta_{ij} = \frac{\langle\varphi_k^j|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_k^0}$

$$(3) \Leftrightarrow \left(E_k^0 - E_n^0\right)\langle\varphi_k^j|2\rangle + \langle\varphi_k^j|\hat{W}|1\rangle - \frac{\langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_k^j|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_k^0} = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(E_k^0 - E_n^0\right)\langle\varphi_k^j|2\rangle + \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_k^j|\hat{W}|\varphi_p^i\rangle}{E_n^0 - E_p^0} - \frac{\langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_k^j|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_k^0} = 0$$

$$\Rightarrow \langle\varphi_k^j|2\rangle = \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_k^j|\hat{W}|\varphi_p^i\rangle}{\left(E_n^0 - E_p^0\right)\left(E_n^0 - E_k^0\right)} - \frac{\langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_k^j|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{\left(E_n^0 - E_k^0\right)^2}$$

or : $|2\rangle = 1|2\rangle = \sum_k \sum_j |\varphi_k^j\rangle\langle\varphi_k^j|2\rangle = \sum_{k\neq n, p\neq n} \sum_{i,j} \left[\frac{\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_k^j|\hat{W}|\varphi_p^i\rangle}{(E_n^0 - E_p^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \frac{\langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_k^j|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \right] |\varphi_k^j\rangle$

d'où en définitive :

$$\boxed{|\psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{p\neq n} \sum_i \frac{\langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\varphi_p^i\rangle + \sum_{k\neq n, p\neq n} \sum_{i,j} \left[\frac{\langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle\langle\varphi_k^j|W|\varphi_p^i\rangle}{(E_n^0 - E_p^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \frac{\langle\varphi_n|W|\varphi_n\rangle\langle\varphi_k^j|W|\varphi_n\rangle}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \right] |\varphi_k^j\rangle + 0(\lambda^3)}$$

Perturbation d'un niveau dégénéré :

A E_n^0 dégénérée g_n fois correspond le sous-espace propre $\in_n^0$ de H_0. $|0\rangle \in \in_n^0$.

$\langle\varphi_n^i|\hat{W}|0\rangle = \varepsilon_1 \langle\varphi_n^i|0\rangle$

Soit, en injectant la relation de fermeture $\sum_p \sum_{i'} |\varphi_p^{i'}\rangle\langle\varphi_p^{i'}| = 1$ entre $\hat{W}$ et $|0\rangle$:

$$\sum_p \sum_{i'} \langle\varphi_n^i|\hat{W}|\varphi_p^{i'}\rangle\langle\varphi_p^{i'}|0\rangle = \varepsilon_1 \langle\varphi_n^i|0\rangle$$

$$\Rightarrow \sum_{i'=1}^{g_n} \langle\varphi_n^i|\hat{W}|\varphi_n^{i'}\rangle\langle\varphi_n^{i'}|0\rangle = \varepsilon_1 \langle\varphi_n^i|0\rangle \quad \Leftrightarrow \hat{W}^{(n)}|0\rangle = \varepsilon_1|0\rangle$$

Pour calculer les valeurs propres à l'ordre 1 et les états propres à l'ordre 0 de H qui correspondent à un niveau non perturbé E_n^0 dégénéré, on diagonalise la

matrice $W^{(n)}$ qui représente la perturbation W à l'intérieur du sous-espace propre $\in_n^0$ associé à E_n^0.