

Tutorat 3 : Effet Stark et auto-ionisation de l'atome d'hydrogène

Corrigé (18 mai 2021)

G. Lang

LPEM (ESPCI Paris, Univ. PSL, CNRS, Sorbonne Univ.)



Licence : Creative Commons Attribution - Partage dans les Mêmes Conditions 4.0 International

En cas d'erreurs ou de coquilles : guillaume.lang@espci.psl.eu

Plan

Rappels sur la théorie des perturbations stationnaires

Hamiltonien Stark et perturbation

Effet Stark du niveau $n = 1$

Effet Stark du niveau $n = 2$

Ionisation de l'atome dans les champs électriques intenses

Question 1.1

Cas non-dégénéré : $|\alpha_n\rangle$ unique tel que $\mathbf{H}_0 |\alpha_n\rangle = E_n^{(0)} |\alpha_n\rangle$.

ÉNERGIE (ORDRES 1 ET 2)

$$\begin{cases} E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \langle \alpha_n | \mathbf{V} | \alpha_n \rangle & (+O(\lambda^2)) \text{ au sens de } \mathbf{V} = \lambda \mathbf{W}, \lambda \ll 1 \\ E_n^{(2)} = E_n^{(1)} + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \alpha_p^i | \mathbf{V} | \alpha_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} & (+O(\lambda^3)) \end{cases}$$

Chaque terme au deuxième ordre a pour signe celui de $E_n^{(0)} - E_p^{(0)}$:
 $|\alpha_p^i\rangle$ repousse $|\alpha_n\rangle$.

VECTEUR D'ÉTAT (ORDRE 1)

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = |\alpha_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \alpha_p^i | \mathbf{V} | \alpha_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\alpha_p^i\rangle \quad (+O(\lambda^2))$$

$|\alpha_n\rangle$ est « contaminé » par les autres états propres de \mathbf{H}_0 .

Question 1.1

CONDITION SUR \mathbf{V}

Les éléments de matrice de \mathbf{V} doivent être petits devant ceux de \mathbf{H}_0 .

Oui ? Non ?

Plus rigoureusement, il faut pour la correction :

- ▶ à l'ordre 1 en énergie
→ éléments diagonaux petits devant les énergies E_n ;
- ▶ à l'ordre 1 en vecteur d'état, à l'ordre 2 en énergie
→ éléments non-diag. petits devant les différences $E_n^{(0)} - E_p^{(0)}$.

Question 1.2

Cas dégénéré : $|\alpha_n^i\rangle$ ($i > 1$) tels que $\mathbf{H}_0 |\alpha_n^i\rangle = E_n^{(0)} |\alpha_n^i\rangle$.

1. On détermine la matrice de \mathbf{V} dans le sous-espace propre associé à $E_n^{(0)}$:

→ calcul des termes $\langle \alpha_n^i | \mathbf{V} | \alpha_n^j \rangle$ pour tout (i, j) .

2. On diagonalise cette matrice :
 - ▶ les vecteurs propres sont les vecteurs d'état à l'ordre 0 ;
 - ▶ les valeurs propres sont les corrections à l'ordre 1 en énergie.

Question 2.1

ÉNERGIE

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E_I = 13,6 \text{ eV (ionisation du fondamental)} \\ n \in \mathbb{N}^* \end{cases}$$

DÉGÉNÉRESCENCE

nombre quantique	n	l	m_L	s	m_S
valeur	fixé	$[0, n-1]$	$[-l, +l]$	$1/2$	$[-1/2, +1/2]$

On néglige ici le spin, d'où la dégénérescence :

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2l + 1 = \frac{n}{2} ((2 \times 0 + 1) + (2(n-1) + 1)) = n^2$$

ÉTATS STATIONNAIRES

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{f. radiale}} \underbrace{Y_l^m(\theta, \phi)}_{\text{harm. sphérique}}$$

Les harmoniques sphériques :

- ▶ forment une base orthonormée des fonctions de θ et ϕ ;
- ▶ ont pour parité celle de l .

Question 2.2

Le champ $\vec{E}_{\text{él}}$ doit être petit comparé au champ électrique intra-atomique \vec{E}_{intra} créé par le proton.

On a :

$$E_{\text{intra}} = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1)$$

$$= \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \quad \text{pour } n = 1 \quad (2)$$

$$\approx \frac{1.6 \times 10^{-19}}{(5.3 \times 10^{-11})^2} \times 9.10^9 \quad (3)$$

$$\approx 5.10^9 \text{ V/cm} \quad (4)$$

E_{intra} est très supérieur à $E_{\text{él}}^{\text{MAX}} \approx 10^6 \text{ V/cm}$.

Question 2.3

$\mathbf{V} = -q\vec{E}_{\text{él}} \cdot \vec{\mathbf{R}} \Rightarrow$ la parité de \mathbf{V} est celle de $\vec{\mathbf{R}} \Rightarrow$ **impair**

Vérifions que c'est bien la parité de $\vec{\mathbf{R}}$ via :

$\vec{\mathbf{R}}$ impair $\Leftrightarrow \vec{\mathbf{R}}$ et Π anticommulent

Pour tout vecteur de base $|\vec{r}\rangle$:

$$(\Pi\vec{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{R}}\Pi) |\vec{r}\rangle = \Pi\vec{r} |\vec{r}\rangle + \vec{\mathbf{R}} |-\vec{r}\rangle \quad (5)$$

$$= \vec{r} |-\vec{r}\rangle - \vec{r} |-\vec{r}\rangle \quad (6)$$

$$= 0 \quad \text{OK!} \quad (7)$$

**Les éléments de matrice de \mathbf{V}
entre états stationnaires de même parité sont nuls.**

Question 3.1

$n = 1 \Rightarrow l = 0, m = 0 \Rightarrow$ état $|1, 0, 0\rangle$ (orbitale s)

La correction à l'ordre 1 en énergie s'écrit :

$$E_1^{(1)} - E_1^{(0)} = \langle 1, 0, 0 | \mathbf{V} | 1, 0, 0 \rangle \quad (8)$$

et comme \mathbf{V} impair et $|1, 0, 0\rangle$ de parité définie (pair) :

$$E_1^{(1)} - E_1^{(0)} = 0 \quad (9)$$

Question 3.2 (a, b)

Rappel :

$$E_n^{(2)} - E_n^{(1)} = \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{|\langle \alpha_p^i | \mathbf{V} | \alpha_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \quad (10)$$

soit pour l'atome d'hydrogène dans l'état $n = 1$:

$$E_1^{(2)} - E_1^{(1)} = \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} \frac{|\langle n, l, m | \mathbf{V} | 1, 0, 0 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (11)$$

$$= q^2 E_{\text{él}}^2 \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} \frac{|\langle n, l, m | \mathbf{z} | 1, 0, 0 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (12)$$

Les termes avec l impair sont a priori non-nuls.

Ils sont tous négatifs car $E_1^{(0)} < E_n^{(0)}$ pour tout $n \neq 1$.

Il y a correction en énergie à l'ordre 2 :
le déplacement Stark du niveau 1s est négatif et en $E_{\text{él}}^2$.

Question 3.2 (c)

Observable dipôle électrique : $q\vec{\mathbf{R}}$

EN CHAMP NUL

$$\left\langle q\vec{\mathbf{R}} \right\rangle = q \underbrace{\langle 1, 0, 0 |}_{\text{pair}} \underbrace{\vec{\mathbf{R}}}_{\text{imp.}} \underbrace{| 1, 0, 0 \rangle}_{\text{pair}} = 0 \quad (13)$$

EN CHAMP NON-NUL

$$\left\langle q\vec{\mathbf{R}} \right\rangle = \left\langle \Psi_{1,0,0}^{(1)} \left| q\vec{\mathbf{R}} \right| \Psi_{1,0,0}^{(1)} \right\rangle \quad (14)$$

Rappel pour un état non-dégénéré :

$$\left| \Psi_n^{(1)} \right\rangle = |\alpha_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_i \frac{\langle \alpha_p^i | \mathbf{V} | \alpha_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} |\alpha_p^i\rangle$$

soit pour l'atome d'hydrogène dans l'état $n = 1$:

$$\left| \Psi_{1,0,0}^{(1)} \right\rangle = |1, 0, 0\rangle - qE_{\text{él}} \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} \frac{\langle n, l, m | \mathbf{z} | 1, 0, 0 \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} |n, l, m\rangle \quad (15)$$

Question 3.2 (c)

$$\left| \psi_{1,0,0}^{(1)} \right\rangle = |1, 0, 0\rangle - qE_{\text{él}} \sum_{n \neq 1} \sum_{l, m} \frac{\langle n, l, m | \mathbf{z} | 1, 0, 0 \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} |n, l, m\rangle \quad (15)$$

Alors :

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_{1,0,0}^{(1)} \left| q \vec{\mathbf{R}} \right| \psi_{1,0,0}^{(1)} \right\rangle &= q \underbrace{\langle 1, 0, 0 | \vec{\mathbf{R}} | 1, 0, 0 \rangle}_{=0} \\ &- q^2 E_{\text{él}} \sum_{n \neq 1} \sum_{l, m} \frac{\langle n, l, m | \mathbf{z} | 1, 0, 0 \rangle \langle 1, 0, 0 | \vec{\mathbf{R}} | n, l, m \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &- q^2 E_{\text{él}} \sum_{n \neq 1} \sum_{l, m} \frac{\langle 1, 0, 0 | \mathbf{z} | n, l, m \rangle \langle n, l, m | \vec{\mathbf{R}} | 1, 0, 0 \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &+ O(E_{\text{él}}^2) \end{aligned} \quad (16)$$

Les termes avec l impair sont a priori non-nuls.

Il y a un moment dipolaire induit, proportionnel à $E_{\text{él}}$.

Question 3.2 (c)

Par symétrie de l'état 1s et pour $\vec{E}_{\text{él}}$ selon z :

$$\langle \Psi_{1,0,0}^{(1)} | q\mathbf{x} | \Psi_{1,0,0}^{(1)} \rangle = \langle \Psi_{1,0,0}^{(1)} | q\mathbf{y} | \Psi_{1,0,0}^{(1)} \rangle = 0 \quad (17)$$

tandis que :

$$\langle \Psi_{1,0,0}^{(1)} | q\mathbf{z} | \Psi_{1,0,0}^{(1)} \rangle = -2q^2 E_{\text{él}} \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} \frac{|\langle n, l, m | \mathbf{z} | 1, 0, 0 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} + O(E_{\text{él}}^2) \quad (18)$$

D'où la polarisabilité :

$$\chi_{1s} = -2q^2 \sum_{n \neq 1} \sum_{l,m} \frac{|\langle n, l, m | \mathbf{z} | 1, 0, 0 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (19)$$

Question 3.2 (d)

Pour un état ns (soit $|n, 0, 0\rangle$) avec $n \neq 1$, la correction en énergie est :

- ▶ à l'ordre 1 \rightarrow nulle car $|n, 0, 0\rangle$ apparaît de la même façon que $|1, 0, 0\rangle$ dans (8) ;
- ▶ à l'ordre 2 \rightarrow somme de contributions positives et négatives.

Question 4.1

$$n = 2 \Rightarrow \text{dégénérescence } 4$$

Le sous-espace associé à $n = 2$ admet pour base :

$$\{|2, 0, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, 1\rangle\}.$$

Déterminons la restriction de \mathbf{V} au sous-espace $n = 2$:

$$V_{n=2} = \begin{pmatrix} ? & ? & ? & ? \\ ? & ? & ? & ? \\ ? & ? & ? & ? \\ ? & ? & ? & ? \end{pmatrix}_{\{|2,0,0\rangle, |2,1,-1\rangle, |2,1,0\rangle, |2,1,1\rangle\}}$$

Question 4.1

ÉTATS DE MÊME PARITÉ

V étant impair, les éléments de matrice entre états de même parité sont nuls :

- ▶ (pair) $|2, 0, 0\rangle$ avec lui-même ;
- ▶ (impair) les $|2, 1, m\rangle$ entre eux.

$$V_{n=2} = \begin{pmatrix} 0 & ? & ? & ? \\ ? & 0 & 0 & 0 \\ ? & 0 & 0 & 0 \\ ? & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \{|2,0,0\rangle, |2,1,-1\rangle, |2,1,0\rangle, |2,1,1\rangle\}$$

Question 4.1

ÉTATS DE PARITÉS DIFFÉRENTES

$$\langle 2, 1, m | \mathbf{V} | 2, 0, 0 \rangle = -qE_{\text{él}} \langle 2, 1, m | \mathbf{z} | 2, 0, 0 \rangle \quad (20)$$

$$\begin{aligned} &= -qE_{\text{él}} \int_0^{\infty} r^2 dr R_{2,1}^*(r) r R_{2,0}(r) \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta Y_1^{m*}(\theta, \phi) \cos \theta Y_0^0(\theta, \phi) \quad (21) \end{aligned}$$

en ignorant la partie radiale :

$$\propto \int d\Omega Y_1^{m*}(\theta, \phi) \cos \theta Y_0^0(\theta, \phi) \quad (22)$$

en remarquant $\cos \theta \propto Y_1^0(\theta, \phi)$ et $Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$:

$$\propto \int d\Omega Y_1^{m*}(\theta, \phi) Y_1^0(\theta, \phi) \quad (23)$$

qui vaut donc (produit scalaire d'harmoniques sphériques) :

$$\langle 2, 1, m | \mathbf{V} | 2, 0, 0 \rangle \propto \delta_{m,0} \quad (24)$$

Question 4.1

Les seuls termes non-nuls $\langle 2, 1, 0 | \mathbf{V} | 2, 0, 0 \rangle$ et son conjugué sont réels (donc égaux) car les intégrales radiale et angulaire ne font intervenir que des fonctions réelles (cf. dernière page de l'énoncé).

Ils sont pris égaux à $E_{\text{el}}\alpha$.

Finalement :

$$V_{n=2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & E_{\text{el}}\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ E_{\text{el}}\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{\{|2,0,0\rangle, |2,1,-1\rangle, |2,1,0\rangle, |2,1,1\rangle\}}$$

Question 4.2

ÉNERGIES PROPRES

Corrections à l'ordre 1 en énergie : valeurs propres de $V_{n=2}$.

Dans la base $\{|2, 0, 0\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle, |2, 1, 1\rangle\}$:

$$\det(V_{n=2} - \lambda I) = \begin{vmatrix} -\lambda & E_{\text{él}}\alpha & 0 & 0 \\ E_{\text{él}}\alpha & -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2(\lambda^2 - E_{\text{él}}^2\alpha^2) \quad (25)$$

D'où les corrections à l'ordre 1, à ajouter à $E_2^{(0)}$: $0, 0, E_{\text{él}}\alpha, -E_{\text{él}}\alpha$

Remarques :

- ▶ levée partielle de dégénérescence,
- ▶ linéarité en $E_{\text{él}}$.

Question 4.2

ÉTATS PROPRES

Toujours dans $\{|2, 0, 0\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle, |2, 1, 1\rangle\}$:

$$\boxed{\text{correction} = 0} \quad \begin{pmatrix} 0 & E_{\hat{e}l}\alpha & 0 & 0 \\ E_{\hat{e}l}\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} b = 0 \\ a = 0 \end{cases}$$

On choisit $|2, 1, -1\rangle$ et $|2, 1, 1\rangle$ (notés $|\phi_2\rangle$ et $|\phi_3\rangle$ dans la suite).

$$\boxed{\text{correction} = E_{\hat{e}l}\alpha} \quad \begin{pmatrix} 0 & E_{\hat{e}l}\alpha & 0 & 0 \\ E_{\hat{e}l}\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = E_{\hat{e}l}\alpha \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{cases} a = b \\ c = 0 \\ d = 0 \end{cases}$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 0, 0\rangle + |2, 1, 0\rangle)$ (noté $|\phi_4\rangle$ dans la suite)

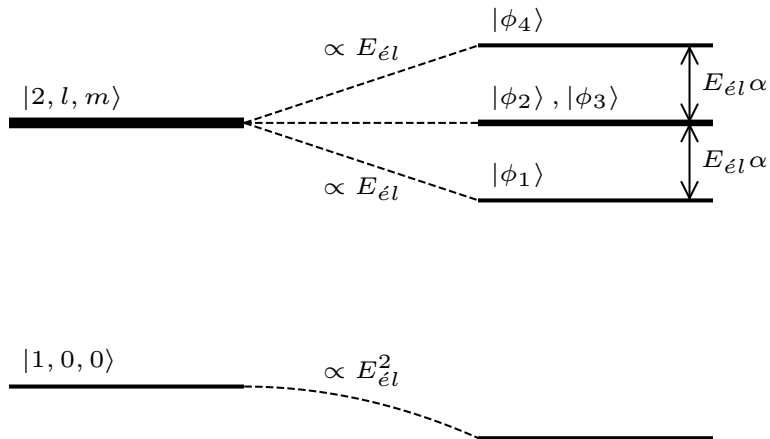
$$\boxed{\text{correction} = -E_{\hat{e}l}\alpha} \quad \dots$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 0, 0\rangle - |2, 1, 0\rangle)$ (noté $|\phi_1\rangle$ dans la suite)

Question 4.2

En résumé...

(l'épaisseur des traits reflète la dégénérescence)



Question 4.3

À $t = 0$: état $2s$ ($|2, 0, 0\rangle$)

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \mathbf{U}(t, 0) |\Psi(t=0)\rangle \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{H}_0 + \mathbf{V})t} |2, 0, 0\rangle \\ &= \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{H}_0 + \mathbf{V})t}}{\sqrt{2}} (|\phi_1\rangle + |\phi_4\rangle) \\ &= \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_2^{(0)}t}}{\sqrt{2}} \left(e^{\frac{i}{\hbar}E_{\text{el}}\alpha t} |\phi_1\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}E_{\text{el}}\alpha t} |\phi_4\rangle \right) \\ &= \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_2^{(0)}t}}{2} \left[\left(e^{\frac{i}{\hbar}E_{\text{el}}\alpha t} + e^{-\frac{i}{\hbar}E_{\text{el}}\alpha t} \right) |2, 0, 0\rangle - \left(e^{\frac{i}{\hbar}E_{\text{el}}\alpha t} - e^{-\frac{i}{\hbar}E_{\text{el}}\alpha t} \right) |2, 1, 0\rangle \right] \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}E_2^{(0)}t} \left[\cos\left(\frac{E_{\text{el}}\alpha}{\hbar}t\right) |2, 0, 0\rangle - i \sin\left(\frac{E_{\text{el}}\alpha}{\hbar}t\right) |2, 1, 0\rangle \right] \end{aligned}$$

Il y a oscillation à la pulsation $\frac{E_{\text{el}}\alpha}{\hbar}$ entre les états $2s$ et $2p$.

Question 4.4

L'effet Stark linéaire est lié à la dégénérescence en l de l'atome d'hydrogène : niveaux de même énergie mais de parités opposées.

Questions 5.1 et 5.2

$E > U_m$: l'électron part vers $-\infty$.

$E < U_m$: l'électron est confiné dans le puits.

Dans le cas d'un champ électrique intense :

- ▶ on abaisse U_m d'où la réalisation éventuelle de $E > U_m$;
- ▶ on diminue la barrière de potentiel pour $E < U_m$.

Dans les deux cas : on tend vers la ionisation.

Question 5.3

Origine de la dissociation de chaque raie $n_{\text{départ}} \rightarrow n = 2$

levée (partielle) de dégénérescence des niveaux pour $n = 2$ (et pour $n_{\text{départ}}$)
 \Rightarrow levée (partielle) de dégénérescence des transitions $n_{\text{départ}} \rightarrow n = 2$

Condition sur les électrons $n_{\text{départ}}$ pour l'observation d'une raie

relaxation vers $n = 2$

Entrave possible à la relaxation

ionisation par effet tunnel

Le champ à partir duquel la transparence de la barrière devient significative est d'autant plus faible que l'électron part d'un niveau élevé : la raie disparaît à champ plus faible pour $n_{\text{départ}}$ élevé.

Question 5.3

Probabilité de relaxation vers $n = 2$

$$P_{\text{transition}} \approx \frac{1}{\tau}$$

Probabilité de ionisation par effet tunnel

$P_{\text{tunnel}} \approx \text{transparence} \times \text{fréquence des collisions avec la paroi}$

$$\approx T \times \frac{\text{vitesse}}{a_0}$$

$$\approx T \times \sqrt{\frac{2E_{\text{cin}}}{m_e a_0^2}}$$

Théorème du viriel : $\langle E_{\text{cin}} \rangle_t = -\frac{1}{2} \langle E_{\text{pot}} \rangle_t$, soit en module $E_{\text{cin}} \approx \frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$

Seuil d'équilibre

$$\frac{P_{\text{tunnel}}}{P_{\text{transition}}} \approx \tau T \sqrt{\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 m_e a_0^3}} \approx T \times 4.10^8$$

Équilibre pour $T \approx 10^{-8}$ à $10^{-9} \dots$