ECPM 1ère année

Examen de Mécanique Quantique

Février 2018

Durée de l'épreuve : 1h45

Tous les documents ainsi que les calculatrices sont interdits.

Le barème proposé est uniquement indicatif.

---

1. Questions de cours (6 points)

a) **[1 pt]** Expliquer pourquoi, en se référant à un des postulats de la mécanique quantique, il est important que l'opérateur $\hat{A}$ que l'on associe à une observable quelconque A soit hermitien.

b) **[2 pts]** Dans quelle mesure est-il possible de parler de déterminisme en mécanique quantique ? **Aide :** on pourra discuter brièvement la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

c) **[3 pts]** Soit $|\Psi(t)\rangle$ l'état, à l'instant t, d'un système quantique quelconque d'hamiltonien $\hat{H}$. Soit $\hat{A}$ un opérateur quelconque indépendant du temps. Démontrer le théorème d'Ehrenfest :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\langle\Psi(t)|[\hat{A},\hat{H}]|\Psi(t)\rangle.$$

Donner une application intéressante de ce théorème.

2. Problème : relation d'incertitude d'Heisenberg dans l'atome d'hydrogène (14 points)

L'objectif du problème est de se familiariser avec la notion d'écart type, qui est noté $(\Delta A)_\Psi$ pour une observable A (dont l'opérateur hermitien associé sera noté $\hat{A}$) et un état quantique *normé* $|\Psi\rangle$ quelconques. Définie comme suit,

$$(\Delta A)_\Psi = \sqrt{\langle A^2\rangle_\Psi - \Big(\langle A\rangle_\Psi\Big)^2}, \tag{1}$$

où les valeurs moyennes des observables A^2 et A s'écrivent

$$\langle A^2\rangle_\Psi = \left\langle\Psi\middle|\hat{A}^2\middle|\Psi\right\rangle \quad \text{et} \quad \langle A\rangle_\Psi = \left\langle\Psi\middle|\hat{A}\middle|\Psi\right\rangle, \tag{2}$$

cette quantité apparaît dans la célèbre inégalité d'Heisenberg que nous considérerons par la suite dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène.

a) **[2.5 pts]** Soit l'opérateur $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle A\rangle_\Psi \times \hat{\mathbb{1}}$ où $\hat{\mathbb{1}}$ est l'opérateur identité. Montrer que l'écart type s'exprime simplement à l'aide de la valeur moyenne $\left\langle \Psi \middle| \left(\Delta\hat{A}\right)^2 \middle| \Psi \right\rangle$ de l'opérateur $\left(\Delta\hat{A}\right)^2$. Justifiez alors le nom "écart type" donné à $(\Delta A)_\Psi$.

b) **[2 pts]** Supposons que, juste avant la mesure de l'observable A, le système quantique étudié est dans un état propre normé $|\Psi_a\rangle$ de $\hat{A}$ associé à la valeur propre a. Quel sera le résultat de la mesure ? Montrer que $(\Delta A)_{\Psi_a} = 0$. Expliquer alors pourquoi l'écart type quantifie en quelque sorte l'incertitude sur le résultat de la mesure de A.

On s'intéresse dans la suite à l'inégalité d'Heisenberg qui relie l'écart type pour la position x d'une particule décrite par une fonction d'onde Ψ à celui obtenu pour l'impulsion p_x comme suit,

$$(\Delta p_x)_\Psi \, (\Delta x)_\Psi \geq \frac{\hbar}{2}, \tag{3}$$

où l'on rappelle que $\hat{x} \equiv x\times$ et $\hat{p}_x \equiv -\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$.

c) **[1 pt]** Justifiez, à l'aide de la question 2. b), l'interprétation physique usuelle de cette inégalité qui consiste à dire qu'il est impossible de mesurer simultanément la position et la vitesse d'une particule.

d) **[0.5 pt]** On s'intéresse dans la suite à un électron dit "1s" (c'est-à-dire un électron qui occupe l'état fondamental de l'atome d'hydrogène) dont l'état quantique est décrit par la fonction d'onde suivante,

$$\Psi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}, \tag{4}$$

où $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, et a_0 est le rayon de Bohr. Donner un argument physique pour justifier les égalités suivantes :

$$\langle x\rangle_{\Psi_{1s}} = 0, \quad \langle x^2\rangle_{\Psi_{1s}} = \frac{1}{3}\langle r^2\rangle_{\Psi_{1s}}, \quad \langle p_x^2\rangle_{\Psi_{1s}} = \frac{1}{3}\langle p^2\rangle_{\Psi_{1s}}, \tag{5}$$

où $\hat{p}^2 = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2$.

e) **[1 pt]** On admet que $\langle r^2\rangle_{\Psi_{1s}} = 3a_0^2$. Calculer, à l'aide de l'Eq. (1) et de la question 2. d), la valeur de $(\Delta x)_{\Psi_{1s}}$. Commenter le résultat. Le modèle de Bohr, dans lequel l'électron 1s se déplace sur un cercle de rayon a_0, est-il correct du point de vue de la mécanique quantique ?

f) **[2 pts]** Expliquer pourquoi $\langle\Psi_{1s}|\hat{p}_x|\Psi_{1s}\rangle = \langle\Psi_{1s}|\hat{p}_x|\Psi_{1s}\rangle^*$. En déduire que $\langle p_x\rangle_{\Psi_{1s}} = 0$ en utilisant l'expression simplifiée $\langle\Psi_{1s}|\hat{p}_x|\Psi_{1s}\rangle = -\mathrm{i}\hbar\displaystyle\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}\mathbf{r}\ \Psi_{1s}(\mathbf{r})\frac{\partial\Psi_{1s}(\mathbf{r})}{\partial x}$.

g) **[0.5 pt]** Afin de calculer $\langle p^2\rangle_{\Psi_{1s}}$, on propose de modifier l'hamiltonien $\hat{H}$ de l'atome d'hydrogène comme suit,

$$\hat{H} \to \hat{H}(\lambda) \equiv \lambda \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \times, \tag{6}$$

où λ est une variable réelle par rapport à laquelle il est possible de dériver l'énergie $E_{1s}(\lambda)$ associée au vecteur propre *normé* $|\Psi_{1s}(\lambda)\rangle$ de $\hat{H}(\lambda)$. Pour quelle valeur de λ retrouve-t-on l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène ?

h) **[2 pts]** Expliquer pourquoi $E_{1s}(\lambda) = \left\langle \Psi_{1s}(\lambda) \middle| \hat{H}(\lambda) \middle| \Psi_{1s}(\lambda) \right\rangle$ puis démontrer le théorème d'Hellmann–Feynman :

$$\frac{\mathrm{d}E_{1s}(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} = \left\langle \Psi_{1s}(\lambda) \middle| \frac{\mathrm{d}\hat{H}(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} \middle| \Psi_{1s}(\lambda) \right\rangle. \tag{7}$$

Aide : on notera qu'un produit scalaire peut se dériver par rapport à λ comme un produit de fonctions dépendantes de λ. On utilisera (en le justifiant) le fait que $\left\langle \frac{\mathrm{d}\Psi_{1s}(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} \middle| \Psi_{1s}(\lambda) \right\rangle + \left\langle \Psi_{1s}(\lambda) \middle| \frac{\mathrm{d}\Psi_{1s}(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} \right\rangle = 0.$

i) **[1.5 pts]** On admet que $E_{1s}(\lambda) = -\dfrac{E_I}{\lambda}$ où $E_I = \dfrac{\hbar^2}{2m_e a_0^2}$ est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Déduire des questions 2. g) et h) que $\langle p^2 \rangle_{\Psi_{1s}} = \dfrac{\hbar^2}{a_0^2}$.

j) **[1 pt]** Déduire des questions 2. e), f) et i), ainsi que de l'Eq. (5), la valeur du produit $(\Delta p_x)_{\Psi_{1s}} (\Delta x)_{\Psi_{1s}}$. L'électron $1s$ satisfait-il l'inégalité d'Heisenberg ? Commenter.

Exam - ECPM - 2017/2018 - S1

a) $(\Delta\hat{A})^2 = (\hat{A} - \langle A\rangle_\psi \hat{1\!\!1})(\hat{A} - \langle A\rangle_\psi \hat{1\!\!1}) = \hat{A}^2 - 2\langle A\rangle_\psi \hat{A} + \langle A\rangle_\psi^2 \hat{1\!\!1}$

thus leading to $\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle_\psi = \langle A^2\rangle_\psi - 2\langle A\rangle_\psi \underbrace{\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle}_{\langle A\rangle_\psi} + \langle A\rangle_\psi^2 \underbrace{\langle\psi|\psi\rangle}_{1} = \langle A^2\rangle_\psi - \langle A\rangle_\psi^2$

$\rightarrow \boxed{(\Delta A)_\psi = \sqrt{\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle_\psi}}$ where $\Delta\hat{A}$ enables to estimate the deviation from the expectation value $\langle A\rangle_\psi$, hence the name "standard deviation".

b) If the system is in the quantum state $|\psi\rangle$, the probability to measure a is $P_a = |\langle\psi_a|\psi\rangle|^2$. In the particular case $|\psi\rangle = |\psi_a\rangle$, $P_a = 1$ since $\langle\psi_a|\psi_a\rangle = 1$ (normalization condition). Therefore "a" will be measured for sure (there is no uncertainty).

Since $\hat{A}|\psi_a\rangle = a|\psi_a\rangle \Rightarrow \hat{A}^2|\psi_a\rangle = \hat{A}\underbrace{\hat{A}|\psi_a\rangle}_{a|\psi_a\rangle} = a\hat{A}|\psi_a\rangle = a^2|\psi_a\rangle \Rightarrow \langle A^2\rangle_{\psi_a} = \langle\psi_a|\hat{A}^2|\psi_a\rangle = a^2\langle\psi_a|\psi_a\rangle = a^2$

$\langle A\rangle_{\psi_a} = \langle\psi_a|\hat{A}|\psi_a\rangle = a \longrightarrow (\Delta A)^2_{\psi_a} = a^2 - a^2 = 0 \Rightarrow \boxed{(\Delta A)_{\psi_a} = 0}$

c) • If we know p_x precisely then $(\Delta p_x)_\psi \rightarrow 0$, thus leading to $(\Delta x)_\psi \geq \underbrace{\dfrac{\hbar}{2(\Delta p_x)_\psi}}_{\rightarrow +\infty} \Rightarrow \boxed{(\Delta x)_\psi \rightarrow +\infty}$. It means that there is an infinite uncertainty on the measure of x or, equivalently, it is impossible to know the position x of the particle precisely.

• Similarly, if we know x precisely then $(\Delta x)_\psi \rightarrow 0$ and $(\Delta p_x)_\psi \geq \underbrace{\dfrac{\hbar}{2(\Delta x)_\psi}}_{+\infty} \Rightarrow \boxed{(\Delta p_x)_\psi \rightarrow +\infty} \rightarrow p_x$ (and therefore the velocity since, in classical mechanics, $\vec{p} = m\vec{v}$) is unknown.

in the absence of magnetic field...

d) $\psi_{1s}(\vec{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{1}{a_0}\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$ ← spherical symmetry! (it only depends on r)

$\langle x\rangle_{\psi_{1s}} = \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; x|\psi_{1s}(\vec{r})|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[\underbrace{\int_{-\infty}^{0} dx\; x|\psi_{1s}(x,y,z)|^2}_{x\rightarrow -x} + \cancel{\int_0^{+\infty} dx\; x|\psi_{1s}(x,y,z)|^2}\right] \Rightarrow \boxed{\langle x\rangle_{\psi_{1s}} = 0}$

$\cancel{\int_{+\infty}^{0} dx\; x \underbrace{|\psi_{1s}(-x,-y,-z)|^2}_{|\psi_{1s}(x,y,z)|^2}}$

$\langle x^2\rangle_{\psi_{1s}} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz\; x^2|\psi_{1s}(x,y,z)|^2 \underset{x\leftrightarrow y}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; y^2 \underbrace{|\psi_{1s}(y,x,z)|^2}_{|\psi_{1s}(x,y,z)|^2} = \langle y^2\rangle_{\psi_{1s}} \overset{y\leftrightarrow z}{=} \langle z^2\rangle_{\psi_{1s}} \Rightarrow \langle x^2\rangle_{\psi_{1s}} = \langle y^2\rangle_{\psi_{1s}} = \langle z^2\rangle_{\psi_{1s}}$

$\Rightarrow \boxed{\langle r^2\rangle_{\psi_{1s}} = 3\langle x^2\rangle_{\psi_{1s}}}$

Similarly, we have $\underbrace{\langle p_x^2\rangle_{\psi_{1s}}}_{} = \langle p_y^2\rangle_{\psi_{1s}} = \langle p_z^2\rangle_{\psi_{1s}} \Rightarrow \boxed{\langle p^2\rangle_{\psi_{1s}} = 3\langle p_x^2\rangle_{\psi_{1s}}}$

$-\hbar^2 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; \psi_{1s}(x,y,z) \dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_{1s}(x,y,z)$

e) $(\Delta x)^2_{\psi_{1s}} = \langle x^2\rangle_{\psi_{1s}} - \underbrace{\langle x\rangle^2_{\psi_{1s}}}_{0} = \frac{1}{3}\cdot 3a_0^2 = a_0^2 \Rightarrow \boxed{(\Delta x)_{\psi_{1s}} = a_0}$. It can be shown (not given in the text) that $\langle r\rangle_{\psi_{1s}} = \frac{3}{2}a_0$

$\neq 0 \rightarrow$ the electron is not at a fixed position in space.

Thus leading to $(\Delta r)^2_{\psi_{1s}} = 3a_0^2 - \frac{9}{4}a_0^2 = \frac{3}{4}a_0^2$

$\rightarrow \boxed{(\Delta r)_{\psi_{1s}} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0} \Rightarrow$ There is an uncertainty about the distance between the electron and the nucleus $\Rightarrow$ the electron does not move on a circle strictly speaking.

f) $\langle\psi_{1s}|\hat{p}_x|\psi_{1s}\rangle^* = \langle\hat{p}_x\psi_{1s}|\psi_{1s}\rangle = \langle\hat{p}_x^\dagger\psi_{1s}|\psi_{1s}\rangle = \langle\psi_{1s}|\hat{p}_x|\psi_{1s}\rangle$. Since $\psi_{1s}(\vec{r})$ is real, we have $\langle p_x\rangle_{\psi_{1s}} = -i\hbar\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; \psi_{1s}(\vec{r})\dfrac{\partial\psi_{1s}(\vec{r})}{\partial x}$

"$\hat{p}_x^\dagger$" (hermiticity)

$\rightarrow \langle p_x\rangle^*_{\psi_{1s}} = +i\hbar\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; \psi_{1s}(\vec{r})\dfrac{\partial\psi_{1s}(\vec{r})}{\partial x} = -\langle p_x\rangle_{\psi_{1s}} = \langle p_x\rangle_{\psi_{1s}} \rightarrow \boxed{\langle p_x\rangle_{\psi_{1s}} = 0}$

g) $\boxed{\lambda = 1}$

h) $\hat{H}(\lambda)|\psi_{1s}(\lambda)\rangle = E_{1s}(\lambda)|\psi_{1s}(\lambda)\rangle \Rightarrow \langle\psi_{1s}(\lambda)|\underbrace{\hat{H}(\lambda)|\psi_{1s}(\lambda)\rangle}_{E_{1s}(\lambda)|\psi_{1s}(\lambda)\rangle} = E_{1s}(\lambda)\underbrace{\langle\psi_{1s}(\lambda)|\psi_{1s}(\lambda)\rangle}_{1} = \boxed{E_{1s}(\lambda) = \langle\psi_{1s}(\lambda)|\hat{H}(\lambda)|\psi_{1s}(\lambda)\rangle}$

$\dfrac{dE_{1s}(\lambda)}{d\lambda} = \langle\dfrac{d\psi_{1s}(\lambda)}{d\lambda}|\underbrace{\hat{H}(\lambda)|\psi_{1s}(\lambda)\rangle}_{E_{1s}(\lambda)|\psi_{1s}(\lambda)\rangle} + \underbrace{\langle\psi_{1s}(\lambda)|\hat{H}(\lambda)}_{\langle\hat{H}(\lambda)\psi_{1s}(\lambda)| \;=\; E_{1s}(\lambda)\langle\psi_{1s}(\lambda)|}|\dfrac{d\psi_{1s}(\lambda)}{d\lambda}\rangle + \langle\psi_{1s}(\lambda)|\dfrac{\partial\hat{H}(\lambda)}{\partial\lambda}|\psi_{1s}(\lambda)\rangle$

$E_{1s}(\lambda)\dfrac{d}{d\lambda}\Big[\underbrace{\langle\psi_{1s}(\lambda)|\psi_{1s}(\lambda)\rangle}_{1}\Big] = 0 \quad \Rightarrow \boxed{\dfrac{dE_{1s}(\lambda)}{d\lambda} = \langle\psi_{1s}(\lambda)|\dfrac{\partial\hat{H}(\lambda)}{\partial\lambda}|\psi_{1s}(\lambda)\rangle}$

i) $\dfrac{\partial\hat{H}(\lambda)}{\partial\lambda} = \dfrac{\hat{p}^2}{2m_e}$ and $\dfrac{dE_{1s}(\lambda)}{d\lambda} = +\dfrac{E_I}{\lambda^2}$.

For $\lambda = 1$, $|\psi_{1s}(\lambda=1)\rangle = |\psi_{1s}\rangle$

$\Rightarrow E_I = \langle\psi_{1s}|\dfrac{\hat{p}^2}{2m_e}|\psi_{1s}\rangle \Rightarrow \dfrac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = \dfrac{1}{2m_e}\langle p^2\rangle_{\psi_{1s}}$

or, equivalently, $\boxed{\langle p^2\rangle_{\psi_{1s}} = \dfrac{\hbar^2}{a_0^2}}$

j) $\langle p_x^2\rangle_{\psi_{1s}} = \frac{1}{3}\langle p^2\rangle_{\psi_{1s}} = \frac{1}{3}\hbar^2/a_0^2 \Rightarrow \boxed{(\Delta p_x)_{\psi_{1s}} = \dfrac{1}{\sqrt{3}}\dfrac{\hbar}{a_0}}$

Therefore, $(\Delta p_x)_{\psi_{1s}}(\Delta x)_{\psi_{1s}} = \dfrac{\hbar}{a_0\sqrt{3}}\cdot a_0 = \dfrac{\hbar}{\sqrt{3}} > \dfrac{\hbar}{\sqrt{4}} = \dfrac{\hbar}{2} \rightarrow$ fulfilled!

Note that the minimum $(\hbar/2)$ is not reached for the 1s electron. It would be if the electron were in the ground-state of the 1D harmonic oscillator.