

14-10-80

II-1

Méthode de l'hamiltonien effectif

But de ce cours

- Introduire l'idée d'hamiltonien effectif et montrer comment on le calcule.
- Illustrer cette méthode sur un premier exemple très simple

Plan

- ① Introduction T1 à T5
Hypothèses sur l'hamiltonien non perturbé et la perturbation
Problème étudié ici
- ② Idee générale de la méthode T6 à T8
Transformation unitaire sur l'hamiltonien et diagonalisation "par blocs".
- ③ Calcul de l'hamiltonien effectif T9 à T15
sous forme d'un développement en puissances de la perturbation
- ④ Illustration sur un premier exemple très simple T16 à T26

Hamiltonien non perturbé H_0 (T1)

Niveaux groupés en multiplicités $E_\alpha^0, E_\beta^0 \dots$ bien séparés les uns des autres

$$E_\beta^0 \left\{ \begin{array}{c} \equiv \\ \equiv \\ \equiv \end{array} \right. \quad H_0 |i, \alpha\rangle = E_{i\alpha} |i, \alpha\rangle$$

$$E_\alpha^0 \left\{ \begin{array}{c} \equiv \\ \equiv \\ \equiv \end{array} \right. \quad |E_{j\beta} - E_{i\alpha}| \gg |E_{j\alpha} - E_{i\alpha}| \text{ si } \beta \neq \alpha$$

les nombres quantiques i, α sont en général relatifs à 2 types de degrés de liberté

α : Degrés de liberté de fréquence propre élevée

i : Degrés de liberté de fréquence propre basse

Quelques exemples physiques (T2)

Spins électroniques et nucléaires

α : nombres quantiques électroniques
 i : nombres quantiques nucléaires

Physique moléculaire

α : nombres quantiques électronique
 i : nombres quantique de vibration rotation

Electron faiblement lié en présence de rayonnement

α : nombre de photons de fréquence ω
 i : nombres quantiques de l'électron dans le potentiel externe

Théorie des champs

α : nombre d'excitations élémentaires (nombre de particules présentes)
 i : nombres quantiques de ces particules (impulsions, spins ...)

Perturbation λV

(T3) (T4)

(II-2)

(λ : nombre réel sans dimension)

- A des éléments de matrice
- à l'intérieur de chaque multiplicité E_α^0
- entre multiplicités différentes E_α^0 et E_β^0

On suppose λ petit

$$\lambda |\langle i\alpha | V | j\beta \rangle| \ll |E_{i\alpha} - E_{j\beta}|$$

si $\alpha \neq \beta$

Donc, le spectre de

$$H = H_0 + \lambda V$$

est, comme celui de H_0 , formé de multiplicités bien séparées

$$E_\alpha, E_\beta, \dots$$

Effets physiques de λV

- ① "Contamination" des variables lentes par les variables rapides et vice versa
(Conséquence de la modification des états propres)
Exemples physiques
- ② Modification des fréquences de Bohr
(Conséquence de la modification des valeurs propres)
Modification du mouvement lent due au mouvement rapide
Effet des "transitions virtuelles" induites par λV entre multiplicités différentes.

Problème étudié ici

(T5)

Modification des énergies à l'intérieur d'une multiplicité
Trouver les nouvelles fréquences de Bohr lentes en présence de λV .

Hamiltonien effectif H_{eff}

C'est un opérateur défini à l'intérieur de la multiplicité non perturbée E_α^0 , et tel que ses valeurs propres coïncident avec celles de H à un ordre donné en λ

H_{eff} est un hamiltonien n'agissant que sur les degrés de liberté "lents" et incorporant les effets du couplage avec les degrés de liberté rapides.

Transformation unitaire e^{iS}

(T6)

$$\tilde{H} = e^{iS} H e^{-iS} \text{ avec } S = S^\dagger$$

\tilde{H} et H ont le même spectre

Comment choisir e^{iS} ?

- On essaie d'annuler, à un ordre donné p en λ , les éléments non diagonaux de \tilde{H} entre multiplicités différentes E_α^0, E_β^0

$$\langle i\alpha | \tilde{H} | j\beta \rangle = C \lambda^p + D \lambda^{p+1} + \dots$$

Condition 1

Éléments de matrice non diagonaux de \tilde{H} s'annulant comme λ^p si $\lambda \rightarrow 0$

- Il en résulte alors que la "restriction de \tilde{H} à E_α^0

$$P_\alpha^0 \tilde{H} P_\alpha^0 \text{ avec } P_\alpha^0 = \sum_i |i\alpha\rangle \langle i\alpha|$$

est un hamiltonien effectif correct à l'ordre p inclus
"Diagonalisation par blocs" de \tilde{H} dans la base non perturbée $\{|i\alpha\rangle\}$

Arbitraire sur le choix de e^{iS} (T7)

Si la condition 1 est satisfaite par e^{iS} , elle est également satisfaite par $e^{iS} e^{iT}$, où T laisse invariants $E_\alpha^0, E_\beta^0 \dots$

On réduit cet arbitraire en imposant à S d'être purement non diagonale

$$\langle i\alpha | S | j\beta \rangle = 0 \quad \text{si } \alpha \neq \beta$$

Récapitulation : conditions sur S

Condition 1

Si $\alpha \neq \beta$, $\langle i\alpha | e^{iS} H e^{-iS} | j\beta \rangle$ s'annule en λ^p quand $\lambda \rightarrow 0$

Condition 2

$$\langle i\alpha | S | j\beta \rangle = 0 \quad \text{si } \alpha \neq \beta$$

Remarque sur les vecteurs propres (T8)

Les valeurs propres de l'hamiltonien effectif $P_\alpha^0 \tilde{H} P_\alpha^0$ coïncident à l'ordre p inclus en λ avec celles de H . Par contre, les vecteurs propres de $P_\alpha^0 \tilde{H} P_\alpha^0$ et ceux de H diffèrent

Si l'on est intéressé par les vecteurs propres de H , on peut les obtenir par action de e^{-iS} sur les vecteurs propres de $P_\alpha^0 \tilde{H} P_\alpha^0$ (en effet $H = e^{-iS} \tilde{H} e^{iS}$)

Une formule utile (T9)

$$e^{iS} H e^{-iS} = H + i[S, H] + \frac{i^2}{2!} [S, [S, H]] + \frac{i^3}{3!} [S, [S, [S, H]]] + \dots$$

Démonstration

$$F(\lambda) = e^{i\lambda S} H e^{-i\lambda S} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \left(\frac{\partial^n F}{\partial \lambda^n} \right)_{\lambda=0}$$

$$\text{Or, } \frac{\partial F}{\partial \lambda} = e^{i\lambda S} i[S, H] e^{-i\lambda S}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} = e^{i\lambda S} i^2 [S, [S, H]] e^{-i\lambda S}$$

$$\vdots$$

D'où l'on tire

$$F(\lambda) = e^{i\lambda S} H e^{-i\lambda S} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} (i)^n \underbrace{[S, [S, [S, \dots [S, H]]]}_{n \text{ fois}}$$

Il suffit alors de faire $\lambda = 1$

Recherche de S sous la forme (T10)

$$S = \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \lambda^3 S_3 + \dots$$

Calcul de \tilde{H}

$$\tilde{H} = e^{iS} (H_0 + \lambda V) e^{-iS}$$

$$= H_0 + \lambda V + i[S, H_0 + \lambda V] + \frac{i^2}{2!} [S, [S, H_0 + \lambda V]] + \dots$$

Ordre 0 $\tilde{H}_0 = H_0$

Ordre 1 $\tilde{H}_1 = i[S_1, H_0] + V$

Ordre 2 $\tilde{H}_2 = i[S_2, H_0] + i[S_1, V] + \frac{i^2}{2} [S_1, [S_1, H_0]]$

Ordre 3 $\tilde{H}_3 = i[S_3, H_0] + i[S_2, V] + \frac{i^2}{2} [S_1, [S_2, H_0]]$
 $+ \frac{i^2}{2} [S_2, [S_1, H_0]] + \frac{i^2}{2} [S_1, [S_1, V]]$
 $+ \frac{i^3}{6} [S_1, [S_1, [S_1, H_0]]]$

Ordre 1

$$\tilde{H}_1 = i[S_1, H_0] + V$$

T11 T12

Ordre 2

II-4

Calcul de $P_\alpha^0 \tilde{H}_1 P_\alpha^0$

$$\langle i\alpha | \tilde{H}_1 | j\alpha \rangle = i \underbrace{\langle i\alpha | S_1 | j\alpha \rangle}_{=0 \text{ d'après condition 2}} (E_{j\alpha} - E_{i\alpha})$$

$$+ \langle i\alpha | V | j\alpha \rangle$$

On en déduit

$$H_{eff}^\alpha = H_0 P_\alpha^0 + \lambda P_\alpha^0 V P_\alpha^0$$

à l'ordre 1 inclus en λ

Calcul de $P_\alpha^0 \tilde{H}_1 P_\beta^0$ avec $\beta \neq \alpha$

On veut

$$\langle i\alpha | \tilde{H}_1 | j\beta \rangle = 0 \quad (\text{condition 1})$$

ce qui détermine S_1

$$\langle i\alpha | S_1 | j\beta \rangle = -i \frac{\langle i\alpha | V | j\beta \rangle}{E_{i\alpha} - E_{j\beta}}$$

$$\tilde{H}_2 = i[S_2, H_0] + i[S_1, V] + \frac{i^2}{2} [S_1, [S_1, H_0]]$$

Calcul de $P_\alpha^0 \tilde{H}_2 P_\alpha^0$

$$\langle i\alpha | [S_2, H_0] | j\alpha \rangle = (E_{j\alpha} - E_{i\alpha}) \langle i\alpha | S_2 | j\alpha \rangle$$

(condition 2) $\rightarrow = 0$

Comme S_1 est connue par le calcul d'ordre 1, les 2 autres termes sont aussi connus

On en déduit H_{eff}^α à l'ordre 2 inclus en λ

Calcul de $P_\alpha^0 \tilde{H}_2 P_\beta^0$ ($\alpha \neq \beta$)

La condition (1), $\langle i\alpha | \tilde{H}_2 | j\beta \rangle = 0$ permet de calculer $\langle i\alpha | S_2 | j\beta \rangle$ nécessaire pour le calcul de H_{eff}^α à l'ordre 3

Et ainsi de suite ...

Calcul de H_{eff}^α à l'ordre 2

T13

$$\langle i\alpha | \tilde{H}_2 | j\alpha \rangle =$$

$$\langle i\alpha | iS_1 V - iV S_1 - \frac{1}{2} S_1^2 H_0 - \frac{1}{2} H_0 S_1^2 + S_1 H_0 S_1 | j\alpha \rangle$$

$$\text{Or } \langle i\alpha | S_1 | k\beta \rangle = -i \frac{\langle i\alpha | V | k\beta \rangle}{E_{i\alpha} - E_{k\beta}}$$

$$\text{D'où } \langle i\alpha | \tilde{H}_2 | j\alpha \rangle =$$

$$\sum_{\beta \neq \alpha} \langle i\alpha | V | k\beta \rangle \langle k\beta | V | j\alpha \rangle \times$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{E_{i\alpha} - E_{k\beta}} + \frac{1}{E_{j\alpha} - E_{k\beta}} \\ & - \frac{1}{2} \frac{E_{j\alpha} + E_{i\alpha} - 2E_{k\beta}}{(E_{i\alpha} - E_{k\beta})(E_{j\alpha} - E_{k\beta})} \end{aligned} \right\}$$

On démontre aisément que

$$\left\{ \right\} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{E_{i\alpha} - E_{k\beta}} + \frac{1}{E_{j\alpha} - E_{k\beta}} \right]$$

Récapitulation pour H_{eff}^α

T14

$$\langle i\alpha | H_{eff}^\alpha | j\alpha \rangle =$$

$$E_{i\alpha} \delta_{ij}$$

$$+ \lambda \langle i\alpha | V | j\alpha \rangle$$

$$+ \lambda^2 \sum_{\substack{\beta \neq \alpha \\ k}} \langle i\alpha | V | k\beta \rangle \langle k\beta | V | j\alpha \rangle \times \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E_{i\alpha} - E_{k\beta}} + \frac{1}{E_{j\alpha} - E_{k\beta}} \right)$$

+ ...

Si $i = j$, on retrouve le résultat de la théorie des perturbations

Si $i \neq j$, on voit apparaître la demi-somme de 2 dénominateurs d'énergie, l'un relatif à $i\alpha$, l'autre à $j\alpha$.

Très souvent,

$$E_{i\alpha} - E_{k\beta} = \Delta_{\alpha\beta} + E_i - E_k$$

Comme $|\Delta_{\alpha\beta}| \gg |E_i - E_k|$ si $\alpha \neq \beta$
on peut écrire

$$\frac{1}{E_{i\alpha} - E_{k\beta}} = \frac{1}{\Delta_{\alpha\beta} + E_i - E_k} = \frac{1}{\Delta_{\alpha\beta}} - \frac{E_i - E_k}{\Delta_{\alpha\beta}^2} + \frac{(E_i - E_k)^2}{\Delta_{\alpha\beta}^3} + \dots$$

Double développement de H_{eff}

- en puissances de $\lambda V / \Delta$
- en puissances de $(E_i - E_k) / \Delta$

Très souvent également,

possibilité d'obtenir une forme opératoire pour H_{eff}
(opérateurs agissant uniquement sur les nombres quantiques i, j, \dots)

(T15)

(T16)

(II-5)

Illustration sur un 1^{er} exemple très simple

Système étudié

- 2 spins électroniques $\frac{1}{2}$: \vec{S}_1 et \vec{S}_2
couplés par une interaction "d'échange"
 $H_0 = J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$

- Chacun de ces spins électroniques est couplé à un spin nucléaire par une interaction hyperfine

$$V = A_1 \vec{I}_1 \cdot \vec{S}_1 + A_2 \vec{I}_2 \cdot \vec{S}_2$$

Hypothèses

- (i) $J \gg A_1, A_2$ (origine électrostatique de J)
- (ii) On "oublie" tous les degrés de liberté orbitaux

Problème très simple, ne faisant intervenir que des spins

Possibilité de modèle plus élaborés, plus proches de la réalité

Niveaux d'énergie de H_0

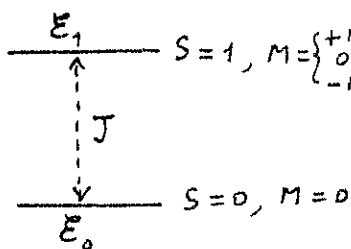
(T17)

Spin électronique total $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$

2 multiplicités

E_0 et E_1

séparés par J



2 types de nombres quantiques

Électroniques : S, M

Nucléaires : m_{I_1}, m_{I_2}

Multiplicité E_0

- Comme $\langle S=0 | \vec{S}_i | S=0 \rangle = 0$
aucun paramagnétisme électronique

État fondamental diamagnétique du point de vue électronique

- Dégénérescence purement nucléaire : $(2I_1 + 1)(2I_2 + 1)$

Effet de V dans E_0

(T18)

Décrit par l'hamiltonien effectif

$$P_0 H_{eff} P_0 = \underbrace{P_0 V P_0}_{=0} + \frac{P_0 V P_1 V P_0}{E_0 - E_1} + \dots$$

car $P_0 \vec{S}_i P_0 = 0$ $\underbrace{E_0 - E_1}_{=-J}$

P_i : projecteur sur E_i

Au 2^{em} ordre, l'interaction hyperfine lève partiellement la dégénérescence. V "ramène" dans E_0 une partie du paramagnétisme électronique de E_1 , qui peut alors agir sur \vec{I}_1 et \vec{I}_2 .

Problème posé

Peut-on décrire l'effet de V par un hamiltonien effectif purement nucléaire, qui décrirait une interaction "effective" entre les 2 spins nucléaires? (à ne pas confondre avec une interaction magnétique directe, du type dipôle-dipôle)

Hamiltonien effectif dans E_0

T19

$$H_{eff} = - \sum_{\substack{i,j=1,2 \\ a,b=x,y,z \\ M=-1,0,+1}} \frac{A_i A_j}{J} I_{ia} I_{jb} \times \langle S=0 | S_{ia} | S=1, M \rangle \langle S=1, M | S_{jb} | S=0 \rangle$$

Element de matrice électronique
On peut rajouter le terme nul $\langle S=0 | S_{ia} | S=0 \rangle \langle S=0 | S_{jb} | S=0 \rangle$
et faire apparaitre la relation $\sum_n |S=1, M\rangle \langle S=1, M| + |S=0\rangle \langle S=0| = 1$

de sorte que

$$H_{eff} = - \sum_{\substack{i,j=1,2 \\ a,b=x,y,z}} \frac{A_i A_j}{J} I_{ia} I_{jb} \times \langle S=0 | S_{ia} S_{jb} | S=0 \rangle$$

Valeur moyenne dans E_0 d'une grandeur électronique.

T20

II-6

Invariance par rotation de $|S=0\rangle$

$$\begin{aligned} \langle S=0 | S_{ia} S_{jb} | S=0 \rangle &= \delta_{ab} \langle S=0 | S_{ia} S_{ja} | S=0 \rangle = \\ &= \frac{1}{3} \delta_{ab} \langle S=0 | \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j | S=0 \rangle \\ &= \begin{cases} \frac{\delta_{ab}}{3} \frac{3}{4} = \frac{\delta_{ab}}{4} & \text{si } i=j \\ \frac{\delta_{ab}}{3} \left(-\frac{3}{4}\right) = -\frac{\delta_{ab}}{4} & \text{si } i \neq j \end{cases} \end{aligned}$$

Expression finale de H_{eff}

$$H_{eff} = \mathcal{C} + \mathcal{A} \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$$

\mathcal{C} et \mathcal{A} 2 constantes données par

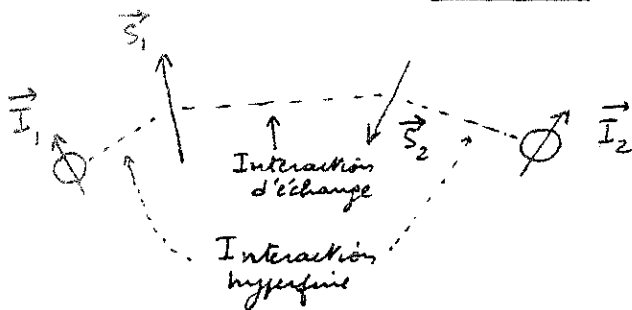
$$\begin{cases} \mathcal{C} = -\frac{1}{4J} [A_1^2 I_1(I_1+1) + A_2^2 I_2(I_2+1)] \\ \mathcal{A} = \frac{A_1 A_2}{J} \end{cases}$$

Interprétation physique

T21

\mathcal{C} : Déplacement global de E_0 (vers le bas si $J > 0$)

$\mathcal{A} \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$: Interaction effective entre \vec{I}_1 et \vec{I}_2
Interaction indirecte



\vec{I}_1 " polarise le système électronique
la polarisation ainsi créée réagit sur \vec{I}_2

Effet d'un champ magnétique

T22

Introduit une perturbation supplémentaire : $W = W_e + W_n$

$$W_e = \omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z}$$

$$W_n = \omega_{n1} I_{1z} + \omega_{n2} I_{2z}$$

ω_i : Fréquence de Larmor du spin électronique i

ω_{ni} : Fréquence de Larmor du noyau i

Ordres de grandeur

$$\omega_1, \omega_2 \ll J$$

$$\omega_{ni} \ll \omega_i$$

Magnétisme nucléaire \ll Magnétisme électronique

Hamiltonien total

$$H_0 + V + W$$

\uparrow \uparrow \uparrow
 Echange Interaction hyperfine Interaction Zeeman

Hamiltonien effectif

T23

$$P_0 H_{\text{eff}} P_0 = P_0 (V+W) P_0 - \frac{1}{J} P_0 (V+W) P_1 (V+W) P_0 + \dots$$

$$P_0 (V+W) P_0 = \omega_{n1} I_{13} + \omega_{n2} I_{23}$$

Dans le terme d'ordre 2, on peut négliger ω_{n1} et ω_{n2} , ce qui permet de l'écrire

$$- \frac{1}{J} P_0 (V+W_e)^2 P_0$$

Terme en W_e^2 : déplacement global de E_0

Terme intéressant nouveau

$$- \frac{1}{J} P_0 (V W_e + W_e V) P_0$$

Décrit un magnétisme nucléaire effectif (corrigeant ω_{n1} et ω_{n2}) et due au magnétisme électronique de E_1 , ramené dans E_0 .

Analogie avec le "déplacement chimique" en RMN

T24

Hamiltonien Zeeman nucléaire effectif

$$\omega_{n1} I_{13} + \omega_{n2} I_{23}$$

$$- \sum_{\substack{i,j=1,2 \\ a=x,y,z}} \frac{A_i \omega_j}{J} I_{ia} \times \langle S=0 | S_{ia} S_{jz} + S_{jz} S_{ia} | S=0 \rangle$$
$$= \frac{2}{3} \delta_{az} \langle S=0 | \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j | S=0 \rangle$$
$$= \begin{cases} \frac{1}{2} \delta_{az} & \text{si } i=j \\ -\frac{1}{2} \delta_{az} & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

On obtient ainsi finalement

$$I_{13} \left[\omega_{n1} - \frac{A_1 (\omega_1 - \omega_2)}{2J} \right]$$

$$+ I_{23} \left[\omega_{n2} - \frac{A_2 (\omega_2 - \omega_1)}{2J} \right]$$

Comme ω_{n1} , ω_{n2} , ω_1 , ω_2 sont proportionnels au champ appliqué H_0 , corrections équivalentes à un changement des rapports gyromagnétiques nucléaires

Interprétation physique

T25

Le champ appliqué H_0 polarise l'état électronique fondamental et fait apparaître un magnétisme électronique induit (proportionnel à H_0) qui interagit alors avec les spins nucléaires par l'intermédiaire du couplage hyperfin.

Autre "ordre" possible: le couplage hyperfin polarise E_0 , le magnétisme induit interagit alors avec H_0 .

Cas $\omega_1 = \omega_2 = \omega_e$

$W_e = \omega_e (S_{13} + S_{23})$ commute alors avec H_0 et ne relie plus E_0 à E_1 .

On peut alors diagonaliser exactement $H_0 + W_e$ et étudier ensuite l'effet de V en développant les dénominateurs d'énergie en puissances de $\frac{\omega_e}{J}$. On trouve alors pour correction à l'Hamiltonien Zeeman nucléaire

$$\omega_e \frac{A_1^2}{4J^2} I_{13} + \omega_e \frac{A_2^2}{4J^2} I_{23}$$

Problème physiques

T26

appartient au modèle schématisé précédent

- Interaction effective entre spins nucléaires dans une substance diamagnétique
Déplacement chimique en RMN

A. Abragam - Principles of Nuclear Magnetism (Oxford at the Clarendon Press)

p. 173 - 191 et références in

- Hamiltoniens effectifs Zeeman et hyperfin dans les molécules diatomiques

M. Broger, J. Vigué, J.-C. Lehmann
J. de Phys. 39, 591 (1978)

M. Broger Thèse Paris 1977
chapitres II et III

J. Vigué Thèse Paris 1978
Chapitre I