

① Introduction

- Le vrai potentiel d'interaction entre 2 atomes conduit en général à des calculs non aisés, ne permettant pas d'obtenir des expressions analytiques simples.
- La motivation pour introduire le pseudopotentiel est de remplacer le vrai potentiel par un potentiel d'expression mathématique plus simple donnant les mêmes déphasages, ou tout au moins la même longueur de diffusion. Le pseudopotentiel donnera donc le bon comportement asymptotique des fonctions d'onde pour des distances grandes entre les atomes. Par contre, il ne décrira pas correctement les corrélations à courte distance. Cependant, si le gaz est dilué, les atomes seront la plupart du temps loins les uns des autres et on peut espérer que l'erreur commise sera négligeable.
- Il s'agit donc ici de trouver un pseudopotentiel
 - le plus simple possible pour conduire à des calculs simples.
 - donnant un résultat correct à l'approximation de Born, ce qui est important pour développer des théories de champ moyen.
 - conduisant à la même longueur de diffusion que le vrai potentiel.

② Potentiel en fonction delta

a - Expression mathématique

- L'idée la plus simple consiste à introduire un potentiel très localisé en 0, donc de la forme

$$V_g(\vec{r}) = g \delta(\vec{r}) \quad (4.1)$$

où g est une constante de couplage et $\delta(\vec{r})$ la fonction delta

- Admettons pour l'instant qu'un tel potentiel puisse être traité correctement à l'ordre 1 en g (approximation de Born). Nous reviendrons plus loin sur ce point important (voir § 2 c). D'après l'équation (1.15), l'expression de la longueur de diffusion, à l'approximation de Born, est, à la limite $k \rightarrow 0$:

$$a_{\text{Born}} = \frac{m}{4\pi\hbar^2} \int d^3r V_g(\vec{r}) = \frac{mg}{4\pi\hbar^2} \quad (4.2)$$

- Si l'approximation de Born était valable pour (4.1), on obtiendrait donc en écrivant $a_{\text{Born}} \approx a$

$$g = \frac{4\pi\hbar^2}{m} a \quad (4.3)$$

IV - 2

- Pour obtenir une meilleure intuition physique de l'expression (4.1), nous allons maintenant revenir au spectre d'énergie d'une particule de masse $\mu = m/2$ enfermée dans une boîte sphérique de rayon R aux parois réfléchissantes (voir p. III-10) et voir si les déplacements δE_n des divers niveaux d'énergie produits par le vrai potentiel peuvent être résumés en remplaçant le vrai potentiel par le potentiel en fonction δ

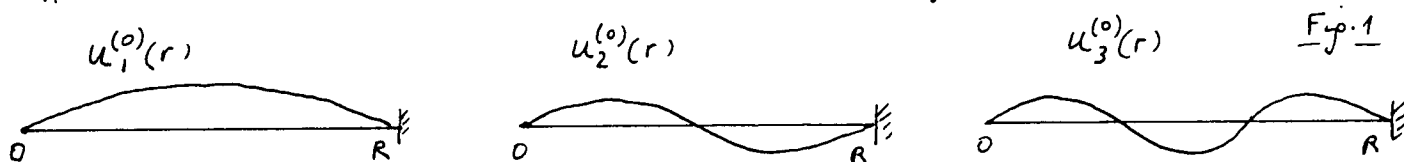
b - Particule dans une boîte sphérique

Fonctions propres et valeurs propres en l'absence de potentiel

- La fonction radiale non perturbée $u^{(0)}(r)$ doit s'annuler en $r=0$ et $r=R$. Les fonctions propres non perturbées $u_n^{(0)}(r)$ sont donc

$$u_n^{(0)}(r) = C_n \sin \frac{n\pi}{R} r \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (4.4)$$

C_n étant une constante de normalisation (voir Fig. 1)



- Énergies non perturbées $E_n^{(0)}$

$$E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{n\pi}{R}\right)^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{m R^2} n^2 \quad (4.5)$$

- Calcul de C_n . La fonction d'onde complète $\psi_n^{(0)}(\vec{r})$ est égale à $\frac{u_n^{(0)}(r)}{r}$. Normalisons $\psi_n^{(0)} \sim 1$

$$|C_n|^2 \int d^3r |\psi_n^{(0)}(\vec{r})|^2 = |C_n|^2 \int_0^R 4\pi r^2 \frac{1}{r^2} \sin^2 \frac{n\pi}{R} r dr = 2\pi R |C_n|^2 = 1 \quad (4.6)$$

On en déduit

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \quad (4.7)$$

et par suite

$$\psi_n^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{r} \sin \frac{n\pi}{R} r \quad (4.8)$$

- Densité de probabilité de présence à l'origine

Il apparaît clairement sur (4.8) que $\psi_n^{(0)}(\vec{r})$ tend vers une limite finie non nulle quand $r \rightarrow 0$. Plus précisément, on peut écrire

$$|\psi_n^{(0)}(\vec{0})|^2 = \frac{\pi^2}{2\pi R^3} n^2 \quad (4.9)$$

Corrections en énergie introduites par le vrai potentiel $V(r)$

- En présence de $V(r)$, la fonction radiale, qui s'annule toujours en $r=0$, tend à l'extérieur du puits vers une sinusoïde qui s'annule en $r=R$. (Voir figures 15 β et 15 γ page III-10). Ce résultat est valable pour toutes les fonctions propres perturbées $u_n(r)$ associées à $u_n^{(0)}(r)$.

- Soient $v_n(r)$ les fonctions "prolongées" associées à $u_n(r)$ (tracées en traits tiretés sur les figures 15 β et 15 γ , p. III-10, pour $n=1$)
Ces sinusoides coupent l'axe des abscisses en $r \approx a$ où a est la longueur de diffusion associée au vrai potentiel $V(r)$. Notons que ce résultat demeure valable pour $n \neq 1$, si E_n reste très petit, ce qui est possible d'après (4.5) pour R très grand.

On peut donc écrire pour la fonction "prolongée" perturbée $v_n(r)$ qui s'annule en $r=a$ et $r=R$

$$v_n(r) = C'_n \sin \frac{n\pi}{R-a} (r-a) \quad (4.10)$$

où C'_n est un coefficient de normalisation qui, après un calcul analogue à celui conduisant à (4.7) est trouvé égal à $\bar{a}$ ($\bar{a}$ l'ordre 1 inclus en a)

$$C'_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi(R-a)}} \quad (4.11)$$

- Le nouveau vecteur d'onde apparaissant dans (4.10) est $\frac{n\pi}{R-a}$ au lieu de $\frac{n\pi}{R}$, de sorte que les nouvelles énergies perturbées E_n s'écrivent

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{m(R-a)^2} n^2 \quad (4.12)$$

- En développant (4.12) en puissances de $\frac{a}{R}$, on obtient alors

$$E_n = E_n^{(0)} + \delta E_n^{(1)} + \delta E_n^{(2)} + \dots \quad (4.13)$$

où

$$\delta E_n^{(1)} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{m R^2} \frac{2a}{R} \quad (4.14.a)$$

$$\delta E_n^{(2)} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{m R^2} \frac{3a^2}{R^2} \quad (4.14.b)$$

Comparaison avec l'effet du potentiel $g \delta(\vec{r})$ à l'ordre le plus bas en g

- A l'ordre le plus bas en g , l'effet de $g \delta(\vec{r})$ est de modifier l'énergie E_n d'une quantité $\overline{\delta E_n^{(1)}}$ où $\overline{\delta E_n^{(1)}}$ s'écrit

$$\overline{\delta E_n^{(1)}} = \int d^3r \psi_n^{(0)*}(\vec{r}) g \delta(\vec{r}) \psi_n^{(0)}(\vec{r}) = g |\psi_n^{(0)}(\vec{0})|^2 = g \frac{\pi^2 n^2}{2\pi R^3} \quad (4.15)$$

On a utilisé (4.8) et (4.9)

- On constate alors que si l'on utilise l'expression (4.3) de g , $\overline{\delta E_n^{(1)}}$ coïncide avec $\delta E_n^{(1)}$ donné en (4.14.a)

$$g = \frac{4\pi \hbar^2}{m} a \Rightarrow \overline{\delta E_n^{(1)}} = \delta E_n^{(1)} \quad (4.16)$$

En d'autres termes, utiliser $g \delta(\vec{r})$ au lieu du vrai potentiel ainsi que l'expression de a_{Born} associée à $g \delta(\vec{r})$ redonne les bonnes corrections, au 1^{er} ordre en g , des énergies positives de la particule.

IV - 4

c - Au delà de l'approximation de Born

- Peut-on utiliser l'approximation de Born pour le potentiel en fonction δ ? Les termes d'ordres suivants (en g) sont-ils petits par rapport au terme d'ordre 1? Pour répondre à une telle question, nous allons calculer le déplacement au 2^{ème} ordre en g des niveaux de la particule dans une boîte sphérique (§ 2.6 précédent)

- Calculons tout d'abord les éléments non diagonaux de V_δ

$$\begin{aligned} \langle q | V_\delta | n \rangle &= \int d^3r \psi_q^{(0)*}(\vec{r}) g \delta(\vec{r}) \psi_n^{(0)}(r) = g \psi_q^{(0)*}(0) \psi_n^{(0)}(0) \\ &= \frac{1}{2\pi R} \frac{\pi^2}{R^2} g q n \end{aligned} \quad (4.17)$$

- D'après la théorie des perturbations du 2^{ème} ordre, le déplacement $\overline{\delta E_n^{(2)}}$ au 2^{ème} ordre en g dû à V_δ vaut :

$$\overline{\delta E_n^{(2)}} = \sum_{q \neq n} \frac{|\langle q | V_\delta | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_q^{(0)}} = g^2 \frac{m}{\hbar^2 R^4} \sum_{q \neq n} \frac{q^2 n^2}{n^2 - q^2} \quad (4.18)$$

La série apparaissant en (4.18) diverge! Non seulement $\overline{\delta E_n^{(2)}}$ diffère de l'expression exacte $\delta E_n^{(2)}$ donnée en (4.14.b), mais $\overline{\delta E_n^{(2)}}$ est infini. L'approximation de Born n'est donc clairement pas applicable à V_δ .

d - Utilisation d'une fonction delta de largeur petite mais non nulle.

- On pourrait croire que la divergence de $\overline{\delta E_n^{(2)}}$ est due au caractère singulier de $\delta(\vec{r})$. Que se passe-t-il si l'on remplace la fonction δ par une fonction créneau δ_ϵ , égale à $\frac{3}{4\pi\epsilon^3}$ dans une sphère de rayon ϵ et à zéro partout ailleurs?

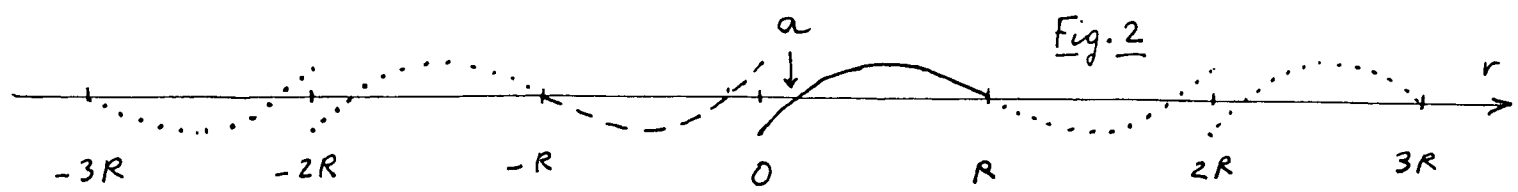
- On est alors ramené au problème des potentiels carrés étudiés dans les § 6 et 7 du cours III. Si ϵ est très petit, la hauteur de la barrière (si $a > 0$) est très grande, et on sait alors que la longueur de diffusion d'un tel potentiel est égale à la largeur de la barrière, c'est à dire à ϵ . La longueur de diffusion du potentiel $g\delta_\epsilon(\vec{r})$ est donc égale à ϵ et tend vers 0 quand $\epsilon \rightarrow 0$.

Calculé à tous les ordres en g , le potentiel $g\delta_\epsilon(\vec{r})$ ne produit donc aucune diffusion. Il ne peut donc visiblement pas décrire les effets physiques associés au vrai potentiel.

En conclusion, le potentiel en fonction delta, V_δ , redonne bien les résultats du vrai potentiel, si l'on utilise la relation (4.3) entre g et a , et si l'on se limite au 1^{er} ordre en g . Toute tentative d'aller à des ordres supérieurs conduit à des résultats erronés.

c. Fonctions d'onde à l'ordre 1 en g

- Avant de quitter les potentiels en fonction δ et de passer aux pseudopotentiels étudiés dans le § 3 qui suit, examinons la correction $\psi_n^{(1)}$ (de la fonction d'onde $\psi_n^{(0)}$) introduite par V_δ à l'ordre 1 en g . Cette étude nous permettra de préciser certains points délicats relatifs à la convergence des développements en fonctions propres non perturbées et sera utile pour les discussions du § 3.
- Considérons la fonction prolongée v_n associée à la fonction radiale u_n dans le vrai potentiel et représentée ci-dessous en traits pleins sur la figure 2 pour $n=1$ (et $a > 0$).



Une telle fonction coïncide-t-elle à l'ordre 1 inclus en g avec la fonction perturbée calculée à l'ordre 1 inclus en V_δ ? En d'autres termes peut-on écrire

$$\frac{1}{r} v_n(r) \stackrel{?}{\approx} \psi_n^{(0)}(r) + \sum_{q \neq n} \psi_q^{(0)}(r) \frac{\langle q | V_\delta | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_q^{(0)}} \quad (4.19)$$

- Considérons formellement r comme une variable pouvant prendre toutes les valeurs entre $-\infty$ et $+\infty$. Les fonctions $u_n^{(0)} \propto \sin(n\pi r/R)$ et $u_q^{(0)} \propto \sin(q\pi r/R)$ apparaissant dans $\psi_n^{(0)}$ et $\psi_q^{(0)}$, sont des fonctions impaires de r , périodiques de période $2R$. Prenons alors la courbe symétrique de $v_n(r)$ par rapport à 0 (en traits tirés sur la figure 2) et déplaçons le motif ainsi obtenu entre $-R$ et R d'un multiple de $2R$ à droite et à gauche (en pointillés sur la figure 2). Si la relation (4.19) est exacte, et si l'on fait varier dans cette formule r de $-\infty$ à $+\infty$, le membre de droite de (4.19) devrait représenter le développement en série de Fourier de la fonction impaire et périodique représentée sur la figure 2.

- En fait, comme on connaît l'expression de $v_n(r)$ [voir (4.10) et (4.11)], on peut, après avoir prolongé $v_n(r)$ comme sur la figure 2, calculer explicitement les coefficients γ_q de la série de Fourier associée à la fonction périodique et impaire de la figure 2

$$\gamma_q = \int_{-R}^{+R} \frac{1}{\sqrt{R}} \sin q\pi \frac{r}{R} v_n(r) dr = \frac{2}{\sqrt{R}} \int_0^R dr \sin q\pi \frac{r}{R} v_n(r) \quad (4.20)$$

Après report de (4.10) et (4.11) dans (4.20), on peut calculer à l'ordre 1 inclus en a l'intégrale en r et obtenir

$$\delta_n = 1 \quad \delta_{q \neq n} = \frac{\langle q | V_S | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_q^{(0)}} \quad (4.21)$$

On en déduit que le développement de perturbation à l'ordre 1 inclus en V_S donne le développement en série de Fourier de la fonction représentée sur la figure 2.

- Il faut bien noter cependant que la fonction de la figure 2 est discontinue en $r=0$ (et également en $r = \pm 2kR$, $k=1,2,3,\dots$), car $v_n(r)$ tend vers une valeur non nulle quand $r \rightarrow 0$. Le développement en série de Fourier ne converge donc pas uniformément vers cette fonction. En particulier, toutes les fonctions $\sin q\pi r/R$ apparaissant dans le développement s'annulent en $r=0$. Le développement en série de Fourier s'annule donc en $r=0$. Quand on augmente le nombre de termes dans ce développement on obtient une courbe (en traits tiretés sur la figure 3) qui a une pente de plus en plus raide en $r=0$ et qui ailleurs se rapproche de plus en plus de $v_n(r)$ (en traits pleins)

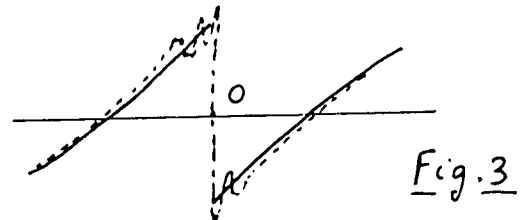


Fig.3

③ Pseudopotentiel

a - Arguments guidant le choix du pseudopotentiel

- Plutôt que de choisir un peu au hasard une forme simple de potentiel, puis d'examiner après coup s'il donne les mêmes corrections que le vrai potentiel au spectre d'énergie positives, nous allons maintenant essayer de guider un tel choix en précisant le but recherché.
- Le but recherché est de trouver un potentiel V_{pseudo} tel que les fonctions propres d'énergie positive de l'hamiltonien $H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V_{\text{pseudo}}$ soient les fonctions $\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{r} v_k(r)$ où $v_k(r) = C \sin[kr + \delta_0(k)]$ est la fonction prolongeant la fonction radiale $u_k(r)$ correspondant au vrai potentiel [voir Eq. (2.23) et Fig. 2 page II-4].
- Comme $v_k(0) \neq 0$, l'action de Δ sur $v_k(r)/r$ va donner un terme en $v_k(0) \delta(\vec{r})$. Pour compenser ce terme, V_{pseudo} doit

donc lui aussi contenir une fonction δ . Il semble alors judicieux de choisir pour V_{pseudo} un opérateur donnant naissance à un terme en $v'_k(0) \delta(\vec{r})$. La compensation entre les 2 termes en $v_k(0) \delta(\vec{r})$ et $v'_k(0) \delta(\vec{r})$ provenant de $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta$ et V_{pseudo} devrait alors permettre de fixer $v'_k(0)/v_k(0)$ c'est à dire la dérivée logarithmique de $v_k(r)$ en $r=0$, très simplement reliée à la longueur de diffusion a .

b - Détermination du pseudopotentiel

Expression de V_{pseudo}

$$V_{\text{pseudo}} = g \delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} r \quad (4.22)$$

- Plus précisément, si $|\psi\rangle$ est un ket de fonction d'onde $\langle \vec{r} | \psi \rangle = \psi(\vec{r})$

$$\langle \vec{r} | V_{\text{pseudo}} | \psi \rangle = g \delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} r \psi(\vec{r}) \quad (4.23)$$

- En particulier, si $\psi(r) = \frac{v_k(r)}{r}$

$$V_{\text{pseudo}} \frac{v_k(r)}{r} = g \delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} v_k(r) = g \delta(\vec{r}) v'_k(0) \quad (4.24)$$

V_{pseudo} donne bien naissance à un terme en $\delta(\vec{r}) v'_k(0)$

Equation de Schrödinger pour $\psi_k(\vec{r}) = \frac{v_k(r)}{r}$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \frac{v_k(r)}{r} + V_{\text{pseudo}} \frac{v_k(r)}{r} - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \frac{v_k(r)}{r} = 0 \quad (4.25)$$

- Terme d'énergie cinétique

$$\frac{v_k(r)}{r} = \frac{v_k(0)}{r} + \frac{v_k(r) - v_k(0)}{r} \quad (4.26)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \frac{v_k(r)}{r} = \frac{\hbar^2}{2\mu} 4\pi \delta(\vec{r}) v_k(0) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} v_k(r) \quad (4.27)$$

Le dernier terme du membre de droite de (4.26) est en effet régulier en $r=0$ et on peut utiliser $\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$ (onde s)

- Terme en $V_{\text{pseudo}} \rightarrow$ (4.24)

- En reportant (4.24) et (4.27) dans (4.25) et en multipliant tous les termes par $2\mu/\hbar^2 = m/\hbar^2$, on obtient

$$\delta(\vec{r}) \left[4\pi v_k(0) + \frac{mg}{\hbar^2} v'_k(0) \right] - \frac{1}{r} \left[v_k''(r) + k^2 v_k(r) \right] = 0 \quad (4.28)$$

- L'annulation du coefficient de $\delta(\vec{r})$ donne, en posant

$$g = \frac{4\pi \hbar^2}{m} a \quad (4.29)$$

$$\frac{v_k(0)}{v_k'(0)} = -a \quad (4.30)$$

L'équation (4.28) devient alors $v_k''(r) + k^2 v_k(r) = 0$, dont la solution est

$$v_k(r) = C \sin[kr + \delta_0(k)] \quad (4.31)$$

En reportant (4.31) dans (4.30) et en faisant $r=0$, on obtient enfin une équation reliant $\delta_0(k)$ à a

$$\frac{\tan \delta_0(k)}{k} = -a \quad (4.32)$$

Amplitude de diffusion associée à V_{pseudo}

- L'amplitude de diffusion $f(k)$ dans l'onde s est reliée au déphasage $\delta_0(k)$ par l'équation (2.48)

$$f(k) = \frac{e^{i\delta_0(k)} \sin \delta_0(k)}{k} = \frac{\sin \delta_0(k)}{k e^{-i\delta_0(k)}} = \frac{1}{k [\cotg \delta_0(k) - i]} \quad (4.33)$$

- D'après (4.32), $k \cotg \delta_0(k) = -\frac{1}{a}$, de sorte que

$$f(k) = \frac{1}{(-\frac{1}{a} - ik)} = \frac{-a}{1 + ika} \quad (4.34)$$

En comparant (4.34) à (2.49), on voit que V_{pseudo} est caractérisé par une longueur de diffusion a et une portée effective $r_e = 0$.

- Inversement, considérons le vrai potentiel $V(r)$ caractérisé par a et r_e . Si on le remplace par V_{pseudo} où g est relié à a par (4.29), on obtiendra des collisions caractérisées par la même longueur de diffusion a , mais par une portée effective nulle au lieu d'être égale à r_e . On voit sur (2.49) que le terme en $r_e k^2 a$ est négligeable devant le terme $-ika$ si $kr_e \ll 1$. V_{pseudo} donne donc une bonne description des collisions dues à $V(r)$ tant que $kr_e \ll 1$.

- Notons enfin que $f(k)$ est développable en puissances de ka si $ka < 1$

$$f(k) = -a + ika^2 - ik^2 a^3 + \dots \quad (4.35)$$

V_{pseudo} peut donc être traité à l'approximation de Born si $ka < 1$ et on a:

$$a_{\text{Born}} = a \quad (4.36)$$

c Calcul perturbatif des effets du pseudopotentiel

Cette étude est utile pour préciser les précautions à prendre quand on utilise V_{pseudo}

Action de V_{pseudo} sur des fonctions d'onde régulières à l'origine

- On considère des $\psi(\vec{r})$ telles que $\psi(\vec{r})$ et ses dérivées restent finies à l'origine. On a alors

$$\begin{aligned} V_{\text{pseudo}} \psi(\vec{r}) &= g \delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} r \psi(\vec{r}) = g \underbrace{\delta(\vec{r}) r}_{=0} \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial r} + g \delta(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \\ &= g \delta(\vec{r}) \psi(\vec{0}) \end{aligned} \quad (4.37)$$

Par ailleurs, pour de telles fonctions, le potentiel en fonction δ défini en (4.1) donne le même résultat lorsqu'il agit sur $\psi(\vec{r})$. On a donc

$$\psi(\vec{r}) \text{ régulière en } 0 \Rightarrow V_{\text{pseudo}} \psi(\vec{r}) = V_{\delta} \psi(\vec{r}) = g \delta(\vec{r}) \psi(\vec{0}) \quad (4.38)$$

- Notons que si $\psi(\vec{r})$ est égal à $\frac{v(r)}{r}$, la régularité en 0 implique que $v(0)=0$, $v'(0)$ fini. En écrivant $v(r) = v(0) + r v'(0) + \dots$ qui donne $v(r) = r v'(0) + \dots$ et donc $\psi(0) = v'(0)$, on obtient

$$\psi(\vec{r}) = \frac{v(r)}{r} \text{ régulière en } 0 \Rightarrow V_{\text{pseudo}} \frac{v(r)}{r} = g \delta(\vec{r}) v'(0) \quad (4.39)$$

qui montre que (4.24) est valable que $v(0)$ soit nul ou non

Effet de V_{pseudo} au 1^{er} ordre

- En général, les fonctions propres d'ordre 0 sont des ondes planes (particule libre dans tout l'espace), ou des fonctions $\frac{1}{r} \sin(q\pi r/R)$ (particule enfermée dans une boîte sphérique). Ces fonctions propres d'ordre 0, $\psi_n^{(0)}$, sont régulières en 0, et le déplacement au 1^{er} ordre en V_{pseudo} s'écrit

$$\delta E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | V_{\text{pseudo}} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (4.40)$$

- En utilisant (4.38), on obtient alors

$$\langle \psi_n^{(0)} | V_{\text{pseudo}} | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | V_{\delta} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (4.41)$$

On comprend ainsi à posteriori pourquoi V_{δ} donne les bonnes corrections à l'énergie à l'ordre 1 en g .

- On a de même pour les éléments non diagonaux

$$\langle \psi_q^{(0)} | V_{\text{pseudo}} | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \psi_q^{(0)} | V_{\delta} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (4.42)$$

Le développement en fonctions propres non perturbées de la fonction propre d'ordre 1 en g est donc le même pour V_{pseudo} et V_{δ} .

Effet de V_{pseudo} au 2^{ème} ordre

Reprenons ici l'exemple concret où la particule est enfermée dans une boîte sphérique de rayon R .

- Si $\psi_n^{(1)}$ est la fonction perturbée au 1^{er} ordre, le déplacement au 2^{ème} ordre de E_n s'écrit

$$\langle \psi_n^{(0)} | V_{pseudo} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (4.43)$$

- Si l'on utilise le développement de $|\psi_n^{(1)}\rangle$ en fonctions propres non perturbées, on obtient l'expression bien connue

$$\sum_{q \neq n} \frac{|\langle \psi_q^{(0)} | V_{pseudo} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_q^{(0)}} \quad (4.44)$$

- Compte tenu de l'égalité (4.42), (4.44) coïncide avec l'expression analogue (4.18) pour V_g qui diverge !
- Considérons maintenant (4.43). La définition (4.23) de V_{pseudo} entraîne que

$$V_{pseudo} \psi_n^{(1)}(\vec{r}) = g \delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} \psi_n^{(1)}(\vec{r}) \Big|_{r=0} \quad (4.45)$$

Pour calculer $\frac{\partial}{\partial r} \psi_n^{(1)}(\vec{r})$ en $r=0$, revenons à la fonction d'onde exacte au 1^{er} ordre inclus en g , $\frac{v_n(r)}{r}$, où $v_n(r)$ est donné en (4.10) et (4.11). Le terme d'ordre 1 en a dans la dérivée de $v_n(r)/r$ en $r=0$ s'obtient en prenant le terme d'ordre 1 en a de $C_n' \frac{n\pi}{R-a}$ c'est à dire de $\frac{1}{\sqrt{2n(R-a)}} \frac{n\pi}{R-a}$. On obtient ainsi

$$\frac{\partial}{\partial r} \psi_n^{(1)}(r) \Big|_{r=a} = \frac{n\pi}{\sqrt{2n}} \frac{1}{R^{3/2}} \frac{3}{2} \frac{a}{R} \quad (4.46)$$

En reportant (4.46) dans (4.45) puis dans (4.43), on obtient alors, compte tenu de (4.8) et (4.29)

$$\langle \psi_n^{(0)} | V_{pseudo} | \psi_n^{(1)} \rangle = g \frac{n^2 \pi^2}{2n R^2} \frac{3}{2} \frac{a}{R^2} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{m R^2} \frac{3a^2}{R^2} \quad (4.47)$$

qui coïncide avec le résultat exact (4.14.b) pour $\delta E_n^{(2)}$.

- Ainsi, suivant qu'on utilise (4.43) ou (4.44), on obtient le résultat exact pour la correction au 2^{ème} ordre $\delta E_n^{(2)}$ ou une somme divergente.
- Pour comprendre le résultat précédent, étrange à 1^{ère} vue, revenons à la discussion du § 2c. Nous avons vu alors que le développement en fonctions propres non perturbées de $\psi_n^{(1)}(\vec{r})$ n'est pas uniformément convergent vers $\psi_n^{(1)}(\vec{r})$: $v_n(r)$ est discontinue en $r=0$ alors que le développement en série de Fourier de $v_n(r)$ est continu (voir Fig. 3, p. IV-6). La limite de la somme des actions de V_{pseudo} sur chacun des termes du développement en série de Fourier ne coïncide pas avec l'action de V_{pseudo} sur la limite de la somme de ces termes. La divergence de (4.44)

est un fait lié à la divergence en $r=0$ de la pente de la courbe en traits tiretés de la figure 3, alors que la courbe en traits pleins a une pente finie à droite et à gauche de $r=0$

- En conclusion, l'utilisation de V_{pseudo} nécessite des précautions. Tant qu'on s'intéresse à des effets d'ordre 1, il n'y a aucune difficulté et on peut remplacer V_{pseudo} par V_g . Par contre, aux ordres supérieurs à 1, il ne faut pas faire agir séparément V_{pseudo} sur chacun des termes des développements en fonctions propres non perturbées. Il faut faire agir directement V_{pseudo} sur les fonctions d'ordre 1, $\Psi_n^{(1)}(r)$. On obtient alors des résultats corrects avec V_{pseudo} .

- Notons que, même si l'on fait agir directement V_g sur $\Psi_n^{(1)}(r)$, on obtient une correction infinie. V_g ne donne des résultats corrects qu'au 1^{er} ordre en énergie.

- Les mêmes considérations peuvent être appliquées au développement de Born obtenu avec V_{pseudo} . Si l'on prend la précaution de sommer les séries avant de faire agir V_{pseudo} sur elles, on retrouve bien (4.35).

e - Utilisation d'une fonction delta de largeur finie dans V_{pseudo}

- D'après (4.24)
$$V_{pseudo} \frac{v_k(r)}{r} = g \delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} v_k(r) \quad (4.48)$$

Pour éviter les singularités en $r=0$ de $\delta(\vec{r})$, on peut remplacer $\delta(r)$ par une fonction $\delta_\epsilon(\vec{r})$ de largeur finie ϵ , comme dans le § 2d. On trouve alors [4] que pour obtenir les résultats corrects, il faut prendre, non pas $g \delta_\epsilon(\vec{r}) v'_k(r)$ dans (4.48), mais $g \delta_\epsilon(\vec{r}) v'_k(\epsilon)$. C'est la dérivée à droite du potentiel, $v'_k(\epsilon)$, qui intervient.

- Ce résultat se comprend bien à partir de la Fig. 3. L'utilisation de δ_ϵ au lieu de δ entraîne que $v_k(r)$ s'annule en $r=0$ et ressemble à la courbe en traits tiretés de la figure 3. La pente en $r=0$ diverge et c'est bien la dérivée hors du potentiel, à droite, qui a un sens physique.

Références

(1) J. Blatt, V. Weisskopf, Theoretical Nuclear Physics, Wiley, 2^{ème} ed., 1963
(2) K. Huang, Statistical Mechanics, Wiley, 1987 et références en
(3) K. Huang, C. Yang, Phys. Rev. 105, 767 (1957)
(4) F. Laloe, Calcul non publié