

TD#2 : Effet Stark : Perturbation électrique des orbitales atomiques

Rq : Les questions marquées d'une * (ex 2*/) sont à faire en préparation de la séance de TD.

Dans l'atome d'hydrogène, l'électron et le proton sont fortement liés par l'énergie électrostatique qui donne lieu à une attraction Coulombienne. Dans ce potentiel de piégeage, les énergies accessibles à l'électron sont quantifiées par le nombre quantique radial n' et le nombre quantique orbital l . A partir de ces deux grandeurs, on forme le nombre quantique principal $n = n' + l$ qui est utilisé pour quantifier l'énergie total (cinétique + potentiel) de l'électron. D'un point de vue formel, le hamiltonien qui décrit la dynamique de l'électron autour du proton est :

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Les niveaux d'énergies de $\hat{H}_0$ sont :

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}$$

avec $E_I = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 13.6 \text{ eV}$.

En coordonnées sphériques, les premières fonctions d'ondes $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$ avec $l \in [0, n-1]$ et $m \in [-l, l]$ sont données par :

$$\begin{aligned} R_{1,0}(r) &= 2 \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} e^{-r/a} & Y_{0,0}(\theta, \phi) &= 1/\sqrt{4\pi} \\ R_{2,0}(r) &= 2 \left(\frac{1}{2a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-\frac{r}{2a}} & Y_{1,0}(\theta, \phi) &= \frac{3}{4\pi} \cos \theta \\ R_{2,1}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a} \right)^{3/2} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} & Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) &= \mp \frac{3}{8\pi} \sin \theta e^{\pm i\phi} \end{aligned}$$

avec $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.52\text{\AA}$ le rayon de Bohr.

1*/ Quelle est la dégénérescence du niveau d'énergie E_n ?

2*/ Dessiner l'allure des fonctions $R_{1,0}(r)$, $R_{2,0}(r)$, $R_{2,1}(r)$, $\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi)$, $\psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi)$, $\psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi)$ et préciser la parité de la fonction $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ (i.e. son comportement sous l'inversion $z \rightarrow -z$?)

3/ Calculer la position moyenne de l'électron dans la direction z : $\langle z \rangle$ pour l'état :

$$\begin{aligned} - \langle \mathbf{r} | \Psi \rangle &= \psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}} \\ - \langle \mathbf{r} | \Psi \rangle &= \psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}} \\ - \langle \mathbf{r} | \Psi \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}} + \psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}} \right) \end{aligned}$$

Comment interprétez vous ces résultats ?

4/ Calculer la position moyenne de l'électron pour l'état

$$\langle \mathbf{r} | \Psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}} + \psi_{2,1,1}(r, \theta, \phi) e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}} \right)$$

- dans la direction z : $\langle z \rangle$
- dans la direction x : $\langle x \rangle$
- dans la direction y : $\langle y \rangle$

Comment interprétez vous ces résultats ?

L'effet Stark (1913) est la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie d'un atome d'Hydrogène en présence d'un champ électrique constant $\mathcal{E}$. Ce champ doit être assez fort pour négliger les effets de structure fine, mais pas trop fort pour ne pas ioniser l'atome : $10^5 \text{V/m} < \mathcal{E} < 10^7 \text{V/m}$.

Dans la suite, nous allons calculer cet effet Stark pour les différents états de l'atome.

A. Perturbation au premier ordre

Soit $\hat{H}_0$ le Hamiltonien de l'atome d'hydrogène précédent et $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ sa modification en présence du champ électrique $\mathcal{E}$ selon z . $\hat{H}_1 = -e\hat{r} \cdot \vec{\mathcal{E}}$ est l'hamiltonien d'interaction dipolaire électrique.

3*/ Donner l'expression de $\hat{H}_1$ en fonction de x, y, z, e et $\mathcal{E}$. On traite $\hat{H}_1$ comme une perturbation. Montrer que le niveau E_1 , $n = 1$, n'est pas modifié au premier ordre.

4/ On s'intéresse maintenant au niveau E_2 , $n = 2$ qui est dégénéré. Quel est la multiplicité de cet état. Ecrire le système d'équations linéaires qui détermine la modification de l'énergie E_2 sous l'effet de la perturbation $\hat{H}_1$, au premier ordre, en faisant apparaître l'expression du rayon de Bohr $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$.

On donne

$$\int_0^{+\infty} x^4(1-x/2)e^{-x}dx = -36, \quad \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta = 2/3.$$

5/ Résoudre ces équations, et déduire que le champ E lève partiellement la dégénérescence du niveau E_2 .

6/ Dessiner l'allure des fonctions d'ondes obtenues, et interpréter.

B. Perturbation au deuxième ordre

On appelle $\hat{D} = -e\hat{r}$ le moment dipolaire électrique. On considère l'état fondamental $n = 1$ de $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$. Le champ $\mathcal{E}$ est orienté selon z .

7/ Donner l'expression du déplacement à l'ordre 2 de l'état d'énergie E_1 que l'on mettra sous la forme $\Delta E = -1/2\alpha(4\pi\epsilon_0)\mathcal{E}^2$ avec α la polarisabilité atomique que l'on exprimera.

8/ En négligeant la dépendance en n de la différence d'énergie $(E_1^{(0)} - E_n^{(0)}) \approx E_I$, montrer que l'on obtient :

$$\alpha = \frac{2}{4\pi\epsilon_0 R_\infty} \langle \psi_{1,0,0} | \hat{D}_z^2 | \psi_{1,0,0} \rangle$$

où $R_\infty = \frac{E_I}{hc}$ est la constante de Rydberg.

9/ Montrer que dans un milieu isotrope on a $\langle \hat{D}_z^2 \rangle = 1/3 \langle \hat{\mathbf{D}}^2 \rangle$. Justifier que $\psi_{1,0,0}$ est isotrope et calculer l'expression de α en fonction du rayon de Bohr $a_0 \approx 0.52\text{\AA}$. Comparez avec la valeur expérimentale $\alpha = 6,6 \cdot 10^{-31} \text{m}^3 = 4.4a_0^3$. Quelle est la principale source d'erreur de votre calcul ?