

B- Méthode variationnelle

1^{er}) Principe

Considérons un système quantique d'Hamiltonien $H, H \neq f(t)$. Supposons que le spectre de H est entièrement discret et non dégénéré. On désigne par : $E_0, E_1, \dots, E_n$ les valeurs propres de H et par $|\varphi_0\rangle, |\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle$ les vecteurs propres de H .

On a $H|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle, i = 0, n$. Soit $|\varphi\rangle \in \mathcal{E}$ (espace des états du système)

La valeur moyenne de l'énergie

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}$$

Le ket $|\varphi\rangle \in \mathcal{E} \rightarrow$ on peut développer $|\varphi\rangle$ sur la base des kets propres de H sous la forme :
 $|\varphi\rangle = \sum_{i=0}^n C_i |\varphi_i\rangle$

Les valeurs propres $E_0, E_1, \dots, E_n$ sont rangées dans un ordre croissant ($E_0 < E_1 < E_2 < \dots < E_n$). La valeur moyenne de l'Hamiltonien est,

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = \langle (\sum_{i=0}^n C_i^* \langle \varphi_i |) | H | (\sum_{i=0}^n C_i |\varphi_i\rangle) \rangle = \sum_i |C_i|^2 \langle \varphi_i | H | \varphi_i \rangle = \sum_i |C_i|^2 E_i \geq \sum_i |C_i|^2 E_0$$

puisque $E_i \geq E_0$ et $\langle \varphi | \varphi \rangle = \sum_i |C_i|^2$, d'où

$$\frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\sum_i |C_i|^2} = \frac{\sum_i |C_i|^2 E_i}{\sum_i |C_i|^2} \geq E_0 \rightarrow \langle E \rangle = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \geq E_0$$

Il y a égalité si $|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle$

« propriété qui est à la base de la méthode variationnelle »

a) Valeur approximative de E_0 et expression approximative de $|\varphi_0\rangle$

H est l'Hamiltonien du système, il est connu, choisissons arbitrairement un ket $|\varphi(\alpha)\rangle$ normé et calculons la valeur moyenne de l'Hamiltonien sur ce ket,

$$\langle \varphi(\alpha) | H | \varphi(\alpha) \rangle = \int \varphi^*(\alpha) H \varphi(\alpha) d\tau$$

$|\varphi(\alpha)\rangle$ dépend d'un certain nombre de paramètres qu'on symbolise par α . On agit sur ces paramètres de manière à rendre $\langle \varphi(\alpha) | H | \varphi(\alpha) \rangle$ une valeur minimale, la valeur minimale obtenue est proche de E_0 et le ket $|\varphi(\alpha)\rangle$ obtenu est proche de $|\varphi_0\rangle$.

Les kets $|\varphi(\alpha)\rangle$ obtenus sont appelés kets d'essai.

b) Valeur approximative de E_1 et expression approximative de $|\varphi_1\rangle$

On prend un nouveau ket $|\varphi(\alpha)\rangle$ normé et orthogonal à $|\varphi_0\rangle$. On cherche le minimum de $\langle \varphi(\alpha) | H | \varphi(\alpha) \rangle$. Puisque $\langle \varphi(\alpha) | \varphi_0 \rangle = 0$, La valeur moyenne de l'énergie dans l'état $|\varphi(\alpha)\rangle$

$|\varphi(\alpha)\rangle = \sum_{i=0}^n C_i |\varphi_i\rangle$ est :

$$\frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \geq E_1$$

Il y a égalité lorsque $|\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle$

Généralisation

On peut trouver E_i et $|\varphi_i\rangle$ approximativement en résolvant le problème variationnel qui consiste à chercher le minimum de

$$\langle \varphi(\alpha) | H | \varphi(\alpha) \rangle = \int \varphi^*(\alpha) H \varphi(\alpha) d\tau$$

Avec les conditions suivantes : $\int \varphi^* \varphi d\tau = 1$

$$\text{et : } \int \varphi^* \varphi_{i-1} d\tau = 1, i \text{ est fixé } \neq 0$$

2^{ème}) Théorème de Ritz

$$\text{Posons : } \lambda = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (1)$$

Et calculons son accroissement $\delta\lambda$ lorsque l'état $|\varphi\rangle$ devient $|\varphi\rangle + |\delta\varphi\rangle$, $|\delta\varphi\rangle$ est supposé infiniment petit. Ecrivons l'expression (1) sous la forme : $\lambda \langle \varphi | \varphi \rangle = \langle \varphi | H | \varphi \rangle$

Différentions les deux membres de cette égalité

$$\langle \varphi | \varphi \rangle \delta\lambda + \lambda [\langle \delta\varphi | \varphi \rangle + \langle \varphi | \delta\varphi \rangle] = \langle \delta\varphi | H | \varphi \rangle + \langle \varphi | H | \delta\varphi \rangle$$

$$\text{D'où : } \langle \varphi | \varphi \rangle \delta\lambda = \langle \delta\varphi | H - \lambda | \varphi \rangle + \langle \varphi | H - \lambda | \delta\varphi \rangle$$

La valeur λ est stationnaire si $\delta\lambda = 0$, d'où $\langle \delta\varphi | H - \lambda | \varphi \rangle + \langle \varphi | H - \lambda | \delta\varphi \rangle = 0$

Supposons que $H - \lambda$ soit hermitique, on en déduit $\langle \delta\varphi | H - \lambda | \varphi \rangle = 0$ soit $\hat{H} - \lambda | \varphi \rangle = 0$

La résolution de l'équation $H - \lambda | \varphi \rangle = 0$ est équivalente à la recherche des extremas de la quantité : $\lambda = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}$

3^{ème}) Méthode de Ritz

Cette méthode consiste à choisir au hasard n fonctions $f_1, f_2, \dots, f_n$ de carré sommable (c'est-à-dire des fonctions d'onde) satisfaisant aux mêmes conditions aux limites que les fonctions propres de H . On forme les fonctions d'essai

$$\varphi = \sum_{i=1}^n a_i f_i$$

Ces fonctions sont dites fonctions *compétitives*. Posons :

$$H_{ij} = \langle f_i | H | f_j \rangle \text{ et } \delta_{ij} = \langle f_i | f_j \rangle$$

$$\lambda = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \rightarrow \lambda \langle \varphi | \varphi \rangle = \langle \varphi | H | \varphi \rangle$$

$$\lambda \left\langle \sum_i^n a_i^* f_i \left| \sum_{j=1}^n a_j f_j \right. \right\rangle = \left\langle \sum_i^n a_i^* f_i \left| H \left| \sum_{j=1}^n a_j f_j \right. \right. \right\rangle$$

$$\lambda \sum_{i,j} a_i^* a_j \delta_{ij} = \sum_{i,j} a_i^* a_j H_{ij} \quad (2)$$

λ est un extrémum si : $\frac{\partial \lambda}{\partial a_i^*} = 0, \frac{\partial \lambda}{\partial a_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$

dérivons l'éq.(2) par rapport à a_i^* , il vient : $\frac{\partial \lambda}{\partial a_i^*} \sum_{i,j} a_i^* a_j \delta_{ij} + \lambda \sum_{i,j} a_j \delta_{ij} = \sum_{i,j} a_j H_{ij}$

le premier membre à gauche est égal à zéro puisque $\frac{\partial \lambda}{\partial a_i^*} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$

$$\rightarrow \sum_{i,j} (H_{ij} - \lambda \delta_{ij}) a_j = 0;$$

on-obtient un système de n équations en a_j qui n'admet de solutions non nulles que si son déterminant est égal à zéro :

$$\det |H_{ij} - \lambda \delta_{ij}| = 0 \quad (3)$$

La résolution de l'équation (3) fournit les n premières valeurs d'énergie : $E'_1, E'_2, \dots, \dots, E'_n$

$E'_1, E'_2, \dots, \dots, E'_n$, obtenues sont proches de $E_1, E_2 \dots \dots, E_n$

Les fonctions $\varphi'_1, \varphi'_2, \varphi'_3, \dots, \varphi'_n$ sont proches des fonctions propres exactes.

$$\varphi'_1 = \sum_i a_i^1 f_i \rightarrow E'_1$$

$$\varphi'_2 = \sum_i a_i^2 f_i \rightarrow E'_2$$

Zouina Belghobsi