

4.1 Introduction

Les systèmes physiques et chimiques pour lesquels on dispose des solutions exactes de l'équation de Schrödinger sont peu nombreux (ex: l'atome et l'ion d'hydrogène).

Dans le cas général, l'équation de Schrödinger n'est pas intégrable facilement. En pareil cas, une investigation des solutions approchées doit s'imposer. La garantie des résultats dépend presque complètement du choix des méthodes d'approximation. Souvent, cette garantie se manifeste par la recherche d'une nouvelle méthode qui doit s'adapter convenablement au système mis en place. Nous allons indiquer les deux méthodes mathématiques les plus couramment utilisées ; la méthode des perturbations et celle des variations.

4.2 La méthode des perturbations

L'hamiltonien H du système se présente sous la forme :

$$H = H_0 + \alpha.W \tag{4-1}$$

Où  $H_0$  est peu différent de  $H_0$ , on dit que  $\alpha W$  est le potentiel perturbateur indépendant du temps, le problème est donc de déterminer l'énergie propre  $E_n$  et l'état propre correspondant.

Deux cas sont possibles :

4.2.1  $H_0$  n'est pas dégénéré : formalisme de Rayleigh-Schrödinger

L'hypothèse fondamentale du procédé de Rayleigh-Schrödinger est l'existence, pour les états propres, de l'Hamiltonien total  $H=H_0+\alpha V$  avec  $\alpha$  petit, d'un développement en série au voisinage de  $\alpha=0$  , du type :

$$|\Psi_n\rangle = |\Psi_n^0\rangle + \alpha|\Psi_n^1\rangle + \alpha^2|\Psi_n^2\rangle + \dots \tag{4-2}$$

$$E_n = E_n^0 + \alpha.E_n^1 + \alpha^2.E_n^2 + \dots \tag{4-3}$$

Dans ce développement,  $|\Psi_n^1\rangle$  est très petit par rapport à  $|\Psi_n^0\rangle$ , de même  $|\Psi_n^2\rangle$  est très petit par rapport à  $|\Psi_n^1\rangle$  et ainsi de suite, il en est de même pour  $E_n^1$  et  $E_n^2$ .

Dans ces conditions reportant (II-2 et II-3) dans l'équation (II-1), puis identifiant terme à terme les diverses puissances de  $\alpha$  on obtient :

Ordre zéro :

$$H_0 |\Psi_n^0\rangle = E_n^0 |\Psi_n^0\rangle \tag{4-4}$$

Ce qui signifie que les solutions d'ordre zéro sont simplement les états propres  $|\Psi_n^0\rangle$  de  $H_0$ .

Ordre un :

$$(H_0 - E_n^0) |\Psi_n^1\rangle = (W - E_n^1) |\Psi_n^0\rangle \tag{4-5}$$

Equation aux valeurs propres qui permet, en principe de déduire la correction d'ordre un  $(|\Psi_n^1\rangle, E_n^1)$  de la solution d'ordre zéro.

Ordre deux :

$$\left( H_0 - E_n^0 \right) \left| \Psi_n^2 \right\rangle + \left( W - E_n^1 \right) \left| \Psi_n^1 \right\rangle = E_n^2 \left| \Psi_n^0 \right\rangle \quad 4-6$$

Ordre p :

$$\left( H_0 - E_n^0 \right) \left| \Psi_n^p \right\rangle + \left( W - E_n^{p-1} \right) \left| \Psi_n^1 \right\rangle = \sum_{k=2}^p E_n^k \left| \Psi_n^{p-k} \right\rangle \quad 4-7$$

Soit un calcul, de proche en proche, des diverses corrections.

✓ **Correction d'ordre un**

Multipliant (II-4) par le bras  $\langle \Psi_l^0 |$ , bras propre de  $H_0$  correspondant à la valeur propre  $E_l^0$  différente de  $E_n^0$

$$E_n^1 = \langle \Psi_n^0 | W | \Psi_n^0 \rangle \quad 4-8$$

Et l'énergie du niveau  $E_n^0$  perturbé s'écrit donc au **premier ordre** :

$$E_n = E_n^0 + \alpha.E_n^1 = E_n^0 + \langle \Psi_n^0 | W | \Psi_n^0 \rangle \quad 4-9$$

✓ **Convention de normalisation**

Deux conventions sont possibles :

1/ Normalisation de  $|\Psi_n\rangle$ ; ceci conduit malheureusement à des équations lourdes à manipuler.

2/ Annulation de la composante en  $|\Psi_n^0\rangle$  de chaque correction  $|\Psi_n^p\rangle$  ( $p>0$ ); ceci revient à orthogonaliser chaque  $|\Psi_n^p\rangle$  à  $|\Psi_n^0\rangle$ , sous la forme  $\langle \Psi_l^0 | \Psi_n^0 \rangle = 1$  soit  $\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^p \rangle = 0 \forall p>0$

✓ **Correction d'ordre deux**

On procède de manière identique, multipliant (II-6) à gauche par le bras  $\langle \Psi_n^0 |$ , on trouve :

$$E_n^2 = \langle \Psi_n^0 | W | \Psi_n^1 \rangle \quad 4-10$$

Sur le ket  $|\Psi_n^0\rangle$ , et en remplaçant  $|\Psi_n^1\rangle$  par son développement au premier ordre.

On obtient alors la correction au second ordre apportée à l'énergie.

$$E_n^2 = \sum_{l \neq n} \frac{|\langle \Psi_l^0 | W | \Psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_l^0} \quad 4-11$$

L'expression complète de l'énergie est, au second ordre

$$E_n = E_n^0 + \alpha \cdot E_n^1 + \alpha^2 \cdot E_n^2 = E_n^0 + \langle \Psi_n^0 | W | \Psi_n^0 \rangle + \sum_{l \neq n} \frac{|\langle \Psi_l^0 | W | \Psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_l^0} \quad 4-12$$

**Exemple : Energie de l'état fondamental d'Hélium par la méthode de perturbation**

L'énergie électronique de l'atome d'Hélium est décrite par l'hamiltonien où  $Z=2$ ,  $r_i$  désigne la distance de l'é  $i$  au noyau et  $r_{12}$  la distance entre les é.

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2.m_1} + \Delta_1 + \frac{-\hbar^2}{2.m_1} + \Delta_2 - \frac{2.e^2}{r_1} - \frac{2.e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \Rightarrow \hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$\hat{h}_1$  et  $\hat{h}_2$  : Hamiltonien Hydrogénoïde ; dont des solutions sont connues  $\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$

$\frac{e^2}{r_{12}}$  : Couplage (perturbation) /  $V = \alpha \cdot W$

• **Ordre zéro :**

L'énergie d'un ion Hydrogénoïde est en e.V et  $E_n = \frac{-13,6.Z^2}{n^2}$

On a :  $Z=2$  et  $n=1$  (**l'état fondamental**) /  $E_1(He) = -54,4 e.V$

Il y a deux électrons complètement indépendants à considérer dans deux orbitales 1S

$\Rightarrow E_1^0 = 2 \cdot E_1(He) = -108,8 e.V \Rightarrow$  Energie d'ordre zéro de **l'état fondamental (sans l'interaction entre ces é)**

$\Psi_{1s}^0(r) = \Psi_{1s}^0(r_1) \cdot \Psi_{1s}^0(r_2)$  : Etat d'ordre zéro  $\Rightarrow$  ces fonctions sont connues analytiquement

• **Correction à l'ordre un en E :**

$E_1^1 = \left\langle \Psi_{1s}^0(r) \left| \frac{e^2}{r} \right| \Psi_{1s}^0(r) \right\rangle$  : Cette intégrale se calcule analytiquement, en notant que **r12 peut** s'exprimer

en fonction de **r1** et **r2** puisque  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$

On trouve :  $E_1^1 = 34 e.V \Rightarrow E = E_1^0 + E_1^1 = (-108,8 + 34) = -74,8 e.V$

Et on a  $E_{\text{expérimental}} = -79 e.V$

**Remarque :** La perturbation est très forte, il faut aller à des ordres plus élevés pour converger le résultat exact.

b) 2<sup>ème</sup> cas: Existence de dégénérescence : Ce cas nous ne le traitons pas.

## 4.3 Méthode variationnelle

### 4.3.1 Principe de la méthode

Cette méthode d'approximation permet également de trouver une solution approchée des états stationnaires. La méthode est sensiblement différente de la précédente : il s'agit grosso modo de construire un état stationnaire d'un Hamiltonien  $H$  à partir d'une famille de solution (par exemple, une fonction à un ou plusieurs paramètres ajustables, ou une combinaison linéaire de fonctions d'ondes), et de trouver la meilleure combinaison par minimisation d'une fonction « coût », ici la valeur moyenne de l'énergie. A noter : la méthode variationnelle n'est pas spécifique à la mécanique quantique, on peut l'utiliser à chaque fois qu'on a une idée (en général guidée par le sens physique) de l'allure de la solution, et qu'on dispose d'une fonction « coût » dont le minimum donnera la meilleure approximation.

La méthode est basée sur le théorème de Ritz, qui en gros indique quelle est la fonction « coût » permettant de trouver la meilleure approximation : c'est la valeur moyenne de l'énergie ( $\langle H \rangle$ ), et le principe de la méthode variationnelle consiste à trouver la solution la plus proche de la solution exacte par minimisation de  $\langle H \rangle$

### 4.3.2 Théorème de Ritz : De manière plus générale, on a le théorème de Ritz :

La valeur moyenne  $\langle H \rangle$  de l'hamiltonien  $H$  d'un système est stationnaire au voisinage de ses valeurs propres discrètes.

La valeur moyenne  $\langle H \rangle$  est stationnaire si et seulement si le vecteur  $|\Psi\rangle$  est vecteur propre de l'hamiltonien  $H$  et les valeurs stationnaires  $\langle H \rangle$  sont les valeurs propres de  $H$ .

Ce théorème permet la détermination approchée des valeurs propres de  $H$  en calculant les extrémums d'une fonction  $\langle H(\alpha) \rangle$  obtenue à partir d'un ou plusieurs vecteurs  $|\Psi(\alpha)\rangle$ . Ces extrémums donneront des valeurs approchées de certaines valeurs propres  $E_n$  de l'hamiltonien.

### 4.3.3. Méthode du calcul

Enfin, on cherche la valeur de  $\alpha$  qui minimise  $\langle H \rangle$ , on résout l'équation :

$$\frac{d}{d\alpha} \langle H \rangle = \frac{d \langle \Psi(\alpha) | H | \Psi(\alpha) \rangle}{d\alpha} = 0$$

On voit que cette méthode est particulièrement efficace lorsqu'on a une idée assez précise de l'allure de la solution : en général, on construit la solution par combinaison linéaire d'états stationnaires d'un Hamiltonien « proche » du problème posé, mais qui lui a l'avantage d'être exactement soluble, puis on recherche les coefficients dans la combinaison linéaire par minimisation de  $\langle H \rangle$ . C'est le principe de la méthode L.C.A.O. (Linear Combination of Atomic Orbitals) utilisée en chimie pour construire les états stationnaires des molécules à partir des orbitales atomiques

### Exemple : Energie de l'état fondamental d'Hélium par la méthode variationnelle

Prenons comme fonction d'essai le produit de deux orbitales 1S :

$$\Psi_{1s}^0(r_1, r_2) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \exp\left(-\frac{Z}{a_0} r_1\right) \cdot \exp\left(-\frac{Z}{a_0} r_2\right) \text{ et } a_0 : \text{rayon de Bohr}$$

Prenons  $Z$  comme paramètre variationnel

$$\Psi_{1s}^0(r_1, r_2, \alpha) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^3 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_0} r_1\right) \exp\left(-\frac{\alpha}{a_0} r_2\right) \text{ et } a_0 : \text{ rayon de Bohr}$$

Si l'on calcule l'énergie du système pour des valeurs de  $\alpha$  variant de 1 à 3.

On trouve un minimum pour  $\alpha = Z^* = Z - \sigma_{1s} = 1,688 \Rightarrow Z = Z^* + \sigma_{1s} = 1,688 + 0,31 \Rightarrow Z^* = 1,378$

L'énergie obtenue pour l'état fondamental est :

$$E_{He} = E_H \left( \frac{Z_{eff}^2}{n_1^2} + \frac{Z_{eff}^2}{n_2^2} \right) = -13,6 * 2 * \left( \frac{27}{16} \right)^2 = -77,456 = -77,5 \text{ e.V}$$

**Remarque :**

Il est toujours possible de rajouter des paramètres pour donner plus de flexibilité à la forme fonctionnelle

$$\Psi_{1s}^0(r_1, r_2, \alpha, \beta) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\alpha}{a_0} \right)^3 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_0} r_1\right) \exp\left(-\frac{\alpha}{a_0} r_2\right) (1 + \beta r_{12})$$

Ici  $\beta$  permet de faire intervenir la distance inter-électronique dans la fonction, et l'on arrive à une énergie de -78,7 e.V (on optimisant les deux paramètres simultanément).

**Conclusion :**

Les énergies obtenues par les deux méthodes pour l'état fondamental de l'atome d'Hélium sont :

