

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

1 La molécule H-Cl en champ électrique

1. Le mouvement de rotation est libre, donc le Hamiltonien est l'énergie cinétique. Avec le moment d'inertie $I = \mu r_0^2$, et le moment angulaire $L = r_0 p = r_0 \mu v_0 = r_0 \mu r_0 \omega = I \omega$, l'énergie (cinétique) classique de la molécule est

$$H = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu r_0^2 \omega^2 = \frac{L^2}{2I}$$

2. Le spectre de la molécule rigide est :

$$\hat{H}|l, m\rangle = E_l|l, m\rangle, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad m = -l, \dots, +l$$
$$E_l = \frac{1}{2I} \hbar^2 l(l+1)$$

L'espace propre \mathcal{H}_l du niveau d'énergie E_l est de dimension $(2l+1)$ (=multiplicité de E_l), ayant pour base les vecteurs $|l, m\rangle$, avec $m = -l \rightarrow +l$.

3. On a $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 = \frac{\hat{L}^2}{2I} - D\mathcal{E} \cos \hat{\theta}$. (Remarque : $\cos \hat{\theta}$ est l'opérateur de multiplication par $\cos \theta$).
4. On a $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$, et $[\cos \hat{\theta}, \hat{L}_z] = 0$ car l'opérateur \hat{L}_z génère les rotation autour de l'axe z et $\cos \theta$ est invariant par cette rotation. Donc $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$. (Plus simplement car le problème est invariant par la symétrie de rotation autour de l'axe z)
Pour utiliser cette relation, on identifie d'abord les espaces propres de \hat{L}_z . D'après $\hat{L}_z|l, m\rangle = \hbar m|l, m\rangle$, l'espace propre \mathcal{H}_m associé à la valeur propre $(\hbar m)$ est engendré par les vecteurs $|l, m\rangle$, avec m fixé et $l = |m|, |m| + 1, \dots$
Ensuite, on cherche le spectre de \hat{H} dans l'espace \mathcal{H}_m (avec m fixé).
5. Si on travaillait dans l'espace $\mathcal{H} = L^2(S^2)$ entier, le spectre serait dégénéré. Mais grâce à la symétrie de rotation autour de z , il suffit de travailler dans l'espace \mathcal{H}_m à m fixé, d'après (4). Dans cet espace, le spectre de \hat{H} est **non dégénéré**, car à l'énergie

E_l , il y a un seul état $|l, m\rangle$. Dans l'espace \mathcal{H}_m , avec m fixé, on a la correction de l'énergie E_l au premier ordre :

$$\begin{aligned} E_l^{(1)} &= \langle l, m | \hat{H}_1 | l, m \rangle = -D\mathcal{E} \langle l, m | \cos \hat{\theta} | l, m \rangle \\ &= -D\mathcal{E} \int \int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi \end{aligned}$$

Le changement de variable $(\theta, \varphi) \rightarrow (\pi - \theta, \varphi + \pi)$ donne $E_l^{(1)} = 0$.

Autre argument par une règle de sélection (non demandé) : on a $\hat{H}_1 = -\hat{D} \cdot \vec{\mathcal{E}}$ et \hat{D} est un opérateur vectoriel, se transformant comme un élément de la représentation $D_{l=1}$, de parité $(-1)^l = -1$. Par ailleurs $|l, m\rangle$ est de parité $(-1)^l$. Par conséquent $\hat{H}_1 |l, m\rangle$ est de parité $(-1)^{l+1}$, différente de la parité de $|l, m\rangle$. Par conséquent le produit scalaire $\langle l, m | \hat{H}_1 | l, m \rangle$ est nul.

6. Dans l'espace \mathcal{H}_m (m fixé) la correction du deuxième ordre à l'énergie E_l est $E_l^{(2)} = \sum_{l' \neq l} \frac{|\langle l, m | \hat{H}_1 | l', m \rangle|^2}{E_l - E_{l'}}$.

Justification de la règle de sélection $l' = l \pm 1$ (non demandé) : on a $\hat{H}_1 = -\hat{D} \cdot \vec{\mathcal{E}}$ et \hat{D} est un opérateur vectoriel, se transformant comme un élément de la représentation $D_{l=1}$. Par conséquent $\hat{H}_1 |l', m'\rangle$ se transforme comme un vecteur de la représentation $D_1 \otimes D_{l'} = D_{l'-1} \oplus D_{l'} \oplus D_{l'+1}$. Or $|l, m\rangle \in D_l$. Donc le produit scalaire $\langle l, m | \hat{H}_1 | l', m'\rangle$ est nul sauf si $l = l' - 1, l', l' + 1$. De plus d'après la symétrie de parité, $l' = l$ donne un produit scalaire nul. Conclusion $\langle l, m | \hat{H}_1 | l', m'\rangle = 0$ sauf si $l' = l \pm 1$.

Si $l > |m|$

$$\begin{aligned} E_l^{(2)} &= \frac{|\langle l, m | \hat{H}_1 | l - 1, m \rangle|^2}{E_l - E_{l-1}} + \frac{|\langle l, m | \hat{H}_1 | l + 1, m \rangle|^2}{E_l - E_{l+1}} \\ &= (D\mathcal{E})^2 \frac{I}{\hbar^2} \left(\frac{|\langle l, m | \cos \hat{\theta} | l - 1, m \rangle|^2}{l} - \frac{|\langle l, m | \cos \hat{\theta} | l + 1, m \rangle|^2}{(l + 1)} \right) \\ &= (D\mathcal{E})^2 \frac{I}{\hbar^2} \frac{l(l + 1) - 3m^2}{l(l + 1)(2l - 1)(2l + 3)} \end{aligned}$$

si $l = |m|$, alors

$$\begin{aligned} E_l^{(2)} &= \frac{|\langle l, m | \hat{H}_1 | l + 1, m \rangle|^2}{E_l - E_{l+1}} = - (D\mathcal{E})^2 \frac{I}{\hbar^2} \frac{|\langle l, m | \cos \hat{\theta} | l + 1, m \rangle|^2}{(l + 1)} \\ &= - (D\mathcal{E})^2 \frac{I}{\hbar^2} \frac{(l + m + 1)(l - m + 1)}{(2l + 1)(2l + 3)(l + 1)} = - (D\mathcal{E})^2 \frac{I}{\hbar^2} \frac{1}{(2l + 3)(l + 1)} \end{aligned}$$

La dégénérescence est partiellement levée au deuxième ordre : en effet les deux états $|l, \pm m\rangle$ ont encore la même énergie. Donc les $(2l + 1)$ niveaux de E_l se séparent en $(l + 1)$ niveaux différents.