

Az atomi konfigurációk multipliett szerkezete

Láttuk, hogy egy atom konfigurációja (centrális tér közelítésben) meghatározza az atom energiáját (atomi term). Másként fogalmazva a betöltött pályák fő és mellékkvantumszámai meghatározzák az energiát, függetlenül attól, hogy a mágneses- és spinkvantumszám milyen értéket vesz fel. Vizsgáljuk meg a szén atom (C) alapállapotát. A konfiguráció:

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^2.$$

A kétszeresen betöltött s pályákon lévő elektronok esetében a mágneses és spinkvantumszám is egyértelműen meghatározott. A p pályáknál a mágneses kvantumszám három különböző értéket vehet fel (p_{-1}, p_0, p_1), amelyekre 15 féleképpen helyezhetünk el elektronokat úgy hogy a Pauli elv ne sérüljön. Nevezetesen, az két elektront $\binom{3}{2} = 3$ féleképpen helyezhetünk el különböző m -ű pályákra. Minden párhoz 4 különböző spinkiosztás tartozik. Az így kapott egyrészecske pályákból 12 Slater determináns írhatunk fel. 3 olyan eset van amikor a két p -elektron ugyanolyan mellékkvantumszámú állapotban van. Ekkor a spin a Pauli elv miatt egyértelműen meghatározott. Az így kapott Slater determinánsokkal együtt összesen $(12+3=15)$ N részecske állapotot kapunk, amelyek mindegyike ugyanahhoz az energiához tartozik.

Az egyelektron állapotok sajátállapotai az egyrészecske impulzus- és spinmomentum négyzet és z -komponens (l^2, l_z, s^2, s_z) operátoroknak. Az ezekből felépített determináns hullámfüggvények általában nem sajátállapotai az atom teljes impulzus- és spinmomentum négyzet (L^2, S^2) operátorának. Feladatunk, hogy készítsünk az azonos energiához tartozó determinánsokból olyan lineáris kombinációt, amely már sajátállapota ezeknek az operátoroknak. Azaz

$$|L, M, S, M_s\rangle = \sum_{\substack{n_1, l_1, m_1, s_1, \dots \\ n_N, l_N, m_N, s_N}} C_{n_1, l_1, m_1, s_1, \dots, n_N, l_N, m_N, s_N}^{L, M, S, M_s} |n_1, l_1, m_1, s_1, m_{s1}, \dots, n_N, l_N, m_N, s_N, m_{sN}\rangle,$$

ahol az összegzés a konfigurációnak megfelelő állapotokra folyik. Ez éppen a kvantummechanikából ismert impulzusmomentum összeadási probléma és általában bonyolult feladat. Itt a szénatom esetét fogjuk csak vizsgálni, ahol a megoldás szerencsésen leegyszerűsödik.

Határozzuk meg először, hogy milyen L, M, S, M_s kvantumszámokat kaphatunk a fenti konfigurációból.

Teljes pályamomentum

Az egyrészecske állapotok, amelyekre az elektronokat helyeztük l^2, l_z, s^2, s_z sajátállapotok $|n, l, m, s, m_s\rangle$. Egy, a Pauli elvet kielégítő állapotot úgy kapunk, hogy a konfigurációnak megfelelő állapotokból képzett szorzatot antiszimetrizáljuk. Ezek a Slater determinánsok az $L_z = \sum_{i=1}^N l_{zi}$ operátor sajátállapotai. Határozzuk meg, hogy a C atom alapállapotú konfigurációjához tartozó állapotokból milyen L^2 sajátértékhez tartozó állapotokat keverhetünk ki.

Ehhez össze kell adnunk az összes elektron impulzusmomentumát. A zárt héjak elektronjainak impulzusmomentuma $L = 0, M = 0$.

Ennek az az oka, hogy ha egy zárt alhéjban előfordul az m_z mágneses kvantumszámmal jellemzett állapot, akkor a $-m_z$ is, így az eredő M mindig 0 lesz és így L is.

Hasonló okoskodás igaz a párosított spinű elektronokkal betöltött pályákra is. Mivel a zárt alhéjak mindig párosított elektronokat tartalmaznak a hozzájuk tartozó $S = 0, M_S = 0$ lesz.

A szénatom esetében ez azt jelenti, hogy az eredő impulzus- és spinmomentumot a két p -elektron fogja meghatározni. Vizsgáljuk meg először, hogy két p -elektron állapotaiból milyen L^2, L_z sajátállapotok keverhetők ki.

Ahogy az a kvantummechanikában megtanultuk, ha adott két $l = 1$ impulzusmomentum

$$\begin{array}{ll} l_1 = 1 & l_2 = 1 \\ m_1 = -1, 0, +1 & m_2 = -1, 0, +1 \\ |-\rangle, |0\rangle, |+\rangle & |-\rangle, |0\rangle, |+\rangle \end{array}$$

A szorzatbázis elemei és a hozzájuk tartozó eredő impulzuszmomentum z komponens sajátértékek

$$L_z : \quad M = \begin{array}{ccc} 2 & |++\rangle \\ 1 & | +0\rangle & |0+\rangle \\ 0 & |+-\rangle & |00\rangle & |--\rangle \\ -1 & |-0\rangle & |0-\rangle \\ -2 & |--\rangle \end{array}$$

Mivel M legnagyobb értéke 2, ezért L^2 legnagyobb sajátértéke

$$L(L+1) \implies L = 2 \quad L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2.$$

Mivel $M = 2$ -höz tartozó állapot csak egy van

$$|L = 2, M = 2\rangle = |++\rangle.$$

A többi $L = 2$ -höz tartozó állapotot léptető operátor segítségével kapjuk, aminek az alakja a következő:

$$\begin{aligned} l_{\pm} |l, m\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle \\ L_{\pm} &= \sum_i l_{i\pm}. \end{aligned}$$

A L_- operátort a $|++\rangle$ állapotra hajtva kapjuk a többi $L = 2$ -höz tartozó (D) sajátállapotok:

$$\left. \begin{array}{ccc} L = 2 & M = 2 & |++\rangle \\ & 1 & |0+\rangle + | +0\rangle \\ & 0 & |+-\rangle + 2|00\rangle + | -+\rangle \\ & \vdots & \end{array} \right\} D \text{ szimmetrikus.}$$

A negatív M -hez tartozó állapotokat nem írtuk ki. Könnyen ellenőrizhető hogy mindegyik állapot szimmetrikus a két elektron cseréjére. Az $M = 1$ -hez tartozó kétdimenziós altérből kiválasztottunk egy sajátállapotot ($|0+\rangle + | +0\rangle$) az erre merőleges állapot lesz az $|L = 1, M = 1\rangle$ sajátállapot.

$$\left. \begin{array}{ccc} L = 1 & M = 1 & |0+\rangle - | +0\rangle \\ & 0 & |00\rangle + |+-\rangle - | -+\rangle - |00\rangle \\ & -1 & |0-\rangle - | -0\rangle \end{array} \right\} P \text{ antiszimmetrikus.}$$

Az imént látottakhoz hasonlóan $L = 0, M = 0$ háromdimenziós altérből már kiválasztottunk 2 ortogonális állapotot. A mindkettőre ortogonális állapot lesz $|L = 0, M = 0\rangle$, így:

$$L = 0 \quad M = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} |+-\rangle - |00\rangle + | -+\rangle \\ |+-\rangle + |00\rangle + | -+\rangle \end{array} \right\} S \text{ szimmetrikus.}$$

Teljes spinmomentum

A pályamomentumnál látottak analógiájára elkészíthetjük az egyrészecske spinsajátállapotokból

$$\begin{aligned} s_1 = \frac{1}{2}, \quad s_2 = \frac{1}{2} \\ m_{s1} = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad m_{s2} = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \text{ a teljes spinmomentum sajátállapotokat is.} \\ \left. \begin{array}{ccc} S = 1 & M_s = 1 & |++\rangle \\ & 0 & |+-\rangle + | -+\rangle \\ & -1 & |--\rangle \\ S = 0 & M_s = 0 & |+-\rangle - | -+\rangle \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{triplett, szimmetrikus,} \\ \text{szinglett, antiszimmetrikus.} \end{array} \end{aligned}$$

Atomi termék

A teljes atomi hullámfüggvényt a szénatom esetében előállíthatjuk a tér és spinfüggvények szorzataként. Az alábbi táblázat az összes kombinációt tartalmazza.

Term	$^1D(sa)$	$^3D(ss)$	$^1P(aa)$	$^3P(as)$	$^1S(sa)$	$^3S(ss)$
L	2	2	1	1	0	0
S	0	1	0	1	0	1
J	2	1, 2, 3	1	0, 1, 2	0	1

Az itt felsorolt termek közül csak azok valósulhatnak meg, amelyek kielégítik a Pauli elvet. Azaz, ha a spinfüggvény szimmetrikus akkor a térfüggvény antiszimmetrikus kell hogy legyen és fordítva, ha a spinfüggvény antiszimmetrikus akkor a térfüggvény szimmetrikus. Ezek alapján csak a $^1D, ^3P, ^1S$, termekhez tartoznak fizikai állapotok. Ezek mindegyikét azonos konfigurációból származtattuk, így energiájuk a centrális tér közelítésben azonos, a valóságban azonban különböző. Külső tér jelenlétében vagy olyan atom esetében, ahol a relativisztikus járulékok nem elhanyagolhatóak az egyes termek J szerinti degenerációja is felhasad (*multiplettek*), a 1D -hez öt ($2 * 2 + 1$), a 3P -hez 9 ($2 * 0 + 1 + 2 * 1 + 1 + 2 * 2 + 1$), az 1S -hez egy állapot tartozik. Ezek összege 15 ami pontosan megegyezik a C atom alapállapot konfigurációjához tartozó determinánsok számával.

Hogy az imént számbavett állapotok energiái hogyan viszonyulnak egymáshoz csak mérésrel vagy számolással dönthető el pontosan. Léteznek azonban "közelítő" szabályok a sorrend megállapítására, az ún. Hund szabályok.

Hund szabályok

Az atomi termek illetve a termekhez tartozó multiplettek energia sorrendjére vonatkoznak a *Hund szabályok*. Ezek közül hármat ismertetünk itt és a szén atom állapotaival szemléltetjük.

1. *Mindig a legmagasabb multiplicitású állapot energiája a legmélyebb.*

$$E(^3P) < [E(^1D), E(^1S)]$$

Magyarázat: Az azonos spinű elektronok között a Coulomb kölcsönhatáson túl fellép még egy plussz kicserélődési taszítás (Fermi lyuk), így nem tudnak egymáshoz olyan közel kerülni, mint az ellentétes spinűek. Emiatt átlagosan távolabb helyezkednek el egymástól így kisebb lesz a köztük lévő Coulomb taszítás. Mivel az elektronok közötti Coulomb kölcsönhatás pozitív energia járulékot ad, a teljes energia összességében mélyebb lesz.

2. *Az azonos multiplicitású állapotok közül mindig a legnagyobb L -hez tartozó energiája a legmélyebb.*

$$E(^1D) < E(^1S)$$

Magyarázat: A nagyobb impulzusmomentumú elektronok taszítása kisebb, azaz egy pozitív járulék kisebb lesz (így a teljes energia mélyebb lesz).

3. *Az olyan atomok esetében, ahol egy alhéj kevesebb mint félig betöltött, az az állapot a legmélyebb energiájú, aminek legkisebb a J -je. A szénatom $(p)^2$ konfigurációja ide tartozik ezért*

$$E(^3P_{J=0}) < E(^3P_{J=1}) < E(^3P_{J=2})$$

Ha félnél jobban betöltött az alhéj akkor a legnagyobb J -hez tartozik a legkisebb energia.

Magyarázat: Spin-pálya kölcsönhatás.