

Chapitre⁴ Méthodes d'approximation

SAMIR KENOUCHE - DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE - UMKB

Module : Chimie Quantique - Niveau Master 1

Version corrigée, améliorée et augmentée

Résumé

Il existe très peu de problèmes pour lesquels l'équation de Schrödinger peut être résolue avec exactitude. Cette équation ne peut être résolue exactement pour un atome ou une molécule plus complexe qu'un atome d'hydrogène, dit système à deux corps. Par exemple, il n'existe pas de solution analytique à l'équation de Schrödinger décrivant l'atome d'hélium ayant deux électrons seulement, dit système à trois corps. Pour cet atome, l'équation de Schrödinger est extrêmement compliquée du point de vue mathématique. Par conséquent, des méthodes d'approximation sont nécessaires pour résoudre ce type de problèmes, n'ayant pas de solutions explicites ou analytiques. Les deux méthodes d'approximation les plus couramment utilisées, sont les méthodes des variations et des perturbations. Ces deux méthodes d'approximation, sont des techniques de résolution très puissantes. Nous présenterons les équations de base de la méthode variationnelle et de la méthode des perturbations, puis nous les appliquerons à divers problèmes simples relevant de la Chimie Quantique.

Mots clés

Méthodes d'approximation, méthode des variations, méthode de Ritz et méthode des perturbations.

Au sujet de la théorie quantique, *Niels Bohr* disait :

" Anyone who is not shocked by quantum theory has not understood it "

Cf. Niels Bohr (1885 / 1962 - Nobel prize 1922)
Danish Physicist and Philosopher.

TABLE DES MATIÈRES

I	Introduction	2
II	Méthode variationnelle	2
II-A	Méthode variationnelle linéaire	6
III	Méthode des perturbations	14
III-A	Système quantique non-dégénéré	14
III-B	Système quantique dégénéré **	17

S. Kenouche est docteur en Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Montpellier (France) et docteur en Chimie de l'Université de Béjaïa (Algérie).

Site web : voir <https://www.sites.univ-biskra.dz/kenouche>

Document fait le 22/02/2020.

I. Introduction

Selon la méthode variationnelle, des fonctions d'essai (trial wavefunctions en anglais) sont postulées afin d'estimer notamment l'énergie de l'état fondamental du système quantique étudié (atome, molécule, agrégat moléculaire ... etc). La fonction d'essai aura un ou plusieurs paramètres ajustables, qui seront utilisés pour l'optimisation. Cette théorie stipule que l'énergie calculée à partir d'une fonction d'essai est systématiquement supérieure ou égale à la véritable énergie fondamentale du système. En effet, l'égalité se produit uniquement lorsque la fonction d'essai est la véritable fonction d'onde de l'état fondamental. D'un autre côté, l'idée derrière la méthode des perturbations est que le système en question est perturbé ou légèrement modifié par rapport à un système de référence où la solution (fonctions et valeurs propres) est connue. Selon cette méthode, l'hamiltonien du système quantique est décomposé en deux contributions. Pour la première contribution, la solution est connue, à partir par exemple de problèmes précédemment résolus. La deuxième contribution exprime la perturbation du système quantique par rapport au problème connu. Les fonctions d'onde du terme non perturbatif pour lequel la solution est connue, sont utilisées comme point de départ, puis modifiées pour approximer la vraie fonction d'onde de l'équation de Schrödinger. Dans ce qui suit, nous présenterons le cadre théorique et le formalisme mathématique de la méthode des variations ainsi que celle des perturbations. Des exercices d'application sont donnés à la fin de chaque section.

II. Méthode variationnelle

Selon cette méthode la valeur attendue de l'hamiltonien, calculée par le biais d'une fonction d'essai ψ_α est toujours supérieure ou égale à l'énergie fondamentale. Mathématiquement cela se traduit par l'écriture :

$$\forall \alpha, \langle \psi_\alpha | \hat{\mathcal{H}} | \psi_\alpha \rangle \geq E_0 \quad (1)$$

a) **Preuve:** développons la fonction d'essai ψ_α sur la base des fonctions propres $\{\varphi_j\}_{j=1,n}$ de l'opérateur hamiltonien.

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_\alpha = E_\alpha\psi_\alpha \quad \text{avec} \quad \psi_\alpha = \sum_j c_j \varphi_j \quad (2)$$

$$E_\alpha = \frac{\langle \psi_\alpha | \hat{\mathcal{H}} | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} = \frac{\left\langle \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \middle| \hat{\mathcal{H}} \middle| \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \middle| \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \right\rangle}$$

φ_j étant une fonction propre de $\hat{\mathcal{H}}$, alors $\hat{\mathcal{H}}\varphi_j = E_j\varphi_j$ cela implique également :

$$E_\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j E_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle} \quad i, j = 1, n$$

Posons :

$$\delta_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (3)$$

Avec δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Il en découle :

$$E_\alpha = \frac{\sum_{i=1} \sum_{j=1} c_i^* c_j E_j \delta_{ij}}{\sum_{i=1} \sum_{j=1} c_i^* c_j \delta_{ij}}$$

L'opérateur $\hat{\mathcal{H}}$ étant hermitien¹ donc ses fonctions propres sont orthogonales. Les termes de la somme sont non nuls uniquement si $i = j \Rightarrow \delta_{ij} = 1$. Par conséquent :

$$E_\alpha = \frac{\sum_{j=1} c_j^* c_j E_j}{\sum_{j=1} c_j^* c_j} = \frac{\sum_{j=1} |c_j|^2 E_j}{\underbrace{\sum_{j=1} |c_j|^2}_{=1}}$$

Rappelons que $P_j = |c_j|^2$ étant la probabilité d'obtenir l'état quantique j . Ainsi la somme des probabilités de tous les états quantiques possibles vaut 1. Il en résulte :

$$E_\alpha = \sum_{j=1} |c_j|^2 E_j \quad (4)$$

Retranchons, pour les termes de cette dernière équation, l'énergie de l'état fondamental E_0 . Cela donne :

$$E_\alpha - E_0 = \left[\sum_{j=1} |c_j|^2 E_j \right] - E_0$$

Le deuxième terme de cette équation est systématiquement positif. Cela implique :

$$E_\alpha - E_0 \geq 0 \Rightarrow E_\alpha \geq E_0 \quad (5)$$

L'égalité $E_\alpha = E_0$ est vérifiée uniquement si $\psi_\alpha = \psi_0$. Avec ψ_0 est la fonction propre exacte de l'état fondamental du système quantique étudié. Le principe variationnel stipule que nous pouvons calculer une limite supérieure à E_0 en utilisant n'importe quelle fonction d'essai. Plus ψ_α est proche de ψ_0 , plus E_α sera également proche de E_0 . La fonction d'essai dépendra d'un ou plusieurs paramètres ajustables arbitraires ($\alpha_1, \alpha_2, \dots$ etc.), appelés paramètres variationnels. L'énergie calculée dépendra également de ces paramètres variationnels.

Exercice 5 \mathbb{R}

Estimer l'énergie variationnelle de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène en utilisant la fonction d'essai gaussienne suivante :

$$\psi_\alpha = e^{-\alpha r^2} \quad (6)$$

Le calcul doit être mené avec le système des unités atomiques et en se servant de la partie radiale du Laplacien exprimé en coordonnées sphériques. On donne :

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (7)$$

1. Un opérateur $\hat{\mathcal{O}}$ est dit hermitien (ou hermitique ou auto-adjoint) s'il est égal à son opérateur adjoint $\hat{\mathcal{O}}^\dagger$ vérifiant ainsi : $\langle \varphi_1 | \hat{\mathcal{O}} | \varphi_2 \rangle = \langle \hat{\mathcal{O}}^\dagger \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | \hat{\mathcal{O}}^\dagger | \varphi_2 \rangle^*$. En imposant à l'opérateur hamiltonien d'être hermitien, on garantit que ses valeurs propres, que l'on interprète comme les énergies du système, sont réelles. En outre, une base orthonormée de vecteurs propres associée à ces énergies pouvant être déterminée, du fait de l'hermiticité de l'hamiltonien, cela signifie qu'il est toujours possible d'obtenir les états stationnaires de l'équation de Schrödinger. Si la condition de l'hermiticité de l'hamiltonien n'est pas satisfaite alors cela pourrait mener à des résultats non physiques, comme par exemple des énergies complexes.

$$\int_0^{+\infty} x^{2n} e^{-\beta x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} \beta^n} \left[\frac{\pi}{\beta} \right]^{1/2} \quad (8)$$

et,

$$\int_0^{+\infty} x^{2n+1} e^{-\beta x^2} dx = \frac{n!}{2 \beta^{n+1}} \quad (9)$$

Unités atomiques,

$$1 \text{ Ry} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{m_e |e|^4}{2 \hbar^2} = 2 \text{ Har} \longrightarrow \text{unité de l'énergie}$$

$$\hbar = m_e = |e| = 1 \Rightarrow \frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0} = 1 \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2 m_e} = 1/2$$

b) **Solution:** Écrivons d'abord l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène soit :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{t}_1 + \hat{t}_N + \hat{\mathcal{U}}_{eN}$$

En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer, nous figeons le mouvement du noyau par rapport à celui de l'électron. Ceci se traduit par l'annulation de l'énergie cinétique du noyau.

$$\hat{t}_1 = -\frac{\hbar^2}{2 m_e} \Delta_r^2, \quad \hat{t}_N = 0, \quad \hat{\mathcal{U}}_{eN} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z |e|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_N|} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z |e|^2}{r}$$

En se servant des unités atomiques, l'hamiltonien du système prend la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\Delta_r^2}{2} - \frac{1}{r} = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] - \frac{1}{r} \quad \text{avec } Z = 1$$

Notons que la fonction d'essai ψ_α n'est pas forcément normalisée. Nous avons :

$$E_\alpha = \frac{\langle \psi_\alpha | \hat{\mathcal{H}} | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} = \frac{A(\alpha)}{B(\alpha)}$$

$$A(\alpha) = \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \psi_\alpha^* \hat{\mathcal{H}} [\psi_\alpha] dv \quad \text{avec } dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\Rightarrow A(\alpha) = \underbrace{\int_0^{+\infty} \psi_\alpha^* \hat{\mathcal{H}} [\psi_\alpha] r^2 dr}_{I_1} \underbrace{\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi}_{I_2} = I_1 \times I_2$$

$$I_2 = [-\cos \theta]_0^\pi \times [\phi]_0^{2\pi} = -[-1 - 1] \times 2\pi = 4\pi$$

Calculons désormais I_1 , soit :

$$I_1 = -\frac{1}{2} \int_0^{+\infty} e^{-\alpha r^2} \left\{ e^{-\alpha r^2} [4\alpha^2 r^4 - 6\alpha r^2] - \frac{e^{-\alpha r^2}}{r} \right\} r^2 dr$$

En appliquant les intégrales (8) et (9) il vient :

$$A(\alpha) = 2\pi \left[\frac{3}{8} \left[\frac{\pi}{2\alpha} \right]^{1/2} \right] - \frac{1}{4\alpha}$$

Il nous reste à calculer le dénominateur,

$$B(\alpha) = 4\pi \int_0^\infty r^2 e^{-2\alpha r^2} dr = \left[\frac{\pi}{2\alpha} \right]^{3/2}$$

Finalement, l'énergie variationnelle est déterminée selon :

$$\begin{aligned} E_\alpha &= \frac{A(\alpha)}{B(\alpha)} = \sqrt{\pi} \sqrt{2} \alpha - 2^{3/2} \sqrt{\alpha} \\ \Rightarrow E_\alpha &= \sqrt{2\pi} \alpha - 2^{3/2} \sqrt{\alpha} \quad [Ryd] \end{aligned} \quad (10)$$

Calculons maintenant le point stationnaire de la fonction E_α , nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{dE_\alpha}{d\alpha}(\alpha = \alpha_0) = 0 &\Leftrightarrow \sqrt{2\pi} - \frac{2^{3/2}}{2\sqrt{\alpha_0}} = 0 \\ \Rightarrow \alpha_0 &= \frac{1}{\pi} \end{aligned} \quad (11)$$

Injectons (11) dans (10) il vient :

$$E_{\alpha_0} = \frac{\sqrt{2} - 2^{3/2}}{\sqrt{\pi}} = -0.802 [Ryd] \times 13.60 \approx -11.00 [eV] \quad (12)$$

Ainsi, la fonction d'essai s'écrira :

$$\psi_{\alpha_0} = e^{-\alpha_0 r^2} = e^{-r^2/\pi} \quad (13)$$

Par ailleurs, l'énergie exacte de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène vaut $E_n = -\frac{13.60}{n^2} [eV]$. Pour $n = 1 \Rightarrow E_n = -13.60 [eV]$. En comparant cette valeur à celle obtenue pour $E_{\alpha_0} = -11.00 [eV]$, soit :

$$\frac{|E_0 - E_{\alpha_0}|}{E_0} \simeq 13 \%$$

Cette incertitude est raisonnable tenant compte des erreurs d'arrondi et le fait que l'orbitale atomique de l'atome d'hydrogène s'écrit plutôt pour sa partie radiale : $\psi(r) \simeq e^{-\alpha r}$.

Exercice 6 (S)

Nous souhaitons estimer, par la méthode des variations, l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hélium. On prendra comme une fonction d'essai :

$$\psi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} e^{-\alpha r}$$

On négligera l'interaction électron-électron. Le calcul doit être conduit en unité atomique.

Exercice 7 (S)

1) Estimer par la méthode des variations, l'énergie de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique. On prendra comme une fonction d'essai :

$$\psi_\alpha = e^{-\alpha x^2} \quad (14)$$

Avec α est le paramètre variationnel. Comparer le résultat obtenu avec l'énergie exacte $E_0 = \frac{h\nu}{2}$.

2) Refaire le même calcul en prenant l'énergie potentielle $V(x) = cx^4$. Commenter.

A. Méthode variationnelle linéaire

Cette méthode est plus générale, elle porte également le nom de "méthode de Ritz". Elle est basée sur un choix particulier de fonctions d'essai $\tilde{\psi}$, construites à partir d'un développement linéaire des fonctions propres $\{\varphi_j\}_{j=1,n}$ soit :

$$\tilde{\psi} = \sum_j c_j \varphi_j \quad (15)$$

Les coefficients de la combinaison linéaire c_j étant inconnus. Les coefficients variationnels $\{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ sont ceux minimisant la valeur moyenne de l'hamiltonien.

c) **Première approche:** Afin d'illustrer cette procédure, nous considérons le cas où :

$$\tilde{\psi} = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \quad (16)$$

Ensuite nous effectuerons une généralisation pour une combinaison à n fonctions propres. Nous avons :

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle}$$

$$\tilde{E} = \frac{\langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | \hat{\mathcal{H}} | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle}{\langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle} = \frac{A(c_1, c_2)}{B(c_1, c_2)}$$

$$A(c_1, c_2) = \langle c_1 \varphi_1 | \hat{\mathcal{H}} | c_1 \varphi_1 \rangle + \langle c_1 \varphi_1 | \hat{\mathcal{H}} | c_2 \varphi_2 \rangle + \langle c_2 \varphi_2 | \hat{\mathcal{H}} | c_1 \varphi_1 \rangle + \langle c_2 \varphi_2 | \hat{\mathcal{H}} | c_2 \varphi_2 \rangle$$

$$= c_1^2 \langle \varphi_1 | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_1 \rangle + c_1 c_2 \langle \varphi_1 | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_2 \rangle + c_2 c_1 \langle \varphi_2 | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_1 \rangle + c_2^2 \langle \varphi_2 | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_2 \rangle$$

$$\Rightarrow A(c_1, c_2) = c_1^2 \hat{\mathcal{H}}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{\mathcal{H}}_{12} + c_2^2 \hat{\mathcal{H}}_{22}$$

L'opérateur $\hat{\mathcal{H}}$ est hermitique (ou hermitien) alors $\hat{\mathcal{H}}_{12} = \hat{\mathcal{H}}_{21}$. Calculons désormais le dénominateur $B(c_1, c_2)$, de façon analogue nous obtenons :

$$B(c_1, c_2) = c_1^2 \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + c_1 c_2 \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + c_2 c_1 \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle + c_2^2 \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle$$

$$B(c_1, c_2) = c_1^2 \hat{\mathcal{O}}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{\mathcal{O}}_{12} + c_2^2 \hat{\mathcal{O}}_{22}$$

Il en découle,

$$\tilde{E} = \frac{c_1^2 \hat{\mathcal{H}}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{\mathcal{H}}_{12} + c_2^2 \hat{\mathcal{H}}_{22}}{c_1^2 \hat{\mathcal{O}}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{\mathcal{O}}_{12} + c_2^2 \hat{\mathcal{O}}_{22}} \quad (17)$$

Qu'on écrira sous la forme :

$$\tilde{E} [c_1^2 \hat{\mathcal{O}}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{\mathcal{O}}_{12} + c_2^2 \hat{\mathcal{O}}_{22}] = [c_1^2 \hat{\mathcal{H}}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{\mathcal{H}}_{12} + c_2^2 \hat{\mathcal{H}}_{22}] \quad (18)$$

Minimisons cette dernière expression, soit $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_j}(c_j = c_j^{(0)}) = 0$. Nous commencerons par dériver (18) par rapport au premier coefficient c_1 ² :

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_1}}_{=0} [c_1^2 \hat{O}_{11} + 2 c_1 c_2 \hat{O}_{12} + c_2^2 \hat{O}_{22}] + \tilde{E} [2 c_1 \hat{O}_{11} + 2 c_2 \hat{O}_{12}] = [2 c_1 \hat{H}_{11} + 2 c_2 \hat{H}_{12}]$$

$$\Rightarrow \tilde{E} [2 c_1 \hat{O}_{11} + 2 c_2 \hat{O}_{12}] = [2 c_1 \hat{H}_{11} + 2 c_2 \hat{H}_{12}]$$

$$\Rightarrow 2 c_1 \hat{H}_{11} + 2 c_2 \hat{H}_{12} - \tilde{E} [2 c_1 \hat{O}_{11} + 2 c_2 \hat{O}_{12}] = 0$$

$$\Rightarrow c_1 [\hat{H}_{11} - \tilde{E} \hat{O}_{11}] + c_2 [\hat{H}_{12} - \tilde{E} \hat{O}_{12}] = 0 \quad (19)$$

De façon analogue avec le deuxième coefficient c_2 , on obtient :

$$c_1 [\hat{H}_{21} - \tilde{E} \hat{O}_{21}] + c_2 [\hat{H}_{22} - \tilde{E} \hat{O}_{22}] = 0 \quad (20)$$

A partir des équations algébriques (19) et (20), nous obtenons le système matriciel suivant :

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_{11} - \tilde{E} \hat{O}_{11} & \hat{H}_{12} - \tilde{E} \hat{O}_{12} \\ \hat{H}_{21} - \tilde{E} \hat{O}_{21} & \hat{H}_{22} - \tilde{E} \hat{O}_{22} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (21)$$

La solution triviale est donnée par $c_1 = 0$ et $c_2 = 0$. Cette solution n'est pas intéressante physiquement. Ce système d'équations admet une solution, autre que la solution triviale, si et seulement si le déterminant :

$$\begin{vmatrix} \hat{H}_{11} - \tilde{E} \hat{O}_{11} & \hat{H}_{12} - \tilde{E} \hat{O}_{12} \\ \hat{H}_{21} - \tilde{E} \hat{O}_{21} & \hat{H}_{22} - \tilde{E} \hat{O}_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (22)$$

Le calcul de ce déterminant donne :

$$(\hat{H}_{11} - \tilde{E} \hat{O}_{11}) \times (\hat{H}_{22} - \tilde{E} \hat{O}_{22}) - (\hat{H}_{12} - \tilde{E} \hat{O}_{12}) \times (\hat{H}_{21} - \tilde{E} \hat{O}_{21}) = 0 \quad (23)$$

La base $\{\varphi_1, \varphi_2\}$ étant orthonormée, ainsi $\hat{O}_{12} = \hat{O}_{21} = 0$ et $\hat{O}_{11} = \hat{O}_{22} = 1$. De plus l'opérateur hamiltonien est hermitien $\Rightarrow \hat{H}_{12} = \hat{H}_{21}$ et après réarrangement nous obtenons :

$$\tilde{E}^2 - (\hat{H}_{22} + \hat{H}_{11})\tilde{E} + \hat{H}_{11} \hat{H}_{22} - \hat{H}_{12}^2 = 0 \quad (24)$$

Il en résulte un polynôme de second degré en \tilde{E} . La résolution de ce polynôme donnera deux racines \tilde{E}_1 et \tilde{E}_2 . Nous choisirons ensuite la racine ayant la valeur la plus faible (basse énergie). La substitution de cette racine dans le système matriciel (21) donnera un système de deux équations algébriques. La résolution de ces dernières conduit à la détermination des coefficients de la combinaison c_1 et c_2 permettant donc la minimisation de l'énergie du système quantique. La généralisation du déterminant ci-dessus (Eq. (22)) est immédiate :

$$|\hat{H}_{ij} - \tilde{E} \hat{O}_{ij}| = 0 \quad (25)$$

C'est le déterminant séculaire. C'est un système d'équations de degré n en \tilde{E} menant à n valeurs propres de l'énergie. Soulignons finalement que l'accroissement du nombre de paramètres ajustables améliore le résultat, mais risque d'accroître également la complexité du problème.

2. En toute rigueur une fois qu'on a dérivé nous devons absolument remplacer c_1 par $c_1^{(0)}$ et c_2 par $c_2^{(0)}$ (ce sont les valeurs optimales des coefficients de la combinaison, au sens de la minimisation de l'énergie). Afin de ne pas alourdir davantage les écritures mathématiques, nous avons gardé la même notation des coefficients.

d) **Deuxième approche ****: dans cette approche, la fonction d'essai est toujours une combinaison linéaire de fonctions connues (par exemple les orbitales atomiques). Ces fonctions sont normalisées.

$$\tilde{\psi} = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$$

et,

$$\delta_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (26)$$

La condition de normalisation $\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle = 1$ impose que la modification d'un coefficient engendre simultanément une modification des $n - 1$ autres coefficients de la combinaison afin de maintenir la norme constante. En effet, pour $n = 2$ il vient :

$$|\tilde{\psi}|^2 = \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle = \text{cst} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow |\tilde{\psi}|^2 &= \langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle = c_1^2 \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + c_1 c_2 \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle + c_2 c_1 \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle + c_2^2 \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \\ &\Rightarrow |\tilde{\psi}|^2 = c_1^2 + c_2^2 + 2 c_1 c_2 \delta_{12} = \text{cst} \end{aligned}$$

Toute variation de c_1 entraîne mécaniquement celle de c_2 et inversement. Le Lagrangien du système, sous la contrainte de normalisation s'écrit :

$$\mathcal{L} = \langle \tilde{\psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi} \rangle - \lambda \underbrace{[\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle - 1]}_{\text{contrainte}} \quad (28)$$

Avec λ est le multiplicateur de Lagrange. Ce coefficient mesure le poids de la contrainte imposée.

$$\mathcal{L} = \underbrace{\langle \tilde{\psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi} \rangle}_{\text{énergie}} - \lambda \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle + \lambda$$

Ainsi, le multiplicateur λ doit avoir nécessairement les dimensions d'une énergie. Notons :

$$\lambda = \tilde{\varepsilon}$$

$$\mathcal{L} = \langle \tilde{\psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi} \rangle - \tilde{\varepsilon} \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle + \tilde{\varepsilon}$$

$$\Rightarrow \mathcal{L} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \hat{\mathcal{H}}_{ij} - \tilde{\varepsilon} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \hat{\mathcal{O}}_{ij} + \tilde{\varepsilon}$$

La minimisation du Lagrangien donne :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d\mathcal{L}}{dc_i} &= \sum_{j=1}^n c_j \hat{\mathcal{H}}_{ij} - \tilde{\varepsilon} \sum_{j=1}^n c_j \hat{\mathcal{O}}_{ij} = 0 \\ &\Rightarrow \sum_{j=1}^n c_j [\hat{\mathcal{H}}_{ij} - \tilde{\varepsilon} \hat{\mathcal{O}}_{ij}] = 0 \end{aligned}$$

Nous retrouvons ainsi le déterminant séculaire :

$$|\hat{\mathcal{H}}_{ij} - \tilde{\varepsilon} \hat{\mathcal{O}}_{ij}| = 0$$

Exercice 8  

Considérons un électron π astreint à se mouvoir par délocalisation au sein d'une molécule conjuguée de longueur a . Moyennant certaines approximations, ce système est analogue à celui d'une particule sur un segment ou dans une boîte unidimensionnelle. Le comportement de cet électron est décrit par la fonction d'essai :

$$\varphi_n(x) = x^n (a - x)^n \quad (29)$$

Afin de simplifier le problème, on prendra a égale à l'unité de longueur et $\{\varphi_n(x)\}_{n=1,2}$. Ainsi, la fonction d'essai "globale" de ce système s'écrit :

$$\tilde{\psi}(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x) = c_1 \underbrace{x(a-x)}_{\varphi_1} + c_2 \underbrace{x^2(a-x)^2}_{\varphi_2} \quad (30)$$

Nous souhaitons estimer l'énergie totale de l'électron par la méthode des variations linéaires (Méthode de Ritz).

- 1) Déterminer les coefficients de la combinaison linéaire c_1 et c_2 . Écrire l'expression de $\tilde{\psi}(x)$ conduisant à la meilleure combinaison linéaire possible (au sens de l'énergie minimale).
- 2) Estimer l'énergie variationnelle \tilde{E} . Comparer le résultat obtenu à l'énergie exacte $E_0 = \frac{h^2}{8ma^2}$. Commenter
- 3) Comparer le graphe de $\tilde{\psi}(x)$ à celui de la fonction d'onde exacte de la particule sur un segment dans son état fondamental, soit :

$$\psi_0(x, a = 1) = \sqrt{2} \sin(\pi x) \quad (31)$$

- 4) L'analogie avec la particule dans une boîte unidimensionnelle est-elle justifiée ?

On donne :

$$\int_0^1 x^m (1-x)^n dx = \frac{m!n!}{(m+n+1)!} \quad (32)$$

et,

$$V = \varepsilon_0 x \quad (33)$$

e) **Solution** A partir du déterminant séculaire $|\hat{\mathcal{H}}_{ij} - \tilde{E} \hat{\mathcal{O}}_{ij}| = 0$, écrivons ses éléments pour $i, j = 1, 2$ soit:

$$\begin{vmatrix} \hat{\mathcal{H}}_{11} - \tilde{E} \hat{\mathcal{O}}_{11} & \hat{\mathcal{H}}_{12} - \tilde{E} \hat{\mathcal{O}}_{12} \\ \hat{\mathcal{H}}_{21} - \tilde{E} \hat{\mathcal{O}}_{21} & \hat{\mathcal{H}}_{22} - \tilde{E} \hat{\mathcal{O}}_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (34)$$

La base des fonctions propres $\{\varphi_1, \varphi_2\}$ est orthonormée $\Rightarrow \hat{\mathcal{O}}_{11} = \hat{\mathcal{O}}_{22} = 1$ et $\hat{\mathcal{O}}_{12} = \hat{\mathcal{O}}_{21} = 0$. D'un autre coté l'opérateur hamiltonien est hermitique $\Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{12} = \hat{\mathcal{H}}_{21}$, ainsi le déterminant séculaire se réécrit selon :

$$\begin{vmatrix} \hat{\mathcal{H}}_{11} - \tilde{E} & \hat{\mathcal{H}}_{12} \\ \hat{\mathcal{H}}_{12} & \hat{\mathcal{H}}_{22} - \tilde{E} \end{vmatrix} = 0 \quad (35)$$

Écrivons d'abord l'hamiltonien du système :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 x \quad (36)$$

Calculons ensuite les termes matriciels $\hat{\mathcal{H}}_{11}$, $\hat{\mathcal{H}}_{22}$ et $\hat{\mathcal{H}}_{12} = \hat{\mathcal{H}}_{21}$.

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{11} &= \int_0^1 \varphi_1(x) \hat{\mathcal{H}}[\varphi_1(x)] dx \\ &= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 x \right] x(1-x) dx \\ &= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2(x-x^2)}{dx^2} + V_0 x^2(1-x) \right] dx \\ &= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{\hbar^2}{m} + V_0 x^2(1-x) \right] dx \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{m} \int_0^1 x(1-x) dx + V_0 \int_0^1 x^3(1-x)^2 dx \right] \\ \hat{\mathcal{H}}_{11} &= \left[\frac{\hbar^2}{m} \frac{1!1!}{3!} + V_0 \frac{3!2!}{6!} \right] = c_1^2 \left[\frac{\hbar^2}{6m} + V_0 \frac{1}{60} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{22} &= \int_0^1 \varphi_2(x) \hat{\mathcal{H}}[\varphi_2(x)] dx \\ &= \int_0^1 x^2(1-x)^2 \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 x \right] x^2(1-x)^2 dx \\ &= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2(x^2-2x^4+x^6)}{dx^2} + V_0 x^3(1-x)^2 \right] dx \\ &= \int_0^1 x^2(1-x)^2 \left[\frac{\hbar^2}{m} (1-12x^2+15x^4) + V_0 x^2(1-x) \right] dx \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{m} \left[\int_0^1 x^2(1-x)^2 dx - 12 \int_0^1 x^4(1-x)^2 dx + 15 \int_0^1 x^6(1-x)^2 dx \right] + V_0 \int_0^1 x^4(1-x)^3 dx \right] \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{2!2!}{5!} - \frac{124!2!}{7!} + \frac{156!2!}{9!} \right] + \frac{V_0 4!3!}{8!} \right] \Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{22} = \left[\frac{\hbar^2}{m} \times 0.20 + 242.90 \times V_0 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{12} = \hat{\mathcal{H}}_{21} &= \int_0^1 \varphi_1(x) \hat{\mathcal{H}}[\varphi_2(x)] dx = \int_0^1 \varphi_2(x) \hat{\mathcal{H}}[\varphi_1(x)] dx \\ &= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 x \right] x^2(1-x)^2 dx \\ &= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2(x^2-2x^4+x^6)}{dx^2} + V_0 x^3(1-x)^2 \right] dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^1 x(1-x) \left[\frac{\hbar^2}{m} (1 - 12x^2 + 15x^4) + V_0 x^3 (1-x)^2 \right] dx \\
&= \left[\frac{\hbar^2}{m} \left[\int_0^1 x(1-x) dx - 12 \int_0^1 x^3(1-x) dx + 15 \int_0^1 x^5(1-x) dx \right] + V_0 \int_0^1 x^4(1-x)^3 dx \right] \\
&\Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{12} = \hat{\mathcal{H}}_{21} = \left[\frac{V_0}{280m} - 0.01 \times \frac{\hbar^2}{m} \right]
\end{aligned}$$

Le déterminant (35) vaut :

$$(\hat{\mathcal{H}}_{11} - \tilde{E}) (\hat{\mathcal{H}}_{22} - \tilde{E}) - \hat{\mathcal{H}}_{12}^2 \tilde{E} = 0 \quad (37)$$

Après réarrangement nous obtenons :

$$\tilde{E}^2 - (\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22}) \tilde{E} + \hat{\mathcal{H}}_{11} \hat{\mathcal{H}}_{22} - \hat{\mathcal{H}}_{12}^2 = 0 \quad (38)$$

En posant $\tilde{E} = x$, $A = 1$, $B = (\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22})$ et $C = \hat{\mathcal{H}}_{11} \hat{\mathcal{H}}_{22} - \hat{\mathcal{H}}_{12}^2$, nous obtenons le polynôme de second ordre suivant : $Ax^2 - Bx + C = 0$. Le discriminant vaut $\Delta = B^2 - 4AC$. Si $\Delta > 0$ les racines valent : $x_1 = \frac{\sqrt{\Delta} - B}{2A}$ et $x_2 = \frac{-\sqrt{\Delta} - B}{2A}$. Ainsi,

$$\tilde{E}_1 = \frac{\sqrt{(\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22})^2 - 4(\hat{\mathcal{H}}_{11} \hat{\mathcal{H}}_{22} - \hat{\mathcal{H}}_{12}^2)} + (\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22})}{2} \quad (39)$$

$$\tilde{E}_2 = \frac{-\sqrt{(\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22})^2 - 4(\hat{\mathcal{H}}_{11} \hat{\mathcal{H}}_{22} - \hat{\mathcal{H}}_{12}^2)} + (\hat{\mathcal{H}}_{11} + \hat{\mathcal{H}}_{22})}{2} \quad (40)$$

Rappelons,

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}_{11} &= \left[\frac{\hbar^2}{6m} + V_0 \frac{1}{60} \right] \\
\hat{\mathcal{H}}_{22} &= \left[\frac{\hbar^2}{m} \times 0.20 + 242.90 \times V_0 \right] \\
\hat{\mathcal{H}}_{12} = \hat{\mathcal{H}}_{21} &= \left[\frac{V_0}{280m} - 0.01 \times \frac{\hbar^2}{m} \right]
\end{aligned}$$

En adoptant le système des unités atomiques, posons $\hbar = m = V_0 = 1$. Ainsi $\hat{\mathcal{H}}_{11} \simeq 0.18 [Ry]$, $\hat{\mathcal{H}}_{22} \simeq 243 [Ry]$ et $\hat{\mathcal{H}}_{12} = \hat{\mathcal{H}}_{21} \simeq -0.01 [Ry]$. Ainsi l'énergie minimale est enregistrée pour la deuxième racine soit :

$$\tilde{E}_2 \simeq -4.31 [Ry] \quad (41)$$

En remplaçant cette valeur dans le système matriciel (21) nous obtenons : $c_1 \simeq 0.002 c_2$. En tenant compte de la condition de normalisation³ $c_1^2 + c_2^2 = 1$, nous obtenons $c_2 = 10 \Rightarrow c_1 = 0.02$ et la fonction d'essai prend la forme :

$$\tilde{\psi}(x) = 0.02 \underbrace{x(a-x)}_{\varphi_1} + 10 \underbrace{x^2(a-x)^2}_{\varphi_2} \quad (42)$$

3. Nous rappelons que $\hat{\mathcal{O}}_{12} = \hat{\mathcal{O}}_{21} = 0$ et $\hat{\mathcal{O}}_{11} = \hat{\mathcal{O}}_{22} = 1$.

Exercice 9 ☞ Ⓢ

Montrer que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 2 \int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0$$

Exercice 10 ☞ Ⓢ

Calculer en utilisant la méthode des variations, l'énergie de l'état fondamental de l'atome de Hélium. L'hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_1^2 + \nabla_2^2] - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{1,2}} \quad (43)$$

Négliger l'interaction électron - électron.

Exercice 11 ☞ Ⓢ

L'hamiltonien de l'oscillateur harmonique est :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \underbrace{\frac{kx^2}{2}}_{\text{pot. harmonique}} \quad (44)$$

Avec μ est la masse réduite. La fonction d'essai est donnée par :

$$\psi_\beta = e^{-\beta x^2} \quad (45)$$

Avec β est le paramètre variationnel.

- 1) Calculer par la méthode variationnelle l'énergie de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique. Comparer le résultat obtenu à l'énergie exacte $E_0 = \frac{\hbar\nu}{2}$. Commenter
- 2) Refaire le même calcul en changeant l'expression de l'énergie potentielle $V(x) = cx^4$. Commenter

Exercice 12 ☞ Ⓢ

Un électron π astreint à se mouvoir le long d'une molécule conjuguée de longueur a ($0 \leq x \leq a$). La fonction d'essai s'écrit comme une combinaison linéaire des deux premières fonctions propres d'une particule dans une boîte unidimensionnelle soit :

$$\psi_c = c_1 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + c_2 \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \quad (46)$$

La position moyenne de l'électron est $\langle x \rangle = a/2$ et la variance associée à la position vaut $\sigma_x^2 = \frac{a^2}{12} \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2 n^2} \right\}$.

- 1) Montrer que pour n très grand, $\langle x \rangle$ et σ_x^2 sont accord avec leur équivalent classique.

2) Calculer en utilisant la méthode variationnelle l'énergie de l'état fondamental de l'électron π .
On donne,

$$V(x) = \begin{cases} V_0 x & \text{si } 0 \leq x \leq a/2 \\ V_0 (a - x) & \text{si } a/2 \leq x \leq a \end{cases} \quad (47)$$

Gardez le même énoncé et remplacez la fonction d'essai par :

$$\psi_\alpha(x) = c \left[\left(x - \frac{x^2}{a} \right) + \alpha \left(x - \frac{x^2}{a} \right)^2 \right] \quad (48)$$

Avec α est le paramètre variationnel et c est la constante de normalisation.

Exercice ③ ☞ Ⓢ

Un électron π astreint à se mouvoir le long d'une molécule conjuguée de longueur a ($0 \leq x \leq a$). La probabilité de trouver la particule sur la position x et $x + dx$ est donnée par :

$$p(x) dx = \frac{2}{a} \sin^2 \left(\frac{n \pi x}{a} \right) dx \quad (49)$$

- 1) Montrer que $p(x)$ est normalisée.
- 2) Calculer la probabilité de trouver la particule sur la portion 0 à $a/2$.
- 3) Calculer la position moyenne de la particule. Commenter.
- 4) Calculer la variance associée à la position $\sigma_x^2 = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$.

On donne :

$$\int \sin^2(\alpha x) dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin(2\alpha x)}{4\alpha}$$

$$\int x \sin^2(\alpha x) dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x \sin(2\alpha x)}{4\alpha} - \frac{\cos(2\alpha x)}{8\alpha^2}$$

$$\int x^2 \sin^2(\alpha x) dx = \frac{x^3}{6} - \left(\frac{x^2}{4\alpha} - \frac{1}{8\alpha^3} \right) \sin(2\alpha x) - \frac{x \cos(2\alpha x)}{4\alpha^2}$$

Exercice ④ ☞ Ⓢ

Nous souhaitons déterminer l'énergie de l'état fondamental \tilde{E} d'un oscillateur harmonique. Compte tenu de la symétrie du problème, nous considérerons une fonction d'essai de la forme :

$$\tilde{\psi}_\alpha = \cos(\alpha x) \quad \text{avec} \quad -\frac{\pi}{2\alpha} \leq x \leq \frac{\pi}{2\alpha} \quad (50)$$

Avec α étant le paramètre variationnel. Comparer le résultat obtenu à l'énergie de l'état fondamental exacte $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$. Nous rappelons l'hamiltonien de ce système :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \quad (51)$$

Exercice ⑤  **⑤**

En utilisant le théorème variationnel, calculer la limite supérieure pour l'énergie de l'état fondamental. Utiliser la fonction d'essai normalisée suivante :

$$\psi(\tilde{x}) = \frac{\sqrt{15}}{a^{5/2}} x(a-x) \quad (52)$$

Exercice ⑥  **⑤**

Nous souhaitons déterminer l'énergie de l'état fondamental \tilde{E} d'un oscillateur harmonique. Nous considérons une fonction d'essai de la forme :

$$\tilde{\psi}(x) = \frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2} \quad (53)$$

Afin de faciliter la résolution des intégrales, on donne :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(1 + \alpha x^2)^n} = \frac{(2n-3)(2n-5)(2n-7)\dots(1)\pi}{(2n-2)(2n-4)(2n-6)\dots(2)\sqrt{\alpha}} \quad (54)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 dx}{(1 + \alpha x^2)^n} = \frac{(2n-5)(2n-7)\dots(1)\pi}{(2n-2)(2n-4)\dots(2)\sqrt[3]{\alpha}} \quad (55)$$

III. Méthode des perturbations

Cette méthode est largement utilisée pour le traitement quantique des systèmes complexes de type polyélectroniques (atome, molécule, agrégats ... etc) afin de résoudre l'équation de Schrödinger. Dans ce chapitre il est question uniquement de la méthode des perturbations indépendante du temps.

A. Système quantique non-dégénéré

Nous examinons dans cette section le cas où aucun état propre du système de référence (sans perturbation) n'est dégénéré. Le principe de base de cette méthode d'approximation repose sur la décomposition de l'hamiltonien du système en deux contributions distinctes :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \gamma \hat{\mathcal{H}}^{(1)} \quad (56)$$

Dans cette configuration les fonctions propres $\psi_k^{(0)}$ et les valeurs propres $E_k^{(0)}$ sont supposées connues avec exactitude, soit :

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} \quad (57)$$

La deuxième contribution $\gamma \hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ constitue la perturbation du système. Une correction de l'hamiltonien sans perturbation $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$. Le paramètre $\gamma \ll 1$ est un facteur d'échelle. Lorsque $\gamma = 0$ cela signifie que le système n'est soumis à aucune perturbation. En revanche, lorsque $\gamma = 1$ cela signifie que le système est totalement perturbé⁴. Toute la problématique consiste à trouver les fonctions et les valeurs propres de l'hamiltonien global $\hat{\mathcal{H}}$:

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (58)$$

4. Il faut comprendre que le passage de l'état non-perturbé ($\gamma = 0$) à l'état perturbé ($\gamma = 1$) se produit à travers une infinité d'états intermédiaires $\gamma + \epsilon, \gamma + 2\epsilon, \gamma + 3\epsilon, \dots$

Un développement en série des vecteurs propres Ψ_k et des valeurs propres E_k donne :

$$\Psi_k = \psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} + \gamma^2 \psi_k^{(2)} + O(\gamma^3) \quad (59)$$

et,

$$E_k = E_k^{(0)} + \gamma E_k^{(1)} + \gamma^2 E_k^{(2)} + O(\gamma^3) \quad (60)$$

La quantité $O(\gamma^3)$ exprime les termes d'ordre supérieur ou égale à trois. L'influence de ces termes n'est pas significative. Tenant compte des équations (56), (58), (59) et (60) il en ressort :

$$\begin{aligned} & [\hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \gamma \hat{\mathcal{H}}^{(1)}] [\psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} + \gamma^2 \psi_k^{(2)}] = [E_k^{(0)} + \gamma E_k^{(1)} + \gamma^2 E_k^{(2)}] [\psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} + \gamma^2 \psi_k^{(2)}] \\ \Rightarrow & [\hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \gamma \hat{\mathcal{H}}^{(1)}] [\psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} + \gamma^2 \psi_k^{(2)}] - [E_k^{(0)} + \gamma E_k^{(1)} + \gamma^2 E_k^{(2)}] [\psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} + \gamma^2 \psi_k^{(2)}] = 0 \end{aligned}$$

La distribution terme par terme et la factorisation de γ conduit à :

$$\gamma [\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_k^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}^{(1)} \psi_k^{(0)} - E_k^{(0)} \psi_k^{(1)} - E_k^{(1)} \psi_k^{(0)}] + \gamma^2 [\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_k^{(2)} + \hat{\mathcal{H}}^{(1)} \psi_k^{(1)} - E_k^{(0)} \psi_k^{(2)} - E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} - E_k^{(2)} \psi_k^{(0)}] = 0$$

$$\gamma [\psi_k^{(0)} (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(1)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)})] + \gamma^2 [\psi_k^{(0)} E_k^{(2)} + \psi_k^{(1)} (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(2)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)})] = 0 \quad (61)$$

Les termes en $O(\gamma^3)$ n'interviennent pas dans les calculs. Commençons par le terme de premier ordre en γ :

$$\begin{aligned} & \gamma [\psi_k^{(0)} (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(1)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)})] = 0 \\ \Rightarrow & [\psi_k^{(0)} (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(1)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)})] = 0 \end{aligned}$$

Multiplions à gauche par le conjugué de $\psi_k^{(0)}$ soit $\psi_k^{(0)*}$ et intégrons :

$$\begin{aligned} & \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle - E_k^{(1)} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle}_{=1} + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle - E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = 0 \\ \Rightarrow & E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle - E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (62)$$

Avec $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ étant un opérateur hermitique, nous pouvons écrire :

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = \langle \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle \quad (63)$$

Injectons (63) dans (62) nous obtenons l'expression finale :

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (64)$$

C'est l'énergie de la perturbation au premier ordre en γ . Calculer $E_k^{(1)}$ revient donc à déterminer la moyenne de l'opérateur perturbation dans l'état non perturbé $\psi_k^{(0)}$. Il en résulte que la méthode des perturbations est conditionnée par la possibilité :

- 1) D'une décomposition de l'hamiltonien global en deux contributions. Une première partie prédominante $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ décrivant le système en absence de toutes perturbations. Une deuxième partie $\gamma \hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ tenant

compte uniquement de l'effet de la perturbation du système en question.

2) De connaître exactement les fonctions propres $\psi_k^{(0)}$ du terme non perturbatif.

Cherchons désormais la fonction d'onde "perturbée" $\psi_k^{(1)}$ au premier ordre. Cette fonction se développe linéairement sur la base orthogonale des fonctions propres de $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$, soit :

$$\psi_k^{(1)} = \sum_l c_{kl} \psi_l^{(0)} \quad (65)$$

D'un autre coté nous avons déjà écrit pour la perturbation de premier ordre :

$$\Rightarrow [\psi_k^{(0)}(\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(1)}(\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)})] = 0 \quad (66)$$

En substituant (65) dans (66) il vient :

$$(\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) \psi_k^{(0)} + \sum_l c_{kl} \psi_l^{(0)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)}) = 0 \quad (67)$$

$$\Rightarrow c_{kl} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)}) \psi_l^{(0)} = -(\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) \psi_k^{(0)} \quad (68)$$

Multiplions à gauche par $\psi_l^{(0)*}$ et intégrons :

$$\begin{aligned} c_{kl} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_l^{(0)} \rangle - E_k^{(0)} \underbrace{\langle \psi_l^{(0)} | \psi_l^{(0)} \rangle}_{=1} &= - \langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle - E_k^{(1)} \underbrace{\langle \psi_l^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle}_{=0} \\ c_{kl} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_l^{(0)} \rangle - E_k^{(0)} &= - \langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \\ c_{kl} [E_l^{(0)} - E_k^{(0)}] &= - \langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \\ c_{kl} &= - \frac{\langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{\overbrace{\langle \psi_l^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle}^{P_{kl}}}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}} \end{aligned} \quad (69)$$

Où P_{kl} est appelé dans la littérature *intégrale de perturbation*. Il en résulte l'expression finale de la fonction d'onde globale du système :

$$\begin{aligned} \Psi_k &= \psi_k^{(0)} + \gamma \psi_k^{(1)} \\ \Rightarrow \Psi_k &= \psi_k^{(0)} + \gamma \underbrace{\sum_{l \neq k} \frac{P_{kl}}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}} \psi_l^{(0)}}_{\psi_k^{(1)}} \end{aligned} \quad (70)$$

Avec un raisonnement similaire, c'est-à-dire en identifiant les termes en γ^2 à partir de (61), nous obtenons les corrections du second ordre suivantes :

$$E_k^{(2)} = \sum_{l \neq k} \frac{P_{kl}^2}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}} \quad (71)$$

Et pour la fonction d'onde perturbée au second ordre :

$$\Rightarrow \psi_k^{(2)} = \sum_{l \neq k, s \neq k} \left[\frac{P_{kl} P_{sl}}{(E_k^{(0)} - E_l^{(0)}) (E_k^{(0)} - E_s^{(0)})} - \frac{P_{kk} P_{ks}}{(E_k^{(0)} - E_s^{(0)})} \right] \psi_s^{(0)} \quad (72)$$

En additionnant (72) à (70) nous obtenons la fonction d'onde "globale" du système en tenant compte des corrections des premier et second ordres :

$$\Rightarrow \Psi_k = \underbrace{\psi_k^{(0)} + \gamma \sum_{l \neq k} \frac{P_{kl}}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}} \psi_l^{(0)}}_{\psi_k^{(1)}} + \gamma^2 \underbrace{\sum_{l \neq k, s \neq k} \left[\frac{P_{kl} P_{sl}}{(E_k^{(0)} - E_l^{(0)}) (E_k^{(0)} - E_s^{(0)})} - \frac{P_{kk} P_{ks}}{(E_k^{(0)} - E_s^{(0)})} \right] \psi_s^{(0)}}_{\psi_k^{(2)}} \quad (73)$$

Ses valeurs propres correspondantes s'obtiennent suivant :

$$E_k = E_k^{(0)} + \underbrace{P_{kk}}_{E_k^{(1)}} + \underbrace{\sum_{l \neq k} \frac{P_{kl}^2}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}}}_{E_k^{(2)}} \quad (74)$$

Il est possible d'atteindre n'importe quel ordre en suivant le cheminement développé pour la correction du premier ordre. Il faut noter toutefois que la manipulation de l'expression (73) est lourde, très souvent les *interactions intramoléculaires*, matérialisées par les intégrales P_{kk} , sont négligées au détriment des *interactions intermoléculaires*⁵. Par conséquent l'équation (73) devient :

$$\Rightarrow \Psi_k = \psi_k^{(0)} + \gamma \sum_{l \neq k} \frac{P_{kl}}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}} \psi_l^{(0)} + \gamma^2 \sum_{l \neq k, s \neq k} \frac{P_{kl} P_{sl}}{(E_k^{(0)} - E_l^{(0)}) (E_k^{(0)} - E_s^{(0)})} \psi_s^{(0)} \quad (75)$$

B. Système quantique dégénéré **

Dans ce cas de figure, qui très fréquent, nous tacherons de répondre à la question : parmi les fonctions propres de $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$, quelle est la fonction qui servira au calcul de la fonction d'onde perturbée ? Mathématiquement, la fonction d'onde d'un état n fois dégénérés est :

$$\psi_k^{(0)} = \sum_n c_n \psi_{k,n}^{(0)} \quad (76)$$

Pour la perturbation de premier ordre, nous avons déjà écrit :

$$\psi_k^{(0)} (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) + \psi_k^{(1)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)}) = 0 \quad (77)$$

Par substitution de (76) dans (77) nous obtenons :

$$\psi_k^{(1)} (\hat{\mathcal{H}}^{(0)} - E_k^{(0)}) = - \sum_n c_n (\hat{\mathcal{H}}^{(1)} - E_k^{(1)}) \psi_{k,n}^{(0)} \quad (78)$$

Multiplions à gauche par $\psi_{k,m}^{(0)*}$ (le conjugué complexe de l'une des fonctions de la base $\psi_{k,n}^{(0)}$) et intégrons :

$$\langle \psi_{k,m}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle - E_k^{(0)} = - \sum_n c_n \left[\langle \psi_{k,m}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \psi_{k,n}^{(0)} \rangle - E_k^{(1)} \langle \psi_{k,m}^{(0)} | \psi_{k,n}^{(0)} \rangle \right] \quad (79)$$

5. Cette approximation trouve une application notamment dans la *théorie des orbitales frontières*

Avec $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$ étant un opérateur hermitique, nous pouvons écrire :

$$\langle \psi_{k,m}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \psi_{k,n}^{(1)} \rangle = \langle \psi_{k,m}^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_{k,n}^{(1)} \rangle = \langle \hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_{k,m}^{(0)} | \psi_{k,n}^{(1)} \rangle = E_k^{(0)}$$

Avec,

$$\hat{\mathcal{H}}^{(0)} \psi_{k,m}^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_{k,m}^{(0)}$$

De (79) nous en déduisons :

$$\sum_n c_n [\hat{\mathcal{H}}_{m,n}^{(1)} - \delta_{m,n} E_k^{(1)}] = 0 \quad (80)$$

$$\Rightarrow [\hat{\mathcal{H}}_{m,n}^{(1)} - \delta_{m,n} E_k^{(1)}] = 0 \quad (81)$$

Écrivons ce déterminant séculaire pour $n = 2$ ($m = n$) :

$$\begin{pmatrix} \hat{\mathcal{H}}_{11}^{(1)} & \hat{\mathcal{H}}_{12}^{(1)} \\ \hat{\mathcal{H}}_{21}^{(1)} & \hat{\mathcal{H}}_{22}^{(1)} \end{pmatrix} - E_k^{(1)} \times \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} \\ \delta_{21} & \delta_{22} \end{pmatrix} = 0$$

La base $\psi_{k,n}^{(0)}$ étant orthogonale : $\delta_{21} = \delta_{12} = 0$ alors :

$$\begin{pmatrix} \hat{\mathcal{H}}_{11}^{(1)} - E_k^{(1)} \delta_{11} & \hat{\mathcal{H}}_{12}^{(1)} \\ \hat{\mathcal{H}}_{21}^{(1)} & \hat{\mathcal{H}}_{22}^{(1)} - E_k^{(1)} \delta_{22} \end{pmatrix} = 0$$

La résolution de ce déterminant donne un polynôme caractéristique d'ordre deux en $E_k^{(1)}$. Les racines de ce polynôme sont $E_{k,1}^{(1)}$ et $E_{k,2}^{(1)}$. Nous terminons cette section en disant que la théorie des perturbations consiste en une succession de corrections d'un problème non perturbé. Les méthodes des variations et des perturbations sont susceptibles d'obtenir de très bons résultats si elles sont appliquées de façon correcte et rigoureuse.

Exercice ⑦ ⇔ ⑤

Identifier les termes $\hat{\mathcal{H}}^{(0)}$, $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$, $\psi^{(0)}$ et $E^{(0)}$ pour les problèmes suivants :

1) Un oscillateur gouverné par le potentiel :

$$V(x) = \frac{k x^2}{2} + \frac{\gamma x^3}{6} + \frac{\gamma x^4}{24} \quad (82)$$

2) Particule dans une boîte à une dimension.

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a/2 \\ b & a/2 < x < a \end{cases} \quad (83)$$

3) Un atome d'hydrogène soumis à champ électrique d'intensité $|\vec{e}|$. L'hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + e\epsilon \cos\theta \quad (84)$$

Exercice ⑧ ⇔ ⑤

Un électron π astreint à se mouvoir le long d'une molécule conjuguée de longueur a ($0 \leq x \leq a$). Sur la portion $x = a/4$ à $x = 3a/4$ la particule est régit par le potentiel $V(x) = \varepsilon$. En dehors de

cette portion le potentiel est nul $V(x) = 0$.

1) Calculer l'énergie de la première correction $E^{(1)}$ pour :

- a- L'état fondamental $E_{n=1}^{(0)}$.
- b- Le premier état excité $E_{n=2}^{(0)}$.

2) Déterminer la fonction d'onde normalisée de la correction de premier ordre en utilisant jusqu'à $n = 4$ des fonctions d'onde non perturbées. Désormais la particule est régit par le potentiel $V(x) = \varepsilon_0 \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right)$ sur tout le segment.

1) Calculer la correction de second ordre de l'énergie de l'état fondamental du système perturbé en utilisant jusqu'à $n = 4$ fonctions d'onde non perturbées.

Exercice 9 ☞ 5

Le potentiel de Morse décrit l'énergie potentielle d'interaction d'une molécule diatomique. L'expression de ce potentiel est :

$$V(x) = D(1 - e^{-\beta x})^2 \quad (85)$$

Avec D et β sont des paramètres d'ajustement pour un système donné. Par exemple pour H_2 : $D = 7.61 \times 10^{-19}$ et $\beta = 0.019 \text{ pm}^{-1}$.

1) Montrer que le potentiel de Morse peut s'écrire :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + ax^2 + bx^3 + cx^4 + \dots + O(x^n) \quad (86)$$

2) Exprimer les paramètres D et β en fonction des coefficients du développement en série ci-dessus.

3) Identifier les termes $\hat{H}^{(0)}$, $\psi^{(0)}$ et $E^{(0)}$.

4) En utilisant la méthode des perturbations, calculer l'énergie de la première perturbation. La fonction d'onde est :

$$\psi_k^{(0)}(x) = \left[\frac{a}{\pi}\right]^{(1/4)} e^{-\alpha x^2} \quad (87)$$

Intégrales utiles en Chimie Quantique, pour $n \geq 1$ nous avons :

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\alpha}}$$

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} \alpha^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Références

- S. Kenouche. Méthodes mathématiques pour la physique : applications avec Matlab. Office des Publications Universitaire (OPU), Alger - 2023.*
- D. A. McQuarrie, Quantum Chemistry. Second edition. 2008 University Science Books.*
- A. J. Austin, Studies in Computational Quantum Chemistry, 2016 MedCrave Group LLC.*