Université Joseph Fourier. Master 1 Physique.
TD de mécanique quantique, Frédéric Faure.

TD 9: Orbitales atomiques
Théorie des perturbations stationnaire de niveaux dégénérés

Questions à préparer : 1-1, 1-2, 2-1.

L'**effet Stark** (1913) est la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie d'un atome d'Hydrogène en présence d'un champ électrique constant $\mathcal{E}$. Ce champ doit être assez fort pour négliger les effets de structure fine, mais pas trop fort pour ne pas ioniser l'atome : $10^5 V/m < \mathcal{E} < 10^7 V/m$.

Référence : [1], chap. XI, et chap E-XII, page 1267.

1 Rappels sur les fonctions d'ondes électroniques de l'atome d'Hydrogène

On considère le modèle de l'atome d'Hydrogène décrivant l'état spatial d'un électron en orbite autour d'un proton dans $\mathbb{R}^3$:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Les niveaux d'énergie de $\hat{H}_0$ sont

$$E_n = -\mathcal{R}\frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, ...$$

$$\mathcal{R} = \frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 = 13,6 \quad eV \qquad : 1 \text{ Rydberg}$$

En coordonnées sphériques, les premières fonctions d'ondes $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ avec $l = 0 \to n-1$, $m = -l \to +l$, sont données par [1]

$$R_{1,0}(r) = 2\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} e^{-r/a} \qquad Y_{0,0}(\theta,\varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$$

$$R_{2,0}(r) = 2\left(\frac{1}{2a}\right)^{3/2}(1-\frac{r}{2a})e^{-\frac{r}{2a}} \qquad Y_{1,0}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{1}{2a}\right)^{3/2}(\frac{r}{a})e^{-\frac{r}{2a}} \qquad Y_{1,\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}.$$

1. Quelle est la dégénérescence du niveau d'énergie E_n ?
2. Dessiner l'allure des fonctions $R_{1,0}(r)$, $R_{2,0}(r)$, $R_{2,1}(r)$, $\psi_{1,0,0}(r,\theta,\varphi)$, $\psi_{2,0,0}(r,\theta,\varphi)$, $\psi_{2,1,0}(r,\theta,\varphi)$, et préciser la parité de la fonction $\psi_{n,l,m}$ (i.e. son comportement sous l'inversion $\vec{x} \to (-\vec{x})$?

1. avec $a = (4\pi\epsilon_0)\hbar^2/(me^2) = 0,52$ Å: rayon de Bohr

2 Perturbation au premier ordre de niveaux dégénérés E_2

Soit $\hat{H}_0$ le Hamiltonien de l'atome d'hydrogène précédent et $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ sa modification en présence du **champ électrique $\mathcal{E}$ selon z.**

1. Donner l'expression de $\hat{H}_1$. On traite $\hat{H}_1$ comme une perturbation. Montrer que le niveau E_1, $n = 1$, n'est pas modifié au premier ordre.
2. On s'intéresse maintenant au niveau E_2, $n = 2$ qui est dégénéré (de multiplicité 4, sans tenir compte du spin). Ecrire le système d'équations linéaires qui détermine la modification de l'énergie E_2 sous l'effet de la perturbation $\hat{H}_1$, au premier ordre [2]. Aide : $\int_0^{+\infty} x^4(1-x/2)e^{-x}dx = -36$ et $\int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = 2/3$.
3. Résoudre ces équations, et déduire que le champ $\mathcal{E}$ lève partiellement la dégénérescence du niveau E_2.
4. Dessiner l'allure des fonctions d'ondes ψ obtenues, et interpréter.

3 Perturbation au deuxième ordre de E_1

On appelle $\vec{P} = -e\vec{r}$ le **moment dipolaire** électrique, où $\vec{r}$ est la coordonnée de l'électron. On considère l'état fondamental $n = 1$ de $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ c'est à dire l'équation de Schrödinger stationnaire $\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1$ avec ψ_1, E_1 qui dépendent du **champ électrique $\mathcal{E}$ selon z.**

1. Exprimer $\hat{H}$ à partir de $\vec{P}$ et montrer que $< \psi_1|P_z|\psi_1 >= -\frac{dE_1}{d\mathcal{E}}$.
2. Donner l'expression de $E_1(\mathcal{E})$ au deuxième ordre des perturbations. En déduire que $E_1(\mathcal{E})$ est de la forme $E_1(\mathcal{E}) = E_1(0) - \frac{1}{2}\alpha(4\pi\epsilon_0)\mathcal{E}^2 + o\left(\mathcal{E}^3\right)$, avec α appelé **polarisabilité** que l'on exprimera.
3. En introduisant la relation de fermeture sur les états propres $\psi_{n,l,m}$ de $\hat{H}_0$ et en supposant grossièrement que $(E_1^{(0)} - E_n^{(0)})$ est de l'ordre de 1 Rydberg $\mathcal{R}$ pour tout n montrer que l'on obtient
$$\alpha = \frac{2}{(4\pi\epsilon_0)\mathcal{R}} < \psi_{1,0,0}|P_z^2|\psi_{1,0,0} >$$
4. Montrer que dans un milieu isotrope $< P_z^2 >= 1/3 < \vec{P}^2 >$ et donner l'expression de α en fonction du rayon de Bohr $a = (4\pi\epsilon_0)\hbar^2/(me^2) = 0,52$ Å. Comparer avec la valeur expérimentale $\alpha = 6,6.10^{-31}m^3 = 4.4\,a^3$.

Références

[1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Mécanique quantique.*

2. rappel : il faut écrire la matrice de H dans la base des 4 vecteurs propres de H_0 d'énergie E_2. Cela donne une matrice 4×4 qu'il faut diagonaliser. Les valeurs propres sont les niveaux d'énergie recherchés, au 1er ordre en théorie des perturbation. Les vecteurs propres sont les états stationnaires. On observera ici que cette matrice contient deux termes diagonaux et un bloc 2×2 que l'on peut diagonaliser facilement.