
Les formules à connaître par coeur sont indiquées dans le texte

Chapitre 4

Méthodes de traitement des Perturbations stationnaires

Introduction aux méthodes variationnelles

Méthodes perturbatives de Rayleigh-Schrödinger

Perturbation d'un état non dégénéré : Correction des niveaux d'énergies et des états propres associés

Traitement des corrections des niveaux d'énergie présentant une dégénérescence

Applications

Ces méthodes peuvent être vues comme l'analogie des développements limités en analyse, mais dans le cadre de l'algèbre linéaire: l'élément « petit » est ici un opérateur (une partie de l'Hamiltonien).

4.1 Introduction **Donc il s'agit de développer une méthode de nature mathématique.**

Nous discuterons dans ce chapitre les diverses approches perturbatives aux problèmes de la mécanique quantique, et leurs applications les plus simples (mais importantes) comprenant, par exemple, l'effet Stark linéaire et l'effet Zeeman, ce dernier ayant été abordé dans le chapitre précédent.

En réalité, il n'y a qu'un petit nombre de problèmes de mécanique quantique qui peuvent être résolus analytiquement de façon exacte. Nous avons résolu un bon nombre d'entre eux dans les chapitres précédents, notamment dans le cadre des systèmes simples à une particule. Les systèmes à plusieurs particules qui sont exactement solubles (analytiquement) sont en nombre réduit.

► Dans le cas où on ne peut pas résoudre exactement un problème, on fait appel aux méthodes dites d'approximation qui sont d'importance fondamentale pour obtenir des prédictions de la mécanique quantique. En général, on a recours à une résolution numérique qui constitue la façon la plus simple d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger sans faire trop d'approximation. Cependant, une approximation analytique réaliste, lorsqu'elle est possible, permet de comprendre les particularités physiques importantes du problème étudié.

► La méthode des perturbations (théorie perturbative) s'applique lorsque le problème à étudier n'est pas trop différent d'un problème qu'on sait résoudre exactement (par exemple trouver le spectre et les états propres correspondants). Si une perturbation est appliquée sur un système, elle a pour effet de déformer le Hamiltonien qui le régit, ce qui entraîne une déformation de

ses valeurs propres (c'est à dire une distortion de son spectre d'énergie) et de ses états propres associés. Si l'effet de cette perturbation n'est pas un trop important, on fait appel à une technique pour pouvoir estimer la déformation des niveaux d'énergie et des états propres associés du Hamiltonien ainsi perturbé. Dans la pratique, cela signifie qu'on devra identifier un paramètre λ dans le Hamiltonien, suffisamment petit pour permettre un développement en série systématique de puissances de λ , appelé *paramètre de la perturbation*. C'est la petitesse de ce paramètre que nous allons exploiter ici et qui constitue la base de la méthode des perturbations de **Rayleigh-Schrödinger** que nous traitons dans ce chapitre.

► Dans ce chapitre, on n'abordera que des problèmes où les perturbations **ne dépendent pas du temps** - on ne considèrera donc que des **perturbations statiques** -. Un exemple typique pour représenter ces problèmes est celui de l'oscillateur **anharmonique** à une dimension, décrit par le Hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p, \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2, \quad \hat{H}_p = \alpha \hat{x}^3 + \gamma \hat{x}^4 + \dots,$$

où les effets des termes anharmoniques (c'est à dire leurs éléments de matrice sur les états propres de l'oscillateur harmonique) sont très petits devant l'écart entre les niveaux d'énergie propres de \hat{H}_0 , (dans le cas de l'oscillateur harmonique à une dimension, cet écart est universel et vaut $\hbar\omega$).

► Finalement, dans le cas où le problème à résoudre ne peut être relié à aucun problème connu (c'est à dire que l'on sait résoudre de manière exacte), on fait appel à d'autres méthodes d'approximation telles que :

- i) les **méthodes variationnelles** qui permettent d'estimer les premiers niveaux d'énergie d'un système en partant d'une forme qualitative de la fonction d'onde associée au niveau de l'état fondamental : méthode variationnelle de Ritz^[1];
- ii) la **méthode BKW**^[2] (Brillouin, Kramers, Wentzel) qui permet l'étude semi-classique du problème quantique : la fonction d'onde est développée asymptotiquement au premier ordre en \hbar .

1. Walter Ritz (1878-1909) était un physicien suisse spécialiste de la physique théorique. En mécanique quantique, un système de particules peut être décrit grâce au Hamiltonien qui mesure l'énergie de plusieurs configurations possibles pour ce système. Certaines de ces configurations sont plus probables que d'autres en terme d'analyse des valeurs propres du Hamiltonien, et comme il est impossible de calculer le spectre en énergie pour toutes les configurations (parfois en nombre infini) de ce système pour trouver laquelle correspond au niveau fondamental (minimum d'énergie), il est essentiel de pouvoir approximer le Hamiltonien afin d'en déduire l'état fondamental à partir duquel on peut (numériquement) estimer les niveaux d'énergie (et les états propres correspondants) suivants. La méthode de Ritz peut être utilisée dans cet objectif. En langage mathématiques, il s'agit de la méthode des éléments finis, très utile pour calculer les valeurs propres et vecteurs propres associés d'un système décrit par un Hamiltonien.

2. L'approximation BKW (Brillouin, Kramers, Wentzel) est une méthode développée en 1926 qui permet d'étudier le régime semi-classique d'un système quantique. La fonction d'onde est développée asymptotiquement au premier ordre de la puissance de \hbar . Cette méthode est basée sur une analogie avec la mécanique ondulatoire où, lorsque la longueur d'onde $\lambda \rightarrow 0$ dans la théorie ondulatoire, on retrouve l'optique géométrique ; ici l'idée de base de la méthode BKW est que l'équation de Schrödinger - basée sur la mécanique ondulatoire - se transforme, dans la limite $\hbar \rightarrow 0$, en équation de la mécanique classique (trajectoire).

Non traité ici



4.2 Méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger

La classe la plus simple des théories des perturbations statiques (**indépendantes du temps**) aborde des problèmes de valeurs propres et états propres décrits par un Hamiltonian indépendant du temps.

Soit donc un problème décrit par un Hamiltonien \hat{H} tel que

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p, \tag{4.1}$$

où \hat{H}_0 est le Hamiltonien pour lequel on connaît la solution exacte et qu'on qualifie de Hamiltonien **non perturbé**; \hat{H}_p est le Hamiltonien qui décrit une **perturbation**³ comme celles étudiées dans le chapitre précédent, i.e., l'interaction spin-orbite et les interactions spin-spin, qui se sont avérées être des corrections au premier ordre à l'approximation non relativiste lors du traitement de l'atome d'hydrogène.

J'ai ajouté à la fin de ce chapitre les applications du type spin-orbite

Essentiel

► La perturbation est considérée *petite*⁴ si son effet sur les niveaux d'énergie (valeurs propres de \hat{H}_0) ainsi que sur les états propres associés peut être considéré petit. Dans l'exemple de l'interaction spin-orbite (ou de l'interaction spin-spin), étudiée dans le chapitre 5, cette dernière peut être traitée comme une perturbation que subit le système de l'atome d'hydrogène. On a estimé que les corrections des niveaux (sous-couches) dues à cette dernière sont de l'ordre de $\sim 10^{-6}E_I$ (ce qui est très petit devant par exemple $E_{200} - E_{100} = 3/4E_I$, sachant que l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est $E_I \sim 13.6$ eV).

► Afin de pouvoir déterminer si \hat{H}_p constitue bien une perturbation (critère perturbatif) du système régi par le Hamiltonien \hat{H}_0 , on peut réécrire le Hamiltonien \hat{H}_p en définissant un paramètre **adimensionné** λ tel que :

$$\hat{H}_p = \lambda \hat{W} \quad \text{avec } [\lambda] = 1 \quad \text{et } \lambda \ll 1. \tag{4.2}$$

Si les éléments de matrice de l'opérateur \hat{W} sont du même ordre de grandeur que ceux de \hat{H}_0 (et par conséquent, du même ordre que les valeurs propres de \hat{H}_0), alors λ est suffisamment petit pour que \hat{H}_p n'apporte que de petites corrections au spectre de \hat{H}_0 , ainsi qu'aux états propres associés. La petitesse du paramètre permet donc d'estimer l'ordre du calcul perturbatif.

► Pour simplifier l'introduction de la méthode, nous allons dans ce qui suit considérer le cas où le spectre du Hamiltonien \hat{H}_0 est **discret**⁵ et on dénotera les valeurs propres et états propres associés (qui constituent une base hilbertienne) de \hat{H}_0 , E_n^0 et $|\psi_n^0\rangle$, respectivement, tes que :

$$\hat{H}_0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle. \tag{4.3}$$

L'équation aux valeurs propres à résoudre pour le système perturbé est :

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \tag{4.4}$$

3. \hat{H}_p a la dimension d'une énergie, i.e., $[\hat{H}_p] = [\hat{H}_0] = [\hat{H}] = [\hbar/t]$.
 4. Il existe un critère - dit *critère de perturbativité* - qui détermine si la perturbation est *petite*. qu'on ne va énoncer qu'à la section 4.7. Pour l'instant, on suppose qu'on se base sur une observation phénoménologique comme par exemple, une petite déformation du spectre.
 5. Le cas du spectre continu se déduit facilement du cas de spectre discret en remplaçant, entre autre, les sommes discrètes par des intégrales et les symboles de Kronecker par des distributions de Dirac.

Le but étant de déterminer les valeurs propres E_n et les états propres associés $|\psi_n\rangle$ à partir de E_n^0 et $|\psi_n^0\rangle$.

► Les valeurs propres E_n^0 peuvent être dégénérées ; on notera g_n le degré de dégénérescence du niveau d'énergie E_n^0 . Nous allons traiter d'abord l'effet d'une perturbation sur un état non dégénéré $g_n = 1$ puis sur un état dégénéré $g_n \neq 1$.

La section qui suit permet de fixer la méthode ainsi que les notations.

4.3 Technique de développement perturbatif des énergies et états propres associés

La méthode des perturbations consiste à développer les niveaux d'énergie E_n ainsi que les états propres associés de \widehat{H} , $|\psi_n\rangle$, en puissances du paramètre λ :

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots, \quad (4.5)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots. \quad (4.6)$$

► En principe, on devrait contrôler la validité du développement perturbatif (critère de perturbativité, voir section 4.7) pour chaque problème spécifique car la convergence de cette expansion en puissances de λ n'est pas toujours garantie.

Évidemment, si $\lambda = 0$, on retrouve que $|\psi_n^0\rangle$ et E_n^0 correspondent (bien) aux états propres et valeurs propres associées de \widehat{H}_0 (Hamiltonien non perturbé).

L'équation aux valeurs propres Eq. (4.4), devient après substitution de $|\psi_n\rangle$ et E_n des Eqs. (4.5), (4.6),

$$\begin{aligned} (\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{W}) (|\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots) = \\ (E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots). \end{aligned} \quad (4.7)$$

► Étant donné que l'espace de Hilbert des états décrivant le problème doit rester le même, on peut donc utiliser la même représentation et développer les états $|\psi_n^i\rangle$ sur la base des états propres de \widehat{H}_0 :

$$|\psi_n^i\rangle = \sum_p \sum_{g=1}^{g_p} C_{p,g}^i |\psi_p^{0,g}\rangle, \quad (4.8)$$

où g_p est le degré de dégénérescence associé au niveau d'énergie E_p^0 de \widehat{H}_0 .

Prenons à présent l'Eq. (4.7) et identifions, terme à terme, les puissances de λ :

$$\begin{cases} \lambda^0 : \widehat{H}_0 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^0\rangle, \\ \lambda^1 : \lambda \widehat{H}_0 |\psi_n^1\rangle + \lambda \widehat{W} |\psi_n^0\rangle = \lambda E_n^{(1)} |\psi_n^0\rangle + E_n^0 \lambda |\psi_n^1\rangle, \\ \lambda^2 : \lambda^2 \widehat{H}_0 |\psi_n^2\rangle + \lambda^2 \widehat{W} |\psi_n^1\rangle = E_n^0 \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \lambda^2 E_n^{(1)} |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 E_n^{(2)} |\psi_n^0\rangle, \\ \vdots \end{cases}$$

C'est la méthode générale qui est appliquée aux premiers ordres dans la suite

Ainsi, les équations couplées à résoudre sont données ci-dessous :

$$\widehat{H}_0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle, \tag{4.9}$$

$$\widehat{H}_0|\psi_n^1\rangle + \widehat{W}|\psi_n^0\rangle = E_n^{(1)}|\psi_n^0\rangle + E_n^0|\psi_n^1\rangle, \tag{4.10}$$

$$\widehat{H}_0|\psi_n^2\rangle + \widehat{W}|\psi_n^1\rangle = E_n^0|\psi_n^2\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^1\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^0\rangle, \tag{4.11}$$

⋮

et ainsi de suite, en fonction de l'ordre du calcul perturbatif désiré.

Résoudre ce système d'équations revient à trouver les $E_n^{(i)}$ et $|\psi_n^i\rangle$, $i = 0, 1, 2, \dots, m$, lorsqu'on cherche les solutions de l'équation de Schrödinger par le calcul perturbatif à l'ordre m . On dira que E_n^0 et $|\psi_n^0\rangle$ sont les solutions à l'ordre (0), $E_n^0 + \lambda E_n^{(1)}$ et $|\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle$ sont l'énergie et état propre associé, solution l'équation de Schrödinger à l'ordre (1) (de la perturbation), et ainsi de suite, jusqu'à l'ordre (m).

4.3.1 Normalisation

Avant de calculer les corrections d'ordre (i), $E_n^{(i)}$ et $|\psi_n^i\rangle$, dans le cadre de la théorie des perturbations, exploitons déjà la normalisation des états finals⁶, c'est-à-dire des états perturbés, calculés à l'ordre (i), ceci afin d'obtenir des informations sur les coefficients $C_{p,g}^i$ de l'Eq. (4.8).

► Le point de départ est que le spectre du l'Hamiltonien \widehat{H}_0 et les états propres associés sont connus et les états normalisés et orthogonaux :

$$\langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^{0,j} \rangle = \delta_{np} \delta_{ij}, \tag{4.12}$$

où $i = 1, \dots, g_p$, $j = 1, \dots, g_n$ où g_n, g_p sont les degrés de dégénérescence des niveaux E_n^0 et E_p^0 , respectivement.

Supposons à présent que les états propres de \widehat{H} soient calculés à l'ordre (2), et qu'on a des raisons de croire que le calcul à l'ordre suivant ne changera pas le résultat de manière significative, i.e. le calcul à l'ordre (2) suffit pour avoir une solution acceptable et relativement complète. Calculons le carré de la norme de l'état $|\psi_n\rangle$ (Eq. (4.5)) ainsi obtenu :

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle + \lambda \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + \lambda \langle \psi_n^1 | \psi_n^0 \rangle \\ &\quad + \lambda^2 \langle \psi_n^1 | \psi_n^1 \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^2 | \psi_n^0 \rangle + \dots \\ &= \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle + 2\lambda \operatorname{Re} \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + 2\lambda^2 \operatorname{Re} \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^1 | \psi_n^1 \rangle + \dots \end{aligned}$$

En imposant la normalisation des états ainsi obtenus $|\psi_n\rangle$, on obtient à cet ordre les contraintes suivantes :

$$\begin{cases} \operatorname{Re} (\langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle) = 0, \\ 2\operatorname{Re} (\langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle) + \langle \psi_n^1 | \psi_n^1 \rangle = 0. \\ \vdots \end{cases} \tag{4.13}$$

6. On peut aussi n'imposer la normalisation qu'une fois le calcul - à tous les ordres - terminé.

Les relations de l'équation (4.13) impliquent ainsi des contraintes sur les composantes $C_{p,g}^i$ de l'Eq. (4.8) et donc sur les corrections $|\psi_n^i\rangle$ d'ordre (i) des différents états.

4.4 Résolution ordre par ordre

L'équation aux valeurs propres $\widehat{H}_0 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^0\rangle$ est considérée comme étant déjà résolue exactement.

► On reporte dans l'Eq. (4.10) les solutions connues E_n^0 et $|\psi_n^0\rangle$ (ordre (0) de la perturbation), ce qui permet d'avoir $|\psi_n^1\rangle$ et $E_n^{(1)}$, et donc d'obtenir une approximation aux valeurs propres et aux états propres associés de \widehat{H} :

$$\begin{cases} |\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle, \\ E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)}. \end{cases} \quad (4.14)$$

Si on s'arrête là, on aura déterminé le spectre et les états associés de \widehat{H} au premier ordre (l'ordre (1)) de la théorie des perturbations, les corrections à cet ordre, $|\psi_n^1\rangle$ et $E_n^{(1)}$, vérifiant les équations Eqs. (4.10) et (4.13).

► Pour avoir la solution valable jusqu'à l'ordre (2), on reporte dans l'Eq. (4.11) les expressions pour E_n^0 , $|\psi_n^0\rangle$ ainsi que les corrections du premier ordre $E_n^{(1)}$ et $|\psi_n^1\rangle$ ainsi obtenues, pour déterminer les corrections $|\psi_n^2\rangle$ et $E_n^{(2)}$, et ainsi compléter la solution jusqu'à l'ordre (2) :

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle ; E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}.$$

On procède ainsi de suite, jusqu'à obtenir la solution finale à l'ordre raisonnable lequel est déterminé en fonction de la petitesse du paramètre λ .

► **Notations :** on note souvent la correction (calculée à l'ordre (i)) du niveau d'énergie E_n^0 , $\Delta E_n^{(i)}$. Si par exemple, le calcul perturbatif est effectué à l'ordre (2) :

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \mathcal{O}(\lambda^3), \\ \text{alors } \Delta E_n^{(2)} &= E_n - E_n^0 = \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

$\Delta E_n^{(2)}$ représente le déplacement du niveau E_n^0 à l'ordre (2) en λ .

4.5 Perturbation d'un niveau non dégénéré

Soit E_n^0 un niveau non dégénéré, il lui est donc associé un seul état propre $|\psi_n^0\rangle$. Nous allons calculer de manière générique les déplacements du niveau E_n^0 ainsi que celui de son état propre associé $|\psi_n^0\rangle$ au premier et au second ordre de la perturbation, $\Delta E_n^{(1)}$ et $\Delta E_n^{(2)}$.

C'est l'hypothèse essentielle

En pratique on ne dépasse pas l'ordre 2 par cette méthode, après cela devient trop compliqué

Le 4.6 est consacré au cas plus compliqué des niveaux dégénérés

4.5.1 Correction au premier ordre

Déplacement du niveau

Pour obtenir la correction au premier ordre, il suffit de multiplier à gauche les deux membres de l'Eq. (4.10) par le bra $\langle \psi_n^0 |$:

$$\langle \psi_n^0 | \widehat{H}_0 | \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle = E_n^{(1)} \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle + E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle.$$

\widehat{H}_0 étant hermitien, les valeurs propres E_n^0 sont réelles ($\langle \psi_n^0 | \widehat{H}_0^\dagger = E_n^0 \langle \psi_n^0 |$), alors

$$E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle = E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle}_1 + E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle,$$

$$\text{d'où } E_n^{(1)} = \langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle. \quad (4.16)$$

La correction au premier ordre de la perturbation d'un niveau non dégénéré E_n^0 est donnée par :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} = E_n^0 + \lambda \underbrace{\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}_{\Delta E_n^{(1)}}. \quad (4.17)$$

Correction au premier ordre de l'état propre associé à un niveau non dégénéré

On cherche à présent l'état $|\psi_n^1\rangle$, c'est à dire l'effet de la perturbation au premier ordre sur $|\psi_n^0\rangle$. Pour cela il suffit d'utiliser la relation de fermeture $\sum_p \sum_{i=1}^{g_p} |\psi_p^{0,i}\rangle \langle \psi_p^{0,i}| = \mathbb{1}$, appliquée à $|\psi_n^1\rangle$ (l'indice muet p porte sur tous les niveaux lesquels sont dégénérés g_p fois⁷) :

$$|\psi_n^1\rangle = \mathbb{1} |\psi_n^1\rangle = \left(\sum_p \sum_{i=1}^{g_p} |\psi_p^{0,i}\rangle \langle \psi_p^{0,i}| \right) |\psi_n^1\rangle = \sum_p \sum_{i=1}^{g_p} \langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle |\psi_p^{0,i}\rangle, \quad (4.18)$$

et pour obtenir les produits scalaires $\langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle$, on multiplie à gauche les deux membres de l'Eq. (4.10) par le bra $\langle \psi_p^{0,i} |$:

$$\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{H}_0 | \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle = E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^0 \rangle}_{\delta_{pn}} + E_n^0 \langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle,$$

$$E_p^0 \langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle = E_n^{(1)} \delta_{np} + E_n^0 \langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle,$$

$$\text{d'où } \langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle - E_n^{(1)} \delta_{np} = (E_n^0 - E_p^0) \langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle.$$

7. Le niveau dont il est question ici, $p = n$ n'est pas dégénéré, $g_n = 1$.

► Cas $n = p$ ($g_p = g_n = 1$ - car E_n^0 est non dégénéré -) :

$$\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle - E_n^{(1)} = 0 \quad (\text{on retrouve bien l'Eq. (4.16)}).$$

► Cas $n \neq p$ ($E_p^0 \neq E_n^0$) :

$$\langle \psi_p^{0,i} | \psi_n^1 \rangle = \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0}. \quad (4.19)$$

En reportant l'Eq. (4.19) dans l'Eq. (4.18), on obtient enfin :

**Résultat à connaître par
coeur (au moins si $g_p=1$)**

La correction au premier ordre de la perturbation d'un état propre correspondant à un niveau non dégénéré E_n^0 est donnée par :

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle, \text{ avec } |\psi_n^1\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\psi_p^{0,i}\rangle. \quad (4.20)$$

4.5.2 Correction au deuxième ordre

Toujours niveaux non-dégénérés

Déplacement du niveau non dégénéré au second ordre

Ayant obtenu $E_n^{(1)}$, on peut procéder de la même manière que précédemment pour obtenir la correction du deuxième ordre $E_n^{(2)}$, i.e., on multiplie (à gauche) les deux membres de l'Eq. (4.11) par le bra $\langle \psi_n^0 |$:

$$\underbrace{\langle \psi_n^0 | \widehat{H}_0 | \psi_n^2 \rangle}_{E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle} + \langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^1 \rangle = \underbrace{\langle \psi_n^0 | E_n^0 | \psi_n^2 \rangle}_{E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle} + \underbrace{\langle \psi_n^0 | E_n^{(1)} | \psi_n^1 \rangle}_{E_n^{(1)} \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle} + \underbrace{\langle \psi_n^0 | E_n^{(2)} | \psi_n^0 \rangle}_{E_n^{(2)} \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle}.$$

En reportant $E_n^{(1)}$ de l'Eq. (4.16) et $|\psi_n^1\rangle$ de l'Eq. (4.20) dans le résultat précédent, on obtient :

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \psi_n^0 | \widehat{W} \left(\sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} \right) | \psi_p^{0,i} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_n^0 | \left(\sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} | \psi_p^{0,i} \rangle \right) \\ &= \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_p^{0,i} \rangle \langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} - E_n^{(1)} \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} \underbrace{\langle \psi_n^0 | \psi_p^{0,i} \rangle}_{\delta_{np}} \\ &= \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{|\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_p^{0,i} \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}. \end{aligned}$$

4.6. PERTURBATION D'UN NIVEAU DÉGÉNÉRÉ

La correction au deuxième ordre perturbatif du niveau non dégénéré est :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} = E_n^0 + \lambda \langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle + \lambda^2 \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{|\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_p^{0,i} \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}. \quad (4.21)$$

Formule complète de la correction en énergie à l'ordre 2 à connaître (au moins $g_p=1$)

Résumé sur le déplacement des niveaux non dégénérés à l'ordre (2) :

$$E_n = E_n^0 + \underbrace{\lambda \langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}_{\Delta E_n^{(1)} \text{ (déplacement à l'ordre (1) en } \lambda)} + \underbrace{\lambda^2 \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{|\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_p^{0,i} \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}}_{\Delta E_n^{(2)} \text{ (déplacement à l'ordre (2) en } \lambda)}. \quad (4.22)$$

niveau non dégénéré

Correction au second ordre de l'état propre associé à un niveau non dégénéré

Un calcul similaire (mais plus long) conduit à écrire le résultat, résumé ci-dessous, valable à l'ordre (2), du vecteur propre de \widehat{H} associé au niveau non dégénéré E_n^0 :

Résumé sur le déplacement à l'ordre 2 des états correspondant à des niveaux non dégénérés :

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \psi_p^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\psi_p^{0,i}\rangle \quad (4.23)$$

On ne vous demandera jamais de connaître la formule par coeur

$$+ \lambda^2 \sum_{k \neq n} \sum_{i=1}^{g_k} \left[\sum_{\ell \neq n} \sum_{j=1}^{g_\ell} \frac{\langle \psi_\ell^{0,j} | \widehat{W} | \psi_k^{0,i} \rangle \langle \psi_k^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_\ell^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \frac{\langle \psi_n^0 | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_k^{0,i} | \widehat{W} | \psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \right] |\psi_k^{0,i}\rangle.$$

4.6 Perturbation d'un niveau dégénéré

Plus difficile: mais il faut absolument connaître la méthode

On considère ici la correction au premier ordre de la perturbation dans le cas d'un niveau d'énergie E_n^0 dégénéré $g_n \neq 1$ fois. Cela veut dire que le sous-espace vectoriel associé est de dimension g_n , et on notera les vecteurs propres associés à E_n^0 , $|\psi_n^{0,\alpha}\rangle$, $\alpha = 1, \dots, g_n$. Ces vecteurs vérifient :

$$\widehat{H}_0 |\psi_n^{0,\alpha}\rangle = E_n^0 |\psi_n^{0,\alpha}\rangle \quad ; \quad \alpha = 1, \dots, g_n. \quad (4.24)$$

► En général, la perturbation $\lambda \widehat{W}$ lève (au moins partiellement) la dégénérescence du niveau. Le traitement perturbatif dans ce cas étant différent de celui utilisé pour le traitement du cas non dégénéré et même plus laborieux, on se contentera dans cette section de calculer les déplacements en énergie seulement au premier ordre, ce qui est suffisant et permet de voir

Le résumé en bas de page 49 (à connaître) vous explique ce que l'on démontre à partir d'ici

comment la dégénérescence est levée selon le problème étudié. On va donc dans la suite corriger le niveau au premier ordre en supposant que les états ne changent pas (ordre (0)).

4.6.1 Calcul à l'ordre (0) des états

L'état propre $|\psi_n\rangle$ s'écrit comme une combinaison linéaire des vecteurs propres associés à E_n^0 :

$$|\psi_n\rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha |\psi_n^{0,\alpha}\rangle, \quad (4.25)$$

$$\text{avec } \langle \psi_n^{0,\alpha} | \psi_n^{0,\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, g_n. \quad (4.26)$$

Comme on impose la normalisation des états (voir section 4.3.1), $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$, alors les coefficients complexes de l'Eq. (4.25) vérifient :

$$\sum_{\alpha,\beta=1}^{g_n} C_\alpha C_\beta^* \underbrace{\langle \psi_n^{0,\alpha} | \psi_n^{0,\beta} \rangle}_{\delta_{\alpha\beta}} = \sum_{\alpha=1}^{g_n} |C_\alpha|^2 = 1. \quad (4.27)$$

Une fois déterminés, les coefficients C_α définissent complètement l'état à l'ordre (0) de la perturbation.

4.6.2 Calcul à l'ordre (1) des niveaux d'énergie

Pour obtenir le déplacement du niveau d'énergie E_n^0 , g_n fois dégénéré, au **premier ordre** en λ , on calcule le déplacement $\Delta E_n^{(1)} = \lambda E_n^{(1)}$ en substituant l'Eq. (4.25) dans l'Eq. (4.4) comme suit :

$$(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{W}) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (4.28)$$

$$(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{W}) \left(\sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha |\psi_n^{0,\alpha}\rangle \right) = E_n \left(\sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha |\psi_n^{0,\alpha}\rangle \right)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{g_n} E_n^0 C_\alpha |\psi_n^{0,\alpha}\rangle + \lambda \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha \widehat{W} |\psi_n^{0,\alpha}\rangle = E_n \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha |\psi_n^{0,\alpha}\rangle. \quad (4.29)$$

En multipliant à gauche les deux membres de l'Eq. (4.29) par le bra $\langle \psi_n^{0,\beta} |$, on obtient ($\forall \beta$),

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^{g_n} E_n^0 C_\alpha \delta_{\alpha\beta} + \lambda \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha \langle \psi_n^{0,\beta} | \widehat{W} | \psi_n^{0,\alpha} \rangle &= E_n \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha \delta_{\alpha\beta} \\ \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha \left(E_n^0 \delta_{\alpha\beta} + \lambda \langle \psi_n^{0,\beta} | \widehat{W} | \psi_n^{0,\alpha} \rangle \right) &= E_n \sum_{\alpha=1}^{g_n} C_\alpha \delta_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

En posant

$$W_{\beta\alpha} = \langle \psi_n^{0,\beta} | \widehat{W} | \psi_n^{0,\alpha} \rangle \quad \text{et} \quad \text{et comme} \quad E_n - E_n^0 = \lambda E_n^{(1)}, \quad (4.31)$$

l'équation (4.30) s'écrit (après avoir simplifié le facteur $\lambda \neq 0$) :

$$\sum_{\alpha=1}^{g_n} C_{\alpha} [W_{\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\alpha\beta}] = 0. \quad (4.32)$$

► L'équation (4.32) peut être vue comme un système d'équations pour les coefficients C_{α} qui déterminent de façon unique l'état $|\psi_n\rangle$ (non perturbé - c'est à dire à l'ordre (0)-).

Ce système n'a de solution unique que si le **déterminant de la matrice** $(\widehat{W} - E_n^{(1)} \mathbb{1})$, (écrite dans la base des g_n vecteurs propres associés à E_n^0 , donc une matrice $g_n \times g_n$) **est nul** (la matrice \widehat{W} étant donnée par l'Eq. (4.31)).

► Si le déterminant $|\widehat{W} - E_n^{(1)} \mathbb{1}|$ est nul, on devrait avoir g_n solutions pour l'inconnue $E_n^{(1)}$. **Si les solutions $E_n^{(1)}$ sont toutes différentes, on a alors une levée totale de la dégénérescence du niveau E_n^0 . Autrement, la levée est partielle comme schématisée sur la figure 4.1.**

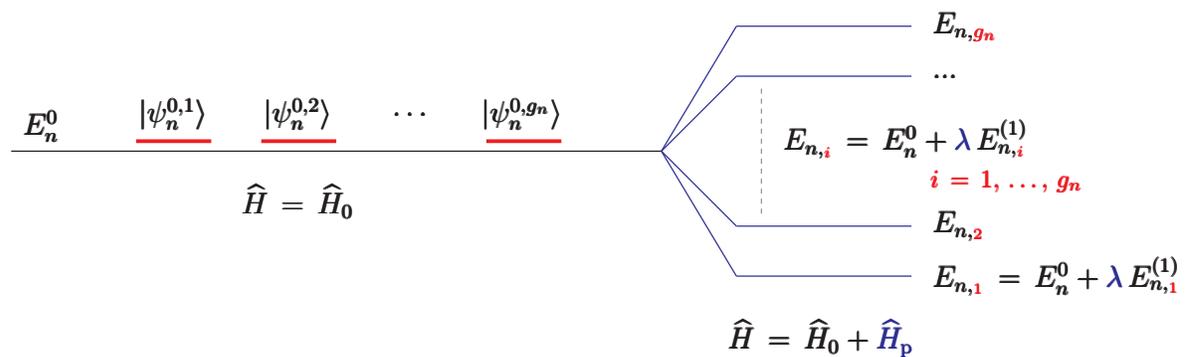


FIGURE 4.1 – Levée de dégénérescence.

Remarque : notons bien que dans ce calcul, on ne corrige pas l'état mais seulement le niveau, ceci est suffisant pour obtenir une levée (même partielle) de la dégénérescence.

Résumé : pour calculer le déplacement au premier ordre de la perturbation d'un niveau dégénéré g_n fois, il suffit de calculer la matrice \widehat{W} ($g_n \times g_n$) dans le sous-espace des états propres associés à E_n^0 , et de la diagonaliser. Les valeurs ainsi obtenues correspondent aux corrections d'ordre (1) du niveau d'énergie considéré.

C'est ce qu'il faut retenir du cas dégénéré: il faut « diagonaliser la perturbation dans le sous-espace de dégénérescence »

La diagonalisation vous donne les corrections en énergie au premier ordre et les vecteurs propres donnés par la diagonalisation sont les nouveaux vecteurs propres (mais seulement à l'ordre 0).

4.7 Validité du développement perturbatif

Les formules obtenues dans les équations (4.22), (4.23) et (4.32) permettent de comprendre ce qu'on entend par "petites perturbations". Nous avons établi ces formules en supposant explicitement que la solution se développait en série entière de λ et que la convergence était assurée tant que $\lambda \ll 1$.

Physiquement, le Hamiltonien de la perturbation \hat{H}_p ne sera traité comme une "petite perturbation" que si les déplacements des niveaux d'énergie n'excèdent pas l'intervalle d'énergie typique entre deux niveaux non perturbés, ce qui permettra d'utiliser la technique développée dans ce chapitre. En réalité, du moins pour les cas non dégénérés, le paramètre du développement perturbatif correspond au **critère de perturbativité** suivant :

Il s'agit d'un argument physique qualitatif, mais suffisant en pratique

$$\frac{|\langle \psi_p^0 | \hat{H}_p | \psi_n^0 \rangle|}{E_n^0 - E_p^0} \ll 1, \quad n \neq p, \quad (4.33)$$

où \hat{H}_p est la perturbation considérée.

Ce critère est un peu différent dans le cas dégénéré et requière une approche différente, qu'on ne développe pas ici.

En général, ce critère ne peut être vérifié qu'en aval, après avoir effectué les calculs de déplacements. Si l'équation (4.33) n'est pas vérifiée, c'est qu'on n'aurait pas dû utiliser cette méthode d'approximation. En tout état de cause, on s'inspire d'un fait observé, par exemple de légers déplacements de certaines raies d'un spectre, qu'on modélise par la prise en compte d'une perturbation qu'on peut caractériser, comme c'est le cas, par exemple, pour l'interaction spin-spin pour expliquer la structure hyperfine de l'atome d'hydrogène

4.8 Applications physiques

Les problèmes abordés dans le chapitre précédent (composition des moments cinétiques) constituent des applications idéales pour un traitement perturbatif par la méthode de Rayleigh-Schrödinger, étant donné que le critère de perturbativité est toujours vérifié dans ce cas. Cette méthode s'applique donc très bien pour traiter, par exemple,

- l'effet Zeeman (atome dans un champ magnétique \vec{B});
- l'effet Stark (atome dans un champ électrique \vec{E});
- l'interaction spin-orbite (structure fine des atomes);
- l'interaction spin-spin (structure hyper-fine des atomes).

Plutôt que de traiter ces problèmes déjà étudiés, nous allons appliquer la méthode de Rayleigh-Schrödinger au traitement des corrections relativistes dans le cas d'un niveau non dégénéré.

4.8.1 Corrections relativistes

Pour comprendre les calculs il faut avoir lu la partie précédente: « atome d'hydrogène »

Soit une particule chargée **relativiste** - comme l'électron d'un atome -, dans un potentiel coulombien induit par la charge Ze du noyau de l'atome. Son Hamiltonien est :

$$\hat{H} = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \simeq mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (4.34)$$

Ici, r et p sont les normes des vecteurs position et impulsion (opérateurs) du mouvement relatif de l'électron.

► En négligeant l'énergie de masse mc^2 de l'électron et en ne gardant que le premier ordre en $\frac{v}{c}$, le Hamiltonien non perturbé correspond à celui qui décrit les atomes **hydrogéoïdes** :

$$\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{ordre 0 en } v/c), \quad (4.35)$$

dont on connaît le spectre et les états propres associés (voir Chapitre 2). Ces derniers sont donnés par

Résultat de l'équation de Schrodinger complètement « non-relativiste »

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_0 |n\ell m\rangle = E_{n\ell m}^0 |n\ell m\rangle, \\ E_n^0 = -\frac{Z^2 e^4 m}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}. \end{array} \right. \quad (4.36)$$

Remarque : on rappelle que les états $|n\ell m\rangle$, états propres de \hat{H}_0 , sont aussi états propres des opérateurs moment cinétique orbital \hat{L}^2 et \hat{L}_z .

Pour n (nombre quantique principal) donné, \hat{H}_0 a un spectre dégénéré. Mais si on considère une sous-couche précise, c'est à dire pour un choix précis de ℓ et m (on se fixe donc une raie du spectre (s, p, \dots)), on peut considérer que le niveau $E_{n\ell m}^0$ est non dégénéré⁸.

Soit donc un niveau non dégénéré $E_{n\ell m}^0$ et calculons de combien ce dernier se déplace à cause de la correction relativiste (la perturbation).

► Le terme $\frac{p^4}{2m^3c^2}$ sera considéré comme une perturbation (correction de l'Hamiltonien au premier ordre en v/c).

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \underbrace{\frac{p^4}{8m^3c^2}}_{\hat{H}_p} \quad (4.37)$$

$$= \hat{H}_0 + \hat{H}_p. \quad (4.38)$$

4.8.2 Déplacement au premier ordre

Remarquons d'abord que le moment cinétique commute avec le Hamiltonien de la perturbation,

$$[\hat{H}_p, \hat{L}^2] = [\hat{H}_p, \hat{L}_z] = 0. \quad (4.39)$$

Ainsi, et grâce à l'équation (4.16), la correction au premier ordre du niveau d'énergie $E_{n\ell m}^0$ est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta E_{n\ell m}^{(1)} &= -\langle n\ell m | \frac{p^4}{8m^3c^2} | n\ell m \rangle \\ &= -\frac{1}{2m c^2} \left(\langle n\ell m | \frac{p^2}{2m} \right) \left(\frac{p^2}{2m} | n, \ell, m \rangle \right). \end{aligned} \quad (4.40)$$

8. On ne considère pas ici le spin de l'électron.

Or, comme $\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, on peut écrire $\frac{p^2}{2m} = \hat{H}_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, de sorte que

$$\begin{aligned} \frac{p^2}{2m} |nlm\rangle &= \hat{H}_0 |nlm\rangle + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} |nlm\rangle \\ &= E_{nlm}^0 |nlm\rangle + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} |nlm\rangle. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Il s'en suit que

$$\Delta E_{nlm}^{(1)} = -\frac{1}{2mc^2} \left[(E_n^0)^2 + 2 Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} E_n^0 \langle nlm | \frac{1}{r} | nlm \rangle + Z^2 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \langle nlm | \frac{1}{r^2} | nlm \rangle \right]. \quad (4.42)$$

On peut montrer que :

$$\langle nlm | \frac{1}{r} | nlm \rangle = \frac{Z}{a_1 n^2}, \quad (4.43)$$

$$\langle nlm | \frac{1}{r^2} | nlm \rangle = \frac{Z^2}{a_1^2 n^3 \left(\ell + \frac{1}{2} \right)}, \quad (4.44)$$

a_1 étant le rayon de Bohr. La correction au premier ordre en v/c du niveau d'énergie E_{nlm}^0 s'écrit donc :

$$\Delta E_{nlm}^{(1)} = -\frac{1}{2n^3} \frac{Z^4 e^8 m}{(4\pi\epsilon_0)^4 \hbar^4 c^2} \left(\frac{1}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (4.45)$$

Enfin, en utilisant la constante de structure fine α , on obtient le niveau corrigé à l'ordre (1) :

$$\begin{aligned} E_{nlm} &= E_{nlm}^0 + \Delta E_{nlm}^{(1)} \\ &= E_{nlm}^0 \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{\ell + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.46)$$

► L'effet de la perturbation est de prendre en compte la dépendance du nombre quantique azimutal, ℓ , des niveaux.

► En pratique, on devrait prendre en compte le spin $s = 1/2$ de l'électron autrement le calcul ne serait pas juste.

13.2 Structure fine de l'atome d'hydrogène

Nous avons présenté dans le chapitre 12 une première théorie quantique non relativiste de l'atome d'hydrogène. D'autres éléments auraient pu être pris en compte qui permettraient d'affiner notre modèle et de décrire des phénomènes plus subtils. Citons en quelques uns :

- Les deux particules sont ponctuelles. Dans le cas de l'électron, les expériences actuelles ne suggèrent pas l'existence d'une structure interne, cependant le proton est un objet composite (composé de 3 quarks) qui ayant une extension de l'ordre du fermi (10^{-15} m). Sa distribution de charges n'est donc pas localisée en un point.
- La théorie de Schrödinger est une théorie quantique non relativiste, or nous avons vu que la vitesse typique de l'électron dans l'atome est très grande, de l'ordre de $c/137$. Nous pouvons donc nous attendre à ce que les effets relativistes ne soient pas complètement négligeables⁴.
- Dans le cadre de l'électrodynamique quantique, le couplage du champ électromagnétique à l'atome conduit à un déplacement (de Lamb) des niveaux de l'atome (du même ordre de grandeur que celui occasioné par les effets relativistes qui seront discutés plus bas).
- Le proton est une particule de spin 1/2 qui porte un moment magnétique couplé avec le moment magnétique de l'électron.

La théorie de Schrödinger qui conduit au spectre d'énergies $E_n = -R/n^2$ doit donc être modifiée. Ces effets apportent des corrections au spectre, observées depuis longtemps dans les expériences de spectroscopie. Dans cette section, nous discutons le 2ième point qui donne naissance à une levée de dégénérescence partielle des niveaux des atomes appelée "structure fine". Le 4ième point sera discuté dans la section suivante; il est responsable d'une autre levée de dégénérescence partielle, appelée "structure hyperfine", sur une échelle d'énergie encore plus petite.

La théorie quantique relativiste de l'électron a été développée en 1928 par Dirac. L'étude de l'équation de Dirac est assez technique et nous décrirons plutôt les effets relativistes de façon approchée en ajoutant des termes correctifs à l'hamiltonien non relativiste. On peut montrer que le développement en puissance de $1/c$ de l'hamiltonien de Dirac conduit à l'équation de Pauli pour l'hamiltonien suivant⁵ :

$$H = m_e c^2 + \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m_e}}_{H_0} + V(r) - \underbrace{\frac{\vec{p}^4}{8m_e^3 c^2}}_{W_m} + \underbrace{\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}}_{W_{so}} \vec{\ell} \cdot \vec{S} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(r)}_{W_D} + O(1/c^4) \quad (13.25)$$

où $V(r) = -e^2/r$ est le potentiel coulombien. Nous discutons brièvement le sens physique des différents termes et estimons l'ordre de grandeur des corrections qu'ils apportent.

Correction de masse.— Le terme W_m est appelé terme de "correction de masse" et correspond au terme en $1/c^2$ du développement de la relation de dispersion relativiste $E = \sqrt{m_e^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2} = m_e c^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{\vec{p}^4}{8m_e^3 c^2} + O(1/c^4)$.

Pour donner une estimation de la contribution du terme W_m aux énergies, souvenons-nous que l'impulsion de l'électron dans l'atome est de l'ordre de : $p \sim \alpha m_e c$. Nous déduisons que $W_m \sim \alpha^4 m_e c^2$.

⁴Dans les atomes, les effets relativistes deviennent très importants pour les électrons de cœur d'atomes de grand numéro atomique.

⁵On pourra consulter les §33 et §34 de [26].

Je remets ici les corrections à l'Hamiltonien non-relativiste de l'atome d'hydrogène qui peuvent être traitées en perturbation

Ces corrections existent en l'absence de champ extérieur à l'atome (électrique ou magnétique)

Couplage spin-orbite.— Lorsqu'on procède à un changement de référentiel, nous savons que les champs électrique et magnétique sont mélangés. Dans le référentiel du proton, le champ est un champ électrique radial $q_e \vec{E} = -\frac{e^2}{r^2} \vec{u}_r$. En passant dans le référentiel de l'électron, le champ électromagnétique acquiert une composante magnétique $\vec{B}' \simeq -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}$ où \vec{v} est la vitesse de l'électron. Ce champ magnétique se couple au moment magnétique de l'électron $\vec{M}_e = \gamma_e \vec{S}$:

$$W_{\text{so}} \sim -\gamma_e \vec{B}' \cdot \vec{S} = -\frac{1}{m_e c^2} \frac{dV(r)}{dr} (\vec{v} \times \vec{u}_r) \cdot \vec{S} = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{\ell} \cdot \vec{S} \quad (13.26)$$

(notons qu'il manque un facteur 1/2; des références discutant ce point sont données dans [8]). Par commodité nous introduisons la notation :

Cette forme est à connaître

$$W_{\text{so}} = \xi(r) \vec{\ell} \cdot \vec{S}$$

avec $\xi(r) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3}$ (13.27)

La forme explicite ici n'est pas très importante

L'estimation de la contribution de ce terme est obtenue en remplaçant r par le rayon de Bohr : $W_{\text{so}} \sim \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2}{a_B^3} \sim \alpha^4 m_e c^2$ (nous avons également utilisé que le moment cinétique est d'ordre \hbar).

Terme de Darwin.— L'interprétation physique de ce terme peut se comprendre de la manière suivante⁶ : l'interaction électromagnétique entre le proton et l'électron n'est pas instantanée mais se propage à vitesse c . Un photon fait un aller-retour entre le proton et l'électron en un temps a_B/c pendant lequel l'électron s'est mû de $a_B v_1/c = \alpha a_B = \hbar/m_e c$. Cette longueur est appelée longueur de Compton et notée $\lambda_c \stackrel{\text{def}}{=} \hbar/m_e c$. Au niveau d'une description phénoménologique, nous sommes donc tentés de remplacer l'interaction locale entre le proton et l'électron par une interaction non locale, effective sur cette échelle de longueur : le potentiel $V(\vec{r})$ dans l'équation de Schrödinger est alors remplacé par $\int d\vec{r}' f(\vec{r}') V(\vec{r} + \vec{r}')$ où $f(\vec{r})$ est une fonction normalisée, de largeur λ_c . On peut toujours donner un développement d'une fonction étroite sous la forme⁷ : $f(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) + b \lambda_c^2 \Delta \delta(\vec{r}) + \dots$ (où b est un coefficient sans dimension, dépendant du choix de la fonction). Le deuxième terme $\lambda_c^2 \Delta V(\vec{r})$ est bien le terme de Darwin W_D .

Pour le potentiel coulombien, nous utilisons $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\vec{r})$, ce qui conduit à :

$$W_D = \frac{\pi \hbar^2 e^2}{2m_e^2 c^2} \delta(\vec{r}) \quad (13.28)$$

Le point important est que la correction W_D est concentré sur le noyau

Seules les ondes s (de moment $\ell = 0$), qui ont une valeur finie à l'origine, sont donc affectées par le terme de Darwin. En calculant les éléments de matrice de W_D , la distribution de Dirac est remplacée par la valeur de la densité de probabilité à l'origine $\langle \delta(\vec{r}) \rangle_{n00} = |\psi_{n00}(\vec{0})|^2 \sim 1/a_B^3$ et nous trouvons $W_D \sim \frac{\hbar^2 e^2}{m_e^2 c^2 a_B^3} \sim \alpha^4 m_e c^2$.

Finalement nous constatons que les trois termes sont du même ordre de grandeur :

$$W_m \sim W_{\text{so}} \sim W_D \sim \alpha^4 m_e c^2 \quad (13.29)$$

Si nous comparons cet ordre de grandeur à l'énergie de liaison, d'ordre $R = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2$, nous obtenons des corrections relatives très petites, de l'ordre de $W/R \sim \alpha^2 \sim 10^{-4}$. Ceci justifie un traitement perturbatif des trois termes correctifs.

Commençons par revenir sur l'hamiltonien H_0 . L'espace de Hilbert de la particule est $\mathcal{H}_{\text{orb}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}$. Les valeurs propres de H_0 sont $E_n = -R/n^2$, dégénérées $2n^2$ fois, associées aux états $|n, \ell, m\rangle \otimes |\pm\rangle$. L'application de la méthode des perturbations nous conduit donc à diagonaliser

⁶L'ouvrage [21] propose une interprétation légèrement différente (basée sur le phénomène de Zitterbewegung).

⁷Un exemple de tel développement est celui de la fonction $f_a(x) = \frac{1}{2a} e^{-|x|/a}$ de largeur a . Considérons l'intégrale par une fonction $\varphi(x)$ régulière à l'origine. La limite $a \rightarrow 0$ nous donne : $\int dx f_a(x) \varphi(x) = \varphi(0) + a^2 \varphi''(0) + O(a^4)$. Nous pouvons écrire $f_a(x) = \delta(x) + a^2 \delta''(x) + O(a^4)$.

les restrictions des opérateurs W_m , W_{so} et W_D dans les sous espaces propres $\mathcal{E}(E_n)$ (nous entendons l'indice de spin $s = 1/2$).

Trois éléments de matrice utiles.— Nous aurons besoin de calculer les valeurs moyennes de r^{-k} dans un état propre de H_0 pour $k = 1, 2, 3$. Grâce à l'invariance par rotation, cette valeur moyenne ne dépend que des nombres quantiques n et ℓ (autrement dit : $\langle n, \ell, m | r^{-k} | n, \ell, m \rangle = \int d\vec{r} r^{-k} |\psi_{n,\ell,m}(\vec{r})|^2 = \int_0^\infty dr r^{2-k} R_{n,\ell}(r)^2$) :

$$\left\langle \frac{a_B}{r} \right\rangle_{n,\ell} = \frac{1}{n^2} \quad (13.30)$$

$$\left\langle \left(\frac{a_B}{r} \right)^2 \right\rangle_{n,\ell} = \frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell + 1/2} \quad (13.31)$$

$$\left\langle \left(\frac{a_B}{r} \right)^3 \right\rangle_{n,\ell} = \frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell(\ell+1)(\ell+1/2)} \quad \text{pour } \ell > 0 \quad (13.32)$$

Le premier de ces éléments de matrice n'est rien d'autre que l'énergie potentielle moyenne, à un facteur près : $\langle E_p \rangle_{n,\ell} = \langle -\frac{e^2}{r} \rangle_{n,\ell} = 2E_n = -\frac{e^2}{a_B} \frac{1}{n^2}$.

13.2.1 Termes de correction de masse et de Darwin

Les termes de correction de masse et de Darwin sont faciles à traiter. Puisque W_m et W_D sont scalaires, la restriction des opérateurs dans le sous espace $\mathcal{E}(E_n)$ est proportionnelle à l'identité : autrement dit $\langle n, \ell, m | W_m | n, \ell', m' \rangle = C_{n,\ell} \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'}$ où $C_{n,\ell}$ est une constante. Les restrictions de W_m et W_D sont déjà diagonales dans les sous espaces $\mathcal{E}(E_n)$. Nous déduisons que la correction est simplement : $\Delta E_{n,\ell}^m = \langle n, \ell, m | W_m | n, \ell, m \rangle$.

✎ **Exercice 13.4** (*) : En remarquant que $W_m = -\frac{1}{2m_e c^2} (H_0 + \frac{e^2}{r})^2$, montrer que :

$$\Delta E_{n,\ell}^m = -\frac{1}{2} \alpha^4 m_e c^2 \left(\frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4n^4} \right) \quad (13.33)$$

Le terme de Darwin est aisément traité en perturbation en notant que la valeur de la fonction d'onde s à l'origine est : $|\psi_{n00}(\vec{0})|^2 = 1/(\pi n^3 a_B^3)$ (on utilise l'expression de la fonction radiale (12.21) et l'annexe A).

✎ **Exercice 13.5** (*) : Montrer que

$$\Delta E_{n,\ell}^D = \delta_{\ell,0} \frac{1}{2} \alpha^4 m_e c^2 \frac{1}{n^3} \quad (13.34)$$

13.2.2 Couplage spin-orbite La méthode de calcul est importante à retenir

Le traitement du terme spin-orbite est moins évident. Nous constatons que $\{H, \vec{\ell}^2, \ell_z, S_z\}$ ne forment plus un ECO (W_{so} ne commute ni avec ℓ_z ni avec S_z).

✎ **Exercice 13.6** : Vérifier que $\vec{\ell} \cdot \vec{S}$ ne commute ni avec $\vec{\ell}$ ni avec \vec{S} . Montrer qu'il commute toutefois avec $\vec{J} = \vec{\ell} + \vec{S}$. Interpréter ce résultat.

Nous déduisons de l'exercice que $\{H, \vec{\ell}^2, \vec{J}^2, J_z\}$ forment un ECO. Les états propres de H sont donc les vecteurs : $|n, \ell, j, m\rangle$. Les résultats sur l'addition des moments cinétiques nous permettent donc de construire les états qui diagonalisent la restriction de W_{so} dans le sous espace

$\mathcal{E}(E_n)$ ⁸. Nous utilisons la relation fort utile :

$$\vec{\ell} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} \left(\vec{J}^2 - \vec{\ell}^2 - \vec{S}^2 \right) \quad (13.35)$$

Le terme de couplage spin-orbite apporte donc une contribution

$$\Delta E_{n,\ell,j}^{\text{so}} = \frac{\hbar^2 \xi_{n,\ell}}{2} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4] \quad (13.36)$$

où $\xi_{n,\ell} \stackrel{\text{def}}{=} \langle n, \ell, m | \xi(r) | n, \ell, m \rangle = \int_0^\infty dr r^2 \xi(r) R_{n,\ell}(r)^2$.

▣ **Exercice 13.7** : Montrer qu'on aboutit finalement à

$$\Delta E_{n,\ell,j}^{\text{so}} = \frac{1}{2} \alpha^4 m_e c^2 \frac{1}{2n^3} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(\ell+1/2)} \quad \text{pour } \ell > 0 \quad (13.37)$$

et $\Delta E_{n,0,1/2}^{\text{so}} = 0$.

13.2.3 Structure fine

Nous regroupons les différentes corrections :

$$\Delta E_{n,j} = \Delta E_{n,\ell}^{\text{m}} + \Delta E_{n,\ell,j}^{\text{so}} + \Delta E_{n,\ell}^{\text{D}} \quad (13.38)$$

où l'absence de dépendance en ℓ est brièvement commentée plus bas.

Faisons un petit tableau précisant les valeurs des différentes contributions pour les états des niveaux $n = 1$ et $n = 2$. Nous utilisons les notations spectroscopiques : on précise la valeur de j en indice. Par exemple, le niveau fondamental est noté $1s_{1/2}$. Les différents états de $n = 2$ sont $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$.

	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$
$\Delta E_{n,\ell}^{\text{m}}$	$-\frac{5}{8}$	$-\frac{13}{128}$	$-\frac{7}{384}$	$-\frac{7}{384}$					
$\Delta E_{n,\ell,j}^{\text{so}}$	0	0	$-\frac{1}{48}$	$+\frac{1}{96}$	0				
$\Delta E_{n,\ell}^{\text{D}}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{16}$	0	0		0	0	0	0
$\Delta E_{n,j}$	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{5}{128}$	$-\frac{5}{128}$	$-\frac{1}{128}$	$-\frac{1}{72}$	$-\frac{1}{72}$	$-\frac{7}{216}$	$-\frac{7}{216}$	$-\frac{1}{648}$

TABLE 13.1 – Corrections relativistes aux niveaux $n = 1$ à $n = 3$, en unité $\alpha^4 m_e c^2$.

Nous constatons que les termes relativistes lèvent la dégénérescence entre les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Il subsiste toutefois une dégénérescence entre⁹ $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$. Au lieu du spectre $E_n = -R/n^2$, on observe une séparation des raies spectrales, sur une échelle beaucoup plus petite que les écarts initiaux entre niveaux, de l'ordre de $\alpha^2 R$. C'est pourquoi on parle de "structure fine".

Nous remarquons sur le tableau que, bien que chacune des contributions dépende du nombre quantique ℓ , le résultat ne dépend que des nombres quantiques n et j . On peut vérifier que cela reste vrai pour tous les niveaux.

⁸Nous montrons que W_{so} est diagonal dans la base des $|n, \ell, j, m\rangle$, à l'intérieur du sous espace $\mathcal{E}(E_n)$ (en particulier que les états d'un niveau n pour différentes valeurs de ℓ ne sont pas couplés par la perturbation). Nous discutons plusieurs règles de sélection et leur origine.

• **Invariance par rotation.** – $W_{\text{so}} = \xi(r) \vec{\ell} \cdot \vec{S}$ est un scalaire pour les rotations engendrées par le moment cinétique total \vec{J} , ce qui conduit à $\langle n, \ell, j, m | W_{\text{so}} | n, \ell', j', m' \rangle \propto \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}$.

• **Nature vectorielle de $\vec{\ell}$.** – En revanche, le moment cinétique orbital $\vec{\ell}$ ne génère pas de rotation du spin et W_{so} est une combinaison linéaire des composantes d'un opérateur vectoriel pour le moment orbital $\vec{\ell}$. Nous en déduisons que $\langle n, \ell, j, m | W_{\text{so}} | n, \ell', j', m' \rangle$ est nul ssi $\ell - \ell' = 0, \pm 1$ (théorème de Wigner-Eckart).

• **Parité.** – $\vec{\ell}$ est un opérateur pair, une condition nécessaire de non nullité de l'élément de matrice est $\ell - \ell'$ pair. **Conclusion.** – Finalement l'élément de matrice est diagonal dans le sous espace $\langle n, \ell, j, m | W_{\text{so}} | n, \ell', j', m' \rangle \propto \delta_{\ell,\ell'} \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}$.

⁹Cf. exercice ci-dessous.

☞ **Exercice 13.8** (**): Montrer que la somme des trois contributions est indépendante de ℓ et donnée par :

$$\Delta E_{n,j} = -\frac{1}{2}\alpha^4 m_e c^2 \frac{1}{n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \quad (13.39)$$

Cette propriété remarquable trouve son origine dans les symétries de l'équation de Dirac, qui ne sont pas évidentes dans le développement (13.25).

☞ **Exercice 13.9** : A.N. : Calculer $\frac{1}{2}\alpha^4 m_e c^2 = \alpha^2 R$ en meV.

13.3 Structure hyperfine du niveau $1s_{1/2}$

Ici aussi la méthode similaire au spin-orbite est à retenir

Dans l'introduction de la section précédente nous avons mentionné une autre contribution à l'hamiltonien qui provient du couplage entre les moments magnétiques de l'électron $\vec{M}_e = \gamma_e \vec{S}_e$ et du proton $\vec{M}_p = \gamma_p \vec{S}_p$. Le couplage entre les deux moments magnétiques a la forme (cf. cours d'électromagnétisme) :

$$W_{\text{hf}} = \frac{\gamma_e \gamma_p}{4\pi\epsilon_0 c^2 r^3} \left[\vec{S}_e \cdot \vec{S}_p - 3 \left(\vec{S}_e \cdot \vec{u}_r \right) \left(\vec{S}_p \cdot \vec{u}_r \right) \right] \quad (13.40)$$

où $\vec{u}_r = \vec{r}/r$ est le vecteur unitaire porté par l'axe proton-électron. γ_e et γ_p sont les facteurs gyromagnétiques de l'électron et du proton (cf. § page 132).

☞ **Exercice 13.10** : Montrer que l'ordre de grandeur du couplage hyperfin est

$$W_{\text{hf}} \sim g_e g_p \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 R \quad (13.41)$$

où $R = \frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2$ est le Rydberg. Donner la valeur en eV.

Indication : L'ordre de grandeur pour r est $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$.

On peut montrer que, lorsque l'atome est dans son état fondamental, le terme correctif prend la forme :

$$W_{\text{hf}}^{1s} = C_{1s} \delta(\vec{r}) \vec{S}_e \cdot \vec{S}_p \quad (13.42)$$

C_{1s} est une constante (l'origine de cette simplification est expliquée dans [6]). à cause du $\delta(\vec{r})$, seules les ondes s sont affectées par ce terme. Nous discutons la levée de dégénérescence au sein du niveau $1s_{1/2}$. Dans le sous espace propre on peut remplacer la fonction δ par sa moyenne : $\langle \delta(\vec{r}) \rangle_{1s} = |\psi_{100}(\vec{0})|^2 = 1/\pi a_B^3$. Finalement on doit traiter un hamiltonien de la forme : $W_{\text{hf}}^{1s} = \mathcal{A} \vec{S}_e \cdot \vec{S}_p$, tout à fait similaire à celui du terme spin-orbite. Si on introduit le moment cinétique total, $\vec{F} = \vec{\ell} + \vec{S}_e + \vec{S}_p$, qui prend la forme

$$\vec{F} = \vec{S}_e + \vec{S}_p \quad (13.43)$$

pour $\ell = 0$. Nous avons vu que la base des états $|S_e, S_p; F, M\rangle$ diagonalise l'hamiltonien W_{hf}^{1s} . Nous obtenons la correction perturbative :

$$\Delta E_{1s_{1/2}, F} = \frac{\hbar^2 \mathcal{A}}{2} \left(F(F+1) - \frac{3}{2} \right) \quad (13.44)$$

Nous constatons que l'état triplet est à une énergie $\hbar^2 \mathcal{A}$ de l'état singulet (le fondamental). La valeur de cette différence d'énergie est $\hbar^2 \mathcal{A} \simeq 7 \mu\text{eV}$. On peut vérifier qu'elle est beaucoup plus petite que la séparation apportée par les termes relativistes étudiés dans la section précédente : $\alpha^2 R \simeq 0.7 \text{ meV}$. Il y a donc 2 ordres de grandeur entre les deux, d'où la dénomination "structure

hyperfine”. Remarquons que c’est parce que les corrections relativistes sont 100 fois plus grandes qu’on a étudié les termes relativistes avant le terme hyperfin. Ce dernier est une correction du spectre relativiste.

Cette sous structure du niveau $1s_{1/2}$ joue un rôle très important en astrophysique. En effet, le milieu interstellaire est occupé par d’immenses gaz d’hydrogène très froids. À cause de la température très basse, seuls des niveaux de faible énergie peuvent être excités et émettre de la lumière qu’on détectera dans les télescopes. La transition entre les deux niveaux hyperfins fournit une raie bien identifiable et a permis des observations très importantes (on pourra consulter [6] qui contient une discussion intéressante). Cette transition correspond à la célèbre longueur d’onde $\lambda \simeq 21$ cm.

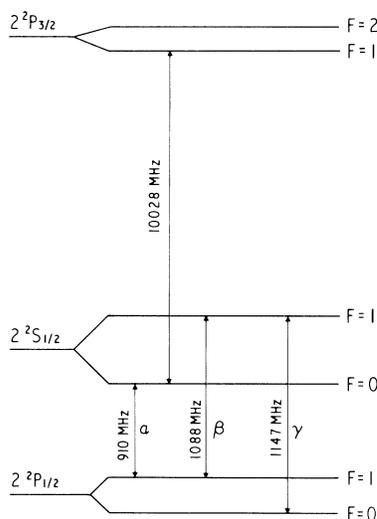


FIG. 2. Fine and hyperfine structure of the $n=2$ levels in atomic hydrogen. The frequency intervals are taken from Brodsky and Parsons (Ref. 9) and are rounded to the nearest MHz.

FIGURE 13.1 – Schéma de la structure fine et hyperfine du niveau $n = 2$ de l’atome d’hydrogène. Tiré de : D. A. Andrews and G. Newton “Radio-Frequency Atomic Beam Measurement of the $(2^2S_{1/2}, F = 0) - (2^2P_{1/2}, F = 1)$ Lamb-Shift Interval in Hydrogen”, *Phys. Rev. Lett.* **37**(19), 1254 (1976).

☺ Les idées importantes :

- Les résultats (13.11,13.12).
- Le résultat (13.18).
- Le problème simple sur la structure hyperfine du niveau $1s_{1/2}$.