

# Chapitre 1

## Perturbations stationnaires

### 1.1 Principe général

#### 1.1.1 Position du problème

On considère la situation d'un hamiltonien  $H$  qui se décompose sous la forme

$$H = H_0 + W \quad (1.1)$$

dans lequel  $H_0$  est un hamiltonien dont on connaît les états propres et valeurs propres (supposés discrets par simplicité):

$$H_0|\varphi_p^i\rangle = E_p^0|\varphi_p^i\rangle, \quad i = 1, g_p \quad (1.2)$$

et  $W$  a des éléments de matrice petits devant ceux de  $H_0$  (ou plus précisément devant les différences d'éléments de matrice de  $H_0$  comme cela sera précisé plus loin). Ainsi, l'effet de  $W$  est de "perturber légèrement" les valeurs propres de  $H_0$ . Cette situation se rencontre, soit lorsque  $W$  correspond à une interaction contrôlée et de force variable (par exemple application d'un champ extérieur (électrique ou magnétique) sur l'atome), soit lorsque  $W$  est associé à un effet interne à l'atome (interaction spin-orbite par exemple).

La théorie des perturbations consiste à partir des états propres et valeurs propres de  $H_0$ , et d'après les éléments de matrice de  $W$  dans la base d'états propres de  $H_0$ , à en déduire une expression approchée des valeurs propres et états propres de  $H$ .

On étudie dans ce chapitre le cas où  $H$  et donc  $W$  sont indépendants du temps ce qui correspond aux perturbations stationnaires.

Pour exprimer clairement la petitesse des éléments de matrice de  $W$  devant ceux de  $H_0$ , on introduit le paramètre sans dimension  $\lambda_0$  en exprimant  $W$  sous la forme

$$W = \lambda_0 \widehat{W} \quad (1.3)$$

avec  $|\lambda_0| \ll 1$  et  $\widehat{W}$  opérateur d'éléments de matrice comparables à ceux de  $H_0$ . L'introduction de ce paramètre  $\lambda_0$  prend tout son sens dans le cas d'une perturbation liée à un champ extérieur

de force variable. Nous verrons en fait que le résultat est indépendant de ce paramètre qui par contre permet de mieux séparer les différents ordres de perturbation. Nous considérerons en fait un problème plus général que le problème initial, dans lequel le Hamiltonien du système dépend de façon continue du paramètre  $\lambda$ :

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda\widehat{W} \quad (1.4)$$

Une fois les solutions générales trouvées, nous substituerons  $\lambda_0$  à  $\lambda$  pour obtenir la solution du problème initial.

### 1.1.2 Résolution approchée de l'équation aux valeurs propres

Nous souhaitons donc résoudre

$$H(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle, \quad (1.5)$$

Nous admettrons que  $E(\lambda)$  et  $|\Psi(\lambda)\rangle$  peuvent se développer sous la forme

$$\begin{aligned} E(\lambda) &= \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q \varepsilon_q \\ |\Psi(\lambda)\rangle &= \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \end{aligned} \quad (1.6)$$

L'objectif est de chercher les corrections successives à l'énergie  $\lambda^q \varepsilon_q$  et aux états propres  $\lambda^q |q\rangle$ . Ces corrections étant de plus en plus petites, on procédera itérativement et on s'arrêtera lorsque la précision requise sera suffisante. L'équation aux valeurs propres ne définit  $|\psi(\lambda)\rangle$  qu'à un facteur près. Nous imposerons  $|\psi(\lambda)\rangle$  normé et sa phase telle que  $\langle 0|\psi(\lambda)\rangle$  soit réel et positif. En développant  $|\langle \psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle|^2 = 1$  et en identifiant les ordres en  $\lambda$ , on obtient pour les ordres 0 et 1:

$$\begin{aligned} \langle 0|0\rangle &= 1 \\ \langle 0|1\rangle + \langle 1|0\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (1.7)$$

qui nous donne  $\langle 0|1\rangle = 0$  car  $\langle 0|\psi(\lambda)\rangle$  est réel.

On peut maintenant réécrire l'équation aux valeurs propres (1.5) sous la forme

$$\left( H_0 + \lambda\widehat{W} \right) \left[ \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right] = \left[ \sum_{q'=0}^{\infty} \lambda^{q'} \varepsilon_{q'} \right] \left[ \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |q\rangle \right] \quad (1.8)$$

Pour que cette équation soit vérifiée quel que soit  $\lambda$  (mais vérifiant  $\lambda \ll 1$ ), il est nécessaire d'égaliser les coefficients des puissances successives de  $\lambda$ . On obtient ainsi, pour les termes d'ordre 0, 1, 2 et  $q$  en  $\lambda$ :

$$(H_0 - \varepsilon_0) |0\rangle = 0 \quad (1.9a)$$

$$(H_0 - \varepsilon_0) |1\rangle + (\widehat{W} - \varepsilon_1) |0\rangle = 0 \quad (1.9b)$$

$$(H_0 - \varepsilon_0) |2\rangle + (\widehat{W} - \varepsilon_1) |1\rangle - \varepsilon_2 |0\rangle = 0 \quad (1.9c)$$

$$(H_0 - \varepsilon_0) |q\rangle + (\widehat{W} - \varepsilon_1) |q-1\rangle - \varepsilon_2 |q-2\rangle \dots - \varepsilon_q |0\rangle = 0 \quad (1.9d)$$

L'état  $|0\rangle$  est donc état propre de  $H_0$  avec la valeur propre  $\varepsilon_0$  qui est donc une des valeurs propres de  $H_0$ . Nous prendrons par exemple  $E_p^0$ .

Considérons l'ensemble des états propres de  $H(\lambda)$  associés à des valeurs propres  $E(\lambda)$  qui tendent vers  $E_p^0$  lorsque  $\lambda \rightarrow 0$ . Cet ensemble est nécessairement un sous-espace vectoriel de dimension égale à  $g_n$ , degré de dégénérescence de  $E_p^0$ . En particulier, si  $E_p^0$  est non dégénérée, celle-ci ne peut donner lieu qu'à une seule valeur propre  $E(\lambda)$ .

Deux cas de figure bien distincts peuvent se produire suivant que  $E_p^0$  est dégénérée ou pas.

## 1.2 Perturbation d'un niveau non dégénéré

Considérons un niveau d'énergie non dégénéré de  $H_0$ , d'énergie  $E_p^0$  et état propre  $|\varphi_p\rangle$ . Compte tenu de ce qui précède, on a

$$\varepsilon_0 = E_p^0 \quad (1.10a)$$

$$|\varphi_p\rangle = |0\rangle \quad (1.10b)$$

### 1.2.1 Corrections de l'énergie au 1<sup>er</sup> ordre

En projetant l'équation (1.9b) d'ordre 1 sur  $\langle\varphi_p|$ , on obtient

$$\langle\varphi_p|(H_0 - \varepsilon_0)|1\rangle + \langle\varphi_p|(\widehat{W} - \varepsilon_1)|0\rangle = 0 \quad (1.11)$$

soit, en utilisant  $\langle\varphi_p|H_0 = \langle\varphi_p|E_p^0$  et les relations 1.10 :

$$\varepsilon_1 = \langle\varphi_p|\widehat{W}|\varphi_p\rangle \quad (1.12)$$

### 1.2.2 Corrections de l'état propre au 1<sup>er</sup> ordre

En projetant maintenant l'équation (1.9b) d'ordre 1 sur  $\langle\varphi_q^i|$  (avec  $q \neq p$ ), on obtient

$$\langle\varphi_q^i|(H_0 - \varepsilon_0)|1\rangle + \langle\varphi_q^i|(\widehat{W} - \varepsilon_1)|0\rangle = 0 \quad (1.13)$$

ce qui nous donne

$$\langle\varphi_q^i|1\rangle = \frac{\langle\varphi_q^i|\widehat{W}|\varphi_p\rangle}{E_p^0 - E_q^0} \quad (1.14)$$

On peut ainsi obtenir successivement les projections de  $|1\rangle$  sur tous les états  $\langle\varphi_q^i|$  possibles. Il vient donc alors

$$|1\rangle = \sum_{q \neq p} \sum_i \frac{\langle\varphi_q^i|\widehat{W}|\varphi_p\rangle}{E_p^0 - E_q^0} |\varphi_q^i\rangle \quad (1.15)$$

### 1.2.3 Corrections de l'énergie au 2<sup>nd</sup> ordre

On projette maintenant l'équation (1.9c) d'ordre 2 sur  $\langle \varphi_p |$ , et on obtient

$$\langle \varphi_p | (H_0 - \varepsilon_0) | 2 \rangle + \langle \varphi_p | (\widehat{W} - \varepsilon_1) | 1 \rangle - \varepsilon_2 \langle \varphi_p | 0 \rangle = 0 \quad (1.16)$$

soit, en utilisant les mêmes relations que précédemment:

$$\varepsilon_2 = \sum_{q \neq p} \sum_i \frac{|\langle \varphi_q^i | \widehat{W} | \varphi_p \rangle|^2}{E_p^0 - E_q^0} \quad (1.17)$$

L'effet du niveau  $E_q^0$  est donc de "repousser" le niveau d'énergie  $E_p^0$ . Il faut de plus remarquer que pour un état fondamental, on a toujours  $E_p^0 < E_q^0$  (pour tout  $q$ ). La correction en énergie du 2<sup>nd</sup> ordre est donc toujours négative.

### 1.2.4 Bilan

On peut réécrire l'ensemble des corrections trouvées, en remarquant que dans chaque terme il apparaît  $\lambda \widehat{W}$  qui est égal à  $W$  une fois que l'on a substitué  $\lambda_0$  à  $\lambda$ . On obtient alors simplement:

$$E_p \simeq E_p^0 + \langle \varphi_p | W | \varphi_p \rangle + \sum_{q \neq p} \sum_i \frac{|\langle \varphi_q^i | W | \varphi_p \rangle|^2}{E_p^0 - E_q^0} \quad (1.18)$$

$$|\Psi_p\rangle \simeq |\varphi_p\rangle + \sum_{q \neq p} \sum_i \frac{\langle \varphi_q^i | W | \varphi_p \rangle}{E_p^0 - E_q^0} |\varphi_q^i\rangle \quad (1.19)$$

qui ne fait plus apparaître le paramètre  $\lambda$  introduit. On voit ici que les conditions de validité (ordres successifs d'importance décroissant suffisamment rapidement pour obtenir une convergence de la série) imposent la condition:

$$|\langle \varphi_q^i | W | \varphi_p \rangle| \ll |E_p^0 - E_q^0| \quad (1.20)$$

## 1.3 Perturbation d'un niveau dégénéré

La difficulté tient au fait que l'état  $|0\rangle$ , état propre de  $H_0$ , n'est plus déterminé de façon unique. Il peut être égal à l'un quelconque des états  $|\varphi_q^i\rangle$  ou à une combinaison linéaire de ceux-ci. C'est à dire qu'il appartient au sous-espace propre associé à  $E_p^0$  que nous notons  $\mathcal{E}_p$ .

Le niveau  $E_p^0$  dégénéré  $g_p$  fois ( $(|\varphi_p^i\rangle, i = 1, g_p)$  états propres de  $H_0$ ) donne naissance, sous l'effet de la perturbation  $W$  à  $f_p$  énergies distinctes ( $1 \leq f_p \leq g_p$ ).

En projetant l'équation (1.9b) d'ordre 1 sur  $\langle \varphi_p^i |$ , on obtient

$$\langle \varphi_p^i | \widehat{W} | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_p^i | 0 \rangle, \quad (1.21)$$

puis en insérant une relation de fermeture:

$$\sum_q \sum_j \langle \varphi_p^i | \widehat{W} | \varphi_q^j \rangle \langle \varphi_q^j | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_p^i | 0 \rangle \quad (1.22)$$

Comme  $|0\rangle \in \mathcal{E}_p$ , le produit scalaire  $\langle \varphi_q^j | 0 \rangle$  n'est non nul que si  $q = p$ . Il reste donc

$$\sum_j \langle \varphi_p^i | \widehat{W} | \varphi_p^j \rangle \langle \varphi_p^j | 0 \rangle = \varepsilon_1 \langle \varphi_p^i | 0 \rangle \quad (1.23)$$

Les éléments de matrice  $\langle \varphi_p^i | \widehat{W} | \varphi_p^j \rangle$  sont en fait les éléments de matrice de la restriction de  $\widehat{W}$  au sous-espace propre  $\mathcal{E}_p$  que nous noterons  $\widehat{W}_p$ . L'ensemble des  $g_p$  equations 1.23 pour  $i = 1, g_p$  représente une équation aux valeurs propres dans  $\mathcal{E}_p$ . L'état  $|0\rangle$  est donc un état propre de  $\widehat{W}_p$ . La résolution de l'équation aux valeurs propres

$$\widehat{W}_p |0\rangle = \varepsilon_1 |0\rangle \quad (1.24)$$

nous donne donc simultanément les corrections, à l'ordre 1 de la théorie des perturbations, aux états propres et valeurs propres.

On remarque donc que pour trouver l'ensemble des corrections à l'ordre 1 de la théorie des perturbations, il suffit de diagonaliser successivement les restrictions  $\widehat{W}_p$  à chacun des sous-espaces propres  $\mathcal{E}_p$  de  $H_0$ . L'étape suivante consiste à prendre en compte les éléments non-diagonaux de  $W$  entre sous-espaces propres distincts de  $H_0$ . On se trouvera alors dans la situation d'états non dégénérés (cf §1.2).

*Dans la pratique, on pourra rencontrer des situations moins "tranchées" que les cas décrits ci-dessus ou plus précisément dans lesquelles la séparation entre  $H_0$  et  $W$  n'est pas basée sur des considérations physiques, mais plutôt mathématiques. Par exemple, lorsqu'un ensemble proche d'états sont couplés entre eux par une interaction comparable à ou plus grande que leur écart, on peut retirer à  $H_0$  la quantité correspondant à ces écarts d'énergie (que l'on place alors dans la perturbation) de manière à obtenir des états dégénérés pour  $H'_0$ . A l'inverse, il peut être intéressant (en terme de rapidité de convergence de la série de perturbation) de transférer vers  $H_0$  la partie diagonale de  $W$ .*