

Chapitre VIII: Théorie de perturbation, Effet Stark

L'équation de Schrödinger d'un système donné ne peut être exactement résolue que dans quelques cas simples tel que l'atome d'hydrogène. Toutefois, les systèmes réels sont décrits par l'équation de Schrödinger plus compliquée, ce que nous oblige à utiliser des techniques donnant des solutions approchées à la réalité du système. Plusieurs méthodes approximatives sont décrites pour résoudre ce problème tels que :

- Théorie des perturbations
- Théorie variationnelle
- Les méthodes numériques

VIII.1. Théorie des perturbations stationnaire (indépendante du temps)

Cette méthode est appliquée dans les systèmes qui remplissent trois conditions essentielles :

1. Hamiltonien H du système peut être séparé en deux parties :

$$H = H_0 + H' \quad (1.1)$$

2. Les valeurs propres et fonctions propres de l'hamiltonien H_0 non perturbé sont connues
3. La perturbation H' étant très inférieure à H_0 ($H' \ll H_0$) peut être exprimée par :

$$H' = \lambda W \quad (1.2)$$

où λ est un paramètre sans dimension, très inférieur à l'unité, tandis que W est du même ordre de grandeur que H_0 . Ceci permet d'effectuer un développement en puissance d'un paramètre mesurant l'ampleur de la perturbation.

L'hamiltonien H_0 obéit à l'équation de Schrödinger pour le système non perturbé :

$$H_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (1.3)$$

$E_n^{(0)}$ et $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ sont respectivement les valeurs propres et fonctions propres du système non perturbé.

Le problème à résoudre par la méthode des perturbations consiste à trouver de manière approchée les solutions de l'équation :

$$H |\Psi_n\rangle = (H_0 + H') |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (1.4)$$

Cela dit : déterminer les valeurs propres E_n et les vecteurs propres $|\Psi_n\rangle$ de l'hamiltonien perturbé H .

VIII.1.1. Cas des niveaux d'énergie non dégénérés

Nous supposons que toutes les valeurs propres $E_n^{(0)}$ sont non dégénérées et que les vecteurs propres $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ sont normés. La perturbation étant supposée faible, nous allons chercher les valeurs propres et les vecteurs propres de H sous forme de série (série de puissance du paramètre λ).

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (1.5)$$

$$|\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (1.6)$$

Afin de simplifier les notations, posons pour n fixé : $|\Psi_n^{(k)}\rangle = |n^k\rangle$.

Substituant (1.5) et (1.6) dans (1.4) :

$$(H_0 + \lambda W) \cdot (|n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle + \lambda^2 |n^2\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) \cdot (|n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle + \lambda^2 |n^2\rangle + \dots) \quad (1.7)$$

Regroupons les termes selon les puissances successives de λ :

$$H_0 |n^0\rangle + \lambda [W |n^0\rangle + H_0 |n^1\rangle] + \lambda^2 [W |n^1\rangle + H_0 |n^2\rangle] + \dots = E_n^{(0)} |n^0\rangle + \lambda [E_n^{(1)} |n^0\rangle + E_n^{(0)} |n^1\rangle] + \lambda^2 [E_n^{(2)} |n^0\rangle + E_n^{(1)} |n^1\rangle + E_n^{(0)} |n^2\rangle] + \dots \quad (1.8)$$

Pour que l'égalité soit vérifiée quelque soit λ , on identifie les termes de même puissance en λ .

- Terme à l'ordre zéro : $H_0 |n^0\rangle = E_n^{(0)} |n^0\rangle \quad (a)$

- Terme à l'ordre un : $[H_0 |n^1\rangle + W |n^0\rangle] = [E_n^{(0)} |n^1\rangle + E_n^{(1)} |n^0\rangle] \quad (b) \quad (1.9)$

- Terme à l'ordre deux : $[H_0 |n^2\rangle + W |n^1\rangle] = [E_n^{(0)} |n^2\rangle + E_n^{(1)} |n^1\rangle + E_n^{(2)} |n^0\rangle] \quad (c)$

...

1) Correction d'ordre zéro :

$$H_0 |n^0\rangle = E_n^{(0)} |n^0\rangle$$

sont déjà vérifiés par hypothèse.

On se limite à déterminer : $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$ et $|\Psi_n^{(1)}\rangle$

2) Correction du premier ordre :

a) Energie

Les valeurs propres connues $E_n^{(0)}$ sont supposées non dégénérée.

Le produit hermitien par le vecteur $\langle n^0 |$ des termes de l'Eq.1.9b nous donne :

$$\langle n^0 | H_0 |n^1\rangle + \langle n^0 | W |n^0\rangle = E_n^{(0)} \langle n^0 |n^1\rangle + E_n^{(1)} \langle n^0 |n^0\rangle \quad (1.10)$$

Tenant compte de :

- l'hermiticité de H_0 : $\langle n^0 | H_0 = E_n^{(0)} \langle n^0 |$
- L'orthogonalité des vecteurs $|n^0\rangle$ et $|n^1\rangle$: $\langle n^0 |n^1\rangle = 0$

Ce qui conduit à :

$$E_n^{(1)} = \langle n^0 | W |n^0\rangle \quad (1.11)$$

Pour une valeur propre $E_n^{(0)}$ non dégénérée, la valeur propre E_n de H s'écrit donc au premier ordre :

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \langle n^0 | W |n^0\rangle = E_n^{(0)} + \langle \Psi_n^{(0)} | W | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (1.12)$$

La correction à apporter à l'énergie non perturbée est égale à la valeur moyenne de l'opérateur de perturbation W calculée sur l'état $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ non perturbé.

b. Vecteurs propres

Exprimons le vecteur $|\Psi_n^{(1)}\rangle$ sous forme d'un développement sur les vecteurs d'ordre zéro $|\Psi_k^{(0)}\rangle$:

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} c_{kn} |\Psi_k^{(0)}\rangle \quad (1.13)$$

$\{|\Psi_k^{(0)}\rangle\}$ est une base orthonormée,

Les coefficients c_{kn} du développement (eq.1.12) sont donnés par :

$$c_{kn} = \langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = \langle k^0 | n^1 \rangle \quad (1.14)$$

Si $n = k \Rightarrow c_{kn} = 0$

Pour les calculer, multiplions l'eq.1.9b par le bra $\langle k^0 |$:

$$\langle k^0 | H_0 | n^1 \rangle + \langle k^0 | W | n^0 \rangle = \langle k^0 | E_n^{(0)} | n^1 \rangle + \langle k^0 | E_n^{(1)} | n^0 \rangle \quad (1.15)$$

Vu l'orthogonalité des vecteurs propres associés à des valeurs propres différentes ($\langle k^0 | n^0 \rangle = 0$), le terme $\langle k^0 | E_n^{(1)} | n^0 \rangle$ est nul. On a d'autre part : $\langle k^0 | H_0 | n^1 \rangle = E_k^{(0)} \langle k^0 | n^1 \rangle$ et $\langle k^0 | E_n^{(0)} | n^1 \rangle = E_k^{(0)} \langle k^0 | n^1 \rangle$,

L'eq. 1.15 devient :

$$\langle k^0 | W | n^0 \rangle = (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle k^0 | n^1 \rangle \quad (1.16)$$

$$\Rightarrow c_{kn} = \langle k^0 | n^1 \rangle = \frac{\langle k^0 | W | n^0 \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \quad (1.17)$$

Avec $k \neq n$, reportant les expressions (1.17) des c_{kn} dans l'eq.1.13, on obtient :

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | W | \Psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \cdot |\Psi_k^{(0)}\rangle \quad (1.18)$$

Remarque :

D'après l'eq. 1.18, il est bien évident que les niveaux d'énergie adjacents k contribuent dans cette approximation plus forte aux corrections de l'état n .

Au premier ordre, le vecteur propre $|\Psi_n\rangle$ de l'hamiltonien H a donc pour expression :

$$|\Psi_n\rangle \cong |\Psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | W | \Psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \cdot |\Psi_k^{(0)}\rangle \quad (1.19)$$

3) Correction du deuxième ordre :

Les termes correctifs du deuxième ordre sont ceux en λ^2 figurant dans l'équation (1.9c) :

a) Énergie

Le produit hermitien par le vecteur $|n^0\rangle$ des termes de l'équation précédente nous donne :

$$\langle n^0 | H_0 | n^2 \rangle + \langle n^0 | W | n^1 \rangle = E_n^{(0)} \langle n^0 | n^2 \rangle + E_n^{(1)} \langle n^0 | n^1 \rangle + E_n^{(2)} \langle n^0 | n^0 \rangle \quad (1.20)$$

Puisque les vecteurs $|n^0\rangle$ et $|n^1\rangle$ sont orthogonaux, l'équation (1.20) se réduit ainsi à :

$$E_n^{(2)} = \langle n^0 | W | n^1 \rangle \quad (1.21)$$

Reportant $|n^1\rangle$ donné par (eq. 1.13) dans l'expression (1.21) de la correction de l'énergie $E_n^{(2)}$ et puisque W est hermitien, on obtient :

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | W | \Psi_k^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \quad (1.22)$$

Pour une valeur propre $E_n^{(0)}$ non dégénérée, l'énergie E_n de l'hamiltonien H s'écrit au deuxième ordre, pour une perturbation W :

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \langle \Psi_n^{(0)} | W | \Psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | W | \Psi_k^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \quad (1.23)$$

b) Vecteurs propres

La correction au deuxième ordre des vecteurs propres s'obtient en cherchant $|\Psi_n^{(2)}\rangle$ sous forme d'une série des vecteurs non perturbés $|\Psi_k^{(0)}\rangle$, les coefficients b_{kn} du développement s'obtenant en effectuant les produits hermitiens des termes de l'équation (1.9c) par $|\Psi_k^{(0)}\rangle$. Le calcul de b_{nn} s'effectue en écrivant que $|\Psi_n\rangle$ est de norme unité.

VIII.1.2. Cas des niveaux d'énergie dégénérés

Nous considérons maintenant le cas d'une valeur propre $E_n^{(0)}$, s fois dégénérée et qui correspond à s vecteurs orthonormés $|\Psi_{n_i}^{(0)}\rangle = |n_i^{(0)}\rangle$ avec $i = 1, 2, \dots, s$.

1) Correction d'ordre zéro :

$$H_0 |n_i^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n_i^{(0)}\rangle \quad (1.24)$$

$E_n^{(0)}$ est indépendante de i . Prenant : $|\Psi_{n_i}^{(k)}\rangle = |n_i^{(k)}\rangle$ et $|\Psi_n^{(k)}\rangle = |n^{(k)}\rangle$

1) Correction du premier ordre

Soit $|n^0\rangle$, une combinaison linéaire de ces vecteurs :

$$|n^0\rangle = \sum_{i=1}^s c_i |n_i^{(0)}\rangle \quad (1.25)$$

Soit $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ et $|\Psi_{n_i}^{(0)}\rangle$ vecteurs propres de H_0

a) Énergie

Multipliant l'eq.1.9b par $|n_j^0\rangle$:

$$\langle n_j^0 | H_0 - E_n^{(0)} | n^1 \rangle + \langle n_j^0 | W | n^0 \rangle - E_n^{(1)} \langle n_j^0 | n^0 \rangle \quad (1.26)$$

Le vecteur $|n_j^0\rangle$ est un vecteur propre de l'opérateur hermétique H_0 , on a $\langle n_j^0 | H_0 | n^1 \rangle = E_n^{(0)} \langle n_j^0 | n^1 \rangle$, le premier terme s'annule dans ce cas.

Substituant au vecteur $|n^0\rangle$ son développement du (eq.1.25), soit :

$$\langle n_j^0 | W - E_n^{(1)} | n^0 \rangle = \sum_{i=1}^s c_i^0 \cdot \langle n_j^0 | W - E_n^{(1)} | n_i^0 \rangle = 0 \quad (1.27)$$

On a: $W_{ij} = \langle n_j^0 | W | n_i^0 \rangle$ et $\langle n_j^0 | n_i^0 \rangle = \delta_{ij}$ où δ_{ij} est la matrice unitaire

L'équation (eq.27) s'écrit alors :

$$\sum_{i=1}^s [W_{ij} - \delta_{ij} E_n^{(1)}] c_i^0 = 0 \quad (1.28)$$

Ce système de s équations linéaires homogènes avec des coefficients c_i^0 inconnues n'a de solutions autres que la solution triviale $c_i^0 = 0$ que si le déterminant des coefficients est nul (équation séculaire):

$$|W_{ij} - E_n^{(1)} \delta_{ij}| = 0 \quad (1.29)$$

Cette équation de degré s en $E_n^{(1)}$ admet en général s racines réelles distinctes, qui sont les corrections du premier ordre aux valeurs propres. Ainsi, la perturbation subdivise un niveau $E_n^{(0)}$ dégénéré en niveaux rapprochés (s niveaux au plus). La dégénérescence est levée au premier ordre. S'il y a moins de s racines distinctes, c'est que la dégénérescence n'est que partiellement levée au premier ordre.

VIII.2. Effet Stark

VIII.2.1. Introduction

L'effet d'un champ électrique sur les raies spectrales fut démontré pour la première fois par Johannes Stark en 1913 (physicien Allemand) qui observa que les raies spectrales de Balmer de l'atome d'hydrogène excité en présence d'un champ électrique intense ($\approx 10^7$ V/m) s'éclatent en plusieurs composantes.

Actuellement, l'étude de l'effet Stark se fait par un calcul de perturbation, et on montre que la décomposition des niveaux se fait avec levée de la dégénérescence sur m , nombre quantique magnétique, et que l'écart entre niveau initial et niveau perturbé peut s'écrire: $\Delta W = aE + bE^2 + cE^3 + \dots$ (où E est la grandeur du champ électrique, a, b, c, \dots des coefficients dépendant des nombres quantiques).

Lorsque a est beaucoup plus grand que b, c, \dots , l'écart énergétique dépend linéairement de l'intensité du champ électrique appliqué E . on parle dans ce cas d'un effet Stark linéaire. Par contre, dans d'autre cas, l'écart énergétique dépend de E^2 , l'effet est dite effet Stark est quadratique.

VIII.2.2. Hamiltonien total du système perturbé

Considérons un atome plongé dans un champ électrique statique uniforme \vec{E} externe. L'interaction entre l'atome et le champ se traduit alors par l'addition supplémentaire au hamiltonien total du système (atome-champ externe \vec{E}):

$$\tilde{H} = H_0 + H_S \quad (2.1)$$

D'où :

H_0 est l'hamiltonien de l'atome non perturbé, d'où :

$$H_0|\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.2)$$

$E_n^{(0)}$ sont les valeurs propres et $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ les fonctions propres du système non perturbé H_0 .

Et H_S est l'hamiltonien de l'interaction (entre le moment dipolaire électrique de l'atome \vec{P} et le champ électrique externe \vec{E} , s'écrit :

$$H_S = -\vec{E} \cdot \vec{P} = -e \cdot \vec{E} \cdot \sum_i \vec{r}_i \quad (2.3)$$

e est la charge de l'électron et r_i est le distance entre l'électron i et le noyau (rayon de l'orbite).

Dans le cas d'un champ fort, le changement des niveaux d'énergie dû au champ électrique externe est important par rapport à une structure fine (bien qu'il soit encore petit par rapport aux espacements entre les niveaux atomiques non perturbés.) Dans le champ fort limite, l'effet Stark est indépendant du spin électronique.

VIII.2.2. Composantes Stark

L'effet du champ électrique \vec{E} sur l'atome se manifeste par un déplacement ou un éclatement des niveaux d'énergie et la décomposition des raies spectrales en plusieurs composantes qui obéissent aux règles de sélection $\Delta m = 0, \pm 1$

Dans le cas d'observation longitudinale (c-à-d dans la direction du champ électrique \vec{E} ou selon l'axe oz), la radiation émise est polarisée dans le plans xoy et on observe des composantes σ^\pm correspondant aux transitions $\Delta m = \pm 1$ (m est le nombre quantique magnétique). En revanche, dans le cas d'observation transversale (c-à-d dans la direction perpendiculaire au champ électrique \vec{E} ou perpendiculaire à l'axe oz), en plus des composantes σ^\pm , on observe également les composantes π polarisés selon l'axe oz et correspondant aux transitions $\Delta m = 0$.