

TD#2 : Effet Stark CORRECTION

1/ On note g_n la dégénérescence du niveau d'énergie E_n : $g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$.

2/ **Fonctions d'onde radiales** : L'allure des premières fonctions d'onde radiales ainsi que leurs densités de probabilité de présence, normalisées par rapport au rayon de Bohr, sont représentées sur les Fig. 1 et 2. On a également normalisé la coordonnée radiale r par rapport au rayon de Bohr a .

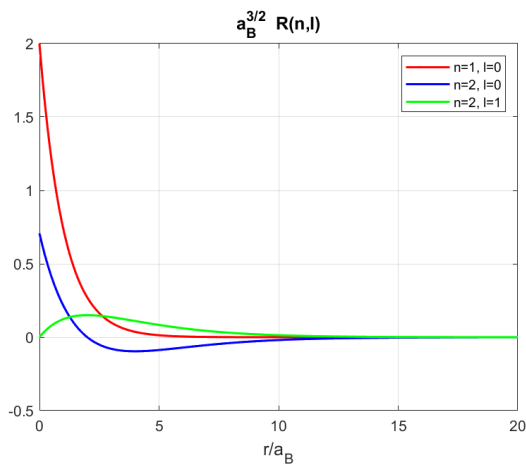


FIGURE 1 – Premières fonctions d'onde radiales

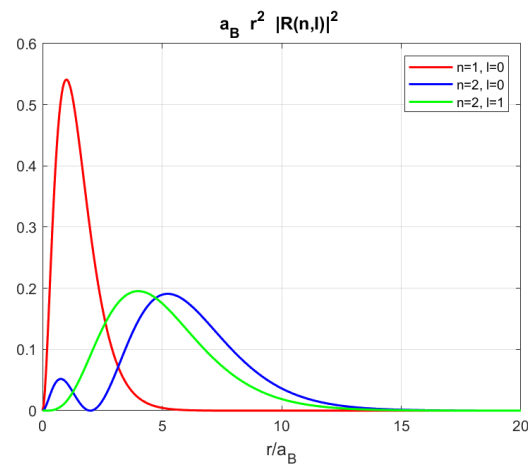


FIGURE 2 – Densités de probabilité de présence correspondantes.

On remarque que plus n est faible, plus la densité de probabilité de présence de l'électron autour du proton (i.e proche de $r = 0$) est plus importante. Par ailleurs, Le comportement de $R_{n,l}(r)$ au voisinage de $r = 0$ est en r^l . Par conséquent, seuls les états appartenant aux sous-couches $s(l = 0)$ donnent une probabilité de présence non nulle à l'origine. Plus l est grand, plus est étendue la région dans laquelle la probabilité de présence de l'électron est négligeable.

Harmoniques sphériques : On représente sur les Fig. 3 à 9 la partie réelle (et imaginaire si non nulle) ainsi que le module au carré des premières harmoniques sphériques. On remarque que :

- $Y_{0,0}$ est à symétrie sphérique ; ce qui est attendu car son expression ne dépend ni de θ ni de φ .
- $Y_{1,0}$ privilégie la direction z car elle dépend de $\cos(\theta)$ et $z = r \cos(\theta)$ en coordonnées sphériques.
- $Y_{1,1}$ privilégie le plan xOy car elle dépend de $\sin(\theta)$ et $x = r \sin(\theta) \cos(\varphi)$ et $y = r \sin(\theta) \sin(\varphi)$ en coordonnées sphériques. Ses parties réelles et imaginaires sont dirigées selon x et y respectivement car $\text{Re}(e^{i\varphi}) = \cos(\varphi)$ et $\text{Im}(e^{i\varphi}) = \sin(\varphi)$.

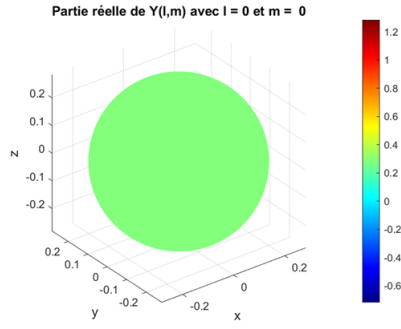


FIGURE 3 – $\text{Re}(Y_{0,0})$

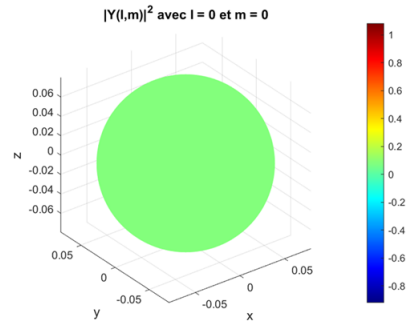


FIGURE 4 – $|Y_{0,0}|^2$

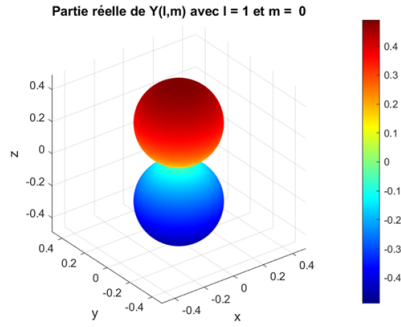


FIGURE 5 – $\text{Re}(Y_{1,0})$

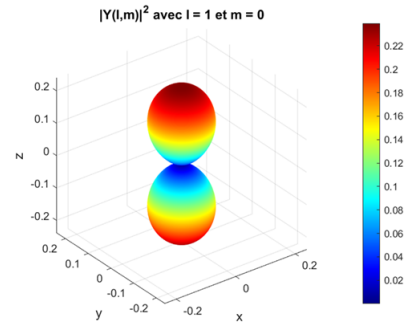


FIGURE 6 – $|Y_{1,0}|^2$

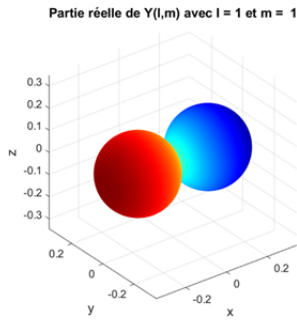


FIGURE 7 – $\text{Re}(Y_{1,1})$

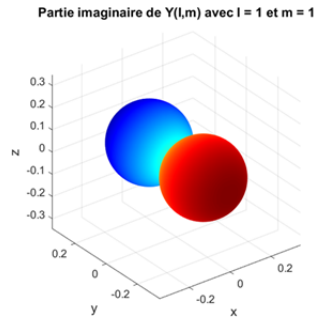


FIGURE 8 – $\text{Im}(Y_{1,1})$

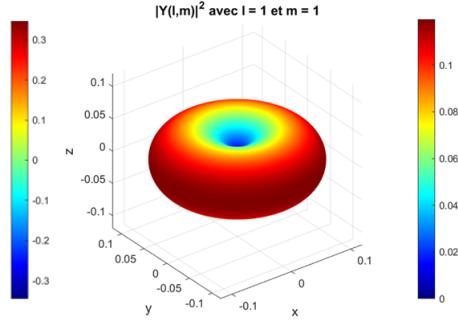


FIGURE 9 – $|Y_{1,1}|^2$

Fonctions d'onde orbitales : On représente sur les Fig. 10 à 12 les parties réelles des premières fonctions d'onde $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$.

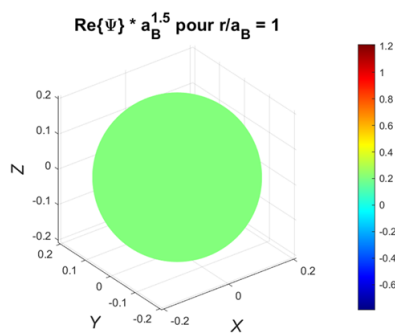


FIGURE 10 – $\text{Re}(\psi_{1,0,0})$

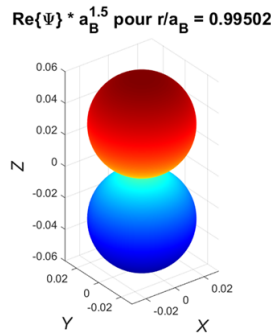


FIGURE 11 – $\text{Re}(\psi_{2,1,0})$

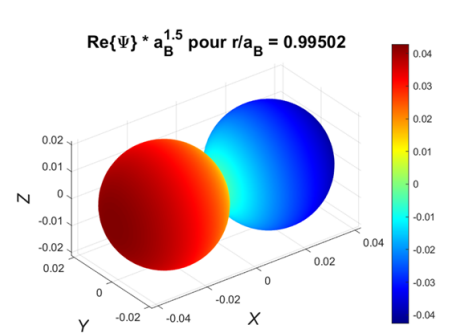


FIGURE 12 – $\text{Re}(\psi_{2,1,1})$

Une fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ est dite paire/impair si $\psi(-\vec{r}) = \pm\psi(\vec{r})$. En coordonnées

sphériques, la transformation $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ correspond à :

$$\begin{cases} r \rightarrow r \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \varphi \rightarrow \pi + \varphi \end{cases}$$

Comme la coordonnée radiale r reste inchangée, la parité de $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$ est la même que la parité de $Y_{l,m}(\theta, \phi)$: voir figures ci-dessus. On peut montrer que :

$$Y_{l,m}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

On retiendra donc que : l pair/impair $\iff \psi_{n,l,m}$ paire/impaire.

3/ Rappelons ce qu'on a vu au TD précédent sur le lien entre la valeur moyenne, évaluée dans un état $|\psi\rangle$, d'une observable $\hat{A}$ et la fonction d'onde $\psi(x, t)$. On a en représentation position :

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) [\hat{A} \psi](x, t) dx$$

En particulier, pour l'opérateur position on a :

$$\langle \hat{x} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) x \psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x, t)|^2 dx$$

On généralise facilement ceci à trois dimensions en coordonnées cartésiennes $|\vec{r}\rangle = |x, y, z\rangle$:

$$\langle \hat{A} \rangle = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, y, z, t) [\hat{A} \psi](x, y, z, t) dx dy dz \quad (1)$$

ou encore en coordonnées sphériques $|\vec{r}\rangle = |r, \theta, \varphi\rangle$:

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \psi^*(r, \theta, \varphi, t) [\hat{A} \psi](r, \theta, \varphi, t) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \quad (2)$$

On a alors pour l'opérateur position $\hat{z}$ (de même pour $\hat{x}$ et $\hat{y}$) :

$$\begin{aligned} \langle \hat{z} \rangle &= \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \psi^*(r, \theta, \varphi, t) z \psi(r, \theta, \varphi, t) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} z |\psi(r, \theta, \varphi, t)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \end{aligned}$$

Pour calculer ce type d'intégrale, on exprime x, y et z dans la base sphérique :

$$\begin{cases} x = r \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ y = r \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ z = r \cos(\theta) \end{cases}$$

A retenir : Avant de se lancer dans un tel calcul, il faut remarquer la parité des fonctions à intégrer dans les équations (1) et (2).

L'opérateur $\hat{z}$ est impair car $z = r \cos(\theta)$ et $\cos(\pi - \theta) = -\cos(\theta)$. Ainsi :

- $\langle \hat{z} \rangle_{1,0,0} = \langle \psi_{1,0,0} | \hat{z} | \psi_{1,0,0} \rangle = 0$ car la fonction $\psi_{1,0,0}^* \psi_{1,0,0} = |\psi_{1,0,0}|^2$ est paire
- $\langle \hat{z} \rangle_{2,1,0} = \langle \psi_{2,1,0} | \hat{z} | \psi_{2,1,0} \rangle = 0$ pour les mêmes raisons
- Pour l'état $|\psi\rangle = (|\psi_{1,0,0}\rangle e^{-iE_1 t/\hbar} + |\psi_{2,1,0}\rangle e^{-iE_2 t/\hbar}) / \sqrt{2}$, on calcule d'abord la densité de probabilité $|\psi|^2$:

$$\begin{aligned} |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 &= \psi^* \psi \\ &= \frac{|\psi_{1,0,0}|^2 + |\psi_{2,1,0}|^2}{2} + \text{Re} \left(\psi_{1,0,0}^* \psi_{2,1,0} e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} \right) \\ &= \frac{|\psi_{1,0,0}|^2 + |\psi_{2,1,0}|^2}{2} + R_{1,0}(r) R_{2,1}(r) Y_{0,0}(\theta, \varphi) Y_{1,0}(\theta, \varphi) \cos(\omega t) \end{aligned}$$

où l'on a noté $\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$. La contribution de $\frac{|\psi_{1,0,0}|^2 + |\psi_{2,1,0}|^2}{2}$ est nulle comme on vient de le voir. On s'intéresse donc qu'au terme croisé. En séparant les intégrales, on a :

$$\langle \hat{z} \rangle = \cos(\omega t) \int_{r=0}^{+\infty} R_{1,0}(r) R_{2,1}(r) r^3 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_{0,0}(\theta, \varphi) Y_{1,0}(\theta, \varphi) \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

L'intégrale sur les fonctions radiales n'est jamais nulle. Il est donc plus judicieux de commencer par calculer l'intégrale sur θ et φ :

$$\begin{aligned} I_{\text{sph}} &= \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_{0,0}(\theta, \varphi) Y_{1,0}(\theta, \varphi) \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta d\varphi \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{3}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{\text{radiale}} &= \int_{r=0}^{+\infty} R_{1,0}(r) R_{2,1}(r) r^3 dr = \frac{1}{\sqrt{6}} \int_{r=0}^{+\infty} \left(\frac{r}{a}\right)^4 e^{-3r/2a} dr \\ &= \frac{a}{\sqrt{6}} \int_{u=0}^{+\infty} u^4 e^{-3u/2} du = \frac{256}{81} \frac{a}{\sqrt{6}} \end{aligned}$$

Enfin, on obtient :

$$\langle \hat{z} \rangle (t) = \frac{128}{81\sqrt{6\pi}} a \cos(\omega t)$$

Le dipôle électrique correspondant est $\langle \hat{d} \rangle = -e \langle \hat{z} \rangle \propto -e a \cos(\omega t)$. On retrouve le modèle du dipôle oscillant utilisé en électromagnétisme classique pour expliquer la diffusion de Rayleigh par exemple.

4/ On reprend les mêmes calculs qu'à la question précédente. On commence par la densité de probabilité de présence :

$$\begin{aligned} |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 &= \psi^* \psi \\ &= \frac{|\psi_{1,0,0}|^2 + |\psi_{2,1,1}|^2}{2} + \text{Re} \left(\psi_{1,0,0}^* \psi_{2,1,1} e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} \right) \\ &= \frac{|\psi_{1,0,0}|^2 + |\psi_{2,1,1}|^2}{2} + R_{1,0}(r) R_{2,1}(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{-3}{8\pi} \sin(\theta) \cos(\omega t - \varphi) \end{aligned}$$

— Valeur moyenne suivant z : le calcul de l'intégrale sur φ donne :

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos(\omega t - \varphi) d\varphi = -[\sin(\omega t - \varphi)]_0^{2\pi} = 0$$

Ainsi : $\langle \hat{z} \rangle = 0$. On s'y attendait car l'harmonique sphérique $Y_{1,1}$ privilégie le plan xOy et pas la direction z .

— Valeur moyenne suivant x : On a

$$\langle \hat{x} \rangle = \int_{r=0}^{+\infty} R_{1,0}(r) R_{2,1}(r) r^3 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{-3}{8\pi} \sin^3(\theta) d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos(\omega t - \varphi) \cos(\varphi) d\varphi$$

On utilise la relation $\cos(\omega t - \varphi) = \cos(\omega t) \cos(\varphi) + \sin(\omega t) \sin(\varphi)$ pour calculer l'intégrale sur φ :

$$\begin{aligned} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos(\omega t - \varphi) \cos(\varphi) d\varphi &= \cos(\omega t) \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos^2(\varphi) d\varphi + \sin(\omega t) \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos(\varphi) \sin(\varphi) d\varphi \\ &= \pi \cos(\omega t) \end{aligned}$$

L'intégrale sur r est la même que celle calculée plus haut, et celle sur θ donne $\frac{-1}{4\pi\sqrt{\pi}}$.

On obtient au final :

$$\langle \hat{x} \rangle (t) = \frac{-64}{81\sqrt{6\pi}} a \cos(\omega t)$$

— Valeur moyenne suivant y : un calcul similaire donne :

$$\langle \hat{y} \rangle(t) = \frac{-64}{81\sqrt{6}\pi} a \sin(\omega t)$$

On remarque que les valeurs moyennes $\langle \hat{x} \rangle(t)$ et $\langle \hat{y} \rangle(t)$ sont déphasées de $\pi/2$. Le dipôle oscille dans ce cas circulairement dans le plan xOy .

A. Perturbation au premier ordre

Pour les parties **A** et **B**, on utilise les notations du **résumé du cours** situé à la fin de la correction.

5/ Comme $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\vec{e}_z$ alors $\hat{H}_1 = -e\mathcal{E}\hat{z}$. Le déplacement en énergie au premier ordre du niveau $n = 1$ s'écrit (voir **résumé du cours**) :

$$\begin{aligned}\lambda E_{n=1}^{(1)} &= \langle \psi_{1,0,0} | \hat{H}_1 | \psi_{1,0,0} \rangle \\ &= -e\mathcal{E} \langle \psi_{1,0,0} | \hat{z} | \psi_{1,0,0} \rangle \\ &= 0\end{aligned}$$

comme on a vu à la question **3/** ($\hat{z}$ est impair). Le niveau $n = 1$ n'est pas modifié au premier ordre.

6/ L'état $n = 2$ est dégénéré (sa dégénérescence vaut $g_2 = 4$), et son sous-espace propre est formé par les états :

$$|\psi_{2,1,0}\rangle, |\psi_{2,1,0}\rangle, |\psi_{2,1,+1}\rangle, |\psi_{2,1,-1}\rangle$$

Comme l'état $n = 2$ est dégénéré, alors pour déterminer les déplacements en énergies au premier ordre $\lambda E_{n=2}^{(1)}$, on cherche à résoudre le problème aux valeurs propres (voir **résumé du cours**) :

$$\hat{H}_{1|n=2} |\psi_{2,q}^{(0)}\rangle = \lambda E_{n=2}^{(1)} |\psi_{2,q}^{(0)}\rangle$$

où $\hat{H}_{1|n=2}$ est la restriction de $\hat{H}_1$ au sous-espace propre associé à $n = 2$, et $|\psi_{2,q}^{(0)}\rangle$ est le vecteur d'état perturbé à l'ordre 0. Pour se rapprocher des notations de l'équation (12), on utilise l'indexation suivante :

$$\begin{aligned}i = 1 &\leftrightarrow (l = 0, m = 0) \\ i = 2 &\leftrightarrow (l = 1, m = 0) \\ i = 3 &\leftrightarrow (l = 1, m = 1) \\ i = 4 &\leftrightarrow (l = 1, m = -1)\end{aligned}$$

$\hat{H}_{1|n=2}$ est une matrice carrée de taille 4×4 , et ses éléments de matrice sont de la forme

$\langle \psi_{2,i} | \hat{H}_1 | \psi_{2,i'} \rangle$. Nous allons réduire le nombre d'éléments à calculer en se basant sur des considérations de parité et de symétrie :

- $\hat{H}_{1|n=2}$ est un opérateur hermitien. Ses éléments anti-diagonaux sont complexe-conjugués les uns des autres. Cela réduit le nombre d'éléments à calculer de 16 à 10.
- $\hat{H}_{1|n=2} = -e\mathcal{E}\hat{z}$ est impair. Il ne couple donc que des états de parité opposée. En effet, les équations (1) et (2) sont un cas particulier de :

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \iiint \psi^*(\vec{r}, t) [\hat{A} \phi](\vec{r}, t) d^3\vec{r} \quad (3)$$

Les éléments de matrice a priori non-nuls sont alors $\langle \psi_{2,0,0} | \hat{H}_1 | \psi_{2,1,m} \rangle = \langle \psi_{2,0,m} | \hat{H}_1 | \psi_{2,1,0} \rangle^*$.

- L'état $|\psi_{2,0,0}\rangle$ ne dépend pas de l'angle φ tandis que $|\psi_{2,1,\pm}\rangle$ en dépend. Un calcul similaire à celui de la question 4/ donne que $\langle \psi_{2,0,0} | \hat{H}_1 | \psi_{2,1,\pm 1} \rangle = 0$.

Par conséquent, les deux éléments non-nuls sont $\langle \psi_{2,0,0} | \hat{H}_1 | \psi_{2,1,0} \rangle = \langle \psi_{2,1,0} | \hat{H}_1 | \psi_{2,1,0} \rangle^*$. Comme aux questions 3/ et 4/, on montre que $\langle \psi_{2,0,0} | \hat{H}_1 | \psi_{2,1,0} \rangle = \langle \psi_{2,1,0} | \hat{H}_1 | \psi_{2,1,0} \rangle^* = \gamma\mathcal{E}$ avec $\gamma = \frac{-9ea}{\sqrt{12\pi}}$. La matrice à diagonaliser est alors :

$$\hat{H}_{1|n=2} = \begin{bmatrix} 0 & \gamma\mathcal{E} & 0 & 0 \\ \gamma\mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

7/ La matrice $\hat{H}_{1|n=2}$ est diagonale par blocs. On peut donc diagonaliser chaque bloc indépendamment. Chaque bloc est de taille 2×2 :

- Le bloc 1 stabilise le sous-espace $\{|\psi_{2,1,0}\rangle, |\psi_{2,1,0}\rangle\}$. On trouve deux valeurs propres $\pm\gamma\mathcal{E}$; chacune associée au vecteur propre $|\psi_{2,\pm}\rangle = \frac{|\psi_{2,1,0}\rangle \pm |\psi_{2,1,0}\rangle}{\sqrt{2}}$.
- Le bloc 2 qui stabilise le sous-espace $\{|\psi_{2,1,+1}\rangle, |\psi_{2,1,-1}\rangle\}$ est déjà diagonal. On a une valeur propre (dégénérée) 0 associée aux deux vecteurs propres $|\psi_{2,1,1}\rangle$ et $|\psi_{2,1,-1}\rangle$.

On obtient finalement 3 valeurs propres distinctes. Le champ électrique lève donc partiellement la dégénérescence du niveau $n = 2$.

8/ On représente sur les Fig. 13 et 14 la partie réelle des fonctions d'onde des états non-perturbés dans le plan $\varphi = 0$, et sur les Fig 15 et 16 celles des nouveaux états propres $|\psi_{2,\pm}\rangle$.

On remarque que l'état $|\psi_{2,+}\rangle$ (resp. $|\psi_{2,-}\rangle$) est « tiré vers le haut (resp. le bas) ». On retrouve le cas du dipôle électrostatique classique qui se crée à cause de la polarisabilité de l'atome en présence d'un champ électrostatique.

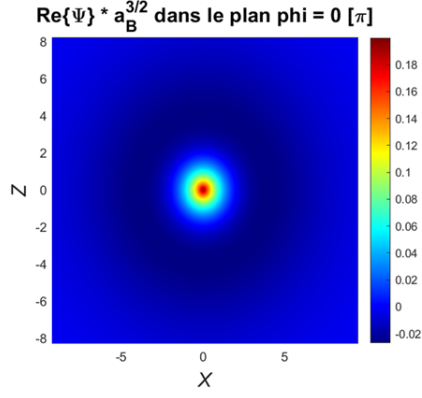


FIGURE 13 – $\text{Re}(\psi_{2,0,0})$

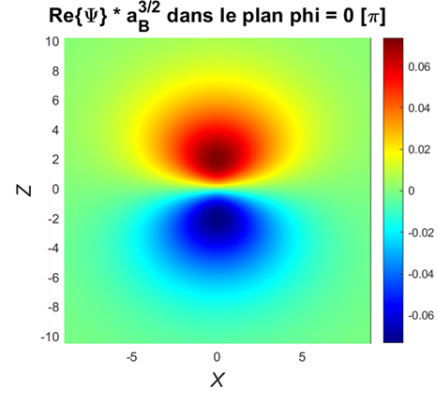


FIGURE 14 – $\text{Re}(\psi_{2,1,0})$

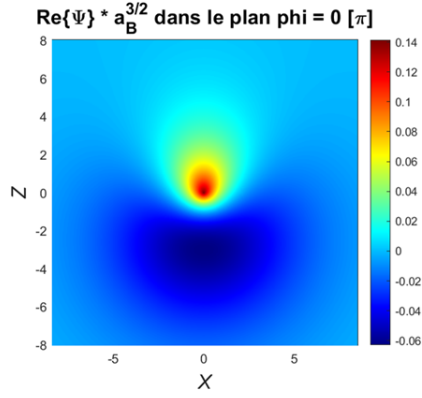


FIGURE 15 – $\text{Re}(\psi_{2,+})$

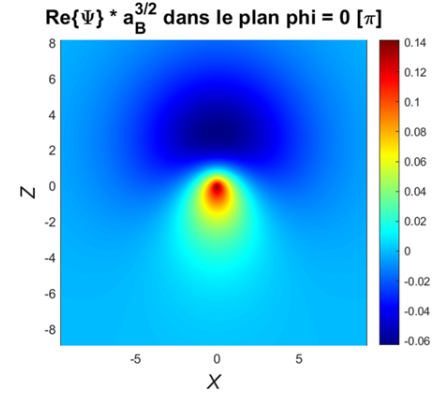


FIGURE 16 – $\text{Re}(\psi_{2,-})$

B. Perturbation au second ordre

9/ Le déplacement en énergie au deuxième ordre du niveau $n = 1$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \lambda^2 E_{n=1}^{(2)} &= \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} \frac{|\langle \psi_{n,l,m} | \hat{H}_1 | \psi_{1,0,0} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_1^{(0)}} \\ &= e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} \frac{|\langle \psi_{n,l,m} | \hat{z} | \psi_{1,0,0} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_1^{(0)}} \end{aligned}$$

En identifiant cette dernière expression à $\alpha = -\frac{1}{2}\alpha(4\pi\epsilon_0)\mathcal{E}^2$, on obtient :

$$\alpha = \frac{-2e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} \frac{|\langle \psi_{n,l,m} | \hat{z} | \psi_{1,0,0} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_1^{(0)}}$$

10/ En faisant l'approximation $E_n^{(0)} - E_1^{(0)} \approx -E_I$, on a :

$$\alpha = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 E_I} \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} |\langle \psi_{n,l,m} | \hat{z} | \psi_{1,0,0} \rangle|^2$$

De plus, on a d'après la question 3/ que $\langle \psi_{1,0,0} | \hat{z} | \psi_{1,0,0} \rangle = 0$. On peut donc inclure le terme $n = 1$ dans la somme ci-dessus et obtenir :

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 E_I} \sum_{n,l,m} |\langle \psi_{n,l,m} | \hat{z} | \psi_{1,0,0} \rangle|^2 \\
&= \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 E_I} \sum_{n,l,m} \langle \psi_{n,l,m} | \hat{z} | \psi_{1,0,0} \rangle^* \langle \psi_{n,l,m} | \hat{z} | \psi_{1,0,0} \rangle \\
&= \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 E_I} \sum_{n,l,m} \langle \psi_{1,0,0} | \hat{z} | \psi_{n,l,m} \rangle \langle \psi_{n,l,m} | \hat{z} | \psi_{1,0,0} \rangle \\
&= \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 E_I} \langle \psi_{1,0,0} | \hat{z} \left(\sum_{n,l,m} |\psi_{n,l,m}\rangle \langle \psi_{n,l,m}| \right) \hat{z} | \psi_{1,0,0} \rangle \\
\alpha &= \frac{2}{4\pi\epsilon_0 E_I} \langle \psi_{1,0,0} | \hat{D}_z^2 | \psi_{1,0,0} \rangle
\end{aligned}$$

où l'on a utilisé la relation de fermeture $\mathbb{I} = \sum_{n,l,m} |\psi_{n,l,m}\rangle \langle \psi_{n,l,m}|$ et la définition du moment dipolaire électrique $\hat{D}_z = -e\hat{z}$.

Résumé du cours : Théorie des perturbations stationnaires

La théorie des perturbations stationnaires (i.e indépendantes du temps) permet d'étudier comment les énergies et états propres d'un hamiltonien, que l'on sait diagonaliser, sont modifiés par l'effet d'une perturbation indépendante du temps. Ceci correspond à déterminer les valeurs propres $E(\lambda)$ et vecteurs propres $|\psi(\lambda)\rangle$ de l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W} \quad , \quad \hat{H} |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle$$

où $\hat{H}_0$ est l'hamiltonien que l'on sait diagonaliser et $\lambda \hat{W}$ la perturbation indépendante du temps avec $\lambda \ll 1$. On note E_n les valeurs propres de $\hat{H}_0$ et $|\varphi_n\rangle$ ses vecteurs propres. Le point de départ pour diagonaliser $\hat{H}$ est de développer $E_n(\lambda)$ et $|\psi_n(\lambda)\rangle$ en puissance de λ :

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

Lorsque la perturbation est inexistante i.e $\lambda = 0$, l'état perturbé $|\psi_n(\lambda)\rangle$ est un vecteur propre de $\hat{H}_0$ et son énergie $E_n^{(0)}$ est une valeur propre de $\hat{H}_0$. On a donc à l'ordre 0 : $E_n^{(0)} = E_n$. Nous avons donc deux cas à considérer.

Cas 1 : non-dégénéré

Si le niveau d'énergie E_n est **non-dégénéré**, alors on a nécessairement à l'ordre 0 pour l'état perturbé :

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle \quad (4)$$

A l'ordre 1, nous avons calculé :

— Le déplacement en énergie :

$$\lambda E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | \lambda \hat{W} | \varphi_n \rangle \quad (5)$$

— L'état perturbé :

$$\lambda |\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p \neq n} \frac{\langle \varphi_p | \lambda \hat{W} | \varphi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\varphi_p\rangle \quad (6)$$

$$= \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_{p,i} | \lambda \hat{W} | \varphi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\varphi_{p,i}\rangle \quad \text{si les autres états } p \text{ sont dégénérés} \quad (7)$$

A l'ordre 2, nous avons calculé le déplacement en énergie :

$$\lambda^2 E_n^{(2)} = \sum_{p \neq n} \frac{|\langle \varphi_p | \lambda \hat{W} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \quad (8)$$

$$= \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{|\langle \varphi_{p,i} | \lambda \hat{W} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \quad \text{si les autres états } p \text{ sont dégénérés} \quad (9)$$

Dans les équations (7) et (9), nous avons pris en compte l'éventuelle dégénérescence g_p des autres états $|\varphi_p\rangle$. C'est le cas de l'atome d'Hydrogène où le niveau $n = 1$ est non-dégénéré mais les autres états $n \geq 2$ sont dégénérés.

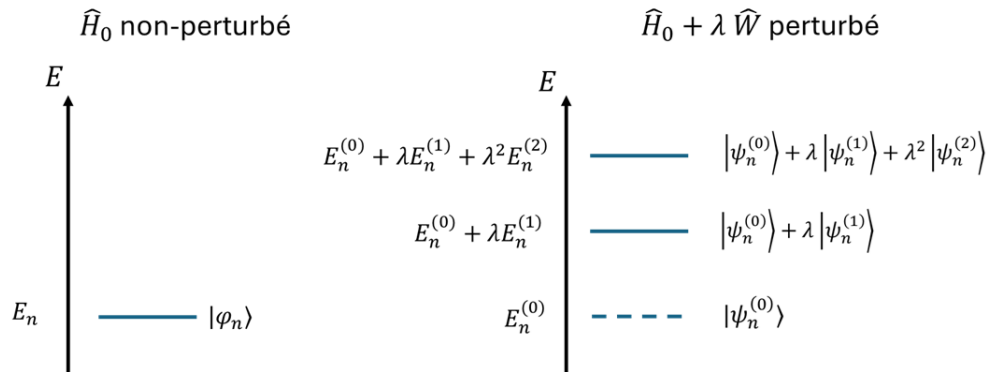


FIGURE 17 – Schéma de principe (pas à l'échelle) de la théorie des perturbations stationnaires dans le cas non-dégénéré.

Cas 2 : dégénéré

Si le niveau d'énergie E_n est **dégénéré**, alors il existe plusieurs états $|\varphi_{n,i}\rangle$ avec $i = 1, \dots, g_n$ qui forment un sous-espace propre, et on cherche à déterminer comment chacun de ses sous-états réagit à la perturbation $\lambda \hat{W}$.

Contrairement au cas précédent, on ne peut pas dire qu'à l'ordre 0, l'état perturbé $|\psi_{n,q}^{(0)}\rangle$, avec $q = 1, \dots, g_n$, est l'un des états $|\varphi_{n,i}\rangle$, avec $i = 1, \dots, g_n$. Ce qui est certain c'est que l'énergie de l'état $|\psi_{n,q}^{(0)}\rangle$ est $E_n^{(0)} = E_n$. Par conséquent, l'état $|\psi_{n,q}^{(0)}\rangle$ appartient au sous-espace propre formé par les $|\varphi_{n,i}\rangle$ avec $i = 1, \dots, g_n$:

$$|\psi_{n,q}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{n,q}^i |\varphi_{n,i}\rangle \quad (10)$$

Nous avons également montré que les déplacements en énergies $\lambda E_{n,q}^{(1)}$ à l'ordre 1 des états $|\psi_{n,q}^{(0)}\rangle$ sont donnés par l'équation :

$$\lambda \hat{W}_n |\psi_{n,q}^{(0)}\rangle = \lambda E_{n,q}^{(1)} |\psi_{n,q}^{(0)}\rangle \quad (11)$$

où $\lambda \hat{W}_n$ est la restriction de $\lambda \hat{W}$ au sous-espace propre d'énergie E_n . L'équation (11) traduit le fait que $|\psi_{n,q}^{(0)}\rangle$ est un vecteur propre de $\lambda \hat{W}_n$ associé à la valeur propre $\lambda E_{n,q}^{(1)}$.

Ainsi, pour déterminer les $|\psi_{n,q}^{(0)}\rangle$ et les $\lambda E_{n,q}^{(1)}$, il suffit de diagonaliser l'opérateur $\lambda \hat{W}_n$ dont la matrice, de taille $g_n \times g_n$, s'écrit :

$$\lambda \hat{W}_n = \begin{bmatrix} \langle \varphi_{n,1} | \lambda \hat{W} | \varphi_{n,1} \rangle & \dots & \langle \varphi_{n,1} | \lambda \hat{W} | \varphi_{n,g_n} \rangle \\ \vdots & \langle \varphi_{n,i} | \lambda \hat{W} | \varphi_{n,i'} \rangle & \vdots \\ \langle \varphi_{n,g_n} | \lambda \hat{W} | \varphi_{n,1} \rangle & \dots & \langle \varphi_{n,g_n} | \lambda \hat{W} | \varphi_{n,g_n} \rangle \end{bmatrix} \quad (12)$$

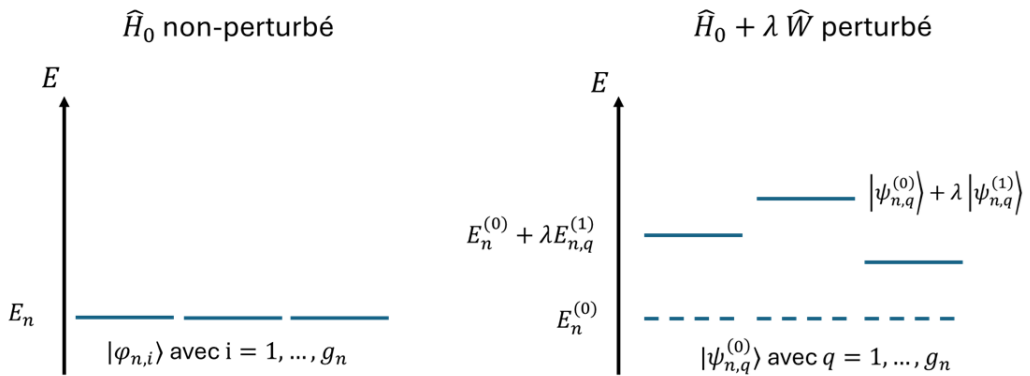


FIGURE 18 – Schéma de principe (pas à l'échelle) de la théorie des perturbations stationnaires dans le cas dégénéré.