

THÉORIE DES PERTURBATIONS indépendantes du temps

I. Approche perturbative d'un système à 2 niveaux couplés

spin $\frac{1}{2}$ dans $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$ $\{|1\rangle, |2\rangle\}$
pour \hat{S}_z

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix}$$

perturbation "générale"

$$\hat{H}_{\text{pert.}} = \begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} \end{pmatrix}$$

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_0}_{\text{partie non perturbée du Hamiltonien}} + \underbrace{\hat{H}_{\text{pert.}}}_{\lambda \times \hat{H}_1}$$

partie
non perturbée
du Hamiltonien

$\lambda \times \hat{H}_1$
réel

→ λ peut être
un vrai paramètre
physique

→ ou bien seulement
un artifice
pour le calcul

Remarque sur les notations.

Lorsque l'on considère que \hat{H}_{pert} est "petit" devant la partie non-perturbée \hat{H}_0 du hamiltonien, cela signifie que les éléments de matrice de \hat{H}_{pert} sont petits devant ceux de \hat{H}_0 .

Pour mettre cela en évidence, nous supposons que \hat{H}_{pert} est proportionnel à un paramètre réel λ , sans dimension et petit devant 1.

Ainsi :

$$\hat{H}_{\text{pert}} = \lambda \hat{H}_1 \quad \text{avec } \lambda \ll 1.$$

À ce stade, le paramètre λ est un outil pour effectuer les calculs puisque la théorie des perturbations va consister à développer les valeurs propres et les vecteurs propres de \hat{H} en puissances de λ et à conserver dans ces développements les premiers ordres en λ^1 , voire en λ^2 .

Les résultats que nous obtiendrons feront intervenir des éléments du type

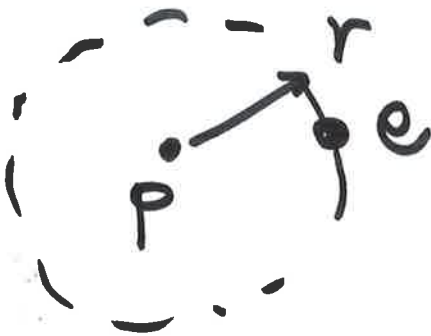
$$\lambda \times (\text{élément de matrice de } \hat{H}_1)$$

ou

$$\lambda^2 \times (\text{éléments de matrice de } \hat{H}_1)^2$$

ce qui permettra d'éliminer le paramètre λ des résultats. Il se peut également que ce paramètre ait un sens physique par rapport à un champ externe appliqué sur le système.

Exemple où λ est un paramètre physique



atome d'hydrogène dans un champ électrique externe.

\vec{E}_0 statique (effet Stark)

$$\vec{E}_{\text{coulombien}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_e}{r^2}$$

$$r \sim 1 \text{ \AA} (10^{-10} \text{ m})$$

$$q_e \approx 1.6 \times 10^{-19} \text{ C.}$$

$$\rightarrow \vec{E}_{\text{coulombien}} \sim 10^{10} \text{ V/m}$$

\gg tous les champs statiques pouvant être créés au laboratoire.

$$\lambda \sim \frac{|E_0|}{|E_{\text{coulombien}}|} \ll 1.$$

voir le TD à venir.

Revenons au cas du spin $\frac{1}{2}$.

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} E_1^{(0)} + \lambda H_{11} & \lambda H_{12} \\ \lambda H_{21} & E_2^{(0)} + \lambda H_{22} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} a & c \\ c^* & b \end{pmatrix}$$

énergies propres

$$\begin{vmatrix} a-E & c \\ c^* & b-E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{cf. système à 2 niveaux}).$$

$$E = \frac{1}{2}(a+b) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(a-b)^2 + |c|^2}.$$

$|c| \ll (a-b)$ suppose positif réel

d. l. par rapport à $\frac{|c|^2}{(a-b)^2}$.

2 énergies

$$\begin{cases} E_1 = a + \frac{|c|^2}{a-b} \\ E_2 = b - \frac{|c|^2}{a-b} \end{cases}$$

$$E_1 = E_1^{(0)} + \lambda H_{11} + \frac{\lambda^2 |H_{12}|^2}{E_1^{(0)} + \lambda H_{11} - E_2^{(0)} - \lambda H_{22}}$$

$$E_2 = E_2^{(0)} + \lambda H_{22} - \frac{\lambda^2 |H_{12}|^2}{E_1^{(0)} + \lambda H_{11} - E_2^{(0)} - \lambda H_{22}}$$

ordre 2 / à λ

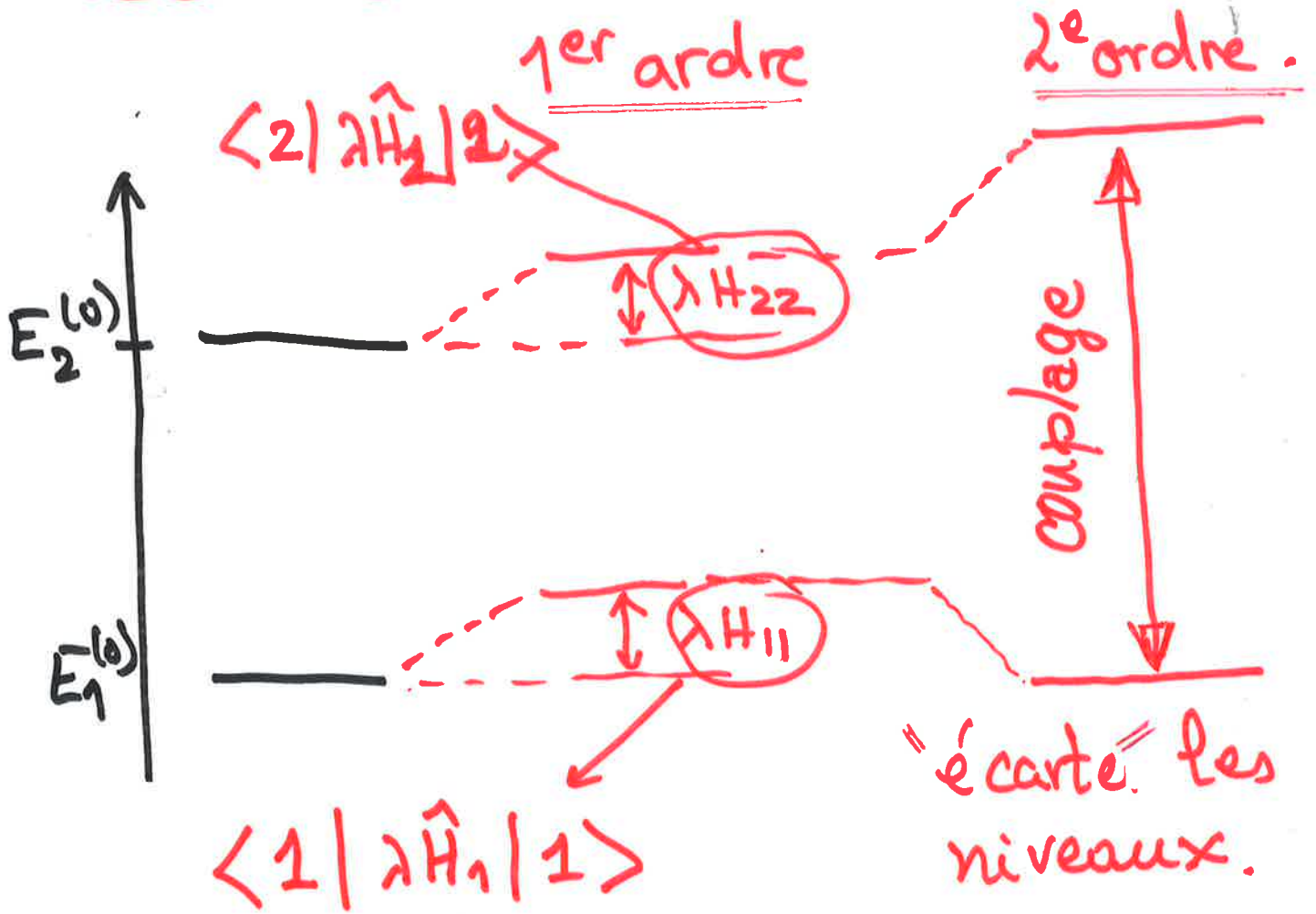
$$\boxed{\begin{aligned} E_1 &= E_1^{(0)} + \lambda H_{11} + \lambda^2 \frac{|H_{12}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \\ E_2 &= E_2^{(0)} + \lambda H_{22} - \lambda^2 \frac{|H_{12}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \end{aligned}}$$

1er ordre

2e ordre
couplage H_{12}

Si $E_1^{(0)} = E_2^{(0)} \Rightarrow$ diverge!

Soit en résumé :



Est-ce un comportement général ?

Réponse: OUI !

Rem

nous devons cependant faire la distinction entre les 2 cas où le niveau d'énergie est soit dégénéré, soit non dégénéré.

II. Cas non-dégénéré

10) Développement des énergies et états propres.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$$

$$\hat{H}_0 | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (\text{connu})$$

$$\boxed{\hat{H} | \psi \rangle = W | \psi \rangle}$$

ce qu'on cherche à résoudre
comme un développement en puissances de λ

$$* | \psi \rangle = | \psi^{(0)} \rangle + \lambda | \psi^{(1)} \rangle + \lambda^2 | \psi^{(2)} \rangle + \dots$$

$$* W = W^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} + \dots$$

on identifie chaque terme en $\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2$

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1)(|\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \dots) = (W^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \dots)(|\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \dots)$$

$$\lambda^0: \hat{H}_0 |\psi^{(0)}\rangle = W^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle$$

$$\lambda^1: \hat{H}_1 |\psi^{(0)}\rangle + \hat{H}_0 |\psi^{(1)}\rangle = W^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle + W^{(0)} |\psi^{(1)}\rangle$$

$$\lambda^2: \hat{H}_0 |\psi^{(2)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi^{(1)}\rangle = W^{(0)} |\psi^{(2)}\rangle + W^{(1)} |\psi^{(1)}\rangle + W^{(2)} |\psi^{(0)}\rangle$$

...

$$\text{équation en } \lambda^0 \rightarrow \begin{cases} W^{(0)} = E_n^{(0)} \\ |\psi^{(0)}\rangle = |\varphi_n^{(0)}\rangle \end{cases}$$

Normalisation de $|\psi\rangle$:

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle + \lambda \left[\langle \psi^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle \right] + \dots$$

Vrai $\forall \lambda$:

$$\langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle = \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(0)} \rangle = 1$$

$$\rightarrow \langle \psi^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle = 0$$

$$\boxed{\operatorname{Re} \{ \langle \psi^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle \} = 0}$$

2°) Développement au 1^{er} ordre

$$\hat{H}_0 |\psi^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |\widetilde{\psi}^{(0)}\rangle = |\varphi_n^{(0)}\rangle$$

eq(A)
correspondant
aux termes en λ^1

$$= W^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle + \underbrace{W^{(0)} |\psi^{(1)}\rangle}_{= |\varphi_n^{(0)}\rangle} = E_n^{(0)}$$

Prenons le produit scalaire à gauche
par le "bra" $\langle \varphi_n^{(0)} |$

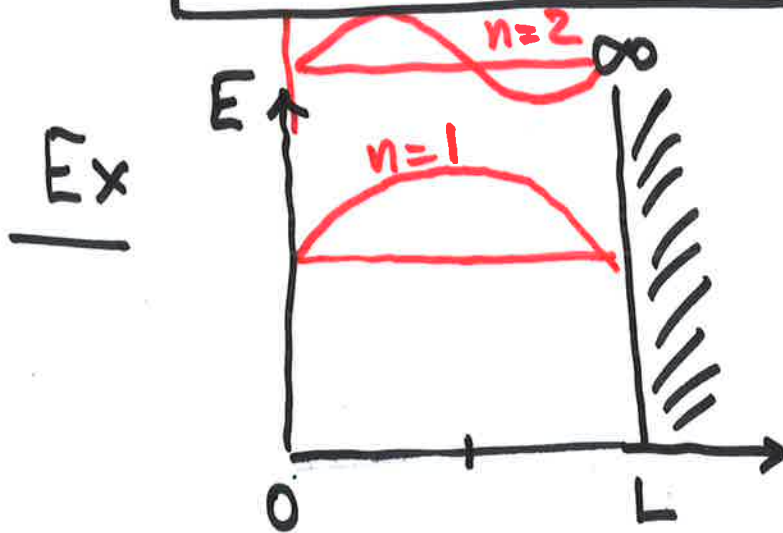
$$\begin{aligned} E_n^{(0)} \cancel{\langle \varphi_n^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle} + \langle \varphi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle \\ = W^{(1)} \underbrace{\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(0)} \rangle}_{= 1} + E_n^{(0)} \cancel{\langle \varphi_n^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle} \end{aligned}$$

$$W^{(1)} = \langle \varphi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle$$

Soit $\Delta E_n^{(1)}$ le déplacement en énergie du niveau $E_n^{(0)}$.

alors: $\Delta E_n^{(1)} = \lambda W^{(1)}$

$$\rightarrow \Delta E_n^{(1)} = \langle \varphi_n^{(0)} | 2\hat{H}_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle$$

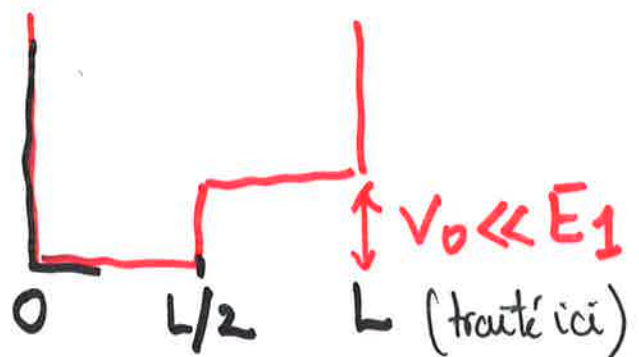
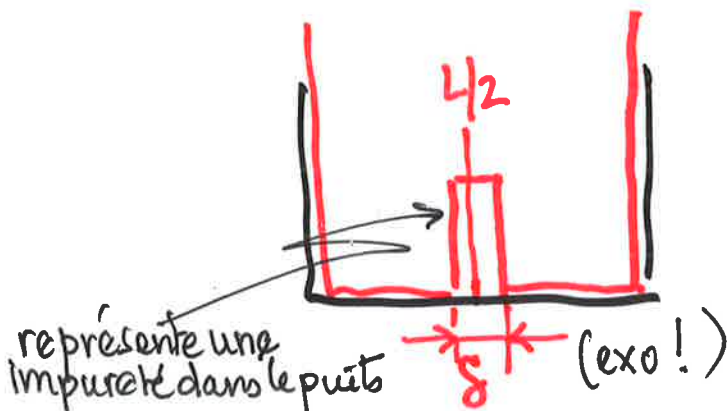


▷ à retenir !

puits 1D

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L^2}$$

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$



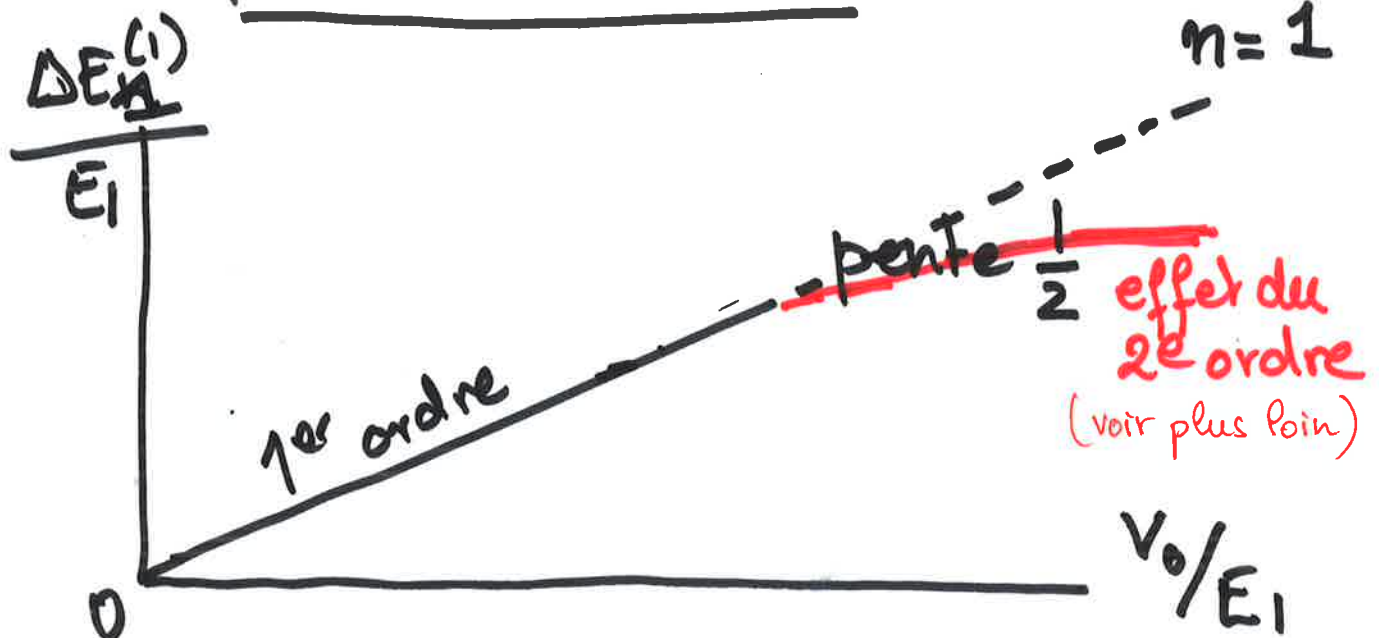
$$\Delta E_n^{(1)} = \int_0^L \psi_n^*(x) V(x) \psi_n(x) dx$$

en utilisant la représentation
en x

$$= \int_0^{L/2} \psi_n^*(x) \times 0 \times \psi_n(x) dx + \int_{L/2}^L \psi_n^*(x) V_0 \psi_n(x) dx$$

$$\rightarrow \boxed{\Delta E_n^{(1)} = \frac{V_0}{2}}$$

faire les calculs
en exercice.



3^o) Etats propres au 1^{er} ordre

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}\rangle + \dots$$

$$|\psi^{(1)}\rangle \propto |\varphi_n^{(0)}\rangle + \sum_{\substack{k \text{ tel que} \\ k \neq n}} c_{n,k} |\varphi_k^{(0)}\rangle$$

Comment déterminer $c_{n,k}$?

$$c_{n,k} = \langle \varphi_k^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle$$

On prend le produit scalaire de l'éq. (A) par le bra $\langle \varphi_k^{(0)} |$ ($k \neq n$)

$$E_k^{(0)} \langle \varphi_k^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \varphi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle$$

$$= E_n^{(0)} \langle \varphi_k^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle + W^{(1)} \underbrace{\langle \varphi_k^{(0)} | \varphi_n^{(0)} \rangle}_{=0}$$

$$c_{n,k} = \frac{\langle \varphi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$\operatorname{Re} \left\{ \underbrace{\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi^{(1)} \rangle}_{= i\alpha \text{ avec } \alpha \text{ réel.}} \right\} = 0$$

$$|\varphi_{(\lambda)}\rangle = |\varphi_n^{(0)}\rangle + i\alpha |\varphi_n^{(0)}\rangle \lambda + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\varphi_k^{(0)}\rangle$$

choix arbitraire de la phase de $|\varphi(t)\rangle$

$$|\varphi\rangle \rightarrow x e^{-i\alpha\lambda} = 1 - i\alpha\lambda + \dots$$

cela revient à prendre $\alpha = 0$

$$|\varphi^{(1)}\rangle \text{ est } \perp \text{ à } |\varphi_n^{(0)}\rangle$$

$$|\varphi\rangle = |\varphi_n^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\varphi_k^{(0)}\rangle$$

"contamination" de l'état $|\varphi_n^{(0)}\rangle$ par les $|\varphi_k^{(0)}\rangle$

Rem Le calcul que nous avons fait impose en fait deux conditions sur le ket $|\psi(t)\rangle$

① $|\psi(t)\rangle$ est normé soit $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1$

② $\langle \psi_n^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle$ est réel (grâce au choix arbitraire de la phase globale)

d'où :

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = [\langle \psi_n^{(0)} | + \lambda \langle \psi^{(1)} |] [|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle] + \dots$$

(termes en λ^2)

$$\underbrace{\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle}_{=1} = \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=1} + \lambda [\langle \psi_n^{(0)} | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) | \psi_n^{(0)} \rangle] + \dots$$

puisque λ est un paramètre réel, on en déduit que $\text{Re} \{ \langle \psi_n^{(0)} | \psi(\lambda) \rangle \} = 0$

et comme ce produit scalaire est choisi réel, par convention, nous pouvons prendre :

$$\boxed{\langle \psi_n^{(0)} | \psi(\lambda) \rangle = \langle \psi(\lambda) | \psi_n^{(0)} \rangle = 0}$$

4°) Perturbation des niveaux d'énergie au 2^e ordre

On reprend l'éq. en λ^2 et on multiplie par $\langle \varphi_n^{(0)} |$ avec l'expression trouvée ci-dessus pour $|\varphi^{(1)}\rangle$

$$\xrightarrow{\text{(exo)}} W^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \langle \varphi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_k^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \varphi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}}$$

Et cela suffit !
(à connaître).

III. CAS D'UN NIVEAU DÉGÉNÉRÉ

1°) Méthode générale

Comme nous l'avons vu, les états pour lesquels le Hamiltonien a une dégénérescence en énergie ne peuvent pas être traités selon la méthode vue précédemment. En effet, le terme en $E_k^{(0)} - E_n^{(0)}$ dans les formules de perturbations conduisent à une divergence.

Afin de comprendre comment cette difficulté peut être contournée, nous allons chercher comment cela s'applique sur le cas particulier de niveaux discrets, repérés par l'indice $n=1,2,3,4,\dots$ et avec une dégénérescence des niveaux $n=2$ et $n=3$.

L'Hamiltonien non-perturbé s'écrit ainsi :

$$\hat{H}_0 = \begin{bmatrix} E_1^{(0)} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E_2^{(0)} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

L'équation pour la perturbation au 1^{er} ordre sur l'état $n=2$ peut s'écrire :

$$\hat{H}_0 |2^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |2^{(0)}\rangle = E_2^{(0)} |2^{(1)}\rangle + W_2^{(1)} |2^{(0)}\rangle$$

que nous pourrions écrire sous la forme matricielle :

$$[\text{eq. B}] \quad (\hat{H}_0 - E_2^{(0)} \hat{1}) |2^{(1)}\rangle = -(\hat{H}_1 - W_2^{(1)} \hat{1}) |2^{(0)}\rangle$$

La matrice dans le terme de gauche de cette expression s'exprime sous la forme :

$$\begin{bmatrix} E_1^{(0)} - E_2^{(0)} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & E_4^{(0)} - E_2^{(0)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

et la matrice ~~de droite~~ dans le terme de droite s'écrit :

$$- \begin{bmatrix} H_{11} - W_2^{(1)} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & \dots \\ H_{21} & H_{22} - W_2^{(1)} & H_{23} & H_{24} & \dots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - W_2^{(1)} & H_{34} & \dots \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} - W_2^{(1)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

Dans le cas non-dégénéré, nous avons fait correspondre ces deux matrices et nous en avons déduit par une équation à une inconnue la correction sur chaque niveau.

Cette méthode ne peut cependant plus être appliquée. En effet, nous pouvons écrire la même équation pour le niveau $|3^{(0)}\rangle$

$$[eq. c] \quad [\hat{H}_0 - E_0^{(2)}] |3^{(1)}\rangle = -(\hat{H}_1 - W_2^{(1)} \hat{1}) |3^{(0)}\rangle$$

ce qui conduit à une ambiguïté. Nous pouvons cependant combiner les deux équations [B] et [C] sous la forme d'une équation vectorielle portant sur le vecteur

$$|\Phi^{(0)}\rangle = \alpha |2^{(0)}\rangle + \beta |3^{(0)}\rangle$$

soit :

$$|\Phi^{(0)}\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ \alpha \\ \beta \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

En nous limitant au sous-espace créé par les deux vecteurs $\{|2^{(0)}\rangle, |3^{(0)}\rangle\}$, nous obtenons un système de deux équations pour les deux inconnues α et β . Nous pouvons en effet écrire :

$$|2^{(1)}\rangle = \begin{bmatrix} c_{21}^{(1)} \\ c_{22}^{(1)} \\ c_{23}^{(1)} \\ c_{24}^{(1)} \\ \vdots \end{bmatrix} \quad |3^{(1)}\rangle = \begin{bmatrix} c_{31}^{(1)} \\ c_{32}^{(1)} \\ c_{33}^{(1)} \\ c_{34}^{(1)} \\ \vdots \end{bmatrix}$$

et donc

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \left(\alpha \begin{bmatrix} c_{22}^{(0)} \\ c_{23}^{(0)} \end{bmatrix} + \beta \begin{bmatrix} c_{32}^{(0)} \\ c_{33}^{(0)} \end{bmatrix} \right) = - \begin{bmatrix} H_{22} - W_2^{(1)} & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - W_2^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}$$

c'est-à-dire :

$$\begin{bmatrix} H_{22} - W_2^{(1)} & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - W_2^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = 0$$

$$\boxed{\begin{bmatrix} H_{22} & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = W_2^{(1)} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}}$$

Cette équation correspond à la recherche des valeurs propres de \hat{H}_1^* , dans le sous-espace $\{|2^{(0)}\rangle, |3^{(0)}\rangle\}$ qui est défini par la valeur propre $E_2^{(0)}$.

Notons bien que \hat{H}_1^* diffère de \hat{H}_1 : il est la restriction de \hat{H}_1 au sous-espace défini par $|2^{(0)}\rangle$ et $|3^{(0)}\rangle$.

Donc pour calculer les valeurs propres (à l'ordre 1) et les états propres (à l'ordre 0) qui correspondent à un niveau non-perturbé d'énergie $E_n^{(0)}$, on diagonalise la matrice \hat{H}_1^* qui représente la perturbation \hat{H}_1 à l'intérieur du sous-espace propre associé à $E_n^{(0)}$.

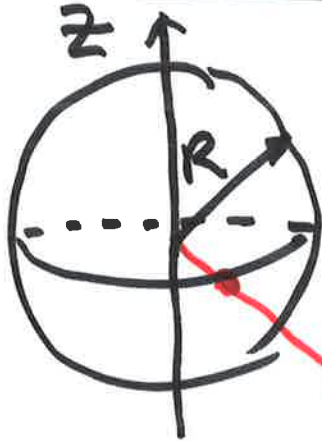
Nous résumerons cette règle en retenant (et en appliquant) le mantra suivant :

DIAGONALISONS LE HAMILTONIEN DE PERTURBATION DANS LE SOUS-ESPACE DÉGÉNÉRÉ.

Il faut bien voir que cette résolution réduit la difficulté du problème initial qui est la diagonalisation complète de l'Hamiltonien dans tout l'espace des états. Avec la méthode des perturbations, nous ignorons les éléments de matrice de \hat{H}_1 entre des vecteurs appartenant à des sous-espaces propres de \hat{H}_0 pour des énergies différentes $E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}$. Cette approximation va réduire la dimensionnalité du problème.

Nous allons maintenant voir comment cette méthode s'applique sur un exemple.

2°) Exemple



$$\hat{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

1 électron sur une sphère

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{L}^2}{2I} \quad \text{"rotateur"}$$

états propres $|l, m\rangle$.

qui correspondent aux

$$Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

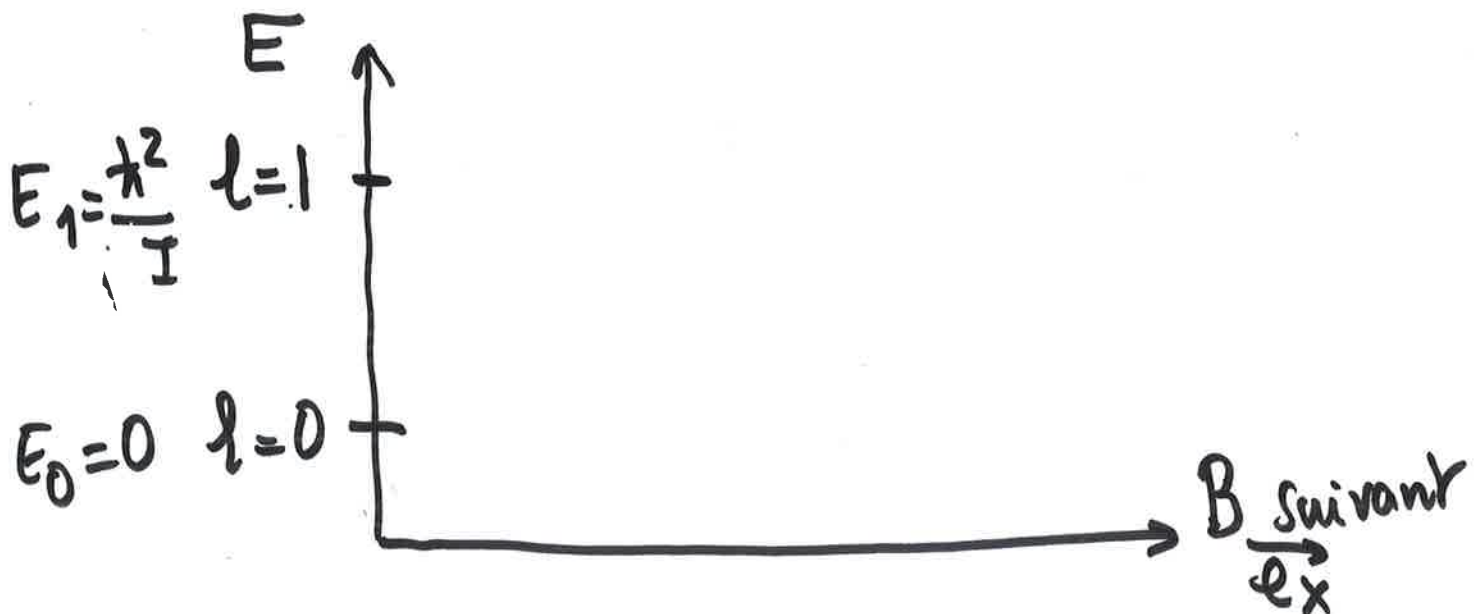
dégénérescence $g_l = 2l+1$

$$\hat{H}_1 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_1$$

$$= \frac{eB}{2m} \hat{L}_x$$

$$\boxed{\hat{H}_1 = \omega_L \hat{L}_x}$$

niveaux $l=0$ et $l=1$



$$\hat{H}_0 = \begin{matrix} & |0,0\rangle & |1,+1\rangle & |1,0\rangle & |1,-1\rangle \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2/I & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \hbar^2/I & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hbar^2/I \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$\hat{H}_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\hbar\omega_1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{\hbar\omega_1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{\hbar\omega_1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{\hbar\omega_1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix}$$

Sur le niveau $l=0$: $\Delta E_{l=0}^{(1)} = 0$

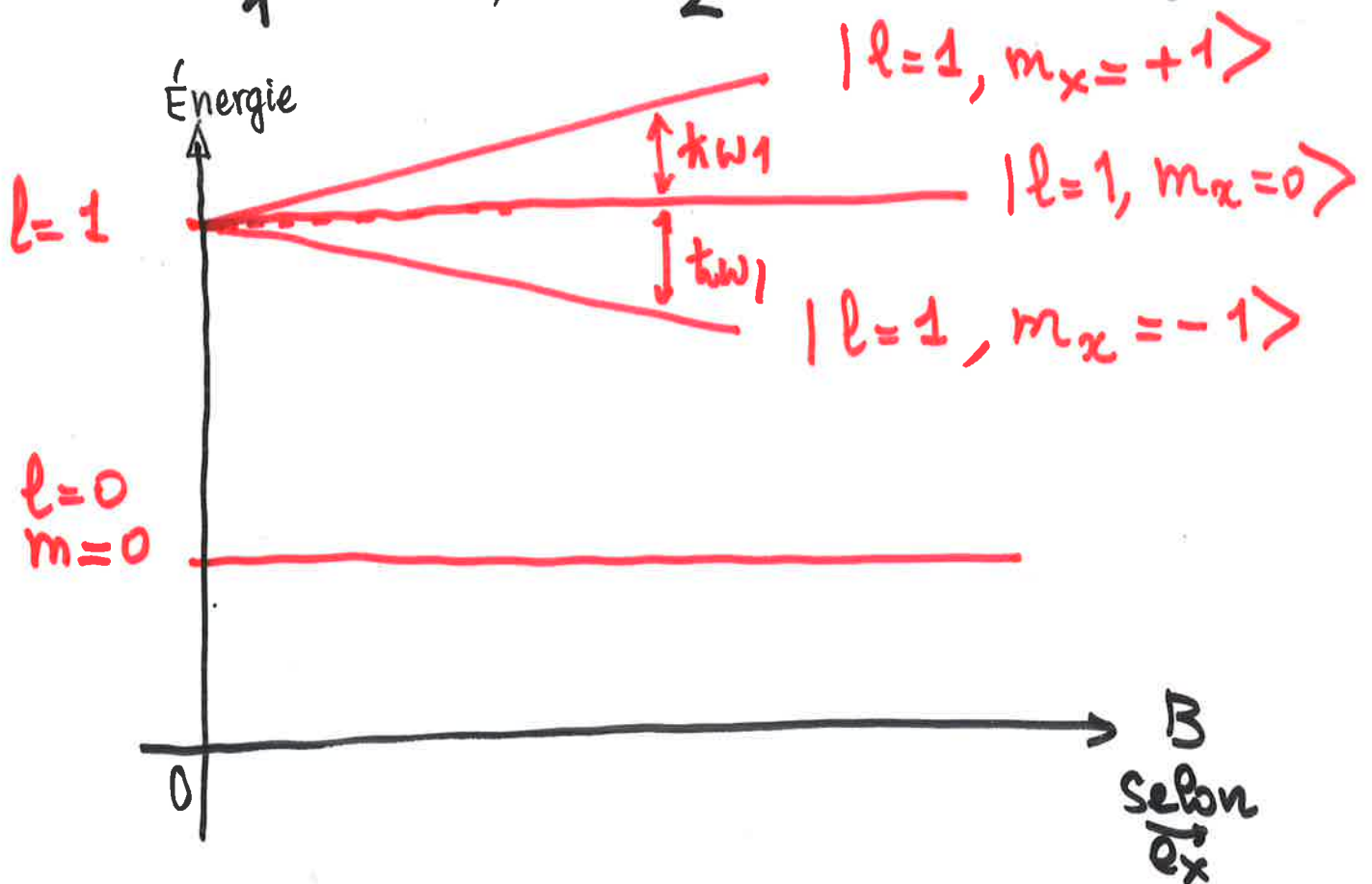
Sur le niveau $l=1$:

je cherche les valeurs propres
de cette "sous"-matrice
limitée aux états $|l=1; m=+1\rangle$
 $|l=1; m=0\rangle$
 $|l=1; m=-1\rangle$

$$0 = \begin{vmatrix} \lambda & -\frac{\hbar\omega_1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{\hbar\omega_1}{\sqrt{2}} & \lambda & -\frac{\hbar\omega_1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{\hbar\omega_1}{\sqrt{2}} & \lambda \end{vmatrix}$$

$$\rightarrow \lambda(\lambda^2 - \hbar^2\omega_1^2) = 0$$

soit: $\lambda_1 = 0$; $\lambda_2 = +\hbar\omega_1$; $\lambda_3 = -\hbar\omega_1$



Remarquons que si nous avions été plus astucieux, nous aurions choisi dès le départ d'écrire le Hamiltonien dans la base des états propres de \hat{L}_x (et non de \hat{L}_z) puisque \hat{L}_x commute avec \hat{H}_0 et avec \hat{H}_1 , perturbation créée par le champ magnétique appliqué selon \vec{e}_x .

Dans ce cas, la perturbation correspond à une matrice diagonale dans la base des états propres de \hat{L}_x et elle lève la dégénérescence des états.

$$|l=1, M_x=+1\rangle, |l=1, M_x=0\rangle \text{ et } |l=1, M_x=-1\rangle$$

L'effet de la perturbation sur le niveau $l=1$ initialement dégénéré est fort puisqu'il n'existe pas d'autre échelle d'énergie. La perturbation lève la dégénérescence et elle induit également un mélange des états propres que nous avions considéré comme point de départ (c'est-à-dire comme base du Hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0).

En résumé

Cette méthode de résolution approchée s'applique à de nombreuses situations en physique atomique. En effet, le Hamiltonien de l'atome d'hydrogène doit être corrigé pour prendre en compte l'action de champs externes (électrique, magnétique) appliqué à l'atome. Le Hamiltonien d'un atome à plusieurs électrons (dès l'atome d'hélium) doit prendre les interactions électron-électron. Ces corrections peuvent être calculées grâce à la théorie des perturbations.

La méthode des perturbations n'est pas la seule méthode d'approximation pour traiter un problème physique. Dans certaines circonstances, d'autres méthodes sont mieux adaptées ; comme par exemple la méthode "des variations" qui permet de trouver l'énergie de l'état fondamental indépendamment de toute condition sur le potentiel qui confine la particule.

Une autre méthode d'approximation est la méthode "semi-classique" qui permet de faire le lien entre l'équation de Schrödinger et les trajectoires classiques que suivrait une particule dans le potentiel où se meut la particule. Cette méthode cherche une solution approchée de l'équation de Schrödinger dans la limite semi-classique où on considère formellement $\hbar \rightarrow 0$.

Le lecteur intéressé pourra se référer au livre de Christophe TEXIER "Mécanique quantique" (Dunod, 2011).

On notera enfin que le développement des méthodes numériques permet d'obtenir une solution numérique non-perturbative. La ~~méthode de la~~ théorie de la fonctionnelle de densité (density functional theory) est couramment utilisée en chimie quantique et pour prédire les propriétés de matériaux par des calculs ab-initio qui déterminent la structure électronique. Là aussi, le lecteur intéressé pourra lire les documents associés au prix Nobel de Walter KOHN qui inventa cette méthode vers 1964-1965. (Nobel de chimie, 1998).

Annexe : quelques repères historiques.

- Vers 1840 - 1860 : développement des méthodes perturbatives en astronomie.
 - * Urbain Le Verrier explique les anomalies des mouvements d'Uranus par la présence d'une planète. Celle-ci est observée le 23 septembre 1846, à la position exacte que prédit le calcul. C'est la découverte de Neptune !
 - * Charles - Eugène Delaunay étudie le problème à 3 corps Terre - Lune - Soleil. Il établit une formule donnant la position de la Lune sous la forme d'un développement en série, mais la convergence est trop lente pour que celle-ci puisse être utilisée.
- 1894 : Lord Rayleigh utilise une approche perturbative pour décrire l'effet de petites inhomogénéités sur les vibrations harmoniques d'une corde.
- 1926 : Erwin Schrödinger utilise l'approche présentée en mécanique quantique, juste après avoir créé la mécanique ondulatoire. La méthode présentée porte parfois le nom de théorie "des perturbations de Rayleigh - Schrödinger".