

Effet Zeeman

March 10, 2015

1 Hamiltonien

La description d'un atome fait apparaître trois moments cinétiques :

- \vec{S} , le spin (moment cinétique intrinsèque) de l'électron, qui agit dans l'espace $\mathcal{H}_S = \{\uparrow, \downarrow\}$
- \vec{L} , le moment cinétique orbitale de l'électron, qui agit dans l'espace $\mathcal{H}_L = \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^3)$
- \vec{I} , le spin (moment cinétique intrinsèque) du noyau, qui agit dans l'espace \mathcal{H}_I

On définit le moment magnétique de l'atome $\hat{\vec{M}}$ comme la somme des moments magnétiques agissant sur chacun des sous espaces :

$$\hat{\vec{M}} = \hat{\vec{M}}_S + \hat{\vec{M}}_L + \hat{\vec{M}}_I$$

1.1 Facteurs de Landé

Chacun des opérateurs $\hat{\vec{M}}_\alpha$ n'agit que que le sous espace \mathcal{H}_α , on peut utiliser le théorème de Wigner Eckart. Le coefficient de proportionnalité entre le moment magnétique et le moment cinétique (à un facteur $-\hbar/\mu_B$ près) s'appelle le *facteur de Landé*.

En se retraignant aux sous espaces propres de chacun de ces opérateurs, on peut définir trois moments magnétiques associés. En notant $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ le magnéton de Bohr, on a

- $\vec{\mathcal{M}}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_L \vec{L}$ le moment magnétique orbital

Par définition du rapport gyromagnétique, $g_L = 1$.

- $\vec{\mathcal{M}}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_S \vec{S}$ le moment magnétique de spin

Le facteur g_S de l'électron prédit par l'équation de Dirac vaut 2 (les anomalies du moment magnétiques rajoutent ~ 0.02)

- $\vec{\mathcal{M}}_I = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_I \vec{I}$ le moment magnétique nucléaire.

Le facteur g_I du noyau dépend du noyau considéré. On note parfois $\vec{\mathcal{M}}_I = -\frac{\mu_N}{\hbar} g_I \vec{I}$ avec $\mu_N = \frac{m_e}{m_p} \mu_B$

Note L'approximation $-\hat{\vec{M}}_\alpha = \frac{\mu_B}{\hbar} g_\alpha \hat{\vec{J}}_\alpha$ est correcte tant que le splitting Zeeman reste inférieur à la distance d'énergie entre deux niveaux de J_α distincts. Pour I et S , dont les valeurs sont fixées, l'approximation est toujours correcte. Pour L , elle dépend de la différence d'énergie entre deux niveaux de (n, L) différents.

On peut être amené à considérer le moment cinétique total de l'électron $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$. On définit alors

- $\vec{\mathcal{M}}_J = \vec{\mathcal{M}}_S + \vec{\mathcal{M}}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \vec{J}$ le moment magnétique total de l'électron.

Le théorème de Wigner-Eckart donne l'expression du facteur g_J :

$$\begin{aligned}
-\frac{\mu_B}{\hbar} g_J &= \frac{\left\langle \left(\hat{\mathcal{M}}_S + \hat{\mathcal{M}}_L \right) \cdot \hat{\mathcal{J}} \right\rangle_J}{J(J+1)\hbar^2} \\
&= -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \frac{\left\langle \hat{\mathcal{S}} \cdot \hat{\mathcal{J}} \right\rangle_J}{J(J+1)\hbar^2} - \frac{\mu_B}{\hbar} g_L \frac{\left\langle \hat{\mathcal{L}} \cdot \hat{\mathcal{J}} \right\rangle_J}{J(J+1)\hbar^2}
\end{aligned}$$

Avec

$$\begin{aligned}
\left\langle \hat{\mathcal{S}} \cdot \hat{\mathcal{S}} + \hat{\mathcal{L}} \right\rangle_\varepsilon &= \left\langle \hat{S}^2 \right\rangle_\varepsilon + \left\langle \hat{\mathcal{S}} \cdot \hat{\mathcal{L}} \right\rangle_\varepsilon \\
&= S(S+1)\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)) \\
&= \frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) + S(S+1) - L(L+1))
\end{aligned}$$

et

$$\left\langle \hat{\mathcal{L}} \cdot \hat{\mathcal{S}} + \hat{\mathcal{L}} \right\rangle_\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) + L(L+1) - S(S+1))$$

on trouve

$$g_J = \frac{g_S}{2} \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} + \frac{g_L}{2} \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)}$$

Note L'approximation $g_S \hat{\mathcal{S}} + g_L \hat{\mathcal{L}} = g_J \hat{\mathcal{J}}$ est correcte tant que le splitting Zeeman reste inférieur à la distance d'énergie entre deux niveaux de J distincts.

1.2 Hamiltonien

En présence d'un champ magnétique extérieur, un atome est décrit par un hamiltonien

$$H = H_0 + W_{\text{so}} + W_{\text{hf}} + H_Z$$

où

H_0 décrit un électron dans le potentiel électrostatique créée par le noyau

$$H_0 = \left(m_e c^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2}$$

Le dernier terme traduit des corrections relativistes. Dans la suite, on notera $E_0(n)$ les valeurs propres H_0 .

W_{so} décrit le couplage spin-orbite (structure fine)

$$\begin{aligned}
W_{\text{so}} &= \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} \\
&= \frac{1}{4m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (J^2 - L^2 - S^2) \\
&\simeq \frac{a_f}{\hbar^2} (J^2 - L^2 - S^2)
\end{aligned}$$

W_{hf} décrit le couplage avec le moment cinétique du noyau (structure hyperfine)

$$W_{\text{hf}} = \frac{a_{\text{hf}}}{\hbar^2} \vec{I} \cdot \vec{J} + \frac{b_{\text{hf}}}{\hbar^2} \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2}\hbar(\vec{I} \cdot \vec{J}) - I^2 J^2}{2I(2I-1)J(2J-1)}$$

^{40}K	a_{hf} moment magnétique	b_{hf} moment électrique
$4^2S_{1/2}$	-285.7308(24)	
$4^2P_{1/2}$	-34.523(25)	
$4^2P_{3/2}$	-7.585(10)	-3.445(90)

Dans la suite, on prendra le plus souvent $b_{\text{hf}} = 0$. On a alors

$$\begin{aligned} W_{\text{hf}} &= \frac{a_{\text{hf}}}{\hbar^2} \vec{I} \cdot \vec{J} \\ &= \frac{a_{\text{hf}}}{2\hbar^2} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)) \end{aligned}$$

H_Z décrit l'effet Zeeman

$$\begin{aligned} \hat{H}_Z &= -\left(\hat{\mathcal{M}}_S + \hat{\mathcal{M}}_L + \hat{\mathcal{M}}_I\right) \cdot \vec{B} \\ &= \frac{\mu_B}{\hbar} \left(g_S \hat{S} + g_L \hat{L} + g_I \hat{I}\right) \cdot \vec{B} \\ &= \frac{\mu_B}{\hbar} \left(g_J \hat{J} + g_I \hat{I}\right) \cdot \vec{B} \end{aligned}$$

2 Décalage Zeeman

2.1 Pour les niveaux $L = 0$: formule de Breit Rabi

Pour les orbitales s ($L = 0$ ou de manière équivalente $J = 1/2$), on peut calculer exactement les niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique.

On considère le hamiltonien

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \frac{a_{\text{hf}}}{\hbar^2} \hat{J} \cdot \hat{I} + \frac{\mu_B}{\hbar} \left(g_J \hat{J} + g_I \hat{I}\right) \cdot \vec{B} \\ &= H_0 + \frac{a_{\text{hf}}}{\hbar^2} \left(I_z J_z + \frac{1}{2}(I_+ J_- + I_- J_+)\right) + \frac{\mu_B}{\hbar} (g_J J_z + g_I I_z) B \end{aligned}$$

et on cherche à déterminer les niveaux d'énergie d'un multiplet $J = 1/2$.

On peut écrire le hamiltonien dans la base $\{|n, J = \frac{1}{2}, I, m_J, m_I\rangle\} = \{|m_S = \pm \frac{1}{2}, m_I\rangle\}$.

On peut exprimer

$$\begin{aligned} I_+ J_- |\uparrow, m_I\rangle &= \hbar^2 \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I+1)} \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}-1)} |\downarrow, m_I+1\rangle \\ &= \hbar^2 \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I+1)} |\downarrow, m_I+1\rangle \end{aligned}$$

et de la même manière,

$$\begin{aligned} I_- J_+ |\downarrow, m_I\rangle &= \hbar^2 \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I-1)} \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) + \frac{1}{2}(-\frac{1}{2}-1)} |\uparrow, m_I-1\rangle \\ &= \hbar^2 \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I-1)} |\uparrow, m_I-1\rangle \end{aligned}$$

On voit alors que le hamiltonien est diagonal par blocs :

$$H - H_0 = \begin{pmatrix} & |\downarrow, -I\rangle & |\uparrow, -I\rangle & |\downarrow, -I+1\rangle & \dots & |\uparrow, +I\rangle \\ |\downarrow, -I\rangle & E(m_F = -(I + \frac{1}{2})) & 0 & 0 & & 0 \\ |\uparrow, -I\rangle & 0 & M_{11}(-I) & M_{12}(-I) & & 0 \\ |\downarrow, -I+1\rangle & 0 & M_{21}(-I) & M_{22}(-I) & & 0 \\ \vdots & & & & \ddots & \\ |\uparrow, +I\rangle & 0 & 0 & 0 & & E(m_F = (I + \frac{1}{2})) \end{pmatrix}$$

Les états strechs sont des états propres du hamiltonien. Exprimé en fonction de $m_F = m_I + m_S$, on trouve donc les énergies

$$E\left(m_F = \pm\left(I + \frac{1}{2}\right)\right) = \frac{a_{hf}}{2}I \pm \frac{\mu_B}{\hbar}\left(\frac{g_J}{2} + g_I I\right)B \quad (1)$$

Pour trouver les énergies des autres états, on diagonalise la matrice

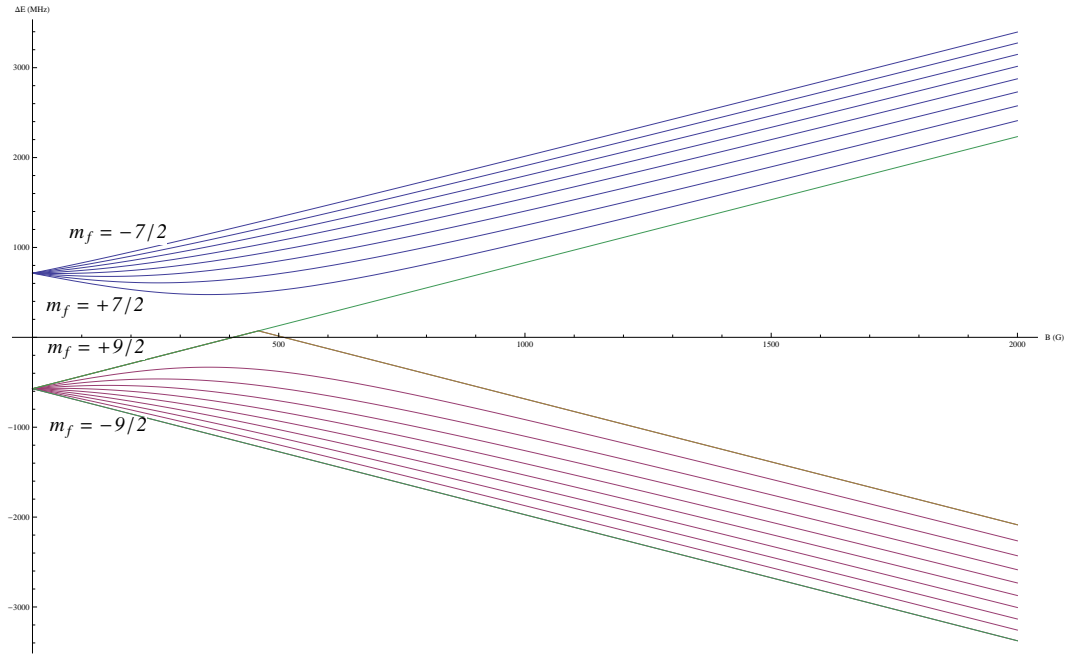
$$M(m_I) = \begin{pmatrix} \frac{a_{hf}}{2}m_I + \frac{\mu_B B}{\hbar}\left(\frac{g_J}{2} + m_I g_I\right) & \frac{a_{hf}}{2}\sqrt{I(I+1) - (m_I+1)m_I} \\ \frac{a_{hf}}{2}\sqrt{I(I+1) - m_I(m_I+1)} & -\frac{a_{hf}}{2}(m_I+1) + \frac{\mu_B B}{\hbar}\left(-\frac{g_J}{2} + (m_I+1)g_I\right) \end{pmatrix},$$

soit, avec $m_I - \frac{1}{2} = m_F$,

$$M(m_F) = \begin{pmatrix} \frac{a_{hf}}{2}\left(m_F - \frac{1}{2}\right) + \frac{\mu_B B}{\hbar}\left(\frac{g_J}{2} + \left(m_F - \frac{1}{2}\right)g_I\right) & \frac{a_{hf}}{2}\sqrt{I(I+1) - \left(m_F + \frac{1}{2}\right)\left(m_F - \frac{1}{2}\right)} \\ \frac{a_{hf}}{2}\sqrt{I(I+1) - \left(m_F - \frac{1}{2}\right)\left(m_F + \frac{1}{2}\right)} & -\frac{a_{hf}}{2}\left(m_F + \frac{1}{2}\right) + \frac{\mu_B B}{\hbar}\left(-\frac{g_J}{2} + \left(m_F + \frac{1}{2}\right)g_I\right) \end{pmatrix},$$

dont les valeurs propres sont données par

$$E(m_F) = -\frac{a_{hf}}{4} + \frac{g_I \mu_B}{\hbar} m_F B \pm \frac{a_{hf}}{2} \left(I + \frac{1}{2}\right) \sqrt{1 + \frac{2\mu_B(g_I - g_J)}{a_{hf}\hbar} m_F B + \frac{\mu_B^2(g_I - g_J)^2}{a_{hf}^2 \hbar^2} B^2} \quad (2)$$



Application au niveau $4s$ du potassium. La ligne jaune est donnée par la formule (2) pour $m_F = 9/2$; les lignes verts sont obtenues avec la formule (1).

Analyse

Champ faible

Pour un champ magnétique très faible, on trouve

$$\begin{aligned}
E(m_F) &\simeq -\frac{a_{hf}}{4} + \frac{g_I \mu_B}{\hbar} m_F B \pm \frac{a_{hf} (I + \frac{1}{2})}{2} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{2\mu_B (g_I - g_J)}{a_{hf} \hbar (I + \frac{1}{2})^2} m_F B \right) \\
&= -\frac{a_{hf}}{4} \pm \frac{a_{hf} (I + \frac{1}{2})}{2} + \left(\frac{g_I \mu_B}{\hbar} m_F \pm \frac{a_{hf} (I + \frac{1}{2})}{2} \frac{\mu_B (g_I - g_J)}{a_{hf} \hbar (I + \frac{1}{2})^2} m_F \right) B \\
&= -\frac{a_{hf}}{4} \pm \frac{a_{hf} (I + \frac{1}{2})}{2} + \frac{\mu_B}{\hbar} \left(g_I \pm \frac{g_I - g_J}{2I + 1} \right) m_F B
\end{aligned}$$

Les deux cas correspondent à $F^\pm = J \pm 1/2$. En prenant les expressions explicites, on trouve :

$$\begin{aligned}
E^+ &= -\frac{a_{hf}}{4} + \frac{a_{hf} (I + \frac{1}{2})}{2} + \frac{\mu_B}{\hbar} \left(g_I + \frac{g_I - g_J}{2I + 1} \right) m_F B \\
&= -\frac{a_{hf}}{4} + \frac{a_{hf} (I + \frac{1}{2})}{2} + \frac{\mu_B}{\hbar} \left(2 \frac{I + 1}{2I + 1} g_I - g_J \frac{1}{2I + 1} \right) m_F B \\
&= \Delta_{hf}^+ + \frac{\mu_B}{\hbar} g_{F^+} m_F B
\end{aligned}$$

et on trouve de la même manière

$$\begin{aligned}
E^- &= -\frac{a_{hf}}{4} - \frac{a_{hf} (I + \frac{1}{2})}{2} + \frac{\mu_B}{\hbar} \left(g_I - \frac{g_I - g_J}{2I + 1} \right) m_F B \\
&= -\frac{a_{hf}}{4} - \frac{a_{hf} (I + \frac{1}{2})}{2} + \frac{\mu_B}{\hbar} \left(\frac{2I}{2I + 1} g_I + g_J \frac{1}{2I + 1} \right) m_F B \\
&= \Delta_{hf}^- + \frac{\mu_B}{\hbar} g_{F^-} m_F B
\end{aligned}$$

- A champ nul, l'écart entre les niveaux d'énergie est donné la structure hyperfine par $\Delta^+ - \Delta^- = a_{hf} (I + \frac{1}{2})$
- A faible champ, l'effet Zeeman est linéaire. Les états propres sont quasiment les vecteurs propres du moment cinétique total $|F = J \pm \frac{1}{2}, m_F\rangle$. Les énergies propres sont données par le facteur de Landé g_F prédit par le théorème de proportionnalité.

Champ fort

Pour un champ magnétique très intense, on trouve

$$\begin{aligned}
E(m_F) &\simeq -\frac{a_{hf}}{4} + \frac{g_I \mu_B}{\hbar} m_F B \pm \frac{a_{hf} (I + \frac{1}{2})}{2} \frac{\mu_B (g_I - g_J)}{a_{hf} \hbar (I + \frac{1}{2})} B \\
&= -\frac{a_{hf}}{4} + \frac{\mu_B}{\hbar} \left(g_I m_F \pm \frac{1}{2} (g_I - g_J) \right) B \\
&= \begin{cases} -\frac{a_{hf}}{4} + \frac{\mu_B}{\hbar} \left(g_I (m_F + \frac{1}{2}) - \frac{g_J}{2} \right) B \\ -\frac{a_{hf}}{4} + \frac{\mu_B}{\hbar} \left(g_I (m_F - \frac{1}{2}) + \frac{g_J}{2} \right) B \end{cases}
\end{aligned}$$

- Les états propres sont quasiment les vecteurs propres des opérateurs \vec{I} et \vec{J} .

De manière générale, les vecteurs propres $|\psi\rangle$ de H peuvent être écrits dans deux bases, avec $F = I + \frac{1}{2}$, $F' = I - \frac{1}{2}$ et $m_F = m_I + \frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned} |\psi_{\pm}\rangle &= \alpha_{\pm}(B) |m_I, \uparrow\rangle + \beta_{\pm}(B) |m_I + 1, \downarrow\rangle \\ &= \gamma_{\pm}(B) |F, m_F\rangle + \delta_{\pm}(B) |F', m_F\rangle \end{aligned}$$

A bas champ, $\begin{cases} \gamma_+ \rightarrow 1 \\ \delta_+ \rightarrow 0 \end{cases}$ et $\begin{cases} \gamma_- \rightarrow 0 \\ \delta_- \rightarrow 1 \end{cases}$: la base $|F, m_F\rangle$ est base de vecteurs propres.

A haut champ, $\begin{cases} \alpha_+ \rightarrow 1 \\ \beta_+ \rightarrow 0 \end{cases}$ et $\begin{cases} \alpha_- \rightarrow 0 \\ \beta_- \rightarrow 1 \end{cases}$: la base $|m_I, m_J\rangle$ est base de vecteurs propres.

2.2 Régime de champ faible : traitement perturbatif de l'effet Zeeman

On considère le hamiltonien

$$\begin{aligned} H &= H_0 + W_{\text{so}} + W_{\text{hf}} \\ &= H_0 + \frac{a_f}{2\hbar^2} (J^2 - L^2 - S^2) + \frac{a_{\text{hf}}}{2\hbar^2} (F^2 - I^2 - J^2) \end{aligned}$$

H_0 est isotrope et commute avec les opérateurs du moment cinétique. On cherche donc des vecteurs propres de H dans une base commune à H_0 et \vec{F} :

$$\begin{aligned} E_{n,L,S,J,I,F,m_F} &= -E_0(n) + \frac{a_f}{2\hbar^2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \\ &\quad + \frac{a_{\text{hf}}}{2\hbar^2} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)) \end{aligned}$$

On traite l'effet Zeeman comme une perturbation des états propres de H . Les variations dues à l'effet Zeeman doivent rester petites devant l'écart entre les niveaux d'énergie de H . On peut donc se restreindre aux sous espaces $\mathcal{E}_F = \{|n, S, L, J, I, F, m_F\rangle, m_F \in [-F, F]\}$ pris séparément.

Dans ce cadre, le théorème de Wigner Eckart permet d'écrire

$$\begin{aligned} \frac{\mu_B}{\hbar} \left(g_J \hat{J} + g_I \hat{I} \right) &= \frac{\mu_B}{\hbar} g_F \hat{F} \\ g_F &= \frac{\left\langle g_J \hat{J} + g_I \hat{I} \cdot \hat{F} \right\rangle_{\mathcal{E}}}{F(F+1)\hbar^2} \\ &= g_I \frac{\left\langle \hat{I} \cdot \hat{I} + \hat{J} \right\rangle_{\mathcal{E}}}{F(F+1)\hbar^2} + g_J \frac{\left\langle \hat{J} \cdot \hat{I} + \hat{J} \right\rangle_{\mathcal{E}}}{F(F+1)\hbar^2} \end{aligned}$$

et avec le même calcul que précédemment, on trouve

$$g_F = \frac{g_I}{2} \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{F(F+1)} + \frac{g_J}{2} \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{F(F+1)}$$

L'hamiltonien Zeeman s'écrit alors

$$H_Z = \frac{\mu_B}{\hbar} g_F \hat{F} \cdot \vec{B}$$

et la variation d'énergie du niveau $|m_F\rangle$ vaut

$$\Delta E(m_F) = \langle m_F | H_Z | m_F \rangle = \frac{\mu_B}{\hbar} g_F B m_F$$

Note Cette approximation est valide tant que

$$\begin{aligned} & \left| \langle \psi | \hat{H}_Z | \psi \rangle \right| \ll |E_{n',L',S',J',I',F'} - E_{n,L,S,J,I,F}| \\ \Leftrightarrow & \frac{\mu_B}{\hbar} g_F B F \ll \text{splitting hyperfin} \end{aligned}$$

2.3 Régime de champ fort (Paschen Back) : traitement perturbatif du splitting hyperfin

On considère le hamiltonien

$$H = H_0 + W_{\text{so}} + H_Z$$

dont les états propres sont

$$\begin{aligned} H |n, L, S, J, I, m_J, m_I\rangle &= E_{n,L,S,J,I,m_J,m_I} |n, L, S, J, I, m_J, m_I\rangle \\ E_{n,L,S,J,I,m_J,m_I} &= E_0(n) + \frac{a_f}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \\ &\quad + \frac{\mu_B}{\hbar} (g_J m_J + g_I m_I) B \end{aligned}$$

On traite le hamiltonien hyperfin perturbativement

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{hf}}(n, L, S, J, I, m_J, m_I) &= \langle n, L, S, J, I, m_J, m_I | W_{\text{hf}} | n, L, S, J, I, m_J, m_I \rangle \\ &= \frac{a_{\text{hf}}}{2\hbar^2} \langle \psi | \vec{I} \cdot \vec{J} | \psi \rangle \\ &\quad + \frac{b_{\text{hf}}}{2I(2I-1)J(2J-1)\hbar^2} \langle \psi | 3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2}\hbar(\vec{I} \cdot \vec{J}) - I^2 J^2 | \psi \rangle \end{aligned}$$

Avec $\vec{I} \cdot \vec{J} = \hat{I}_z \hat{J}_z + \frac{1}{2} (\hat{I}_+ \hat{J}_- + \hat{I}_- \hat{J}_+)$, on obtient

$$\langle \psi | \vec{I} \cdot \vec{J} | \psi \rangle = \hbar^2 m_I m_J \qquad \langle \psi | I^2 J^2 | \psi \rangle = \hbar^4 I(I+1)J(J+1)$$

et

$$\begin{aligned} & \langle \psi | (\vec{I} \cdot \vec{J})^2 | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \left(\hat{I}_z \hat{J}_z + \frac{1}{2} (\hat{I}_+ \hat{J}_- + \hat{I}_- \hat{J}_+) \right) \left(\hat{I}_z \hat{J}_z + \frac{1}{2} (\hat{I}_+ \hat{J}_- + \hat{I}_- \hat{J}_+) \right) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{I}_z \hat{J}_z \hat{I}_z \hat{J}_z + \frac{1}{4} (\hat{I}_+ \hat{I}_- \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{I}_- \hat{I}_+ \hat{J}_+ \hat{J}_-) | \psi \rangle \end{aligned}$$

Calculons

$$\begin{aligned} & \langle \psi | \hat{I}_- \hat{I}_+ | \psi \rangle \\ &= \langle I, m_I | \hat{I}_- \hat{I}_+ | I, m_I \rangle \\ &= \hbar \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I+1)} \langle I, m_I | \hat{I}_- | I, m_I+1 \rangle \\ &= \hbar^2 \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I+1)} \sqrt{I(I+1) - (m_I+1)(m_I+1-1)} \\ &= \hbar^2 (I(I+1) - m_I(m_I+1)) \end{aligned}$$

On a donc

$$\begin{aligned}
 & \langle \psi | (\vec{I} \cdot \vec{J})^2 | \psi \rangle \\
 = & \hbar^4 m_I^2 m_J^2 + \hbar^4 (I(I+1) - m_I(m_I+1))(J(J+1) - m_J(m_J-1)) \\
 + & \hbar^4 (I(I+1) - m_I(m_I-1))(J(J+1) - m_J(m_J+1)) \\
 = & \hbar^4 (m_I^2 m_J^2 - \frac{1}{2} I(I+1) m_J^2 - \frac{1}{2} J(J+1) m_I^2 \\
 & + \frac{1}{2} I(I+1) J(J+1) + \frac{1}{2} m_I^2 m_J^2 - \frac{1}{2} m_I m_J)
 \end{aligned}$$

et finalement

$$\begin{aligned}
 & 2 \langle \psi | 3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2} \hbar^2 (\vec{I} \cdot \vec{J}) - I^2 J^2 | \psi \rangle / \hbar^4 \\
 = & 6m_I^2 m_J^2 - 3I(I+1)m_J^2 - 3J(J+1)m_I^2 \\
 & + 3I(I+1)J(J+1) + 3m_I^2 m_J^2 - 3m_I m_J \\
 & + 3m_I m_J - 2I(I+1)J(J+1) \\
 = & 9m_I^2 m_J^2 - 3I(I+1)m_J^2 - 3J(J+1)m_I^2 + I(I+1)J(J+1)
 \end{aligned}$$

d'où la formule Paschen Back

$$\Delta E(m_F) = a_{hf} m_I m_J + b_{hf} \frac{9m_I^2 m_J^2 - 3I(I+1)m_J^2 - 3J(J+1)m_I^2 + IJ(I+1)(J+1)}{4IJ(2I+1)(2J+1)}$$

Référence Steck p336