

3.1

Effet Stark sur l'atome d'hydrogène

$$E_m = -\frac{E_I}{m^2} \quad \text{avec } m \geq 1, \quad 0 \leq l \leq m-1, \quad -l \leq m \leq l$$

$$\text{Dégénérescence du niveau } m: \sum_{l=0}^{m-1} (2l+1) = m^2$$

$$1. \hat{W} = -\hat{\vec{d}} \cdot \vec{E} \quad \vec{E} = E \vec{e}_z$$

$$\text{Dipôle classique: } \vec{d} = -q \vec{r}_e + q \vec{r}_p = -q \vec{r}$$

$$\Rightarrow \text{on prend pour le dipôle quantique } \hat{\vec{d}} = -q \hat{\vec{r}} \quad \text{d'où } \hat{W} = q E \hat{z}$$

$$2. \text{Opérateur parité } P: \vec{r} \rightarrow -\vec{r}$$

$$\text{En coordonnées sphériques: } P: \begin{cases} r \rightarrow r \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \varphi \rightarrow \varphi + \pi \end{cases}$$

d'où:

$$\langle r \theta \varphi | P | m l m \rangle = R_{ml}(r) Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l R_{ml}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

↑ propriété des harmoniques sphériques

$$\text{et finalement: } P | m l m \rangle = (-1)^l | m l m \rangle$$

$$\text{En outre, on a en coordonnées cartésiennes: } P: \begin{cases} x \rightarrow -x \\ y \rightarrow -y \\ z \rightarrow -z \end{cases}$$

$$\text{d'où: } \langle x y z | W P | \psi \rangle = q E z \psi(-x, -y, -z)$$

$$\text{et } \langle x y z | P W | \psi \rangle = -q E z \psi(-x, -y, -z)$$

$$\text{d'où finalement: } W P = -P W \quad \text{car } P = P^{-1} \text{ d'où } P W P^{-1} = -W = P W P$$

$$\text{1^{ère} règle de sélection: } \langle m l m | W | m' l' m' \rangle = \langle m l m | -P W P | m' l' m' \rangle \\ = -(-1)^{l+l'} \langle m l m | W | m' l' m' \rangle$$

$$\text{Si } l+l' \text{ est pair, on a } \langle m l m | W | m' l' m' \rangle = -\langle m l m | W | m' l' m' \rangle = 0$$

$$3. \hat{L}_z = \hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x \Rightarrow [\hat{L}_z, \hat{z}] = 0 \quad \text{d'où:}$$

$$0 = \langle m l m | \hat{L}_z \hat{z} - \hat{z} \hat{L}_z | m' l' m' \rangle = (m - m') \langle m l m | \hat{z} | m' l' m' \rangle$$

$$\hat{P}: \begin{cases} x \rightarrow -x \\ y \rightarrow -y \\ z \rightarrow -z \end{cases} \quad \hat{P}^+ ?$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}_0 | \hat{P}^+ | \Psi \rangle &= \left(\langle \Psi | \hat{P} | \vec{r}_0 \rangle \right)^* \\ &= \left[\iiint \Psi^*(x, y, z) \hat{P} \delta(x-x_0) \delta(y-y_0) \delta(z-z_0) dx dy dz \right]^* \\ &= \left[\iiint \Psi^*(x, y, z) \delta(-x-x_0) \delta(-y-y_0) \delta(-z-z_0) dx dy dz \right]^* \\ &= \left[\iiint \Psi^*(-x, -y, -z) \delta(x-x_0) \delta(y-y_0) \delta(z-z_0) dx dy dz \right]^* \\ &\stackrel{\substack{\text{chgt de variable} \uparrow \\ x \rightarrow -x \quad y \rightarrow -y \quad z \rightarrow -z}}{=} \left[\Psi^*(-x_0, -y_0, -z_0) \right]^* = \Psi(-x_0, -y_0, -z_0) = \hat{P} \Psi(x_0, y_0, z_0) \\ &= \langle \vec{r}_0 | \hat{P} | \Psi \rangle \quad \text{d'où} \quad \hat{P}^+ = \hat{P} \end{aligned}$$

et donc

$$\begin{aligned} \langle m l m | P | x \rangle &= \langle m l m | P^+ | x \rangle = \left(\langle x | P | m l m \rangle \right)^* \\ &= (-1)^l \left(\langle x | m l m \rangle \right)^* = (-1)^l \langle m l m | x \rangle \\ &\Rightarrow \langle m l m | P = -(-1)^l \langle m l m \rangle \end{aligned}$$

4. En représentation (r, θ, φ) , on a :

$$\langle n\theta\varphi | \hat{W} | \psi \rangle = W \psi(r, \theta, \varphi) \text{ avec } W = q E z = q E r \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} q E r Y_1^0$$

5. $Y_l^m = P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$ (propriété des harmoniques sphériques) - d'où :

$$\langle m l m | W | m' l' m' \rangle = \iiint_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} P_l^m(\cos \theta)^* e^{-im\varphi} R_{ml}(r) \sqrt{\frac{4\pi}{3}} q E r \cos \theta P_{l'}^{m'}(\cos \theta) e^{im'\varphi} \sin \theta \underbrace{r^2 dr d\theta d\varphi}_{\text{volume element}}$$

En particulier cette intégrale est proportionnelle à :

$$\left(\int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{-i(m-m')\varphi} d\varphi \right), \text{ qui vaut } 0 \text{ pour } m \neq m'$$

3.2

1) Niveau fondamental : $n=1, l=0, m=0$ $\langle 1\theta\varphi | 100 \rangle = R_{10}(r) Y_0^0(\theta, \varphi)$

Terme correctif au 1^{er} ordre : $\delta E_1^{(1)} = \langle 100 | W | 100 \rangle = 0$ (1^{re} règle de sélection)

$$2) \langle m l m | W | 100 \rangle = \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} R_{ml}^* Y_l^m \sqrt{\frac{4\pi}{3}} q E r Y_1^0 R_1^0 Y_0^0 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

↑ constante

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} q E Y_0^0 \int_{r=0}^{+\infty} R_{ml}^*(r) R_1^0(r) r^3 dr \underbrace{\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_l^m(\theta, \varphi) Y_1^0(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi}_{=0 \text{ si } l \neq 1 \text{ (orthogonalité des } Y_l^m)}$$

3) Théorie des perturbations à l'ordre 2 :

$$\delta E_1^{(2)} = \sum_{m>1} \sum_{l,m} \frac{|\langle m l m | W | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_m}$$

$$\text{Or } E_1 - E_m = -E_I + \frac{E_F}{m^2} = E_I \left(-1 + \frac{1}{m^2} \right) = E_I \left(\frac{1-m^2}{m^2} \right)$$

$$\text{d'où : } -\delta E_1^{(2)} = \sum_{m>1} \sum_{l,m} \frac{|\langle m l m | W | 100 \rangle|^2}{E_I} \frac{m^2}{m^2-1}$$

$$\text{Pour } m \geq 2, \text{ on a } 1 < \frac{m^2}{m^2-1} \leq \frac{4}{3} \text{ d'où } \delta < -\delta E_1^{(2)} < \frac{4}{3} \delta$$

$$\text{avec } \delta = \sum_{m>1} \sum_{l,m} \frac{|\langle m l m | W | 100 \rangle|^2}{E_I}$$

Relation de fermeture: $\sum_{m>0} \sum_{l,m} |mlm\rangle \langle mlm| = 1$

(3)

$$\text{On a : } \delta = \sum_{m>0} \sum_{l,m} \frac{|\langle mlm|W|100\rangle|^2}{E_I} = \sum_{m>0} \sum_{l,m} \frac{|\langle mlm|W|100\rangle|^2}{E_I}$$

car le terme qu'on a rajouté à la somme ($m=1, l=0, m=0$) est nul d'après la 1^{ère} règle de sélection.

On a donc :

$$\delta = \sum_{m>0} \sum_{l,m} \frac{\langle 100|W|mlm\rangle \langle mlm|W|100\rangle}{E_I} \stackrel{\text{relation de fermeture}}{=} \frac{\langle 100|W^2|100\rangle}{E_I} = \frac{(qE)^2}{E_I} \langle 100|\hat{z}^2|100\rangle$$

La fonction d'onde associée à $|100\rangle$ est à symétrie sphérique (elle ne dépend ni de θ ni de φ). L'intégrale correspondant à $\langle 100|\hat{z}^2|100\rangle$ est donc inchangée si l'on remplace $\hat{z}^2$ par $\hat{x}^2$ ou $\hat{y}^2$.

$$\text{On a donc } \langle 100|\hat{z}^2|100\rangle = \frac{1}{3} \langle 100|\hat{x}^2|100\rangle$$

$$\text{d'où finalement : } \delta = \frac{(qE)^2}{3E_I} \langle 100|\hat{x}^2|100\rangle$$

$$\begin{aligned} 4) \langle 100|x^2|100\rangle &= \iiint_{\theta, \varphi} R_{10}^* Y_0^{0*} x^2 R_{10} Y_0^0 r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \\ &= \int_0^{+\infty} |R_{10}|^2 r^4 \, dr = 4\pi a_0^{-3} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^4 \, dr \end{aligned}$$

$$\text{Changement de variable : } t = \frac{2r}{a_0} \Rightarrow dr = \frac{a_0}{2} dt$$

$$\langle 100|x^2|100\rangle = 4\pi a_0^{-3} \int_0^{+\infty} e^{-t} \left(\frac{a_0}{2}\right)^4 t^4 \frac{a_0}{2} dt = \frac{a_0^2}{8} \int_0^{+\infty} e^{-t} t^4 dt = 3a_0^2$$

$$\text{A.N. : } \delta = \frac{(qE)^2}{E_I} a_0^2$$

$$E_2 - E_1 = \frac{n^2 - 1}{n^2} E_I = \frac{3}{4} E_I \approx 10,2 \text{ eV}$$

$$q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad E = 10^4 \text{ V/cm} = 10^6 \text{ V/m} \quad a_0 = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\Rightarrow \delta = 2,9 \cdot 10^{-29} \text{ J} \approx 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ eV}$$

$$\text{On a bien } \delta \ll E_2 - E_1$$

5. correction à l'ordre 1 au vecteur $|100\rangle$:

$$\delta^{(1)}|100\rangle = \sum_{m>1} \sum_{l,m} \frac{\langle m l m | W | 100 \rangle}{E_1 - E_m} |m l m\rangle$$

↑ seuls les termes correspondant à $m=0$ (3.1.3) et $l=1$ (3.2.2) sont non nuls

$$\text{d'où } \delta^{(1)}|100\rangle = \sum_{m>1} \frac{\langle m 1 0 | W | 100 \rangle}{E_1 - E_m} |m 1 0\rangle$$

Moment électrique dipolaire: $\vec{d} = -q\vec{r}$

À l'ordre 0, on a $\langle 100 | \vec{d} | 100 \rangle = \vec{0}$ (question 3.2.2 + symétrie sphérique)

L'ordre 1 s'écrit $\langle \psi | \vec{d} | \psi \rangle$ avec $|\psi\rangle = \delta^{(1)}|100\rangle$ ci-dessus

3.3

1. $m=2$ dégénérescence: $m^2=4$

Espace des états: Vect $\{ |21-1\rangle; |210\rangle; |211\rangle; |200\rangle \} = \mathcal{H}_2$

2. Condition nécessaire pour avoir $\langle 2 l m | W | 2 l' m' \rangle \neq 0$:

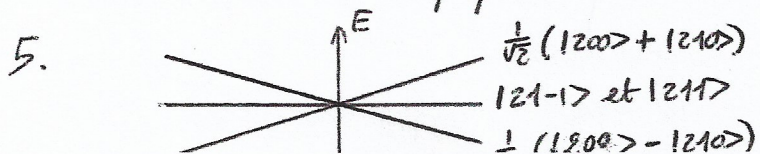
$$\left. \begin{array}{l} - m = m' \\ - l + l' \text{ impair} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{seuls } \langle 210 | W | 200 \rangle \text{ et } \langle 200 | W | 210 \rangle \neq 0$$

3. La restriction de W à $\mathcal{H}_2$ s'écrit:

$$W|_{\mathcal{H}_2} = \begin{pmatrix} 0 & a & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Valeurs propres:	Vecteurs propres:
a	$\frac{ 210\rangle + 200\rangle}{\sqrt{2}}$
$-a$	$\frac{ 210\rangle - 200\rangle}{\sqrt{2}}$
0	$ 21-1\rangle$ et $ 211\rangle$

4. Ce sont les vecteurs propres ci-dessus



(5)

$$6. E_2 - E_1 = \frac{n^2 - 1}{n^2} E_I = \frac{3}{4} E_I \approx 10,2 \text{ eV} \approx 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} \approx 0,12 \mu\text{m} \quad \text{U.V.}$$

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ S.I.}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

