Physique Quantique :
Chapitre 4. Perturbation indépendante du temps

Mohammed EL Falaki

Master PM Rabat

13 octobre 2024

- Méthode utilisée en mécanique quantique pour résoudre l'équation de Schrödinger qui ne peut pas être résolue exactement.
- Elle s'applique à des systèmes où l'Hamiltonien total est décomposable en deux parties :
  - $\hat{H}_0$: l'Hamiltonien non perturbé dont les solutions sont connues.
  - $\hat{H}'$: un terme perturbateur supposé faible.

$$H = H_0 + H'$$

Objectif : Calculer les corrections aux états propres et aux énergies du système.

Perturbation indépendante du temps

Le terme perturbateur $\hat{H}'$ ne dépend pas explicitement du temps.

- Effet Zeeman : $H' = -\vec{\mu}.E\vec{B}$,
- Effet Stark : $H' = -\vec{d}.\vec{\mathcal{E}}$
- Couplage $\vec{L}.\vec{S}\ldots$

Perturbation dépendante du temps

Le terme perturbateur $\hat{H}'$ dépend du temps.

- Interaction d'un atome avec un champ électromagnétique oscillant,
- Dynamique des systèmes quantiques sous l'effet de perturbations temporelles rapides

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V \tag{1}$$

L'hamiltonien H_0 est appelé l'hamiltonien non perturbé et V est une perturbation supposée faible devant H_0 (c'est à dire les éléments de la matrice associée à V sont petits ou faibles par rapport à ceux de H_0.. λ est un paramètre de perturbation $0 \leq \lambda \leq 1$.
On suppose qu'on connait le spectre et les états propres de H_0 :

$$H_0 \left| k^{(0)} \right\rangle \quad = \quad E_k^{(0)} \left| k^{(0)} \right\rangle, \;\; k = 0, 1, \ldots \tag{2}$$

On suppose que les valeurs propres sont ordonnées comme suit

$$E_0^{(0)} \leq E_1^{(0)} \leq \ldots \leq E_k^{(0)} \leq \ldots \tag{3}$$

les vecteurs propres de H_0 constituent une base orthonormée complète :

$$\left\langle k^{(0)} | l^{(0)} \right\rangle = \delta_{k,l} \quad \sum_k \left| k^{(0)} \right\rangle \left\langle k^{(0)} \right| = \mathbb{1}. \tag{4}$$

considérons un état propre $n^{(0)}$ de H_0 d'énergie $E_n^{(0)}$ qui satisfait l'ordre suivant :

$$E_0^{(0)} \leq E_1^{(0)} \leq \ldots \leq E_{n-1}^{(0)} < E_n^{(0)} < E_{n+1}^{(0)} \leq \ldots \tag{5}$$

c'est à dire $E_{n-1}^{(0)} \neq \mathbf{E_n^{(0)}} \neq E_{n+1}^{(0)}$ est non dégénérée.

objectif

Résoudre l'équation suivante :

$$H(\lambda)|n\rangle_\lambda = E_n(\lambda)|n\rangle_\lambda \tag{6}$$

(7)

avec $|n\rangle_\lambda$ est le vecteur propre de H associé à la valeur propre $E_n(\lambda)$.

On suppose que $|n\rangle_\lambda$ et $E_n(\lambda)$ sont développables en série :

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (8)$$

$$|n\rangle_\lambda = \left|n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|n^{(2)}\right\rangle + \dots \quad (9)$$

$E_n^{(p)}$ et $\left|n^{(p)}\right\rangle$ sont respectivement les corrections de p^{eme} ordre de l'énergie $E_n^{(0)}$ et de l'état $\left|n^{(0)}\right\rangle$, ils sont indépendants de λ.
quand $\lambda \to 0$ $E_n(\lambda) \to E_n^0$.

On remplace les séries (8) et (9) dans l'équation (**??**), il vient :

$$\left(H_0 + \lambda V - E_n^{(0)} - \lambda E_n^{(1)} - \lambda^2 E_n^{(2)\cdots}\right)\left(\left|n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|n^{(2)}\right\rangle + \tag{10}$$

On regroupe les termes selon les puissances successives de λ et on identifie les termes de même puissance de λ pour obtenir les équations suivantes

$$(\lambda^0): \quad \left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(0)}\right\rangle = 0 \tag{11}$$

$$(\lambda^1): \quad \left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(1)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{12}$$

$$(\lambda^2): \quad \left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(2)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{13}$$

$$\vdots$$

$$(\lambda^k): \quad \left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(k)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n^{(k-1)}\right\rangle + \ldots + E_n^{(k)}\left|n^{(0)}\right\rangle$$

la correction de l'énergie à l'ordre 1, il faut résoudre l'équation (12).

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(1)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{14}$$

Pour ce faire, projetons cette équation sur le ket $\left|n^{(0)}\right\rangle$, il vient :

$$\left\langle n^{(0)}\right| H_0 - E_n^{(0)} \left|n^{(1)}\right\rangle = \left\langle n^{(0)}\right| E_n^{(1)} - V \left|n^{(0)}\right\rangle \tag{15}$$

compte tenu de l'herméticité de H_0, $\left\langle n^{(0)}\right| H_0 = \left(H_0\left|n^{(0)}\right\rangle\right)^* = E_n^{(0)}\left\langle n^{(0)}\right|$. Le premier terme de (15) est nul, on en déduit alors :

$$E_n^{(1)} = \left\langle n^{(0)}\right| V \left|n^{(0)}\right\rangle \tag{16}$$

Ainsi, la correction apportée à l'énergie non perturbée est égale à la valeur moyenne de la perturbation V :

$$E_n(\lambda) \approx E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \lambda \left\langle n^{(0)} \middle| V \middle| n^{(0)} \right\rangle + O(\lambda^2) \quad (17)$$

Projection de l'équation (14) sur un état arbitraire $\left|k_\alpha^{(0)}\right\rangle$ de H_0 ($k \neq n$, et $E_k^{(0)}$ supposée dégénérée α fois) :

$$\left\langle k_\alpha^{(0)}\right| H_0 - E_n^{(0)} \left|n^{(1)}\right\rangle = \left\langle k_\alpha^{(0)}\right| E_n^{(1)} - V \left|n^{(0)}\right\rangle \tag{18}$$

ce qui permet d'écrire :

$$\left\langle k_\alpha^{(0)} | n^{(1)}\right\rangle = -\frac{\left\langle k_\alpha^{(0)}\right| V \left|n^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{19}$$

En utilisant la relation de fermeture pour écrire :

$$\left|n^{(1)}\right\rangle = \sum_{k,\alpha} \left|\mathbf{k}_\alpha^{(\mathbf{0})}\right\rangle \left\langle \mathbf{k}_\alpha^{(\mathbf{0})} | n^{(1)}\right\rangle \tag{20}$$

Ainsi, la correction apportée à l'état $\left|n^{(0)}\right\rangle$ est donnée par :

$$\left|n^{(1)}\right\rangle = \sum_{k\neq n,\alpha} -\frac{\left\langle k_\alpha^{(0)}\middle| V \middle| n^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \left|k_\alpha^{(0)}\right\rangle \qquad (21)$$

Finalement l'état perturbé corrigé au premier ordre peut s'écrire :

$$|n\rangle_\lambda = \left|n^{(0)}\right\rangle - \lambda \sum_{k\neq n,\alpha} \frac{\left\langle k_\alpha^{(0)}\middle| V \middle| n^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \left|k_\alpha^{(0)}\right\rangle + O(\lambda^2). \qquad (22)$$

Partons de l'équation (13) :

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(2)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|n^{(0)}\right\rangle \qquad (23)$$

La projection cette équation sur $\left|n^{(0)}\right\rangle$:

$$\left\langle n^{(0)}\right| H_0 - E_n^{(0)} \left|n^{(2)}\right\rangle = \left\langle n^{(0)}\right| E_n^{(1)} - V \left|n^{(1)}\right\rangle + \left\langle n^{(0)}\right| E_n^{(2)} \left|n^{(0)}\right\rangle \qquad (24)$$

permet de déduire :

$$E_n^{(2)} = \left\langle n^{(0)}\right| V \left|n^{(1)}\right\rangle \qquad (25)$$

En utilisant l'expression (21), il vient :

$$E_n^{(2)} = - \sum_{k \neq n, \alpha} \frac{\left|\left\langle k_\alpha^{(0)}\right| V \left|n^{(0)}\right\rangle\right|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \qquad (26)$$

Perturbation indépendante du temps non-dégénérée

Correction des énergies au deuxième ordre

Finalement l'énergie $E_n(\lambda)$ de l'hamiltonien H s'écrit au deuxième ordre, pour une perturbation V :

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda \left\langle n^{(0)} \middle| V \middle| n^{(0)} \right\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n, \alpha} \frac{\left| \left\langle k_\alpha^{(0)} \middle| V \middle| n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + O(\lambda^3)$$

$$\begin{aligned} |n(\lambda)\rangle &= \left|n^{(0)}\right\rangle + \sum_{i \neq n} \left[\frac{V'_{in}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} - \frac{V'_{nn} V'_{in}}{(E_n^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k \neq n} \frac{V'_{ik} V'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_i^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \right] \left| i^{(0)} \right\rangle \end{aligned}$$

Remarque 1.

L'énergie corrigée au premier ordre est toujours supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental : $E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} \geq E_0(\lambda)$

En effet :

$$E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} = \langle 0^{(0)} | (H_0 + \lambda V) | 0^{(0)} \rangle = \langle 0^{(0)} | H(\lambda) | 0^{(0)} \rangle. \quad (27)$$

D'après le principe variationnel, $\langle H \rangle_\psi > E_0(\lambda)$ donc :

$$E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} = \langle 0^{(0)} | H(\lambda) | 0^{(0)} \rangle \geq E_0(\lambda). \quad (28)$$

Par conséquent, la correction au second ordre de l'énergie de l'état fondamental est toujours négative. En effet :

$$E - \lambda^2 \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle k^{(0)} | V | 0^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_0^{(0)}}. \quad (29)$$

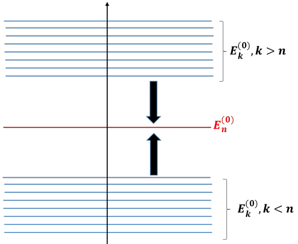
et chaque terme est négatif car les énergies des états excités non perturbés $E_k^{(0)} > E_0^{(0)} \forall k \neq 0$

Remarque 2.

La correction de l'énergie au deuxième ordre de l'état propre $|n^{(0)}\rangle$ met en évidence un phénomène de répulsion des niveaux $k > n$ vers le bas sur l'état et ceux de $k < n$ vers le haut.

En effet :

$$-\lambda^2 \sum_{k\neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} = -\lambda^2 \sum_{k>n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} + \lambda^2 \sum_{k<n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$



Considérons une valeur propre $E_n^{(0)}$, g_n fois dégénérées. notons par $\mathcal{E}_n$ le sous espace propre correspondant :

$$\mathcal{E}_n = \left\{ \left| n_i^{(0)} \right\rangle \text{telque } H_0 \left| n_i^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| n_i^{(0)} \right\rangle, i = 1, \ldots, g_n \right\} \tag{30}$$

avec

$$E_0^{(0)} \leq E_1^{(0)} \leq \ldots \leq E_{n-1}^{(0)} < E_n^{(0)} \leq E_{n+1}^{(0)} \leq \ldots \tag{31}$$

L'approche utilisée dans le cas la perturbation non dégénérée n'est plus valable, car l'expression :

$$E_n^{(2)} = -\sum_{k \neq n, \alpha} \frac{\left| \left\langle k_\alpha^{(0)} \right| V \left| n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{32}$$

n'est plus définie pour $E_n^{(0)} = E_k^{(0)}$

Puisque le ket $\left|n^{(0)}\right\rangle \in \mathcal{E}_n$ alors il peut s'écrire comme combinaison linéaire des vecteurs $\left|n_i^{(0)}\right\rangle$:

$$\left|n^{(0)}\right\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_{ni}\left|n_i^{(0)}\right\rangle \tag{33}$$

On substitue l'expression de $\left|n_i^{(0)}\right\rangle$ dans l'équation (12) :

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(1)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{34}$$

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(1)}\right\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_{ni}\left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n_i^{(0)}\right\rangle \tag{35}$$

Projetons cette équation sur le ket $\left|n_j^{(0)}\right\rangle, i \neq j$:

$$\overbrace{\left\langle n_j^{(0)}\right| H_0 - E_n^{(0)}\left|n^{(1)}\right\rangle}^{=0} = \sum^{g_n} c_{ni}\left\langle n_j^{(0)}\right| E_n^{(1)} - V\left|n_i^{(0)}\right\rangle \tag{36}$$

Perturbation indépendante du temps dégénérée

Correction de l'énergie au premier ordre

l'équation précédente peut se réécrire comme suit :

$$\sum_{i=1}^{g_n} c_i \left\langle n_j^{(0)} \middle| E_n^{(1)} - V \middle| n_i^{(0)} \right\rangle = 0 \tag{39}$$

$$\sum_{i=1}^{g_n} c_i (E_n^{(1)} \left\langle n_j^{(0)} | n_i^{(0)} \right\rangle - \overbrace{\left\langle n_j^{(0)} \middle| V \middle| n_i^{(0)} \right\rangle}^{V_{ji}}) = 0 \tag{40}$$

pour chaque n fixé, on obtient un système de g_n équations, homogènes, linéaires et de coefficients c_{ni}, qui peut être représentée par la matrice :

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \dots & V_{1g_n} \\ V_{21} & V_{22} & \dots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \dots & \vdots \\ V_{g_n1} & \dots & \dots & V_{g_ng_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{n1} \\ c_n2 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_{ng_n} \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} c_{n1} \\ c_{n2} \\ \vdots \\ \vdots \\ c_{ng_n} \end{pmatrix} \tag{41}$$

Cette équation peut être écrite sous la forme compacte comme suit :

$$\widetilde{V}\widetilde{C} = E_n^{(1)}\widetilde{C} \tag{42}$$

La matrice $\tilde{V}$ est appelée la “restriction” de V au sous-espace propre $\mathcal{E}$ engendré par les $\left\{\left|n_i^{(0)}\right\rangle, i = 1, \ldots, g_n\right\}$. Ce système d'équation possède des solutions si le déterminant

$$\mathbf{det}|\widetilde{\boldsymbol{V}} - \boldsymbol{E_n^{(1)}}\mathbb{1}| = \mathbf{0} \tag{43}$$

:
avec $\widetilde{V}_{ij} = \left\langle n_i^{(0)}\middle| V \middle| n_j^{(0)}\right\rangle$. Ce déterminant permet de déterminer les corrections d'énergie au premier ordre. L'équation (43) est appelée équation séculaire. Les racines de cette équation peuvent être simples ou multiples :

1. Si les racines sont distinctes, donc les valeurs propres sont non dégénérées. On dit que la perturbation lève

1. Oscillateur harmonique à deux dimensions
2. Oscillateur anharmonique : $V = \alpha \hat{x}^4$
3. Effet Starck sur l'atomr d'hrogène sans spin