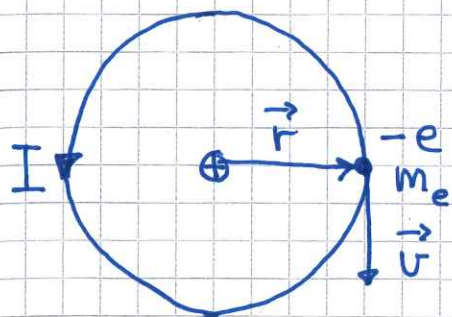


Dreieimpuls, magnetfelt og spinn

[PCH 8.3 ; DFG 4.4 ; IØ 6.1.1.c, 12.1]

Klassisk atom:



Dreieimpuls:

$$L = |\vec{L}| = |\vec{r} \times m_e \vec{v}| = r m_e v$$

Magnetisk dipolmoment: $\mu = |\vec{\mu}| = |I \vec{A}|$ Med omløpstid $T = 2\pi r / v$ er strømstyrken

$$I = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r}$$

ders

$$\mu = \frac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2} evr$$

Dermed:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$$

Gyromagnetisk forhold: $\mu/L = e/2m_e$ I følge Bohr: $L = n\hbar$; $n=1,2,3,\dots$

$$\Rightarrow \mu = n \cdot \mu_B \quad \text{med} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = \text{et Bohr magneton}$$

I følge Schrödinger: $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$; $l=0,1,2,\dots, n-1$

$$L_z = m\hbar \quad ; \quad m=0, \pm 1, \dots, \pm l$$

Magnetisk dipol i magnetfelt \vec{B} :

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \text{dreiemoment p\aa dipolen}$$

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \text{potensiell energi}$$

$$\vec{F} = -\nabla V = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \text{kraft p\aa dipolen}$$

$$\Rightarrow \vec{F} = 0 \text{ n\aa} \vec{B}\text{-feltet er uniformt}$$

Larmor - precesjon:

Newtons 2. lov for rotasjon ("spinnsetsen")

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt}$$

med $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ og $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$ gir ligningen

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \times \vec{L}$$

Dette kan vi sammenligne med uniform sirkelbevegelse,

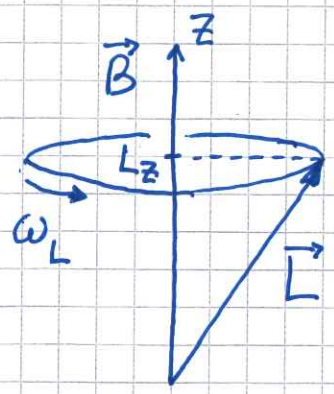
$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{r}$$

Da vet vi at \vec{r} roterer omkring rotasjonsaksen $\hat{\omega}$ med vinkel frekvens ω . N\aa $\vec{\omega} = \omega \hat{z}$:

$$x(t) = r \cos \omega t, \quad y(t) = r \sin \omega t, \quad z = \text{konst.}$$

Med $\vec{B} = B \hat{z}$ vil derfor \vec{L} rotere (precesere) om z-aksen med vinkel frekvens

$$\omega_L = \frac{eB}{2m_e} = \text{Larmorfrekvensen}$$



$$L_x(t) = L_0 \cos \omega_L t$$

$$L_y(t) = L_0 \sin \omega_L t$$

$$L_z = \text{konst.}$$

$$L_0^2 = L^2 - L_z^2 = L_x^2 + L_y^2$$

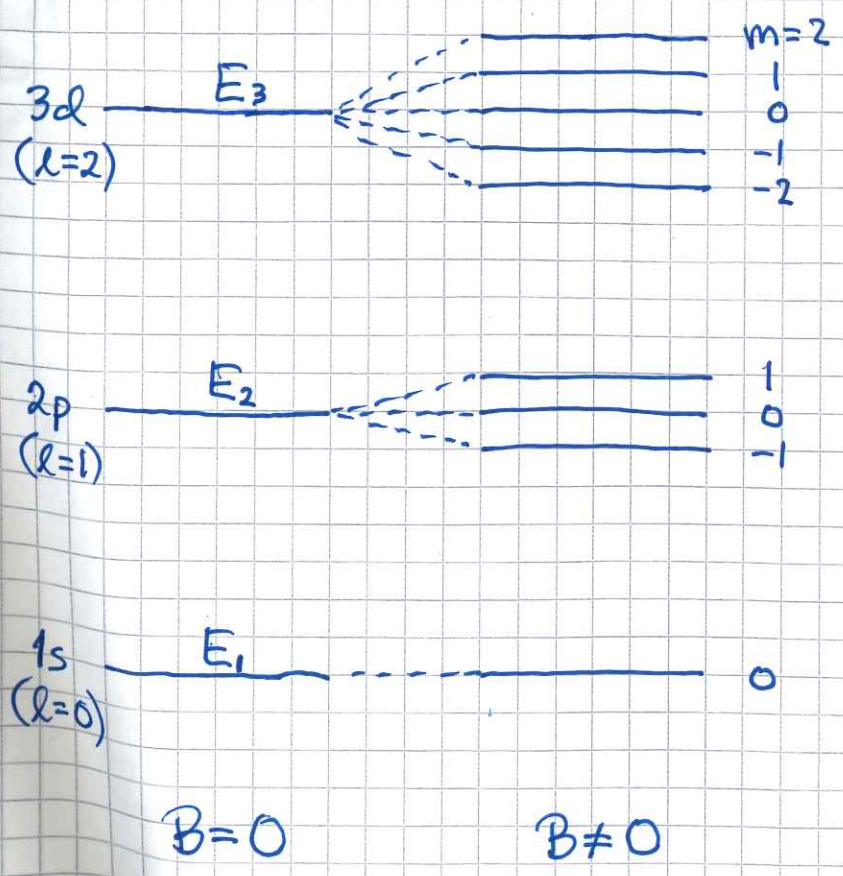
Zeemaneffekten :

P. Zeeman, 1897, NP1902

Et magnet felt opphever degenerasjonen for tilstander med $l > 0$. Med $\vec{B} = B \hat{z}$:

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e} L_z B = m \mu_B B ; \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

$$\mu_B = e\hbar/2m_e$$



$\downarrow \Delta E = \mu_B B = \text{liten}$
 oppsplitting ; når $B = 1T$ er
 $\Delta E \approx 0.06 \text{ meV}$

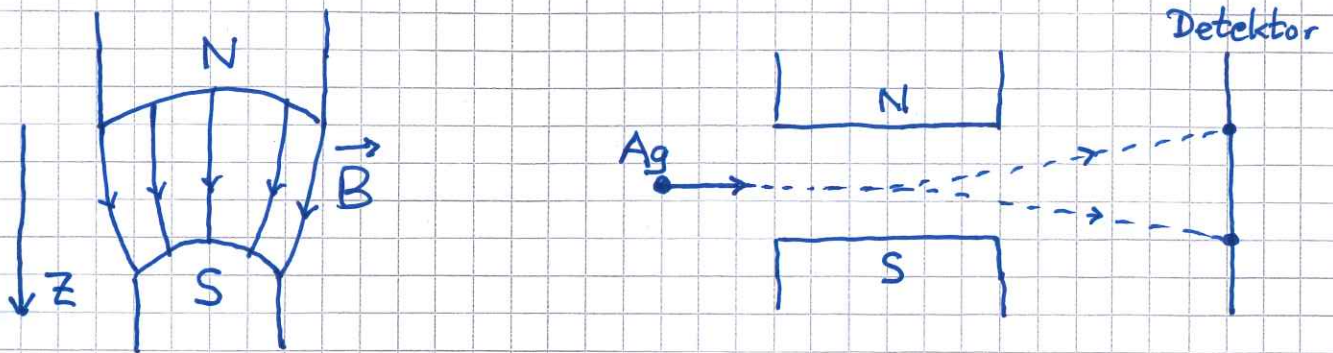
Oppgave: Finn de tillatte strålingsovergangene, som oppfyller $\Delta l = \pm 1$ og $\Delta m = 0, \pm 1$.

Spinn:

Stern og Gerlach (1921-22) sendte sølvatomer (Ag ; $Z=47$) gjennom et inhomogent magnetfelt \vec{B} med $\frac{dB_z}{dz} \neq 0$. Magnetisk kraft på atomene:

$$\vec{F} = -\nabla V = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \hat{z} \mu_z \frac{dB_z}{dz} = \hat{z} m \mu_B \frac{dB_z}{dz}$$

Med $m = -l, \dots, 0, \dots, l$ forventes $2l+1$ ulike avbøyninger i magnetfeltet:



Men eksperimentene gav 2 ulike avbøyninger!?

Goudsmit og Uhlenbeck (1925) foreslo at elektroner må ha en slags indre dreieimpuls, et spinn \vec{S} , som er kvantisert på tilsvarende måte som (bane-)dreieimpulsen \vec{L} :

$$L = |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad ; \quad S = |\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

$$L_z = m \hbar, \quad m = -l, \dots, l \quad ; \quad S_z = m_s \hbar, \quad m_s = -s, \dots, s$$

Anta at \vec{S} gir et tilhørende magnetisk dipolmoment $\vec{\mu}_s$. Stern-Gerlach-exp. tilsier da at m_s bare kan ha 2 mulige verdier, og dermed at $s = \frac{1}{2}$ og $m_s = -\frac{1}{2}$ og $+\frac{1}{2}$.

Relativistisk kvantemekanikk, dvs Diraclikningen, gir for elektronet

$$\vec{\mu}_e = g_e \cdot \left(-\frac{e}{2m_e}\right) \vec{S} \quad \text{med } g_e = 2$$

Kvanteelektrodynamikk (QED) gir $g_e = 2 \cdot 1.00115965$, som stemmer med nøyaktige eksperimenter.

Protonet og nøytronet er også fermioner med $s = \frac{1}{2}$ og $m_s = \pm \frac{1}{2}$,

med hhv
$$\vec{\mu}_p = 5.59 \left(\frac{e}{2m_p}\right) \vec{S}_p \quad \text{og} \quad \vec{\mu}_n = -3.83 \left(\frac{e}{2m_n}\right) \vec{S}_n$$

slik at

$$\mu_e \gg \mu_p \text{ og } \mu_n$$

Total dreieimpuls for en partikkel med $s = \frac{1}{2}$ blir

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

som er kvantisert, $J^2 = |\vec{J}|^2 = j(j+1)\hbar^2$; $j = |l \pm \frac{1}{2}|$.

(Mer om addisjon av dreieimpulser i FY 2045.)

Med bare to mulige måleresultater, og dermed bare to egenverdier (jf målepostulatet) for en gitt komponent av \vec{S} , passer det bra å bruke 2×2 -matriser som operatører og 2×1 -vektorer som egentilstander for elektronets spinn.

Som for banedreieimpulsen \vec{L} velger vi egentilstander χ_+ (spinn opp; $m_s = \frac{1}{2}$) og χ_- (spinn ned; $m_s = -\frac{1}{2}$) for \hat{S}^2 og \hat{S}_z , samt tilsvarende kommuterings-egenskaper (samme dreieimpulsalgebra), dvs

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z \quad (\text{osv}) \quad \text{og} \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_j] = 0 \quad (j = x, y, z)$$

Egenvektorer (spinorer): $\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Normering: $\langle \chi_+, \chi_+ \rangle = \chi_+^\dagger \chi_+ = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1$
 $\langle \chi_-, \chi_- \rangle = \chi_-^\dagger \chi_- = (0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1$

Ortogonalitet: $\langle \chi_+, \chi_- \rangle = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$

Operatorer:

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z$$

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x$$

$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Paulimatrissene: $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$

χ_+ og χ_- er egentilstander til \hat{S}_z og \hat{S}^2 (men ikke til \hat{S}_x og \hat{S}_y):

$$\hat{S}_z \chi_\pm = \pm \frac{\hbar}{2} \chi_\pm \quad ; \quad \hat{S}^2 \chi_\pm = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_\pm$$

som stemmer med $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ og $S^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4} \hbar^2$

Eks: Hva er $\langle S_x \rangle$ og $\langle S_x^2 \rangle$ for et elektron i tilst. χ_+ ?

Løsn:

$$\langle S_x \rangle = \langle \chi_+, \hat{S}_x \chi_+ \rangle = \frac{\hbar}{2} \langle 1 \ 0 | \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \langle 1 \ 0 | \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \underline{\underline{0}}$$

Dvs, like stor sjanse for å måle $S_x = \hbar/2$ og $S_x = -\hbar/2$

$$\langle S_x^2 \rangle = \langle \chi_+, \hat{S}_x^2 \chi_+ \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \langle 1 \ 0 | \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4}$$

Som det måtte bli, siden $(\pm \hbar/2)^2 = \hbar^2/4$.

Atomer. Det periodiske system

Pauliprinsippet [PCH 8.5 ; DFG 5.1 ; IØ 6.1.1]

(Revisited ; nå med begrunnelse.)

Elektroner er et eksempel på identiske partikler, og ombytte av to identiske elektroner kan ikke ha noen målbar effekt:

$$|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2$$

Her står 1 og 2 for samtlige koordinater, dvs både romlige koordinater \vec{r} og spinn \vec{S} , for hver elektron nr 1 og 2, dvs $1 = (\vec{r}_1, \vec{S}_1)$ og $2 = (\vec{r}_2, \vec{S}_2)$.

$\Psi(1,2)$ er altså en topartikkeltilstand.

Vi har nå flere muligheter, siden enhver reell verdi for θ resulterer i at sammenhengen

$$\Psi(1,2) = e^{i\theta} \Psi(2,1)$$

gjør at ligningen ovenfor er oppfylt.

Bosoner : $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$, dvs symmetrisk ved ombytte $1 \leftrightarrow 2$. Eks: Foton, ${}^4_2\text{He}$, Cooper-par (= boson sammensatt av to elektroner ; opphav til fenomenet superledning). Bosoner har heltallig spinn.

Fermioner : $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$, dvs antisymmetrisk ved ombytte $1 \leftrightarrow 2$. Eks: Elektron, proton, nøytron. Fermioner har halvtallig spinn.

Anyoner: $\Psi(1,2) = e^{i\theta} \Psi(2,1)$ med $\theta \neq n \cdot \pi$. (136)

Mulig å ha slike partikler i 2-dimensjonale systemer. Først beskrevet teoretisk av Jon Magne Leinaas og Jan Myrheim ved UiO i 1977 (Il Nuovo Cimento 37, 1-23 (1977)). Observerte i eksperimenter i nyere tid.

For to elektroner kan antisymmetriske topartikkeltilstander $\Psi_A(1,2)$ konstrueres ved hjelp av enpartikkeltilstander $\phi_i(1)$ og $\phi_j(2)$ slik:

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_i(1) \phi_j(2) - \phi_j(1) \phi_i(2) \}$$

Dersom de to elektronene beskrives av samme tilstand, dvs $\phi_i = \phi_j$, ser vi at $\Psi_A(1,2) = 0$. Dermed:

To elektroner kan ikke befinne seg i samme enpartikkeltilstand

Dette er Paulis eksklusjonsprinsipp; helt sentralt i forbindelse med det periodiske system.

For to bosoner kan en symmetrisk topartikkeltilstand lages slik:

$$\Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_i(1) \phi_j(2) + \phi_j(1) \phi_i(2) \}$$

Vi ser at $\phi_i = \phi_j$ ikke er noen hindring for bosoner.

Mer generelt: I et system med mange bosoner kan alle partiklene befinne seg i en og samme grunntilstand ϕ_0 , ved tilstrekkelig lav temperatur. Fenomenet kalles Bose-Einstein-kondensasjon. Eksempler: Superflytende ${}^4_2\text{He}$.

Superledning; kondensasjon av Cooper-par.

Det periodiske system:

H: Orbitaler $\Psi_{nlm}(\vec{r})$. $\Psi_{100} = 1s$, $\Psi_{200} = 2s$ osv.
 Grunntilstand: Elektronet i $1s$.
 Elektronkonfigurasjon: $1s$ (evt $1s'$)

TUSL er ikke eksakt løsbart for andre atomer.
 Nøyaktige numeriske løsninger har samme struktur som i H-atomet, med

$$E(1s) < E(2s) < E(2p) < E(3s) < E(3p) < E(4s) < E(3d) < E(4p) < E(5s) < E(4d) < E(5p) < E(6s) < E(4f) < E(5d) \dots$$

Grunntilstanden til et atom konstrueres i henhold til aufbau-prinsippet: Elektroner i orbitaler med lavest mulig energi; inntil 2 i hver orbital, med motsatt spinn.
 Hundts (første) regel: Så stort totalspinn S som mulig.

He: $1s^2$ ($S=0, L=0$ (total dreieimpuls))

Li: $1s^2 2s$ ($S=1/2, L=0$)

Be: $1s^2 2s^2$ ($S=0, L=0$)

B: $1s^2 2s^2 2p$ ($S=1/2, L=1$)

C: $1s^2 2s^2 2p^2$ ($S=1$)

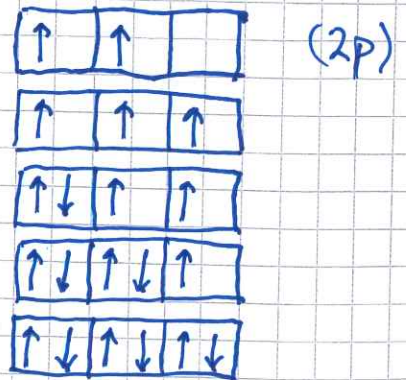
N: $1s^2 2s^2 2p^3$ ($S=3/2$)

O: $1s^2 2s^2 2p^4$ ($S=1$)

F: $1s^2 2s^2 2p^5$ ($S=1/2$)

Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$ ($S=0$)

...



Edelgasser : He ($1s^2$), Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$),
Ar ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) osv. Har et stort energigap fra
høyeste okkuperte tilstand til laveste ledige tilstand.
Er derfor lite reaktive.

Alkalimetaller : Li, Na, K, ... Har 1 elektron som
relativt lett kan avgis eller deles med andre atomer.

Halogener : F, Cl, Br, ... Mangler 1 elektron for å oppnå
"robust edelgasskonfigurasjon". Danner stabile salter
med alkalimetallene (NaCl osv).



Molekylorbitaler (MO) = enpartikkeltilstander
som kan uttrykkes som lineære kombinasjoner
av atomære orbitaler (LCAO) :

$$\begin{matrix} \psi \\ \uparrow \\ \text{MO} \end{matrix} = \sum_{\mu} c_{\mu} \begin{matrix} \phi_{\mu} \\ \uparrow \\ \text{AO} \end{matrix}$$

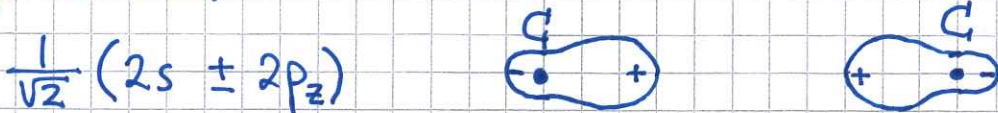
Molekylets grunntilstand tilsvarer at elektronene
okkuperer MO (inntil 2 i hver MO) med så
lav energi som mulig.

Eks: sp -hybridisering i karbon i C_2H_2 .

Lineært molekyl, med "tippelbinding" mellom C-atomene:



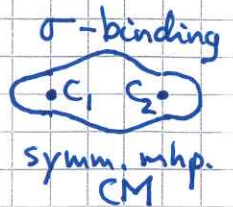
14 elektroner, hvorav 4 som okkuperer $1s$ -orbitaler i de to C-atomene; disse bidrar ikke til å danne bindinger. 10 valenselektroner (4 fra C, 1 fra H) okkuperer 5 MO som kan uttrykkes som lin.komb. av $1s$ fra H og $2s$ og $2p$ fra C. Hver C har en $2s$ - og tre $2p$ -orbitaler, med nesten lik energi ($E(2s) \approx E(2p)$). Kan danne sp_z -orbitaler orientert langs z -aksen (dvs rotasjonssymmetriske mhp z -aksen):



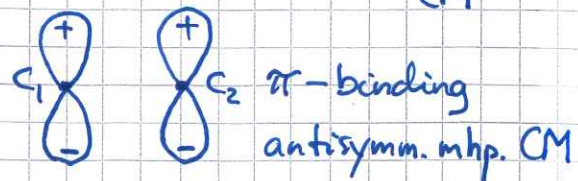
$H-C : \frac{1}{\sqrt{3}}(1s_H + 2s_C - 2p_{zC})$

$C-H : \frac{1}{\sqrt{3}}(1s_H + 2s_C + 2p_{zC})$

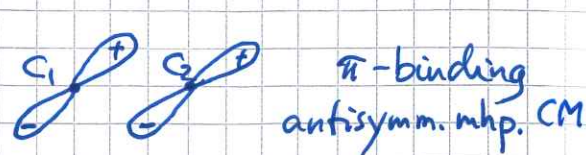
$C_1 \equiv C_2 : \frac{1}{\sqrt{4}}(2s_{C_1} + 2p_{zC_1} + 2s_{C_2} - 2p_{zC_2})$



$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{xC_1} + 2p_{xC_2})$



$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{yC_1} + 2p_{yC_2})$



Tilsvarende:

