

TD 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  $E^{(2)} = \sum_{l' \neq l} \frac{|\langle l, m | \hat{H}_1 | l', m \rangle|^2}{E_l - E_{l'}}$ .

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

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

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.