

CONTRÔLE NON CLASSANT DU COURS DE PHYSIQUE PHY 311

Mardi 5 juillet 2005, durée : 2 heures

Documents autorisés : cours, recueil de problèmes, copies des transparents, énoncés et corrigés de PC, notes personnelles. Les deux exercices sont indépendants et ils auront des poids équivalents dans la note finale.

1 Détermination de l'état d'une molécule d'ammoniac

On considère une molécule d'ammoniac et on s'intéresse au sous-espace \mathcal{E}_0 formé par les combinaisons linéaires de ses états de plus basse énergie $|\psi_s\rangle$ et $|\psi_a\rangle$. L'hamiltonien de la molécule s'écrit dans la base $\{|\psi_s\rangle, |\psi_a\rangle\}$:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix}.$$

On définit l'opérateur \hat{X} associé à la "disposition par rapport au centre" X :

$$\hat{X} = d \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

où d est un paramètre fixé et connu. Un processus physico-chimique (qu'on ne décrira pas) produit systématiquement les molécules dans l'état

$$|\psi(0)\rangle = \cos \theta |\psi_s\rangle + \sin \theta e^{i\phi} |\psi_a\rangle, \quad (1)$$

où l'angle θ est compris entre 0 et $\pi/2$, et la phase ϕ entre 0 et 2π . On cherche une procédure expérimentale qui permet de déterminer ces deux paramètres avec une bonne précision. Pour cela, on se donne $3N$ molécules d'ammoniac toutes préparées dans l'état $|\psi(0)\rangle$ ($N \gg 1$).

1.1. Pour N molécules parmi les $3N$ disponibles, on effectue une mesure d'énergie à l'instant $t = 0$.

- Calculer $\langle E \rangle$ pour l'état $|\psi(0)\rangle$.
- Quels sont les résultats possibles d'une mesure individuelle d'énergie ?
- Donner les probabilités de chaque résultat et retrouver le résultat obtenu pour $\langle E \rangle$.
- Quels renseignements obtient-on sur les paramètres inconnus θ et ϕ ?

1.2. Pour N molécules parmi les $2N$ restantes, on effectue une mesure de X à l'instant $t = 0$.

- Quels sont les résultats possibles lors d'une mesure de X ?
- Calculer la valeur moyenne des résultats $\langle X \rangle_0$ pour l'état $|\psi(0)\rangle$.
- Quels renseignements complémentaires obtient-on sur les deux paramètres inconnus θ et ϕ ? Ces renseignements sont-ils suffisants pour déterminer sans ambiguïté ces paramètres ?

1.3. On laisse évoluer librement les N molécules restantes pendant une durée T , puis on procède à une mesure de X sur chacune.

- Écrire l'état $|\psi(T)\rangle$ de ces molécules juste avant la mesure de X .
- On choisit $AT/\hbar = \pi/4$. Calculer la valeur moyenne des résultats $\langle X \rangle_T$ pour l'état $|\psi(T)\rangle$.
- Montrer que l'état initialement inconnu $|\psi(0)\rangle$ est complètement déterminé si on combine les résultats des trois groupes de mesure.

1.4. Justifier pourquoi on peut toujours écrire un état physique de \mathcal{E}_0 sous la forme (1), avec θ et ϕ dans les intervalles indiqués.

2 Énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène

On considère un système quantique sur lequel on mesure une quantité physique A , associée à l'observable \hat{A} . L'ensemble $\{|\psi_n\rangle\}$, $n = 0, 1, \dots$, désigne une base propre orthonormée de \hat{A} et les valeurs propres correspondantes sont notées a_n . Les a_n sont rangés par ordre croissant ($a_0 \leq a_1 \leq a_2 \dots$) et on cherche un majorant de la plus petite valeur propre a_0 .

2.1. Méthode générale. Soit $|\psi\rangle$ un vecteur quelconque de l'espace de Hilbert, appelé « vecteur d'essai », qu'on développe sur la base $|\psi_n\rangle$: $|\psi\rangle = \sum_n C_n |\psi_n\rangle$.

- Donner l'expression de C_n en fonction de $|\psi\rangle$ et $|\psi_n\rangle$.
- Le vecteur $|\psi\rangle$ est désormais supposé de norme 1. Écrire la relation vérifiée par les C_n .
- Exprimer la valeur moyenne $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ en fonction d'une somme faisant intervenir les valeurs propres a_n et les coefficients C_n .
- En utilisant $a_0 \leq a_n$ pour tout n , en déduire la relation : $a_0 \leq \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$.

2.2. Application à l'atome d'hydrogène. On s'intéresse à un électron de masse m et de charge $-q$ en mouvement dans le potentiel coulombien créé par un proton de charge $+q$. Le proton est supposé infiniment lourd à l'origine des coordonnées et l'hamiltonien décrivant le mouvement de l'électron s'écrit

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \quad \text{avec} \quad V(\vec{r}) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}.$$

où \hat{r} et \hat{p} désignent les opérateurs position et impulsion de l'électron. On souhaite utiliser le résultat 2.1.d pour trouver un majorant de l'énergie de l'état fondamental de cet hamiltonien. On choisit le vecteur d'essai $\psi(\vec{r}) = (a^2\pi)^{-3/4} \exp(-r^2/(2a^2))$, où a est un paramètre caractérisant l'extension spatiale de la fonction d'onde et qu'on ajustera à la fin du calcul. Il est conseillé d'effectuer tous les calculs en coordonnées cartésiennes.

- En utilisant le formulaire donné à la fin de l'exercice, vérifier que $\psi(\vec{r})$ est normé.
- Calculer la valeur moyenne de l'énergie potentielle $\langle \psi | V(\hat{r}) | \psi \rangle$ en fonction de q , ϵ_0 et a .
- Calculer la valeur moyenne de l'énergie cinétique $\langle \psi | \hat{p}^2 / (2m) | \psi \rangle$ en fonction de m , \hbar , et a .
- En déduire que pour tout a réel positif, l'énergie E_0 de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène vérifie :

$$E_0 \leq \frac{3\hbar^2}{4ma^2} - \frac{q^2}{2\pi^{3/2}\epsilon_0 a}.$$

- Montrer que l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène vérifie l'inégalité : $E_0 \leq -\eta m q^4 / (4\pi\epsilon_0 \hbar)^2$ où η est un coefficient numérique qu'on déterminera.
- Évaluer numériquement (en électron-volts) cette borne supérieure pour l'énergie, et donner (en nanomètres) la valeur de l'extension a du vecteur d'essai correspondant à cette borne.
- Le résultat exact est $E_0 = -\frac{1}{2} m q^4 / (4\pi\epsilon_0 \hbar)^2$. Commenter la précision de la borne supérieure ainsi obtenue.

Formulaire (chaque intégrale est tri-dimensionnelle et s'étend sur l'ensemble de R^3) :

$$\int e^{-r^2/b^2} dx dy dz = \pi^{3/2} b^3 \quad \int r^2 e^{-r^2/b^2} dx dy dz = \frac{3}{2} \pi^{3/2} b^5 \quad \int \frac{1}{r} e^{-r^2/b^2} dx dy dz = 2\pi b^2$$

CONTRÔLE NON CLASSANT DU COURS DE PHYSIQUE PHY 311

Tuesday July 5, 2005, duration : 2 hours

Authorized documents : course, set of problems, copies of slides, documents from "Petites Classes", personal notes. The two exercises are independent and they will have equivalent weights in the final note.

1 Determination of the state of an ammonia molecule

We consider an ammonia molecule and we restrict ourselves to the subspace \mathcal{E}_0 formed by the linear combinations of the lowest energy states $|\psi_s\rangle$ and $|\psi_a\rangle$. In the basis $\{|\psi_s\rangle, |\psi_a\rangle\}$ the hamiltonian of the molecule is

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix}.$$

We define the operator \hat{X} associated with the "disposition with respect to the center" X

$$\hat{X} = d \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

where d is a fixed, known parameter. A physical or chemical process (that we will not describe) produces the molecules always in the state

$$|\psi(0)\rangle = \cos\theta |\psi_s\rangle + \sin\theta e^{i\phi} |\psi_a\rangle, \quad (2)$$

where the angle θ is between 0 and $\pi/2$, and the phase ϕ between 0 and 2π . We are looking for an experimental procedure which allows to determine these two parameters with a good precision. In this purpose we take $3N$ ammonia molecules all prepared in the state $|\psi(0)\rangle$ ($N \gg 1$).

1.1. For N molecules among the $3N$ available, we perform an energy measurement at time $t = 0$.

- Calculate $\langle E \rangle$ for the state $|\psi(0)\rangle$.
- What are the possible results of an individual energy measurement?
- Give the probability for each result and re-obtain the value obtained for $\langle E \rangle$.
- What is the information one obtains on the unknown parameters θ and ϕ ?

1.2. For N molecules among the remaining $2N$, we perform a measurement of X at time $t = 0$.

- What are the possible results in a measurement of X ?
- Calculate the average value $\langle X \rangle_0$ of the results for the state $|\psi(0)\rangle$.
- What is the complementary information that one obtains on the two unknown parameters θ and ϕ ? Is it now possible to determine unambiguously these two parameters?

1.3. We let the N remaining molecules undergo a free evolution for a duration T , and we then perform a measurement of X on each of these molecules.

- Write the state $|\psi(T)\rangle$ of these molecules just before the measurement of X .
- Let T be such that $AT/\hbar = \pi/4$. Calculate the average value $\langle X \rangle_T$ of the results for the state $|\psi(T)\rangle$.
- Show that the initially unknown state $|\psi(0)\rangle$ is now fully determined if one combines the results of the three sets of measurements.

1.4. Why can one always write a physical state of \mathcal{E}_0 in the form (2), with θ and ϕ in the given intervals?

2 Energy of the ground state of the hydrogen atom

We consider a quantum system on which we measure a physical quantity A , associated with the observable \hat{A} . The set $\{|\psi_n\rangle\}$, $n = 0, 1, \dots$, is a orthonormal eigenbasis of \hat{A} and the corresponding eigenvalues are denoted a_n . These eigenvalues are ordered by increasing values ($a_0 \leq a_1 \leq a_2 \dots$) and we are looking for an upper bound of the smallest eigenvalue a_0 .

2.1. General method. Let $|\psi\rangle$ be a vector of the Hilbert space. We expand $|\psi\rangle$, called hereafter “trial vector”, on the basis $\{|\psi_n\rangle\}$: $|\psi\rangle = \sum_n C_n |\psi_n\rangle$.

- Give the expression of the coefficients C_n in terms of $|\psi\rangle$ and $|\psi_n\rangle$.
- The norm of $|\psi\rangle$ is equal to 1. Write the corresponding relation satisfied by the coefficients C_n .
- Write the average value $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$ as a sum involving the eigenvalues a_n and the coefficients C_n .
- Using $a_0 \leq a_n$ for all n , prove the relation : $a_0 \leq \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$.

2.2. Application to the hydrogen atom. We consider an electron with mass m and charge $-q$ moving in the Coulomb potential created by a proton of charge $+q$. The proton is supposed to be infinitely heavy, and it sits at the origin of the coordinate basis. The hamiltonian describing the electron motion is

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) \quad \text{with} \quad V(\vec{r}) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}.$$

where \hat{r} and \hat{p} represent the position and momentum operators of the electron, respectively. We wish to use the result 2.1.d to find an upper bound of the energy of the ground state of this hamiltonian. We choose the trial vector $\psi(\vec{r}) = (a^2\pi)^{-3/4} \exp(-r^2/(2a^2))$, where a is a parameter – characterizing the spatial extension of the wave function – that will be adjusted at the end of the calculation. It is preferable to perform all calculations using cartesian coordinates.

- Using the formulas given at the end of the exercise, show that $\psi(\vec{r})$ is normalized.
- Calculate the average value of the potential energy $\langle\psi|V(\hat{r})|\psi\rangle$ in terms of q , ϵ_0 and a .
- Calculate the average value of the kinetic energy $\langle\psi|\hat{p}^2/(2m)|\psi\rangle$ in terms of m , \hbar and a .
- Deduce that for any real and positive a , the energy E_0 of the ground state of the hydrogen atom satisfies :

$$E_0 \leq \frac{3\hbar^2}{4ma^2} - \frac{q^2}{2\pi^{3/2}\epsilon_0 a}.$$

- Show that the energy of the ground state of the hydrogen atom satisfies the inequality $E_0 \leq -\eta mq^4/(4\pi\epsilon_0\hbar)^2$, where η is a numerical coefficient to be determined.
- Calculate numerically (in electron-volts) this upper bound for the energy and give (in nanometers) the extension a of the trial vector corresponding to this bound.
- The exact result is $E_0 = -\frac{1}{2}mq^4/(4\pi\epsilon_0\hbar)^2$. Comment the precision of the upper bound obtained in this way.

Useful formulas (each integral is tri-dimensional and extends to the whole R^3 space) :

$$\int e^{-r^2/b^2} dx dy dz = \pi^{3/2}b^3 \quad \int r^2 e^{-r^2/b^2} dx dy dz = \frac{3}{2}\pi^{3/2}b^5 \quad \int \frac{1}{r} e^{-r^2/b^2} dx dy dz = 2\pi b^2$$

Corrigé

1 Détermination de l'état d'une molécule d'ammoniac

1.1. Mesure d'énergie.

(a) On trouve

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta e^{i\phi} \end{pmatrix} \\ &= (E_0 - A) \cos^2 \theta + (E_0 + A) \sin^2 \theta = E_0 - A \cos(2\theta) . \end{aligned}$$

(b) Les résultats possibles dans une mesure de l'énergie sont les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien \hat{H} , c'est-à-dire $E_0 - A$ et $E_0 + A$.

(c) La probabilité de trouver $E_0 - A$ est donnée par $p_- = |\langle \psi_s | \psi(0) \rangle|^2 = \cos^2 \theta$. De même, la probabilité de trouver $E_0 + A$ est donnée par $p_+ = |\langle \psi_a | \psi(0) \rangle|^2 = \sin^2 \theta$. On retrouve ainsi la valeur moyenne de la question précédente :

$$\langle E \rangle = p_-(E_0 - A) + p_+(E_0 + A) .$$

(d) On peut déterminer ainsi $\cos(2\theta)$, ce qui est suffisant pour trouver θ puisque ce coefficient est supposé être entre 0 et $\pi/2$. En revanche, on n'a aucune information sur la phase ϕ .

1.2. Mesure de disposition à $t = 0$.

(a) Les résultats possibles lors d'une mesure de X sont les valeurs propres de \hat{X} , qui valent $\pm d$.

(b) La valeur moyenne des résultats lors d'une mesure de X sur un système dans l'état $|\psi(0)\rangle$ vaut :

$$\langle X \rangle_0 = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ 0 & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d \cos \theta \\ d \sin \theta e^{i\phi} \end{pmatrix} = d \sin(2\theta) \cos(\phi) .$$

(c) L'angle θ est déterminé par la première question. On déduit donc de cette deuxième mesure la valeur de $\cos \phi$, ce qui n'est pas encore suffisant pour déterminer ϕ sans ambiguïté : on ne peut pas distinguer ϕ et $2\pi - \phi$.

1.3. Mesure de disposition à $t = T$.

(a) L'état $|\psi(0)\rangle$ est décomposé sur la base propre de l'hamiltonien. Son évolution dans le temps s'obtient donc immédiatement :

$$|\psi(T)\rangle = \cos \theta e^{-i(E_0 - A)T/\hbar} |\psi_s\rangle + \sin \theta e^{i\phi} e^{-i(E_0 + A)T/\hbar} |\psi_a\rangle .$$

(b) La valeur moyenne des résultats lors d'une mesure de X sur un système dans l'état $|\psi(T)\rangle$ vaut :

$$\begin{aligned} \langle X \rangle_T &= \begin{pmatrix} \cos \theta e^{i(E_0 - A)T/\hbar} & \sin \theta e^{-i\phi} e^{i(E_0 + A)T/\hbar} \\ 0 & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d \cos \theta e^{-i(E_0 - A)T/\hbar} \\ d \sin \theta e^{i\phi} e^{-i(E_0 + A)T/\hbar} \end{pmatrix} \\ &= d \sin(2\theta) \cos \left(\phi - \frac{2AT}{\hbar} \right) \end{aligned}$$

soit, en choisissant $AT/\hbar = \pi/4$: $\langle X \rangle_T = d \sin(2\theta) \sin(\phi)$.

(c) On connaît θ grâce à la première série de mesures. En associant le résultat des mesures 2 et 3, on connaît $\cos \phi$ et $\sin \phi$ et on peut donc déterminer complètement la phase ϕ entre 0 et 2π .

1.4. Un état physique de \mathcal{E}_0 est de la forme $\alpha |\psi_s\rangle + \beta |\psi_a\rangle$, avec $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Comme un vecteur d'état est défini à une phase globale près, on peut supposer que le coefficient α est réel positif (inférieur à 1), et on écrit $\alpha = \cos \theta$ où θ est un angle entre 0 et $\pi/2$. Le module de β est alors $|\beta| = \sqrt{1 - \alpha^2} = \sin \theta$ et β peut donc s'écrire $\beta = \sin \theta e^{i\phi}$, où ϕ est une phase entre 0 et 2π .

2 Énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène

2.1. Méthode générale.

(a) La base $\{|\psi_n\rangle\}$ est orthonormée, donc $C_n = \langle \psi_n | \psi \rangle$.

(b) $\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 = 1$.

(c) La valeur moyenne de \hat{A} dans l'état $|\psi\rangle$ s'écrit :

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 a_n .$$

(d) Dans la somme précédente, chaque terme $|C_n|^2 a_n$ est supérieure à $|C_n|^2 a_0$, puisque $a_n \geq a_0$. Comme $\sum_n |C_n|^2 = 1$, on en déduit le résultat :

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 a_n \geq \sum_n |C_n|^2 a_0 = a_0 .$$

2.2. Application à l'atome d'hydrogène

(a) La norme au carré de $|\psi\rangle$ vaut :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int |\psi(\vec{r})|^2 dx dy dz = \frac{1}{(\pi a^2)^{3/2}} \int e^{-r^2/a^2} dx dy dz = 1 .$$

(b) La moyenne de l'énergie potentielle vaut :

$$E_p = \langle V \rangle = - \int |\psi(\vec{r})|^2 \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} dx dy dz = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{(\pi a^2)^{3/2}} \times 2\pi a^2 = - \frac{q^2}{2\pi^{3/2}\epsilon_0 a} .$$

(c) La moyenne de l'énergie cinétique est donné par :

$$E_c = - \frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^*(\vec{r}) (\Delta \psi(\vec{r})) dx dy dz .$$

On calcule le laplacien en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{-r^2/2a^2} = - \frac{x}{a^2} e^{-r^2/2a^2} \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{-r^2/2a^2} = - \frac{1}{a^2} + \frac{x^2}{a^4} e^{-r^2/2a^2}$$

et donc

$$\Delta e^{-r^2/2a^2} = - \frac{3}{a^2} + \frac{r^2}{a^4} e^{-r^2/2a^2} .$$

La moyenne de l'énergie cinétique vaut donc :

$$E_c = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(\pi a^2)^{3/2}} \left(- \frac{3}{a^2} \times \pi^{3/2} a^3 + \frac{1}{a^4} \times \frac{3}{2} \pi^{3/2} a^5 \right) = \frac{3\hbar^2}{4ma^2} .$$

(d) L'inégalité démontrée en 2.1.d appliquée au cas $\hat{A} = \hat{H}$ pour les fonctions d'essai gaussiennes donne l'inégalité souhaitée :

$$E_0 \leq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_c + E_p = \frac{3\hbar^2}{4ma^2} - \frac{q^2}{2\pi^{3/2}\epsilon_0 a} .$$

(e) Cette inégalité est vraie pour tout a . On peut donc chercher le minimum du membre de droite, qui sera lui aussi une borne supérieure de l'énergie. Ce minimum est atteint pour $a_{\min} = 3\pi^{3/2}\epsilon_0\hbar^2/(mq^2)$ et il vaut $E_{\min} = -\eta mq^4/(4\pi\epsilon_0\hbar)^2$ avec $\eta = 4/(3\pi) \simeq 0.42$.

(f) On trouve numériquement $a_{\min} = 0.07$ nm et $E_{\min} = -11.4$ eV.

(g) L'énergie obtenue est bien supérieure au résultat exact (-13.6 eV), comme il se doit d'après la démonstration faite en première question. La précision relative est de 16 %, ce qui est satisfaisant, compte tenu de la simplicité de notre approche. La valeur a_{\min} donne un bon ordre de grandeur de l'extension de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.