

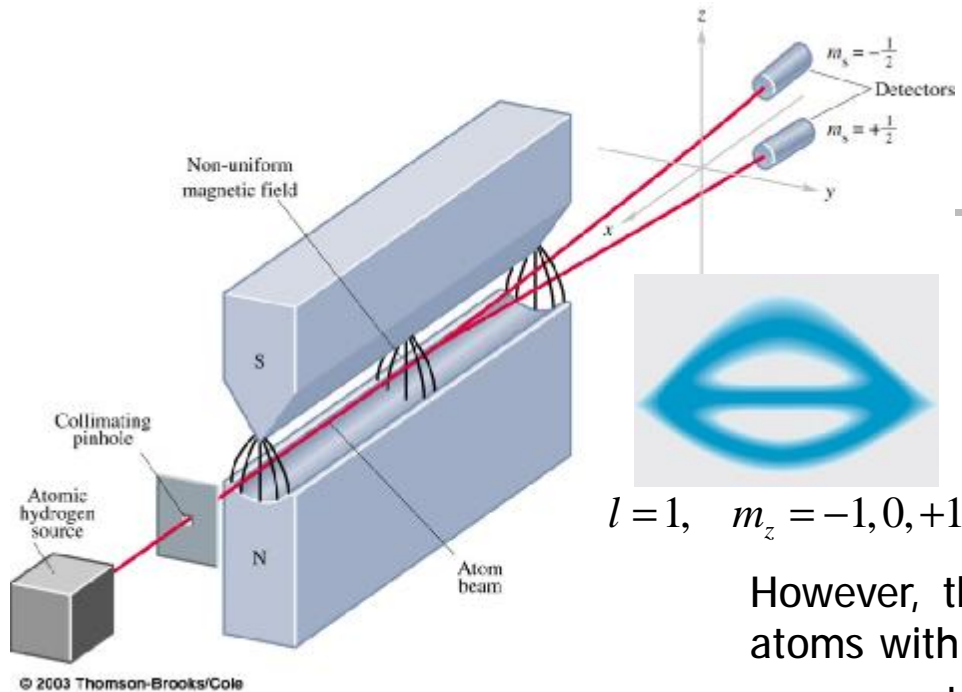


Liaison Chimique '07

Chap. III: Spin électronique et principe de Pauli

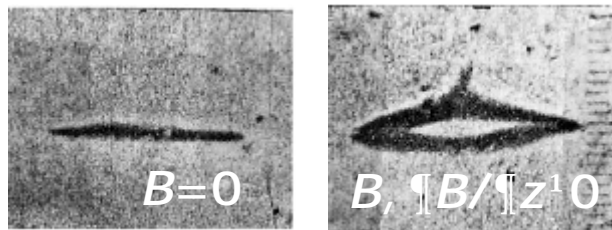
(Modified) Stern-Gerlach Experiment

Spatial quantization of m_z for atoms was demonstrated by Stern-Gerlach experiments (1921).



A beam of neutral atoms is directed into an *inhomogeneous* magnetic field. “Classical” expectation: atoms will experience a force ($F = m \nabla B / \nabla z$), and, because m is randomly oriented, the beam will be broadened. Observation: the beam is split into several distinct parts, which reflects quantization of m_z . If one considers only orbital angular momentum, the number of components should be *odd* ($2l+1$).

However, the beam splitting was observed even for the atoms with $l=0$ in H, Ag), but in this case the number of components was the ground state (e.g., *even* (2)). This observation prompted Goudsmit & Uhlenbeck to suggest that an electron should possess an intrinsic angular momentum with $S_z = \pm(1/2)\hbar$.



Beam splitting for H atoms

The electron spin magnetic moment :

$$s = \frac{1}{2}$$

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

$$m_s = -\frac{e}{m_e} S$$

$$m_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2m_e} = \pm m_B$$



Spin électronique

En 1925, Uhlenbeck et Goudsmit ont proposé un **moment angulaire intrinsèque pour l'électron** afin d'expliquer la structure fine du sodium. Il s'ajoute au moment angulaire orbitaire classique : c'est le **moment angulaire de spin** ou plus simplement « **spin** ». Il s'agit d'un **effet purement relativiste**.

Quelques rappels : (mêmes règles que pour L^2, L_x, L_y et L_z)

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (\text{opérateurs hermitiens et linéaires})$$

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, [S_y, S_z] = i\hbar S_x, [S_z, S_x] = i\hbar S_y$$

Valeurs propres de S^2 : $s(s+1)\hbar^2$

Valeurs propres de S_z : $m_s \hbar^2$

$$m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$$



Spin électronique (II)

Quelques rappels : (suite)

Pour $s=1/2$ (électron) : les valeurs propres de S_z sont $-1/2 \hbar$ et $+1/2 \hbar$
Les fonctions propres correspondantes sont notées α et β

$$S_z a = +\frac{1}{2} \hbar^2 a \quad \text{et} \quad S_z b = -\frac{1}{2} \hbar^2 b$$

Remarque : S_z ne commute pas avec S_x et S_y donc α et β ne sont pas fonctions propres de ces opérateurs

Les fonctions d'onde que nous connaissons dépendent des coordonnées spatiales.
Quelle est la variable des fonctions propres de spin α et β ?

On parle parfois de la coordonnée de spin ω mais plus souvent, on prend le nombre quantique de spin m_s comme variable :

$a = a(m_s)$ et $b = b(m_s)$ \longrightarrow
(orthonormales)

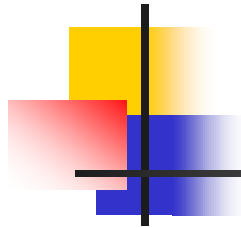
$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |a(m_s)|^2 = 1 \quad \text{et} \quad \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |b(m_s)|^2 = 1$$

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} a^*(m_s) b(m_s) = 0$$



Fermions

- ✓ Fermions are particles with half-integer spin
- ✓ spin $\frac{1}{2}$ → proton, neutron, quark, electron, and neutrino.
- ✓ spin $\frac{3}{2}$ → ${}^5\text{He}_2$ in ground state and Δ -baryons (excitations of the proton and neutron)-
Excitations will change the spin only by an integer amount.
- ✓ The basic building blocks of atoms are all fermions; composite particles (nuclei, atoms, molecules) made of an odd number of protons, neutrons and electrons are also fermions, whereas those made of an even number are bosons.



Fermion

FERMIONS

matter constituents
spin = 1/2, 3/2, 5/2, ...

Leptons spin = 1/2		
Flavor	Mass GeV/c ²	Electric charge
ν_e electron neutrino	$<1 \times 10^{-6}$	0
e^- electron	0.000511	-1
ν_μ muon neutrino	<0.0002	0
μ^- muon	0.106	-1
ν_τ tau neutrino	<0.02	0
τ^- tau	1.7771	-1

Quarks spin = 1/2		
Flavor	Approx. Mass GeV/c ²	Electric charge
u up	0.003	2/3
d down	0.006	-1/3
c charm	1.3	2/3
s strange	0.1	-1/3
t top	175	2/3
b bottom	4.3	-1/3



Bosons

- ✓ Bosons are particles with integer spin:
- ✓ Higgs boson, pion are bosons with spin 0.
- ✓ ρ -meson, photon, W and Z bosons and gluons are examples of bosons with spin 1.



Spin et atome d'hydrogène

Dans notre Hamiltonien non relativiste, les variables de spin n'apparaissent pas, il est seulement fonction des coordonnées spatiales. On peut donc séparer la fonction d'onde d'un électron en produit d'une fonction d'espace et de spin :

$$\psi = \underset{\text{Fonction d'espace}}{\mathbf{j}(x, y, z)} \underset{\text{Fonction de spin}}{\mathbf{S}(m_s)} \quad \text{avec } \mathbf{S}(m_s) = \mathbf{a}(m_s) \text{ ou } \mathbf{b}(m_s)$$

On peut écrire :

$$H [\mathbf{j}(x, y, z) \mathbf{S}(m_s)] = \mathbf{S}(m_s) H \mathbf{j}(x, y, z) = E [\mathbf{j}(x, y, z) \mathbf{S}(m_s)]$$

Nous obtenons donc les **mêmes énergies**. Seul le spin fait la différence :

$$\mathbf{j}(x, y, z) \begin{cases} \mathbf{j}(x, y, z) \mathbf{a} \\ \mathbf{j}(x, y, z) \mathbf{b} \end{cases} \quad \text{Dégénérescence : } 2n^2 \text{ (au lieu de } n^2)$$



Principe de Pauli

- **Systeme classique** : si l'on considère n particules identiques, il est possible de les distinguer en spécifiant le chemin que suit chacune d'entre elles.
- **Systeme quantique** : le principe d'incertitude nous indique qu'il est impossible de suivre le chemin exact emprunté par une particule microscopique. Si ces particules sont identiques, il est donc impossible de les distinguer.

La fonction d'onde d'un système de particules identiques interagissant entre elles doit satisfaire ce principe d'indiscernabilité

Ex (cf. TD1 pour plus de détails) :

f.o. pour premier état excité de He : $j = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)]$ et non pas : ~~$j = 1s(1)2s(2)$~~



Principe de Pauli (II)

D'une manière générale, quelles sont les restrictions dues au principe d'indiscernabilité pour la fonction d'onde d'un système à n électrons ?

Principe de Pauli (postulat) : la fonction d'onde d'un système d'électrons doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons du système.*

$$Y(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = -Y(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n)$$

Si deux électrons 1 et 2 ont les mêmes coordonnées q (x, y, z, m_s), alors :

$$Y(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) = 0$$

Probabilité nulle de trouver 2 électrons de même spin situés au même point de l'espace

* D'une manière plus générale, la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux fermions ($s=1/2, 3/2$ etc...) et symétrique par rapport à l'échange de deux bosons ($s=0, 1, 2$ etc...)



Principe de Pauli (III)

Conséquence : **répulsion de Pauli**. La probabilité de trouver deux électrons de même spin (m_s identique en fait) et proches l'un de l'autre dans l'espace est très faible.

Remarque : cette répulsion n'est pas une force physique mais reflète le fait que la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.



Spin et atome d'hélium

Etat fondamental : un traitement perturbatif (cf. TD1) indique que la fonction d'onde (fonction d'espace) à l'ordre 0 est $1s(1)1s(2)$ ($1s$: fonction d'onde de He^+). Pour prendre le spin en compte, nous devons multiplier cette fonction par une fonction propre de spin α ou β .

Fonctions de spin possibles (à première vue) : $\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$, $\alpha(1)\beta(2)$, $\alpha(2)\beta(1)$

Impossible ici. La fonction d'onde totale doit être antisymétrique. La fonction d'espace $1s(1)1s(2)$ étant symétrique, la fonction de spin doit être antisymétrique.

violent le principe d'indiscernabilité

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) - b(1)a(2)]$$

(doit être antisymétrique car la fonction d'espace est symétrique)



Déterminant de Slater

He (état fondamental) :

$$\psi_0^{(0)} = 1s(1)1s(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)b(2) - b(1)a(2)]$$

En 1929, Slater remarqua qu'un déterminant satisfaisait le principe d'antisymétrie pour un atome multi-électronique. Voici la **forme du déterminant de Slater** représentant la fonction d'onde ci-dessus :

$$\psi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)a(1) & 1s(1)b(1) \\ 1s(2)a(2) & 1s(2)b(2) \end{vmatrix}$$

Fonction d'onde biélectronique

1s : fonction d'espace ou orbitale
a ou b : fonction de spin
1s.a ou 1s.b : spinorbitale

Fonctions d'onde monoélectroniques

- Remarques :
- colonne : même spinorbitale
 - ligne : même électron
 - 2 colonnes identiques = 2 e⁻ dans la même s.o. -> $\psi=0$



Slater "determinants"

- A determinant changes sign when two rows (or columns) are exchanged.

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{vmatrix} = -2 \qquad \begin{vmatrix} 3 & 4 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} = +2$$

"antisymmetric"

→ Exchanging two electrons leads to a change in sign of the wavefunction.

- A determinant with two identical rows (or columns) is equal to zero.

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} = 0 \qquad \begin{vmatrix} 3 & 3 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

→ No two electrons can occupy the same state. "Pauli's exclusion principle"

Déterminant de Slater (II)

Autres notations utiles :

$$y_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)a(1) & 1s(1)b(1) \\ 1s(2)a(2) & 1s(2)b(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1s(1)} \\ 1s(2) & \overline{1s(2)} \end{vmatrix} = |1s\overline{1s}|$$

avec : $1s(1) = 1s(1).a(1)$
et $\overline{1s(1)} = 1s(1).b(1)$

On n'indique
que les s.o.

Cas général :

$$y(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} c_1(1) & c_2(1) & \dots & c_n(1) \\ c_1(2) & c_2(2) & \dots & c_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_1(n) & c_2(n) & \dots & c_n(n) \end{vmatrix} = |c_1 \dots c_n|$$

χ : s.o.
 α ou β

N-Electron Wavefunction: Slater Determinant

- **N-electron wavefunction** approximated by a product of **N one-electron wavefunctions** (hartree product).

$$\prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad [\text{that is, } \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_n(\mathbf{r}_n)]$$

- It should be antisymmetrized ($\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$).

$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)$ Hartree product is not antisymmetric!

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1) \}$$
$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_1(\mathbf{x}_N) \\ \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_N(\mathbf{x}_1) & \chi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} = \mathcal{A} \left\{ \prod_{i=1}^{n_{elec}} \chi_i(\mathbf{x}_i) \right\}$$

Marriage of Special Relativity & Quantum Mechanics



n Relationship between energy, momentum, and rest mass:

$$E = \gamma m_0 c^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{m_0^2 c^2 / (p^2 + m_0^2 c^2)}} \Rightarrow$$

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4.$$

n Dirac (1902-1984) writes down an analogous equation to incorporate **relativity** into the **quantum mechanics** of electrons. This equation implies that electrons must have **spin angular momentum**. (The reasoning involves very elegant mathematics which is, unfortunately, too complicated to explain here.)

n He also finds that his equation has **two solutions for the energy** of a free electron:

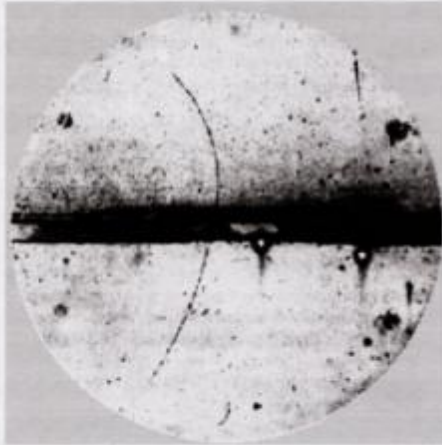
$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}.$$

n Moreover, the nature of Dirac's equation is such that he cannot simply discard one of the solutions without discarding the other. But what can be meant by a solution where the **total energy, including rest energy, is negative?**

$$E = \pm m_0 c^2.$$

Positrons in Cosmic Rays

Discovery of positron



Dirac equation (1928) has negative energy solutions. Antiparticles.

1932 Anderson discovers e^+ in cosmic ray event in cloud chamber. Curvature opposite to e^- . Magnet polarity checked! Direction of track given by energy lost as lead plate traversed.

Application of spin

Giant Magneto Resistance (GMR) & spintronic (Nobel Prize 2008 at Fert)
Quantum Computer (to be devopped....)
Eletron Paramagnetic Resonance

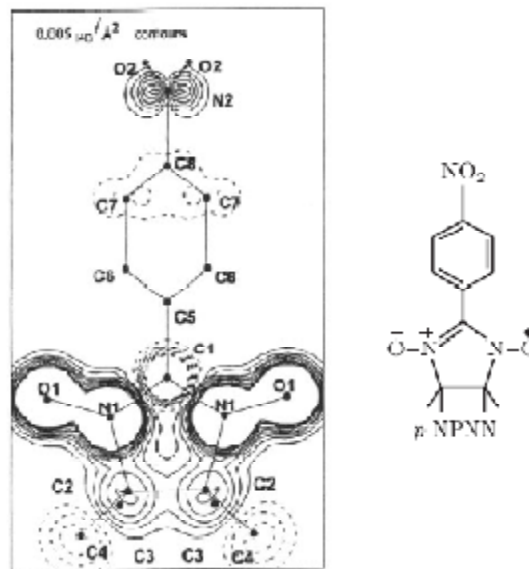


Figure 6. The spin density map obtained from polarized neutron diffraction experiments (after [22]) for p-NPNN (molecular structure shown to the right), contours at $0.005 \mu_B \text{\AA}^{-2}$.