

# Particule dans un potentiel central . Atome d'hydrogène

## I) Etats stationnaires d'une particule dans un potentiel central

• Particule de masse  $\mu$  soumise à une force centrale dérivant du potentiel  $V(r)$ .

• Classiquement on a :

- particule soumise à la force :  $\vec{F} = - \vec{\nabla} V(r) = - \frac{dV}{dr} \cdot \frac{\vec{r}}{r}$

- moment cinétique de la particule :  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

-  $\vec{L}$  constante du mouvement :  $\frac{d\vec{L}}{dt} = 0$

- vitesse de la particule :  $\vec{v} = \vec{v}_r + \vec{v}_\perp$  ( $v_r = \frac{dr}{dt}$ ,  $v_\perp = \frac{L}{\mu r}$ )

- énergie totale de la particule :  $E = \frac{1}{2} \mu v^2 + V(r) = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)$

- Hamiltonien du système :  $\mathcal{H} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)$  ( $p_r = \mu \frac{dr}{dt}$ )

- en coordonnées sphériques :  $\vec{L} : (L_r = 0; L_\theta = -\frac{p_\varphi}{\sin\theta}; L_\varphi = p_\varphi)$

$$L^2 = p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\varphi^2$$

- La particule de masse  $\mu$  est soumise au potentiel effectif :  $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2}$

• Quantiquement.

- En représentation  $\{ |r\rangle \}$  :  $\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$

- Laplacien en sphérique :  $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r^2 + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$

- Hamiltonien quantique :  $H = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)$

- Equation aux valeurs propres :  $\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$

• On a les relations :

-  $[H, \vec{L}] = 0$

-  $H \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$      $L^2 \psi(\vec{r}) = l(l+1) \hbar^2 \psi(\vec{r})$      $L_z \psi(\vec{r}) = m \hbar \psi(\vec{r})$

-  $\psi(\vec{r}) = R(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$

• Equation radiale :  $\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d^2}{dr^2} r^2 + \frac{l(l+1) \hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = E \cdot R(r)$

ou pose  $R(r) = R_{k,l}(r) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r)$

$$\Rightarrow \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1) \hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u_{k,l}(r) = E_{k,l} \cdot u_{k,l}(r)$$

ou pose :  $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{P(P+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$

$$\Rightarrow \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \right] u_{k,p}(r) = E_{k,p} \cdot u_{k,p}(r)$$

Comptement à l'origine des solutions de l'équation radiale.

-  $r \rightarrow 0$ ,  $V(r)$  reste fini  $\Rightarrow R_{k,p}(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} C \cdot r^s$

- d'après l'équation radiale :  $-s(s+1) + P(P+1) = 0 \Rightarrow s = P$  ou  $s = -(P+1)$

- ou a les solutions :  $u_{k,p}(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} C \cdot r^P$

$V(r)$  est indépendant de  $\theta$  et  $\varphi$  donc :

- les fonctions propres de  $H$  sont simultanément fonctions propres de  $L^2$  et  $L_z$  ce qui fixe leur dépendance angulaire

$$\psi_{k,p,m}(r, \theta, \varphi) = R_{k,p}(r) \cdot Y_p^m(\theta, \varphi) = \frac{1}{r} u_{k,p}(r) Y_p^m(\theta, \varphi)$$

- on remplace l'équation aux valeurs propres de  $H$ , par une équation différentielle portant sur la seule variable  $r$ .

• Normalisation :  $\int |\psi_{k,p,m}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega = 1$  ( $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ )

$$\Rightarrow \int r^2 dr |R_{k,p}(r)|^2 \int d\Omega |Y_p^m(\theta, \varphi)|^2 = 1$$

$$\text{or } \int d\Omega |Y_p^m(\theta, \varphi)|^2 = 1 \Rightarrow \int r^2 dr |R_{k,p}(r)|^2 = \int dr |u_{k,p}(r)|^2 = 1$$

• Orthogonalisation :  $\int r^2 dr \overline{R_{k',p}(r)} R_{k,p}(r) = \int dr \overline{u_{k',p}(r)} u_{k,p}(r) = \delta(k' - k)$

• Nombres quantiques :

- nombre quantique radial :  $k$

- nombre quantique azimutal :  $l$

- nombre quantique magnétique :  $m$

• Dégénérescence essentielle : le niveau  $E_{k,p}$  est au moins  $(2l+1)$  fois dégénéré.

## II) Mouvement du centre de masse et mouvement relatif pour un système de deux particules en interaction.

• Classiquement

- La Lagrangien :  $L(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dot{\vec{r}}_1, \dot{\vec{r}}_2) = T - V = \frac{1}{2} m_1 \dot{\vec{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\vec{r}}_2^2 - V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$

- quantités de mouvement:  $\vec{p}_1 = m_1 \vec{v}_1$ ,  $\vec{p}_2 = m_2 \vec{v}_2$
- ou pose:  $\vec{p}_G = \frac{m_1 \vec{p}_1 + m_2 \vec{p}_2}{m_1 + m_2}$ ,  $\vec{r} = \vec{r}_1 + \vec{r}_2$   
 $\Rightarrow \vec{r}_1 = \vec{r}_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{r}$ ,  $\vec{r}_2 = \vec{r}_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{r}$
- $\Rightarrow L(\vec{r}_G, \vec{p}_G; \vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{2} M \dot{\vec{r}}_G^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}^2 - V(\vec{r})$  ( $M = m_1 + m_2$ ;  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ )
- ou a:  $\vec{p}_G = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ ;  $\vec{p} = \mu \dot{\vec{r}} = \frac{m_1 \vec{p}_1 - m_2 \vec{p}_2}{m_1 + m_2}$  ( $\vec{p}$  impulsion relative)
- Hamiltonien du système:  $H(\vec{r}_G, \vec{p}_G; \vec{r}, \vec{p}) = \frac{p_G^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(\vec{r})$
- Equations de mouvement:  $\dot{\vec{p}}_G = 0$ ,  $\dot{\vec{p}} = -\vec{\nabla} V(\vec{r})$
- Ou pose:  $H_2 = \frac{p^2}{2\mu} + V(r)$  (energie associée au mouvement relatif).

• Quantiquement.

- Relations de commutation:  $[X_1, P_{1x}] = i\hbar$ ,  $[X_2, P_{2x}] = i\hbar$
- $\vec{R}_1, \vec{P}_1$ ;  $\vec{R}_2, \vec{P}_2$ : opérateurs positions et impulsions des deux particules
- On définit:  $\vec{R}_G = \frac{m_1 \vec{R}_1 + m_2 \vec{R}_2}{m_1 + m_2}$ ;  $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$   
 $\vec{P}_G = \vec{P}_1 + \vec{P}_2$ ;  $\vec{P} = \frac{m_2 \vec{P}_1 - m_1 \vec{P}_2}{m_1 + m_2}$   
 $\Rightarrow [X_G, P_{Gx}] = i\hbar$ ,  $[X, P_x] = i\hbar$
- Hamiltonien:  $H = \frac{P_1^2}{2m_1} + \frac{P_2^2}{2m_2} + V(\vec{R}_1 - \vec{R}_2) = H = \frac{P_G^2}{2M} + \frac{P^2}{2\mu} + V(\vec{R})$   
 $\Rightarrow H = H_G + H_R$ ;  $H_G = \frac{P_G^2}{2M}$ ,  $H_R = \frac{P^2}{2\mu} + V(\vec{R})$   
 $\Rightarrow [H_G, H_R] = 0$
- on résout le système:  $H_G |\varphi\rangle = E_G |\varphi\rangle$  et  $H_R |\varphi\rangle = E_R |\varphi\rangle$   
d'où:  $H |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle$  avec  $E = E_G + E_R$
- moment cinétique total:  $\vec{J} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$  ( $\vec{L}_1 = \vec{R}_1 \times \vec{P}_1$ ;  $\vec{L}_2 = \vec{R}_2 \times \vec{P}_2$ )  
ou aura aussi  $\vec{J} = \vec{L}_G + \vec{L}$  ( $\vec{L}_G = \vec{R}_G \times \vec{P}_G$ ;  $\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$ )

### III) L'atome d'hydrogène.

• Introduction.

- atome d'hydrogène: 1 proton ( $m_p, q$ ) et 1 électron ( $m_e, -q$ )
- énergie potentielle:  $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ ,  $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$
- Hamiltonien:  $H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$  ( $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e (1 - \frac{m_e}{m_p})$ )

• Modèle de Bohr : l'électron décrit autour du proton une orbite circulaire de rayon  $r$ , obéissant aux équations :

$$\begin{aligned} - E &= \frac{1}{2} \mu v^2 - \frac{e^2}{r} \\ - \frac{\mu v^2}{r} &= \frac{e^2}{r} \\ - \mu v r &= n \hbar \quad (n \text{ entier positif}) \end{aligned}$$

ou a une quantification de  $E_n$ ,  $r_n$  et  $v_n$  :

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{n^2} E_I Z^2 ; r_n = n^2 a_0 ; v_n = \frac{1}{n} v_0 \\ E_I &= \frac{\mu e^4}{2 \hbar^2} ; a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} ; v_0 = \frac{e^2}{\hbar} \end{aligned}$$

• Théorie quantique de l'atome d'hydrogène.

- Équation aux valeurs propres de  $H$ , en représentation  $\{a, \theta, r\}$  :  $\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{r} \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$

Ou a  $\psi_{k,l,m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$  donc on aura  $u_{k,l}(0) = 0$  et

$$\left[ -\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right] u_{k,l}(r) = E_{k,l} u_{k,l}(r)$$

Ou pose :  $\rho = \frac{r}{a_0}$  et  $\lambda = \lambda_{k,l} = \sqrt{-\frac{E_{k,l}}{E_I}} \Rightarrow \left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda^2 \right] u_{k,l}(\rho) = 0$

- Comportement asymptotique : si  $\rho \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{1}{\rho}$  et  $\frac{1}{\rho^2} \ll \lambda^2$

$$\Rightarrow \left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda^2 \right] u_{k,l}(\rho) = 0 \Rightarrow \text{on pose donc } u_{k,l}(\rho) = e^{-\lambda \rho} \cdot y_{k,l}(\rho)$$

- ou a donc :  $\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda \frac{d}{d\rho} + \left[ \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \right] y_{k,l}(\rho) = 0$  avec  $y_{k,l}(0) = 0$

ou pose :  $y_{k,l}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} c_q \rho^q$  avec  $c_0 \neq 0$ ,  $s > 0$

$$\Rightarrow \frac{d}{d\rho} y_{k,l}(\rho) = \sum_{q=0}^{\infty} (q+s) c_q \rho^{q+s-1} ; \frac{d^2}{d\rho^2} y_{k,l}(\rho) = \sum_{q=0}^{\infty} (q+s)(q+s-1) c_q \rho^{q+s-2}$$

$$\Rightarrow \text{terme en } \rho^{s-2} : [-l(l+1) + s(s-1)] c_0 = 0 \Rightarrow s = -l \text{ ou } s = l+1$$

on prend  $s = l+1 \Rightarrow$  terme en  $\rho^{q+s-2} \rightarrow : q(q+2l+1) c_q = 2(q+l-1) c_{q-1}$

par  $q = k$  on a le coefficient de  $c_{k-1}$  nul donc  $c_k$  nul  $\Rightarrow (k+l-1) = 0 \Rightarrow \lambda = \frac{1}{k+l}$

(ou a  $k \geq 1$  car  $c_0 \neq 0$ ). Pour  $l$  fixé on a  $E_{k,l} = -\frac{E_I}{(k+l)^2}$  ( $k=1, 2, \dots$ )

$y_{k,l}(\rho)$  est un polynôme dont le terme de plus bas degré est en  $\rho^{l+1}$  et celui de plus haut degré en  $\rho^{k+l}$ . Avec  $\lambda = \frac{1}{k+l}$  on a la relation de récurrence :

$$c_q = -\frac{2(k-q)}{q(q+2l+1)(k+l)} c_{q-1} \Rightarrow c_q = (-1)^q \left( \frac{2}{k+l} \right)^q \frac{(k-1)!}{(k-q-1)!} \frac{(2l+1)!}{q!(q+2l+1)!} c_0$$

ou a donc :  $R_{k,l}(r) = \frac{1}{r} e^{-\frac{r}{(k+l)a_0}} \sum_{q=0}^{k-1} c_q \left( \frac{r}{a_0} \right)^{q+l+1} ; \int_0^{\infty} r^2 |R_{k,l}(r)|^2 dr = 1$

• Niveaux d'énergie.

- Pour l'atome d'hydrogène  $E_{k,p}$  ne dépend pas de  $k$  et  $l$  séparément mais de leur somme  $n = k + l$ . On aura:  $E_n = -\frac{E_I}{n^2} Z^2$   $E_I = \frac{Ne^4}{2\hbar^2}$

-  $n$  est le nombre quantique principal

- dégénérescence totale du niveau d'énergie  $E_n$ :  $g_n = n^2$

- Pour  $n$  fixé on a:  $l = 0, 1, \dots, n-1$ ;  $(2l+1)$  valeurs de  $m$ ,  $-l \leq m \leq l$

- Notation:  $l=0 \rightarrow s$   $l=1 \rightarrow p$   $l=2 \rightarrow d$   $l=3 \rightarrow f$

couche  $K$ :  $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m=0 \rightarrow 1s$

couche  $L$ :  $n=2$ ,  $l=0$ ,  $m=0 \rightarrow 2s$   
 $l=1$ ,  $m=-1, 0, 1 \rightarrow 2p$

• Fonctions d'onde:  $\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$

- Dépendance angulaire:  $Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta) e^{im\varphi}$

$$|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 = |F_l^m(\theta)|^2$$

- Dépendance radiale:

seuls les  $s$  appartenant aux sous-couches  $s$  ( $l=0$ ) donnent une probabilité de présence non nulle à l'origine

- Probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume  $d^3r = r^2 dr d\Omega$  situé au point  $(r, \theta, \varphi)$ :

$$d^3P_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega$$

• Conclusion on a:

•  $\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$

• ( $m > 0$ )  $Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\varphi} (\sin\theta)^{-m} \frac{d^{l+m}}{d(\cos\theta)^{l+m}} (\sin\theta)^{2l}$

- ( $m = 0$ )  $Y_l^0(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot \frac{d^l}{d(\cos\theta)^l} (\sin\theta)^{2l}$

- ( $m < 0$ )  $Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin\theta)^{|m|} \frac{d^{l+m}}{d(\cos\theta)^{l+m}} (\sin\theta)^{2l}$

•  $R_{n,l}(r) = \frac{1}{2} e^{-\frac{r}{na_0}} \sum_{q=0}^{n-l-1} c_q \left(\frac{r}{a_0}\right)^{q+l+1}$

-  $c_q = (-1)^q \left(\frac{r}{na_0}\right)^q \frac{(n-l-1)! (2l+1)!}{(n-l-q-1)! q! (q+2l+1)!} c_0$

## Théorie des perturbations stationnaires

• Hamiltonien  $H$ :  $H = H_0 + \lambda V$  ( $\lambda$  petit) ( $W = \lambda V$ )

Nous avons:  $H_0 | \varphi_m^0 \rangle = E_m^0 | \varphi_m^0 \rangle$  où  $E_u = E_m^0$

On pose:  $E_m = E_m^0 + \lambda E_m^1 + \lambda^2 E_m^2 + \dots$

$|\varphi_u\rangle = |\varphi_u^0\rangle + \lambda |\varphi_u^1\rangle + \lambda^2 |\varphi_u^2\rangle + \dots$

Problème: déterminer l'énergie propre  $E_m$  et l'état propre correspondant de  $H$ , donc:

$$H |\varphi_u\rangle = E_m |\varphi_u\rangle$$

### I) Méthode de Rayleigh - Schrödinger

• On suppose que le vecteur  $|\varphi_u^0\rangle$  correspondant à la valeur propre  $E_u^0$  de  $H_0$  n'est pas dégénéré

• Nous avons:  $\langle \varphi_u^0 | \varphi_u^0 \rangle = 1$

$$\langle \varphi_u^0 | \varphi_u \rangle = \langle \varphi_u^0 | \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \varphi_u^k \rangle = \langle \varphi_u^0 | \varphi_u^0 \rangle = 1$$

$$\langle \varphi_u^0 | \varphi_u^k \rangle = 0 \quad \forall k \neq 0$$

• Nous avons:

$$(H_0 + \lambda V) \cdot \{ |\varphi_u^0\rangle + \lambda |\varphi_u^1\rangle + \lambda^2 |\varphi_u^2\rangle + \dots \} = (E_u^0 + \lambda E_u^1 + \dots) \cdot \{ |\varphi_u^0\rangle + \lambda |\varphi_u^1\rangle + \dots \}$$

• On égal les termes de même puissance en  $\lambda$ , d'où:

$$\left. \begin{aligned} &: E_u^0 |\varphi_u^0\rangle = H_0 |\varphi_u^0\rangle && \lambda^0 \\ &- E_u^0 |\varphi_u^1\rangle + E_u^1 |\varphi_u^0\rangle = H_0 |\varphi_u^1\rangle + V |\varphi_u^0\rangle && \lambda^1 \\ &- \sum_{i=0}^k E_u^i |\varphi_u^{k-i}\rangle = H_0 |\varphi_u^k\rangle + V |\varphi_u^{k-1}\rangle && \lambda^k \end{aligned} \right\}$$

• On multiplie ces égalités par le bras:  $\langle \varphi_u^0 |$ , et l'on obtient:

énergie non perturbée:  $E_m^0 = \langle \varphi_u^0 | H_0 | \varphi_u^0 \rangle$

énergie perturbée au 1<sup>er</sup> ordre:  $E_m^1 = \langle \varphi_u^0 | V | \varphi_u^0 \rangle$

énergie perturbée à l'ordre  $k$ :  $E_m^k = \langle \varphi_u^0 | V | \varphi_u^{k-1} \rangle$

• On multiplie les égalités par le bras:  $\langle \varphi_m^0 |$ , bras propre de  $H_0$  correspondant à la valeur propre  $E_m^0$  différente de  $E_u^0$

Nous obtenons alors :

$$\begin{aligned}
 - \langle \varphi_m^0 | E_n^0 | \varphi_n^0 \rangle &= \langle \varphi_m^0 | H_0 | \varphi_n^0 \rangle \\
 - \langle \varphi_m^0 | E_n^0 | \varphi_n^1 \rangle + \langle \varphi_m^0 | E_n^0 | \varphi_n^0 \rangle &= \langle \varphi_m^0 | H_0 | \varphi_n^1 \rangle + \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n^0 \rangle \\
 - \sum_{i=0}^k \langle \varphi_m^0 | E_n^i | \varphi_n^{k-i} \rangle &= \langle \varphi_m^0 | H_0 | \varphi_n^k \rangle + \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n^{k-1} \rangle
 \end{aligned}$$

or nous avons :  $\langle \varphi_m^0 | \varphi_n^0 \rangle = 0$  d'où :

$$\begin{aligned}
 - 0 &= 0 \\
 - E_n^0 \langle \varphi_m^0 | \varphi_n^1 \rangle &= E_m^0 \langle \varphi_m^0 | \varphi_n^1 \rangle + \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n^0 \rangle \\
 - \sum_{i=0}^{k-1} E_n^i \langle \varphi_m^0 | \varphi_n^{k-i} \rangle &= E_m^0 \langle \varphi_m^0 | \varphi_n^k \rangle + \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n^{k-1} \rangle
 \end{aligned}$$

donc la dernière relation s'écrit :

$$\langle \varphi_m^0 | \varphi_n^k \rangle = \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} \left[ \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n^{k-1} \rangle - \sum_{i=1}^{k-1} E_m^i \langle \varphi_m^0 | \varphi_n^{k-i} \rangle \right]$$

En faisant la sommation sur toutes les valeurs de  $m$  différentes de  $n$  on obtient l'état perturbé au  $k^{\text{ième}}$  ordre :

$$|\varphi_n^k\rangle = \sum_{m \neq n} |\varphi_m^0\rangle \langle \varphi_m^0 | \varphi_n^k \rangle \quad \text{car } \langle \varphi_n^0 | \varphi_n^k \rangle = 0$$

Nous avons donc :

$$|\varphi_n^k\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} |\varphi_m^0\rangle \left[ \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n^{k-1} \rangle - \sum_{i=1}^{k-1} E_m^i \langle \varphi_m^0 | \varphi_n^{k-i} \rangle \right]$$

Pour  $k=1$  nous avons :

$$|\varphi_n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} |\varphi_m^0\rangle \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n^0 \rangle$$

L'énergie perturbée au second ordre est :  $E_n^2 = \langle \varphi_n^0 | V | \varphi_n^1 \rangle$

$$\text{donc : } E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} \langle \varphi_n^0 | V | \varphi_m^0 \rangle \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n^0 \rangle$$

$$\text{c'est à dire : } E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_n^0 | V | \varphi_m^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

## II) Méthode de Wigner - Brillouin

• Nous avons l'équation de Schrödinger :

$$H |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$$

soit:  $(H_0 + \lambda V) |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$

donc:  $(E_n - H_0) |\varphi_n\rangle = \lambda V |\varphi_n\rangle$

En multipliant par  $\langle \varphi_m^0 |$  et comme  $\langle \varphi_m^0 | H_0 = \langle \varphi_m^0 | E_m^0$

ou aura:  $(E_n - E_m^0) \langle \varphi_m^0 | \varphi_n \rangle = \lambda \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n \rangle$

D'autre part nous avons:  $|\varphi_n\rangle = \sum_m |\varphi_m^0\rangle \langle \varphi_m^0 | \varphi_n \rangle$

soit:  $|\varphi_n\rangle = |\varphi_n^0\rangle \langle \varphi_n^0 | \varphi_n \rangle + \sum_{m \neq n} |\varphi_m^0\rangle \langle \varphi_m^0 | \varphi_n \rangle$

or nous avons:  $\langle \varphi_n^0 | \varphi_n \rangle = 1$  car  $\varphi_n = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \varphi_n^k$

donc  $|\varphi_n\rangle = |\varphi_n^0\rangle + \sum_{m \neq n} |\varphi_m^0\rangle \langle \varphi_m^0 | \varphi_n \rangle$

Nous aurons donc:

$$|\varphi_n\rangle = |\varphi_n^0\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |\varphi_m^0\rangle \frac{\langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n \rangle}{E_n - E_m^0}$$

En itérant; la fonction d'onde perturbée à des ordres de plus en plus grands, est:

$$|\varphi_n\rangle = |\varphi_n^0\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} |\varphi_m^0\rangle \frac{\langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n \rangle}{E_n - E_m^0} + \lambda^2 \sum_{\substack{m \neq n \\ \delta \neq m}} |\varphi_\delta^0\rangle \frac{\langle \varphi_\delta^0 | V | \varphi_m^0 \rangle \langle \varphi_m^0 | V | \varphi_n \rangle}{(E_n - E_\delta^0)(E_n - E_m^0)}$$

Nous avons:  $E_n = E_n^0 + \lambda \langle \varphi_n^0 | V | \varphi_n \rangle$

d'où:  $E_n = E_n^0 + \lambda \langle \varphi_n^0 | V | \varphi_n^0 \rangle + \lambda^2 \sum_{m \neq n} |\langle \varphi_n^0 | V | \varphi_m^0 \rangle|^2 \frac{1}{E_n - E_m^0} + \dots$

### III) Perturbation d'un niveau dégénéré

On suppose qu'il existe une dégénérescence de l'état fondamental, donc qu'il existe  $r$  états propres de l'énergie  $E_m^0$  de  $H_0$ :

$$H_0 |\varphi_{nr}^0\rangle = E_m^0 |\varphi_{nr}^0\rangle$$

Normalisation:  $\langle \varphi_{nr}^0 | \varphi_{nr}^0 \rangle = \delta_{mm} \delta_{rr}$

Equation aux valeurs propres du Hamiltonien perturbé:

$$(H_0 + \lambda V) |\varphi_{nr}\rangle = E_{nr} |\varphi_{nr}\rangle$$

avec:  $E_{nr} = E_{nr}^0 + \lambda E_{nr}^1 + \lambda^2 E_{nr}^2 + \dots$

et:  $|\varphi_{nr}\rangle = |\varphi_{nr}^0\rangle + \lambda |\varphi_{nr}^1\rangle + \lambda^2 |\varphi_{nr}^2\rangle + \dots$

Nous avons:  $|\varphi_{nr}^0\rangle = \sum_{r'} |\varphi_{nr'}\rangle \langle \varphi_{nr'} | \varphi_{nr}^0 \rangle$

Au premier ordre de perturbation il vient ainsi:

$$(H_0 - E_n^0) |\varphi_n^1\rangle = (E_n^1 - V) |\varphi_n^0\rangle$$

En multipliant par le bras propre  $\langle \varphi_{n'}^0 |$  de  $H_0$ , on aura :

$$\langle \varphi_{n'}^0 | H_0 | \varphi_n^1 \rangle - \langle \varphi_{n'}^0 | E_n^0 | \varphi_n^1 \rangle = \langle \varphi_{n'}^0 | E_n^1 | \varphi_n^0 \rangle - \langle \varphi_{n'}^0 | V | \varphi_n^0 \rangle$$

$$\text{c'est à dire : } E_n^1 \langle \varphi_{n'}^0 | \varphi_n^0 \rangle = \langle \varphi_{n'}^0 | V | \varphi_n^0 \rangle$$

On projette sur la base complète orthonormée des états propres  $|\varphi_n^0\rangle$  de  $H_0$ , donc :

$$\sum_{n''} \langle \varphi_{n''}^0 | V | \varphi_n^0 \rangle \langle \varphi_{n''}^0 | \varphi_n^0 \rangle = E_n^1 \langle \varphi_{n'}^0 | \varphi_n^0 \rangle$$

$$\text{ou encore : } V_{n'n} = \langle \varphi_{n'}^0 | V | \varphi_n^0 \rangle$$

$$e_n = \langle \varphi_n^0 | \varphi_n^0 \rangle$$

$$e_n = E_n^1$$

Nous avons donc l'équation :  $\sum_{n''} V_{n'n''} \langle n'' | n \rangle = e_n \langle n' | n \rangle$

$$\text{c'est à dire : } \sum_{n''} (V_{n'n''} - e_n \delta_{n''n'}) \langle n'' | n \rangle = 0$$

On obtient un système de  $N$  équations complexes :

$$\cdot (V_{11} - e_1) \langle 1 | 1 \rangle + V_{12} \langle 2 | 1 \rangle + \dots + V_{1N} \langle N | 1 \rangle = 0$$

$$\cdot V_{21} \langle 1 | 2 \rangle + (V_{22} - e_2) \langle 2 | 2 \rangle + \dots + V_{2N} \langle N | 2 \rangle = 0$$

$$\cdot V_{N1} \langle 1 | N \rangle + \dots + (V_{NN} - e_N) \langle N | N \rangle = 0$$

Il faut que l'on ait :  $\det (V_{n'n''} - e_n \delta_{n''n'}) = 0$

Si les états  $|\varphi_n^0\rangle$  sont les états de base de  $H_0$  ou avec la perturbation au 1<sup>er</sup> ordre :

$$E_n^1 = \langle \varphi_n^0 | V | \varphi_n^0 \rangle$$

Les états perturbés au premier ordre sont :

$$\langle \varphi_{n'}^1 | \varphi_n^1 \rangle = \sum_{n''} \frac{\langle \varphi_{n''}^0 | V | \varphi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_{n''}^0} \langle \varphi_{n''}^0 | \varphi_n^0 \rangle$$

Si les états  $|\varphi_n^0\rangle$  sont les états de base de  $H_0$ , alors :

$$\langle \varphi_{n''}^0 | \varphi_n^0 \rangle = \langle \varphi_{n''}^0 | \varphi_{n''}^0 \rangle = \delta_{n''n''}$$

donc on aura :

$$\langle \varphi_{n'}^1 | \varphi_n^1 \rangle = \frac{\langle \varphi_{n'}^0 | V | \varphi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_{n'}^0}$$

Au premier ordre de perturbation on a donc :

$$|\varphi_n^1\rangle = |\varphi_n^0\rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle \varphi_{n'}^0 | V | \varphi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_{n'}^0} |\varphi_{n'}^0\rangle$$

. Par itérations successives on obtient:

$$|\psi_{n2}\rangle = |\psi_{n1}^0\rangle + d \sum \frac{\langle \psi_{n2}^0 | V | \psi_{n1}^0 \rangle}{\epsilon_n^0 - \epsilon_{n'}^0} \cdot |\psi_{n1}^0\rangle + d^2 \sum \frac{\langle \psi_{n2}^0 | V | \psi_{n2}^0 \rangle}{\epsilon_n^0 - \epsilon_{n'}^0} \cdot \frac{\langle \psi_{n2}^0 | V | \psi_{n1}^0 \rangle}{\epsilon_n^0 - \epsilon_{n''}^0} \cdot |\psi_{n1}^0\rangle$$

$$E_{n2} = \epsilon_{n1}^0 + \langle \psi_{n1}^0 | V | \psi_{n1}^0 \rangle + d^2 \sum \frac{|\langle \psi_{n2}^0 | V | \psi_{n1}^0 \rangle|^2}{\epsilon_n^0 - \epsilon_{n'}^0}$$

#### IV) Etat fondamental de l'atome d'hélium

. L'hamiltonien régissant le mouvement des deux électrons périphériques de l'atome d'hélium est de la forme:  $H = H_0 + V$  avec:

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2} \quad \text{et} \quad V = \frac{e^2}{r_{12}} = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Une petite perturbation à l'état fondamental de l'énergie décrit par la fonction d'onde:  $\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \psi_0 \rangle = \frac{1}{\pi a^3} e^{-\frac{r_1+r_2}{a}}$

avec  $a = \frac{\hbar^2}{2me^2}$  et  $E_0 = -\frac{4me^4}{\hbar^2} = -\frac{2e^2}{a}$

. La perturbation au premier ordre de l'énergie fondamentale est:

$$E^1 = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = \int \psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

donc:

$$E^1 = \langle \psi_0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_0 \rangle = \int \langle \psi_0 | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdot \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \frac{e^2}{r_{12}} | \vec{r}_1', \vec{r}_2' \rangle d\vec{r}_1' d\vec{r}_2' \cdot \langle \vec{r}_1', \vec{r}_2' | \psi_0 \rangle$$

or:  $\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \frac{e^2}{r_{12}} | \vec{r}_1', \vec{r}_2' \rangle = \frac{e^2}{r_{12}} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_1') \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_2')$

et:  $\langle \psi_0 | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle = \frac{\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\pi a^3} = \frac{1}{\pi a^3} e^{-\frac{r_1+r_2}{a}}$

d'où:

$$E^1 = \frac{e^2}{\pi^2 a^6} \int \frac{e^{-\frac{2}{a}(r_1+r_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Nous avons:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \frac{4\pi}{k^2}$$

donc:

$$E^1 = \frac{e^2}{\pi^2 a^6} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \frac{4\pi}{k^2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-\frac{2}{a}(r_1+r_2)}$$

$$E^1 = \frac{e^2}{a^6} \frac{1}{2\pi^3} \int d\vec{k} \frac{1}{k^2} \left| \int d\vec{r}_1 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1 - \frac{2}{a} r_1} \right|^2$$

Nous avons:  $\int d\vec{r} e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-\frac{2}{a}r} = \frac{16\pi}{a} \frac{1}{(k^2 + (\frac{2}{a})^2)^2}$

donc:  $E' = \frac{128e^2}{\pi^4 a^8} \int d\vec{k} \cdot \frac{1}{k^2} \frac{1}{(k^2 + (\frac{2}{a})^2)^4}$

d'où:  $E' = \frac{128e^2 \times 2\pi}{\pi^4 a^8} \int_0^\infty dk \frac{1}{(k^2 + (\frac{2}{a})^2)^4}$

ce qui donne l'ans calculs faits:

$$E' = \frac{5}{8} \cdot \frac{e^2}{a}$$

### V) Effet Stark sur un rotateur rigide

• Hamiltonien non perturbé d'un rotateur rigide:  $H_0 = \frac{L^2}{2I}$

avec  $I = mr_0^2$  (moment d'inertie).

• L'équation aux valeurs propres est:  $\frac{L^2}{2I} Y_{\ell m}(\theta) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I} Y_{\ell m}(\theta)$

L'énergie non perturbée d'un état de moment cinétique ( $\ell, m$ ) est donc

$$E_\ell^0 = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I}$$

L'état non perturbé est:  $|\varphi_0\rangle = |\ell, m\rangle$

• Le rotateur est placé dans le champ électrique  $\mathcal{E}$  uniformément dirigé suivant  $Oz$ . On introduit le moment dipolaire  $d$  du rotateur, d'où

le nouvel hamiltonien:  $H = H_0 + V = \frac{L^2}{2I} - \mathcal{E}d \cos\theta$

• L'énergie perturbée au premier ordre est:

$$E^1 = \langle \varphi_0 | V | \varphi_0 \rangle = -\mathcal{E}d \langle \ell, m | \cos\theta | \ell, m \rangle$$

D'après le théorème de Wigner Eckart  $\langle \ell, m | \cos\theta | \ell, m \rangle = 0$

donc:  $E^1 = 0$

• L'énergie perturbée au deuxième ordre est:

$$E^2 = \sum_{\ell' \neq \ell} \frac{|\langle \varphi_0 | V | \varphi_0' \rangle|^2}{E_0 - E_0'}$$

soit: 
$$E^2 = \sum_{\ell' \neq \ell} \frac{|\langle \ell, m | -\mathcal{E}d \cos\theta | \ell', m \rangle|^2}{\frac{\hbar^2}{2I} [\ell(\ell+1) - \ell'(\ell'+1)]}$$

c'est à dire:

$$E^2 = \frac{2I}{\hbar^2} \varepsilon^2 d^2 \sum_{p' \neq p} \frac{|\langle p_m | \cos \theta | p'_m \rangle|^2}{p(p+1) - p'(p'+1)}$$

Ou utilise Wigner Eckart :

$$\langle p_m | \cos \theta | p'_m \rangle = A_{p'm} \delta_{p,p'+1} + B_{p'm} \delta_{p,p'-1}$$

avec :

$$A_{p'm} = \left[ \frac{(p+1+m)(p+1-m)}{(2p+1)(2p+3)} \right]^{1/2}$$

$$B_{p'm} = \left[ \frac{(p+m)(p-m)}{(2p+1)(2p-1)} \right]^{1/2}$$

On obtient alors :

$$E_{p'm}^2 = \frac{\varepsilon^2 d^2}{E^0} \frac{1}{2(2p-1)(2p+3)} [p(p+1) - 3m^2]$$