

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 :

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

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.