

Chapitre 3

Théorie des perturbations

1) Introduction

La plupart des problèmes rencontrés en mécanique quantique ne peuvent être résolus exactement. Les solutions exactes de l'équation de Schrödinger existent seulement pour quelques systèmes idéalisés. Pour résoudre certains problèmes, on utilise souvent des méthodes d'approximation. Ces méthodes sont parfois indispensables, sans cela le problème serait insoluble. De plus, elles nous permettent de comprendre le phénomène en termes simples, ou de mettre en évidence l'essentiel d'un phénomène.

Dans ce chapitre, nous considérons une de ces méthodes d'approximation connue comme la théorie de perturbation.

2) Perturbation stationnaire

La technique consiste à trouver les valeurs de l'énergie E_n et les fonctions propres $|\psi_n\rangle$ d'un hamiltonien H indépendant du temps qui n'a pas de solutions exactes pour le problème stationnaire suivant

$$H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (1)$$

l'idée est de séparer le Hamiltonien H en deux parties

$$H = H_0 + H_p \quad (2)$$

telles que l'on sache résoudre le problème pour H_0 , et que H_p est considéré comme une petite correction ($H_p \ll H_0$).

Nous pouvons faire cette idée plus explicite en écrivant H_p en termes d'un paramètre réel sans dimensions $\lambda \ll 1$:

$$H_p = \lambda W$$

Ainsi l'équation (1) devient

$$(H_0 + \lambda W) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (3)$$

a) Cas non dégénéré

Dans le cas où H_0 a un spectre non dégénéré; c'est-à-dire pour chaque valeur propre $E_n^{(0)}$ correspond un seul état propre $|\phi_n\rangle$

$$H_0 |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle \quad (4)$$

où les solutions exactes $E_n^{(0)}$ et $|\phi_n\rangle$ sont connues.

L'idée consiste à supposer que les valeurs propres et les états propres perturbés peuvent à la fois être développées en série de puissance en λ

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (5)$$

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (6)$$

Alors $E_n^{(k)}$ et $|\psi_n^{(k)}\rangle$ représentent les corrections à l'énergie et à l'état propre à l'ordre k .
On doit calculer les $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$, ... et les $|\psi_n^{(1)}\rangle$, $|\psi_n^{(2)}\rangle$,

On se limite ici à déterminer $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(2)}$ pour l'énergie et $|\psi_n^{(1)}\rangle$ pour l'état propre.

Remplaçons (5) et (6) dans (3), on a

$$\begin{aligned} & (H_0 + \lambda W) (|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned}$$

Egalons les coefficients des puissances successives de λ des deux membres de l'équation précédente, nous obtenons les résultats

l'ordre 0 en λ :

$$H_0 |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle \quad (7)$$

premier ordre en λ :

$$H_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + W |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\phi_n\rangle \quad (8)$$

deuxième ordre en λ :

$$H_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + W |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\phi_n\rangle \quad (9)$$

Comme $|\psi_n\rangle$ est considéré de ne pas être très différent de $|\phi_n\rangle$, on a donc

$$\langle \phi_n | \psi_n \rangle \simeq 1$$

d'après (6) on écrit

$$\langle \phi_n | \phi_n \rangle + \lambda \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots = 1$$

$$\Rightarrow \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle = \dots = 0 \quad (10)$$

Correction à l'ordre 1

Multiplions les deux membres de (8) par le bra $\langle \phi_n |$, on obtient la correction à l'ordre 1 à l'énergie

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n | W | \phi_n \rangle \quad (11)$$

Donc au premier ordre, on a

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)}$$

c-à-d

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda \langle \phi_n | W | \phi_n \rangle \\ &= E_n^{(0)} + \langle \phi_n | H_p | \phi_n \rangle \quad \text{puisque } H_p = \lambda W \end{aligned}$$

si on pose

$$\Delta E^{(1)} = \langle \phi_n | H_p | \phi_n \rangle$$

il vient

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \Delta E^{(1)}} \quad (12)$$

Notons que, dans certains cas, la correction au premier ordre s'annule, donc on doit aller à l'ordre suivant.

Déterminons maintenant $|\psi_n^{(1)}\rangle$:

Comme les états non perturbés $|\phi_n\rangle$ forment une base complète et orthogonale, on peut développer l'état $|\psi_n^{(1)}\rangle$ dans $\{|\phi_n\rangle\}$ comme

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \left(\sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m| \right) |\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\phi_m\rangle \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (13)$$

puisque le terme $m = n$ n'a pas de contribution car $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$. Le coefficient $\langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle$ peut être obtenu à partir de l'équation (8) en multipliant les deux membres par le bra $\langle \phi_m |$

$$\begin{aligned} \langle \phi_m | H_0 | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \phi_m | W | \phi_n \rangle &= E_n^{(0)} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \phi_m | \phi_n \rangle \\ \Rightarrow E_m^{(0)} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \phi_m | W | \phi_n \rangle &= E_n^{(0)} \langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

c-à-d

$$\langle \phi_m | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \phi_m | W | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

on remplace dans (13), on obtient

$$\boxed{|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | W | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle} \quad (14)$$

donc au premier ordre l'état propre $|\psi_n\rangle$ de H est

$$\boxed{|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | W | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle} \quad (15)$$

Correction à l'ordre 2

Pour déterminer $E_n^{(2)}$, multiplions l'équation (9) par le bra $\langle \phi_n |$, on aura

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n | W | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (16)$$

où on a utilisé le fait que $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle = 0$ et $\langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1$.

Remplaçons maintenant la relation (14) dans (16), il vient

$$E_n^{(2)} = \langle \phi_n | W \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | W | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m\rangle$$

c-à-d

$$\boxed{E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | W | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}} \quad (17)$$

Donc, au deuxième ordre, l'énergie E_n de H est donnée par

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle \phi_n | W | \phi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | W | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

ou bien

$$\boxed{E_n = E_n^{(0)} + \langle \phi_n | H_p | \phi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | H_p | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}} \quad (18)$$

Remarque: si les niveaux d'énergie $E_n^{(0)}$ et $E_m^{(0)}$ sont égaux (niveaux dégénérés), alors l'expression (15) et (17) ne seront pas définis. Dans ce cas, il faut traiter le problème avec une approche différente de celui du cas non dégénéré.

Exercice d'application

Une particule de charge q et de masse m est soumise à un potentiel harmonique de fréquence ω et un champ électrique faible ξ dans la direction des x .

- Ecrire l'Hamiltonien H du système.
- Trouver l'expression exacte de l'énergie.

- (c) Calculer $\Delta E^{(1)}$ la correction à l'énergie à l'ordre 1 en ξ .
 (d) Calculer $\Delta E^{(2)}$ la correction à l'énergie à l'ordre 2 en ξ . Comparer cette correction avec le résultat exact de la question (b).

(e) Trouver l'état propre de H à l'ordre 1 en ξ .

On donne:

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}p$$

$$a^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}}p$$

avec $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ et $a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$

où $|n\rangle$ désigne un état propre de l'oscillateur harmonique.

Solution

a) L'Hamiltonien du système est donné par

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + qV$$

où le terme qV représente le potentiel d'interaction entre la charge q et le champ électrique. Cet Hamiltonien s'écrit aussi, en notant que $\vec{\xi} = -\nabla\vec{V}$, comme:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 - q\xi x \quad , \quad \xi \ll$$

$$H = H_0 + H_p$$

où

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

et $H_p = -q\xi x$

b) Notons que la solution de l'équation de Schrodinger pour ce système peut être donnée exactement sans avoir recours à aucun traitement perturbatif. En effet, faisons le changement

$$y = x - \frac{q\xi}{m\omega^2}$$

l'Hamiltonien H devient

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2}m\omega^2y^2 - \frac{q^2\xi^2}{2m\omega^2}$$

qui est l'Hamiltonien d'un oscillateur harmonique plus un terme constant. Le spectre d'énergie correspondant est donc donné par

$$\begin{aligned} E_n &= \text{Energie de l'OH} + \text{le terme constant} \\ &= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{q^2 \xi^2}{2m\omega^2}. \end{aligned}$$

c) La correction à l'énergie à l'ordre 1 en ξ :

Comme le champ électrique est faible, on peut traiter H_p comme une perturbation. La correction à l'ordre 1 à l'énergie est donc:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= \langle \phi_n | H_p | \phi_n \rangle \\ \Rightarrow \Delta E^{(1)} &= -q\xi \langle \phi_n | x | \phi_n \rangle \end{aligned}$$

ici les $|\phi_n\rangle$ sont les états propres de H_0 on les note simplement par les kets $|n\rangle$ avec $\langle m | n \rangle = \delta_{n,m}$ et les leurs valeurs propres $E_n^0 = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$

$$\begin{aligned} |\phi_n\rangle &= |n\rangle \\ H_0 |\phi_n\rangle &= E_n^0 |\phi_n\rangle = H_0 |n\rangle = E_n^0 |n\rangle \text{ avec } E_n^0 = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

D'autre par, les opérateurs de création et d'annihilation a et a^+ relatifs à l'oscillateur harmonique sont donnés par:

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} p \\ a^+ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} p \end{aligned}$$

on tire l'opérateur x :

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a^+ + a)$$

mais comme $a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$ et $a^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$ donc:

$$\boxed{\Delta E^{(1)} = 0}$$

\Rightarrow la correction à l'ordre 1 de l'énergie est nulle.

c) la correction à l'énergie à l'ordre 2 en ξ :

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m | H_p | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (\text{cours})$$

$\langle \phi_m | \equiv \langle m |$ et $|\phi_n\rangle \equiv |n\rangle$ et comme $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} = \hbar\omega (n - m)$ donc:

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle m | -q\xi x | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Comme $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} = \hbar\omega (n - m)$, on obtient après un calcul simple (exercice)

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)} &= \frac{q^2 \xi^2}{2m\omega^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\left(\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1} + \sqrt{n}\delta_{m,n-1}\right)|^2}{n - m} \\ &= \frac{q^2 \xi^2}{2m\omega^2} \sum_{m \neq n} \frac{\left(\sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}\right)^2 + \left(\sqrt{n}\delta_{m,n-1}\right)^2}{(n - m)} \quad \text{puisque } \delta_{m,n+1}\delta_{m,n-1} = 0 \\ &= \frac{q^2 \xi^2}{2m\omega^2} \left[\frac{n+1}{(n - n - 1)} + \frac{n}{(n - n + 1)} \right] \\ &= -\frac{q^2 \xi^2}{2m\omega^2} \end{aligned}$$

Donc l'énergie à l'ordre 2 en ξ est :

$$E_n = E_n^{(0)} + \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)}$$

c-à-d

$$\boxed{E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{q^2 \xi^2}{2m\omega^2}}$$

ce résultat est en accord total avec l'expression exacte de l'énergie.

(e) exercice simple.

b) Cas dégénéré (Travail personnel à distance)

On a toujours le problème (3) c-à-d

$$(H_0 + \lambda W) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (19)$$

mais maintenant le spectre $E_n^{(0)}$ de l'Hamiltonien H_0 est g fois dégénéré (c-à-d qu'il existe un nombre g d'états propres $|\phi_{n,\alpha}\rangle$, $\alpha = 1, 2, \dots, g$ qui correspondent à la même énergie $E_n^{(0)}$)

$$H_0 |\phi_{n,\alpha}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_{n,\alpha}\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \dots, g)$$

Pour simplifier, on considère que $g = 2$ (c-à-d $E_n^{(0)}$ est deux fois dégénérée).

À l'ordre zéro, on peut écrire $|\psi_n\rangle$ comme une combinaison linéaire de $|\phi_{n,1}\rangle$ et $|\phi_{n,2}\rangle$

$$|\psi_n\rangle = c_1 |\phi_{n,1}\rangle + c_2 |\phi_{n,2}\rangle = \sum_{\alpha=1}^2 c_\alpha |\phi_{n,\alpha}\rangle \quad (20)$$

les $|\phi_{n,1}\rangle$ et $|\phi_{n,2}\rangle$ sont orthonormés

$$\langle \phi_{n,\alpha} | \phi_{n,\beta} \rangle = \delta_{\alpha,\beta} \quad \text{avec } \alpha, \beta = 1, 2$$

remplaçons l'équation (20) dans (19), il vient

$$(H_0 + \lambda W) \sum_{\alpha=1}^2 c_{\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle = E_n \sum_{\alpha=1}^2 c_{\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle$$

c-à-d

$$\sum_{\alpha=1}^2 (E_n^{(0)} |\phi_{n,\alpha}\rangle + \lambda W |\phi_{n,\alpha}\rangle) c_{\alpha} = E_n \sum_{\alpha=1}^2 c_{\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle$$

puis, multiplions les 2 membres par le bra $\langle \phi_{n,\beta} |$, on aura

$$\sum_{\alpha=1}^2 c_{\alpha} (E_n^{(0)} \delta_{\alpha,\beta} + \lambda \langle \phi_{n,\beta} | W | \phi_{n,\alpha} \rangle) = E_n \sum_{\alpha=1}^2 c_{\alpha} \delta_{\alpha,\beta}$$

c-à-d:

$$c_{\beta} E_n^{(0)} + \sum_{\alpha=1}^2 \lambda \langle \phi_{n,\beta} | W | \phi_{n,\alpha} \rangle c_{\alpha} = E_n c_{\beta}$$

on peut écrire cette dernière équation comme

$$\sum_{\alpha=1}^2 \lambda \langle \phi_{n,\beta} | W | \phi_{n,\alpha} \rangle c_{\alpha} = (E_n - E_n^{(0)}) c_{\beta}$$

mais au premier ordre en λ on a: $E_n - E_n^{(0)} = \lambda E_n^{(1)}$ et posons $\langle \phi_{n,\beta} | W | \phi_{n,\alpha} \rangle = W_{\beta\alpha}$, on obtient

$$\sum_{\alpha=1}^2 W_{\beta\alpha} c_{\alpha} = E_n^{(1)} c_{\beta}$$

qui s'écrit aussi

$$\sum_{\alpha=1}^2 (W_{\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha,\beta}) c_{\alpha} = 0, \quad \beta = 1, 2$$

le dernier résultat est un système de 2 équations linéaires homogènes

$$\begin{cases} (W_{11} - E_n^{(1)}) c_1 + W_{12} c_2 = 0, & \beta = 1 \\ W_{21} c_1 + (W_{22} - E_n^{(1)}) c_2 = 0, & \beta = 2 \end{cases} \quad (21)$$

ou sous forme matricielle comme suit

$$\begin{pmatrix} W_{11} - E_n^{(1)} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (22)$$

Pour que le système (21) admet une solution unique, il faut que son déterminant soit nul

$$\det(W - E_n^{(1)} I_2) = 0 \quad (23)$$

qui est un polynôme d'ordre 2 en $E_n^{(1)}$. On a donc deux valeurs d'énergie distinctes, c'est-à-dire en appliquant la perturbation on a levé la dégénérescence correspondante à l'Hamiltonien H_0 . Pour obtenir les deux coefficients c_1 et c_2 , on porte les valeurs $E_{n_1}^{(1)}$ et $E_{n_2}^{(1)}$ dans le système (21), on obtient deux couples pour ces coefficients, c-à-d:

$$E_{n_1}^{(1)} \rightarrow (c_1^1, c_2^1)$$

$$E_{n_2}^{(1)} \rightarrow (c_1^2, c_2^2)$$

d'après (20), à ces deux couples correspondent les états $|\psi_n\rangle$ à l'ordre zéro

$$|\psi_{n,1}\rangle = c_1^1 |\phi_{n,1}\rangle + c_2^1 |\phi_{n,2}\rangle$$

$$|\psi_{n,2}\rangle = c_1^2 |\phi_{n,1}\rangle + c_2^2 |\phi_{n,2}\rangle$$

La généralisation au cas où la dégénérescence est g est très simple à formuler.

Exercice d'application

On considère un système quantique décrit par l'hamiltonien

$$H = V_0 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \varepsilon & \varepsilon \\ 0 & 0 & 1 - \varepsilon \end{pmatrix}$$

où V_0 est une constante et ε est un nombre réel sans dimensions ($\varepsilon \ll 1$).

a) Trouver les vecteurs propres et les valeurs propres de l'hamiltonien non perturbé H_0 ($\varepsilon = 0$).

b) Donner les énergies exactes du système décrit par H .

c) Utiliser la théorie de perturbation pour donner les corrections aux énergies au premier et au deuxième ordre de l'état relatif à l'état non dégénéré de H_0 . Comparer avec les résultats exacts (b).

d) Utiliser la théorie de perturbation pour donner les corrections au premier ordre des états relatifs aux états dégénérés de H_0 . Comparer avec les résultats exacts (b).

Solution

a) L'hamiltonien non perturbé H_0 ($\varepsilon = 0$) est

$$H_0 = V_0 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad H_p = V_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & \varepsilon \\ 0 & 0 & -\varepsilon \end{pmatrix}$$

qui est une matrice diagonale, donc ses vecteurs propres sont

$$|\phi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\phi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\phi_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

L'état d'énergie $E_1^{(0)} = 2V_0$ est non dégénéré alors que les états d'énergie $E_2^{(0)} = E_3^{(0)} = V_0$ sont deux fois dégénérés.

b) Donner les énergies exactes du système décrit par H .

$$\begin{aligned} \det(H - EI_3) &= \begin{vmatrix} 2V_0 - E & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \varepsilon)V_0 - E & \varepsilon V_0 \\ 0 & 0 & (1 - \varepsilon)V_0 - E \end{vmatrix} \\ &= (2V_0 - E) [(1 + \varepsilon)V_0 - E] [(1 - \varepsilon)V_0 - E] \\ &\Rightarrow E_1 = 2V_0, \quad E_2 = V_0(1 + \varepsilon), \quad E_3 = V_0(1 - \varepsilon) \end{aligned}$$

c) D'après le cours, la correction à l'ordre 1 en ε à l'énergie $2V_0$ est

$$\begin{aligned} \varepsilon E_1^{(1)} &= \langle \phi_1 | H_p | \phi_1 \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} V_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & \varepsilon \\ 0 & 0 & -\varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= 0 \end{aligned}$$

D'après le cours, la correction à l'ordre 2 en ε à l'énergie $2V_0$ est

$$\varepsilon^2 E_1^{(2)} = \sum_{m \neq 1} \frac{|\langle \phi_m | H_p | \phi_1 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{|\langle \phi_2 | H_p | \phi_1 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + \frac{|\langle \phi_3 | H_p | \phi_1 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_3^{(0)}}$$

mais

$$\begin{aligned}\langle \phi_2 | H_p | \phi_1 \rangle &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} V_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & \varepsilon \\ 0 & 0 & -\varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \\ \langle \phi_3 | H_p | \phi_1 \rangle &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} V_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & \varepsilon \\ 0 & 0 & -\varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0\end{aligned}$$

donc $\varepsilon^2 E_1^{(2)} = 0$.

Les corrections du niveau $E_1^{(0)} = 2V_0$ sont nulles, celles-ci est en accord avec le résultat exact $E_1 = 2V_0$.

d) Pour obtenir les corrections au premier ordre des états relatifs aux états dégénérés de H_0 , on est besoin de diagonaliser la matrice H_p relative au sous espace engendré par les états dégénérés, qu'on la note par V ;

$$V = V_0 \begin{pmatrix} \varepsilon & \varepsilon \\ 0 & -\varepsilon \end{pmatrix}$$

c-à-d

$$\begin{aligned}\det(V - \lambda I_2) = 0 &\Rightarrow \begin{vmatrix} \varepsilon V_0 - \lambda & \varepsilon V_0 \\ 0 & -\varepsilon V_0 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \\ &\Rightarrow (\varepsilon V_0 - \lambda)(-\varepsilon V_0 - \lambda) = 0 \\ &\Rightarrow \lambda_+ = \varepsilon V_0 \text{ et } \lambda_- = -\varepsilon V_0,\end{aligned}$$

donc les corrections à l'énergie à l'ordre 1 en ε du niveau niveau dégénéré sont $E_2^{(1)} = \lambda_+$ et $E_3^{(1)} = \lambda_-$. Donc les énergies de ce niveau à l'ordre 1 sont

$$\begin{aligned}E_+ &= E_2^{(0)} + E_2^{(1)} \rightarrow E_+ = V_0 + \varepsilon V_0 \\ \text{et } E_- &= E_2^{(0)} + E_3^{(1)} \rightarrow E_- = V_0 - \varepsilon V_0\end{aligned}$$

qui sont en accord avec les résultats exacts E_2 et E_3 de la question (b).

3) Perturbation dépendante du temps (Travail personnel à distance)

1) Introduction

La théorie des perturbations dépendantes du temps est très utile pour l'étude des processus d'absorption et d'émission d'un rayonnement par des atomes ou, plus généralement, pour le traitement des transitions des systèmes quantiques d'un niveau d'énergie à un autre. Soit un système quantique décrit par l'hamiltonien:

$$H(t) = H_0 + \lambda V(t), \quad \lambda V(t) \ll H_0$$

où $V(t)$ caractérise l'interaction du système avec la source extérieure de perturbation. La question est comment $V(t)$ affecte ce système ? Ce processus provoque le système de subir des transitions d'un état propre de H_0 à un autre. Si le système est initialement à l'état (non perturbé) $|\psi(t_i = 0)\rangle = |\varphi_i\rangle$ de H_0 , quelle est la probabilité de trouver le système à un autre état non perturbé $|\psi(t_f)\rangle = |\varphi_f\rangle$ de H_0 après la perturbation ?

Méthode

Soit l'équation de Schrodinger:

$$H(t) |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t}$$

c-à-d

$$[H_0 + \lambda V(t)] |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} \quad (24)$$

Développons l'état quelconque $|\psi(t)\rangle$ sur la base propre $\{|\varphi_n\rangle\}$ de H_0

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle \quad (25)$$

Remplaçons (25) dans (24), on aura

$$\sum_n c_n(t) H_0 |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_n c_n(t) V(t) |\varphi_n\rangle = i\hbar \sum_n \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} |\varphi_n\rangle$$

avec $H_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$. Multiplions par le bra $\langle \varphi_m |$, il vient

$$\sum_n c_n(t) E_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle + \lambda \sum_n c_n(t) \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_n \rangle = i\hbar \sum_n \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle$$

mais comme $\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{m,n}$ on a

$$c_m(t) E_m + \lambda \sum_n c_n(t) \langle \varphi_m | V(t) | \varphi_n \rangle = i\hbar \frac{\partial c_m(t)}{\partial t}.$$

Pour simplifier, Posons

$$\langle \varphi_m | V(t) | \varphi_n \rangle = V_{mn}$$

et $c_n(t) = b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$

ainsi, on obtient

$$b_m(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} E_m + \lambda \sum_n b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} V_{mn} = i\hbar \frac{\partial b_m(t)}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} + E_m b_m(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t}$$

qui peut se simplifier à

$$\lambda \sum_n b_n(t) e^{i\omega_{mn}t} V_{mn} = i\hbar \frac{\partial b_m(t)}{\partial t} \quad (26)$$

où $\omega_{mn} = \frac{(E_m - E_n)}{\hbar}$. On a alors deux cas:

i) Si $\lambda = 0$, on obtient de (26) la solution

$$\frac{\partial b_m(t)}{\partial t} = 0 \Rightarrow b_m(t) = \text{Cte} = b_m(t=0) = c_n(t=0)$$

d'après (25), on a pour $t = 0$

$$\begin{aligned} |\psi(t=0)\rangle &= \sum_n c_n(t=0) |\varphi_n\rangle \\ \Rightarrow |\varphi_i\rangle &= \sum_n c_n(t=0) |\varphi_n\rangle \quad \text{puisque } |\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle \end{aligned}$$

multiplions par le bra $\langle \varphi_m |$, on aura

$$\langle \varphi_m | \varphi_i \rangle = \sum_n c_n(t=0) \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle$$

c-à-d

$$c_m(t=0) = \delta_{m,i}$$

ii) Si $\lambda \neq 0$, on peut chercher une solution approximative de (26) sous la forme:

$$b_m(t) = b_m^{(0)}(t) + \lambda b_m^{(1)}(t) + \lambda^2 b_m^{(2)}(t) + \dots \quad (27)$$

remplaçons (27) dans (26), on obtient

$$\lambda \sum_n [b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots] e^{i\omega_{mn}t} V_{mn} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} b_m^{(0)}(t) + i\hbar \lambda \frac{\partial}{\partial t} b_m^{(1)}(t) + i\hbar \lambda^2 \frac{\partial}{\partial t} b_m^{(2)}(t) + \dots$$

puis, identifions les termes de même ordre en λ :

l'ordre zéro en λ :

$$\frac{\partial b_m^{(0)}(t)}{\partial t} = 0 \Rightarrow b_m^{(0)}(t) = \text{Cte} = b_m(t=0) = c_m(t=0) = \delta_{m,i}$$

l'ordre 1 en $\lambda \Rightarrow$

$$\sum_n b_n^{(0)}(t) e^{i\omega_{mn}t} V_{mn} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} b_m^{(1)}(t)$$

c-à-d

$$\begin{aligned} \sum_n \delta_{n,i} e^{i\omega_{mn}t} V_{mn} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} b_m^{(1)}(t) \\ \Leftrightarrow e^{i\omega_{mi}t} V_{mi} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} b_m^{(1)}(t) \end{aligned}$$

par intégration, on tire

$$b_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mi}t'} V_{mi}(t') dt' \quad (28)$$

avec

$$c_m^{(1)}(t) = b_m^{(1)}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad (29)$$

L'élément $\langle \psi_f | U(t, t_i) | \psi_i \rangle$ est défini comme une amplitude de transition d'un état initiale non perturbé $|\psi_i\rangle = |\varphi_i\rangle$ de H_0 à un autre état non perturbé $|\psi_f\rangle = |\varphi_f\rangle$ de H_0 . La probabilité de transition correspondante est donc:

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow f}(t) &= |\langle \varphi_f | U(t, t_i) | \varphi_i \rangle|^2, \quad |\psi(t)\rangle = U(t, t_i) |\psi_i\rangle \\ \Rightarrow P_{i \rightarrow f}(t) &= |\langle \psi_f | \psi(t) \rangle|^2 \end{aligned}$$

d'après (25) on a:

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow f}(t) &= |\langle \psi_f | \sum_m c_m(t) | \varphi_m \rangle|^2 = |\sum_m c_m(t) \delta_{fm}|^2 \\ &= |c_f(t)|^2 = \left| b_f^{(1)}(t) \right|^2, \quad \text{d'après (29) à l'ordre 1.} \end{aligned}$$

et d'après (28), on obtient finalement la probabilité de transition

$$\boxed{P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} V_{fi}(t') dt' \right|^2} \quad (30)$$

où $\omega_{fi} = \frac{(E_f - E_i)}{\hbar}$ est la fréquence de transition, $V_{fi}(t') = \langle \varphi_f | V(t) | \varphi_i \rangle$.

A partir du premier ordre le calcul devient un peu compliqué, notons ainsi que le premier terme est suffisant pour nombreux problèmes de physique atomique et moléculaire.

Exercice d'application

Une particule est initialement (i.e., $t \rightarrow -\infty$) à son état fondamental dans un puits de potentiel infini localisé aux points $x = 0$ et $x = a$, est soumise à une perturbation dépendante du temps de la forme

$$V(t) = \varepsilon x e^{-t^2},$$

où $\varepsilon \ll 1$ est un paramètre réel positif.

Calculer la probabilité de transition pour que la particule se trouve dans son premier état excité après un temps suffisamment long (i.e., $t \rightarrow +\infty$).

Solution

L'état de la particule est décrit par l'hamiltonien

$$H = H_0 + V(t)$$

H_0 est l'Hamiltonien d'une particule libre dans un puits infini. Les fonctions d'onde et le spectre d'énergie correspondant sont

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \quad E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}$$

La probabilité de transition de l'état fondamental $n = 1$ (où $t \rightarrow -\infty$) au premier état excité $n = 2$ (où $t \rightarrow +\infty$) est donnée par (voir équation (30) du cours)

$$P_{1 \rightarrow 2}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{21}t} \langle \psi_2 | V(t) | \psi_1 \rangle \right|^2$$

où

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{3\pi^2 \hbar}{2ma^2}$$

et

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | V(t) | \psi_1 \rangle &= \int_0^a \psi_2^*(x) V(t) \psi_1(x) dx \\ &= \frac{2\varepsilon}{a} e^{-t^2} \int_0^a \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) x \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) dx \\ &= -\frac{16\varepsilon a}{9\pi^2} e^{-t^2} \end{aligned}$$

La probabilité de transition est donc

$$P_{1 \rightarrow 2}(t) = \left(\frac{16\varepsilon a}{9\pi^2 \hbar} \right)^2 \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{21}t - t^2} \right|^2$$

utilisons la formule

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 t^2 + \beta t} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \exp\left(\frac{\beta^2}{4\alpha^2}\right)$$

on obtient

$$P_{1 \rightarrow 2}(t) = \pi \left(\frac{16\varepsilon a}{9\pi^2 \hbar} \right)^2 \exp\left(-\frac{9\pi^4 \hbar^2}{8m^2 a^4}\right)$$
