Université d'Annaba, Département de Physique
Master I : S.I
Module : Spectroscopie atomique et moléculaire II

Série n°4

Exercice 1.

On considère un atome d'hydrogène (supposé sans spin et au repos) placé dans un champ électrique $\vec{E}$ constant orienté suivant l'axe oz. On rappelle qu'en l'absence de champs extérieurs, les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E_n = -\frac{E_i}{n^2} \qquad \text{avec} \quad n \geq 1 \quad \text{et } E_i = 13.6\ eV$$

Ils sont dégénérés n^2 fois et les états propres associés sont notés $|n\ell m_\ell>$. Prenant : $(\|\vec{E}\| = \mathcal{E})$.

I. Effet Stark sur le niveau fondamental

1. Indiquer la nature de l'interaction Stark. Donner l'expression de l'hamiltonien correspondant en fonction de e, E, r et θ.
2. Montrer qu'il n'y a pas d'effet Stark linéaire sur l'état $1s$.
3. Donner l'expression de la correction au 2nd ordre $E_1^{(2)}$ du niveau fondamental (en faisant apparaître le facteur : $\frac{(e\mathcal{E})^2}{E_i}$).
4. Montrer qualitativement que l'effet Stark quadratique produit un abaissement du niveau fondamental $1s$.
5. Sachant que les éléments de matrice $\langle n\ell m_\ell|W|n'\ell' m_{\ell'}\rangle \neq 0$ lorsque $\ell + \ell'$ est impair et $m_\ell = m_{\ell'}$. Donner les trois premiers termes de l'expression de $E_1^{(2)}$.
6. La somme des différents termes de l'expression de $\delta^2 E_1$ conduit au résultat suivant :

$$E_1^{(2)} = \frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}^2 \qquad \text{avec :} \quad \alpha = 18\pi\varepsilon_0 a_0^3 \text{ (la polarisabilité)}$$

où $\varepsilon_0 = 8.85\times10^{-12} Kg^{-1}m^{-3}A^2s^4$ est la permittivité du vide et où $a_0 = 0.53$ Å est le rayon de Bohr. Quelle est la valeur de $E_1^{(2)}$ (en eV) pour un champ électrique de 10^6V/m ? Comparer cette valeur à l'écart entre les niveaux E_1 et E_2. Conclusion.

II. Effet Stark sur le niveau n = 2

1. Quelle est la dégénérescence du niveau n = 2 ? Quels sont les états associés ?
2. Déterminer les corrections du 1er ordre à l'énergie E_2. Sachant que seuls les deux éléments de matrice W suivant sont non-nuls : $\langle 200|W|210\rangle = \langle 210|W|200\rangle = 3a_0 e\mathcal{E}$
3. En combien de niveaux différents se scinde le niveau n = 2 sous l'effet de W ?
4. Quels sont les nouveaux états propres ?

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

Corrigé de la série n° 4

I. Effet Stark sur le niveau fondamental.

1°) L'interaction Stark est l'interaction entre le dipôle électrique de l'atome $\vec{p}$ avec le champ électrique externe $\vec{E}$.

Le hamiltonien correspondant à cette interaction s'écrit sous forme :

$$W = -\vec{p}.\vec{E} = -e\vec{r}.\vec{E} = -eEz \quad (\vec{E} \parallel Oz)$$

En coordonnées sphériques : $z = r\cos\theta$.

Donc : $\boxed{W = -eEr\cos\theta}$

2°) Vérifiant tout d'abord la dégénérescence de l'état 1s

Le niveau 1s est non dégénéré $(g_0 = 1^2 = 1)$

$\Rightarrow$ La ft. d'onde ou vecteur propre correspond :

$$|n\,l\,m_\ell\rangle = |100\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\, e^{-r/a_0}$$

La correction d'ordre 1 :

$$E_1^{(1)} = \langle 100|W|100\rangle = -eE\,\langle 100|z|100\rangle$$

$$E_1^{(1)} \propto E \longrightarrow \text{Effet Stark linéaire}$$

$$\langle 100|z|100\rangle = \frac{1}{\pi a_0^3}\underbrace{\int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0}\,dr}_{I_1 \neq 0}\ \underbrace{\int_0^\pi \cos\theta\sin\theta\,d\theta}_{I_2}\ \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{I_3 \neq 0}$$

$$I_2 = \int_0^\pi \cos\theta \sin\theta\, d\theta = \frac{1}{2}\int_0^\pi \sin 2\theta = -\frac{1}{4}\cos 2\theta\Big|_0^\pi = 0$$

$$\Rightarrow E_1^{(1)} = 0$$

Il n'y a pas d'effet Stark du 1er ordre pour le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène (sans spin).

3°/ La correction d'ordre 2 :

$$E_1^{(2)} = \sum_{n\neq 1} \frac{|\langle 100|W|n l m_\ell\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

$$E_1^{(0)} - E_n^{(0)} = -E_i + \frac{E_i}{n^2} = -E_i \underbrace{\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)}_{>0} < 0$$

La sommation sur tous les états propres autre que $|100\rangle$

$$\boxed{E_1^{(2)} = -\frac{(e\mathcal{E})^2}{E_i} \sum_{n\neq 1} \frac{|\langle 100|z|n l m_\ell\rangle|^2}{1 - 1/n^2}}$$

4°/

$E_1^{(2)} \propto \mathcal{E}^2 \Longrightarrow$ Effet Stark quadratique.

Puisque $1 - \frac{1}{n^2} > 0 \ \forall n \Rightarrow E_1^{(2)} < 0$

Cela dire qu'il a un abaissement du niveau 1s après correction.

5°/

On a $\langle 100|z|n l m_\ell\rangle \neq 0$

si $0 + \ell'$ est impair $\Rightarrow \ell'$ impair

et $m_\ell = 0 = m_{\ell'} \Longrightarrow m_{\ell'} = 0$

- $n = 2 \Rightarrow \ell = 0$ et 1 mais seul $\ell = 1$ convient

$\longrightarrow$ Le terme correspond :

$$\frac{|\langle 100|z|210\rangle|^2}{1 - 1/4} = \frac{|\langle 100|z|210\rangle|^2}{3/4}$$

- $n = 3 \Rightarrow \ell = 0, 1$ et 2 mais seul $\ell = 1$ convient

$\longrightarrow$ de terme :

$$\frac{|\langle 100|z|310\rangle|^2}{1 - 1/9} = \frac{|\langle 100|z|310\rangle|^2}{8/9}$$

• $n=4 \Rightarrow l=0,1,2$ et 3 mais $l=1$ et $l=3$ retenues

$\longrightarrow$ Les termes correspondants :

$$\frac{|\langle 100|z|410\rangle|^2 + |\langle 100|z|430\rangle|^2}{15/16}$$

$$E_1^{(2)} = -\frac{(eE)^2}{E_i}\left[\frac{4}{3}|\langle 100|z|210\rangle|^2 + \frac{9}{8}|\langle 100|z|310\rangle|^2 + \frac{16}{15}\left(|\langle 100|z|410\rangle|^2 + |\langle 100|z|430\rangle|^2\right)\right]$$

6°)

$$E_1^{(2)} = \frac{1}{2}\alpha E^2 \qquad \alpha = 18\pi\varepsilon_0 a_0^3$$

$$\Rightarrow E_1^{(2)} = 3{,}72 \times 10^{-29}\,J = 2{,}325 \cdot 10^{-10}\,eV.$$

$$\Delta E = |E_1 - E_2| = E_i\left(1-\frac{1}{4}\right) = \frac{3}{4}E_i = 10{,}2\,eV.$$

$$E_1^{(2)} \ll \Delta E$$

$\Rightarrow$ Ceci justifier le calcul des perturbations.

II. Effet Stark sur le niveau $n=2$

1°) $n=2 \longrightarrow g_0 = 2^2 = 4 \Rightarrow$ le niveau E_2 est dégénéré 4 fois

$n=2 \longrightarrow l=0$: $m_l=0$

$\quad\quad\quad\; \llcorner\; l=1$; $m_l = 0, \pm 1$

• Les états associés : $|200\rangle, |210\rangle, |211\rangle$ et $|21{-1}\rangle$

2°) La correction d'ordre 1 du niveau $n=2$

Le niveau E_2 est dégénéré $\Longrightarrow E_2^{(1)}$ est obtenue par la résolution de l'eq :

$$\sum_{i=1}^{s}\left[W_{ij} - \delta_{ij}E_2^{(1)}\right]c_i^0 = 0$$

La matrice représentant la perturbation W est :

$$W = 3a_0 e \mathcal{E} \begin{array}{c|cccc} & |200\rangle & |210\rangle & |211\rangle & |21\text{-}1\rangle \\ \hline \langle 200| & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \langle 210| & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \langle 211| & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle 21\text{-}1| & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

- Les vecteurs $|211\rangle$ et $|21-1\rangle$ sont vecteurs propres pour la valeur propre 0 (les élements de matrice W sont nuls ds le sous espace $\{|211\rangle, |21-1\rangle\}$

- Ds le sous - espace $\{|200\rangle, |210\rangle\}$; la matrice W se réduit

$$w = 3a_0 e \mathcal{E} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$w_{ij} - \delta_{ij} E_2^{(1)} = \begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & 3a_0 e \mathcal{E} \\ 3a_0 e \mathcal{E} & -E_2^{(1)} \end{pmatrix}$$

$$\det \left| w_{ij} - \delta_{ij} E_2^{(1)} \right| = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{E_2^{(1)} = \pm 3a_0 e \mathcal{E}}$$

3°) Le niveau $E_2^{(0)}$ s'éclate, sous l'effet du champ électrique $\vec{E}$, en trois niveaux :

$$(E_2)_1 = E_2^{(0)} - 3a_0 e \mathcal{E}$$

$$(E_2)_2 = E_2^{(0)} + 3a_0 e \mathcal{E}$$

$$(E_2)_3 = (E_2)_4 = E_2^{(0)} \quad (\text{dégénéré 2 fois})$$

Donc, il y a une levée partielle de la dégénerescence du niveau $n = 2$

4°/ Les états propres :

$$\lambda = \pm 3a_0 e \mathcal{E} \longrightarrow |\varphi_2\rangle_{1/2} = \left[\alpha|200\rangle + \beta|210\rangle\right]$$

Le problème est de déterminer α et β = ?

On a $\quad W|\varphi_2\rangle = \lambda|\varphi_2\rangle$

$$\begin{pmatrix} 0 & 3a_0 e\mathcal{E} \\ 3a_0 e\mathcal{E} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = + 3a_0 e\mathcal{E}\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \quad \alpha = \beta$$

$$|\varphi_2\rangle_1 = \alpha\left[|200\rangle - |210\rangle\right]$$

$|\varphi_2\rangle_1$ est normalisé : $\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle = 1$

$$\Rightarrow \quad \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Donc :

$$|\varphi_2\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|200\rangle - |210\rangle\right] \longrightarrow E_2^{(1)} = -3a_0 e\mathcal{E}$$

De la même manière, on trouve :

$$|\varphi_2\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|200\rangle + |210\rangle\right] \longrightarrow E_2^{(1)} = +3a_0 e\mathcal{E}$$

Pour les autres déja déterminés ds la question 3.

$$|\varphi_2\rangle_3 = |211\rangle \longrightarrow E_2^{(1)} = 0$$

$$|\varphi_2\rangle_4 = |21-1\rangle \longrightarrow E_2^{(1)} = 0$$