

## 1. СПИН. Опыты О.Штерна - В.Герлаха (1921). Пространственное квантование атомарных пучков

Атом в магнитном поле: проекция  $\mu_z$  магнитного момента атома на направление магнитного поля квантуется:

$$\mu_z = -\mu_B \cdot m, m = 0, \pm 1, 2 \dots l,$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

↓  
магнетон Бора

↓  
магнитное квантовое число

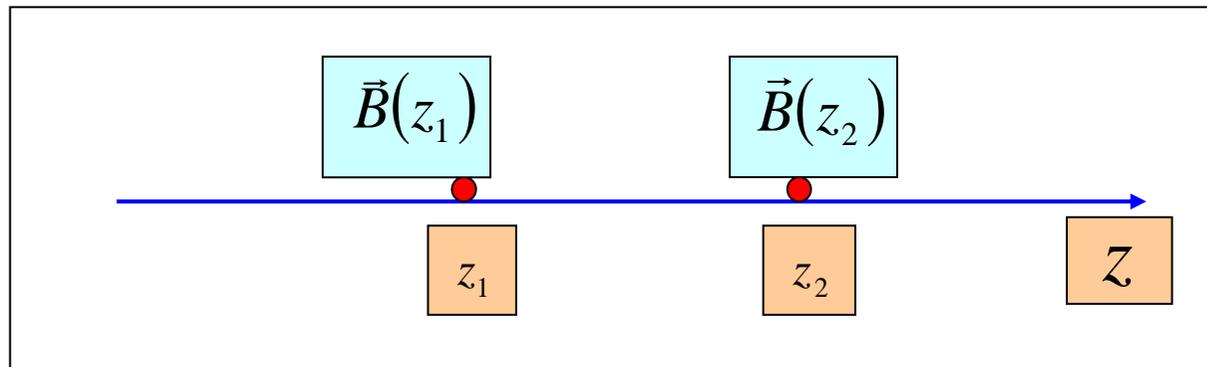
В **однородном магнитном поле** → уже было известно к 1921 (но никак не объяснялось количественно) расщепление спектральных линий излучения атома → **эффект Зеемана** (ЛК - позже).

Если магнитное поле **неоднородно** (зависит от координат)?

Энергия взаимодействия магнитного момента  $\vec{\mu}$  с магнитным полем:

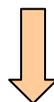
$$E_{\mu} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

В точках  $z_1$  и  $z_2$  :  $E_{\mu}(z_1) = -\mu_z \cdot B(z_1)$ ,  $E_{\mu}(z_2) = -\mu_z \cdot B(z_2)$   
(рисунок, поле направлено по оси  $z$ )



Разность энергий в точках  $z_1$  и  $z_2$ :

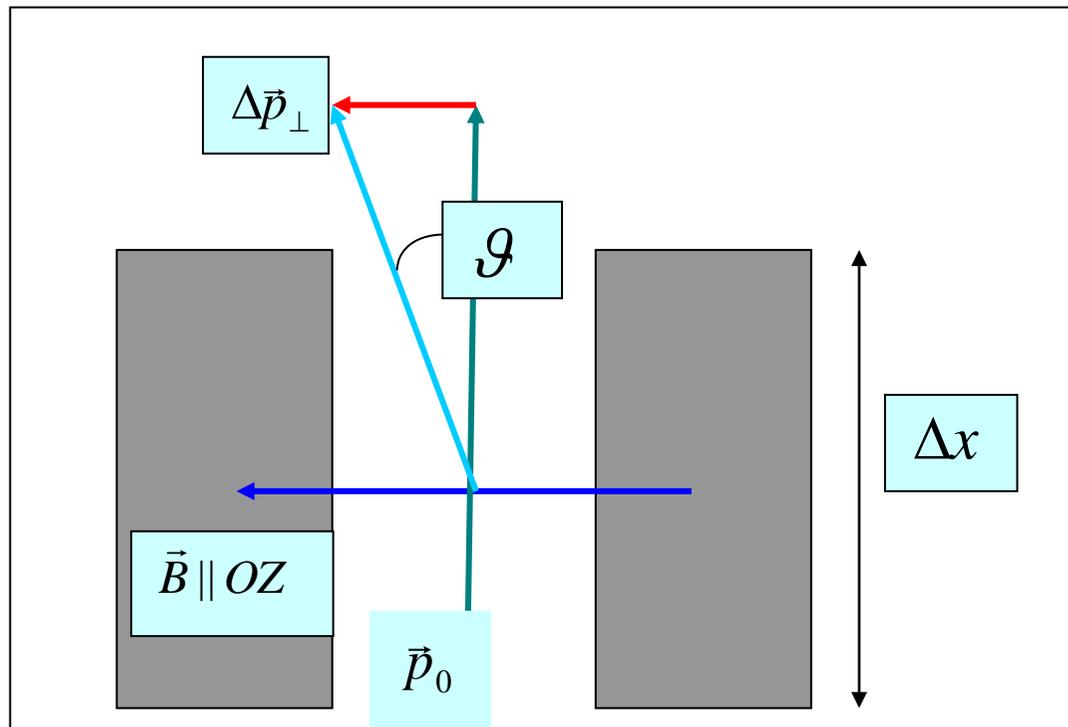
$$\Delta E_{\mu}(z) = E_{\mu}(z_2) - E_{\mu}(z_1) = -\mu_z \cdot [B(z_2) - B(z_1)] = -\mu_z \cdot \frac{\partial B}{\partial z} \Delta z$$



На атом в неоднородном магнитном поле  $B(z)$  действует сила

$$F_z = -\frac{\Delta E_\mu(z)}{\Delta z} = -\frac{\partial E_\mu}{\partial z} = \mu_z \cdot \frac{\partial B}{\partial z} (*)$$

В (\*)  $\mu_z$  - проекция магнитного момента - квантована. Если  $F_z$  известна, можно найти изменение импульса при пролете атома (иона) через участок пространства, где создано  $B(z)$ :



- Второй закон Ньютона:  $F = ma = dp/dt \Rightarrow dp = F dt$
- $\Delta p_{\perp} \approx F_z \cdot \Delta t$ ,  $\Delta t = \Delta x / v_{at}$  - время пролета пучка атомов через область  $\Delta x$  поля  $B(z)$ , если  $v_{at}$  - начальная скорость атомов
- $\Delta p_{\perp}$  - квантуется ( $F_z = \mu_z \cdot \partial B / \partial z$ ,  $\mu_z = -\mu_B \cdot m$ ,  $m = 0, \pm 1, 2, \dots$ )
- Угол отклонения атомов после пролета через участок с неоднородным магнитным полем – также квантуется – принимает дискретные значения:

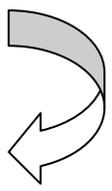
$$\vartheta = \frac{\Delta p_{\perp}}{p_0}$$

Действительно:

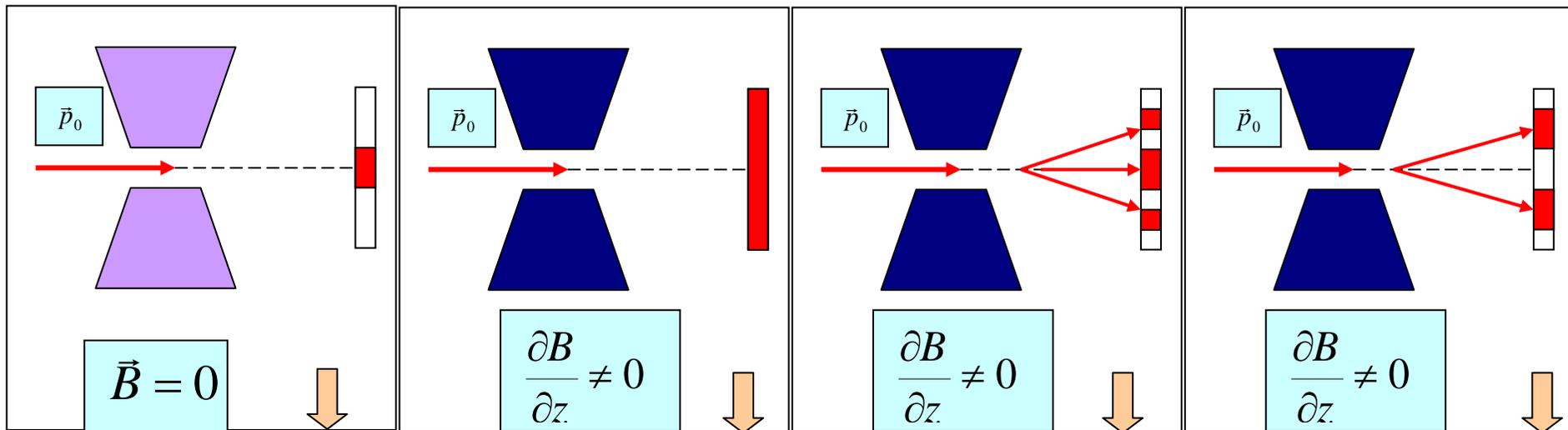
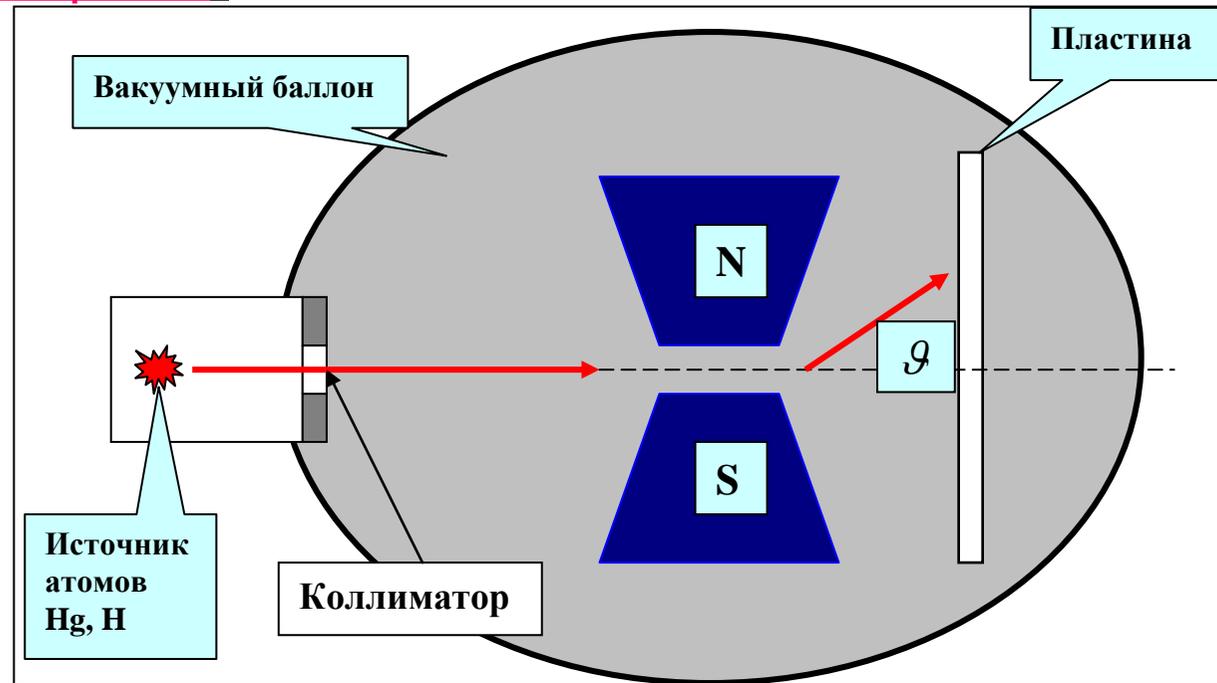
$$|\vartheta| = \frac{|\Delta p_{\perp}|}{p_0} = \frac{|F_z| \cdot \Delta t}{M \cdot v_{at}} = \frac{|\mu_z| \cdot \left| \frac{\partial B}{\partial z} \right| \cdot \frac{\Delta x}{v_{at}}}{M \cdot v_{at}} = m \cdot \mu_B \cdot \left| \frac{\partial B}{\partial z} \right| \cdot \frac{\Delta x}{M \cdot v_{at}^2},$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$M$  - масса атома



# Прибор Штерна-Герлаха:



Если  $\mu_z$  - не квантуется.

Если  $m = 0, \pm 1$

Если  $m = \pm 1$

Результаты эксперимента: распределения осажденных атомов на пластине.

Последние два – свидетельство эффекта пространственного квантования пучка атомов, пролетающих через неоднородное магнитное поле. В свою очередь, это – доказательство квантования проекции  $\mu_z$  магнитного момента атома  $\vec{\mu}$ .

### Эксперимент:

- Угол отклонения  $\vartheta$  - измеряется
- $\vec{p}_0$  и  $\vec{v}_{at}$ ,  $\partial B/\partial z$  - известны
- Можно определить значения магнитных моментов атомов  $\mu$
- Оказалось, измеренные значения  $\mu$  - порядка нескольких магнетонов Бора  $\mu_B$

### Примеры:

Атом	Hg, Al, Cu, Na	V, N	Mn, Fe
Число проекций $\mu$ на направление поля	2	4	9

## 2. СПИН. Опыт О.Штерна-В.Герлаха с пучками Н.

Гипотеза С.Гаудсмита и Дж.Уленбека: вращающийся электрон.

Спин и спиновое квантовое число

### Опыты Штерна-Герлаха с Н-пучком (атомарный водород)

Атомы Н (магнитный момент ядра мал,  $\mu_{nucl} \approx 10^{-3} \mu_B$ ):

1.  $n = 1, l = 0$  (1S- состояние)  $\mu = 0$  → - расщепления не должно быть
2.  $n = 2, l = 1$  (2P- состояние)  $m = 0, \pm 1$  → пучок должен расщепиться на 3 компоненты
3. Эксперимент: пучок Н в 1s состоянии расщепляется на 2 компоненты !

### Дополнительные аргументы: мультиплетность спектров и спин электрона

#### Спектры излучения сложных атомов (Na)

Переходы 3P → 3S в Na – переходы самого внешнего (валентного или оптического) электрона. Этот электрон движется в усредненном поле ядра  $Ze$  и остальных  $Z-1$  электронов. 3P → 3S (желтая линия) при высоком разрешении:

1 линия → 2 линии:  $\lambda_1 = 5890 \overset{o}{\text{Å}}$  и  $\lambda_2 = 5896 \overset{o}{\text{Å}}$  → тонкая структура спектра

Тонкая структура спектра = расщепление спектральных линий на несколько близко расположенных линий.

Мультиплет → сложная линия, состоит из нескольких компонент.

Число компонент	1	2	3	4	5
Мультиплет	синглет	дублет	триплет	Квартет	Квинтет

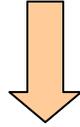
Тонкая структура спектров излучения атомов не описывается теорией (стандартным уравнением) Шредингера !

Вывод: экспериментальные данные по тонкому расщеплению спектральных линий в оптических спектрах щелочных металлов (Na) + опыт Штерна-Герлаха – пространственное квантование Н-пучков (1s состояние)

Необходимость пересмотра квантовой механики?



- **Дублет** в спектре излучения (линия расщепляется на **две** очень близко расположенные),
- Расщепление на **две** компоненты Н – пучка в опыте Штерна-Герлаха:



**2 значения какого-то нового квантового числа (связанного с вращением!) ?**  
 Число проекций – по правилам квантовой механики, как для орбитального

момента количества движения:  $(2s + 1) = 2 \rightarrow$  **новое квантовое число**  $s = \frac{1}{2}$ .

**Гипотеза Гаудсмита и Уленбека (1925):**

$s$  - спиновое квантовое число, описывает собственный (спиновый) момент количества движения электрона  $M_s = \hbar \cdot s$  - спин (to spin, spinning).

Первоначальные (наивные) представления: электрон подобен вращающемуся заряженному шарик (  $\Rightarrow$  но возникают противоречия с классической электродинамикой ! )

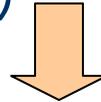
Возникает вопрос: чему равен магнитный момент вращающегося электрона ?

## Гиромагнитное отношение

Для **орбитального движения** (ЛК 9) гиромагнитное отношение

$$\frac{\mu_L (\text{магнитн. момент})}{M_L (\text{механич. момент})} = -\frac{e}{2m_e c}$$

**Экспериментальные данные:** спектры излучения, опыты Штерна-Герлаха, сложный эффект Зеемана, более ранние измерения гиромагнитного отношения (1915, опыт Эйнштейна – де Гааза, опыт С.Барнетта)



Для **спина** гиромагнитное отношение

$$\frac{\text{Спин. магн. момент}}{\text{Собств. спин. момент}} = \frac{\mu_s}{M_s} = \frac{\mu_s}{\hbar s} = -\frac{e}{m_e c} = 2 \cdot \frac{\mu_L}{M_L} \quad (*)$$

→ в 2 раза больше, чем для орбитального движения

**Спиновый магнетизм в 2 раза сильнее орбитального !**

С учетом (\*), проекция **спинового магнитного момента** на заданное направление:

$$(\mu_s)_Z = -\hbar s \cdot \frac{e}{m_e c} = \pm \frac{1}{2} \cdot 2\mu_B = \pm 1\mu_B$$

Итоги: связь механического и магнитного моментов различна для орбитального и спинового вращений.

Итак, \_\_\_\_\_

Собственный механический момент – **СПИН** электрона (проекция) =  $\hbar/2$

Собственный (внутренний) магнитный момент электрона =  $1\mu_B$

\_\_\_\_\_

Вывод: экспериментальные данные по оптическим спектрам щелочных металлов (Na) + опыт Штерна-Герлаха – пространственное квантование Н-пучков (1s состояние)



Спин → Новое квантовое число = Спиновое квантовое число  $s = \pm 1/2$

Спин. Что дальше? Необходимость пересмотра квантовой механики?

### 3. Принцип Паули (1926). (Wolfgang Pauli)

До сих пор – одноэлектронный атом (ион).

Электрон в атоме находится в стационарных состояниях. Квантовые числа, с учетом спина – уже четыре: 2 варианта

$n, l, m, s$

$n, l, j, m_j$

К старому набору чисел просто добавлено новое – спиновое квантовое число

Новый набор, когда орбитальный и спиновый моменты количества движения складываются в результирующий момент количества движения  $j$

Если рассматривать **нейтральный атом** с числом электронов  $Z > 1$ , как расположены электроны в атоме на лестнице уровней (атом не возбужден)? Варианты:

- Все электроны занимают низший уровень  $n = 1, l = 0, m = 0$  с наименьшей энергией
- Эксперименты (например, ионизация атомов): увеличение  $Z \rightarrow$  последовательное заполнение атомных оболочек (состояний) (позиций на квантовой лестнице уровней)  $\rightarrow$  электроны в многоэлектронных атомах имеют различные энергии.

Принцип Паули: в атоме в любом квантовом состоянии (= набор квантовых чисел) может находиться только один электрон.

Поэтому при последовательном заполнении оболочек каждый следующий электрон занимает самый глубокий из **свободных** уровней.

Принцип Паули – следствие общего утверждения: электроны ( $s = 1/2$ ) должны описываться антисимметричными волновыми функциями (ВФ).

Пример: 2 электрона, ВФ:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \rightarrow |\psi|^2 = |\psi_1|^2 \cdot |\psi_2|^2 = P_1(\vec{r}_1) \cdot P_2(\vec{r}_2)$$

Однако **тождественность** (неразличимость) частиц в микромире требует написать 2 других варианта, связанных с перестановкой электронов :

1. 
$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_1) \cdot \psi_1(\vec{r}_2)]$$
 - симметричная ВФ

2. 
$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) - \psi_2(\vec{r}_1) \cdot \psi_1(\vec{r}_2)]$$
 - антисимметричная ВФ

Переставим местами электроны:  $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2, \vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1$ , тогда

1.  $\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = +\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  - симметричная ВФ  $\rightarrow$  для частиц с целым спином - **бозоны**
2.  $\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  - антисимметричная (а/с) ВФ,  $\rightarrow$  для частиц с полуцелым спином - **фермионы** (электроны, позитроны, ...)

Если  $\psi_1$  и  $\psi_2$  идентичны?  $\rightarrow \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0 \rightarrow$

2 электрона, описываемые а/с ВФ, не могут находиться в одинаковых состояниях

---

**Принцип Паули: квантовые числа электронов в атоме должны быть различны**

---

- Главное квантовое число  $n$
- Азимутальное квантовое число  $l$
- Магнитное квантовое число  $m$
- Спиновое квантовое число  $s$

Специфичное обменное взаимодействие (пример: атом гелия) → след. лекции

Энергия электрона в многоэлектронном атоме определяется квантовыми числами  $n, l$  и слабее – числами  $m, s$ . Значение  $n \rightarrow n^2$  различных состояний (кратность вырождения, ЛК-8-9).

Т.к. имеем 2 значения  $s = \pm 1/2$ , получаем с учетом спина электрона:  
в атоме в состоянии с заданным  $n$  может находиться  $2n^2$  электронов.

Это – то значение кратности вырождения, о котором говорилось в ЛК-9.

Главное квантовое число	Количество электронов	Электронная оболочка
$n = 1$	$2n^2 = 2$	К- оболочка
$n = 2$	$2n^2 = 8$	Л- оболочка
$n = 3$	$2n^2 = 18$	М- оболочка
$n = 4$	$2n^2 = 32$	Н- оболочка

## Оболочки и подоболочки

Оболочка	$n$	$l$	$m$	$m_s$	Подоболочка
K	1	0	0	$\uparrow\downarrow$	K(1S)
L	2	0	0	$\uparrow\downarrow$	$\left. \begin{array}{l} L_1(2S) \\ \\ \\ L_2(2P) \end{array} \right\}$
		1	-1	$\uparrow\downarrow$	
			0	$\uparrow\downarrow$	
			+1	$\uparrow\downarrow$	

Заполненная подоболочка:

- Суммарный орбитальный момент  $L = 0$
- Суммарный спиновый момент  $S = 0$  → нет вклада в  $L$  и  $S$  атома (внешние оболочки)
- Момент импульса атома  $J = 0$

4. Периодическая система элементов Менделеева - следствие принципа Паули



Расположим электроны по оболочкам в атомах с различными  $Z$  с учетом принципа Паули. Стартуем:

$Z = 1$  - 1 электрон  $\rightarrow$  атом водорода H

$Z = 2$  - 2 электрона  $\rightarrow$  атом гелия He  
(увеличили  $Z$  на 1 добавили 1 электрон – атом нейтрален!)

С дальнейшим увеличением  $Z$  периодически повторяются сходные электронные конфигурации сверх заполненных оболочек  $\rightarrow$  периодическая повторяемость химических и оптических

свойств атомов.

Если учесть взаимодействие электронов между собой  $\rightarrow$  многочастичная задача, теория сложнее, схема энергетических уровней сложнее (квантовая химия).

**Правило Хунда:** минимальной энергией обладает состояние с максимальным  $S$  и с наибольшим при этом  $S$  значением  $L$ .

При этом  $J = |L - S|$ , если заполнено не более половины оболочки и  $J = L + S$  в остальных случаях.

Z=1	H	L=0	S=1/2	J=1/2	$1s^1$	$^2S_{1/2}$
Z=2	He	L=0	S=0	J=0	$1s^2$	$^1S_0$
<b>K- оболочка заполнена</b>						
Z=3	Li	L=0	S=1/2	J=1/2	$1s^2 2s^1$	$^2S_{1/2}$
Z=4	Be				$1s^2 2s^2$	$^1S_0$
...	...	...	...	...	...	...
Z=10	Ne				$1s^2 2s^2 2p^6$	$^1S_0$
<b>K, L оболочки заполнены</b>						

Заполненные оболочки – устойчивые атомы: He, Ne - инертные газы.

Интерактивная таблица Менделеева:

[http://www.physlink.com/Reference/ChemicalElements/PeriodicTableofElements\(2003\)](http://www.physlink.com/Reference/ChemicalElements/PeriodicTableofElements(2003))

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Period																		
1	1 <u>H</u>	Click on the element symbol for more info.															2 <u>He</u>	
2	3 <u>Li</u>	4 <u>Be</u>											5 <u>B</u>	6 <u>C</u>	7 <u>N</u>	8 <u>O</u>	9 <u>F</u>	10 <u>Ne</u>
3	11 <u>Na</u>	12 <u>Mg</u>											13 <u>Al</u>	14 <u>Si</u>	15 <u>P</u>	16 <u>S</u>	17 <u>Cl</u>	18 <u>Ar</u>
4	19 <u>K</u>	20 <u>Ca</u>	21 <u>Sc</u>	22 <u>Ti</u>	23 <u>V</u>	24 <u>Cr</u>	25 <u>Mn</u>	26 <u>Fe</u>	27 <u>Co</u>	28 <u>Ni</u>	29 <u>Cu</u>	30 <u>Zn</u>	31 <u>Ga</u>	32 <u>Ge</u>	33 <u>As</u>	34 <u>Se</u>	35 <u>Br</u>	36 <u>Kr</u>
5	37 <u>Rb</u>	38 <u>Sr</u>	39 <u>Y</u>	40 <u>Zr</u>	41 <u>Nb</u>	42 <u>Mo</u>	43 <u>Tc</u>	44 <u>Ru</u>	45 <u>Rh</u>	46 <u>Pd</u>	47 <u>Ag</u>	48 <u>Cd</u>	49 <u>In</u>	50 <u>Sn</u>	51 <u>Sb</u>	52 <u>Te</u>	53 <u>I</u>	54 <u>Xe</u>
6	55 <u>Cs</u>	56 <u>Ba</u>	•	72 <u>Hf</u>	73 <u>Ta</u>	74 <u>W</u>	75 <u>Re</u>	76 <u>Os</u>	77 <u>Ir</u>	78 <u>Pt</u>	79 <u>Au</u>	80 <u>Hg</u>	81 <u>Tl</u>	82 <u>Pb</u>	83 <u>Bi</u>	84 <u>Po</u>	85 <u>At</u>	86 <u>Rn</u>
7	87 <u>Fr</u>	88 <u>Ra</u>	••	104 <u>Rf</u>	105 <u>Db</u>	106 <u>Sg</u>	107 <u>Bh</u>	108 <u>Hs</u>	109 <u>Mt</u>	110 <u>Uun</u>	111 <u>Uuu</u>	112 <u>Uub</u>	113 Uut	114 <u>Uuq</u>	115 Uup	116 <u>Uuh</u>	117 Uus	118 <u>Uuo</u>

• Lanthanoids	57 <u>La</u>	58 <u>Ce</u>	59 <u>Pr</u>	60 <u>Nd</u>	61 <u>Pm</u>	62 <u>Sm</u>	63 <u>Eu</u>	64 <u>Gd</u>	65 <u>Tb</u>	66 <u>Dy</u>	67 <u>Ho</u>	68 <u>Er</u>	69 <u>Tm</u>	70 <u>Yb</u>	71 <u>Lu</u>
•• Actinoids	89 <u>Ac</u>	90 <u>Th</u>	91 <u>Pa</u>	92 <u>U</u>	93 <u>Np</u>	94 <u>Pu</u>	95 <u>Am</u>	96 <u>Cm</u>	97 <u>Bk</u>	98 <u>Cf</u>	99 <u>Es</u>	100 <u>Fm</u>	101 <u>Md</u>	102 <u>No</u>	103 <u>Lr</u>

Legend:

<span style="background-color: #c8e6c9; border: 1px solid #000; display: inline-block; width: 20px; height: 15px;"></span> Alkali Metals	<span style="background-color: #bbdefb; border: 1px solid #000; display: inline-block; width: 20px; height: 15px;"></span> Transition Metals	<span style="background-color: #e1bee7; border: 1px solid #000; display: inline-block; width: 20px; height: 15px;"></span> Non-Metals	<span style="background-color: #e91e63; border: 1px solid #000; display: inline-block; width: 20px; height: 15px;"></span> Halogens
<span style="background-color: #d7ccc8; border: 1px solid #000; display: inline-block; width: 20px; height: 15px;"></span> Alkali Earth Metals	<span style="background-color: #e0e0e0; border: 1px solid #000; display: inline-block; width: 20px; height: 15px;"></span> Metals (other)	<span style="background-color: #ffe0b2; border: 1px solid #000; display: inline-block; width: 20px; height: 15px;"></span> Rare Earth Metals	<span style="background-color: #fff176; border: 1px solid #000; display: inline-block; width: 20px; height: 15px;"></span> Noble Gases

He - Gases Br - Liquids Li - Solids Tc - Synthetics

[Elements Table](#)

[Web](#)

[Elements Periodic Table of Physicists Periodic](#)

Две задачи: