METHODES DE PERTURBATION ET DE PERTURBATION-VARIATION GENERALISSES

PAR J. RAVATIN ET G. MESNARD

Laboratoire de physique du Solide, Faculté des Sciences de Lyon*

(Reçu le 29 Juillet, 1966)

Des généralisations de méthodes de perturbations sont présentées et leur association avec des méthodes variationnelles est réalisée par un formalisme d'analyse tensorielle. Le calcul de l'énergie perturbée au $2^{\text{ème}}$ ordre, et même plus, est ainsi rendu possible.

Introduction

Nous nous proposons de généraliser la méthode de perturbation développee notamment par Aizu[1] [1] (abréviation P. D., provenant de "parameter-differentiation"), en introduisant le cas de plusieurs perturbations simultanées (méthode de perturbation-variation de Tillieu[2]) ce qui facilite le calcul de l'énergie au $2^{\text{ème}}$ ordre et même aux ordres supérieurs.

Cette association de méthodes et cette géméralisation sont possible grâce a l'emplo d'un formalisme tensoriel. On n'en donnera que les résultats essentiels; une étude plus détaillée est presentée dans [3].

Notations: $\vec{\lambda}$ paramètre-vectoriel réel,

H — opérateur hermitien dont les fonctions propres forment un ensemple complet,

$|i>$, E_i — i ème vecteur propre et i ème valeur propre de H.

$f(z)$ — fonction de l'opérateur Z,

$\otimes$ — produit direct ou tensoriel,

$\vec{e}_i$ — vecteur unitaire de R^p,

$\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}$ — operateur $\sum\limits_{i=1}^{p} \vec{e}_i \dfrac{\partial}{\partial \lambda^i}$.

---

* Adresse: Laboratoire de physique de Solide, Faculté des Sciences, 81, quai Claude-Bernard, Lyon 7, France.

[1] Les références citées comportent la bibliographie antérieure.

Relations

Posons, suivant la référence [1],

$$f(E_i) = \langle i|f(H)|i\rangle.$$

L'opérateur $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}$ étant liméaire, on trouve

$$\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} E_i = \langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle.$$

De même

$$\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}[f(H)]|j\rangle = \frac{f(E_i)-f(E_j)}{E_i-E_j} \langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|j\rangle$$

et, pour $j = i$,

$$\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}[f(H)]|i\rangle = \frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} \langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle,$$

et aussi

$$\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(|j\rangle) = \frac{\langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{E_i-E_j}; \qquad \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(\langle i|)|j\rangle = \frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|j\rangle}{E_i-E_j}.$$

Posons

$$g_i(\vec{\lambda}) = \langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(|i\rangle);$$

alors

$$g_i(\vec{\lambda})+g_i^{+}(\vec{\lambda}) = 0 \text{ [2]}$$

Soit

$$|\bar{i}\rangle = e^{i\theta_i(\vec{\lambda})}|i\rangle,$$

$\theta_i(\vec{\lambda})$ étant une fonction réelle de $\vec{\lambda}$.

On voit aisément que, si $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}\theta_i(\vec{\lambda}) = ig_i(\vec{\lambda})$, on peut choisir

$$\langle\bar{i}|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(|\bar{i}\rangle) = 0.$$

Nous supposerons dans la suite que cette condition est toujours réalisée.

Le système de base étant complet, on en tire

$$|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(|i\rangle)|^2 = \sum_{j\neq i} \left|\frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|j\rangle}{E_i-E_j}\right|^2.$$

A partir des relations d'associativité et de linéarité du produit tensoriel, on calcule $(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}\otimes\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}})\, E_i$:

$$(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}\otimes\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}})\, E_i = 2\sum_{j\neq i} \frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|j\rangle}{E_i-E_j} \otimes\langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle+\langle i|(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}\otimes\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}})\,(H)|i\rangle.$$

[2] La croix désigne le conjugué.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. XXXI (1967) Fasc. 1

On posera $(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}})\, \varepsilon_i = \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^2}$, généralisé sur la posera $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^n}$.

$\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^3} E_i$ est obtenu en calculant $(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^2} E_i)$ ce qui donne après simplification:

$$\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^3} E_i = 6 \sum_{j\neq i} \sum_{k\neq i} \frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|j\rangle \otimes \langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|k\rangle \otimes \langle k|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{(E_i-E_j)\,(E_i-E_j)} -$$

$$-6\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle \otimes \sum_{j\neq i} \frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|j\rangle \otimes \langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{(E_i-E_j)^2} +$$

$$+3 \sum_{j\neq i} \left[\frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|j\rangle \otimes \langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^2}(H)|i\rangle}{E_i-E_j} + \frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^2}(H)|j\rangle \otimes \langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{E_i-E_j} \right] +$$

$$+\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^3}(H)|i\rangle.$$

De proche en proche, on calcule $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^n} E_i$. On trouve par le même procédé les termes de la forme $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^n}|i\rangle$.

Pour $n = 2$ et 3 on obtient les produits scalaires:

$$\langle l|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^2}(|i\rangle) = 2 \sum_{k\neq i} \frac{\langle l|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|k\rangle}{E_i-E_l} \otimes \frac{\langle k|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{E_i-E_k} -$$

$$-2\, \frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|k\rangle \otimes \langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{(E_i-E_j)^2} + \frac{\langle l|(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}})\,(H)|i\rangle}{E_i-E_j}$$

et, pour $l = i$,

$$\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^2}(|i\rangle) = -\sum_{k\neq i} \frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|k\rangle \otimes \langle k|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{(E_i-E_k)^2}$$

et, de même

$$\langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^3}(|i\rangle) = 6 \sum_{j\neq i} \sum_{l\neq i} \frac{\langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|k\rangle}{E_i-E_j} \otimes \frac{\langle k|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|l\rangle}{E_i-E_k} \otimes \frac{\langle l|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{E_i-E_l} -$$

$$-6 \sum_{k\neq i} \left[\frac{1}{(E_i-E_j)^2\,(E_i-E_k)} + \frac{1}{(E_i-E_j)\,(E_i-E_k)^2} \right]$$

$$\langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|k\rangle \otimes \langle k|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle \otimes \langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle -$$

$$-6\, \frac{\langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{(E_i-E_j)^2} \otimes \sum_{k\neq i} \frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|k\rangle \otimes \langle k|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{E_i-E_k} -$$

$$-3\, \frac{\langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{E_i-E_j} \otimes \sum_{k\neq i} \frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|k\rangle \otimes \langle k|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H)|i\rangle}{(E_i-E_k)^2} +$$

$$+6\,\frac{\langle j|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|i\rangle\otimes\langle i|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|i\rangle\otimes\langle i|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|i\rangle}{(E_i-E_j)^3}+$$

$$+3\sum\frac{\langle j|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|k\rangle\otimes\langle k|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus 2}(H)|i\rangle+\langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus 2}(H)|k\rangle\otimes\langle k|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|i\rangle}{(E_i-E_j)\,(E_i-E_k)}-$$

$$-3\,\frac{\langle j|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|i\rangle\otimes\langle i|(\vec{\nabla}\vec{\lambda}\otimes\vec{\nabla}\vec{\lambda})\,(H)|i\rangle}{(E_i-E_j)^2}-$$

$$-3\,\frac{\langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus 2}(H)|i\rangle\otimes\langle i|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|i\rangle}{(E_i-E_j)^2}+\frac{\langle j|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus 3}(H)|i\rangle}{E_i-E_j}$$

et, pour $j\neq i$,

$$\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus 3}(|i\rangle)=-2\sum_{k\neq i}\sum_{m\neq i}\left[\frac{1}{(E_i-E_k)^2\,(E_i-E_m)}+\frac{1}{(E_i-E_m)^2\,(E_i-E_k)}\right]$$

$$\langle i|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|k\rangle\otimes\langle k|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|m\rangle\otimes\langle m|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|i\rangle+$$

$$+6\langle i|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|i\rangle\otimes\sum_{k\neq i}\frac{\langle i|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|k\rangle\otimes\langle k|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|i\rangle}{(E_i-E_k)^2}-$$

$$-2\sum_{k\neq i}\frac{\langle i|\vec{\nabla}\vec{\lambda}(H)|k\rangle\otimes\langle k|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus 2}(H)|i\rangle}{(E_i-E_k)^2}-$$

$$-\sum_{k\neq i}\frac{\langle i|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus 2}(H)|k\rangle\otimes\langle k|\vec{\nabla}\vec{\lambda}H)|i\rangle}{(E_i-E_k)^2}.$$

Developpement de la theorie

1) Opérateurs de perturbation. Explicitons, suivant l'écriture conventionnelle [2, 3], les hamiltoniens perturbateurs, afin de pouvoir envisager plusieures perturbations simultanées

$$H^{(1)}=\sum_{\mu=1}^{p}\lambda^{\mu}H_{\mu}^{(1)}=(\vec{\lambda},\vec{H}^{(1)}),$$

$$H^{(2)}=\sum_{\mu,\nu=1}^{p}\lambda^{\mu}\lambda^{\nu}H_{\mu\nu}^{(2)}=(\vec{\lambda}\otimes\vec{\lambda},\vec{H}^{(2)}).$$

Le dernier membre de la $2^{\text{ième}}$ relation représente le produit doublement contracté du tenseur $\vec{H}^{(2)}$ par le produit tensoriel symétrique $\vec{\lambda}\otimes\vec{\lambda}$.

La généralisation à $H^{(n)}$ est évidente. Le hamiltonien global s'écrit:

$$H=H^{(0)}+(\vec{\lambda},\vec{H}^{(1)})+(\vec{\lambda}\otimes\vec{\lambda},\vec{\vec{H}}^{(2)})+(\vec{\lambda}^{\oplus 3},\vec{\vec{\vec{H}}}^{(3)}).$$

Les hamiltoniens perturbateurs seront supposés désormais completement symértiques.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. XXXI (1967) Fasc. 1

Alors l'énergie perturbée E_i s'écrit:

$$E_i = E_i^{(0)} + \frac{1}{1!}(\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_\lambda)\, E_i^{(0)} + \frac{1}{2!}(\vec{\lambda}\otimes\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_\lambda\otimes\vec{\nabla}_\lambda)\, E_i^{(0)} + \ldots$$

$$= E_i^{(0)} + \frac{1}{1!}(\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_\lambda E_i^{(0)}) + \frac{1}{2!}(\vec{\lambda}\otimes\lambda, (\vec{\nabla}_\lambda\otimes\vec{\nabla}_\lambda)\, E_i^{(0)}) + \ldots$$

D'après les relations antérieures:

$$(\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_\lambda E_i^{(0)}) = (\vec{\lambda}, \langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle),$$

$$(\vec{\lambda}^{\oplus^2}, \vec{\nabla}_\lambda^{\oplus^2} E_i^{(0)}) = 2\sum_{j\neq i}\frac{1}{E_i^{(0)}-E_j^{(0)}}(\vec{\lambda}\otimes\vec{\lambda}, \langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|j, 0\rangle$$

$$\otimes\langle j, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle) + (\vec{\lambda}\otimes\vec{\lambda}, \langle i, 0|\vec{\vec{H}}^{(2)}|i, 0\rangle),$$

$$(\vec{\lambda}^{\oplus^3}, \vec{\nabla}_\lambda^{\oplus^3} E_i^{(0)}) = 6\sum_{j\neq i}\sum_{k\neq i}\frac{1}{(E_i^0-E_j^0)(E_i^0-E_k^0)}.$$

$$(\vec{\lambda}^{\oplus^3}, \langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|j, 0\rangle\otimes\langle j, 0|\vec{H}^{(1)}|k, 0\rangle\otimes\langle k, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle) -$$

$$-6\sum_{j\neq i}\frac{1}{(E_i^0-E_j^0)^2}(\vec{\lambda}^{\oplus^3}, \langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle\otimes\langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|j, 0\rangle\otimes\langle j, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle)$$

$$+3\sum_{j\neq i}\frac{1}{E_i^0-E_j^0}(\vec{\lambda}^{\oplus^3}, \langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|j, 0\rangle$$

$$\langle j, 0|\vec{\vec{H}}^{(2)}|i, 0\rangle + \langle i, 0|\vec{\vec{H}}^{(2)}|j, 0\rangle\otimes\langle j, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle) + (\vec{\lambda}^{\oplus^3}, \langle i, 0|\vec{\vec{\vec{H}}}^{(3)}|i, 0\rangle).$$

2) Perturbations sur les fonctions propres. Exprimons la fonction propre du probleme en fonction des $|j, 0\rangle$, fonctions non perturbées:

$$|i, \vec{\lambda}\rangle = |i, 0\rangle + \sum_{j\neq i}\frac{1}{E_i^0-E_j^0}(\vec{\lambda},^2\langle j, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle)|j, 0\rangle +$$

$$+\sum_{j\neq i}\Bigg[2\sum_{k\neq i}\frac{1}{E_i^0-E_j^0}\,\frac{1}{E_i^0-E_k^0}(\vec{\lambda}^{\oplus^2}, \langle j, 0|\vec{H}^{(1)}|k, 0\rangle$$

$$\otimes\langle k, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle) - \frac{2}{(E_i^0-E_j^0)^2}(\vec{\lambda}, \langle j, 0|\vec{H}^{(2)}|i, 0\rangle\otimes\langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle) +$$

$$+\frac{1}{E_i^0-E_j^0}(\vec{\lambda}^{\oplus^2}, \langle j, 0|\vec{\vec{H}}^{(1)}|i, 0\rangle)\Bigg]|j, 0\rangle - \frac{1}{2}|i, 0\rangle\times$$

$$\times\sum_{k\neq i}\frac{1}{(E_i^0-E_k^0)^2}(\vec{\lambda}^{\oplus^2}, \langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|k, 0\rangle\otimes\rangle\langle k, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle) + \frac{1}{3!}(\vec{\lambda}^{\oplus^3}, \ldots) + \ldots$$

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. XXXI (1967) Fasc. 1

Ces développements nécessitent le calcul de termes de la forme:

$$\langle i|\vec{V}_{\vec{\lambda}}^{\oplus n}[f(H)]|j\rangle,$$

avec $n = 2,\ 3,\ \ldots$

Diverses écritures sont possibles suivant les techniques employées; on peut soit, faire agir $\vec{V}_{\vec{\lambda}}$ sur le commutateur $[f(H), H]$, soit faire agir $\vec{V}_{\vec{\lambda}}$ sur $f(H)$.

En passant à la $n^{\text{ième}}$ puissance tensorielle de l'opérateur $\vec{V}_{\vec{\lambda}}$ on peut, pour calculer l'élément de matrice ci-dessus, se servir de l'une ou de l'autre des 2 techniques, ce qui conduit à de nombreuses expressions équivalentes plus ou moins avantageuses suivant les problèmes.

Calcul de $\langle i,\vec{\lambda}|f(H)|i,\vec{\lambda}\rangle$

Appliquons le developpement de Taylor à $f(H)$. On a, en tenant compte des relations de base

$$\langle i,\vec{\lambda}|f(H)|i,\vec{\lambda}\rangle = f(E_i^{(0)}) + \frac{\partial f(E_i^0)}{\partial E_i^0}\,(\vec{\lambda}, \langle i,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle) +$$

$$+ \sum_{j\neq i} \frac{\langle j,0|i,0\rangle}{E_i^0 - E_j^0} f(E_i^0)\,(\vec{\lambda}, \langle i,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)|j,0\rangle) +$$

$$+ \sum_{j\neq i} \frac{f(E_i^0)}{E_i^0 - E_j^0} \langle i,0|j,0\rangle\,(\vec{\lambda}, \langle j,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle) +$$

$$+ \sum_{j\neq i} \frac{f(E_i^0)-f(E_j^0)}{E_i^0 - E_j^0}\,(\vec{\lambda}^{\oplus 2}, \langle i,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)|j,0\rangle \otimes \langle j,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle) +$$

$$+ \sum_{k\neq i} \left[\frac{\partial f(E_k^0)}{\partial E_k^0} - \frac{f(E_i^0)-f(E_k^0)}{E_i^0 - E_k^0}\right](\vec{\lambda}^{\oplus 2}, \langle i,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)|k,0\rangle$$

$$\otimes \langle k,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle)\,\frac{1}{E_i^0 - E_k^0} + \frac{1}{2}\,\frac{\partial f(E_i^0)}{\partial E_i^0}\,(\vec{\lambda}\otimes\vec{\lambda}, \langle i,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}^{\oplus 2}(H^0)|i,0\rangle) +$$

$$+ \sum_{j\neq i} \frac{f(E_i^0)-f(E_j^0)}{E_i^0 - E_j^0}\,(\vec{\lambda}^{\oplus 2}, \langle i,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)|j,0\rangle \otimes \langle j,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle) +$$

$$+ \sum_{k\neq i}\sum_{j\neq i} \frac{1}{(E_i^0 - E_j^0)\,(E_i^0 - E_k^0)} f(E_k^0)\langle j,0|k,0\rangle$$

$$(\vec{\lambda}^{\oplus 2}, \langle i,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)|j,0\rangle \otimes \langle k,0|\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle)$$

$$+f(E_i^0)\sum_{j\neq i}\langle i,0|j,0\rangle\sum_{k\neq i}\frac{1}{(E_i^0-E_j^0)\,(E_i^0-E_k^0)}$$

$$(\vec{\lambda}^{\oplus^2},\langle i,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H^0)|k,0\rangle\otimes\langle k,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}[H^0)|i,0)-$$

$$-f(E_i^0)\sum_{j\neq i}\langle i,0|j,0\rangle\frac{1}{(E_i^0-E_j^0)^2}(\vec{\lambda}^{\oplus^2},\langle i,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle\otimes\langle i,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle-$$

$$+\frac{1}{2}f(E_i^0)\sum_{j\neq i}\langle i,0|j,0\rangle\frac{1}{E_i^0-E_j^0}(\vec{\lambda}^{\oplus^2}\langle i,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^2}(H^0)|i,0\rangle)-$$

$$-\frac{1}{2}f(E_i^0)\langle i,0|i,0\rangle\sum_{k\neq i}\frac{1}{(E_i^0-E_k^0)^2}$$

$$(\vec{\lambda}^{\oplus^2 2},\langle i,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H^0)|k,0\rangle\otimes\langle k,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle)+$$

$$+f(E_i^0)\sum_{j\neq i}\langle j,0|i,0\rangle\sum_{k\neq i}\frac{1}{(E_i^0-E_j^0)\,(E_j^0-E_k^0)}$$

$$(\vec{\lambda}^{\oplus^2},\langle k,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle\otimes\langle i,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H^0)|k,0\rangle)-$$

$$-f(E_i^0)\sum_{j\neq i}\langle j,0|i,0\rangle\frac{1}{(E_i^0-E_j^0)^2}(\vec{\lambda}^{\oplus^2},\langle j,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle\otimes\langle i,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle)+$$

$$+\frac{1}{2}f(E_i^0)\sum_{j\neq i}\langle j,0|i,0\rangle\frac{1}{E_i^0-E_j^0}(\vec{\lambda}^{\oplus^2},\langle i,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\oplus^2}(H^{0\circ})|i,0\rangle)-$$

$$-\frac{1}{2}f(E_i^0)\langle i,0|i,0\rangle\sum_{k\neq i}\frac{1}{(E_i^0-E_k^0)^2}$$

$$(\vec{\lambda}^{\oplus^2},\langle k,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H^0)|i,0\rangle\otimes\langle i,0|\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H^0)|k,0\rangle)$$

et, en posant $\langle i,0|j,0\rangle=\delta_{i,j}$, on trouve

$$\langle i,\vec{\lambda}^{\oplus^2}|f(H)|i,\vec{\lambda}\rangle=f(E_i^0)+\frac{\partial f(E_i^0)}{\partial E_i^0}(\vec{\lambda},\langle i,0|\vec{H}^{(1)}|i,0\rangle)+$$

$$+\sum_{j\neq i}\frac{f(E_i^0)-f(E_j^0)}{E_i^0-E_j^0}(\vec{\lambda}\otimes\vec{\lambda},\langle i,0|\vec{H}^{(1)}|j,0\rangle\otimes\langle j,|\vec{H}^{(1)}|i,0\rangle)+$$

$$+\sum_{k\neq i}\frac{1}{E_i^0-E_k^0}\left[\frac{\partial f(E_j^0)}{\partial E_j^0}-\frac{f(E_i^0)-f(E_k^0)}{E_i^0-E_k^0}\right]$$

$$(\vec{\lambda}^{\oplus^2},\langle i,0|\vec{H}^{(1)}|j,0\rangle\otimes\langle j,0|\vec{H}^{(1)}|i,0\rangle)+$$

$$+\frac{1}{2}\frac{\partial f(\mathrm{E}_i^0)}{\partial E_i^0}(\vec{\lambda}^{\oplus^2},\langle i,0|\vec{\vec{H}}^{(2)}|i,0\rangle).$$

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. XXXI (1967) Fasc. 1

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. XXXI (1967) Fasc. 1

Si $f(H) = H$, on obtient

$$E_i = E_i^0 + (\vec{\lambda}, \langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle) +$$

$$+ \sum_{j \neq i} \frac{1}{E_i^0 - E_j^0} (\vec{\lambda}^{\oplus 2}, \langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|j, 0\rangle \otimes \langle j, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle) +$$

$$+ \frac{1}{2} (\vec{\lambda}^{\oplus 2}, \langle i, 0|\vec{\vec{H}}^{(2)}|i, 0\rangle) + \dots$$

Mais E_i peut s'écrire [2]

$$E_i = E_i^{(0)} + (\vec{\lambda}, \vec{E}_i^{(1)}) + (\vec{\lambda}^{\oplus 2}, \vec{\vec{E}}_i^{(2)}) + \dots$$

En identifiant, on obtient:

$$\vec{E}_i^{(1)} = \langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle,$$

$$\vec{\vec{E}}_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{1}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \langle i, 0|\vec{H}^{(1)}|j, 0\rangle \otimes \langle j, 0|\vec{H}^{(1)}|i, 0\rangle +$$

$$+ \frac{1}{2} \langle i, 0|\vec{\vec{H}}^{(2)}|i, 0\rangle.$$

Discussion

1) Comparaison avec la methode de perturbation variation V. P.

Considérons le développement des fonctions propres de l'hamiltonien $H(\vec{\lambda})$ sous la forme [2]

$$|i, \vec{\lambda}\rangle = |i, 0\rangle + (\vec{\lambda}, |\overrightarrow{i, 1}\rangle) + (\vec{\lambda}^{\oplus 2}, |\overrightarrow{\overrightarrow{i, 2}}\rangle) +$$

avec, comme fonctios, du premier ordre: : $|i, 1\rangle = (\vec{\lambda}, |\overrightarrow{i, 1}\rangle)$,

du deuxième ordre : $|i, 2\rangle = (\vec{\lambda}^{\oplus 2} |\overrightarrow{\overrightarrow{i, 2}}\rangle)$ *etc.*

Par identification avec le développement précédent, on trouve:

$$|\overrightarrow{i, 1}\rangle = \vec{\nabla}_{\lambda} |i, 0\rangle,$$

$$|\overrightarrow{\overrightarrow{i, 2}}\rangle = \frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\lambda}^{\oplus 2} |i, 0\rangle.$$

Ainsi:

$$|i, 1\rangle = (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\lambda} |i, 0\rangle),$$

$$|i, 2\rangle = \frac{1}{2!} (\vec{\lambda}^{\oplus 2}, \vec{\nabla}_{\lambda}^{\oplus 2} |i, 0\rangle).$$

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. XXXI (1967) Fasc. 1

L'énergie au premier ordre de la méthode P. D. G. — V. P. est identique à celle que donne la méthode V. P. et à celle de la méthode de Schrödinger.

En se servant de l'énergie au deuxième ordre donnée par la méthode V. P., soit

$$
\begin{aligned}
E_i^{(2)} &= (\vec{\lambda}^{\oplus^2}, \overrightarrow{\overrightarrow{E_i^{(2)}}}) \\
&= (\vec{\lambda}^{\oplus^2}, \overrightarrow{\langle i,1|}\otimes(H^0-E_i^0)\overrightarrow{|i,1\rangle})+ \\
&\quad +(\vec{\lambda}^{\oplus^2}, \overrightarrow{\langle i,1|}\otimes\overrightarrow{H^{(1)}}|i,0\rangle+\langle i,0|\overrightarrow{H^{(1)}}\otimes\overrightarrow{|i,1\rangle})+ \\
&\quad +(\vec{\lambda}^{\oplus^2}, \langle i,0|\overrightarrow{\overrightarrow{H^{(2)}}}|i,0\rangle).
\end{aligned}
$$

Naturellement $\vec{V}_{\vec{\lambda}}(H^0)$ signifie: valeur pour $\vec{\lambda}=0$ de $\vec{V}_{\vec{\lambda}}[H(\vec{\lambda})]$, où $H(\vec{\lambda})$ est donné par son développement.

Lénergie au deuxième ordre ne dépend que des fonctions $|j,0\rangle$.

L'énergie au troisième ordre s'écrit:

$$
\begin{aligned}
E_i^{(3)} = (\vec{\lambda}^{\oplus^3}(& \overrightarrow{\langle i,1|}(H^0-E_i^0)\otimes\overrightarrow{\overrightarrow{|i,2\rangle}}+ \\
& +\overrightarrow{\overrightarrow{\langle i,2|}}\otimes(H^0-E_i^0)\overrightarrow{|i,1\rangle}+ \\
& +\langle i,0|(\overrightarrow{H^{(1)}}-\overrightarrow{E_i^{(1)}})\otimes\overrightarrow{\overrightarrow{|i,2\rangle}}+ \\
& +\overrightarrow{\overrightarrow{\langle i,2|}}\otimes(\overrightarrow{H^{(1)}}-\overrightarrow{E_i^{(1)}})|i,0\rangle+ \\
& +\overrightarrow{\langle i,1|}\otimes(\overrightarrow{H^{(1)}}-\overrightarrow{E_i^{(1)}})\otimes\overrightarrow{|i,1\rangle}+ \\
& +\langle i,0|(\overrightarrow{\overrightarrow{H^{(2)}}}-\overrightarrow{\overrightarrow{E_i^{(2)}}})\otimes\overrightarrow{|i,1\rangle}+ \\
& +\overrightarrow{\langle i,1|}\otimes(\overrightarrow{\overrightarrow{H^{(2)}}}-\overrightarrow{\overrightarrow{E_i^{(2)}}})|i,0\rangle))+ \\
& +(\vec{\lambda}^{\oplus^3},\langle i,0|\overrightarrow{\overrightarrow{\overrightarrow{H^{(3)}}}}|i,0\rangle).
\end{aligned}
$$

On y remplace

$$
\begin{aligned}
&\overrightarrow{|i,1\rangle}, \\
&\overrightarrow{\overrightarrow{|i,2\rangle}}, \ \textit{etc. \dots},
\end{aligned}
$$

en utilisant les formules antérieures.

Dans les problèmes moleculaires, on pose frèquemment [3]

$$|i,1\rangle = f(n)|i,0\rangle,$$

ce qui conduit a de neuvelles expressions.

2) Extension de la methode

Les rèsultats qui prècédent ont ètè obtenus dans le cas où les paramètres de perturbation ne sont pas inclus dans les potentiels perturbateurs. Mais, par exemple, un potentiel a symétrie sphérique peut subir une perturbation qui soit liée aux angles θ, φ et au rayon vecteur $\vec{r}$.

L'hamiltonien perturbé $H(\vec{\lambda})$ s'écrit alors

$$H(\vec{\lambda}) = H_0 + (\vec{\lambda}, \vec{V}(\vec{\lambda})) + (\vec{\lambda}^{\oplus 2}, \vec{\vec{V}}(\vec{\lambda})) + \ldots$$

On se ramène aux problèmes déjà traités en développant en séries de $\vec{\lambda}$ les potentiels $\vec{V}(\vec{\lambda})$, $\vec{\vec{V}}(\vec{\lambda})$, *etc.* et en remplaçant les termes de même ordre en $\vec{\lambda}$.

Conclusion

Nous avons généralisé la méthode P. D. en prenant plusieurs paramètres de perturbation, indépendants, et aussi généralisé dans sa présentation et dans ses résultats la méthode de perturbation double proposée par Dalgarno et Lewis (1955), puis reprise et transformée par Dalgarno et Stewart (1958), Schwart (1959), Dalgarno (1960), Karplus et Kolker (1963) [4]. Deux paramètres ont été pris par les auteurs et la perturbation n'existait qu'au premier ordre. Leur méthode de résolution rappelait celle de Schrödinger, et d'autre part ils ne faisaient agir les perturbations que l'une après l'autre.

Nos formules ressemblent à celles des théories de perturbations habituelles, mais les méthodes employées ne sont pas les mêmes.

Dans la méthode courante de Schrödinger l'expression des $|i\rangle$ va de pair aves celle des E_i. Par conséquent, si l'une des expressions est suspendue à un certain ordre, il est impossible de pousser plus loin l'autre expression. La méthode présentée ici a l'avantage de la méthode P. D., les deux expressions sont construites tout à fait séparément et obtenues par l'action répétée de l'opérateur $\vec{V}_{\vec{\lambda}}$.

Loassociation des méthodes P. D. G. et V. P. conduit à des expressions de l'énergie dépendant uniquement des fonctions non perturbées.

Dans le formalisme développé dans les publications [5] et [6] ces méthodes P. D. G. et V. P. et naturellement leur association P. D. G.-V. P. permettent d'agir sur une ou plusieurs fonctions des tableaux.

La méthodes P. D. G-V. P. est très interéssante parce qu'elle généralise les méthodes appliquées en chimie thèorique, en R. M. N. et dans beaucoup d'autres domaines de la physique quantique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] K. Aizu, *J. Math. Phys.*, **4,** 762 (1963).
[2] F. Dupont-Bourdelet, J. Tillieu, J. Cuy, *J. Phys. Radium*, **22,** 9 (1961).
[3] J. Ravatin, *These de Doctorat*, Lyon 1965.
[4] P. O. Lowdin et ensemble d'auters, *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. I, Academic Press, New York 1964.
[5] J. Ravatin, G. Mesnard, *Nuovo Cimento*, **32,** 1015 (1964).
[6] J. Ravatin, G. Mesnard, *Nuovo Cimento*, sous presse.