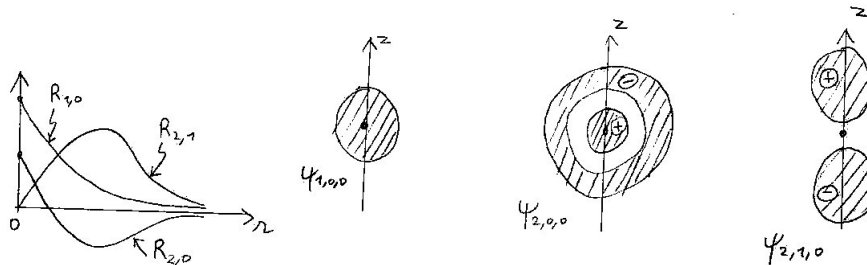


TD n°9 Solutions
Théorie des perturbations stationnaire de niveaux dégénérés
Effet Stark

ref : [1, p.527]

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

- Comme $l = 0 \rightarrow n - 1, m = -l \rightarrow +l$ donne n^2 possibilités à n fixé, le niveau E_n a une dégénérescence $2n^2$ (le facteur 2 est à cause du spin $\pm 1/2\hbar$ de l'électron).
- Schémas :



2 Perturbation premier ordre

- On a $H_1 = qV(\vec{x})$, où $q = -e$, et $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\vec{u}_z = -g\vec{r}adV$. Donc $V = -\mathcal{E}z$, et

$$H_1 = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r \cos \theta$$

Au premier ordre des perturbations, l'énergie du niveau 1s ($n = 1$) s'écrit :

$$E_1^{(1)} = E_1^{(0)} + e\mathcal{E} \langle \psi_{1,0,0} | z | \psi_{1,0,0} \rangle$$

La fonction $|\psi_{1,0,0}|^2$ est paire alors que z est impair : par intégration, l'élément de matrice est donc nul. L'énergie du niveau 1s n'est pas modifiée au premier ordre des perturbations.

2. L'espace des états $n = 2$ est de dimension 4, et contient les états propres de H_0 : $\psi_{2,0,0}$, $\psi_{2,1,0}$, $\psi_{2,1,\pm 1}$. On écrit $(H_0 + H_1)\psi = E_2\psi$ avec $\psi = \sum_{l,m} a_{l,m}\psi_{2,l,m}$ combinaison linéaire de ces quatre états. Les inconnues sont E_2 et les $a_{l,m}$. Cela donne :

$$\sum_{l,m} a_{l,m} (H_0 + H_1) |\psi_{2,l,m}\rangle = \sum_{l,m} a_{l,m} E_2 |\psi_{2,l,m}\rangle \quad (1)$$

Projetant l'équation (1) sur le vecteur $|\psi_{2,l',m'}\rangle$, et utilisant $H_0 |\psi_{2,l,m}\rangle = E_2^{(0)} |\psi_{2,l,m}\rangle$, on obtient :

$$\sum_{(l,m)} a_{l,m} \langle \psi_{2,l',m'} | H_1 | \psi_{2,l,m} \rangle = \Delta E a_{l',m'}$$

avec

$$\Delta E = E_2 - E_2^{(0)}$$

H_1 étant impair, seuls les éléments de matrice entre un état pair et un état impair sont non nuls. L'état $\psi_{2,0,0}$ est pair et les états $\psi_{2,1,m}$ sont impairs. L'état pair ne dépendant pas de l'angle φ , l'élément de matrice avec un état impair ayant $m = \pm 1$ est nul. Il ne reste donc que deux éléments de matrice non nuls que l'on calcule. On calcule :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{2,1,0} | r \cos \theta | \psi_{2,0,0} \rangle &= \int dr (R_{2,0} R_{2,1} r) r^2 \int d\varphi \int d\theta Y_{0,0} Y_{1,0} \cos \theta \sin \theta \\ &= \dots \\ &= -3a_0 \end{aligned}$$

et donc :

$$\langle \psi_{2,0,0} | H_1 | \psi_{2,1,0} \rangle = \langle \psi_{2,1,0} | H_1 | \psi_{2,0,0} \rangle = \gamma \mathcal{E}$$

avec $\gamma = -3ea_0$. Les coefficients $a_{l,m}$ sont donc solutions du système d'équations aux valeurs propres :

$$\begin{pmatrix} 0 & \gamma \mathcal{E} & 0 & 0 \\ \gamma \mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{0,0} \\ a_{1,0} \\ a_{1,1} \\ a_{1,-1} \end{pmatrix} = \Delta E \begin{pmatrix} a_{0,0} \\ a_{1,0} \\ a_{1,1} \\ a_{1,-1} \end{pmatrix} \quad (2)$$

3. Il y a une sous-matrice 2×2 à diagonaliser, cela donne les 4 valeurs propres (notées par les indices $+, -, 3, 4$) :

$$\Delta E_{\pm} = \pm \gamma \mathcal{E}, \quad \Delta E_{3,4} = 0$$

Il y a donc levée partielle de la dégénérescence (2 niveaux restent à l'énergie $E_2^{(0)}$).

4. Les vecteurs propres correspondants aux niveaux (\pm) sont :

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2,0,0} \pm \psi_{2,1,0})$$

En utilisant les schémas de la question 1, on s'aperçoit que la densité de présence de l'électron dans les états ψ_{\pm} est décalée du centre de l'atome. Le champ électrique a donc créé un moment dipolaire électrique.

3 Perturbation au premier ordre de niveaux dégénérés E_2

1. En fonction du moment dipolaire électrique, l'hamiltonien s'écrit :

$$H(\mathcal{E}) = H_0 - \vec{P} \cdot \vec{\mathcal{E}} = H_0 - P_z \mathcal{E}$$

Pour un champ électrique égal à $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$, on aura :

$$H(\mathcal{E} + d\mathcal{E}) = H_0 - P_z \mathcal{E} - P_z d\mathcal{E} = H(\mathcal{E}) - P_z d\mathcal{E}$$

On en déduit que $\langle \psi_1 | H(\mathcal{E} + d\mathcal{E}) | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | H(\mathcal{E}) | \psi_1 \rangle - \langle \psi_1 | P_z | \psi_1 \rangle d\mathcal{E}$, c'est-à-dire

$$E_1(\mathcal{E} + d\mathcal{E}) = E_1(\mathcal{E}) - \langle \psi_1 | P_z | \psi_1 \rangle d\mathcal{E} \quad \Rightarrow \quad \langle \psi_1 | P_z | \psi_1 \rangle = -\frac{dE_1(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}}$$

2. Au premier ordre des perturbations, la fonction d'onde a pour expression :

$$|\psi_1\rangle = |\varphi_{1,0,0}\rangle + \mathcal{E} \sum_{\substack{n,l,m \\ n \neq 1}} \frac{\langle \varphi_{n,l,m} | P_z | \varphi_{1,0,0} \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} |\varphi_{n,l,m}\rangle$$

En ne gardant que les termes du premier ordre en \mathcal{E} , on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | P_z | \psi_1 \rangle &= -\frac{dE_1(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} \\ \langle \psi_1 | P_z | \psi_1 \rangle &= \underbrace{\langle \varphi_{1,0,0} | P_z | \varphi_{1,0,0} \rangle}_{=0} + \mathcal{E} \left[\sum_{n \neq 1} \frac{\langle \varphi_{n,l,m} | P_z | \varphi_{1,0,0} \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \langle \varphi_{1,0,0} | P_z | \varphi_{n,l,m} \rangle + \text{C.C} \right] \\ \langle \psi_1 | P_z | \psi_1 \rangle &= 2\mathcal{E} \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle \varphi_{n,l,m} | P_z | \varphi_{1,0,0} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned}$$

On en déduit l'expression de la polarisabilité :

$$\alpha = -\frac{2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{n,l,m \\ n \neq 1}} \frac{|\langle \varphi_{n,l,m} | P_z | \varphi_{1,0,0} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

3. Avec l'approximation $E_n^{(0)} - E_1^{(0)} \simeq 1 \mathcal{R}$, α s'écrit :

$$\alpha = \frac{2}{4\pi\epsilon_0 \mathcal{R}} \sum_{\substack{n,l,m \\ n \neq 1}} |\langle \varphi_{n,l,m} | P_z | \varphi_{1,0,0} \rangle|^2$$

Comme $\langle \varphi_{1,0,0} | P_z | \varphi_{1,0,0} \rangle = 0$, on peut l'inclure dans la somme et on trouve :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2}{4\pi\epsilon_0 \mathcal{R}} \sum_{n,l,m} \langle \varphi_{1,0,0} | P_z | \varphi_{n,l,m} \rangle \langle \varphi_{n,l,m} | P_z | \varphi_{1,0,0} \rangle \\ \alpha &= \frac{2}{4\pi\epsilon_0 \mathcal{R}} \langle \varphi_{1,0,0} | P_z^2 | \varphi_{1,0,0} \rangle \end{aligned}$$

4. Dans un milieu isotrope, on a évidemment

$$\langle P_x^2 \rangle = \langle P_y^2 \rangle = \langle P_z^2 \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle \vec{P}^2 \rangle = 3\langle P_z^2 \rangle$$

Utilisant l'expression de $\varphi_{1,0,0}$, on obtient :

$$\alpha = 4a_0^3 \simeq 6 \times 10^{-31} \text{ m}^3$$

qui est assez proche de la valeur expérimentale. Un calcul sans approximation conduit à $\alpha = 4.5a_0^3$.

Références

- [1] B.H. Bransden and C.J. Joachain. *Introduction to quantum mechanics*. Longman, 1989.