

Chapitre 8

Méthodes d'approximation ; résolution approchée

Sur l'intérêt des méthodes d'approximation :

- Certaines sont parfois indispensables, sans cela le problème serait insoluble.
- Certaines permettent de comprendre aussi le phénomène en termes simples, ou de mettre en évidence l'essentiel d'un phénomène.

On s'efforcera de bien préciser les conditions de validité de chaque méthode.

Pour simplifier la discussion, il y a deux grands types de problèmes que l'on cherche à résoudre en mécanique quantique : étant donné un Hamiltonien \hat{H} associé au système étudié,

1. **Problème stationnaire** : si \hat{H} est indépendant du temps, trouver les valeurs propres (niveaux d'énergie) et vecteurs propres (modes stationnaires), c'est à dire résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire $\hat{H}\psi = E\psi$. Voir Section 1.5.4 page 53.
2. **Problème d'évolution (non stationnaire)** : étant donné un état $\psi(0)$ à la date $t = 0$, calculer son évolution $\psi(t)$ à d'autres dates t , c'est à dire résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps $i\hbar d\psi/dt = \hat{H}\psi$.

Remarque : Les deux problèmes ne sont pas indépendants et sont même reliés en principe. Le problème 2 découle du problème 1, voir p.53. Le problème 1 découle du problème 2 par transformée de Fourier. Mais cela reste en principe car la solution n'est pas toujours très explicite. De plus les relations sont moins évidentes lorsque l'on a des solutions approximatives seulement. Qualitativement, il est correct de penser, en invoquant le principe d'incertitude $\Delta t \Delta E \simeq \hbar$ (page 91) que une erreur ΔE sur les valeurs propres permet de connaître l'évolution d'un état seulement pour des temps $t \leq \Delta t = \frac{\hbar}{\Delta E}$, et inversement.

8.1 Théorie des perturbations stationnaires

Pour un problème stationnaire ou non stationnaire, l'idée est de séparer le Hamiltonien en deux parties : $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$, telles que l'on sache résoudre le problème pour \hat{H}_0 , et

que $\lambda\hat{H}_1$ est considéré comme une petite correction (limite $\lambda \rightarrow 0$). On appelle l'opérateur \hat{H}_1 **la perturbation**. Ainsi on exprime les solutions du problème par un développement limité en λ .

Plus précisément :

Problème posé : Dans la théorie des perturbations stationnaires, le problème est de trouver les vecteurs propres $\psi_n(\lambda)$ et valeurs propres $E_n(\lambda)$ d'un Hamiltonien :

$$\hat{H}(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle \quad : \text{inconnus} \quad (8.1.1)$$

sachant que

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1$$

où $\lambda \in \mathbb{R}$, $\lambda \ll 1$ est très petit, $\hat{H}_0 = \hat{H}(0)$ est un opérateur dont on connaît le spectre, supposé discret et noté :

$$\hat{H}_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle, \quad n \geq 0$$

avec $|n\rangle, n \in \mathbb{N}$ les vecteurs propres formant une base orthonormée et ε_n les valeurs étant classées par ordre croissant :

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \quad \text{connues}$$

\hat{H}_1 est un autre opérateur appelé **perturbation** que l'on connaît par ses éléments de matrice dans la base $|n\rangle$:

$$\langle n' | \hat{H}_1 | n \rangle, \quad , n', n \geq 0 \quad : \text{connus}$$

En résumé on cherche des formules pour les valeurs propres $E_n(\lambda)$ et les composantes des vecteurs propres $\psi_n(\lambda)$ dans la base $|n\rangle$ pour $\lambda \ll 1$:

$$E_n(\lambda), \quad \langle n' | \psi_n(\lambda) \rangle \quad : \text{inconnus}$$

Remarque sur les dégénérescences Il se peut que N valeurs propres consécutives soient égales à une même valeur ε :

$$\varepsilon = \varepsilon_n = \varepsilon_{n+1} = \dots = \varepsilon_{n+N-1}$$

Dans le cas $N \geq 2$ on dit que la valeur propre ε est **dégénérée** de **multiplicité** N .

Au contraire si $\varepsilon_{n-1} < \varepsilon_n < \varepsilon_{n+1}$ on dit que ε_n est **non dégénérée** ou **valeur propre simple**.

La situation de dégénérescence ($N \geq 2$) peut paraître exceptionnelle. Elle apparaît cependant assez souvent due à des symétries (i.e. invariance par un groupe non commutatif).

C'est le cas bien connu du spectre de l'atome d'hydrogène, où la symétrie est l'invariance par le groupe de rotation, voir chapitre 6.

Mais une dégénérescence dans le spectre peut aussi apparaître sans raison de symétrie. On peut en trouver en modifiant convenablement des paramètres externes à \hat{H}_0 .

8.1.1 Cas de niveaux non dégénérés

On présente ici la méthode dite de Rayleigh-Shrödinger.

Voir figure 8.1.1.

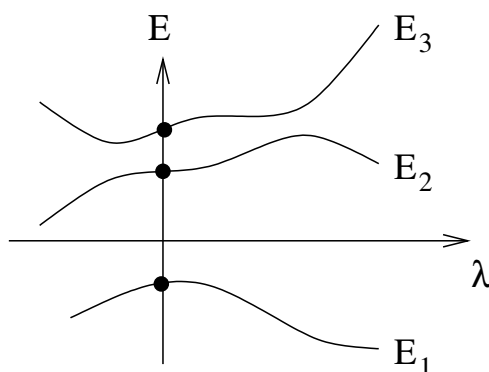


FIGURE 8.1.1 – Schéma des valeurs propres non dégénérées $E_n(\lambda)$. La théorie des perturbations exprime le développement limité de $E_n(\lambda)$ en $\lambda \simeq 0$.

Proposition 8.1.1. “Perturbation d’un niveau non dégénéré”. Si ε_n est une valeur propre non dégénérée de \hat{H}_0 (n est fixé ici) alors on peut écrire pour $\lambda \ll 1$:

$$E_n(\lambda) = \varepsilon_n + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

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

où les premières corrections sont données par

$$E^{(1)} = \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle \quad : \text{correction 1er ordre à l'énergie} \quad (8.1.2)$$

$$\langle n' | \psi^{(1)} \rangle = \frac{\langle n' | \hat{H}_1 | n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}}, \quad n' \neq n \quad : \text{correction 1er ordre au vecteur propre}$$

et $\langle n | \psi^{(1)} \rangle = 0$.

$$E^{(2)} = \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n' | \hat{H}_1 | n \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}} \quad : \text{correction 2ème ordre à l'énergie} \quad (8.1.3)$$

Remarques :

- Le vecteur $|\psi^{(1)}\rangle$ s'exprime donc par ses composantes :

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{n' \neq n} |n'\rangle \langle n' | \psi^{(1)} \rangle = \sum_{n' \neq n} \frac{|n'\rangle \langle n' | \hat{H}_1 | n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}}$$

- Pour le *niveau fondamental* ε_0 alors $(\varepsilon_0 - \varepsilon_{n'}) < 0$ donc $E^{(2)} \leq 0$. Par conséquent $E_0(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)}$ est une fonction concave. Voir figure 8.1.2.

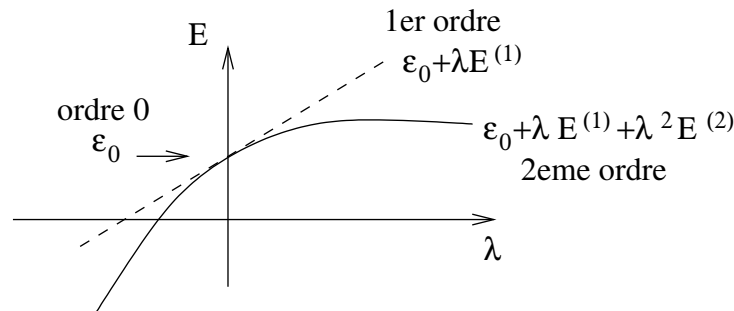


FIGURE 8.1.2 – Pour le niveau fondamental, $E_0(\lambda)$ est une fonction concave.

- (*) On peut calculer les termes à tout ordre. Mais cela devient compliqué. Il y a d'autres façon d'écrire le développement, plus maniables, utilisant la résolvante de \hat{H}_0 , cf méthode de Brillouin-Wigner, cf Ballentine [L.E90] p.268 ou messiah [Mes64]. On peut aussi utiliser des représentations graphiques des termes développés, appelé diagramme de Feynman (très utiles en théorie quantique des champs).

Démonstration. On a déjà remarqué que le vecteur propre est défini à une constante près, page 46. Comme $|\psi_n(0)\rangle = |n\rangle$, on peut fixer ce choix en imposant :

$$\langle n | \psi_n(\lambda) \rangle = 1$$

Ce choix entraîne que $\forall \lambda$,

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

donc :

$$\langle n | \psi^{(i)} \rangle = 0, \quad i = 1, 2, \dots$$

Il suffit maintenant de ré-écrire eq.(8.1.1) :

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \right) (|n\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \dots) = (\varepsilon_n + \lambda E^{(1)}) (|n\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \dots)$$

de développer l'équation et d'identifier les coefficients¹ de λ^i pour $i = 0, 1, \dots$. Cela donne :

$$\begin{aligned} \lambda^0 : & \quad \hat{H}_0|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle \\ \lambda^1 : & \quad \hat{H}_0|\psi^{(1)}\rangle + \hat{H}_1|n\rangle = \varepsilon_n|\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)}|n\rangle \\ \lambda^2 : & \quad \hat{H}_0|\psi^{(2)}\rangle + \hat{H}_1|\psi^{(1)}\rangle = \varepsilon_n|\psi^{(2)}\rangle + E^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle + E^{(2)}|n\rangle \\ & \quad \vdots \end{aligned}$$

Ensuite, on projette les équations sur les vecteurs non perturbés $|n'\rangle$, (cad que l'on multiplie par $\langle n'|$ et sachant que $\hat{H}_0|n'\rangle = \varepsilon_{n'}|n'\rangle$), donnant :

Pour λ^1 :

$$\varepsilon_{n'}\langle n'|\psi^{(1)}\rangle + \langle n'|\hat{H}_1|n\rangle = \varepsilon_n\langle n'|\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)}\langle n'|n\rangle$$

en particulier pour $n' = n$:

$$E^{(1)} = \langle n|\hat{H}_1|n\rangle \quad : \text{ correction 1er ordre à l'énergie}$$

et pour $n' \neq n$:

$$\langle n'|\psi^{(1)}\rangle = \frac{\langle n'|\hat{H}_1|n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}}, \quad n' \neq n \quad : \text{ correction 1er ordre au vecteur propre}$$

Pour λ^2 , on projette de même sur $|n\rangle$:

$$\varepsilon_n\langle n|\psi^{(2)}\rangle + \langle n|\hat{H}_1|\psi^{(1)}\rangle = \varepsilon_n\langle n|\psi^{(2)}\rangle + E^{(1)}\langle n|\psi^{(1)}\rangle + E^{(2)}$$

donc $E^{(2)} = \langle n|\hat{H}_1|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{n' \neq n} \langle n|\hat{H}_1|n'\rangle \langle n'|\psi^{(1)}\rangle$ soit :

$$E^{(2)} = \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n'|\hat{H}_1|n\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}} \quad : \text{ correction 2ème ordre à l'énergie}$$

□

8.1.2 Exemple : vibration anharmonique d'un atome

références : Cohen [CBF] Complément A_{XI} p.1100, Bransden [BC89] p.363.

Supposons qu'un atome de masse m vibre à une dimension x autour de sa position d'équilibre. Il se trouve donc dans un puits de potentiel $V(x)$, illustré sur la figure (2.2.1) page 99.

Nous avons effectué l'approximation linéaire (ou Harmonique) en ne gardant que la partie quadratique du potentiel, $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$. Nous allons traiter ici le terme suivant correctif de eq.(2.2.1), par la théorie des perturbations.

1. On utilise le fait que si une série $0 = S(\lambda) = s_0 + s_1\lambda + s_2\lambda^2 + \dots$ est nulle alors chaque coefficient $s_i = 0$ est nul. La preuve est que $0 = \frac{d^i S}{ds^i}(0) = s_0$, mais aussi $0 = S'(0) = s_1$ etc

Pour simplifier l'exposé, nous allons supposer que le terme suivant en x^3 est nul, et ne traiter que le terme en x^4 .

La dynamique de la particule est donc décrite par le Hamiltonien :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2 + \lambda\hat{x}^4 \quad (8.1.4)$$

Pour appliquer la théorie des perturbations ci-dessus, on pose

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2$$

dont on connaît déjà le spectre, c'est l'oscillateur Harmonique.

Le terme de perturbation est

$$\lambda\hat{H}_1 = \lambda\hat{x}^4$$

à condition que $\lambda \ll 1$.

Noter que si $\lambda < 0$, le potentiel n'est pas confinant, et le spectre est alors non discret. La théorie précédente ne s'applique que pour $\lambda \geq 0$.

On s'intéresse au niveau fondamental E_0 qui est non dégénéré.

Rappels sur l'oscillateur Harmonique : on a $\hat{H}_0|0\rangle = \varepsilon_0|0\rangle$ avec

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

$$\langle x|0\rangle = \frac{1}{(\pi\sigma^2)^{1/4}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$\sigma = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}$$

On déduit que la correction au premier ordre est d'après (8.1.2)

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle 0|\hat{H}_1|0\rangle = \int dx \langle 0|\hat{x}^4|x\rangle \langle x|0\rangle \\ &= \int dx x^4 |\langle x|0\rangle|^2 = \frac{1}{(\pi\sigma^2)^{1/2}} \int e^{-\frac{x^2}{\sigma^2}} x^4 dx = \frac{3}{4}\sigma^4 \end{aligned}$$

(c'est une intégrale Gaussienne, cf ??).

et au deuxième ordre d'après (8.1.3) :

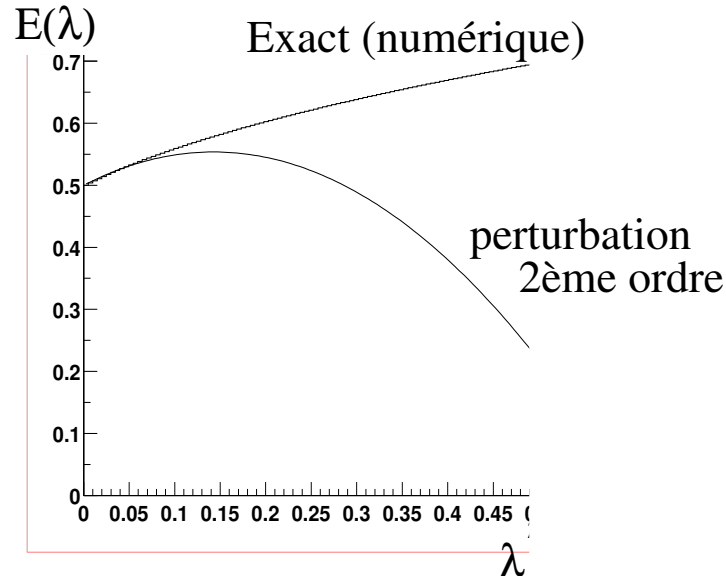
$$E^{(2)} = \sum_{n' \neq 0} \frac{|\langle n'|\hat{H}_1|0\rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{n'}} = \dots = -\frac{21}{8} \frac{\sigma^8}{\hbar\omega}$$

(Le calcul plus compliqué, se fait grâce à l'algèbre des opérateurs a, a^+ . Il faut exprimer $|n'\rangle$, $\hat{H}_1 = \hat{x}^4$ à partir de a^+ et $|0\rangle$).

Et l'on a au final

$$E_0 = \varepsilon_0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

Voir figure 8.1.3, où ce résultat est comparé à un résultat exact obtenu de façon numérique.

FIGURE 8.1.3 – $E_0(\lambda)$ pour eq(8.1.4). $\hbar = 1$, $m = 1$, $\omega = 1$.

8.1.3 Cas de niveaux dégénérés

Proposition 8.1.2. “Perturbation d’un niveau dégénéré”. Supposons que la valeur propre ε de \hat{H}_0 soit dégénérée avec la multiplicité N . On note $|n, i\rangle$, $i = 1, \dots, N$ des vecteurs propres associés à cette valeur propre ε et orthogonaux entre eux. Autrement dit, ces N vecteurs forment une base o.n. de l’espace propre dégénéré, noté \mathcal{H}_ε , qui est un espace de dimension N .

Alors au premier ordre, les N vecteurs propres de \hat{H} noté $|\psi_k^{(0)}\rangle$, $k = 1 \dots N$ appartiennent à cet espace \mathcal{H}_ε . Leurs composantes $\psi_k^i = \langle n, i | \psi_k^{(0)} \rangle$, $i = 1, \dots, N$ et leur énergie notée $(\varepsilon + \lambda E_k^{(1)})$ sont solution de “l’équation aux valeurs propres” de la matrice $N \times N$ d’éléments $H_{i,j} := \langle n, i | \hat{H}_1 | n, j \rangle$ c’est à dire :

$$\sum_j H_{i,j} \psi_k^j = E_k^{(1)} \psi_k^i \quad \forall i, k = 1, \dots, N$$

En général, on s’attend à ce que les corrections à l’énergie $E_k^{(1)}$, $k = 1 \dots N$ soient différentes c’est à dire que la perturbation enlève la dégénérescence. Lorsque la dégénérescence est due à une symétrie, il faut pour cela que le terme \hat{H}_1 ne respecte pas cette symétrie. Voir figure 8.1.4.

Remarques :

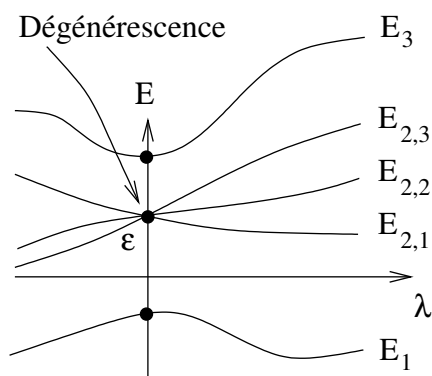


FIGURE 8.1.4 – La dégénérescence en $\lambda = 0$ de multiplicité $N = 3$ est levée par la perturbation.

- Ce résultat simple a de nombreuses applications, voir TD :
 - TD : Molécule H-Cl dans un champ électrique : rotateur rigide, cf Bransden [BC89] p531-533.
 - TD : Effet Starck, champ électrique sur atome H. polarisabilité.
 - TD : Structure fine de l'atome H, à mentionner ou TD ?,
 - Structure hyperfine : cf Cohen Chapitre XII.
 - TD : exemple : Oscillateur harmonique 2D isotrope, perturbé par ...

Démonstration. On cherche à décrire la modification de la valeur propre ε pour $\lambda \neq 0$. On écrit comme ci-dessus :

$$E(\lambda) = \varepsilon + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}\rangle + \dots$$

(cette fois ci, on introduit $|\psi^{(0)}\rangle$ car il n'y a pas de raison que $|\psi(\lambda)\rangle \rightarrow |n, i\rangle$ si $\lambda \rightarrow 0$. Le vecteur $|\psi^{(0)}\rangle$ est inconnu). On obtient à nouveau

$$\begin{aligned} \lambda^0 : & \quad \hat{H}_0 |\psi^{(0)}\rangle = \varepsilon |\psi^{(0)}\rangle \\ \lambda^1 : & \quad \hat{H}_0 |\psi^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi^{(0)}\rangle = \varepsilon |\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle \\ & \quad \vdots \end{aligned}$$

On projette la première équation (λ^0) sur les états $|n'\rangle \notin \mathcal{H}_\varepsilon$, $\varepsilon_{n'} \neq \varepsilon_n$, donnant :

$$(\varepsilon_{n'} - \varepsilon) \langle n' | \psi^{(0)} \rangle = 0$$

donc $\langle n' | \psi^{(0)} \rangle = 0$. Ainsi le vecteur $|\psi^{(0)}\rangle \in \mathcal{H}_\varepsilon$ appartient à l'espace propre dégénéré. Ce vecteur inconnu est caractérisé par ses N composantes $\langle n, i | \psi^{(0)} \rangle, i = 1, \dots, N$. On projette la deuxième équation (λ^1) sur le vecteur de base $|n, i\rangle \in \mathcal{H}_\varepsilon$:

$$\varepsilon \langle n, i | \psi^{(1)} \rangle + \langle n, i | \hat{H}_1 | \psi^{(0)} \rangle = \varepsilon \langle n, i | \psi^{(1)} \rangle + E^{(1)} \langle n, i | \psi^{(0)} \rangle$$

ainsi :

$$\langle n, i | \hat{H}_1 | \psi^{(0)} \rangle = E^{(1)} \langle n, i | \psi^{(0)} \rangle, \quad \forall i = 1, \dots, N$$

qui s'écrit

$$\sum_{j=1}^N \langle n, i | \hat{H}_1 | n, j \rangle \langle n, j | \psi^{(0)} \rangle = E^{(1)} \langle n, i | \psi^{(0)} \rangle, \quad \forall i = 1, \dots, N$$

□

8.2 Théorie des perturbations dépendant du temps

référence : Bransden [BC89] p410-426 : théorie et Bransden p494-492 : application.

On va ici illustrer la théorie des perturbations dépendant du temps, en étudiant un atome avec un électron soumis à une onde électromagnétique extérieure, dans l'approximation dipolaire électrique. Voir figure 8.2.1. On cherche à décrire l'évolution résultante de l'atome dans le cadre de la mécanique quantique.

En particulier, on observera si l'atome absorbe de l'énergie du champ ou si au contraire il perd de l'énergie.

Ce problème rentre dans le cadre très général de l'étude des interactions entre le rayonnement et la matière.

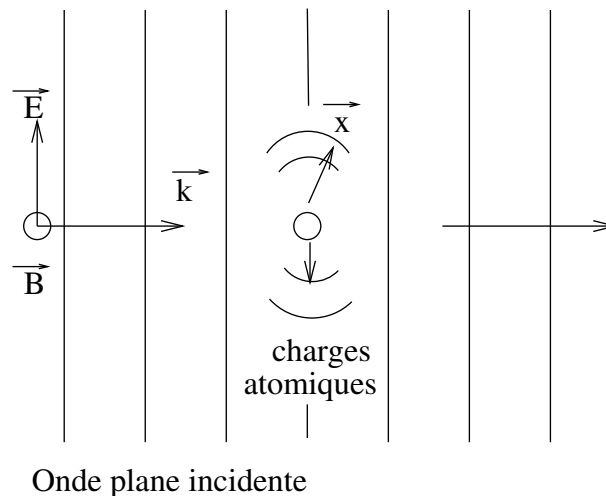


FIGURE 8.2.1 – Action d'une onde plane incidente sur un atome : il se met à osciller dans la direction du champ électrique incident.

8.2.1 Rappels sur l'approximation dipolaire électrique

8.2.1.1 Onde plane

ref : Cohen T p.1300 [CBF].

Une onde plane *dans le vide*, de vecteur d'onde \vec{k} , de fréquence ω est décrite par les champs électriques et magnétiques :

$$\boxed{\vec{E}(\vec{x}, t) = \Re \left(\vec{E}_{\vec{k}, \omega} e^{-i\omega t} e^{i\vec{k}\vec{x}} \right), \quad \vec{E}_{\vec{k}, \omega} \in \mathbb{C}^3} \quad (8.2.1)$$

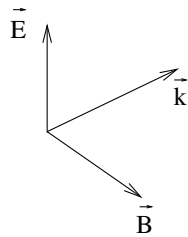
$$\vec{B}(\vec{x}, t) = \Re \left(\vec{B}_{\vec{k}, \omega} e^{-i\omega t} e^{i\vec{k}\vec{x}} \right), \quad \vec{B}_{\vec{k}, \omega} \in \mathbb{C}^3$$

avec les contraintes (portant sur les vecteurs complexes) :

$$c = \frac{\omega}{|\vec{k}|}$$

$$|\vec{B}| = \frac{1}{c} |\vec{E}|$$

$$\vec{B} = \frac{1}{c} \left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \wedge \vec{E} \right)$$



Il reste comme paramètre libre les deux phases du vecteur complexe $\vec{E}_{\vec{k}, \omega}$ dans le plan orthogonal à \vec{k} . Ces deux phases décrivent la polarisation du champ électromagnétique. Par exemple polarisation Droite/Gauche ou rectiligne y/z.

Le champ \vec{B} oscille donc avec le champ \vec{E} .

8.2.1.2 Forces électriques et magnétiques

On remarque le facteur $1/c$ pour l'intensité du champ \vec{B} par rapport au champ \vec{E} . Cela a la conséquence suivante : pour une particule de charge q , de vitesse v , l'intensité des forces électriques et magnétiques sont respectivement : $F_E = qE$, $F_B = |q\vec{v} \wedge \vec{B}| = qvB = q\frac{v}{c}E = F_E \cdot \left(\frac{v}{c}\right)$.

Donc pour des vitesses non relativistes $v \ll c$, la force magnétique est négligeable :

$$F_B \ll F_E$$

on ne gardera donc que la force électrique $\vec{F}_E = q\vec{E}(\vec{x}, t)$ s'exerçant sur l'atome.

8.2.1.3 Approximation dipolaire électrique

Une approximation supplémentaire est que le champ $\vec{E}(\vec{x}, t)$ peut être considéré comme uniforme près de l'atome, dans les cas qui vont nous intéresser.

La fonction d'onde subit à l'instant t un champ électrique quasiment uniforme (i.e indépendant de \vec{x}) dont la valeur est celle à la position \vec{x}_0 de l'atome :

$$\vec{E}(\vec{x}, t) \simeq \vec{E}(\vec{x}_0, t)$$

Cette approximation n'est pas valable pour les longueurs d'ondes trop petites, c'est à dire à partir des rayons X.

La force électrique dérive alors d'un potentiel scalaire H_1 linéaire :

$$\begin{aligned}\vec{F}_E &= -\overrightarrow{\text{grad}}(H_1) = q\vec{E}(\vec{x}_0, t) \\ H_1(\vec{x}, t) &= -q\vec{x} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0, t) = -\vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0, t)\end{aligned}$$

où $\vec{D} = -q\vec{x}$ est appelé le **moment dipolaire électrique** de l'atome à un électron.

Dans cette **approximation dipolaire** le Hamiltonien de l'électron s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$$

avec

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)|\hat{x}|} : \text{Hamiltonien non perturbé}$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_1(t) &= -q\hat{x} \cdot \vec{E}(t) : \text{perturbation dépendant du temps} \\ &= \hat{W}e^{i\omega t} + \hat{W}^+e^{-i\omega t}\end{aligned}$$

avec :

$$\hat{W} = -\frac{1}{2}q\hat{x} \cdot \vec{\mathbf{E}}_{\vec{k},\omega} e^{-i\vec{k}\vec{x}_0}$$

On a utilisé (8.2.1):

$$\vec{E}(t) = \vec{E}(\vec{x}_0, t) = \Re \left(\vec{\mathbf{E}}_{\vec{k},\omega} e^{-i\omega t} e^{i\vec{k}\vec{x}_0} \right) = \frac{1}{2} \left(\vec{\mathbf{E}}_{\vec{k},\omega} e^{i\omega t} e^{-i\vec{k}\vec{x}_0} + \text{adjoint} \right), \quad \vec{\mathbf{E}}_{\vec{k},\omega} \in \mathbb{C}^3$$

Remarque :

- Dans l'expression de \hat{W} ci-dessus l'opérateur est seulement \hat{x} .
- Une dérivation plus rigoureuse de l'expression de \hat{H} à partir de l'expression eq.(3.2.4) est donnée dans Cohen T [CBF], page.1298.

8.2.2 Effet d'une onde cohérente ; transitions dans le spectre discret

Supposons que à l'instant $t = 0$, l'atome soit dans un état

$$|\psi(t = 0)\rangle = |\psi_a\rangle$$

qui est un des états stationnaires du spectre discret de \hat{H}_0 :

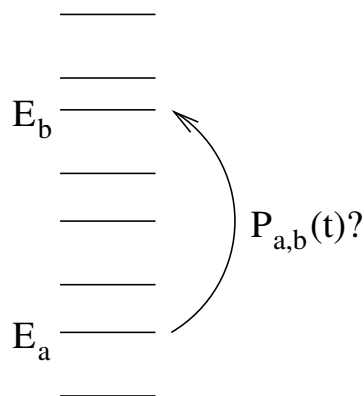
$$\hat{H}_0|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle$$

On suppose que le champ électromagnétique (8.2.1) apparaît pour $t > 0$, et que son action est assez faible pour le traiter comme une perturbation.

8.2.2.1 Question :

Quelle est l'expression de l'évolution de l'état $|\psi(t)\rangle$ pour $t > 0$? (à exprimer dans la base $|\psi_k\rangle_k$ des états stationnaires de \hat{H}_0).
 En particulier, quelle est la probabilité de transition vers un autre état $|\psi_b\rangle$ du spectre discret :

$$P_{a \rightarrow b}(t) = |\langle \psi_b | \psi(t) \rangle|^2 = ?$$



8.2.2.2 Réponse :

pour cela on décompose $|\psi(t)\rangle$ dans la base propre de \hat{H}_0 :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k \underbrace{|\psi_k\rangle e^{-iE_k t/\hbar}}_{\text{Evolution sous } \hat{H}_0} \underbrace{c_k(t)}_{\text{Coef inconnu}}$$

où $c_k(t) \in \mathbb{C}$ sont des composantes inconnues.

À $t = 0$ on a

$$c_k(0) = \delta_{k,a} \quad (8.2.2)$$

On a aussi :

$$1 = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \sum_k |c_k(t)|^2$$

et

$$P_{a \rightarrow b}(t) = |\langle \psi_b | \psi(t) \rangle|^2 = |c_b(t)|^2$$

Pour pouvoir considérer le champs \vec{E} comme une perturbation, on remplace \vec{E} par $\vec{E} = \lambda \vec{E}_0$ dans l'expression de \hat{H} , avec λ un paramètre sans dimension, et \vec{E}_0 un champ fixe. On écrit aussi $\hat{H}_1(t) = -q \vec{x} \cdot \vec{E}_0(t)$, et

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1(t)$$

Cela nous permet juste de faire des développements limités pour $\lambda \rightarrow 0$. L'équation de Schrödinger

$$\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \right) |\psi(t)\rangle$$

donne alors :

$$\begin{aligned} \sum_k |\psi_k\rangle e^{-i\frac{E_k t}{\hbar}} \left(-\frac{i}{\hbar} E_k c_k + \frac{dc_k}{dt} \right) &= -\frac{i}{\hbar} \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1(t) \right) \left(\sum_k |\psi_k\rangle e^{-i\frac{E_k t}{\hbar}} c_k \right) \\ &= \sum_k e^{-i\frac{E_k t}{\hbar}} c_k \left(-\frac{i}{\hbar} E_k |\psi_k\rangle - \frac{i}{\hbar} \lambda \hat{H}_1(t) |\psi_k\rangle \right) \end{aligned}$$

soit en multipliant par $\langle \psi_b |$:

$$\frac{dc_b(t)}{dt} = -\lambda \frac{i}{\hbar} \sum_k c_k(t) e^{-i\frac{E_k t}{\hbar}} e^{i\frac{E_b t}{\hbar}} \langle \psi_b | \hat{H}_1(t) | \psi_k \rangle \quad (8.2.3)$$

On notera l'élément de matrice de la perturbation :

$$H_{b,k}(t) = \langle \psi_b | \hat{H}_1(t) | \psi_k \rangle$$

et la **fréquence de Bohr** :

$$\omega_{b,k} = \frac{E_b - E_k}{\hbar}$$

L'équation (8.2.3) est rigoureusement équivalente à l'équation de Schrödinger. On peut la développer en puissances de λ . On pose :

$$c_k(t) = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)} + \dots \quad (8.2.4)$$

Cela donne :

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \quad \frac{dc_b^{(0)}}{dt} &= 0 \\ \lambda^1 : \quad \frac{dc_b^{(1)}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_k c_k^{(0)}(t) e^{i\omega_{b,k}t} H_{b,k}(t) \\ &\vdots \end{aligned}$$

La résolution tenant compte des conditions initiales (8.2.2), donne :

$$\begin{aligned} c_b^{(0)}(t) &= \delta_{b,a} \\ c_b^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{b,a}t'} H_{b,a}(t') dt' \quad \text{etc} \end{aligned}$$

donc au premier ordre $|c_b(t)|^2 = \lambda^2 \left| c_b^{(1)}(t) \right|^2$ et la réponse à la question est :

$$\boxed{P_{a \rightarrow b}^{(1)}(t) = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{b,a}t'} H_{b,a}(t') dt' \right|^2, \quad b \neq a}$$

Pour l'application qui nous concerne, $\lambda H_1(t) = W e^{i\omega t} + W^+ e^{-i\omega t}$. Donc pour $a \neq b$,

$$P_{a \rightarrow b}^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| W_{b,a} \int_0^t e^{i\Omega_+ t'} dt' + W_{b,a}^\dagger \int_0^t e^{i\Omega_- t'} dt' \right|^2$$

avec

$$\Omega_\pm := \omega_{b,a} \pm \omega : \quad \text{désaccord de fréquences}$$

Ensuite, on utilise les formules suivantes :

$$\int_0^t e^{i\Omega t'} dt' = \frac{e^{i\Omega t} - 1}{i\Omega},$$

Soit

$$F(t, \Omega) := \left| \frac{e^{i\Omega t} - 1}{i\Omega} \right|^2 = \begin{cases} \frac{4 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right)}{\Omega^2} : & \text{si } \Omega \neq 0 \\ t^2 : & \text{si } \Omega = 0 \end{cases} \quad (8.2.5)$$

On a $\int F d\Omega = 2\pi t$ et

$$F(t, \Omega) \longrightarrow 2\pi t \delta(\Omega), \quad \text{pour } t \rightarrow \infty \quad (8.2.6)$$

Voir figures 8.2.2 et 8.2.3.

On obtient donc :

$$P_{a \rightarrow b}^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| W_{ba} \frac{e^{i\Omega_+ t} - 1}{\Omega_+} + W_{ba}^+ \frac{e^{i\Omega_- t} - 1}{\Omega_-} \right|^2 \quad (8.2.7)$$

dont l'allure est donné sur la figure 8.2.4.

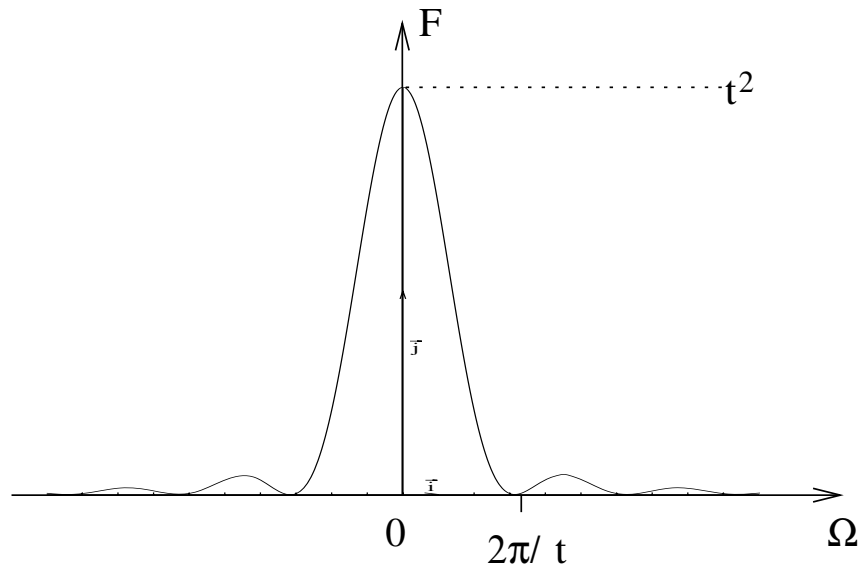


FIGURE 8.2.2 – Graphe de $F(t, \Omega)$ à t fixé, voir eq(8.2.5). Noter que la largeur du pic est de l'ordre de $1/t$.

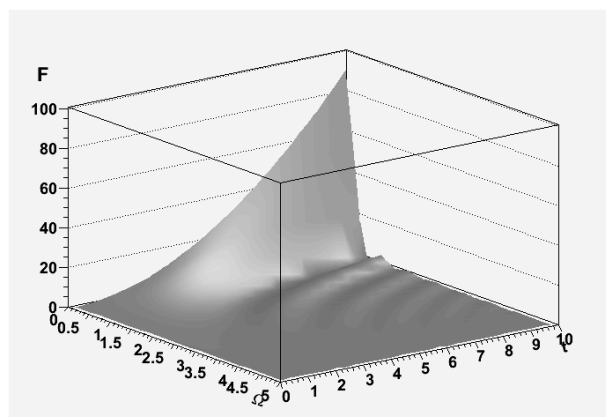


FIGURE 8.2.3 – Graphe de $F(t, \Omega)$, voir eq(8.2.5).

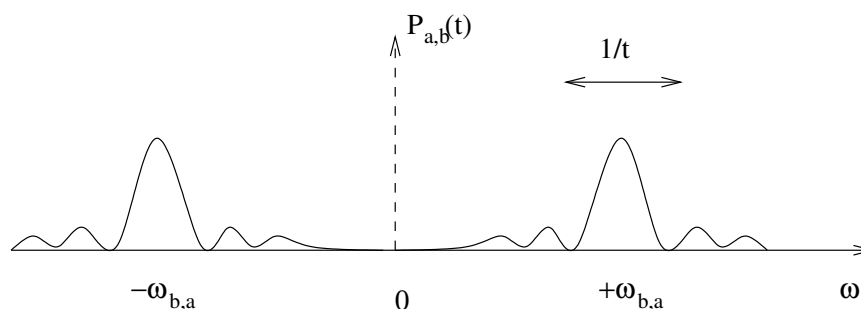


FIGURE 8.2.4 – Allure de $P_{a \rightarrow b}^{(1)}(t)$ à t fixé et en fonction de ω , fréquence de l'onde incidente. Pour $1 \ll \omega_{ab}t$, les deux pics centraux provenant de chaque terme de (8.2.7) sont bien séparés.

Remarque 8.2.1. Dans le cas qui nous intéresse, $|\omega_{ab}| > 10^{12} Hz$ dans l'infrarouge, le visible ou l'ultraviolet, et la durée t du pulse de radiation, est suffisamment grande pour avoir $|\omega_{b,a}t| \gg 1$, et donc une bonne séparation des deux termes de eq(8.2.7).

Remarque 8.2.2. En fait la décroissance est mauvaise (en $1/\Omega^2$) et cela est dû à l'allumage brutal du terme de perturbation (c'est le phénomène de Gibbs). La décroissance serait bien meilleure si la perturbation apparaît et disparaît de façon progressive en temps (de façon C^∞).

Ainsi $P_{a \rightarrow b}^{(1)}(t)$ est important que si l'un ou l'autre des dénominateurs est proche de zéro, c'est à dire si $\omega \simeq \pm\omega_{b,a}$, et alors :

$$\boxed{P_{a \rightarrow b}^{(1)}(t) \simeq \frac{|W_{ba}|^2}{\hbar^2} F(t, \Omega)} \quad (8.2.8)$$

Voir figures 8.2.5, 8.2.2, montrant la croissance de $P_{ab}(t)$ et ses oscillations si il y a désaccord de fréquences.

8.2.2.3 Interprétation des résonances :

Supposons $\omega > 0$ (car la situation est symétrique). La résonance se produit pour $\omega = \pm\omega_{b,a} = \pm \frac{E_b - E_a}{\hbar}$ soit $E_b = E_a \pm (\hbar\omega)$. Cela signifie qu'il y a une transition préférentielle de l'état E_a vers un état E_b si $E_b = E_a \pm (\hbar\omega)$.

1. Dans le cas $E_b = E_a + \hbar\omega > E_a$, **l'atome a gagné l'énergie $\hbar\omega$ de la part du champ électromagnétique classique.**
2. Dans le cas $E_b = E_a - \hbar\omega > E_a$ **l'atome a cédé l'énergie $\hbar\omega$ au champ électromagnétique classique.**

Finalement, on a retrouvé les relations de Bohr (1913).

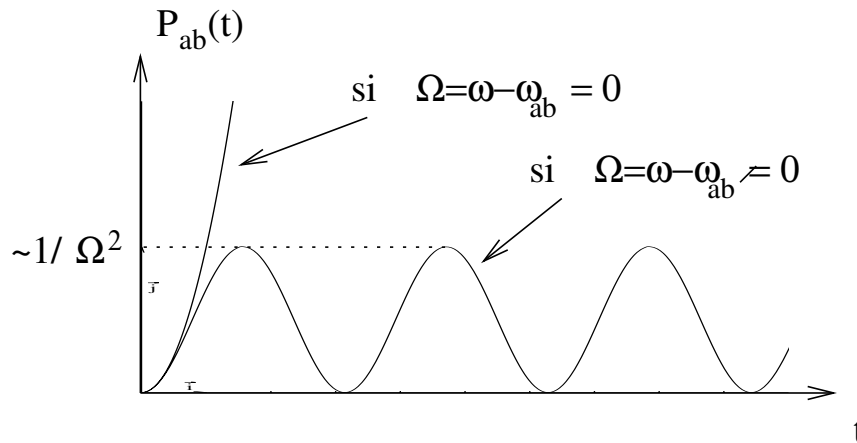


FIGURE 8.2.5 – Allure de la probabilité de transition $P_{a \rightarrow b}^{(1)}(t)$, à $\Omega = \omega - \omega_{a,b}$ fixé, selon que $\Omega \neq 0$ ou $\Omega = 0$. Dans ce dernier cas, le résultat est valable tant que $P_{ab}(t) \ll 1$.

Remarque

- Si on traitait le champ par la mécanique quantique [CTDRG87, CTDRG88], dans le cadre de l'électrodynamique quantique (Q.E.D.), on montrerait dans le cas 1) que **l'atome a absorbé un photon d'énergie $\hbar\omega$** , et dans le cas 2) on montrerait que **l'atome a émit un photon d'énergie $\hbar\omega$** . C'est le phénomène **d'émission stimulée**.
- Les résultats que nous venons d'obtenir sont très analogues aux phénomènes de résonance en mécanique classique linéaire (résonances et battements). C'est le même phénomène ici retrouvé dans le cadre des états quantiques.
- On a $|W_{ab}| = |W_{ba}|$ montrant que dans cette description, le processus d'absorption et émission stimulée ont la même probabilité. En réalité ce n'est pas vrai, et la différence se calcule dans le cadre de la Q.E.D. qui considère le champ comme un système dynamique.

Néanmoins, il est possible de calculer cette différence sans rentrer dans la complexité de la Q.E.D.. C'est l'argument d'Einstein qui utilise des considérations de physique statistique pour la dynamique du champ et de l'atome. Il montre alors la nécessité du phénomène d'**émission spontanée** qui est que l'atome peut transiter de E_b vers $E_a < E_b$ en émettant un photon, même en l'absence de champ extérieur.

Ce phénomène a un équivalent classique : la radiation de Larmor d'une charge accélérée.

Cf Bransden p499-501. @@ (à rédiger ici).

8.2.2.4 Expression de $|W_{ba}|^2$

La probabilité de transition $P_{ab}(t)$ eq(8.2.8), dépend de l'élément de matrice :

$$W_{ba} = \langle \psi_b | \frac{e}{2} \hat{x} \cdot \vec{E}_{\vec{k}, \omega} | \psi_a \rangle$$

On note $\vec{D}_{ba} = -e\langle\psi_b|\hat{x}|\psi_a\rangle$ les éléments de matrice de l'opérateur **moment dipolaire électrique** $\vec{D} = -e\vec{x}$, et θ l'angle entre \vec{D}_{ba} et \vec{E} . L'intensité de l'onde incidente I est obtenue par la norme du vecteur de Poynting $\vec{S} = c^2\varepsilon_0\vec{E} \wedge \vec{B}$:

$$I = \text{flux d'énergie incident} = \langle |\vec{S}| \rangle = \frac{\varepsilon_0 c}{2} |\vec{E}_\omega|^2 : \text{intensité de l'onde incidente}$$

Alors :

$$|W_{ba}|^2 = \frac{1}{4} |\vec{E}_{\vec{k},\omega}|^2 |\vec{D}_{ba}|^2 \cos^2 \theta \quad (8.2.9)$$

$$= \frac{I}{2\varepsilon_0 c} |\vec{D}_{ba}|^2 \cos^2 \theta \quad (8.2.10)$$

Le résultat (8.2.10) montre que *l'influence du champ \vec{E} sur l'atome est directive à cause du terme $\cos^2 \theta$* : l'absorption d'énergie ou l'émission d'énergie se fait de façon privilégiée si le moment dipolaire électrique \vec{D}_{ba} est parallèle à \vec{E} . Voir figure (8.2.6).

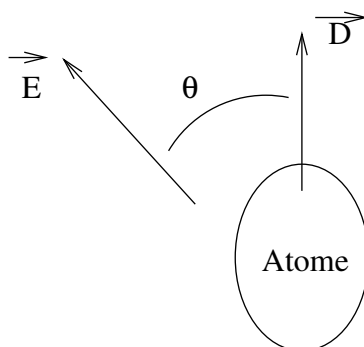


FIGURE 8.2.6 –

Nous discuterons au chapitre suivant le terme $|D_{ab}|^2$ qui est souvent nul pour des raisons de symétries. (**règles de sélections**).

8.2.3 Effet d'une onde incohérente

Nous supposons toujours l'atome soumis à l'influence d'une onde électromagnétique à partir de $t = 0$. Mais maintenant, nous supposons l'**onde incohérente**, c'est à dire que c'est une superposition d'onde planes de différentes fréquences ω , (avec des déphasages aléatoires).

C'est le cas de la lumière émise par une ampoule par exemple, où cette lumière est la superposition de nombreux trains d'ondes provenant de la désexcitation indépendantes de nombreux atomes.

Au contraire un faisceau cohérent (dans une certaine limite) est produit par un dispositif LASER.

Du fait de l'indépendance statistique des ondes planes composant un faisceau incohérent, **on somme les probabilités** (et non pas les amplitudes).

8.2.3.1 Question :

Dans le cas d'un faisceau incident incohérent, contenant des fréquences proches de ω_{ab} , quelle est la probabilité de transition de l'état atomique $|\psi_a\rangle$ vers un autre état $|\psi_b\rangle$ du spectre discret :

$$P_{a \rightarrow b}^{inc}(t) = ?$$

8.2.3.2 Réponse

On a

$$P_{a \rightarrow b}^{inc}(t) = \int_0^\infty P_{ab}(t) d\omega$$

on utilise (8.2.8), (8.2.6) et (8.2.10), donnant :

$$P_{ab}^{inc}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |W_{ba}|^2 t = \frac{\pi I}{\hbar^2 c \varepsilon_0} \cos^2 \theta |D_{ab}|^2 t$$

où I est l'intensité de l'onde incidente à la fréquence ω_{ab} .

qui n'est valable bien sûr tant que $P \ll 1$ (car on utilise la théorie de perturbation qui suppose cela). La croissance $P_{ab}^{inc}(t)$ est donc linéaire. (Alors que $P_{ab}(t)$ était quadratique dans le cas cohérent).

On définit :

$$T_{ab} = \frac{dP_{ab}^{inc}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |W_{ba}|^2 = \text{constante} \quad : \text{taux de transition}$$

et

$$\sigma_{ab} = \frac{T_{ab}}{I} (\hbar\omega_{ab}) \quad : \text{section efficace d'absorption}$$

Si la radiation incidente est non polarisée et isotrope, c'est à dire si les trains d'ondes ont des polarisations et directions indépendantes, on obtient :

$$T_{ab} = \frac{I}{3\hbar^2 c \varepsilon_0} |D_{ab}|^2$$

Démonstration. Il faut faire la moyenne sur les directions. @@

□

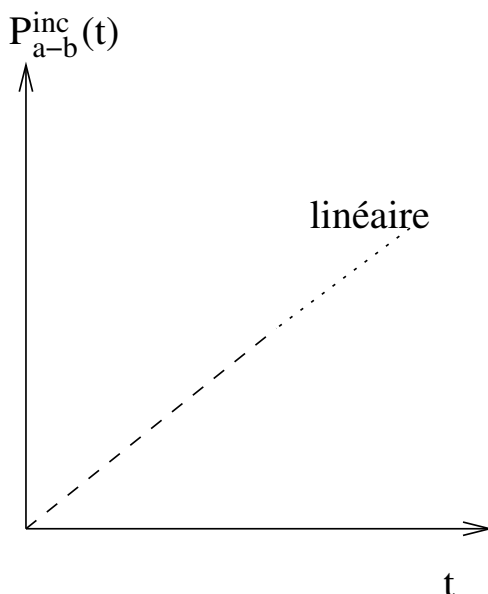


FIGURE 8.2.7 – Loi linéaire de la transition induite par un faisceau incohérent.

Exercice (TD) : @@ Bransden p508, la loi de somme de Thomas Reiche Kuhn.

8.2.3.3 Loi de décroissance

@@

Bransden p509, distribution Lorentzienne, partie imaginaire de E .

8.2.4 Transition vers les continuum; La photo-ionisation; Effet photoélectrique

On considère toujours le même modèle que précédemment, mais cette fois ci, on s'intéresse à la transition de l'état fondamental d'énergie E_a (état lié) vers un état du continuum d'énergie $E_b \gg E_a$, qui est un état non lié, où l'électron de l'atome est libéré et part, voir figure 1.5.2, page 56.

Dans l'état final, l'atome est donc ionisé.

On notera

$$\rho(E) = \frac{dn}{dE} \quad : \text{densité de niveaux du continuum par unité de volume}$$

la densité de niveau qui est le nombre de niveaux par intervalle d'énergie et unité de volume, que l'on supposera constante autour de E_b .

On supposera aussi $|W_{ab}|^2$ constante autour de E_b .

Voir figure 8.2.8.

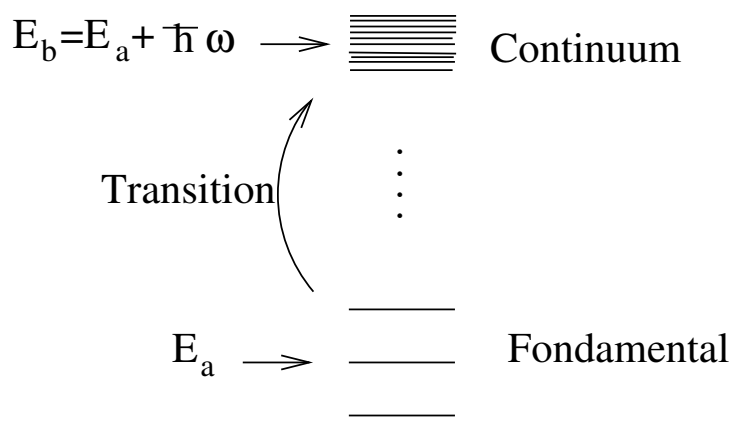


FIGURE 8.2.8 –

Question : En sommant sur les probabilités $P_{a \rightarrow b}^{inc}(t)$ (somme sur les états finaux b), donner $P_{a \rightarrow cont}(t)$ qui est la probabilité de ionisation de l'atome ?

Solution

$$\begin{aligned}
 P_{a \rightarrow cont} &= \sum_b P_{a \rightarrow b}^{inc}(t) \\
 &= \int P_{a \rightarrow b}^{inc}(t) \rho(E) dE \quad \text{car } dn = \frac{dn}{dE} dE = \rho(E) dE
 \end{aligned}$$

Donc, comme $\frac{dE}{d\Omega} = \hbar$, $P_{a \rightarrow cont} = \hbar \int P_{a \rightarrow b}^{inc}(t) \rho(E) d\Omega$,

$$P_{a \rightarrow cont}(t) = \rho(E_b) \frac{2\pi}{\hbar} |W_{ab}|^2 t$$

Le taux de transition est

$$T_{a \rightarrow cont} = \frac{dP_{a \rightarrow cont}(t)}{dt} = \rho(E_b) \frac{2\pi}{\hbar} |W_{ab}|^2$$

Ce dernier résultat s'appelle **la règle d'or de Fermi**.

8.2.4.1 Remarques

- Noter que cette probabilité est proportionnelle au temps t (tant que $P_{a \rightarrow cont} \ll 1$ bien sûr), et aussi proportionnelle à la densité de niveaux $\rho(E_b)$.

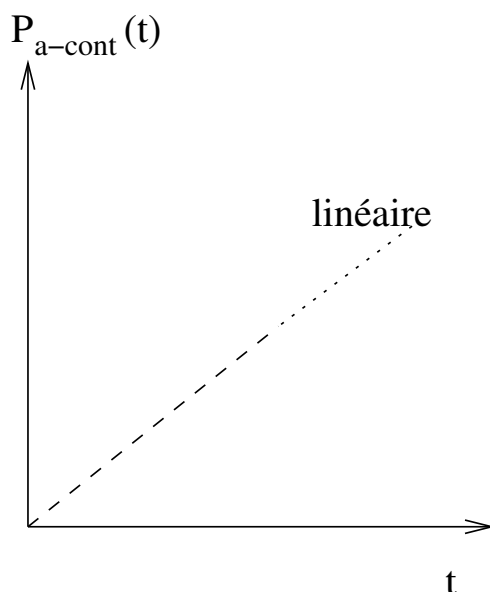


FIGURE 8.2.9 – Loi linéaire de la transition induite par un faisceau cohérent vers un continuum d'états.

- (TD) Si l'énergie cinétique finale est très supérieure à l'énergie potentielle alors $E \simeq \frac{p^2}{2m}$ comme pour une particule libre. La densité de niveaux est (voir TD, ou chapitre 1 @@) :

$$\rho(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{2\pi}{h^3} (2m) V p$$

où V est le volume où se trouve la particule libérée (V grand et n'apparaîtra pas à la fin).

on obtient alors @@ (Bransden p519), pour la **section efficace différentielle** d'ionisation (section efficace par unité d'angle solide) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\omega) = 32\alpha \frac{\hbar}{m\omega} \left(\frac{Z}{k a_a} \right)^5 \cos^2 \theta$$

Pour un faisceau non polarisé, on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\omega) = 16\alpha \frac{\hbar}{m\omega} \left(\frac{Z}{k a_a} \right)^5 \sin^2 \Theta$$

où Θ est l'angle entre \vec{k} et l'axe de faisceau incident.

- La section efficace totale (intégrée sur toutes les directions) est :

$$\sigma(\omega) = \frac{16\pi\sqrt{2}}{3} \alpha \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{7/2}$$

- courbes expérimentales @@

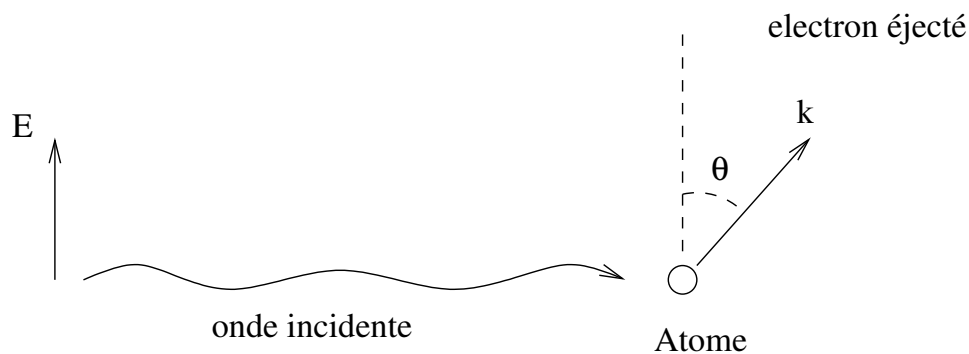


FIGURE 8.2.10 – Diffusion de l'onde électromagnétique polarisée rectiligne, sur un atome, éjectant un électron dans le vecteur impulsion \vec{k} .

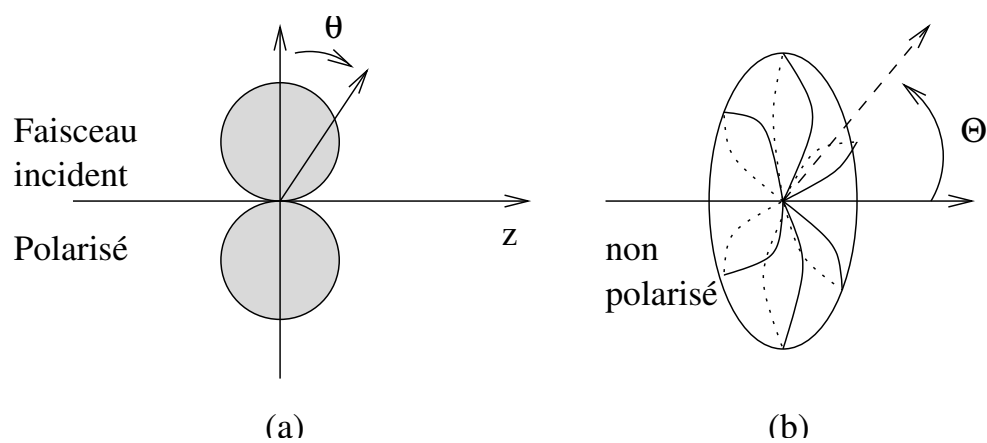


FIGURE 8.2.11 – Distribution angulaire de probabilité de l'électron éjecté lors de l'ionisation, dans le cas (a) d'un faisceau polarisé selon z ou (b) d'un faisceau non polarisé.

Exercices

- TD : Photo-désintégration du deuton, Bransden p520 @@
- TD : Théorie élémentaire de la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

8.3 Méthodes variationnelles**8.3.1 Méthode variationnelle pour problèmes stationnaires**

ref : Ballentine [L.E90]p.270.

Le résultat que nous allons montrer est très simple, mais très utile dans de nombreux problèmes de physique quantique, où il est impossible de connaître la solution exacte.

8.3.1.1 Propriété

Théorème 8.3.1. *L'énergie fondamentale de l'opérateur \hat{H} est donnée par*

$$E_0 = \min_{\phi \in \mathcal{H}, \phi \neq 0} \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (8.3.1)$$

c'est à dire E_0 est le minimum de l'énergie moyenne obtenue sur tous les états quantiques possibles.

Démonstration. si le spectre de \hat{H} est : $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$, on a $|\phi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \phi \rangle$, et $E_0 \leq E_n$ donc :

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_n E_n |\langle \phi | \psi_n \rangle|^2 \geq E_0 \sum_n |\langle \phi | \psi_n \rangle|^2 = E_0 \langle \phi | \phi \rangle$$

Donc $E_0 \leq \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$. Dans le cas de l'état fondamental $\phi = \psi_0$, on a égalité. □

□

Cette propriété ne dit en fait rien d'autre que : la moyenne d'une série de nombre est plus grande que le plus petit des nombres de cette série.

8.3.1.2 Méthode variationnelle

Dans un problème où l'on cherche à estimer l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ et l'énergie E_0 d'un Hamiltonien \hat{H} :

1. On choisit un famille d'états quantiques $|\phi_\mu\rangle$ appelée **famille d'essai**, dépendant d'un paramètre μ , ou de plusieurs paramètres.

2. On calcule $E_\mu = \frac{\langle \phi_\mu | \hat{H} | \phi_\mu \rangle}{\langle \phi_\mu | \phi_\mu \rangle}$ et on cherche la valeur μ^* qui rende E_μ minimum. Voir figure 8.3.1.
3. On “espère” alors que $|\phi_{\mu^*}\rangle$ sera une bonne approximation de l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ inconnu, et que E_{μ^*} sera une bonne approximation de son énergie E_0 .

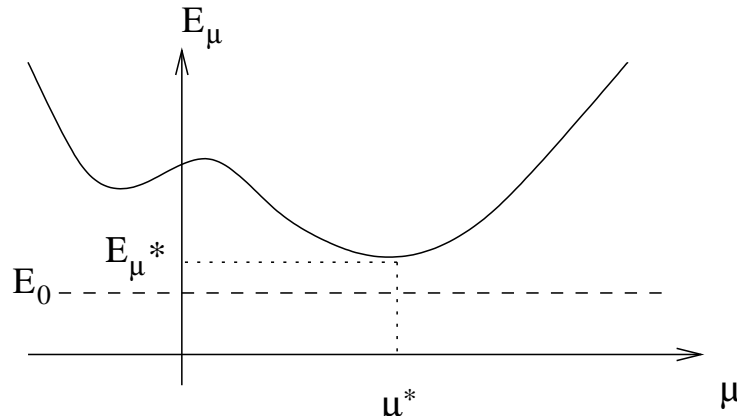


FIGURE 8.3.1 – Illustre la méthode variationnelle : Pour estimer E_0 , on recherche le minimum de $E_\mu = \langle \phi_\mu | \hat{H} | \phi_\mu \rangle / \langle \phi_\mu | \phi_\mu \rangle$ en fonction de μ .

Remarque 8.3.2. Dans de nombreux problèmes importants (ex.. théorie B.C.S. de la supraconductivité) cette méthode est irremplaçable et correspond souvent à la “**théorie du champ moyen**”. Cependant la difficulté est de choisir la “bonne” famille d’essai sur des critères d’arguments physiques (pour bien approcher E_0), et aussi de calculabilité (il faut pouvoir calculer la moyenne). Souvent les calculs se font à l’ordinateur.

8.3.1.3 Exemple : vibration anharmonique d’un atome (TD)

On reprend l’exemple (8.1.4) page 314, avec

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2 + \lambda\hat{x}^4$$

pour $\lambda > 0$, il est impossible de calculer analytiquement l’état fondamental.

Pour la fonction d’onde d’essai, il est naturel de choisir une fonction gaussienne normalisée, de largeur variable σ , voir (1.1.6), page 22 :

$$\langle x | \psi_\sigma \rangle = \frac{1}{(\pi\sigma^2)^{1/4}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$$

Calcul de l’énergie moyenne :

$$E_\sigma = \langle \psi_\sigma | \hat{H} | \psi_\sigma \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(-1/\sigma^2 + x^2/\sigma^4\right) + \frac{1}{2}kx^2 + \lambda x^4 \right] \frac{1}{(\pi\sigma^2)^2} \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right)$$

C'est une intégrale Gaussienne (A.1.2), et donne :

$$E_\sigma = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(\frac{w}{4} + \frac{1}{4w} + \frac{3}{4} g \frac{1}{w^2} \right)$$

avec

$$w = \frac{\hbar}{\sigma^2 \sqrt{km}} > 0$$

et

$$g = \frac{\hbar^2 \lambda}{km} > 0$$

Recherche du minimum de E_σ On observe que pour $w \rightarrow 0$ ou $w \rightarrow +\infty$, alors $E_\sigma \rightarrow +\infty$. Cela garantit l'existence d'un minimum de la fonction $E(w)$, que l'on trouve en écrivant :

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dw} &= 0 \\ \Leftrightarrow w^3 - w - 6g &= 0 \end{aligned}$$

C'est une équation du troisième degré.

Posons

$$G = 3^5 g^2$$

Alors si $G > 1$, la solution est

$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\alpha + \frac{1}{\alpha} \right) \\ \alpha &= \sqrt{G} + \sqrt{G-1} \end{aligned}$$

et si $0 \leq G \leq 1$ la solution est

$$\begin{aligned} w &= \frac{2}{\sqrt{3}} \cos\left(\frac{\varphi}{3}\right) \\ \cos \varphi &= \sqrt{G} \end{aligned}$$

Résultats numériques et observations On pose $E_{\text{variét.}} = E(w_{\text{min}})$. Comparons à la solution exacte (numérique avec $\hbar = 1$, $m = 1$, $k = 1$), tracée sur la figure 8.1.3.

λ	0	0.1	1	10	100
E_{exact}	0.5	0.55915	0.8038	1.5050	3.1314
$E_{\text{variét.}}$	0.5	0.5603	0.8125	1.53125	3.19244
$\delta E = E_{\text{var.}} - E_{\text{exact}}$	0	0.0012	0.0087	0.026	0.06

cf programme `plan.cc`

On remarque que les résultats sont bons, avec une faible erreur, et d'autant meilleurs que $\lambda \rightarrow 0$. Cela tient du fait que la fonction d'onde d'essai est la solution exacte pour $\lambda = 0$.

Exercices (suggestions) TD : États électron. de l'hélium par th. perturbation 1er ordre, et methode variationnelle. Tenir compte du spin, cf Sakurai p369.

Ex : excitons en puits quantiques, cf livre Singh p300.

Approx particules indépend pb dépendant du temps et états coh. donnant la mécanique classique.

TD : modèle de Friedrichs et applications.

8.3.1.4 (*) Formule du minimax

La formule suivante généralise la formule (8.3.1) qui donnait l'état fondamental.

Théorème 8.3.3. *Si \hat{H} est un opérateur autoadjoint dont le spectre de valeurs propres est (compté avec multiplicités)*

$$E_0 \leq E_1 \leq E_1 \dots \leq E_n \leq \dots$$

alors le niveau n est donné par

$$E_n = \min_{L \subset \mathcal{H}, \dim L = n} \left(\max_{\phi \in L} \frac{\langle \phi | \hat{H} \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \right)$$

Remarque 8.3.4. Cette formule est utilisée en chimie quantique.

Exercice 8.3.5. (*) (ref : Arnold [Arn76]chap.5). Si $\hat{H}_1 \leq \hat{H}_2$ montrer que $E_n^{(1)} \leq E_n^{(2)}$. Application : dans \mathbb{R}^n , si 2 ellipsoïdes \mathcal{E}' , \mathcal{E} centrés en 0 sont tels que $\mathcal{E}' \subset \mathcal{E}$, montrer que les 1/2 axes vérifient tous

$$a'_j \leq a_j, \quad \forall j = 1 \dots n$$

Démonstration. @@écrire. □