ספין

בטיפול אותו ביצענו עד כה לא התייחסנו כלל לספין האלקטרון. הסיבה לכך היא שכל המערכות בהן טיפלנו הן חד- ודו-אלקטרוניות ולכן יכולנו להתעלם מהספין (לפחות בקירוב). באטום הליום, לדוגמא, כשטיפלנו במצב היסוד אכלסנו את 2 האלקטרונים במצב 1s (בקירוב סדר (0)), כאשר נדרשנו לעבור לטפל באטום ה-Li, אשר נתעלם מהספין האלקטרוני, אזי האלקטרון השלישי יתאכלס גם הוא במצב 1s. אנו יודעים מן הניסיון דבר זה אינו אפשרי ולכן עלינו להתייחס לספין האלקטרוני.

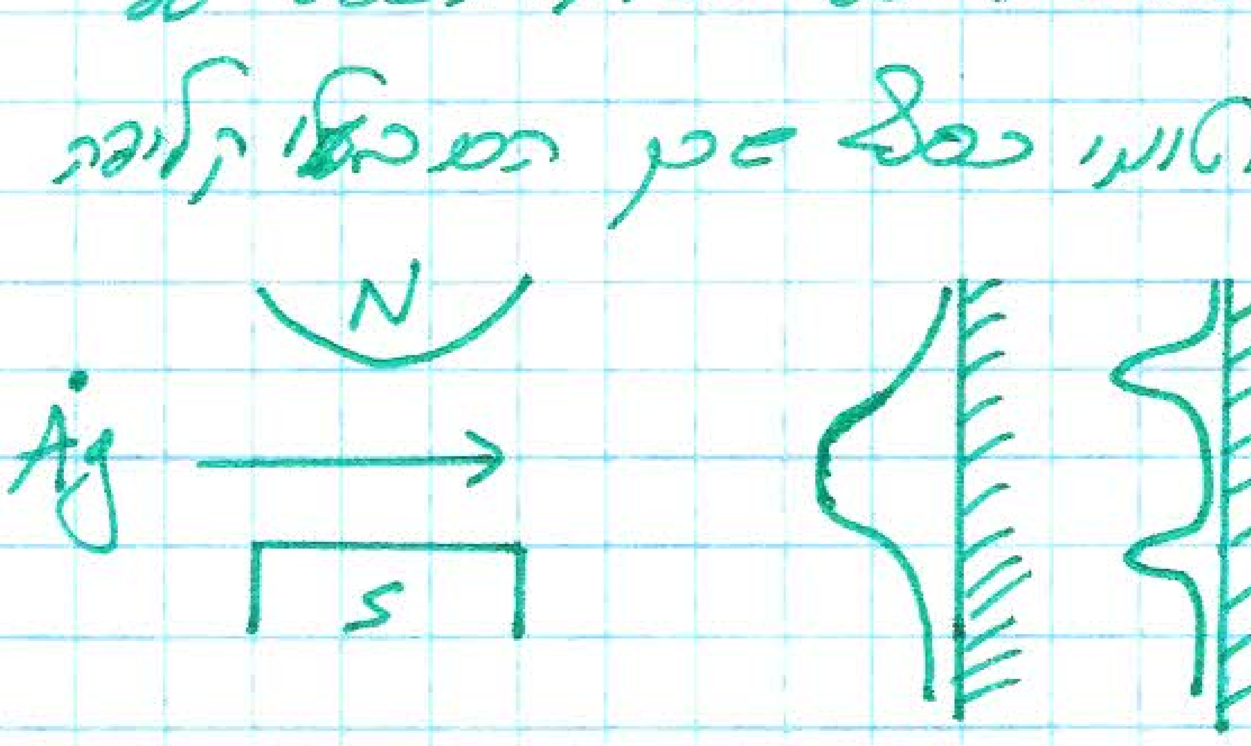
למרות במסגרת תורת הקוונטים כפי שניתנה ע"י שרדינגר הספין האלקטרוני אינו מופיע. אולם עדויות ניסויות שהצטברו בהתפתחות התורה הצביעו לכך שקיימת דרגת חופש אלקטרונית שלא באה בחשבון בתאוריה. 1924-1925

לדוגמא, בספקטרום הפליטה הצהובה של אטום הנתרן נתגלו פיצולים קטנים של קווי הפליטה. פיצולים אלו היו קטנים מכדי שיתאימו למעברים ספקטרליים שמשוואות שרדינגר מנבאות. הם מקושרים לפיצולים כפולים הנקראים דובלט.

דוגמא נוספת הייתה כאשר הכניסו אטומים לשדות מגנטיים. הפיצולים הנוספים של הרמות שנקראו אפקט זימן. בחלק מהמקרים אכן קיבלו את האפקט המשוער אולם בחלק אחר של המקרים האפקט הנמדד היה אחר לחלוטין.

Gerlach Stern

בשנת 1922 שטרן וגרלך ירו אטומי כסף אל תוך שדה מגנטי לא הומוגני, ובדקו איך נראית ספקטרת הפגיעה של אטומי הכסף על מסך שמצדו השני של השדה. הם בחרו באטומי כסף שכן הם בעלי קליפה מלאה עם אלקטרון בלתי מזווג.



הטענה הייתה כי אם לאטום הכסף מומנט מגנטי, ושדה המומנט הזה רנדומלי אזי מצפים לקבל התפלגות גאוסית של מיקומי הפגיעה של אטומי הכסף סביב המרכז. תלוי ברכיב z מעלה נחלקת כלפי מטה בהתאם למומנט המגנטי הרנדומלי שלהם. בפועל התקבלה התפלגות בי-מודלית.

כיוון שמצבי הנ"צ שונים מושפעים משדות מגנטיים הנתון המוקרים בעלי $l=0$.

כשמדובר בשני מצבי תנ"ז המתאימים שונים של האטום (או למעשה של האלקטרון הבודד מצוי באטום). אולם אנו יודעים כי לפי מכניקת הקוונטים תנ"ז הוא גודל מקוונטט כך שלגבי ערך של המספר הקוונטי המשני של התנ"ז l ישנם $2l+1$ מצבי תנ"ז אפשריים (ראו הדוגמה עבור רוטור קשיח).

במקרה שלפנינו הניוון הוא 2 כלומר: $2l+1=2 \Rightarrow l=\frac{1}{2}$

כלומר, מכאן אנו מסיקים כי כל אטומי הכסף נמצאים במצב קוונטי עבורו אזי הניוון הכפול של מצבי תנ"ז מתאים למצב בעל $l=\frac{1}{2}$ אולם במכניקת הקוונטים של שרדינגר l היה מספר שלם אינטגרלי ולכן לא היה מובן תנ"ז פיזיקלי שמתאים ל- $l=\frac{1}{2}$.

בשנת 1925 Goudsmit ו- Uhlenbeck הציעו משמעות לפיה לאלקטרון קיימת דרגת חופש פנימית (אינטרינזית) של תנ"ז פנימי שאינה קשורה לסיבוב מרחבי של האלקטרון. למעשה המתכונת של דרגת חופש זו היא יחודית ואין לה שום אנלוגיה בקלאסי ולכן הוא אינו ניתן לתאור ע"י סיבוב מרחבי של ה-e.
לתנ"ז הפנימי הזה קראו ספין.

כיום אנו מתקשים להסביר במונחים שרדינגר שלפיה עבדנו עד כה עלינו להכניס ידנית את קיום דרגת החופש של הספין כבר בשלב ההנחה (עוד לפני הוכחת קיומו) שכן הוא אינו נובע באופן טבעי מן הפוסטולטים שלה. למעשה עלינו להוסיף לפוסטולטים שמנינו עד כה את עובדת קיום הספין ותכונותיו.

עלינו להוסיף את התכונות הנדרשות לתאוריה.

בשנת 1928 Dirac ניסח משוואה מתמטית מתקדמת והכללית לתאר אפקטים קוונטיים-יחסותיים. משוואה זו מכילה את הספין באופן טבעי ואין צורך להכניס אותו מבחוץ. משוואה זו אף ניבאה את קיום הפוזיטרון (האנטי-חלקיק של האלקטרון) אשר התגלה בפועל ב-1932 וחיזק את המשוואה. אנחנו לא נטפל במשוואת דירק (במשוואה זו, בין היתר, עוסק הקורס המתקדם של [illegible]) אלא נכניס את הספין אל משוואת שרדינגר מבחוץ.

~~לאחר מכן, התברר להשערת Goudsmit ו- Uhlenbeck לגבי הספין~~
~~מתאים לתנ"ז פנימי בעל $l=\frac{1}{2}$. בנוסף לתאור בלבד, נשאר משום~~
~~באותו l המיוצג תנ"ז מרחבי. ולכן נזקקו למטרה אחרת~~
~~[illegible] שלושה אופרטורים.~~

לשם כך, נצטרך להשערת Uhlenbeck ו-Goudsmit לפיה הספין מתנהג כתנע"ז פנימי בעל $l=1/2$. כיוון שמדובר בגודל מדיד, אזי לפי הפוסטולט הבסיסי של מכניקת הקוונטים, עליו להיות מתואר ע"י <u>אופרטור</u>. בכדי למנוע בלבול נמנע מהשימוש באות l המייצגת תנע"ז מרחבי ונשתמש באות s לתאר אופרטורי הספין.

נגדיר שלושה אופרטורים $\hat{s}_x,\hat{s}_y,\hat{s}_z$ שהם אנלוגיים ל- $\hat{l}_x,\hat{l}_y,\hat{l}_z$ ומקיימים את כל התכונות שמקיימים אופרטורי תנע"ז. לדוגמא נגדיר את האופרטור $\hat{s}^2=\hat{s}_x^2+\hat{s}_y^2+\hat{s}_z^2$ ואז האופרטורים $\hat{s}_x,\hat{s}_y,\hat{s}_z$ יהיו חלופים עמו:

$$[\hat{s}_x,s^2]=[\hat{s}_y,s^2]=[\hat{s}_z,s^2]=0 \quad ; \quad [\hat{s}_x,\hat{s}_y]=i\hbar\hat{s}_z \; ; \; [\hat{s}_y,\hat{s}_z]=i\hbar\hat{s}_x \; ; \; [\hat{s}_z,\hat{s}_x]=i\hbar\hat{s}_y$$

וקיימות פונ' עצמיות במרחב הספין (ולא במרחב הממשי) שנסמן ב $|\chi_{s,m_s}\rangle$ שמקיימות:

$$\begin{cases}\hat{s}^2|\chi_{s,m_s}\rangle=s(s+1)\hbar^2|\chi_{s,m_s}\rangle \\ \hat{s}_z|\chi_{s,m_s}\rangle=m_s\hbar|\chi_{s,m_s}\rangle\end{cases}$$

וכיוון ש $s=1/2$ נקבל ש- m_s שנע בין $-s$ ל s בקפיצות של 1 יכול לקבל את הערכים $m_s=\pm 1/2$. כלומר המימד של מרחב הספין הוא 2, ולכן אנו נצפה שהצגה המטריצונית של האופרטורים הללו תהיה ממימד 2x2. הצגה זו ניתנת לכתיבה באופן הבא: מצבי up/down α/β

$$\hat{s}_i=\frac{1}{2}\hbar\hat{\sigma}_i \quad ; \quad i=x,y,z$$

המטריצות $\hat{\sigma}_i$ נקראות <u>מטריצות Pauli</u> והן ממימד 2x2:

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} \; ; \; \hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix} \; ; \; \hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

~~בכדי לבחון האם הצגה זו תקפה עלינו לבחון האם יחסי החילוף בין האופרטורים השונים מתקיימים בהצגה זו.~~

~~בהצגה מטריצונית זו פונ' הגל הספיניות ניתנות ע"י:~~

$$\cancel{|\chi_{s,m_s}\rangle=|\chi_{1/2,1/2}\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=|\alpha\rangle=|\uparrow\rangle \; (\text{up}) \; ; \; |\chi_{s,m_s}\rangle=|\chi_{1/2,-1/2}\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=|\beta\rangle=|\downarrow\rangle \; (\text{down})}$$

~~שני הוקטורים הללו מנורמלים ואורתונורמליים.~~

בהצגה מטריצונית זו פונ' הגל הספיניות ניתנות ע"י:

$$\begin{cases} |\chi_{s,m_s}\rangle = |\chi_{1/2,1/2}\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = |\alpha\rangle = |\uparrow\rangle = |up\rangle \\ \qquad\quad |\chi_{1/2,-1/2}\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = |\beta\rangle = |\downarrow\rangle = |down\rangle \end{cases}$$

כפי שניתן לראות שני הוקטורים הללו מהווים סט אורתונורמלי שלם שפורש את מרחב הספין הדו-ממדי.

בכדי לבחון האם הצגה מטריצונית זו תקפה עלינו לבחון האם יחסי החילוף בין האופרטורים השונים בהצגה המטריצונית ומשוואות הערך העצמי המתאימות מתקיימות כנדרש.

כדוגמא נחשב את יחס החילוף $[\hat S_x,\hat S_y]$ שצריך לקיים $[\hat S_x,\hat S_y]=i\hbar\hat S_z$ ונבדוק:

$$[\hat S_x,\hat S_y] = \frac{1}{4}\hbar^2\left[\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\right] =$$

$$= \frac{1}{4}\hbar^2\left[\begin{pmatrix}i&0\\0&-i\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}-i&0\\0&i\end{pmatrix}\right] = \frac{1}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}2i&0\\0&-2i\end{pmatrix} = \frac{i\hbar^2}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix} =$$

$$= i\hbar\cdot\underbrace{\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}}_{\hat S_z} = i\hbar\hat S_z \quad \checkmark$$

באופן דומה ניתן לחשב את יתר יחסי החילוף בין רכיבי האופרטור $\vec{\hat S}$.

נבנה כעת את ההצגה המטריצונית של האופרטור $\hat S^2$:

$$\hat S^2 = \hat S_x^2 + \hat S_y^2 + \hat S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}\left[\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\right] =$$

$$= \frac{\hbar^2}{4}\left[\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\right] = \frac{3\hbar^2}{4}\hat I_{2\times2}$$

מכיון ש-$\hat S^2$ פרופורציוני למטריצת היחידה ולכן יחס החילוף של יתר האופרטורים $\hat S_x,\hat S_y,\hat S_z$ עם $\hat S^2$ מתאפס כנדרש.

נבדוק את קיום משוואות הערך העצמי:

$$\hat S^2|\chi_{1/2,1/2}\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\hbar^2|\chi_{1/2,1/2}\rangle = \underset{1/2}{s}(s+1)\hbar^2|\chi_{1/2,1/2}\rangle$$

$$\hat S^2|\chi_{1/2,-1/2}\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2\hat I\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\hbar^2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\hbar^2|\chi_{1/2,-1/2}\rangle = \underset{1/2}{s}(s+1)\hbar^2|\chi_{1/2,-1/2}\rangle$$

$$\begin{cases} \hat{S}_z|\chi_{1/2,-1/2}\rangle = \frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix}0\\-1\end{pmatrix} = -\frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = -\frac{1}{2}\hbar|\chi_{1/2,-1/2}\rangle = \underbrace{m_s}_{-1/2}\hbar|\chi_{1/2,-1/2}\rangle \\ \hat{S}_z|\chi_{1/2,1/2}\rangle = \frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\hbar|\chi_{1/2,1/2}\rangle = \underbrace{m_s}_{1/2}\hbar|\chi_{1/2,1/2}\rangle \end{cases}$$

לסיום, ניתן לראות כי הייצוג המטריציוני הינו אקוויוולנטי להצגה האופרטורית של אופרטורי הספין, ולכן ניתן להשתמש בה לצורך ביצוע חישובים.

ניתן להגדיר אופרטורי הספין בצורה מטריציונית וכן הפוכה.

הצגנו למעלה שהמצבים $|\alpha\rangle$ ו- $|\beta\rangle$ מהווים בסיס אורתונורמלי שלם הפורש את מרחב הספין. נבדוק אורתונורמליות:

הספין הינו אורתוגונלי ואורתונורמלי במרחב הספין

$$\begin{cases} \langle\alpha|\alpha\rangle = (1\ 0)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = 1 & ; \langle\alpha|\beta\rangle = (1\ 0)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = 0 \\ \langle\beta|\beta\rangle = (0\ 1)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = 1 & ; \langle\beta|\alpha\rangle = (0\ 1)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = 0 \end{cases}$$

~~[illegible]~~.

מרחבי הספין של שני אלקטרונים שונים הינם שני מרחבים נפרדים. אין משמעות לסקלר $\langle\alpha_1|\alpha_2\rangle$ כאשר 1 מייצג אלקטרון 1 ו-2 מייצג אלקטרון שני. ניתן לעשות סקלר רק במצבי ספין של אותו האלקטרון. הספינים של האלקטרונים השונים יכולים לעבור אורתוגונליזציה אך הם מוגדרים במרחבים שונים ואינם אורתוגונליים לאלקטרון 1 והשני אורתוגונלי לאלקטרון השני.

יש לו רכיבים בכיוון x, y, z. והוא מוגדר אורתוגונלי במרחבים שונים במרחב.

לרשום $\langle\alpha_1|\beta_2\rangle$ בסביבה הזאת (...) באמת האלקטרון רק של האורתוגונליות של

מצב האלקטרונים

אם נחזור כעת לאטום המימן, בהתחשב בספין האלקטרון, לפונקציות הגל יהיו 5 מספרים קוונטיים ולא 3. בפתרון את החלק המרחבי של פונקציית הגל של אטום המימן קיבלנו 3 מספרים קוונטיים: $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$. אלקטרון שמאופיין בסט של 3 מספרים קוונטיים מרחביים n,l,m כאן $1s: 1,0,0$ יכול להיות באחד משני מצבי הספין $|\uparrow\rangle$ או $|\downarrow\rangle$. כיוון שהמרחב הממשי ומרחב הספין הם מרחבים נפרדים נוכל כעת לרשום את פונקציות הגל המלאות בפני הספינורית:

$$\overbrace{\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)}^{\text{פוני מרחבית}} \cdot \overbrace{\underbrace{g(s,m_s)}_{\alpha \text{ או } \beta \text{ כאן}}}^{\text{פוני ספין}}$$

מכפלה זו כעת תתאר את מצב האלקטרון.

$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$ כעת במצב n ניתן לקבל $\overset{\text{ספין}}{2}\overset{\text{מרחבי}}{n^2}$ מצבים.

כאשר עוברים לאטומים מרובי אלקטרונים עלינו להגדיר את עקרון פאולי!

עקרון זה נוגד את האינטואיציה שפיתחנו עד כה בפיסיקה הקלאסית. אם נתבונן בשולחן ביליארד אשר עליו כדור אדום וכדור ירוק המתנגשים ניתן לתאר על פי חוקי המכניקה הקלאסית של ניוטון אזי נוכל, בהינתן המיקום והמהירות ההתחלתית של שני הכדורים, לעקוב אחר מסלולותיהם ולהבחין ביניהם. במכניקת הקוונטים לא נוכל לעקוב אחר המסלולים של האלקטרונים עקב עקרון אי הוודאות. וכיוון שהאלקטרונים זהים הם בלתי ניתנים להבחנה!

אנו מוותרים לסמן (label) אלקטרונים.

מכיוון שהתאוריה צריכה לבטא את העובדה שאם נחליף בין שני האלקטרונים במערכת צפיפות ההסתברות (וכל גודל מדיד אחר) לא ישתנה תחת החלפה זו.

נבחן מה המשמעות המתמטית של תכונה זו. נדרוש כי יתקיים:

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

צפיפות ההסתברות אינווריאנטית להחלפת האלקטרונים.

$$\Rightarrow \quad \Psi(2,1) = \underbrace{e^{\theta i}}_{\text{גורם פאזה.}} \Psi(1,2) \quad \Leftarrow$$

כאשר מחליפים בין האלקטרונים פו' הגל תשתנה לכל היותר בגורם פאזה.

שכן:

$$|\Psi(2,1)|^2 = \Psi^*(2,1)\Psi(2,1) = \underbrace{e^{-\theta i}\Psi^*(1,2)e^{\theta i}}_{1}\Psi(1,2) = \Psi^*(1,2)\Psi(1,2) = |\Psi(1,2)|^2$$

אם נחליף בין האלקטרון הראשון לשני פעמיים אנו צריכים לחזור למצב המקורי:

החלפה ראשונה:

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

$$\underset{\text{החלפה שניה.}}{\Psi(1,2) =} e^{\theta i}\Psi(2,1) = e^{\theta i}e^{\theta i}\Psi(1,2) = e^{2\theta i}\Psi(1,2)$$

גורם הפאזה בשני ההחלפות צריך להיות כזה ששני האלקטרונים אינם ניתנים להבחנה.

$$\Rightarrow \quad e^{2\theta i} = 1 \quad \Rightarrow \quad \underline{\underline{\theta = 0, \pi}}$$

ולכן כאשר נחליף פעם אחת בין האלקטרונים נקבל:

$$\Psi(2,1) = e^{\theta i}\Psi(1,2) = \begin{cases} +\Psi(1,2) & \theta = 0 \\ -\Psi(1,2) & \theta = \pi \end{cases}$$

כלומר תחת החלפת אלקטרונים מתקיים:

$$\boxed{\Psi(2,1) = \pm\Psi(1,2)}$$

רק פונקציית הגל צריכה להיות או סימטרית (+) או אנטי-סימטרית (-) תחת החלפת חלקיקים שאינם ניתנים להבחנה.

- **בוזונים:** חלקיקים שפונקציית הגל שלהם סימטרית תחת החלפה של שניים מהם. לחלקיקים אלו ספין שלם (0,1,2,...) והם מקיימים את סטטיסטיקת בוזה-איינשטיין (Bose-Einstein) לפיה במערכת רב-חלקיקית בוזונית יותר מחלקיק אחד יכול להיות במצב נתון כך שכאשר מקררים את המערכת מספיק מתקבלת התעבות בוזה-איינשטיין (Bose-Einstein condensation) בה כל החלקיקים נמצאים במצב היסוד. מצב זה נמצא נסיונית וזיכה את מגליו בפרס נובל בשנת 2001.

מצב של חלקיק מאופיין ע"י המספרים הקוואנטים שלו.

דוגמאות לבוזונים: פוטונים, גלואונים, גרעין אטום ה-^4He (גרעין זה מורכב מארבעה פרמיונים - 2 פרוטונים ו-2 נויטרונים שמובילים בסה"כ גרעין בוזוני).

- **פרמיונים:** חלקיקים שפונקציית הגל שלהם אנטי סימטרית תחת החלפה של שניים מהם. לחלקיקים אלו ספין חצי ($\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},...$) והם מקיימים את סטטיסטיקת פרמי-דיראק (Fermi-Dirac) לפיה במערכת רב-חלקיקית כל מצב יכול להיות מאוכלס בחלקיק אחד לכל היותר כך ששני חלקיקים שונים לא יכולים לאכלס את אותו המצב אם הם בלתי ניתנים להבחנה.

דוגמאות לפרמיונים: אלקטרונים, פרוטונים, נויטרונים, קווארקים, נויטרינו.

הסטטיסטיקה השונה והקשר שבין אופי הספין לסימטריה של פונ' הגל תחת החלפת חלקיקים אינן מתקבלות מנוסחת שרדינגר של תורת הקוונטים ונדרש להוסיף את משוואת דיראק כדי לקבל אותן.

עבור אטום המימן ~~עם~~ ההמילטוניאן שרשמנו עבורו תוספת הספין בסה"כ מכפילה את מספר המצבים האפשריים בפונקציית הגל האלקטרונית. כיוון שפונ' זו היינה פונ' חד-חלקיקית אין משמעות לסימטריה תחת החלפת חלקיקים.

באטום ה-He פונ' הגל האלקטרונית היינה פונ' דו-חלקיקית וכיוון שהאלקטרונים

היות ופרמיונים עליה להיות אנטי-סימטרית להחלפת האלקטרונים.

פונקציית הגל מסדר (0) שבחרנו עבור אטום ה-He היתה:

$\Psi^{(0)}(1,2) = 1s(1)1s(2)$

פו' זו היא סימטרית ולא אנטי-סימטרית להחלפת אלקטרונים. כלומר היא לא מקיימת את הדרישה עבור פרמיונים. לו רצינו לקרב מצב מעורר הפשוט של אטום ה-He היינו רושמים:

$\Psi^{excited(0)}(1,2) = 1s(1)2s(2)$

פו' זו אינה סימטרית ולא אנטי-סימטרית להחלפת אלקטרונים.

לכן נרצה לבנות עבור אטום ה-He (ובהמשך עבור Li) פו', שבדומה למה שרשמנו עבור אטום המימן, תהיה מורכבת ממכפלה של פו' מרחבית ופונקציית ספין שתהיה אנטי-סימטרית להחלפת אלקטרונים. כפי שנראה מייד עבור אטום ה-He פו' הגל הכוללת תהיה ניתנת לכתיבה כחלק מרחבי דו-אלקטרוני שמוכפל בפו' ספין, באטום ה-Li זה כבר לא יתאפשר.

עבור אטום ה-He פונקציית הגל המרחבית שרשמנו היא סימטרית להחלפת אלקטרונים:

$\Psi^{(0)}(1,2)=1s(1)1s(2)$

ולכן החלק הספיני חייב להיות אנטי-סימטרי להחלפה כך שסה"כ פו' (שהיא מכפלה של החלקים) הגל תהיה אנטי-סימטרית תחת החלפת אלקטרונים. ~~[illegible]~~

מכאן שעלינו, בחלק הספיני של פו' הגל עבור 2 אלקטרונים - אלו הן פונקציות הספין הדו-אלקטרוניות. סה"כ האפשרויות האפשריות הן:

(I) $\alpha(1)\alpha(2)$

(II) $\beta(1)\beta(2)$

(III) $\alpha(1)\beta(2)$

(IV) $\alpha(2)\beta(1)$

האפשרויות I ו-II הינן סימטריות תחת החלפה והאפשרויות III ו-IV אינן בכלל סימטריות מוגדרות תחת החלפת אלקטרונים. בכל מקרה אף אחת מהן, אשר נכפיל אותן בחלק המרחבי של פו' הגל, לא יתנו פו' גל כללית אנטי-סימטרית.

בכדי ליצור מצבים אנטי-סימטריים נוכל לעשות ממצבים אלו קומבינציות ליניאריות שהרי ההמילטוניאן אינו מכיל תלות בספין האלקטרוני ולכן הם מנוונים אנרגטית וקומבינציות ליניאריות שלהם מוכפלות בחלק המרחבי עדיין תהיינה

מצבים עצמיים של ההמילטוניאן.

נתבונן תחילה בפונקציות בעלי הסימטריה המורכבת III ו-IV :

$$\left.\begin{matrix}\alpha(1)\beta(2)\\ \alpha(2)\beta(1)\end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{נרמול}} \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) \pm \alpha(2)\beta(1)\right]$$

ובכך קיבלנו ארבעה מצבים חדשים מתוכם 3 סימטריים להחלפת אלקטרונים ואחד אנטי-סימטרי :

$$\left\{\begin{matrix}\alpha(1)\alpha(2)\\ \beta(1)\beta(2)\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)\right]\end{matrix}\right.$$

פונ' ספין סימטריות תחת החלפת אלקטרונים

טריפלט

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\right]$$

פונ' ספין אנטי-סימטרית תחת החלפת אלקטרונים

סינגלט

עבור שני אלקטרונים שנמצאים באותה הרמה המרחבית נהיה חייבים להכפיל את פונ' החלק המרחבית בפונ' ספין אנטי סימטרית כלומר בסינגלט אולם כאשר שני אלקטרונים נמצאים בשני מצבים מרחביים שונים הם יכולים להיות או במצב ספין סינגלטי או במצב ספין טריפלטי.

נראה זאת עבור מצב היסוד של אטום ה-He. מצב זה תואר, בקירוב מסדר (0), ע"י הפונקציה המרחבית $\Psi(1,2)=1s(1)1s(2)$ שהינו סימטרית תחת החלפת אלקטרונים ולכן נהיה חייבים להכפיל אותה בפונקציית ספין סינגלטית שהינה אנטי סימטרית להחלפת אלקטרונים כך שפונ' הכוללת תהיה אנטי סימטרית ונקבל סימטריה תחת החלפת אלקטרונים.

$$\Psi(1,2)=\Psi_{\text{מרחבי}}(1,2)\cdot\Psi_{\text{ספין}}(1,2) \Rightarrow \Psi(2,1)=\Psi_{\text{מרחבי}}(2,1)\Psi_{\text{ספין}}(2,1)=\Psi_{\text{מרחבי}}(1,2)\left[-\Psi_{\text{ספין}}(1,2)\right]=$$

$$=-\left[\Psi_{\text{מרחבי}}(1,2)\Psi_{\text{ספין}}(1,2)\right]=-\Psi(1,2)$$

כלומר נרשום את מצב היסוד של אטום ה-He ע"י:

$$\boxed{\Psi^{(0)}(1,2)=1s(1)1s(2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\right]}$$

זהו כמובן רק הפונ' המקורבת של מצב היסוד האמיתי של אטום ה-He שלו רק הקירוב מסדר (0) המזניחה את האינטראקציה בין האלקטרונים. אולם עלינו לזכור שגם הקירובים מסדר (0) מקיימים את דרישת האנטי-סימטריות תחת החלפת שני האלקטרונים.

בל הקומבינציה לינארית של פונ' ספין שאינה מוכפלת בפונ' המרחבית עדיין תהיה פונקציה עצמית של ההמילטוניאן שכן ההמילטוניאן אינו תלוי בספין ולכן כל מצבי הספין מנוונים אנרגטית.

כך שניתן להשתמש בה לצורך ביצוע קירובים כגון תורת ההפרעות ושיטת הוריאציה.

כאשר נתבונן במצב המעורר הראשון. בניגוד לקירוב מסדר (0) עבור מצב היסוד, אשר היה סימטרי להחלפת אלקטרונים, הקירוב מסדר (0) למצב המעורר הראשון אינה בעל סימטריה מוגדרת $\Psi(1,2)=1s(1)2s(2)$

לכן עלינו לבצע עבור החלק המרחבי סימטריזציה או אנטי סימטריזציה כך שהפונ' הסימטריות (המרחביות) תוכפל בפונ' ספין אנטי-סימטריות (סינגלט) בעוד שהפונ' המרחביות האנטי-סימטריות תוכפל בפונ' ספין סימטריות (טריפלט).

נבנה פונ' חדשות באופן הבא:

$$\Psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)2s(2)\pm 1s(2)2s(1)\right]$$

מותר לנו לרשום קומבינציה כזו שכן $1s(1)2s(2)$ ו- $1s(2)2s(1)$ מנוונות ומשום שכן שתיהן אינן עצמיות אלו מהוות קירוב לפתרון ולכן אנו מקבלים קירוב משופר יותר מ- $1s(1)2s(2)$ בקירוב שהוא קומבינציה ליניארית של פונ' מסדר 0 כך שיהיה סימטריה מוגדרת לחלק המרחבי של פונ' הגל ושנוכל לקיים את דרישת האנטי-סימטריזציה של פונ' הגל הכוללת.

הפונקציה המרחבית עם סימן + היא סימטרית תחת החלפת אלקטרונים ועל-כן עלינו להכפילה בפונ' הספין האנטי סימטרית (הדו-אלקטרונית) - הסינגלט בכדי לקבל פונ' גל כוללת אנטי-סימטרית:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)2s(2)+1s(2)2s(1)\right]\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\right]$$

הפונקציה המרחבית עם סימן - היא אנטי-סימטרית תחת החלפת אלקטרונים ועל-כן עלינו להכפילה בפונ' הספין הדו-אלקטרוניות הסימטריות - הטריפלט בכדי לקבל פונ' גל כוללת סימטרית:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)2s(2)-1s(2)2s(1)\right]\cdot\begin{cases}\alpha(1)\cdot\alpha(2)\\ \beta(1)\cdot\beta(2)\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)\right]\end{cases}$$

קיבלנו כאן 4 מצבים חדשים שעונים לדרישה שפונ' הגל הכוללת תהיה אנטי-סימטרית להחלפת אלקטרונים ולכן נוכל להשתמש בהם כקירוב מסדר (0) למצב המעורר הראשון של אטום ה-He.

נשאל כעת מהו ההבדל אנרגתי בין מצב סינגלטי למצב טריפלטי?

עבור ההמילטוניאן H_0 שלא כולל אינטראקציה בין האלקטרונים אנרגית מצבי הספין הינם מנוונים. כאשר ניקח בחשבון את הדחיה בין האלקטרונים נמצא פיצול בין האנרגיה של הסינגלט לאנרגיה של הטריפלט. זאת למרות שההמילטוניאן אינו מכיל במפורש אינטראקצית ספין.

כי בניגוד [illegible] ספין מפריד! כלומר כאשר בהמילטוניאן לא מופיע איבר ספיני.

הסיבה לכך הינה שבפני הטריפלט החלק המרחבי מתאפס כאשר הקואורדינטות של שני האלקטרונים זהות - כלומר צפיפות ההסתברות למציאת שני האלקטרונים באותה הנקודה הינה אפס. לעומת זאת, בפני הסינגלטיות צפיפות ההסתברות למציאת שני האלקטרונים באותו המקום במרחב שונה מאפס. לכן כאשר ניקח בחשבון את הדחיה בין האלקטרונים, ערך התצפית של ההמילטוניאן סביב פני הטריפלט יהיה נמוך יותר מערך התצפית סביב הסינגלט.

כלומר בתאור המקורב שלנו המצב המעורר הראשון של אטום ה-He מורכב מ-4 מצבים כאשר בקירוב מסדר (0) הינם מנוונים אולם כאשר לוקחים בחשבון את האינטראקציה בין האלקטרונים הטריפלט נמוך באנרגיה מן הסינגלט.

לעומת זאת, מערכות רבות בטבע, כולל מצב היסוד של אטום ה-He, מתוארות ע"י מצב ספין סינגלטי ולא טריפלטי. הסיבה לכך היא שבקליפה סגורה המצב המרחבי תמיד סימטרי להחלפת $\vec{r}$ ולכן מצב הספין חייב להיות סינגלטי - אין אפשרות לפני ספין טריפלטיות במצב זה. לדוגמא בתאור המקורב עבור אטום ה-He במצב היסוד נקבל:

$2s$ — $2p_x$ — $2p_y$ — $2p_z$ —

$1s$ ↑↓

כך שלא ניתן לקבל מצב טריפלטי.

לעומת זאת במצב המעורר הראשון ניתן לקבל הן מצב טריפלטי והן מצב סינגלטי והמצב הטריפלטי יהיה עדיף אנרגטית:

$2s$ ↑ $2p_x$ — $2p_y$ — $2p_z$ —   ...

$1s$ ↑

כלומר כאשר נהיה ב- open shell המצב הטריפלטי יהיה עדיף אנרגטית -
זהו כלל Hund או כלל האוטבוס.

שימו לב שבקירוב שאנו בודקים פני 2s ו- 2p מנוונים.

כאשר נעבור למערכות בעלות אלקטרונים רבים כגון אטום ה-Li ואטומים כבדים יותר בניית פו' גל בעלות סימטריה נכונה הופכת למשימה סבוכה ולכן נרצה לפתח כלי שיבנה פו' גל אנטי סימטריות באופן אוטומטי.

דטרמיננטות סלייטר Slater.

את הקירוב מסדר (0) עבור אטום ה-He ניתן לרשום באופן הבא:

$$\Psi^{(0)}(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}=$$

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

$$=1s(1)1s(2)\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\right]}_{\text{סינגלט}}=$$

כלומר שמצב היסוד המקורב ניתן לכתיבה באמצעות דטרמיננטת סלייטר.

לשם כך, נגדיר ספין-אורביטלים (פו' גל חד-אלקטרוניות התלויות בקואורדינטות המרחביות של אלקטרון ובדרגת החופש של הספין האלקטרוני) באופן הבא:

$$\begin{cases}\phi_\alpha(1)=1s(1)\alpha(1)\\ \phi_\alpha(2)=1s(2)\alpha(2)\end{cases};\quad \begin{cases}\phi_\beta(1)=1s(1)\beta(1)\\ \phi_\beta(2)=1s(2)\beta(2)\end{cases}$$

דטרמיננטת סלייטר נתונה ע"י:

$$\Psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_\alpha(1) & \phi_\beta(1)\\ \phi_\alpha(2) & \phi_\beta(2)\end{vmatrix}$$

כך שאנו מגדירים שבכל שורה נמצא אלקטרון נתון ובכל טור ספין-אורביטלה נתונה.

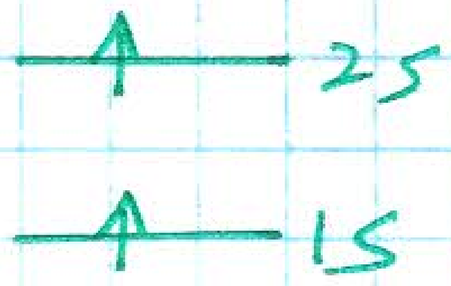
הגדרה זו נוחה להרחבה בכדי לתאר פונקציות מקורבות אנטי-סימטריות להרבה אלקטרונים עבור מצב היסוד של מערכות בעלות מספר גדול של אלקטרונים.

נבחן כיצד הגדרה זו פועלת עבור המצב המעורר של אטום ה-He.

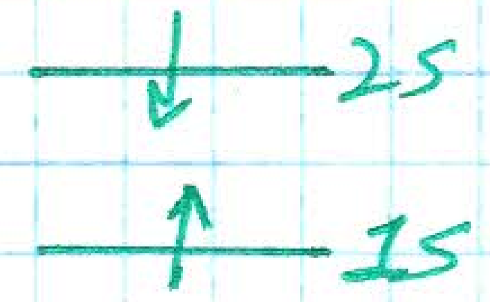
אם כן נוכל לבנות 4 ספין-אורביטלים. בניגוד למצב היסוד נוכל להגדיר מספר דטרמיננטות סלייטר שכן האפשרויות לבחירת מצב הספין של כל אחד מן האלקטרונים גדלה שכן כעת המערכת היא בעלת קליפה פתוחה.

נגדיר אם כן את הדטרמיננטות הבאות:

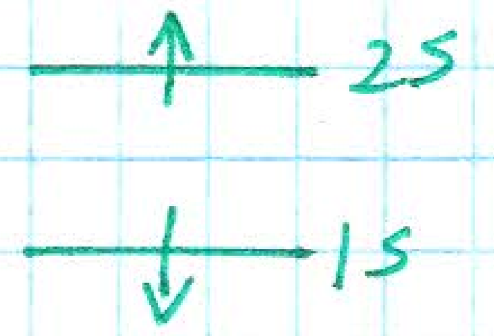
$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$



$$D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

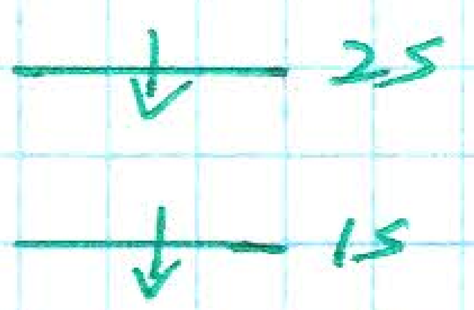


$$D_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$



אם שמת לב במצב היסוד האורביטלי 1s אצל D_3 ו-D_2 חד-אכלוס.

$$D_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$



כלומר עבור המצב המעורר הראשון של אטום ה-He רשמנו כעת 4 דטרמיננטות סלייטר שמהוות קירוב מסדר (0). מתקבל יותר בטיפול כבר רשמנו 4 פני עבור המצב המעורר (הטריפלט והסינגלט) אשר היו מורכבות מחלק מרחבי וחלק ספיני והיוו מצבים עצמיים של אופרטורי הספין $\hat{S}^2$ ו-$\hat{S}_z$ (הכולל-שני אלקטרונים) כאשר $\hat{S}_z=\hat{S}_{z_1}+\hat{S}_{z_2}$. נבחן כעת כיצד 4 דטרמיננטות אלו מתייחסות למצבים שרשמנו קודם. האם שעבור מצב היסוד, דטרמיננטת סלייטר הנותנת במדויק את הקירוב מסדר (0) המתאים נכון גם עבור המצב המעורר הראשון?

המטרה הייתה להשוות אלו למצבים בין כל המוכרות בעזרת סימטריה מתאימה. נבחן השוואה הזאת בעזרת המצב המעורר בעל הקליפה הפתוחה.

נבחן תחילה את D_1:

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)2s(2)\alpha(1)\alpha(2) - 2s(1)1s(2)\alpha(1)\alpha(2)\right] =$$

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

זהו אכן אחת מפונקציות הטריפלט שרשמנו מוקדם יותר.

נתבונן כעת ב-D_4:

$$D_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)2s(2)\beta(1)\beta(2) - 2s(1)1s(2)\beta(1)\beta(2)\right] =$$

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

גם פו' זו הינה אחת מפו' הטריפלט.

נתבונן כעת ב- D_2:

$$\begin{cases} D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)2s(2)\alpha(1)\beta(2) - 2s(1)1s(2)\beta(1)\alpha(2)\right] \\ D_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)2s(2)\beta(1)\alpha(2) - 2s(1)1s(2)\alpha(1)\beta(2)\right] \end{cases}$$

כפי שניתן לראות, בניגוד ל-D_1 ול-D_4 כאן לא ניתן להפריד את הפו' שנתקבלו למכפלה של אורביטל מרחבי באורביטל ספיני ולכן אינן מתארות את פו' הטריפלט השלישית ואת פו' הסינגלט. למעשה בניגוד לפו' הטריפלט והסינגלט הדו-אלקטרוניות שרשמנו מוקדם יותר, הפו' D_2 ו-D_3 אינן מהוות פונקציות עצמיות של אופרטורי הספין $\hat{S}^2$ ו- $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ הדו-אלקטרוניים.

בכדי לשחזר את המצבים הקודמים עלינו לבצע קומבינציות ליניאריות של הדטרמיננטות:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(D_2 + D_3\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{1s(1)2s(2)\left[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\right] - 2s(1)1s(2)\left[\beta(1)\alpha(2)+\alpha(1)\beta(2)\right]\right\} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\right]\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\right]$$

<u>זוהי פו' הטריפלט השלישית.</u>

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(D_2 - D_3\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{1s(1)2s(2)\left[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\right] + 2s(1)1s(2)\left[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\right]\right\} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)\right]\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\right]$$

<u>זוהי הסינגלט</u> שהגדרנו מוקדם יותר.

פו' אלה אכן עצמיות לאופרטורי הספין הדו-אלקטרוניים.

כאשר טיפלנו בקירובים עבור אטום ה-He במצב היסוד יכולנו אמנם להסתפק בפונקציות מרחביות ללא טיפול מפורש בספין שכן הפו' המקורבת הכוללת היא: $\Psi(1,2) = 1s(1)1s(2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$

וכיוון שההמילטוניאן אינו מכיל תלות מפורשת בספין כל ערכי התצפית שחישבנו הן במסגרת תורת ההפרעות והן במסגרת עקרון הוריאציה אינם תלויים בספין:

$$\langle\Psi(1,2)|\hat{H}|\Psi(1,2)\rangle = \langle 1s(1)1s(2)|\hat{H}|1s(1)1s(2)\rangle\cdot\frac{1}{2}\langle\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)|\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\rangle$$

$$= \langle 1s(1)1s(2)|\hat{H}|1s(1)1s(2)\rangle\cdot\frac{1}{2}\Big[\langle\alpha(1)|\alpha(1)\rangle\langle\beta(2)|\beta(2)\rangle - \langle\alpha(1)|\overset{0}{\beta(1)}\rangle\langle\beta(2)|\alpha(2)\rangle - \langle\beta(1)|\overset{0}{\alpha(1)}\rangle\langle\alpha(2)|\beta(2)\rangle + \langle\beta(1)|\beta(1)\rangle\langle\alpha(2)|\alpha(2)\rangle\Big] =$$

$$= \langle 1s(1)1s(2)|\hat{H}|1s(1)1s(2)\rangle\cdot\underbrace{\frac{1}{2}[1-0-0+1]}_{1} = \langle 1s(1)1s(2)|\hat{H}|1s(1)1s(2)\rangle$$

כלומר החלק הספיני נעלם באינטגרציה.

בבואנו לטפל באטום הליתיום, אם נתעלם מן הספין האלקטרוני שלושת האלקטרונים ישבו במצב היסוד בפו' 1s המרחבית דבר שאינו פיזיקאלי ולכן נהיה חייבים להתייחס לספין האלקטרוני במסגרת זו. השימוש בדטרמיננטת סלייטר שבונה אנטי-סימטריזציה של פו' הגל תחת החלפת אלקטרונים תמנע, כפי שנראה, את האכלוס של יותר משני אלקטרונים באורביטל מרחבי יחיד.