

## Partiel (Bonus) – 12 avril 2021 (2h)

### Données utiles

- $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C (charge de l'électron)
- $a_0 = 0.5 \times 10^{-10}$  m (rayon de Bohr)
- $1\text{Ry} = 13.6$  eV (Rydberg)
- Parité des harmoniques sphériques :  $\mathcal{Y}_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi)$
- $z = r \cos \theta = r \sqrt{4\pi/3} \mathcal{Y}_{10}(\theta, \phi)$
- $\int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta = 2/3$
- $\mathcal{R}_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$  ( $Z = 1$ )
- $\mathcal{Y}_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$      $\mathcal{Y}_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$      $\mathcal{Y}_{1\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
- $\int_0^\infty dx x^4 e^{-2x} = \frac{4!}{32}$
- Structure principale de l'atome d'hydrogène  $E_n = -(m/\mu) \text{Ry} / n^2 \approx -\text{Ry} / n^2$   
 où  $\text{Ry} = e^2 / (8\pi\epsilon_0 a_0) = \hbar^2 / (2ma_0^2)$      $a_0 = \text{rayon de Bohr}$
- Théorème de Wigner-Eckart pour les opérateurs vectoriels  $\mathbf{V} = (V_{-1}, V_0, V_1)$

$$\langle j' m'_j | V_q | j m_j \rangle = \langle j' || V || j \rangle C_{qm_j; j' m'_j}^{1j}$$

### 1 Question courtes (1 point chacune)

*Ces questions ne nécessitent que quelques lignes de calcul ou d'argument pour leur réponse.*

- Q1.** On somme deux moments angulaires  $\mathbf{L}_1$  et  $\mathbf{L}_2$  avec nombres quantiques  $l_1 = 5/2$  et  $l_2 = 2$  associés à  $\mathbf{L}_1^2$  et  $\mathbf{L}_2^2$  respectivement. Parmi les valeurs ci-dessous, donner les valeurs pour le nombre quantique  $l$  associé à  $\mathbf{L}^2 = (\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2)^2$  qui ne sont **pas** possibles.

$$l = 1/2 \quad l = 1 \quad l = 3/2 \quad l = 3$$

**Solution:**  $l = 1$  et  $l = 3$ .

- Q2.** Donner la loi de puissance reliant la force de l'interaction spin-orbite et la charge  $Z$  du noyau.

**Solution:** Comme  $Z^4$ .

- Q3.** On compare l'état fondamental de l'atome d'hydrogène avec celui de l'ion  $\text{He}^+$ . Donner la fonction d'onde radiale (sans normalisation) pour les deux atomes, et discuter l'extension spatiale correspondante.

**Solution:** Atome de H :  $\mathcal{R}_{10}(r) \sim e^{-r/a_0}$     ion  $\text{He}^+$  :  $\mathcal{R}_{10}(r) \sim e^{-2r/a_0}$

- Q4.** Les niveaux  $3S_{1/2}$  et  $3P_{1/2}$  de l'atome d'hydrogène sont dégénérés. Vrai ou faux? (argumenter brièvement pourquoi).

**Solution:** Faux : ils sont clivés pas le décalage de Lamb.

**Q5.** Parmi les niveaux d'énergie suivants, donner ceux qui n'existent pas. Justifier.

$$5F_{5/2} \quad 1P_{1/2} \quad 4F_{7/2} \quad 3D_{1/2} \quad 2D_{3/2} \quad 5G_{7/2}$$

**Solution:**  $1P_{1/2}$  ( $l > n - 1$ )     $3D_{1/2}$  ( $j < l - S$ )     $2D_{3/2}$  ( $l > n - 1$ )

**Q6.** La fonction d'onde de l'atome d'hydrogène en théorie de Schrödinger, associée à l'état  $|nlm; Sm_s\rangle$  (état propre de  $\mathcal{H}, L^2, L^z, S^2$  et  $S^z$ ) s'écrit comme

$$\psi_{nlm;Sm_s}(r, \theta, \phi; \sigma) = \langle r, \theta, \phi; \sigma | nlm; Sm_s \rangle = \mathcal{R}_{nl}(r) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \phi) \chi_{m_s}(\sigma).$$

Écrire la fonction d'onde associée à l'état de structure fine  $|nls; jm_j\rangle$  (état propre de  $\mathcal{H}, L^2, S^2, J^2$  et  $J^z$ , avec  $J = L + S$ ) en fonction de  $\psi_{nlm;Sm_s}$ .

**Solution:**  $\psi_{nls;jm_j}(r, \theta, \phi; \sigma) = \sum_{m, m_s} C_{mm_s; jm_j}^{ls} \psi_{nlm;Sm_s}(r, \theta, \phi; \sigma)$

**Q7.** Expliquer pourquoi les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène ne dépendent pas de  $m$  (structure principale), de  $m_j$  (structure fine) ou de  $m_F$  (structure hyperfine)? ( $m, m_j$  et  $m_F$  sont les nombres quantiques associés respectivement aux opérateurs  $L^z, J^z$  et  $F^z$ ). Donner une méthode pour lever la dégénérescence au sein de ces niveaux.

**Solution:** Aucune dépendance à cause de l'invariance par rotation du Hamiltonien de Coulomb, même en tenant en compte les corrections relativistes, le décalage de Lamb et la structure hyperfine. Il faut appliquer un champ magnétique (ou, comme on le verra dans la suite, un champ électrique) pour introduire une dépendance en  $m, m_j$  ou  $m_F$  des niveaux d'énergie.

**Q8.** Parmi les transitions suivantes, indiquer celles qui sont interdites dans approximation dipolaire. Justifier.

$$3P_{1/2} \rightarrow 4P_{3/2} \quad 1S_{1/2} \rightarrow 3D_{3/2} \quad 4P_{1/2} \rightarrow 4D_{3/2} \quad 4P_{1/2} \rightarrow 4D_{5/2}$$

**Solution:**  $3P_{1/2} \rightarrow 4P_{3/2}$  ( $\Delta l = 0$ )     $1S_{1/2} \rightarrow 3D_{3/2}$  ( $\Delta l = 2$ )     $4P_{1/2} \rightarrow 4D_{5/2}$  ( $\Delta j = 2$ )

**Q9.** Ordonner par ordre d'énergie croissante ces transitions pour l'atome d'hydrogène (sans chercher à estimer l'ordre de grandeur des énergies associées) :

$$1S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2} \quad 2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2} \quad 1S_{1/2}|F=0, m_F=0\rangle \rightarrow 1S_{1/2}|F=1, m_F=1\rangle \quad 2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$$

**Solution:** 1)  $1S_{1/2}|F=0, m_F=0\rangle \rightarrow 1S_{1/2}|F=1, m_F=1\rangle$  (structure hyperfine)  
 2)  $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$  (décalage de Lamb)  
 3)  $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$  (structure fine)  
 4)  $1S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$  (structure principale)

## 2 Problème : effet Stark dans l'atome d'hydrogène

On considère l'atome d'hydrogène soumis à un champ électrique uniforme  $\mathcal{E}\hat{z}$ . Son Hamiltonien a la forme

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + e\mathcal{E}z = \mathcal{H}_0 + e\mathcal{E}z. \quad (1)$$

Dans la partie initiale de l'exercice nous négligeons les corrections relativistes et nous considérons des états propres imperturbés de  $\mathcal{H}_0$ ,  $|nlm\rangle$  (on néglige la partie associée au spin).

### 2.1 (1 point)

Estimer l'intervalle de valeurs de champ électrique pour lesquelles le terme  $V = e\mathcal{E}z$  peut être considéré comme un perturbation de  $\mathcal{H}_0$ .

$$\text{Solution: } e\mathcal{E}a_0 \ll Ry = \hbar^2/(2ma_0^2) \quad \mathcal{E} \ll \hbar^2/(2mea_0^3) \approx 2.7 \times 10^{11} \text{ V/m}$$

### 2.2 (1 point)

Nous nous concentrons sur l'état fondamental,  $|100\rangle$ . Montrer que la correction à l'énergie au premier ordre perturbatif  $\Delta E^{(1)} = \langle 100|V|100\rangle$  est nulle.

$$\text{Solution: } \Delta E^{(1)} = \langle 100|V|100\rangle \sim \int d\Omega |\mathcal{Y}_{00}|^2 \mathcal{Y}_{10} = 0 \text{ à cause du fait que l'intégrande est impair.}$$

### 2.3 (2 points)

On s'intéresse à la correction en énergie au deuxième ordre perturbatif, qui admet la forme et la borne inférieure.

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{(nlm) \neq (100)} \frac{|\langle 100|V|nlm\rangle|^2}{E_{n=1} - E_n} \geq \frac{1}{E_{n=1} - E_{n=2}} \sum_{(nlm) \neq (100)} |\langle 100|V|nlm\rangle|^2 \quad (2)$$

Montrer que cette borne inférieure vaut  $-(8/3)(4\pi\epsilon_0)\mathcal{E}^2 a_0^3$ .

(La valeur exacte est  $\Delta E^{(2)} = -2.25(4\pi\epsilon_0)\mathcal{E}^2 a_0^3$ .)

*Suggestion :* Utiliser le fait que  $\sum_{nlm} |nlm\rangle\langle nlm| = |100\rangle\langle 100| + \sum_{(nlm) \neq (100)} |nlm\rangle\langle nlm| = 1$ .

*Suggestion 2 :* Utiliser les intégrales dans les "Données utiles".

**Solution:** On exploite le fait que

$$\sum_{(nlm) \neq (100)} \langle 100|V|nlm\rangle\langle nlm|V|100\rangle = (\langle 100|V^2|100\rangle - \langle 100|V|100\rangle\langle 100|V|100\rangle) = \langle 100|V^2|100\rangle$$

et le fait que

$$\langle 100|z^2|100\rangle = 2\pi \int dr r^2 \times r^2 \mathcal{R}_{10}^2(r) \int_0^\pi d\theta \sin\theta \cos^2\theta \frac{1}{4\pi} = \frac{1}{2} \int dr r^4 \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \int_{-1}^1 dx x^2 = a_0^2$$

Donc

$$\Delta E^{(2)} \geq \frac{1}{E_{n=1} - E_{n=2}} (e\mathcal{E})^2 a_0^2 = -(1 - \frac{1}{4})^{-1} \frac{8\pi\epsilon_0 a_0}{e^2} (e\mathcal{E})^2 a_0^2 = -\frac{8}{3} (4\pi\epsilon_0) \mathcal{E}^2 a_0^3$$

### 2.4 (1 point)

On reconnaît dans l'expression au second ordre la forme  $\Delta E^{(2)} = -(1/2)a\mathcal{E}^2$ , où  $a$  est la polarisabilité atomique dans l'état fondamental. Extraire  $a$ . Considérant que l'énergie d'interaction entre un dipôle électrique  $D$  et le champ électrique  $\mathcal{E}$  vaut  $-D\mathcal{E}$ , sauriez vous interpréter la signification de la polarisabilité, et l'expression de l'énergie ?

**Solution:**  $a = 4.5(4\pi\epsilon_0)a_0^3$ .

La forme quadratique en  $\mathcal{E}$  de la correction à l'énergie suggère qu'il s'agit de l'énergie d'interaction entre champ électrique  $\mathcal{E}$  et dipole  $D = a\mathcal{E}$  induit par le champ. La forme finale de l'énergie vient de l'intégrale de  $-D \cdot \mathcal{E}$  pour  $E \in [0, \mathcal{E}]$ .

## 2.5 (1 point)

On peut estimer la polarisabilité atomique de l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental par un simple modèle classique. On imagine que l'atome soit un noyau ponctuel de charge  $e$ , entouré d'une charge  $-e$  distribuée uniformément dans une sphère de rayon  $a_0$ . L'effet du champ électrique est alors celui de déplacer rigidement le nuage sphérique par rapport au noyau. Le champ créé par une distribution de charge sphérique de densité de charge  $\rho$  à une distance  $r$  de son centre pointe le long de la direction radiale et son module vaut

$$\mathcal{E}_{\text{sph}}(r) = \frac{\rho}{3\epsilon_0} r. \quad (3)$$

Calculer le déplacement d'équilibre  $r_{\text{eq}}$  en présence du champ appliqué  $\mathcal{E}$  et le moment dipolaire associé  $D = er_{\text{eq}}$ . Comparer la polarisabilité atomique  $\alpha = dD/d\mathcal{E}$  ainsi estimée avec le calcul quantique qu'on obtient au point précédent.

**Solution:** Le moment dipolaire induit s'obtient par  $\frac{3e/(4\pi a_0^3)}{3\epsilon_0} r_{\text{eq}} = \mathcal{E} \rightarrow D = er_{\text{eq}} = 4\pi\epsilon_0 a_0^3 \mathcal{E}$ , d'où  $a = 4\pi\epsilon_0 a_0^3$  qui se compare bien avec le calcul quantique  $a = 4.5(4\pi\epsilon_0)a_0^3$ .

## 2.6 (2 points)

Maintenant on se concentre sur le multiplet d'états dégénérés à  $n = 2$ ,  $|2lm\rangle$ , et on applique la théorie des perturbations dégénérées. Construire la matrice  $\langle 2l'm'|V|2lm\rangle$ . Pour ce faire, identifier d'abord les termes qui s'annulent par symétrie (parité des harmoniques sphériques). En plus, on admet l'intégrale suivant

$$\int_0^\infty dr r^3 \mathcal{R}_{20}(r) \mathcal{R}_{21}(r) = -3\sqrt{3}a_0.$$

**Solution:** En général

$$\langle 2l'm'|V|2lm\rangle = e\mathcal{E} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty dr r^3 \mathcal{R}_{2l}(r) \mathcal{R}_{2l'}(r) \int \sin\theta d\theta d\phi \mathcal{Y}_{l'm'}^* \mathcal{Y}_{10} \mathcal{Y}_{lm}.$$

L'intégrale angulaire est finie seulement pour  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  (cfr. règles de sélection). Donc les seuls éléments de matrice finis sont pour  $l = 1, l' = 0, m = m' = 0$  et  $l = 0, l' = 1, m = m' = 0$ , à savoir

$$\langle 210|V|200\rangle = e\mathcal{E} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty dr r^3 \mathcal{R}_{21}(r) \mathcal{R}_{20}(r) \int \sin\theta d\theta d\phi \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{3}{4\pi} \cos^2\theta = -3a_0 e\mathcal{E}.$$

La matrice des perturbations est donc (sur la base  $|200\rangle, |210\rangle, |211\rangle, |21-1\rangle$ )

$$\begin{pmatrix} 0 & -3a_0 e\mathcal{E} & 0 & 0 \\ -3a_0 e\mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

## 2.7 (1 point)

Montrer que la matrice admet comme états propres  $|211\rangle$ ,  $|21-1\rangle$ , et  $|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|200\rangle \pm |210\rangle)$  il manque les parenthèses avec valeurs propres  $0, 0, \mp 3a_0 e \mathcal{E}$  respectivement.

Que peut-on conclure alors à propos du moment dipolaire des états  $|\pm\rangle$  ?

**Solution:** On diagonalise la matrice par blocs pour obtenir le résultat. Les états propres  $\frac{1}{\sqrt{2}}|200\rangle \pm |210\rangle$  ont un moment de dipole  $D$  suivant  $\mp z$  respectivement.

## 2.8 (2 points)

Décrire comment la ligne spectrale associée à la transition  $n = 2 \rightarrow n = 1$  est clivée par l'application du champ électrique (effet Stark). Si, en plus du champ électrique appliqué, on envoie un faisceau de lumière polarisée linéairement le long de l'axe  $z$ , combien de lignes spectrales s'attend-t-on à voir dans le spectre d'absorption pour la transition  $n = 1 \rightarrow n = 2$  ?

**Solution:** Trois transitions  $n = 2 \rightarrow n = 1$  avec énergies différentes sont possibles (par énergie croissante) : 1)  $|+\rangle \rightarrow |100\rangle$ , 2)  $|211\rangle \rightarrow |100\rangle$  et  $|21-1\rangle \rightarrow |100\rangle$ ; 3)  $|-\rangle \rightarrow |100\rangle$ . Seulement les transitions  $|+\rangle \leftrightarrow |100\rangle$ ,  $|-\rangle \leftrightarrow |100\rangle$  ont un  $\Delta m = 0$ , donc elles sont associées à une radiation polarisée  $z$ -lin. Donc la ligne d'absorption  $z$ -lin est clivée en deux.

## 2.9 (Question bonus) (2 points)

Si le champ électrique est suffisamment faible, les corrections relativistes au spectre de l'atome d'hydrogène peuvent être plus importantes que l'effet Stark. Dans ce cas là, les bons états de départ pour développer la théorie perturbative sont les états  $|nl s; j m_j\rangle$  (états propres de  $\mathcal{H}_0, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J^z$ ). Justifier que

$$\langle nl' s; j m'_j | e \mathcal{E} z | nl s; j m_j \rangle \neq 0 \quad (4)$$

seulement si  $\Delta m_j = m'_j - m_j = 0$  et  $\Delta l = l' - l = \pm 1$ . Est-ce que les résultats de la théorie des perturbations qu'on a obtenu précédemment (absence de correction au 1er ordre pour  $n = 1$ , correction au 1er ordre pour  $n = 2$ ) sont toujours valables ou sont-ils changés ?

**Solution:** Les conditions pour  $\langle nl' s; j m'_j | e \mathcal{E} z | nl s; j m_j \rangle \neq 0$  découlent du théorème de Wigner-Eckart et de la parité des harmoniques sphériques (mêmes conditions que pour les règles de sélection en approximation de dipole). L'état fondamental  $n = 1$  admet une seule valeur de  $l$  ( $l = 0$ ), donc pas de correction au 1er ordre. Les états à  $n = 2$  sont clivés en énergie seulement suivant la valeur de  $j$  mais pas de  $l$ , donc la théorie des perturbations dégénérée développée aux points précédents s'applique encore, et elle mélange les états avec  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta m_j = 0$  – donc la correction au 1er ordre survit.

## 2.10 (Question bonus) (2 points)

Si l'énergie d'interaction avec le champ électrique est également inférieure au décalage de Lamb, on doit considérer que les états avec des  $l$  différents dans le multiplet correspondant à  $n = 2$  ne sont plus dégénérés. Conclure alors que pour des champs suffisamment faibles l'effet Stark est nécessairement quadratique (à savoir, le clivage des lignes spectroscopiques associées à la transition  $1s \rightarrow 2p$  croît comme  $\mathcal{E}^2$  pour  $\mathcal{E}$  faible).

**Solution:** En présence du décalage de Lamb, les états  $n = 2$  avec  $\Delta l = \pm 1$  cessent d'être dégénérés. Donc la correction à l'énergie devient quadratique aussi pour  $n = 2$ . Cela signifie que les énergies de transitions entre états avec  $n = 1$  et états avec  $n = 2$  dépendent quadratiquement de  $\mathcal{E}$ .