

TD n°11
Moment angulaire et Théorie des perturbations indépendant du temps

Références :

- Conseils de Lecture : [2] chap.7, [1, p.666].
- Rotation de molécules di-atomiques : [1] C-VI p. 720.
- Théorie des perturbations indépendant du temps : [1] chap. XI.

1 La molécule HCl en champ électrique

Dans ce problème nous négligeons les mouvement de vibration de la molécule H-Cl. Seule la rotation rigide de la molécule est considérée. Le mouvement est donc celui d'un point de masse $\mu = (M_H M_{Cl}) / (M_H + M_{Cl})$ (la masse réduite), sur une sphère de rayon $r_0 = |\vec{r}_{Na} - \vec{r}_{Cl}|$, autour du centre de gravité G.

L'état classique de la molécule est donc caractérisé par un point sur la sphère, alors que **l'état quantique** est caractérisé par une fonction d'onde $\psi(\theta, \varphi)$ sur cette sphère S^2 (en coordonnées sphériques). L'espace de Hilbert des états quantiques est

$$\mathcal{H} = L^2(S^2)$$

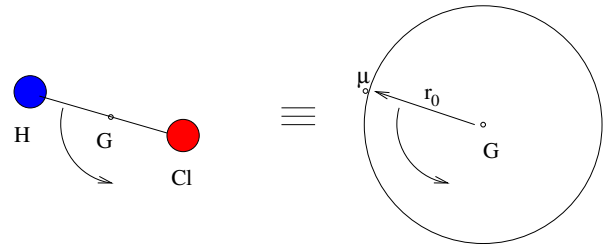
le produit scalaire est

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^*(\theta, \varphi) \psi_2(\theta, \varphi) d\Omega$$

avec $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$.

1. Soit $I = \mu r_0^2$ le moment d'inertie, et $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \wedge \hat{\vec{p}}$ le moment angulaire de la molécule. Montrer que le Hamiltonien décrivant ce mouvement de rotation libre est $\hat{H}_0 = \hat{\vec{L}}^2 / (2I)$.
2. Sachant que les harmoniques sphériques $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, aussi notée $|l, m\rangle$, forment une base de l'espace $L^2(S^2)$, avec $l = 0, 1, \dots$ et $m = -l, \dots, +l$, et que

$$\hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle, \quad \hat{\vec{L}}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle,$$



déduire le spectre de \hat{H}_0 (c'est à dire les niveaux d'énergie, et la multiplicité et base des espaces propres d'énergie). Noter que $\frac{\hbar^2}{2I} \simeq 1.3 \cdot 10^{-3} eV$ pour HCL.

3. La molécule NaCl possède un moment dipolaire électrique permanent \vec{D} . L'énergie d'interaction de la molécule avec un champ électrique externe $\vec{\mathcal{E}}$ selon z est donc $\hat{H}_1 = -\vec{D} \cdot \vec{\mathcal{E}}$. Ecrire le Hamiltonien total $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ de la molécule en présence de ce champ en faisant apparaitre $D = |\vec{D}|$, $\mathcal{E} = |\vec{\mathcal{E}}|$ et $\cos \theta$?
4. Montrer que $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$. Comment pourra t-on utiliser cette propriété pour chercher le spectre de \hat{H} , plus facilement que dans l'espace $L^2(S^2)$ entier? Rappel en bas de page¹
5. On suppose $\vec{\mathcal{E}}$ faible, et l'on traite \hat{H} en théorie des perturbations. Utilisant la question précédente, dans quel espace va t-on chercher le spectre de \hat{H} ? Va t-on utiliser la théorie des perturbations pour niveaux non dégénérés ou pour niveaux dégénérés? Calculer la correction des niveaux d'énergie $E^{(1)}$ au premier ordre? Aide en bas de page²
6. Calculer la correction des niveaux d'énergie $E^{(2)}$ au deuxième ordre? Aide en bas de page³. La dégénérescence du spectre est-elle levée par $\vec{\mathcal{E}}$?

Références

- [1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Mécanique quantique*.
- [2] F. Faure. *Cours de Mécanique quantique pour Master M1 de physique*. <http://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~faure/enseignement>.

1. Rappel : un **espace propre** associé à la valeur propre a est l'ensemble des vecteurs ψ tels que $\hat{A}\psi = a\psi$. Si deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} **commutent** (c'est à dire $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$) alors chaque espace propre de \hat{A} est invariant par l'opérateur \hat{B} et inversement (à redémontrer, ou voir chap.7 [2]).

2. Rappels :

- (a) Si $\hat{H}_0|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle$ est connu, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$, et que l'on cherche à résoudre $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ alors au premier ordre (en $\|\hat{H}_1\| \ll 1$), $E_n \simeq \varepsilon_n + E^{(1)}$ avec $E^{(1)} = \langle n|\hat{H}_1|n\rangle$. Au deuxième ordre, on a $E_n \simeq \varepsilon_n + E^{(1)} + E^{(2)}$ avec $E_n^{(2)} = \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n|\hat{H}_1|n'\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}}$.
- (b) La fonction $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ a la parité $(-1)^l$, c'est à dire $(\mathcal{P}Y_{lm})(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

3. Si $l' \neq l \pm 1$ alors $\langle l, m | \cos \hat{\theta} | l', m \rangle = 0$, et aussi

$$\langle l, m | \cos \hat{\theta} | l+1, m \rangle = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} = \underbrace{\langle l+1, m | \cos \hat{\theta} |}_{l'} \underbrace{|l, m \rangle}_{l'-1}$$

où $l' = l+1$.