TD 5 : Atome d'hydrogène dans un champ extérieur

Séance de 1 h 30 — les parties **I** à **III** sont traitées en séance ;
l'exercice 8 bis est à faire en travail personnel.

Exercice 8 : Effet Stark

Conventions. Unités gaussiennes. On note $e < 0$ la charge de l'électron (la charge du proton vaut donc $-e > 0$) ; $\mathcal{E}_0$ est l'amplitude du champ électrique appliqué, dirigé selon $\mathbf{e}_z$, et H_0 le hamiltonien de l'atome d'hydrogène du TD 4, d'énergies $E_n = -E_I/n^2$ avec $E_I \simeq 13{,}6$ eV. L'hamiltonien Stark n'agissant que sur les variables orbitales, le spin ne fait que doubler les niveaux obtenus. La partie spin ne sera alors pas à expliciter dans les calculs.

Partie I — Le hamiltonien d'interaction Stark

L'effet Stark provient de l'interaction entre une distribution de charge et un champ électrique extérieur. L'énergie d'interaction V_s entre une distribution de charge contenue dans un volume $\mathcal{V}$ et un potentiel électrostatique extérieur $\phi(\mathbf{r})$ est

$$V_s = \int_{\mathcal{V}} \rho(\mathbf{r})\, \phi(\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathbf{r}.$$

1. Si le potentiel varie lentement à l'échelle de la distribution, on peut se contenter d'un développement au premier ordre de ϕ autour du noyau. Montrer qu'alors, pour un atome d'hydrogène placé dans un champ uniforme $\mathcal{E}_0\, \mathbf{e}_z$,

   $$V_s = -e\, \mathcal{E}_0\, Z.$$

   On précisera ce que devient le terme d'ordre zéro du développement, et pourquoi.

2. **Ordres de grandeur.** En laboratoire, on sait réaliser des champs de 10^5 V·cm^{-1}. Évaluer $|e|\mathcal{E}_0 a_0$ en eV et comparer :
   (a) à l'énergie d'ionisation $E_I \simeq 13{,}6$ eV ;
   (b) à l'écart de structure fine à l'intérieur du niveau $n = 2$, qui vaut $\simeq 4{,}5 \times 10^{-5}$ eV.
   V_s peut-il être traité comme une perturbation ? Vis-à-vis de quoi ? En déduire que, dans la partie III, on pourra légitimement considérer le niveau $n = 2$ comme quatre fois dégénéré en ignorant la structure fine.

3. Quelle est la parité de V_s ? Que peut-on en déduire sur les éléments de matrice $\langle n'l'm'|V_s|nlm\rangle$ entre états stationnaires de H_0 ? Montrer en particulier que tous les éléments *diagonaux* sont nuls, et justifier la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0$.

Partie II — Niveau $n = 1$: effet Stark quadratique

4. De la question 3 on peut déduire que la correction d'ordre 1 à l'énergie de l'état fondamental est nulle. Est-ce le cas quelle que soit la direction du champ électrique ?

5. En présence du champ, l'état fondamental n'est plus $|1,0,0\rangle$ mais, au premier ordre de la théorie des perturbations,

   $$|\psi_0\rangle = |1,0,0\rangle - e\mathcal{E}_0 \sum_{n\neq 1,l,m} |n,l,m\rangle\, \frac{\langle n,l,m|Z|1,0,0\rangle}{E_1 - E_n}\,.$$

   Montrer qu'un moment dipolaire $\langle\psi_0|eZ|\psi_0\rangle$ est induit par le champ, et qu'il vaut, au premier ordre en $\mathcal{E}_0$,

   $$\langle\psi_0|eZ|\psi_0\rangle = -2e^2\mathcal{E}_0 \sum_{n\neq 1,l,m} \frac{\left|\langle n,l,m|Z|1,0,0\rangle\right|^2}{E_1 - E_n}\,.$$

En déduire le signe de la polarisabilité $\alpha = \langle\psi_0|eZ|\psi_0\rangle/\mathcal{E}_0$, puis celui du déplacement Stark $\Delta E = -\frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}_0^2$. Pourquoi parle-t-on ici d'un effet Stark *quadratique* ?

Partie III — Niveau $n = 2$: effet Stark linéaire

Résultat admis (démontré à l'exercice 8 bis) :

$$\langle 2,0,0|Z|2,1,0\rangle = -3a_0.$$

6. En s'appuyant sur les règles de sélection de la question 3, écrire la matrice 4×4 de la restriction de V_s au sous-espace $n = 2$, dans la base $\{|2,0,0\rangle, |2,1,0\rangle, |2,1,1\rangle, |2,1,-1\rangle\}$. On notera $\gamma\mathcal{E}_0$ le seul élément de matrice non nul (et son conjugué), et on donnera l'expression de γ en fonction de e et a_0.

7. Diagonaliser cette matrice : donner les états propres et les énergies propres. La dégénérescence du niveau $n = 2$ est-elle levée ? Totalement ou partiellement ?

8. Le déplacement obtenu est-il linéaire ou quadratique en $\mathcal{E}_0$? Expliquer physiquement la différence avec le niveau $n = 1$: pourquoi la dégénérescence entre états de parités opposées change-t-elle la nature de l'effet ? Qu'est-ce que cela implique sur l'existence d'un dipôle permanent de l'atome dans l'état $(|200\rangle \pm |210\rangle)/\sqrt{2}$?

Exercice 8 bis (travail personnel)

a) **Polarisabilité de l'état fondamental.** On fait l'approximation que $E_1 - E_n$ est *constant* dans la somme de la question 5.

(i) Justifier qu'on peut alors étendre la somme $\sum_{n\neq 1,l,m}$ à *tous* les n (que vaut le terme $n = 1$?).

(ii) En utilisant la relation de fermeture, montrer que

$$\sum_{n,l,m} \left|\langle n,l,m|Z|1,0,0\rangle\right|^2 = \langle 1,0,0|Z^2|1,0,0\rangle = a_0^2$$

(on utilisera $\langle r^2\rangle_{100} = 3a_0^2$ et la symétrie sphérique).

(iii) En encadrant $E_n - E_1$ entre $E_2 - E_1$ et $E_\infty - E_1$, donner une limite inférieure et une limite supérieure de α. Comparer à la valeur théorique exacte $\alpha = 4{,}5\,a_0^3$.

b) **Calcul de l'élément de matrice $\langle 2,0,0|Z|2,1,0\rangle$.** Avec $Z = r\cos\theta$, séparer les intégrales angulaire et radiale.

(i) Montrer que la partie angulaire vaut $\int (Y_0^0)^*\cos\theta\, Y_1^0\,\mathrm{d}\Omega = 1/\sqrt{3}$.

(ii) Calculer la partie radiale $\int_0^\infty R_{20}R_{21}\,r^3\,\mathrm{d}r$ en posant $x = r/2a_0$, avec $\int_0^\infty x^n \mathrm{e}^{-2x}\,\mathrm{d}x = n!/2^{n+1}$.

(iii) Conclure : $\langle 2,0,0|Z|2,1,0\rangle = -3a_0$, et donc $\gamma = 3ea_0$.

Formulaire. $\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{e}^{-r} r^n \mathrm{d}r = n!$; $Y_0^0 = \sqrt{\tfrac{1}{4\pi}}$; $Y_1^0 = \sqrt{\tfrac{3}{4\pi}}\cos\theta$; $Y_1^{\pm 1} = \mp\sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\sin\theta\,\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\phi}$; $R_{10} = 2\sqrt{\tfrac{1}{a_0^3}}\,\mathrm{e}^{-r/a_0}$; $R_{20} = 2\big(\tfrac{1}{2a_0}\big)^{3/2}\big(1 - \tfrac{r}{2a_0}\big)\mathrm{e}^{-r/2a_0}$; $R_{21} = \tfrac{1}{\sqrt{3}}\big(\tfrac{1}{2a_0}\big)^{3/2}\tfrac{r}{a_0}\,\mathrm{e}^{-r/2a_0}$; $\langle r^2\rangle_{100} = 3a_0^2$; $a_0 \simeq 0{,}529$ Å ; $E_I \simeq 13{,}6$ eV.