

## Rotation moléculaire et structure hyperfine

Durée : 2 heures  
*Aucun document ni calculatrice autorisé*

On considère une molécule diatomique constituée de deux atomes de nature différente, de masses  $m_1$  et  $m_2$ , formant une liaison chimique. Nous nous plaçons dans le référentiel du centre de masse de la molécule, et nous ne considérons que les variables position et impulsion relatives. Dans ce référentiel, l'énergie de la molécule est donnée par le hamiltonien

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m_0} + V(\|\vec{R}\|)$$

où  $\vec{P}$  est l'opérateur impulsion,  $\vec{R}$  l'opérateur position et  $m_0$  la masse réduite de la molécule :

$$\frac{1}{m_0} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

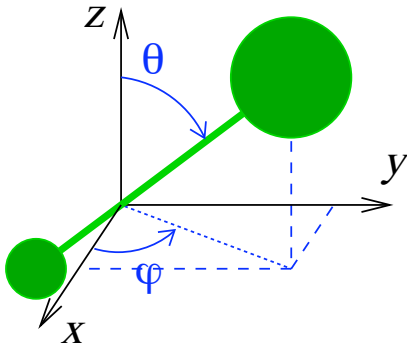


FIGURE 1 – Molécule diatomique

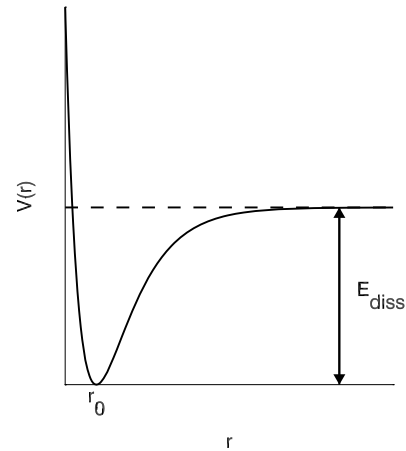


FIGURE 2 – Potentiel

En écrivant le hamiltonien en coordonnées sphériques, celui-ci peut se simplifier sous la forme

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r) + \frac{1}{2m_0 r^2} \vec{J}^2 + V(r)$$

où  $r = \|\vec{R}\|$  et  $\vec{J}$  est l'opérateur moment cinétique de la molécule.

### I. Niveaux de vibration

Dans cette section on ne considère que la partie  $H_{vib}$  du hamiltonien total  $H$  :

$$H_{vib} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r) + V(r)$$

1. La forme du potentiel  $V(r)$  est donnée sur la figure 2. On y note la répulsion lorsque  $r \rightarrow 0$ , l'équilibre pour  $r = r_0$  et la dissociation lorsque  $r \rightarrow \infty$ .

Justifier qu'au voisinage du point  $r = r_0$ , le potentiel peut s'écrire  $V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2}k(r-r_0)^2$ . Quel est le signe de  $k$  et pourquoi ?

2. On cherche des solutions de l'équation aux valeurs propres  $H_{vib} \cdot U(r) = E \cdot U(r)$  où est  $E$  l'énergie et  $U(r)$  la fonction d'onde. Pour cela, on pose  $U(r) = \frac{u(r)}{r}$ .

Donner l'équation différentielle dont est solution  $u(r)$ . Quel est le nom habituel de cette équation ?

3. Donner le spectre des énergies de vibration en fonction de  $\hbar$  et  $\omega_{vib} = \sqrt{\frac{k}{m_0}}$ . Discuter les dégénérescences.
4. On suppose que la distance  $r_0$  vaut  $2a_0$  où  $a_0$  est le rayon de Bohr. Discuter cette hypothèse.
5. En première approximation, l'énergie de dissociation est du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison électronique

$$E_{diss} = \frac{\hbar^2}{(2a_0)^2 m_e}$$

où  $m_e$  est la masse de l'électron.

En supposant que la dissociation se produit pour  $r = 2r_0$  ( $E_{diss} = V(2r_0) - V(r_0)$ ), trouver une expression analytique pour  $k$  puis  $\omega_{vib}$ .

## II. Niveaux de rotation

L'énergie de rotation correspond au terme  $H_{rot} = \frac{\vec{J}^2}{2m_0 r^2}$  du hamiltonien  $H$ .

1. Justifier qu'en première approximation l'énergie de rotation vaut typiquement  $E_{rot} = \frac{\hbar^2}{m_0(2a_0)^2}$ .
2. Comparer énergie de vibration et énergie de rotation. Justifier que nous pourrions dans toute la suite considérer le degré de liberté de vibration comme gelé.

On peut alors simplifier  $H_{rot}$  sous la forme  $H_{rot} = \frac{\vec{J}^2}{2M_B}$ , où  $M_B = m_0 r_0^2$  est le moment d'inertie de la molécule.

3. Quel est le spectre des énergies ? Proposer une base de vecteurs propres de  $H_{rot}$  (préciser les domaines de variation des nombres quantiques associés). Quelles sont les fonctions d'onde correspondantes ? Discuter les dégénérescences.
4. On considère l'ion  $\text{CF}^+$ . Donner un ordre de grandeur de l'énergie du premier état excité en eV.

On rappelle que le carbone est constitué de 12 nucléons et que le fluor est constitué de 19 nucléons. On donne  $a_0 = 5 \times 10^4$  fm,  $\hbar c = 197$  MeV·fm et  $m_p c^2 = 938$  MeV, où fm est le femtomètre : 1 fm =  $10^{-15}$  m.

### III. Structure hyperfine du spectre de rotation de $\text{CF}^+$

La rotation d'une molécule possédant un moment dipolaire entraîne la création d'une structure hyperfine qui couple la rotation de la molécule (opérateur  $\vec{J}$ ) et le spin nucléaire de la molécule (opérateur  $\vec{I}$ ). C'est le cas pour l'ion  $\text{CF}^+$  dont le spin nucléaire, dû au fluor, vaut  $I = \frac{1}{2}$ . Au

hamiltonien de rotation  $H_{\text{rot}} = \frac{\vec{J}^2}{2M_B}$  se rajoute un terme de structure hyperfine

$$H_{hf} = \frac{C_I}{\hbar^2} \vec{J} \cdot \vec{I}$$

où  $C_I$  est la constante de structure hyperfine.

1. Expliquer pourquoi  $H_{hf}$  reste sans effet sur le niveau fondamental de rotation.
2. Montrer que  $H_{hf}$  commute avec le moment cinétique total  $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$  de la molécule. Procéder par étapes :
  - (a) Rappeler les relations de commutation satisfaites par les différentes composantes d'un opérateur moment cinétique.
  - (b) Rappeler pourquoi les composantes de  $\vec{J}$  commutent avec celle de  $\vec{I}$  :  $[J_a, I_b] = 0$  avec  $a, b = x, y$  ou  $z$ .
  - (c) Montrer que  $F_x$  commute avec  $\vec{J} \cdot \vec{I}$ , puis généraliser aux deux autres composantes  $F_y$  et  $F_z$ .
  - (d) Conclure.
3. En déduire que la matrice de  $H_{hf}$  est diagonale dans la base  $\{|J, I; F, m_F\rangle\}$  des états propres communs aux opérateurs  $\{\vec{J}^2, \vec{I}^2, \vec{F}^2, F_z\}$ .
4. Quelles sont les valeurs de  $F$  possibles pour les deux premiers états excités ( $J = 1$  et  $J = 2$ ).
5. (a) Exprimer  $\vec{J} \cdot \vec{I}$  en fonction de  $\vec{F}^2, \vec{J}^2, \vec{I}^2$ .  
(b) Calculer, pour les différentes valeurs de  $F$  possibles, l'expression de la modification  $\Delta E_{hf}$  apportée par  $H_{hf}$  aux deux premiers états excités en fonction de  $C_I$ . Donner explicitement les vecteurs propres non perturbés auxquels correspondent ces modifications.
6. On donne  $C_I = 10^{-9}$  eV. Calculer, en eV, l'écart  $\delta E_{hf}$  entre les énergies des deux transitions reliant les niveaux d'énergie  $J = 0$  et  $J = 1$ .

7. *Question Bonus.* La figure 3 montre l'observation de la transition  $J = 1 \rightarrow J = 0$  dans la célèbre nébuleuse de la tête de cheval. Vérifier que le doublement observé de la transition est bien due à la structure hyperfine. Les radioastronomes ont la fâcheuse habitude de noter la longueur d'onde ou la fréquence des transitions observées en vitesse (km/s). On pourra repasser en énergie à partir de la correspondance  $\frac{\delta v}{c} = \frac{\delta E}{E}$  où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide ( $c = 3 \times 10^5$  km/s).

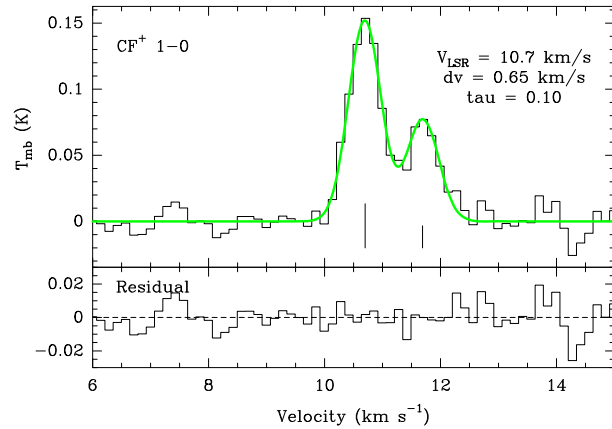


FIGURE 3 – Profil de la transition 1–0 de  $\text{CF}^+$  détectée en direction de la nébuleuse de la tête de cheval.

### IV. Effet Zeeman

On place la molécule  $\text{CF}^+$  dans un champ magnétique extérieur  $\vec{B}$ .

1. Exprimer l'hamiltonien de couplage magnétique  $H_B$  en fonction du moment magnétique total  $\vec{\mu}$ , puis en fonction des moments magnétiques  $\vec{\mu}_J$  et  $\vec{\mu}_I$  associés à  $\vec{J}$  et à  $\vec{I}$ .
2. Expliquer ce qu'est un *facteur de Landé*.

A partir de maintenant, on considérera l'expression de  $H_B$  suivante :

$$H_B = -\omega J_z$$

où  $\omega$  est positif et dépend linéairement de l'intensité  $B$  du champ magnétique  $\vec{B}$ . On supposera également que  $B$  est faible, de telle sorte que  $H_B$  puisse être considéré comme une perturbation de l'hamiltonien  $H_{rot} + H_{hf}$ . On considère de plus dans cette partie que  $J = 1$ . Comme  $J$  et  $I$  sont fixés, nous simplifierons la notation des ket  $|J, I, m_J, m_I\rangle$  sous la forme  $|m_J, m_I\rangle$ .

3. Rappeler les valeurs possibles du nombre quantique  $F$  associé à l'opérateur  $\vec{F}^2$ , ainsi que les valeurs  $m_F$  correspondantes de l'opérateur  $F_z$ .
  4. De combien de vecteurs les bases  $\{|m_J, m_I\rangle\}$  ou  $\{|F, m_F\rangle\}$  sont-elles formées ? (justifier)
  5. Dans laquelle de ces bases la matrice représentant l'opérateur  $H_B$  est-elle diagonale ? (justifier)
- On donne les relations suivantes entre vecteurs  $\{|m_J, m_I\rangle\}$  et  $\{|F, m_F\rangle\}$  :

$$\begin{array}{ll} \left|1, \frac{1}{2}\right\rangle = \left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle & \left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle = \left|1, \frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|1, -\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle & \left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left|1, -\frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left|0, \frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|0, \frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle & \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left|1, -\frac{1}{2}\right\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} \left|0, \frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|0, -\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle & \left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left|0, -\frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left|-1, \frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|-1, \frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle & \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left|0, -\frac{1}{2}\right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \left|-1, \frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|-1, -\frac{1}{2}\right\rangle = \left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle & \left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle = \left|-1, -\frac{1}{2}\right\rangle \end{array}$$

6. Comment s'appellent les coefficients numériques reliant ces deux bases ?
7. En utilisant les relations ci-dessus, exprimer l'effet de  $H_B$  sur le ket  $|F = \frac{1}{2}, m_F = \frac{1}{2}\rangle$  (d'abord dans la base  $\{|m_J, m_I\rangle\}$ , puis dans la base  $\{|F, m_F\rangle\}$ ).
8. Faire de même pour l'effet de  $H_B$  sur le ket  $|F = \frac{1}{2}, m_F = -\frac{1}{2}\rangle$ .
9. Déterminer la matrice de  $H_B$  dans le sous-espace sous-tendu par les vecteurs  $\{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\}$ .
10. Comment fait-on pour déterminer les corrections, au premier ordre en  $H_B$ , aux niveaux d'énergie obtenus à la partie III.5.(b).
11. Déterminer, au premier ordre en  $H_B$ , les corrections au niveau d'énergie de  $H_{rot} + H_{hf}$  correspondant à  $F = 1/2$ . La dégénérescence de ce niveau est-elle levée ?
12. Enoncer, de façon précise, le théorème de Wigner-Eckart, puis utiliser le pour justifier la forme de la matrice obtenue à la question 6.

## Rotation moléculaire et structure hyperfine

Durée : 2 heures

*Aucun document ni calculatrice autorisé*

### I. Niveaux de vibration

1. Le point  $r_0$  est un point d'équilibre stable, donc un minimum local du potentiel  $V(r)$ . La dérivée du potentiel en  $r_0$  est donc nulle (point d'équilibre), et la dérivée seconde positive (stabilité)

$$\left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0} > 0$$

Le développement de Taylor à l'ordre 2 permet alors d'écrire  $V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2}k(r-r_0)^2$  avec

$$k = \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0} \text{ positif.}$$

2. L'équation aux valeurs propres s'écrit

$$\begin{aligned} H_{vib} \cdot U(r) &= E \cdot U(r) \\ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rU(r)) + V(r) \cdot U(r) &= E \cdot U(r) \\ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (u(r)) + \frac{1}{2}k u(r) (r-r_0)^2 &= (E - V(r_0))u(r) \\ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (u(r)) + \frac{1}{2}m_0 \omega_{vib}^2 u(r) (r-r_0)^2 &= (E - V(r_0))u(r) \end{aligned}$$

avec  $\omega_{vib} = \sqrt{\frac{k}{m_0}}$ . Cette équation est **l'équation radiale**, qui prend ici la forme d'un **oscillateur harmonique**.

3. Les énergies propres de l'oscillateur harmonique dépendent d'un nombre quantique,  $n$ , et sont de la forme  $\hbar \omega_{vib} \left( n + \frac{1}{2} \right)$ . Donc ici, nous aurons  $E_n = V(r_0) + \hbar \omega_{vib} \left( n + \frac{1}{2} \right)$ . On peut en général oublier le terme  $V(r_0)$ . Les énergies ne sont pas dégénérées.
4. Le rayon de Bohr est le rayon typique d'un atome. Deux fois le rayon de Bohr constitue donc une bonne première approximation de la distance entre deux atomes dans une molécule.
5. Nous avons donc  $\frac{k}{2}(2a_0)^2 = E_{diss} = \frac{\hbar^2}{(2a_0)^2 m_e}$ , d'où  $k = \frac{\hbar^2}{8a_0^4 m_e}$ , puis

$$\omega_{vib} = \frac{\sqrt{2}\hbar}{(2a_0)^2 \sqrt{m_e m_0}}$$

## II. Niveaux de rotation

1. Typiquement, les valeurs propres de  $\vec{J}^2$  valent  $\hbar^2$  et la valeur moyenne de  $r$  vaut  $r_0$ . Donc en première approximation  $E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2m_0(2a_0)^2}$ .
2. L'énergie de vibration vaut  $\hbar\omega_{vib} = \frac{\sqrt{2}\hbar^2}{(2a_0)^2\sqrt{m_e m_0}}$  donc  $\frac{E_{rot}}{E_{vib}} = \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt{\frac{m_e}{m_0}} \ll 1$ .
3. On déduit le spectre des énergies du spectre de  $\vec{J}^2$ . Le spectre vaut donc  $\boxed{J(J+1)\hbar^2/2M_B}$ . Les états propres  $\{|J, m_J\rangle\}$  dépendent des deux nombres quantiques  $J$  et  $m_J$  qui peuvent prendre les valeurs  $\boxed{J \in \mathbb{N} \text{ et } m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J}$ . Chaque niveau rotationnel correspond à  $2J+1$  états indicés par les  $2J+1$  valeurs de  $m_J$ . Les fonctions d'ondes sont les harmoniques sphériques  $\psi(\theta, \phi) = \langle \theta, \phi | J, m_J \rangle = Y_J^{m_J}(\theta, \phi)$ . (D'habitude les harmoniques sphériques sont notées  $Y_l^m(\theta, \phi)$ . Nous nous adaptons à la notation utilisée dans l'énoncé.)
4. Tout d'abord nous avons  $\frac{1}{m_0} = \frac{1}{12} + \frac{1}{19} = \frac{31}{228} \approx \frac{1}{8}$  en masse atomique. L'énergie du premier état excité vaut donc  $\frac{2\hbar^2}{2m_0 r_0^2} = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2 c^2}{m_p c^2 (2a_0)^2}$  où  $m_p$  est la masse du proton soit encore  $\frac{1}{8} \cdot \frac{(2 \times 10^8)^2}{10^9 (10^5)^2} = \frac{4}{8} \times 10^{-3}$  soit finalement  $\boxed{5 \times 10^{-4} \text{ eV}}$ .

## III. Structure hyperfine du spectre de rotation de CF<sup>+</sup>

1. Sur le niveau fondamental, nous avons  $\vec{J} = \vec{0}$ ; *a fortiori*  $\vec{J} \cdot \vec{I}$  et  $H_{hf}$  sont nuls.
2. (a) Par définition, un opérateur moment cinétique  $\vec{J}$  vérifie les relations suivantes

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x \quad [J_z, J_x] = i\hbar J_y$$

- (b) Les opérateurs  $\vec{J}$  et  $\vec{I}$  **n'opèrent pas sur le même espace des états** : respectivement sur le moment cinétique de la molécule et sur le spin nucléaire. Ainsi dans l'espace produit tensoriel, les opérateurs  $\vec{J}$  et  $\vec{I}$  commutent, c'est-à-dire que toutes leurs composantes respectives commutent deux à deux.
- (c) Nous allons utiliser la linéarité du commutateur, puis la relation  $[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$ .

$$\begin{aligned}
 [F_x, \vec{J} \cdot \vec{I}] &= [J_x + I_x, J_x \cdot I_x + J_y \cdot I_y + J_z \cdot I_z] \\
 &= [J_x, J_x \cdot I_x] + [J_x, J_y \cdot I_y] + [J_x, J_z \cdot I_z] + [I_x, J_x \cdot I_x] + [I_x, J_y \cdot I_y] + [I_x, J_z \cdot I_z] \\
 &= J_x \underbrace{[J_x, I_x]}_{=0} + \underbrace{[J_x, J_x]}_{=0} I_x + J_y \underbrace{[J_x, I_y]}_{=0} + \underbrace{[J_x, J_y]}_{=i\hbar J_z} I_y + J_z \underbrace{[J_x, I_z]}_{=0} + \underbrace{[J_x, J_z]}_{=-i\hbar J_y} I_z \\
 &\quad + J_x \underbrace{[I_x, I_x]}_{=0} + \underbrace{[I_x, J_x]}_{=0} I_x + J_y \underbrace{[I_x, I_y]}_{=i\hbar I_z} + \underbrace{[I_x, J_y]}_{=0} I_y + J_z \underbrace{[I_x, I_z]}_{=-i\hbar I_y} + \underbrace{[I_x, J_z]}_{=0} I_z \\
 &= i\hbar J_z I_y - i\hbar J_y I_z + i\hbar J_y I_z - i\hbar J_z I_y \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

Par permutation circulaire, nous obtenons les mêmes relations de commutation pour  $F_y$  et  $F_z$ .

- (d) Nous avons donc démontré la commutation des opérateurs  $\vec{F}$  et  $\vec{J} \cdot \vec{I}$ , ce qui conduit évidemment à la commutation des opérateurs  $\vec{F}$  et  $H_{hf}$ .
3. L'opérateur  $H_{hf}$  commute avec l'opérateur vectoriel  $\vec{F}$ , donc avec les opérateurs scalaires  $\vec{F}^2$  et  $F_z$ . De plus, les opérateurs  $\vec{J}^2$ ,  $\vec{I}^2$  commutent avec  $\vec{J}$  et  $\vec{I}$  ce qui permet de montrer facilement que  $H_{hf}$  commute avec les opérateurs  $\vec{J}^2$ ,  $\vec{I}^2$ . Donc finalement,  $H_{hf}$ ,  $\vec{J}^2$ ,  $\vec{I}^2$ ,  $\vec{F}^2$  et  $F_z$  commutent entre eux. Donc il existe une base de vecteurs propres communs à l'ensemble de ces opérateurs.

4. (a) Nous avons  $\vec{F}^2 = (\vec{J} + \vec{I})^2 = \vec{J}^2 + \vec{I}^2 + \vec{J} \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{J}$ . Comme les opérateurs  $\vec{I}$  et  $\vec{J}$  commutent nous pouvons écrire :

$$\vec{J} \cdot \vec{I} = \frac{\vec{F}^2 - \vec{J}^2 - \vec{I}^2}{2}$$

- (b) Pour le premier niveau excité,  $J = 1$ , deux valeurs de  $F$  sont possibles,  $F = \frac{3}{2}$  et  $F = \frac{1}{2}$ . Nous avons alors les corrections suivantes

$$\begin{array}{ll} F = \frac{3}{2} & \Delta E_{hf} = \frac{C_I}{2} \left\{ \underbrace{\left| 1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle}_{|J,I;F,m_F\rangle}, \left| 1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \right\} \\ F = \frac{1}{2} & \Delta E_{hf} = -C_I \left\{ \left| 1, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| 1, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right\} \end{array}$$

- Pour le second niveau excité,  $J = 2$ , deux valeurs de  $F$  sont possibles,  $F = \frac{5}{2}$  et  $F = \frac{3}{2}$ . Nous avons alors les corrections suivantes

$$\begin{array}{ll} F = \frac{5}{2} & \Delta E_{hf} = C_I \left\{ \left| 2, \frac{1}{2}; \frac{5}{2}, -\frac{5}{2} \right\rangle, \left| 2, \frac{1}{2}; \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle, \left| 2, \frac{1}{2}; \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| 2, \frac{1}{2}; \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \right. \\ & \left. \left| 2, \frac{1}{2}; \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle, \left| 2, \frac{1}{2}; \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle \right\} \\ F = \frac{3}{2} & \Delta E_{hf} = -\frac{3C_I}{2} \left\{ \left| 2, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle, \left| 2, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| 2, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| 2, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \right\} \end{array}$$

5. Le niveau  $J = 0$  est non perturbé, tandis que le niveau  $J = 1$  se scinde en deux sous niveaux séparés par l'énergie  $\delta E_{hf} = \frac{3C_I}{2}$ . La transition  $J = 1 \rightarrow J = 0$  se dédouble en deux raies espacées d'une énergie  $\delta E_{hf} = 1,5 \times 10^{-9} \text{ eV}$ .
6. Dans l'observation nous avons un séparation  $\frac{\delta v}{c} = \frac{6 \times 10^{-1}}{3 \times 10^5} = 2 \times 10^{-6}$  tandis que la séparation en énergie d'après nos calculs vaut  $\frac{\delta E_{hf}}{E_{rot}} = \frac{15 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-4}} = 3 \times 10^{-6}$ . A notre ordre de grandeur, c'est un très bon accord ;-)

## IV. Effet Zeeman

1. L'hamiltonien d'interaction avec un champ magnétique s'écrit  $H_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_I \cdot \vec{B}$ .
2. Le moment magnétique est toujours proportionnel au moment cinétique associé. Le rapport de proportionnalité est le facteur gyromagnétique  $\gamma$  :  $\vec{\mu}_J = \gamma \vec{J}$ . Ce rapport gyromagnétique peut lui-même s'écrire sous la forme  $\gamma = g \frac{q_e}{2m_e}$  ou  $\gamma = g \frac{q_p}{2m_p}$  suivant si on s'intéresse à un moment cinétique associé à un proton ou à un électron. Le facteur  $g$  est **le facteur de Landé**.
3. Pour le premier niveau excité,  $J = 1$ , deux valeurs de  $F$  sont possibles,  $F = \frac{3}{2}$  et  $F = \frac{1}{2}$ . Le nombre quantique  $m_F$  peut prendre toutes les valeurs  $\{-F, -F+1, F-1, F\}$  ou  $\{-F, F\}$  respectivement.

4. Le nombre de vecteurs est identique dans les deux bases. Pour  $J = 1$ , le nombre de dégénérescences vaut 3, et pour  $I = \frac{1}{2}$ , il vaut 2. La dimension de l'espace produit vaut donc  $3 \times 2 = 6$ . Si on réalise la même opération avec le nombre  $F$ , il faut voir que la dégénérescence de la valeur  $F = \frac{3}{2}$  vaut 4, celle de  $F = \frac{1}{2}$  vaut 2, donc la dimension de l'espace vaut  $4 + 2 = 6$ . Les bases de vecteurs propres sont

$$|m_J, m_I\rangle = \begin{cases} \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| -1, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| 0, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle \end{cases} \quad |F, m_F\rangle = \begin{cases} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \end{cases}$$

5. L'opérateur  $H_B$  est diagonal dans la base où  $J_z$  est diagonal, donc dans la base  $|m_J, m_I\rangle$ . Evidemment, l'opérateur  $H_{hf}$  n'est pas diagonal dans cette base, mais dans la base  $|F, m_F\rangle$ . Comme  $H_B$  est une perturbation de  $H_{hf}$ , nous devons trouver les valeurs propres des deux matrices  $H_B|_F$  réduites aux deux sous-espaces propres de  $H_{hf}$ . Nous allons le faire pour  $F = \frac{1}{2}$ .

6. Les coefficients de Clebsch-Gordan.

7. Nous avons

$$\begin{aligned} H_B \left| F = \frac{1}{2}, m_F = \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} H_B \left| m_J = 1, m_I = -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} H_B \left| m_J = 0, m_I = \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= -\hbar\omega \sqrt{\frac{2}{3}} \left| m_J = 1, m_I = -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &= -\hbar\omega \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \sqrt{\frac{1}{3}} \left| F = \frac{3}{2}, m_F = \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| F = \frac{1}{2}, m_F = \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\ &= -\frac{\sqrt{2}\hbar\omega}{3} \left| F = \frac{3}{2}, m_F = \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{2\hbar\omega}{3} \left| F = \frac{1}{2}, m_F = \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned}$$

8. De même

$$\begin{aligned} H_B \left| F = \frac{1}{2}, m_F = -\frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} H_B \left| m_J = 0, m_I = -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} H_B \left| m_J = -1, m_I = \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= -\hbar\omega \sqrt{\frac{2}{3}} \left| m_J = -1, m_I = \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= -\hbar\omega \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \sqrt{\frac{1}{3}} \left| F = \frac{3}{2}, m_F = -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \left| F = \frac{1}{2}, m_F = -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \\ &= -\frac{\sqrt{2}\hbar\omega}{3} \left| F = \frac{3}{2}, m_F = -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{2\hbar\omega}{3} \left| F = \frac{1}{2}, m_F = -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned}$$



9. La matrice de  $H_B$  dans le sous-espace sous-tendu par les vecteurs  $\left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\}$  s'écrit donc

$$H_B|_{F=1/2} = \begin{pmatrix} -\frac{2\hbar\omega}{3} & 0 \\ 0 & \frac{2\hbar\omega}{3} \end{pmatrix}$$

10. Au premier ordre, nous devons diagonaliser la matrice  $H_B|_{F=1/2}$ . Chouette, elle est déjà diagonale.
11. Au premier ordre, la correction vaut donc  $\pm \frac{2}{3}\hbar\omega$ . La dégénérescence est totalement levée.
12. *Théorème de Wigner-Eckart* : La restriction  $\vec{V}_j$  de l'opérateur vectoriel  $\vec{V}$  au sous-espace vectoriel  $\mathcal{E}(j)$  de valeur propre  $j$  pour l'opérateur  $\vec{J}^2$

$$\vec{V}_j = \sum_{m',m} |jm'\rangle \langle jm'|\vec{V}|jm\rangle \langle jm|$$

est proportionnelle à la restriction  $\vec{J}_j$  de  $\vec{J}$  au même sous-espace

$$\vec{V}_j = \alpha_j \vec{J}_j$$

avec

$$\alpha_j = \begin{cases} 0 & \text{pour } j = 0 \\ \frac{\langle \vec{J} \cdot \vec{V} \rangle_j}{\langle \vec{J}^2 \rangle_j} & \text{pour } j \neq 0 \end{cases}$$

Dans notre cas,  $\vec{J}$  est un opérateur vectoriel pour  $\vec{F}$ . Donc le sous-espace sous-tendu par les vecteurs  $\left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\}$  nous pouvons écrire  $H_B = -\omega J_z = \alpha F_z$  avec  $\alpha = -\omega \frac{\langle \vec{F} \cdot \vec{J} \rangle_F}{\langle \vec{F}^2 \rangle_F}$ . Ceci démontre déjà la diagonalité de la matrice  $H_B|_{F=1/2}$  puisque  $F_z$  est évidemment diagonale dans ce sous-espace. Le facteur de proportionnalité se calcule avec  $\vec{I}^2 = (\vec{F} - \vec{J})^2 = \vec{J}^2 + \vec{F}^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{F}$  d'où

$$\vec{J} \cdot \vec{F} = \frac{\vec{F}^2 + \vec{J}^2 - \vec{I}^2}{2}$$

Le coefficient  $\alpha$  vaut alors  $\alpha = -\frac{4}{3}\omega$ . Comme les valeurs propres de  $F_z$  sont  $\pm \frac{\hbar}{2}$ , nous retrouvons la même matrice pour  $H_B|_{F=1/2}$ .