הספין האלקטרוני:

הספין הגרעיני הוא רעיון שהתגלה בצורה ניסיונית. הניסיון עסק באטומי נתרן ובספקטרום שלהם. כשבדקו את ספקטרום הפליטה הצהוב של אטומי הנתרן גילו שני מעברים קרובים מאוד זה לזה (מרחקים ספקטרלים שלא ניתן להסבירם באמצאות משוואת שרדינגר). שני מדענים הציעו מודל שבו לאלקטרון יש תנע זוויתי פנימי, נוסף על התנע הזוויתי של האורביטלות. לתנע זוויתי זה קראו **ספין**.
בשנת 1928 דיראק ניסח את תורת הקוונטים היחסותית בה הספין האלקטרוני מופיע באופן טבעי.

באופן זהה לתנע הזויתי $\vec{L}$, קיים תנע זויתי $\vec{S}$, של הספין :

$$\hat{L} \qquad \hat{S} \quad ; \quad \hat{L}_x \qquad \hat{S}_x$$
$$\hat{L}_y \qquad \hat{S}_y \quad ; \quad \hat{L}_z \qquad \hat{S}_z$$

ובאופן זהה למשוואת שרדינגר של התנע הזויתי

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta,\varphi)$$

קיימת משואה זהה של הספין האלקטרוני. לספין S יש רק שני מצבים אפשריים α,β :

$$\chi = \alpha, \beta$$

אם כך משוואת שרדינגר של הספין היא:

$$\hat{S}^2 \chi = \hbar^2 s(s+1)\chi$$

כאשר מתקיים:

$$\chi = \alpha \quad \to \quad s = \frac{1}{2}$$
$$\chi = \beta \quad \to \quad s = \frac{1}{2}$$

ובאופן פרטי לכל מצב משוואת שרדינגר הבאה:

$$\hat{S}^2 \alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 \alpha$$
$$\hat{S}^2 \beta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 \beta$$

בתנע הזויתי אנו יודעים כי

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta,\varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta,\varphi)$$

על אותו המשקל , עבור הספין מתקיים:

$$\hat{S}_z \chi = m_s \hbar \chi$$

ואם נפרט עבור כל מקרה פרטי של הספין:

$$\hat{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha$$
$$\hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta$$

לאופרטורים $\hat{S},\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z$ יש את אותה אלגברה כמו לאופרטורים של התנע הזוויתי, כלומר אותו יחס חילוף:

$$\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right] = i\hbar\hat{L}_z \Leftrightarrow \left[\hat{S}_x,\hat{S}_y\right] = i\hbar\hat{S}_z$$

הפונקציות העצמיות של אופרטור הספין הן אורתוגונליות, כלומר מקיימות את התנאים הבאים:

$$<\alpha|\alpha> = \int\alpha^*\alpha d\tau = 1 \quad\rightarrow\quad \langle\beta|\beta\rangle = 1 \quad\rightarrow\quad \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0$$

אלקטרון הנע במרחב תלת-ממדי , בנוסף לשלוש דרגות החופש המרחביות, יש לו עוד שתי דרגות חופש של ספין עם שני מספרים קוונטים- s,m_s . במילים אחרות , אלקטרון באטום המימן מאופיין בחמישה מספרים קוונטים. פונקצית הגל תהיה מכפלה של פונקצית הגל שמצאנו מוכפלת בפונקצית ספין , כלומר:

$$\Psi = \Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)\chi_{s.m_s}$$

עבור מספר קוונטי ראשי יש n^2 מצבים מנוונים. עם הספין כל מצב הוכפל בשני מצבים ולכן בסה"כ הניוון הוא $2n^2$.

עקרון פאולי:

עקרון זה הוא פוסטולט המסביר את התיאוריה. עפ"י עקרון זה, פונקצית הגל הכוללת של מערכת אלקטרונים צריכה להיות אנטי סימטרית ביחס להחלפת שני אלקטרונים. כמו כן כתוצאה מעיקרון אי הוודאות אין באפשרותנו לעקוב אחר המסלול אותו מבצעים האלקטרונים, ולכן במערכת בעלת חלקיקים זהים לא ניתן להבדיל בין החלקיקים השונים.

באטום המימן אין חשיבות לעקרון פאולי שכן יש רק אלקטרון אחד. אולם עבור אטום הליום יש חשיבות לעקרון פאולי שכן יש שני אלקטרונים (חלקיקם זהים). נבדוק האם הפונקציה שחישבנו בתחילת הפרק מקיימת את העיקרון הזה:

$$\Psi_{1s1s} = 1s(1)1s(2) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\frac{1}{\pi}e^{-Zr_1/a_0}e^{-Zr_2/a_0} = 1s(\vec{r}_1)1s(\vec{r}_2)$$

נחליף בין האלקטרונים:

$$\Psi_{1s1s} = 1s(2)1s(1) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\frac{1}{\pi}e^{-Zr_2/a_0}e^{-Zr_1/a_0} = 1s(\vec{r}_2)1s(\vec{r}_1)$$

הפונקציה לא החליפה סימן, ולכן פונקציה זו לא מקיימת את עקרון פאולי. נסכם ונבהיר כי על פונקצית הגל האלקטרונית לקיים גם כן שני תנאים בדומה לפונקצית הגל הכוללת:

1. הפונקציה צריכה להיות אנטי סימטרית להחלפת שני אלקטרונים, כלומר צריכה להחליף סימן.
2. האלקטרונים הם חלקיקים זהים ולא ניתן להבדיל ביניהם.

<u>שני תנאים אלו מובילים לכך שניתן לאכלס רק שני אלקטרונים בכל רמה אנרגטית.</u>

אם כך, מהי פונקצית הגל הכללית (מרחבית + ספין) של זוג האלקטרונים באטום הליום? נבחן מספר מצבים אפשריים עבור פונקצית גל מרחבית $\Psi = 1s(1)1s(2)$:

1. $\Psi = 1s(1)1s(2)\alpha(1)\alpha(2)$: $\alpha(1)\alpha(2)$ הנה פונקציה סימטרית להחלפת אלקטרונים, כמו כן לא ניתן להבדיל בין האלקטרונים בפונקציה זו. הפונקציה הכוללת לא מקיימת את עקרון פאולי שכן התנאי הראשון של פונקצית הגל האלקטרונית לא מתקיים.
2. $\Psi = 1s(1)1s(2)\beta(1)\beta(2)$: $\beta(1)\beta(2)$ פונקציה סימטרית להחלפת אלקטרונים, כמו כן לא ניתן להבדיל בין האלקטרונים בפונקציה זו. הפונקציה הכוללת לא מקיימת את עקרון פאולי שכן התנאי הראשון של פונקצית הגל האלקטרונית לא מתקיים.
3. $\Psi = 1s(1)1s(2)\alpha(1)\beta(2)$: $\alpha(1)\beta(2)$ ניתן להבדיל בין האלקטרונים בפונקציה זו ולכן היא לא מקיימת את עקרון פאולי.

ניתן ליצור קומבינציה לינארית ממצבי הספין השונים והם לא ישנו את האנרגיה שכן האנרגיה אינה תלויה בספין.

4. $\Psi = 1s(1)1s(2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\right)$: אמנם לא ניתן להבחין בין שני האלקטרונים כפי שמתבקש מעקרון פאולי, אולם הפונקציה סימטרית להחלפת שני אלקטרונים, ולכן אינה עונה על עיקרון פאולי. המקדם $\frac{1}{\sqrt{2}}$ נובע מנרמול של הפונקציה:

$$\frac{1}{2} < \alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)|\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)>=$$

$$=\frac{1}{2}\begin{pmatrix} <\alpha(1)\beta(2)|\alpha(1)\beta(2)> + <\alpha(1)\beta(2)|\beta(1)\alpha(2)> \\ + <\beta(1)\alpha(2)|\alpha(1)\beta(2)> + <\beta(1)\alpha(2)|\beta(1)\alpha(2)> \end{pmatrix}=$$

$$<\alpha(1)\beta(2)|\alpha(1)\beta(2)>=<\beta(1)\alpha(2)|\beta(1)\alpha(2)>=1$$

$$<\alpha(1)\beta(2)|\beta(1)\alpha(2)>=<\beta(1)\alpha(2)|\alpha(1)\beta(2)>=0$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} < \alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)|\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)>=\frac{1}{2}\cdot 2=1$$

5. $\Psi = 1s(1)1s(2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\right)$: בפונקציה זו לא ניתן להבחין בין שני האלקטרונים כפי שמתבקש מעקרון פאולי, ובנוסף הפונקציה אנטיסימטרית להחלפת שני אלקטרונים, ולכן היא עונה על עיקרון פאולי.

קיימות ארבע פונקציות גל של הספין אלקטרוני המקיימות את התנאי של חוסר ההבדלה בין האלקטרונים. אלו הן הפונקציות $\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$, $\left(\alpha(1)\beta(2)\pm\alpha(2)\beta(1)\right)/\sqrt{2}$. פונקציות אלו אורתוגונליות זו לזו. הפונקציה היחידה שהיא אנטי סימטרית להחלפת שני אלקטרונים היא $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\right)$, ולכן אם נכפיל פונקציה זו בפונקצית הגל המרחבית, שהיא סימטרית להחלפת שני אלקטרונים, נקבל פונקצית גל כוללת המקיימת את עקרון פאולי, וזו למעשה פונקצית מצב היסוד של אטום הליום:

$$\boxed{\Psi = 1s(1)1s(2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\right)}$$

נראה שאכן פונקציה זו היא אנטי סימטרית להחלפת שני אלקטרונים:

$$P_{12}\Psi = \Psi$$

$$P_{21}\Psi = 1s(2)1s(1)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(2)\beta(1)-\beta(2)\alpha(1)\right) = -1s(1)1s(2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\right) = -\Psi$$

וכך הוכחנו כי פונקציה זו מקיימת את עקרון פאולי על כל תנאיו.

נרצה כעת למצוא את המצב המעורר הראשון:

$$E_{n_1 n_2} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0}\left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right)$$

כאשר $n_1=1, n_2=1$ זהו מצב היסוד, וכאשר $n_1=1, n_2=2$ זהו המצב העורר הראשון.

ננסה את פונקצית גל הבאה: $\Psi = 1s(1)2s(2)$

אך פונקצית גל זו לא מקיימת את עקרון פאולי שכן ניתן להבדיל בין שני האלקטרונים.

אם כך ננסה פונקצית גל שונה: $\Psi = 2s(1)1s(2)$

אך פונקצית גל זו גם כן לא מקיימת את עקרון פאולי שכן ניתן להבדיל בין שני האלקטרונים.

אך שתי פונקציות גל אלו מתארות שני מצבים מנוונים ולכן ניתן לעשות קומבינציה לינארית ביניהן בלי שהאנרגיה תשתנה:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)\right)$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\right)$$

חשוב לציין כי אין מצב מעורר אחד, אלא תמיד יהיו לפחות שני מצבים.

נבחן את שתי הפונקציות החדשות שהתקבלו.

הפונקציה $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)\right)$ מתארת מצב סימטרי ביחס להחלפת שני אלקטרונים. כדי שפונקצית הגל הכוללת תהיה אנטי סימטרית אנו צריכים להכפיל פונקציה זו בפונקצית ספין אנטי סימטרית, וכזו יש רק אחת כפי שכבר ראינו קודם והיא $\left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right)$. ומכאן שפונקצית הגל הכוללת תהיה:

$$\Psi = \frac{1}{2}\left(1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)\right)\left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right)$$

הפונקציה $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\right)$ מתארת מצב אנטי סימטרי ביחס להחלפת שני אלקטרונים. כדי שפונקצית הגל הכוללת תהיה אנטי סימטרית אנו צריכים להכפיל פונקציה זו בפונקצית ספין סימטרית, וכאלו יש שלושה כפי שכבר ראינו קודם והן $\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$, $\left(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\right)/\sqrt{2}$. אם כך אנו מקבלים שלוש פונקציות גל נוספות המתארות את המצב המעורר הראשון:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\right)\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\right)\beta(1)\beta(2)$$

$$\Psi = \frac{1}{2}\left(1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\right)\left(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right)$$

לסיכום נאמר כי יש בסה״כ 4 פונקציות המתארות מצב מעורר. לפונקציה שהיא אנטי סימטרית בספין קוראים סינגלט, לשלושת הפונקציות הסימטריות בספין קוראים טריפלט.

בקרוב שלנו לכל המצבים המעוררים יש אותה אנרגיה, אך במציאות המצב הוא שונה כיוון ובתיאור זה הזנחנו קורלציות, ולכן במציאות הטריפלט הוא ברמה קצת יותר נמוכה מהסינגלט. בטריפלט הסיכוי למצוא את 2 האלקטרונים באותו מקום שווה זהותית לאפס!! ולכן פיסיקלית הוא המצב המועדף יותר, ומכאן שתהיה לו אנרגיה נמוכה יותר מהסינגלט.