

Complément pour l'effet Stark

Polarisation (classique). [Voir par exemple Le cours de Berkeley, Vol. Électromagnétisme].

Le moment dipolaire induit $\vec{P}$ dépend du champ électrique extérieur $\vec{E}$ dans lequel est plongé une distribution de charge électrique. En première approximation, on peut supposer une dépendance linéaire, ce qui est une loi de comportement avalisée par la phénoménologie

$$P_k = \alpha_{kk'} E^{k'}, \quad (P \sim E)$$

où $\alpha_{kk'}$ est le tenseur de polarisation ou susceptibilité électrique. ce tenseur phénoménologique vérifie certaines lois constitutives dues au milieu (isotrope,...) dans lequel baigne la distribution de charge.

Polarisabilité de l'atome d'hydrogène dans l'état 1s. L'atome H = système proton + électron dans l'état 1s non dégénéré de l'Hamiltonien libre H_0 , écrit dans un repère où le proton est à l'origine

$$\varphi_0 = \psi_{100}, \quad \varepsilon_0 = E_1 = -E_I, \quad \text{énergie de Rydberg,}$$

est plongé dans un champ électrique extérieur $\vec{E}$ homogène uniforme, ce qui induit un moment dipolaire $\vec{P}$ (opérateur autoadjoint $\sim \vec{q}$) comme réponse du système à cette influence extérieure.

L'énergie d'interaction $W = -\vec{E} \cdot \vec{P}$ conduit à un nouvel Hamiltonien $H = H_0 + W$, dont les états propres décrivent de nouveaux états d'équilibre de l'atome H qui n'est plus un système isolé mais en interaction avec le milieu (le champ $\vec{E}$). L'atome H se trouve dans un état propre que l'on peut estimer par la méthode des perturbations stationnaires. Dire que le champ $\vec{E}$ n'est pas trop intense (sinon l'atome H serait ionisé) c'est introduire un paramètre de contrôle λ pour $\vec{E} \rightarrow \lambda \vec{E}$ de sorte que $H_0 \rightarrow H(\lambda) = H_0 + \lambda W = H_0 - \lambda \vec{E} \cdot \vec{P}$. L'atome H se trouve dans un état propre $\varphi(\lambda)$ de $H(\lambda)$ d'énergie $\varepsilon(\lambda)$, où donc $H(\lambda)\varphi(\lambda) = \varepsilon(\lambda)\varphi(\lambda)$, et avec selon la théorie générale

$$\varphi_0 \rightarrow \varphi(\lambda) = \varphi_0 + \lambda \varphi_1 + O(\lambda^2).$$

vu que l'on a à disposition une base de vecteurs propres $\psi_{n\ell m}$ diagonalisant H_0 , et Q le projecteur orthogonal sur le supplémentaire au rayon engendré par φ_0 ,

$$\varphi_1 = Q(\varepsilon_0 - H_0)^{-1} Q W \varphi_0 = \sum_{n \geq 2} \sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{\langle \psi_{n\ell m} | W | \psi_{100} \rangle}{E_1 - E_n} \psi_{n\ell m}.$$

Par ailleurs, l'application du théorème de Feynman-Hellman nous donne la loi de dépendance dans le paramètre de perturbation ¹ suivante

$$\frac{\partial \varepsilon(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \varphi(\lambda) | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} | \varphi(\lambda) \rangle = \langle \varphi(\lambda) | W | \varphi(\lambda) \rangle = -E^k \langle \varphi(\lambda) | P_k | \varphi(\lambda) \rangle.$$

Calculons donc en utilisant l'approximation au premier ordre sur $\varphi(\lambda)$ en utilisant les expres-

¹En fait, le paramètre physique dont il est question ici est l'intensité du champ électrique $\vec{E}$.

sions explicites des φ_0 et de φ_1 en fonction des états propres de H_0 ,

$$\begin{aligned}
\langle \varphi(\lambda) | W | \varphi(\lambda) \rangle &\simeq \langle \varphi_0 + \lambda \varphi_1 | W | \varphi_0 + \lambda \varphi_1 \rangle + \dots \\
&= \underbrace{\langle \varphi_0 | W | \varphi_0 \rangle}_{=0 \text{ par parité}} + \lambda (\langle \varphi_0 | W | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_1 | W | \varphi_0 \rangle) + O(\lambda^2) \\
&= \lambda \sum_{n \geq 2} \sum_{\ell, m} \left(\frac{\langle \psi_{n\ell m} | W | \psi_{100} \rangle}{E_1 - E_n} \langle \psi_{100} | W | \psi_{n\ell m} \rangle + \text{c.c.} \right) + O(\lambda^2) \\
&= 2\lambda \sum_{n \geq 2} \sum_{\ell, m} \frac{|\langle \psi_{n\ell m} | W | \psi_{100} \rangle|^2}{E_1 - E_n} + O(\lambda^2).
\end{aligned}$$

On s'intéresse en fin de compte à l'observable de polarisation induite pour l'atome d'hydrogène considéré comme système quantique. Ceci correspond, du point de vue de la mesure, à calculer la valeur moyenne de l'opérateur moment dipolaire $\vec{P}$ alors que l'atome se trouve dans un état d'équilibre (état stationnaire) $\varphi(\lambda)$ et à étudier la dépendance linéaire dans le champ électrique $\vec{E}$, ce qui par Feynman-Hellman donne :

$$\begin{aligned}
\langle \varphi(\lambda) | P_k | \varphi(\lambda) \rangle &= -\frac{1}{E^k} \langle \varphi(\lambda) | W | \varphi(\lambda) \rangle = \frac{-2\lambda}{E^k} \sum_{n \geq 2} \sum_{\ell, m} \frac{|\langle \psi_{n\ell m} | E^{k'} P_{k'} | \psi_{100} \rangle|^2}{E_1 - E_n} + O(\lambda^2) \\
&= E^{k'} 2\lambda \sum_{n \geq 2} \sum_{\ell, m} \frac{\langle \psi_{100} | P_k | \psi_{n\ell m} \rangle \langle \psi_{n\ell m} | P_{k'} | \psi_{100} \rangle}{E_n - E_1} + O(\lambda^2) \\
&= \alpha_{kk'} E^{k'} \lambda + O(\lambda^2)
\end{aligned}$$

où le tenseur de polarisabilité est donné par le terme linéaire ($\lambda \rightarrow 1$) si $P_k = -eq_k$

$$\begin{aligned}
\alpha_{kk'} &= 2 \sum_{n \geq 2} \sum_{\ell, m} \frac{\langle \psi_{100} | P_k | \psi_{n\ell m} \rangle \langle \psi_{n\ell m} | P_{k'} | \psi_{100} \rangle}{E_n - E_1} \\
&= 2e^2 \sum_{n \geq 2} \sum_{\ell, m} \frac{\langle \psi_{100} | q_k | \psi_{n\ell m} \rangle \langle \psi_{n\ell m} | q_{k'} | \psi_{100} \rangle}{E_I (1 - 1/n^2)},
\end{aligned}$$

expression dans laquelle interviennent des règles de sélection pour les éléments de matrice $\langle \psi_{n\ell m} | q_k | \psi_{100} \rangle$ de l'opérateur position (cf cours + DM-6).

Si on s'intéressait plutôt à l'énergie, on obtiendrait des calculs précédents

$$\frac{\partial \varepsilon(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \varphi(\lambda) | W | \varphi(\lambda) \rangle = 2\lambda \sum_{n \geq 2} \sum_{\ell, m} \frac{|\langle \psi_{n\ell m} | W | \psi_{100} \rangle|^2}{E_1 - E_n} + O(\lambda^2),$$

d'où, par intégration en λ avec la condition initiale $\varepsilon(0) = \varepsilon_0$,

$$\begin{aligned}
\varepsilon(\lambda) &= \varepsilon_0 + \lambda^2 \sum_{n \geq 2} \sum_{\ell, m} \frac{|\langle \psi_{n\ell m} | W | \psi_{100} \rangle|^2}{E_1 - E_n} + O(\lambda^3) \\
&= \varepsilon_0 + \lambda^2 E^k E^{k'} \underbrace{\sum_{n \geq 2} \sum_{\ell, m} \frac{\langle \psi_{100} | P_k | \psi_{n\ell m} \rangle \langle \psi_{n\ell m} | P_{k'} | \psi_{100} \rangle}{E_n - E_1}}_{= -\frac{1}{2} \alpha_{kk'}} + O(\lambda^3),
\end{aligned}$$

ce qui montre que la correction de l'énergie débute à l'ordre deux, avec $\varepsilon_2 = -\frac{1}{2} \alpha_{kk'} E^k E^{k'}$.

Pour d'autres détails sur le calcul de la susceptibilité électrique [Voir Cohen-Tannoudji & al. complément E_{XII}].