Chapitre 6

Perturbation Stationnaire

L'équation de Schrödinger d'un système donné ne peut être résolue exactement que dans certains cas simples, alors que les systèmes quantiques réels sont décrits par des équations de Schrödinger qui ne peuvent pas être résolues que de manière approchée. Parmi les techniques utilisées dans ce contexte, on trouve la méthode de perturbation. Par la suite on s'intéresse aux perturbations indépendantes du temps
cette méthode s'applique aux systèmes dont l'hamiltonien contient un terme perturbateur de faible intensité :

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V \tag{6.1}$$

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 :

$$H_0 \big| k^{(0)} \big\rangle \;\; = \;\; E_k^{(0)} \big| k^{(0)} \big\rangle , \;\; k = 0, 1, \ldots \tag{6.2}$$

On suppose que les valeurs propres sont ordonnées comme suit

$$E_0^{(0)} \leq E_1^{(0)} \leq \ldots \leq E_k^{(0)} \leq \ldots \tag{6.3}$$

les vecteurs propres de H_0 constituent une base orthonormée complète :

$$\big\langle k^{(0)} | l^{(0)} \big\rangle \;\; = \;\; \delta_{k,l} \tag{6.4}$$

$$\sum \big| k^{(0)} \big\rangle \big\langle k^{(0)} \big| \;\; = \;\; \mathbb{1} \tag{6.5}$$

1 Perturbation d'un niveau non dégénéré

On s'intéresse à la perturbation non dégénérée, pour ce cela consédérons un état propre $n^{(0)}$ de H_0 d'énergie $E_n^{(0)}$ qui satisfait l'ordre suivant :

$$E_0^{(0)} \leq E_1^{(0)} \leq \ldots \leq E_{n-1}^{(0)} < E_n^{(0)} < E_{n+1}^{(0)} \leq \ldots \tag{6.6}$$

c'est à dire $E_n^{(0)}$ est non dégénérée.

Notre objectif consiste à résoudre l'équation suivante :

$$H(\lambda)|n\rangle_\lambda = E_n(\lambda)|n\rangle_\lambda \tag{6.7}$$
$$(H_0 + \lambda V - E_n(\lambda))|n\rangle_\lambda = 0 \tag{6.8}$$

Nous allons chercher à présent les valeurs et les vecteurs propres de $H(\lambda)$ sous forme de séries :

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots \tag{6.9}$$
$$|n\rangle_\lambda = \left|n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|n^{(2)}\right\rangle + \ldots \tag{6.10}$$

$E_n^{(p)}$ et $\left|n^{(p)}\right\rangle$ sont respectivement les corrections de p^{eme} ordre de l'énergie $E_n^{(0)}$ et de l'état $\left|n^{(0)}\right\rangle$ et ils sont indépendants de λ.
En substituant les séries (6.9) et (6.10) dans l'équation (6.8), il vient :

$$\left(H_0 + \lambda V - E_n^{(0)} - \lambda E_n^{(1)} - \lambda^2 E_n^{(2)\cdots}\right)\left(\left|n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|n^{(2)}\right\rangle + \ldots\right) = 0 \tag{6.11}$$

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 :

à l'ordre "0" de λ : $$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(0)}\right\rangle = 0 \tag{6.12}$$
à l'ordre "1" de λ : $$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(1)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{6.13}$$
à l'ordre "2" de λ : $$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(2)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{6.14}$$
$$\vdots$$
à l'ordre "k" de λ : $$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(k)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n^{(k-1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|n^{(k-2)}\right\rangle + \ldots + E_n^{(k)}\left|n^{(0)}\right\rangle$$

Par la suite on suppose que les vecteurs $\left|n^{(k)}\right\rangle$ n'ont pas de composantes sur $\left|n^{(0)}\right\rangle$, c'est à dire

$$\left\langle n^{(k)}|n^{(0)}\right\rangle = 0, \qquad k \geq 0$$

1.1 Correction de l'énergie au premier ordre

Pour trouver la corretion de l'énergie à l'ordre 1, il faut résoudre l'équation (6.13).

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(1)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{6.15}$$

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

$$\left\langle n^{(0)}\right| H_0 - E_n^{(0)}\left|n^{(1)}\right\rangle = \left\langle n^{(0)}\right| E_n^{(1)} - V\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{6.16}$$

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 (6.16) est nul, on en déduit alors :

$$E_n^{(1)} = \left\langle n^{(0)}\right| V\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{6.17}$$

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

$$E_n(\lambda) \approx E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} \approx E_n^{(0)} + \lambda\left\langle n^{(0)}\right| V\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{6.18}$$

1.2 Correction des états propres

Pour déterminer la correction de l'état propre au premier ordre, projetons l'équation (6.15) sur un état arbitraire $\left|k_\alpha^{(0)}\right\rangle$ de H_0 $(k \neq n)$:

$$\left\langle k_\alpha^{(0)}\right| H_0 - E_n^{(0)}\left|n^{(1)}\right\rangle = \left\langle k_\alpha^{(0)}\right| E_n^{(1)} - V\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{6.19}$$

où α est le degré de dégénérescence des énergies $E_k^{(0)}$, ce qui permet d'écrire :

$$\left\langle k_\alpha^{(0)}|n^{(1)}\right\rangle = -\frac{\left\langle k_\alpha^{(0)}\right| V\left|n^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{6.20}$$

En utilisant la relation de fermeture pour écrire :

$$\left|n^{(1)}\right\rangle = \sum_{k,\alpha}\left|\mathbf{k}_\alpha^{(\mathbf{0})}\right\rangle\left\langle \mathbf{k}_\alpha^{(\mathbf{0})}|n^{(1)}\right\rangle \tag{6.21}$$

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

$$\left|n^{(1)}\right\rangle = \sum_{k\neq n,\alpha} -\frac{\left\langle k_\alpha^{(0)}\right| V\left|n^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}\left|k_\alpha^{(0)}\right\rangle \tag{6.22}$$

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

$$|n\rangle_\lambda \approxeq \left|n^{(0)}\right\rangle - \lambda\sum_{k\neq n,\alpha}\frac{\left\langle k_\alpha^{(0)}\right| V\left|n^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}\left|k_\alpha^{(0)}\right\rangle \tag{6.23}$$

2 Correction de l'énergie qu deuxième ordre

Pour calculer la correction de l'énergie au second ordre, on prend l'équation (6.14) :

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right)\left|n^{(2)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V\right)\left|n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{6.24}$$

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

$$\left\langle n^{(0)}\right| H_0 - E_n^{(0)}\left|n^{(2)}\right\rangle = \left\langle n^{(0)}\right| E_n^{(1)} - V\left|n^{(1)}\right\rangle + \left\langle n^{(0)}\right| E_n^{(2)}\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{6.25}$$

permet de déduire :

$$E_n^{(2)} = \left\langle n^{(0)}\right| V\left|n^{(1)}\right\rangle \tag{6.26}$$

En utilisant l'expression (6.22), il vient :

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= -\left\langle n^{(0)}\right| V\sum_{k\neq n,\alpha}\frac{\left\langle k_\alpha^{(0)}\right| V\left|n^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}\left|k_\alpha^{(0)}\right\rangle && (6.27)\\ &= -\sum_{k\neq n,\alpha}\frac{\left\langle k_\alpha^{(0)}\right| V\left|n^{(0)}\right\rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}\left\langle n^{(0)}\right| V\left|k_\alpha^{(0)}\right\rangle && (6.28)\\ &= -\sum_{k\neq n,\alpha}\frac{\left|\left\langle k_\alpha^{(0)}\right| V\left|n^{(0)}\right\rangle\right|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} && (6.29)\end{aligned}$$

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

$$E_n(\lambda) \approxeq E_n^{(0)} + \lambda \left\langle n^{(0)} \right| V \left| n^{(0)} \right\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n, \alpha} \frac{\left| \left\langle k_\alpha^{(0)} \right| V \left| n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{6.30}$$

3 Perturbation d'un niveau dégénéré

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

$$\mathcal{E}_n = \left\{ \left| n_i^{(0)} \right\rangle \text{telque } H_0 \left| n_i^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| n_i^{(0)} \right\rangle, i = 1, \ldots, g_n \right\} \tag{6.31}$$

On se limitera par la suite au calcul de la <u>correction de l'énergie de H au premier ordre</u> et celle du <u>vecteur propre à l'ordre zéro</u>.

Considérons un vecteur $\left| n^{(0)} \right\rangle$ combinaison linéaire des $\left\{ \left| n_i^{(0)} \right\rangle, i = 1, \ldots, g_n \right\}$:

$$\left| n^{(0)} \right\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_i \left| n_i^{(0)} \right\rangle \tag{6.32}$$

On constate que $\left| n^{(0)} \right\rangle$ est un vecteur propre de H_0.
On substitue l'expression de $\left| n_i^{(0)} \right\rangle$ dans l'équation (6.13) :

$$\left(H_0 - E_n^{(0)} \right) \left| n^{(1)} \right\rangle = \left(E_n^{(1)} - V \right) \left| n^{(0)} \right\rangle \tag{6.33}$$

$$\left(H_0 - E_n^{(0)} \right) \left| n^{(1)} \right\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_i \left(E_n^{(1)} - V \right) \left| n_i^{(0)} \right\rangle \tag{6.34}$$

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

$$\underbrace{\left\langle n_j^{(0)} \right| H_0 - E_n^{(0)} \left| n^{(1)} \right\rangle}_{=0} = \sum_{i=1}^{g_n} c_i \left\langle n_j^{(0)} \right| E_n^{(1)} - V \left| n_i^{(0)} \right\rangle \tag{6.35}$$

Donc

$$\sum_{i=1}^{g_n} c_i \left\langle n_j^{(0)} \right| E_n^{(1)} - V \left| n_i^{(0)} \right\rangle = 0 \tag{6.36}$$

$$\sum_{i=1}^{g_n} c_i \left(E_n^{(1)} \left\langle n_j^{(0)} | n_i^{(0)} \right\rangle - \left\langle n_j^{(0)} \right| V \left| n_i^{(0)} \right\rangle \right) = 0 \tag{6.37}$$

$$\tag{6.38}$$

on obtient donc un système de g_n équations, homogènes, linéaires et de coefficients c_i, qui peut être représenté par la matrice

$$\begin{pmatrix} \left\langle n_1^{(0)}\middle| V \middle| n_1^{(0)}\right\rangle & \left\langle n_1^{(0)}\middle| V \middle| n_2^{(0)}\right\rangle & \dots & \left\langle n_1^{(0)}\middle| V \middle| n_{g_n}^{(0)}\right\rangle \\ \left\langle n_2^{(0)}\middle| V \middle| n_1^{(0)}\right\rangle & \left\langle n_2^{(0)}\middle| V \middle| n_2^{(0)}\right\rangle & \dots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \dots & \vdots \\ \left\langle n_{g_n}^{(0)}\middle| V \middle| n_1^{(0)}\right\rangle & \dots & \dots & \left\langle n_{g_n}^{(0)}\middle| V \middle| n_{g_n}^{(0)}\right\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_{g_n} \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_{g_n} \end{pmatrix} \tag{6.39}$$

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

$$\widetilde{V}\widetilde{C} = E_n^{(1)}\widetilde{C} \tag{6.40}$$

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

$$\begin{vmatrix} \widetilde{V}_{11} - E_n^{(1)} & \widetilde{V}_{12} & \dots & \widetilde{V}_{1g_n} \\ \widetilde{V}_{21} & \widetilde{V}_{22} - E_n^{(1)} & \dots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \dots & \vdots \\ \widetilde{V}_{g_n1} & \dots & \dots & \widetilde{V}_{g_ng_n} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{6.41}$$

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 (6.41) 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 complètement la dégénérescence.
2. Si la racine est d'ordre g_n, la dégénérescence n'est pas modifiée.
3. Cas intermédiaire, on dit que la dégénérescence du niveau non perturbé est levée partiellement .

3.1 Exemples

exemple traité à l'amphi ξ $\mathcal{E}$