

Chapitre 4 : Les méthodes d'approximation en mécanique quantique.

[Méthode des perturbations, Méthode des variations]

4.1 Méthodes de résolutions

On ne peut pas de manière générale résoudre analytiquement les équations des systèmes intéressants polyélectroniques. Les approximations faites s'appliquent alors soit à $\hat{H}$ (et on cherche alors les fonctions d'onde exactes) soit à Ψ (on cherche alors des fonctions d'ondes approchées qui répondent le mieux possible à l'hamiltonien).

Une résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que dans les cas les plus simples (particule libre, atome d'hydrogène, etc...).

- la plupart des problèmes de la chimie quantique sont résolus à l'aide de méthodes approchées.
- les plus importantes méthodes sont les méthodes de variations et de perturbations.

4.1.1 Méthode des variations :

Elle est fondée sur le théorème suivant :

Théorème : Soit $|\psi\rangle$ une solution approchée d'un hamiltonien H et E_0 la plus petite des valeurs propres de H , c'est-à-dire l'énergie du niveau fondamentale.

La valeur moyenne $\langle E \rangle_\psi$ de l'énergie dans tout état Ψ est toujours supérieure à l'énergie de l'état fondamental du système.

$$\langle E \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \int \Psi^* H \Psi d\tau \geq E_0 \quad (4.1)$$

$\langle E \rangle_\psi$ ne peut égaler E_0 que si $\propto \psi_0$, c.-à-d. qu'elle représente exactement l'état fondamental du système.

Pour démontrer cette inégalité, développons Ψ sur la base des états propres orthonormés de H :

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |\varphi\rangle \quad (4.2)$$

Ce développement nous donne :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_k |c_k|^2 \quad (4.3)$$

Effectuons le produit hermitien $\langle \psi | H | \psi \rangle$ en remplaçant $|\psi\rangle$ par son développement (4.1) et tenant compte de :

$$H|\varphi_k\rangle = E_k|\varphi_k\rangle \quad (4.4)$$

Puisque E_0 est le niveau de plus basse énergie, on a $E_k \geq E_0$; il vient alors :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_k |c_k|^2 E_k \geq E_0 \sum_k |c_k|^2 \quad (4.5)$$

Remplaçons dans cette dernière inégalité $\sum_k |c_k|^2$ par $\langle \psi | \psi \rangle$; on obtient la relation (4.1) ce qui démontre le théorème.

4.1.2 Perturbations indépendantes du temps

La méthode dite des perturbations pourra être utilisée lorsque dans l'équation de Schrödinger figurent des quantités suffisamment petites pour pouvoir être négligées lors d'un premier calcul, permettant ainsi d'obtenir une certaine solution, notée $|\psi_n^0\rangle$. Supposons donc qu'un système physique soit décrit par l'hamiltonien :

$$H = H_0 + V \quad (4.6)$$

Où H_0 représente une grandeur physique ayant une valeur élevée par rapport à celle décrite par l'opérateur V .

H_0 est appelé l'**hamiltonien non perturbé** et V est la **perturbation**.

Supposons connus les vecteurs propres $|\psi_n^0\rangle$ et les valeurs propres E_n^0 du spectre supposé discret, de l'hamiltonien non perturbé H_0 . On connaît donc les solutions exactes, ou approchées, de l'équation de Schrödinger :

$$H^0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle \quad (4.7)$$

Le problème à résoudre par la méthode des perturbations consiste à trouver de manière approchée les solutions de l'équation aux valeurs propres :

$$H|\psi_n\rangle = (H^0 + V)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (4.8)$$

Donc de déterminer les valeurs propres E_n et les vecteurs propres $|\psi_n\rangle$ de l'hamiltonien perturbé H .

On suppose que le problème connu **n'est pas dégénéré**.

Nous supposons que toutes les valeurs propres E_n^0 sont **non dégénérées** et que les vecteurs propres $|\psi_n^0\rangle$ sont normés. La perturbation étant supposée faible, nous l'écrivons sous la forme $V=\lambda W$ avec $\lambda \ll 1$. (λ est un paramètre de couplage qui nous permettra d'ordonner les calculs que l'on suppose petit devant 1).

Soit $W = H - H^0$ la perturbation. On écrit ensuite $H = H^0 + \lambda W$

Nous allons chercher à présent les valeurs et les vecteurs propres de H sous forme de

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (4.9)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots \quad (4.10)$$

On injecte cette écriture dans l'équation de Schrödinger

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots \quad (4.11)$$

, il vient :

$$(H^0 + \lambda W)(|\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(|\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^1\rangle + \lambda^2 |\psi_n^2\rangle + \dots) \quad (4.12)$$

Regroupons les termes selon les puissances successives de λ , d'où :

$$\begin{aligned} H^0|\psi_n^0\rangle + \lambda(H^0|\psi_n^1\rangle + W|\psi_n^0\rangle) + \lambda^2(H^0|\psi_n^2\rangle + W|\psi_n^1\rangle) + \dots \\ = E_n^0|\psi_n^0\rangle + \lambda(E_n^0|\psi_n^1\rangle + E_n^1|\psi_n^0\rangle) + \lambda^2(E_n^0|\psi_n^2\rangle + E_n^1|\psi_n^1\rangle \\ + E_n^2|\psi_n^0\rangle) + \dots \end{aligned} \quad (4.13)$$

Pour que l'égalité soit vérifiée quel que soit λ , on identifie les termes de même puissance en λ .

Les termes d'ordre zéro : $H^0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle$ ont déjà vérifiés par l'hypothèse.

4.1.3 Energie

Les termes de correction du **premier ordre** sont ceux en λ , soit :

$$H^0|\psi_n^1\rangle + W|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^1\rangle + E_n^1|\psi_n^0\rangle \quad (4.14)$$

$$(H^0 - E_n^0)|\psi_n^1\rangle + (W - E_n^1)|\psi_n^0\rangle = 0 \quad (4.15)$$

Le produit hermitien de (4.14) par le vecteur $|\psi_n^0\rangle$ s'écrit :

$$\langle\psi_n^0|H^0 - E_n^0|\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|W - E_n^1|\psi_n^0\rangle = 0 \quad (4.16)$$

Puisque $H^0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle$, et compte tenu de l'herméticité de H^0 qui nous donne $\langle\psi_n^0|H^0|\psi_n^1\rangle = E_n^0\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle$, le premier terme de (4.16) est nul. Les vecteurs $|\psi_n^0\rangle$ étant normés, le second terme de (2) nous donne :

$$E_n^1 = \langle\psi_n^0|W|\psi_n^0\rangle \quad (4.17)$$

Pour une valeur propre E_n^0 non dégénérée, la valeur propre E_n de H s'écrit donc au premier ordre, en revenant aux notions initiales :

4.1.4 Vecteurs propres

Cherchons le vecteur $|\psi_n^1\rangle$ sous la forme d'un développement sur les vecteurs d'ordre zéro $|\psi_n^0\rangle$:

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_k c_{kn} |\psi_n^0\rangle \quad (4.18)$$

Les coefficients c_{kn} du développement (3) sont donnés par : $c_{kn} = \langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle$.

Pour les calculer, partons de l'équation (1) qui nous donne, pour $k \neq n$:

Exercice 4.1 (Méthode variationnelle)

Démontré le théorème des variations qui affirme que, pour un système quelconque, l'énergie $E\langle\psi|H|\psi\rangle$ obtenue pour une fonction d'onde quelconque normée est supérieure ou égale à la plus petite valeur propre E_1 de l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$.

Exercice 4.2 (Méthode variationnelle + méthode LCAO)

On cherche à construire une fonction d'onde approchée de l'état fondamental d'un système à un électron comme une combinaison linéaire de deux orbitales atomiques φ_a et φ_b

$$\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$$

L'énergie électronique associée est : $E = \langle\psi|H|\psi\rangle$ avec H l'opérateur hamiltonien électronique.

1-Trouver les solution E_1 et E_2 , en fonction de $H_{aa} = \langle\varphi_a|H|\varphi_a\rangle$, $H_{bb} = \langle\varphi_b|H|\varphi_b\rangle$, $H_{ab} = \langle\varphi_a|H|\varphi_b\rangle$ et $S_{ab} = \langle\varphi_a|\varphi_b\rangle$, satisfaisant à la fonction que l'énergie de l'état fondamental soit minimale. On suppose que $H_{aa} < H_{bb} < 0$, $H_{ab} < 0$ et $S_{ab} > 0$.

2- Montrer que pour S_{ab} petit, on obtient :

$$E_1 \approx \frac{1}{2} \left(H_{aa} + H_{bb} - \sqrt{(H_{bb} - H_{aa})^2 + 4H_{ab}^2} \right)$$

$$E_2 \approx \frac{1}{2} \left(H_{aa} + H_{bb} + \sqrt{(H_{bb} - H_{aa})^2 + 4H_{ab}^2} \right)$$

3-Montrer que pour $H_{aa} \ll H_{bb}$ et S_{ab} négligeable, on obtient :

$$E_1 \approx H_{aa} + \frac{H_{ab}^2}{H_{aa} - H_{bb}} \quad \text{et} \quad E_2 \approx H_{bb} - \frac{H_{ab}^2}{H_{aa} - H_{bb}}$$

4- Montrer que si $H_{aa} = 0$ on a : $E_1 \approx H_{aa}$ et $E_2 \approx H_{bb}$.

Exercice 4.3 Perturbation du premier ordre

Démontré que dans la formule $|\psi_n^0\rangle = \sum_{i=1}^s C_i^0 |\psi_i^0\rangle$, que les coefficients C_{nn} peut être choisi égal à zéro.