THEORIE DES PERTURBATIONS

Professeur Abdelali Rahmani
Master de Physique des Appliquée et Ingénierie Physique 2019/2020
Université MY Ismaïl, Faculté des Sciences

Contents

1 Théorie de perturbations dépendantes du temps **2**

2 Résolution de l'équation de Shrödinguer **2**

2.1 Probabilité de transition 4

2.2 Exemple de perturbation périodique 5

2.3 Approximation séculaire 6

2.4 Méthode variationnelle 7

1 Théorie de perturbations dépendantes du temps

On considère que la perturbation dépend du temps, $W(t)$, et l'hamiltonien s'écrit: $H = H_0 + W(t)$, où $W(t) = \lambda\tilde{W}$ avec $\lambda \ll 1$.
Dans ce cas l'état du système $\mid \psi(t) >$ obéit à l'équation de Shrödinguer:

$$i\hbar\frac{\partial \mid \psi(t) >}{\partial t} = (H_0 + W(t)) \mid \psi(t) > \tag{1}$$

L'objectif de cette partie est de déterminer la probabilité de transition d'un état initial $\mid \varphi_i >$ vers un état final $\mid \varphi_f >$ induite par la perturbation $W(t)$. Pour cela, on suppose que le système évolue dans l'état $\mid \varphi_i >$, état propre de H_0, avant l'application de $W(t)$ et on cherche la probabilié pour que le système passe de l'état $\mid \varphi_i >$ à l'état $\mid \varphi_f >$ propre de H_0 sous l'effet de la perturbation que l'on applique à l'instant t. Il s'agit d'étudier les transitions qui peuvent être induites par la perturbation $W(t)$ entre les états stationnaires du système non perturbé.

2 Résolution de l'équation de Shrödinguer

On cherche l'état

$$\mid \psi(t) >= \sum_m C_m(t) \mid \varphi_m > \tag{2}$$

sachant que

$$H_0 \mid \varphi_m >= E_m \mid \varphi_m > \tag{3}$$

Si l'on projete l'équation 1 sur l'état $\mid \varphi_m >$, on obtient:

$$i\hbar\frac{\partial < \varphi_n \mid \psi(t) >}{\partial t} =< \varphi_n \mid H_0 \mid \psi(t) > + < \varphi_n \mid W(t) \mid \psi(t) > \tag{4}$$

soit,

$$i\hbar\frac{\partial < \varphi_n \mid \psi(t) >}{\partial t} = E_n < \varphi_n \mid \psi(t) > + \sum_m C_m(t) < \varphi_n \mid W(t) \mid \varphi_m > \tag{5}$$

ou encore,

$$i\hbar\frac{\partial C_n(t)}{\partial t} = E_n C_n(t) + \sum_m C_m(t) W_{nm}(t) \tag{6}$$

où

$$W_{nm}(t) =< \varphi_n \mid W \mid \varphi_m >= \lambda < \varphi_n \mid \hat{W} \mid \varphi_m > \tag{7}$$

d'où,

$$i\hbar\frac{\partial C_n(t)}{\partial t} = E_n C_n(t) + \lambda\sum_m C_m(t)\hat{W}_{nm}(t) \tag{8}$$

pour le système non perturbé on a: $\lambda\hat{W}_{nm}(t) = 0$ et donc l'équation (8) devient,

$$i\hbar\frac{\partial C_n(t)}{\partial t} = E_n C_n(t) \tag{9}$$

ce qui implique que

$$C_n(t) = C_n(0)exp(\frac{-iE_n t}{\hbar}) = b_n exp(\frac{-iE_n t}{\hbar}) \tag{10}$$

En présence de la perturbation on a: $\lambda \hat{W}_{nm}(t) \neq 0$ et l'on cherche une solution de l'équation (8) sous la forme:

$$C_n(t) = b_n(t) exp(\frac{-iE_n t}{\hbar}) \tag{11}$$

cette dernière injectée dans l'expression (8) donne,

$$i\hbar \frac{\partial b_n(t)}{\partial t} = \lambda \sum_m b_m(t) \hat{W}_{nm}(t) exp(i\omega_{nm} t) \tag{12}$$

où $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ est la pulsation de Bohr.
Pour résoudre l'équation (12), on cherche dans la limite $\lambda \ll 1$ une solution de la forme

$$b_n(t) = \sum_p \lambda^p b_n^{(p)}(t) \tag{13}$$

i. A l'ordre 0 en λ:

$$i\hbar \frac{\partial b_n^{(0)}(t)}{\partial t} = 0 \Longrightarrow b_n^{(0)}(t) = cte = b_n^{(0)}(t=0) \tag{14}$$

ii. A l'ordre q en λ:

$$i\hbar \frac{\partial b_n^{(q)}(t)}{\partial t} = \sum_m b_m^{(q-1)}(t) \hat{W}_{nm}(t) exp(i\omega_{nm} t) \tag{15}$$

Cette relation est une relation de récurrence. A partir de l'ordre 0 en λ, on voit qu'on peut calculer l'ordre 1 et de l'ordre 1 on obtient l'ordre 2 et ainsi de suite.
iii. Solution à l'ordre 1 en λ: on choisit l'origine du temps (t=0), l'instant de l'application de la perturbation et donc pour $t < 0$, le systéme évolue par hypothèse dans l'état initial $\mid \varphi_i >$. Par continuité de la fonction d'onde, la solution de l'équation de Schrödinguer (1) doit être continue à t=0: $lim_{t\to 0} \mid \psi(t) >= \mid \varphi_i >$. En conséquence:

$$\mid \psi(t) >= \sum_n C_n(t) \mid \varphi_n >= \sum_n b_n(t) exp(\frac{-iE_n t}{\hbar}) \mid \varphi_n > \tag{16}$$

donc lorsque $t \to 0$, on a : $\mid \psi(t) > \to \mid \varphi_i >$ et donc $b_n(t) \to \delta_{in}$.
La continuité entraine que $b_n(t=0) = \delta_{in}$ ce qui donne l'ordre 0 en λ:
$b_n(t=0) = b_n^{(0)}(t=0) = b_n^{(0)}(t)$
et que $b_n^{(q)}(t=0) = 0$ pour $q \geq 1$.
- L'équation à l'ordre 0 donne: $b_n^{(0)}(t) = \delta_{in}$.

- A l'ordre 1, on a:

$$i\hbar \frac{\partial b_n^{(1)}(t)}{\partial t} = \sum_m b_m^{(0)}(t) \hat{W}_{nm}(t) exp(i\omega_{nm} t) \tag{17}$$

or $b_m^{(0)}(t) = \delta_{im} \Longrightarrow$

$$i\hbar \frac{\partial b_n^{(1)}(t)}{\partial t} = \hat{W}_{ni}(t) exp(i\omega_{ni} t) \tag{18}$$

L'intégration de cette équation donne:

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{W}_{ni}(t') exp(i\omega_{ni} t') \tag{19}$$

Comme l'état

$$\mid \psi(t) >= \sum_n C_n(t) \mid \varphi_n > = \sum_n b_n(t) exp(\frac{-iE_n t}{\hbar}) \mid \varphi_n > \tag{20}$$

alors à l'ordre 1 en λ, on a:

$$\mid \psi(t) >= \sum_n (b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t)) exp(\frac{-iE_n t}{\hbar}) \mid \varphi_n > \tag{21}$$

avec $b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$ et $b_n^{(1)}(t)$ donné par l'équation (19), on déduit que,

$$\mid \psi(t) >= exp(\frac{-iE_i t}{\hbar}) \mid \varphi_i > + \lambda \sum_n b_n^{(1)}(t) exp(\frac{-iE_n t}{\hbar}) \mid \varphi_n > \tag{22}$$

2.1 Probabilité de transition

On définit $P_{if}(t)$ la probabilité de transition entre l'état initial $\mid \varphi_i >$ et l'état final $\mid \varphi_f >$ par:

$$P_{if}(t) = \mid < \varphi_f \mid \psi(t) > \mid^2, \tag{23}$$

où

$$\mid \psi(t) >= \sum_m C_m(t) \mid \varphi_m > \tag{24}$$

Soit alors,

$$P_{if} = \mid C_f(t) \mid^2 = \mid b_f(t) \mid^2 \tag{25}$$

où

$$C_f(t) = b_f(t) exp(\frac{-iE_f t}{\hbar}) \tag{26}$$

et

$$b_f(t) = b_f^{(0)}(t) + \lambda b_f^{(1)}(t) + ... \tag{27}$$

or

$$f \neq i \Rightarrow b_f^{(0)}(t) = \delta_{fi} = 0 \tag{28}$$

$$\Rightarrow b_f(t) = \lambda b_f^{(1)}(t) + ... \tag{29}$$

A l'ordre 1 en λ:

$$P_{if}(t) = \lambda^2 \mid b_f^{(1)}(t) \mid^2 \tag{30}$$

Soit,

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \mid \int_0^t dt' \hat{W}_{fi}(t') exp(i\omega_{fi} t') \mid^2 \tag{31}$$

2.2 Exemple de perturbation périodique

Soit,

$$W(t) = \lambda \hat{W} sin(\omega t) \tag{32}$$

où $\hat{W}$ est une observable indépendante du temps et ω est la pulsation. Cette forme de perturbation correspondrait à une interaction rayonnement-matière ($\vec{E}, \vec{B} \propto exp(i\vec{k}.\vec{r}) = sin(\vec{k}.\vec{r}) + icos(\vec{k}.\vec{r})$).
Si l'on suppose que

$$\hat{W}(t) = \hat{W} sin(\omega t) \tag{33}$$

$$\Longrightarrow \hat{W}_{fi}(t) = \hat{W}_{fi} sin(\omega t) = \frac{\hat{W}_{fi}}{2i}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \tag{34}$$

On montre que

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{-\hat{W}_{fi}}{2\hbar} \int_0^t dt' (e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'} - e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'}) \tag{35}$$

Soit,

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{\hat{W}_{fi}}{2\hbar}(\frac{1 - e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}) \tag{36}$$

et que

$$P_{if}(t) = P_{if}(t,\omega) = \frac{\mid \hat{W}_{fi} \mid^2}{4\hbar^2} \mid \frac{1 - e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega} \mid^2 \tag{37}$$

Exemple de couplage de deux niveaux discrets dans le cas d'une perturbation périodique.
Soit,

$$\hat{W}(t) = \lambda \hat{W} cos(\omega t) = \frac{\lambda \hat{W}}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \tag{38}$$

On montre que la probabilité de transition est donnée par:

$$P_{if}(t,\omega) = \frac{\mid \hat{W}_{fi} \mid^2}{4\hbar^2} \mid \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi}-\omega} \mid^2 \tag{39}$$

soit,

$$P_{if}(t,\omega) = \frac{\mid \hat{W}_{fi} \mid^2}{4\hbar^2}(R(\omega) + A(\omega) + I(\omega)) \tag{40}$$

où,

$$R(\omega) = \frac{sin^2(\omega_{fi}-\omega)t/2}{((\omega_{fi}-\omega)/2)^2} \tag{41}$$

est dit le terme résonant

$$A(\omega) = \frac{sin^2(\omega_{fi}+\omega)t/2}{((\omega_{fi}+\omega)/2)^2} \tag{42}$$

est le terme antirésonant

$$I(\omega) = 2cos(\omega t)\frac{sin(\omega_{fi}-\omega)t/2}{(\omega_{fi}-\omega)/2}\frac{sin(\omega_{fi}+\omega)t/2}{(\omega_{fi}+\omega)/2} \tag{43}$$

est le terme de couplage ou d'interférence.

A $t = cte$, l'étude de $P_{if}(\omega, t)$ en fonction de ω, montre que deux pics centrés en $\omega = \omega_{fi}$ et $\omega = -\omega_{fi}$ correspondant,

- soit l'absorption d'un photon:$E_i \rightarrow E_f = E_i + \hbar\omega$,
- soit à l'émission d'un photon:$E_i \rightarrow E_f = E_i - \hbar\omega$.

Pour $\omega \approx \omega_{fi}$, seul le terme de résonance est très grand par rapport aux autres et la probabilité de transition est donnée par,

$$P_{if}(t, \omega \approx \omega_{fi}) = \frac{\mid \hat{W}_{fi} \mid^2}{4\hbar^2} \frac{sin^2(\omega_{fi} - \omega)t/2)}{((\omega_{fi} - \omega)/2))^2} \tag{44}$$

On en déduit que

$$P_{if}(t, \omega \approx \omega_{fi}) = 0 \Rightarrow (\omega_{fi} - \omega)t/2 = \pm k\pi \tag{45}$$

$$\Rightarrow \omega = \omega_{fi} \pm 2k\pi/t; k = 1, 2, ... \tag{46}$$

$$P_{if}(t, \omega \approx \omega_{fi}) = lim_{\omega \rightarrow \omega_{fi}} P_{if}(t, \omega) = \frac{\mid \hat{W}_{fi} \mid^2}{4\hbar^2} t^2 \ll 1 \tag{47}$$

car $W = \lambda\hat{W}$ et $\lambda \ll 1$.

Donc pour ne pas avoir une probabilité infinie il faut que $t \ll \frac{\hbar}{|W_{fi}|}$.

2.3 Approximation séculaire

La méthode d'approximation à l'ordre 1 utilisée dans le cas de la perturbation sinusoidale résonante n'est valable que si $t \ll \frac{\hbar}{|W_{fi}|}$. Dans le cas $t \gg \frac{\hbar}{|W_{fi}|}$, la solution à l'ordre 1 est alors insuffisante, il faut calculer les ordres supérieurs de la perturbation ce qui n'est pas facile à mettre en oeuvre.

La méthode dite séculaire permet de résourdre ce problème. En effet, partant de l'équation (12),

$$i\hbar \frac{\partial b_n(t)}{\partial t} = \sum_m b_m(t) W_{nm}(t) exp(i\omega_{nm}t) \tag{48}$$

avec $W(t) = W cos\omega t$ ou encore $W_{nm}(t) = W_{nm}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})/2$.

On s'intéressera à la perturbation résonante: $\omega \approx \omega_{fi}$.

En effet, dans ce cas seul les états initial $\mid \varphi_i >$ et final $\mid \varphi_f >$ sont couplés d'une manière significative par $W(t)$, par conséquent tous les coefficients $b_n(t)$ avec $n \neq i, f$ restent trés petit devant 1.

On remplace alors dans le second terme de l'équation (12) les coefficients $b_n(t)$ avec $n \neq i, f$ par $b_n(t = 0) = 0$ et seuls les termes $b_i(t)$ et $b_f(t)$ subsistent. Ce qui conduit à:

$$i\hbar \frac{\partial b_i(t)}{\partial t} = \frac{1}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) W_{ii} b_i(t) + \frac{1}{2}(e^{i(\omega - \omega_{fi})t} + e^{-i(\omega + \omega_{fi})t}) W_{if} b_f(t) \tag{49}$$

$$i\hbar \frac{\partial b_f(t)}{\partial t} = \frac{1}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) W_{ff} b_f(t) + \frac{1}{2}(e^{-i(\omega - \omega_{fi})t} + e^{-i(\omega + \omega_{fi})t}) W_{fi} b_i(t) \tag{50}$$

L'approximation séculaire consiste à négliger les termes dont les coefficients oscillent rapidement en fonction du temps. Ces termes en $e^{\pm i\omega t}$ et $e^{\pm i(\omega + \omega_{fi})t}$ donnent après intégration, des contributions négligeables par rapport aux termes non oscillants.

Le système d'équations à résourdre devient:

$$i\hbar \frac{\partial b_i(t)}{\partial t} \approx \frac{1}{2} e^{i(\omega - \omega_{fi})t} W_{if} b_f(t) \tag{51}$$

$$i\hbar\frac{\partial b_f(t)}{\partial t} = \frac{1}{2}e^{-i(\omega-\omega_{fi})t}W_{fi}b_i(t) \tag{52}$$

et puisque $\omega \approx \omega_{fi}$, on en déduit que $e^{\pm i(\omega-\omega_{fi})t} \approx 1$, et notre système d'équations devient,

$$i\hbar\frac{\partial b_i(t)}{\partial t} \approx \frac{1}{2}W_{if}b_f(t) \tag{53}$$

$$i\hbar\frac{\partial b_f(t)}{\partial t} \approx \frac{1}{2}W_{fi}b_i(t) \tag{54}$$

Ce qui conduit à:

$$\frac{\partial^2 b_i(t)}{\partial t^2} = \frac{-1}{4\hbar^2} \mid W_{if} \mid^2 b_i(t) \tag{55}$$

soit, $b_i(t) = cos\frac{|W_{if}|}{2\hbar}t$ avec $b_i(t=0) = 1$.
et donc, $b_f(t) = -ie^{i\alpha}sin(\frac{|W_{if}|}{2\hbar}t)$, avec $\alpha = arg(W_{fi})$
La probabilité de transition est alors donnée par: $P_{if}(t) = sin^2\frac{|W_{if}|}{2\hbar}t$.

Remarque:

Si $W(t) = Wsin(\omega t)$ alors
$b_i(t) = cos\frac{|W_{if}|}{2\hbar}t$,
$b_f(t) = e^{i\alpha}sin\frac{|W_{if}|}{2\hbar}t$
et $P_{if}(t) = sin^2\frac{|W_{if}|}{2\hbar}t$

2.4 Méthode variationnelle

- Principe de la méthode
Soit un système quelconque dont l'hamiltonien est H, pour simplifier on suppose que le spectre de H est discret et on cherche à résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$H_0 \mid \varphi_n >= E_n \mid \varphi_n > \tag{56}$$

La méthode variationnelle nous permet de trouver une solution approchée à cette équation quand la résolution exacte est impossible ou trop laborieuse.

- Niveau fondamental
Désignons par E_0 l'énergie du niveau fondamental, on montre que quelque soit l'état $\mid \psi >$ de l'espace des états du système, on a:

$$< H >_{|\psi>} = \frac{< \psi \mid H \mid \psi >}{< \psi \mid \psi >} \geq E_0 \tag{57}$$

En effet, avec

$$\mid \psi(t) >= \sum_n C_n \mid \varphi_n > \tag{58}$$

on a

$$H \mid \psi >= \sum_n C_n E_n \mid \varphi_n > \tag{59}$$

et on en déduit que:

$$< \psi \mid H \mid \psi >= \sum_n \mid C_n \mid^2 E_n \tag{60}$$

or $\forall n$ on a $E_n \geq E_0$, d'où:

$$\sum_n \mid C_n \mid^2 E_n \geq \sum_n \mid C_n \mid^2 E_0 =< \psi \mid \psi > E_0 \tag{61}$$

Cette propriété est fondamentale dans la méthode de détermination approchée de E_0.
On procède alors comme suit:
- On choisit une famille de kets $\mid \psi(\alpha) >$ dépendant d'un certain nombre de paramètres $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, ...)$.
- On calcule la valeur moyenne $< H > (\alpha)$ dans ces états et on la minimise par rapport aux paramètres α, la valeur ainsi obtenue constitue une approximation du niveau fondamental E_0.
Les kets $\mid \psi(\alpha) >$ sont dits kets d'essai. Le choix de ces kets reposent sur des critères physiques propres aux systèmes à étudier.

Il s'agit donc de déterminer l'état fondamental d'un système décrit par un hamiltonien H: on désire calculer la valeur E_0 et le vecteur $\mid \psi_0 >$ correspondant.
On considére un vecteur $\mid \psi >$ quelconque mais normé c'est-à-dire que $< \psi \mid \psi >= 1$
Connaissant H et $\mid \psi >$, on peut calculer la quantité: $< \psi \mid H \mid \psi >$
On désire déterminer le ket $\mid \psi_0 >$ qui minimise $< \psi \mid H \mid \psi >$ avec la condition de normalisation. La méthode consiste à utiliser les multiplicateurs de Lagrange. Ici, il y a une seule condition donc on introduit un multiplicateur λ et le minimum de $\mid \psi >$ sera obtenu à partir de l'équation:

$$\delta(< \psi \mid H \mid \psi > -\lambda < \psi \mid \psi >) = 0 \tag{62}$$

où δ signifie que l'on fait une variation fonctionnelle c'est-à-dire que l'on fait varier $\mid \psi >$. On obtient:

$$< \psi \mid H \mid \delta\psi > + < \delta\psi \mid H \mid \psi > -\lambda < \psi \mid \delta\psi > -\lambda < \delta\psi \mid \psi >= 0 \tag{63}$$

Comme H est hermitique, on obtient:

$$< \delta\psi \mid (H - \lambda) \mid \psi >= 0; \forall \mid \delta\psi > \tag{64}$$

On voit que la fonction qui minimise (62) correspond au vecteur propre de H, ce minimum étant égal à E_0.
Exemple:
On considère un oscillateur harmonique

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \tag{65}$$

On désire déterminer E_0 et $\mid \psi_0 >$. On choisit une fonction d'essai. On prendra $< \alpha \mid \psi >= e^{-\alpha x^2}$, où α est un paramètre inconnu. Cette fonction doit être normée: $\int dx e^{-2\alpha x^2} = 1$.
On calcule alors :

$$I =< \psi \mid H \mid \psi >= \int e^{-\alpha x^2} (\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2) e^{-\alpha x^2} dx \tag{66}$$

soit,

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-2\alpha x^2} (\frac{\hbar^2}{2m}\alpha + \frac{1}{8\alpha} m\omega^2) e^{-\alpha x^2} \tag{67}$$

Pour cela, on fait un calcul par partie de l'intégrale $J = \int x^2 e^{-\alpha x^2} dx$.
En tenant compte de la condition de normalisation, on déduit que:

$$< \psi \mid H \mid \psi >= \frac{\hbar^2}{2m}\alpha + \frac{1}{8\alpha} m\omega^2 \tag{68}$$

Le minimum de cette quantité est obtenu pour

$$\alpha = \alpha_0 = \frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar} \tag{69}$$

et donc

$$< \psi \mid H \mid \psi >_0= \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{70}$$

On retrouve bien l valeur E_0 de l'état fondamental et son vecteur propre d'un oscillateur harmonique.
Cette méthode est à la base de la méthode Hartree-Fock très utilisée en physique.