

BÖLÜM 26

İKİ ELEKTRON: UYARILMIŞ DÜZEYLER

Son derste, Helyum atomunun temel enerji düzeyinin, bağımsız parçacık modeli kullanılarak makul bir şekilde tanımlandığını öğrenmiştik. Çok elektronlu atomlar hakkında konuşmaya geçmeden önce, aynı yaklaşımı kullanarak Helyum gibi bir sistemde pek çok özelliklerin tanımlandığına önemle dikkat edelim. Aynı bağımsız parçacık formülünü kullanarak uyarılmış düzeyler için de dalga fonksiyonları türetilebilir. Dalga fonksiyonları incelenerek enerjiler, elektron spinine bağlılık koşulunu, v.b. tanımlanabilir. Yani, önemli bir hesaplama yapmaksızın basitçe ψ değerine bakarak pek çok şey tanımlanabilir.

Örnek olarak Helyum atomunun uyarılmış düzey 1s2s konfigürasyonunu kullanacağız. Temel düzey için aşağıdaki ifadeleri bulmuştuk:

$$1s \uparrow\downarrow \Rightarrow \frac{\Psi_{uzay}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \Psi_{spin}(\sigma_1, \sigma_2)}{\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2))}$$

Uyarılmış düzeyleri oluştururken, elektronik konfigürasyonları tanımlamak için daha önce kullandığımız çubuk diyagramları kullanmak yararlı olur. Çözümleyeceğimiz dört farklı konfigürasyon vardır:

	$\Psi_{\text{uzay}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$	$\times$	$\Psi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2)$
2s $\uparrow$ 1s $\uparrow$	?		?
2s $\uparrow$ 1s $\downarrow$	?		?
2s $\downarrow$ 1s $\uparrow$	?		?
2s $\downarrow$ 1s $\downarrow$	?		?

Burada soru işaretleri, bu çubuk diyagramlara karşılık gelen tayin etmemiz gereken uzay ve spin dalga fonksiyonlarını gösterir. Her konfigürasyon için makul bir tahminde bulunmak oldukça kolaydır. Örneğin, birinci durumda dalga fonksiyonunu aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$\psi_{1s\alpha}(\mathbf{r}_1\sigma_1)\psi_{2s\alpha}(\mathbf{r}_2\sigma_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$$

Ancak bu dalga fonksiyonunun antisimetrik olmadığını hemen söyleyelim. Antisimetrik dalga fonksiyonu için daha önceden uyguladığımız yöntemi yine uygulayabiliriz:

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_2)\alpha(\sigma_1) \right) \\ &\Rightarrow \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \right)}_{\Psi_{\text{uzay}}} \underbrace{\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)}_{\Psi_{\text{spin}}} \end{aligned}$$

Aynı ilkenin $1s\uparrow 2s\downarrow$ konfigürasyonuna uygulanması biraz sorun çıkarır:

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1) \right) \neq \Psi_{\text{uzay}} \Psi_{\text{spin}}$$

Sonuç olarak, teorik $\uparrow\downarrow$ konfigürasyonu, uzay ve spin kısımları bakımından ayrılamaz. Benzer sonucu $1s\downarrow 2s\uparrow$ için buluruz:

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \beta(\sigma_2) \alpha(\sigma_1)) = \Psi_{\text{uzay}} \Psi_{\text{spin}}$$

Dalga fonksiyonunun ayrılması gerektiğini bildiğimiz için burada bir problem vardır. Çözüm, şimdi bahsedeceğimiz gibi genişletilmiş bir kabuk konfigürasyonunu ile bulunur: $1s\uparrow 2s\downarrow$ ve $1s\downarrow 2s\uparrow$ hâlleri, dejenere öz durumlar olup bunların doğrusal kombinasyonunu istediğimiz gibi yapabilir ve hâlâ öz durum elde edebiliriz. $1s\uparrow 2s\downarrow$ ve $1s\downarrow 2s\uparrow$ için “+” ve “-” kombinasyonlarını yaptığımızda aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\begin{aligned} & \Rightarrow (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_2) \beta(\sigma_1)) \pm \\ & \quad (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \beta(\sigma_2) \alpha(\sigma_1)) \\ & \Rightarrow (\underbrace{\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) \mp \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)}_{\Psi_{\text{uzay}}}) (\underbrace{\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) \pm \beta(\sigma_2) \alpha(\sigma_1)}_{\Psi_{\text{spin}}}) \end{aligned}$$

Uzay ve spin kısımları çok güzel ayrılmıştır. Benzer düzenlemenin $\downarrow\downarrow$ konfigürasyonu için yapılması ve bütün uzaysal ve spin dalga fonksiyonlarının ayrı ayrı normalize edildiğine dikkat edilmesi, $1s2s$ uyarılmış düzeyler için çizelgeyi tamamlamamıza yardımcı olur.

$$\begin{array}{l} \begin{array}{c} 2s \\ \uparrow \\ 1s \\ \uparrow \end{array} \Rightarrow \frac{\Psi_{\text{uzay}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \Psi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2)}{\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \times \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2)} \\ \left. \begin{array}{c} 2s \\ \uparrow \\ 1s \\ \downarrow \end{array} \right\} \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2)) \\ \left. \begin{array}{c} 2s \\ \downarrow \\ 1s \\ \uparrow \end{array} \right\} \text{ve} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2)) \\ \begin{array}{c} 2s \\ \downarrow \\ 1s \\ \downarrow \end{array} \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \times \beta(\sigma_1) \beta(\sigma_2) \end{array}$$

Bu dalga fonksiyonlarıyla ilgili birkaç noktaya dikkat etmeliyiz:

- Toplam dalga fonksiyonu, oluşturma şekli bakımından daima antisimetrik iken uzaysal kısım antisimetrik (1,3 ve 4.durum) veya simetrik (2.durum) olabilir. Bu etki, antisimetrik (2.durum) veya simetrik (1,3, ve 4.durum) olabilen spin kısmında telafi edilir. Sonuçta dalga fonksiyonu, daima simetrik bir kısım $\times$ antisimetrik bir kısma sahip, yani antisimetrik bir dalga fonksiyonudur.
- 2.durumun spin kısmı, Helyum atomunun temel düzeyinin spin kısmıyla tamamen aynıdır. Böylece, temel düzeydeki elektronları “çiftleşmiş” olarak düşündüğümüz gibi, **2.durumdaki elektronların da çiftleşmiş olduğunu** söyleriz.
- Yukarıdaki üç hâlin (1, 3 ve 4.durumlar) uzaysal kısımları aynıdır. 2.durum, farklı bir uzaysal kısma sahiptir. Hamiltonyen spine değil sadece uzaysal değişkenlere bağlı olduğundan, elektron-elektron etkileşmesini dikkate aldığımızda bile 1,3, ve 4.hâlleri dejenere hâller olarak yorumlayabiliriz. Ancak 2.hâl genellikle, etkileşimler dikkate alınır alınmaz farklı bir enerjiye sahip olur. Genel spektroskopi dilinde üçlü dejenere hâl, triplet; tekli hâl ise singlet olarak adlandırılır. Ayrıca bu hâller, dejenere spin hâllerinden kaynaklandığından singlet ve triplet spin hâlleri olarak adlandırılır.

Singlet ve Triplet Hâllerin Enerjileri

Yukarıda gördüğümüz gibi, elektron itişmesi dikkate alındığında singlet ve triplet hâllerin farklı enerjilere sahip olacağını tahmin edebiliriz. Hangisi daha düşük olacaktır? Buna karar vermek için iki elektron aynı konumda bulunduğu triplet uzaysal dalga fonksiyonunun sıfır olduğunu

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 \Rightarrow \Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) = 0$$

ancak singlet dalga fonksiyonunun sıfırdan farklı olduğunu belirtelim:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 \Rightarrow \Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) = \sqrt{2} \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \neq 0$$

Elektronlar birbirine çok yaklaştığında birbirini çok iterler. Dolayısıyla singlet hâl, daha fazla elektron-elektron itişmesine ve daha yüksek enerjiye sahiptir. Bu kural oldukça geneldir ve Hund kuralı olarak adlandırılır: **aralarında etkileşim olmayan dejenere hâller için en yüksek kat spine sahip konfigürasyonda enerji en düşüktür.** Aslında Hund'un, etkileşme olmayan dejenere hâllerin sıralanmasıyla ilişkili üç kuralı vardır (bunlardan ilki,

yukarıda bahsedilendir). Diğerleri sadece atomlara uygulanır ve burada tartışılmayacaktır. Bu konu hakkında daha fazla bilgi için McQuarrie, Bölüm 9.11-9.12'ye bakınız.

Öyleyse triplet hâlin daha düşük enerjili olmasını bekliyoruz. Ne kadar düşük? Bu soruya cevap vermek için singlet ve triplet dalga fonksiyonlarının ortalama enerjilerini hesaplamalıyız. Spin kısmının, enerji için hiç önemli olmadığını hatırlatalım:

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r} d\sigma = \int \Psi_{\text{uzay}}^* \Psi_{\text{spin}}^* \hat{H} \Psi_{\text{uzay}} \Psi_{\text{spin}} d\mathbf{r} d\sigma = \int \Psi_{\text{spin}}^* \Psi_{\text{spin}} d\sigma \int \Psi_{\text{uzay}}^* \hat{H} \Psi_{\text{uzay}} d\mathbf{r} = \int \Psi_{\text{uzay}}^* \hat{H} \Psi_{\text{uzay}} d\mathbf{r}$$

1

Spin dalga fonksiyonunun etkisi sadece dolaylıdır: spin kısmı antisimetrikse (örneğin; singlet) uzaysal kısım simetrik veya tersidir. Matematiksel işlemleri basitleştirmek için bir kestirme gösterim uygundur:

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (1s2s - 2s1s)$$

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (1s2s + 2s1s)$$

Burada hatırlamamız gereken tek şey, çarpımda yer alan ilk fonksiyonun “1”. elektrona ait, ikinci fonksiyonun ise “2”.elektrona ait olduğudur. Sonra devam edelim:

$$\begin{aligned} E_{S/T} &= \int \Psi_{S/T}^* \hat{H} \Psi_{S/T} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \int (1s2s \pm 2s1s) \left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) (1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \int (1s2s \pm 2s1s) \left(-2 - \frac{1}{2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) (1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= -\frac{5}{2} + \frac{1}{2} \int (1s2s \pm 2s1s) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} (1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

İkinci satırda, ψ_S ve ψ_T 'nin her ikisinin de bağımsız parçacık Hamiltonyenin (oluşturulan) öz durumları olduğu gerçeğini kullandık ve üçüncü satırda, ψ_S ve ψ_T normalize edildiğinden bağımsız parçacık enerjisini integralin dışına aldık. Böylece ortalama enerjiyi, (etkileşmeyen durumda enerji) $\times$ (etkileşimler) şeklinde bilinen hâle getirmiş oluruz. Etkileşim terimi ayrıca aşağıdaki gibi basitleştirilebilir:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int (1s2s \pm 2s1s) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} (1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ \Rightarrow & \frac{1}{2} \int 1s2s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 1s2s - 1s2s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 2s1s - 2s1s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 1s2s + 2s1s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 2s1s d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

İşlevi olmayan integral değişkenlerini değiştirirsek ilk ve son terimlerin aynı olduğunu söyleriz:

$$\begin{aligned} \int 1s(\mathbf{r}_1) 2s(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 1s(\mathbf{r}_1) 2s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 & \xrightarrow{1 \leftrightarrow 2} \int 1s(\mathbf{r}_2) 2s(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} 1s(\mathbf{r}_2) 2s(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \\ & = \int 2s(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 2s(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \equiv J_{12} \end{aligned}$$

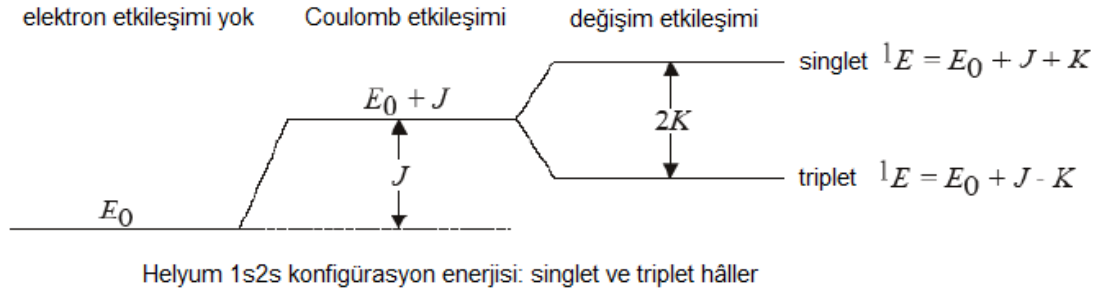
Bu arada ikinci ve üçüncü terimler de aynıdır:

$$\begin{aligned} \int 1s(\mathbf{r}_1) 2s(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 2s(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 & \xrightarrow{1 \leftrightarrow 2} \int 1s(\mathbf{r}_2) 2s(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} 2s(\mathbf{r}_2) 1s(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \\ & = \int 2s(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 1s(\mathbf{r}_2) 2s(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \equiv K_{12} \end{aligned}$$

Bu integraller sırasıyla, **Coulomb** (J) ve **değişim**(K) integralleri olarak adlandırılır. Her ikisi de pozitif sayıdır (çünkü elektron itişmesinden kaynaklanırlar) ve $J > K$ olduğu her zaman açıkça ispat edilebilir (yani, 1s ve 2s dalga fonksiyonlarının fonksiyonel biçimi ne olursa olsun). Böylece, singlet ve triplet hâllerin enerjileri J ve K cinsinden yazılır:

$$E_{\frac{S}{T}} = -\frac{5}{2} + J_{12} \pm K_{12}$$

Buradan, tahmin ettiğimiz gibi **singlet hâlin enerjisinin triplet hâlin enerjisinden büyük** olduğunu görebiliriz. Üstelik K_{12} değerlendirilerek kesin bir sayısal tahmin de verebiliriz. Helyumun 1s ve 2s orbital formu yerleştirilip integral alındığında $K_{12} = 32/729 = 1.2$ eV ve bölünerek $2 K_{12} = 2.4$ eV elde edilir. İkinci yazılan, sadece 0.8 eV değerinde olan, Helyumdaki deneysel singlet-triplet bölünmesinden biraz daha büyüktür. Bir kez daha, nicel sonuçları elde edemediğimizden nitel olarak doğru ifadeyi (yani, bölünme işaretinin ve büyüklük sıralamasının doğru olduğu) veren bağımsız parçacık modeline bakalım. Böylece Helyum'un 1s2s uyarılmış hâline karşılık gelen nitel ifadeye ulaşmış oluruz:



Elektronların ayırt edilemez olduğu gerçeğinden elde edilen değişim (K) etkileşim sonuçlarını görmek ilginçtir. Dalga fonksiyonları antisimetrik hâle gelmezse, singlet ve triplet için elde edilen simetrik/antisimetrik $1s2s \pm 2s1s$ kombinasyonları yerine uzaysal kısmın, doğrudan $1s2s$ çarpımı olması gerekir. Önceki hâlinde elektronlar ayırt edilebilir olarak düşünülürdü (örneğin; “1”.elektron daima 1s’te “2”.elektron daima 2s’te bulunur) ve değişim terimi etkileşimde yer almazdı:

$$\frac{1}{2} \int (1s2s \pm 2s1s) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} (1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \xrightarrow{\text{ayırt edilebilir}} \int 1s2s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 1s2s d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = J_{12}$$

Açıkça

a görüldüğü gibi soldaki karşıt terimlerden kaynaklanan değişim sağda yoktur. Böylece K integralleri sadece, iki elektronun yer değiştirmesi sonucu dalga fonksiyonlarında yer alan terimlerden kaynaklanır. Bu sebeple adı “değişim” dir. Pauli Dışlama İlkesi yanında antisimetrikliğin kimya üzerindeki en büyük etkisinin “değişim” olduğunu belirtmek önemlidir.

Diğer kimya derslerinde öğretildiği gibi bir çift elektron için iki spin hâli ($\uparrow\downarrow$ ve $\uparrow\uparrow$) söz konusudur gerçeğiyle biraz önceki bahsettiklerimizi nasıl bağdaştıracığımız konusu oldukça ilgi çekicidir. Birinci hâl singlet, ikincisi ise triplet hâle karşılık gelir. Singlet elektronlarını “çiftleşmiş”, triplet elektronlarını ise “çiftleşmemiş” olarak adlandırırız. Ancak, türetilen bu tuhaf spin hâlleri ile “çiftleşmiş” ve “çiftleşmemiş” iddiası arasında nasıl bağlantı kuracağız? Bu soruyu cevaplamak için herşeyden önce türetilen antiparalel hâllerin hepsinin kesin olarak $\uparrow\downarrow$ şeklinde yönlenmediğini belirtelim. Bunun yerine, singlet için $\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$ ile, triplet için $\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$ olarak toplam $\uparrow\downarrow \pm \downarrow\uparrow$ şeklinde görünür. Singlet hâlin $\uparrow\downarrow$ şeklinde olduğu fikri, beyaz bir yalandır sadece yorumları basitleştirmek için böyle söyleriz: $\uparrow\downarrow$ ve $\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$ arasındaki göze çarpmayan fark önemsiz olduğu sürece

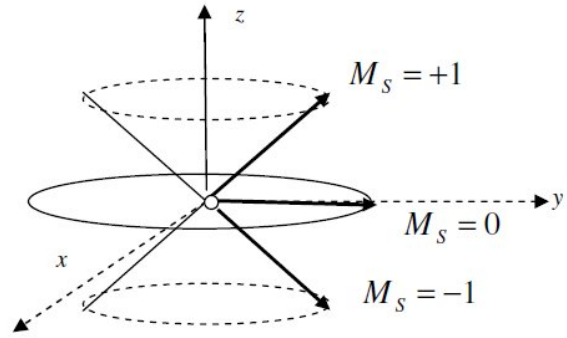
singlet hâli $\uparrow\downarrow$ şeklinde düşünmek kimyadaki pek çok şeyi (hepsini değil) açıklamamızda yarar sağlar.

Burada ortaya koyduğumuz daha kesin bir ifade, **dalga fonksiyonunun spin kısmının, çiftleşmiş olup olmadığına bakmaksızın elektronları tanımlamasıdır**. Bir elektron çifti, $\alpha\beta$ - $\beta\alpha$ karakteristik spin kısmına sahiptir. Yani, çiftleşmiş elektronlar bir singlet oluşturur. Spin kısmı, $\alpha\alpha$, veya $\beta\beta$ çiftleşmemiş triplet konfigürasyonları şeklinde görünür. Yukarıda gördüğümüz gibi, **iki elektronun çiftleşmesi, değişim integrali sebebiyle enerjiyi artırır**. Bazı durumlarda bu enerji “çiftleşme enerjisi” olarak adlandırılır. Beklenilenin aksine yeniden öğrenmemiz gereken şey, $\alpha\beta+\beta\alpha$ ’nın bir elektron çiftini tanımlamadığıdır. Her durumda $\alpha\alpha$ veya $\beta\beta$ gibi davranır: enerjileri aynıdır ve (ev ödevinizde yapacağınız gibi) $\hat{S}_{\text{top}}^2$ ’in özdeğerleri aynıdır. Bu düşünce, triplet hâlin $\uparrow\uparrow$ olduğu şeklindeki basit nitel ifadeyle bağdaşmıyor ancak ne yazık ki doğrudur.

Gerçek şu ki, triplet hâlin üç elemanı olması bir tesadüf değildir. Gördüğünüz gibi triplet hâller için $\hat{S}_{\text{top}}^2$ ’in özdeğerleri, hepsi toplam spin $S = 1$ ifadesiyle tutarlı olacak şekilde $2\hbar^2$ ’dir. Çünkü $\hat{S}_{\text{top}}^2$ ’in özdeğerleri $\hbar^2 S(S + 1) = 2\hbar^2$ olur.

Bu ifade, $s=1/2$ olan birbirine paralel iki spin toplanırsa, toplam $S = 1/2 + 1/2 = 1$ olması gerektiği düşüncesiyle de tutarlıdır.

Bu ifadenin verilmesiyle, üç triplet hâlin, spin için üç muhtemel z - izdüşümüne karşılık geldiğini belirtelim. Yani üç triplet hâl, sırasıyla $M_s = +1, 0$ ve -1 olmalıdır.



Bu sonuç en azından, $\alpha\beta+\beta\alpha$ ’nın ne anlama geldiği ve neden çiftleşmemiş

elektronlara karşılık geldiği hakkında bazı nitel ifadeleri ortaya koymaktadır. $\alpha\beta+\beta\alpha$ durumunda spinler, birbirine paralel ancak her ikisi de z eksenine dik olarak dolayısıyla z eksenini boyunca ortalama bir spin yukarıysa diğer spin aşağı olacak şekilde yönlenmiştir. Bu, **açısal momentumun toplanabilirliği** konusunda oldukça basit bir örnektir. Bu konu, McQuarrie’nin kitabında daha detaylı olarak ele alınmıştır.