Question de cours

- Opérateur hermitique $A = A^\dagger$ et $\langle \varphi | A | \chi \rangle = \langle \chi | A | \varphi \rangle^*$
- Opérateur de projection $P_i = | u_i \rangle \langle u_i |$ et $\sum_{i=1}^{N} P_i = 1$
- $E_n^{(1)} = \langle \varphi_n^0 | W | \varphi_n^0 \rangle$

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 :

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

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 $m = -l \to +l$.

3. On a $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 = \frac{\hat{\vec{L}}^2}{2I} - D\mathcal{E}\cos\hat{\theta}$. (Remarque : $\cos\hat{\theta}$ est l'opérateur de multiplication par $\cos\theta$).

4. On a $\left[\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z\right] = 0$, et $\left[\cos\hat{\theta}, \hat{L}_z\right] = 0$ car l'opérateur $\hat{L}_z$ génère les rotation autour de l'axe $z$ et $\cos\theta$ est invariant par cette rotation. Donc $\left[\hat{H}, \hat{L}_z\right] = 0$. (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 $l = |m|, |m|+1, \ldots$.
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 $(\theta,\varphi) \to (\pi-\theta, \varphi+\pi)$ donne $E_l^{(1)} = 0$.
Autre argument par une règle de sélection (non demandé) : on a $\hat{H}_1 = -\hat{\vec{D}}.\vec{\mathcal{E}}$ et $\hat{\vec{D}}$ est un opérateur vectoriel, se tranformant 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 $\langle l,m|$. Par conséquent le produit scalaire $\langle l,m|\hat{H}_1|l,m\rangle$ est nul.