

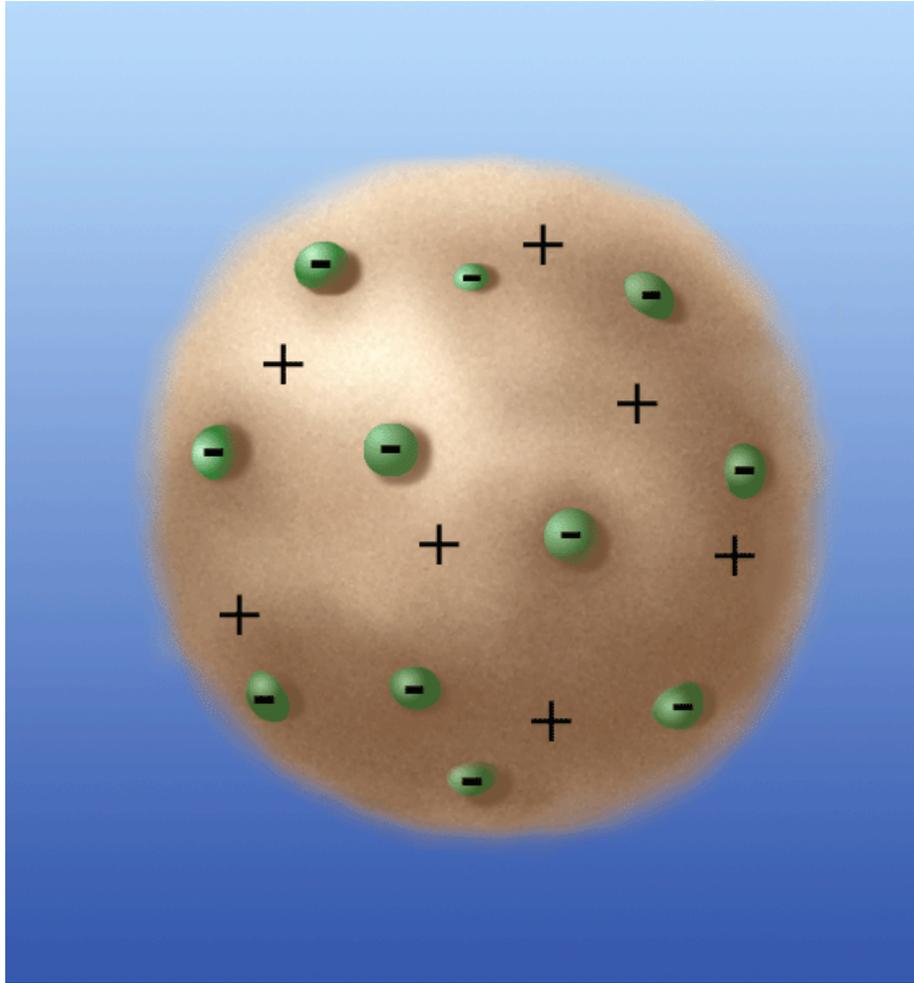
Лекция 4.

Строение многоэлектронного атома. Магнитный момент атома.

Т.Б. Шапаева

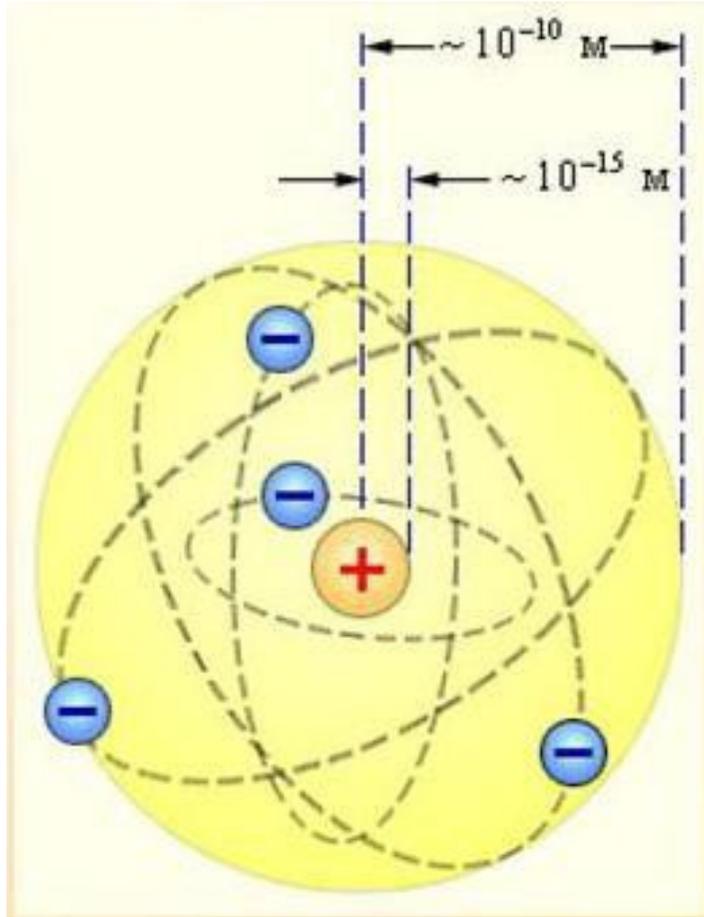
Кафедра магнетизма физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова

Модель Джозефа Томсона (1904).



Предположил, что все атомы состоят из заряженных частиц. Согласно его модели атом – положительно заряженная сфера, в которую вкраплены отрицательно заряженные электроны (подобно изюму в пудинге).

Ядерная (планетарная) модель атома Э. Резерфорда (1911)



Атом состоит из небольшого положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена почти вся масса атома, вокруг которого движутся электроны, — подобно тому, как планеты движутся вокруг Солнца.

Планетарная модель атома соответствует современным представлениям о строении атома с учётом того, что движение электронов имеет квантовый характер и не описывается законами классической механики.

Модель Резерфорда-Бора 1913

Постулаты Бора

- Квантовая система может находиться только в особых стационарных состояниях, каждому из которых соответствует определенная энергия.
- Излучение энергии происходит при переходе из стационарного состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией.

Опыт Франка — Герца (1913)

экспериментальное доказательство дискретности внутренней энергии атома.



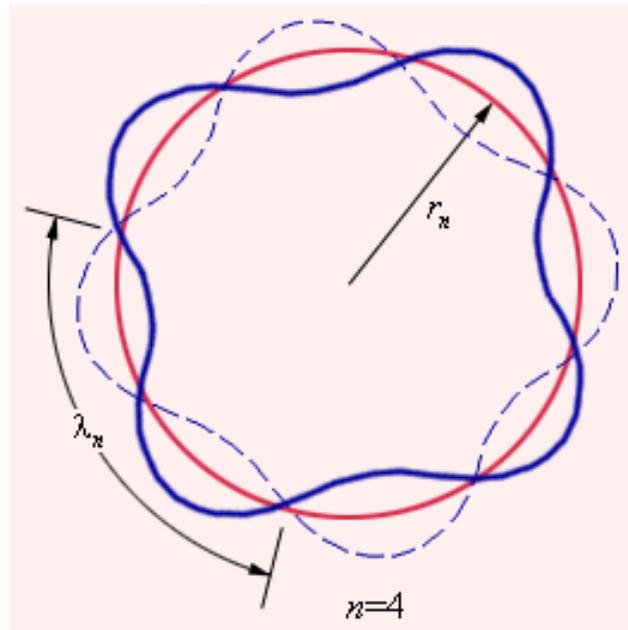
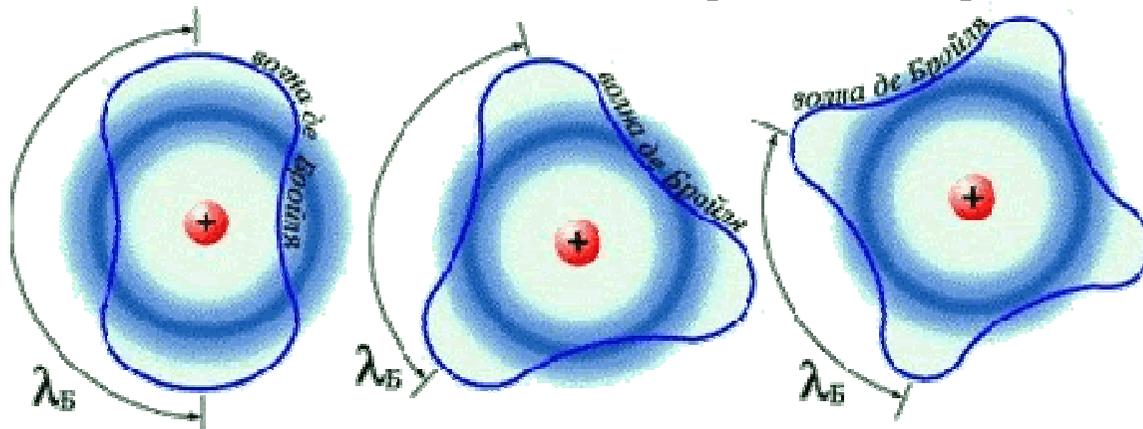
**Джеймс
Франк
1882 – 1964**



**Густав Герц
1887 – 1975**

В 1925 г. Густав Герц и Джеймс Франк были награждены Нобелевской премией за открытие законов соударения электрона с атомом.

Волновая модель де Бройля (1923)



Если считать электрон частицей, то, чтобы электрон оставался на своей орбите на любом расстоянии от ядра, у него должен быть один и тот же импульс.

Если же считать электрон волной, то, чтобы он вписался в орбиту заданного радиуса, надо, чтобы длина окружности этой орбиты была равна целому числу длины его волны.

Волновая модель де Бройля (1923)

Движение электрона в атоме можно сравнить с поведением электромагнитной волны в пространстве конечного размера.

Если частица обладает импульсом с модулем p , то с ней связана волна (волна де Бройля), имеющая длину

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Квантовый объект можно рассматривать и как частицу и как волну

Строение многоэлектронного атома. Магнитный момент атома.

Волновые свойства частиц

Атом водорода

Радиус орбиты электрона, скорость его движения по орбите, энергия, магнетон Бора, момент импульса, гиромагнитное отношение

Спин электрона

Опыт Штерна и Герлаха

Магнитный момент ядра атома

Элементы квантовой механики

Принцип неопределенности Гейзенберга, уравнение Шредингера

Структура многоэлектронного атома

Принцип запрета Паули, правила Хунда

Кли́нтон Джо́зеф Дэ́виссон
(1881 — 1958) —
американский
физик, лауреат
Нобелевской
премии по физике
1937 г. (совместно
с Джорджем
Томсоном) «за
экспериментальное
открытие
дифракции
электронов на
кристаллах».

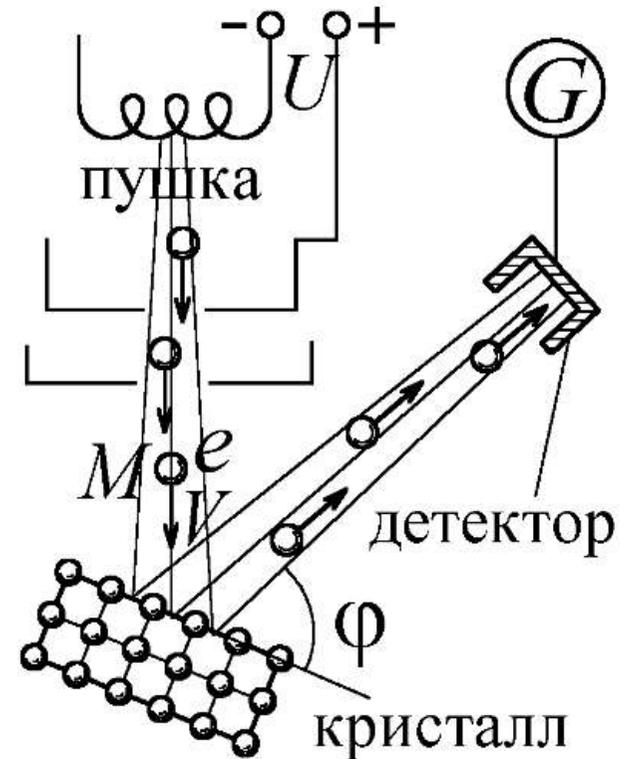
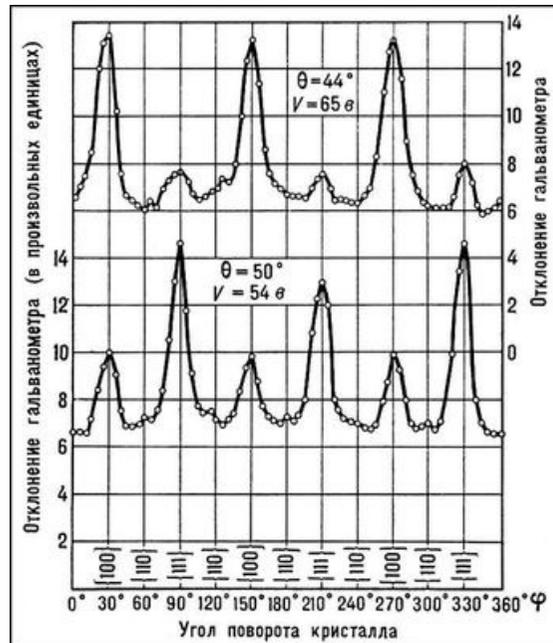


**Лестер Хэлберт
Джермер**
(1896 — 1971) —
американский
физик.

Опыт Дэвиссона-Джермера (1927)

Экспериментальное подтверждение волновых свойств электрона — эксперимент по дифракции электронов.

Было исследовано отражение электронов от монокристалла никеля.



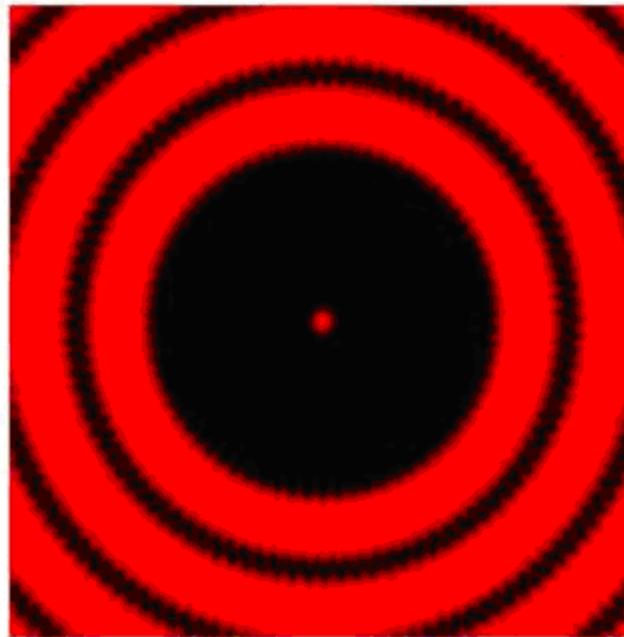
При рассеянии электронов наблюдали отчетливую дифракционную картину

Дифракция

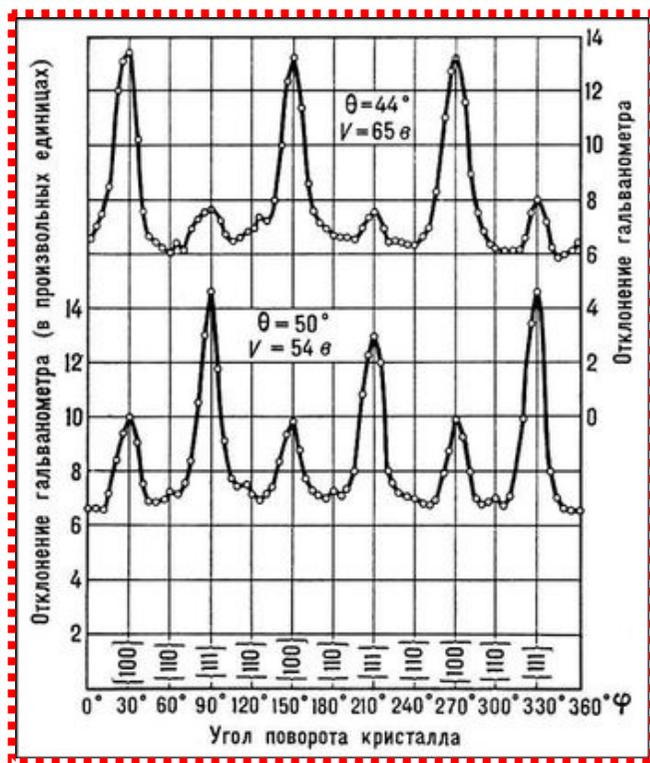
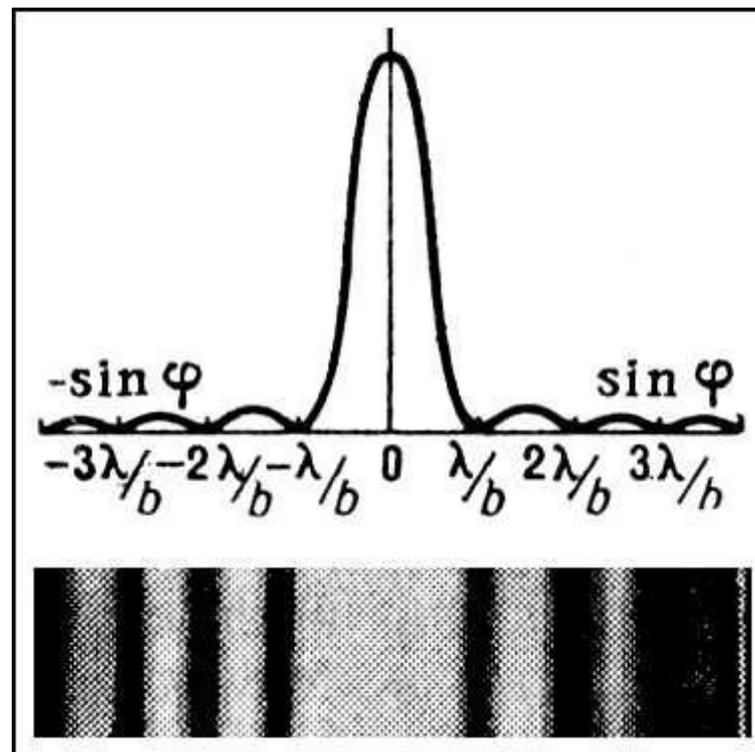
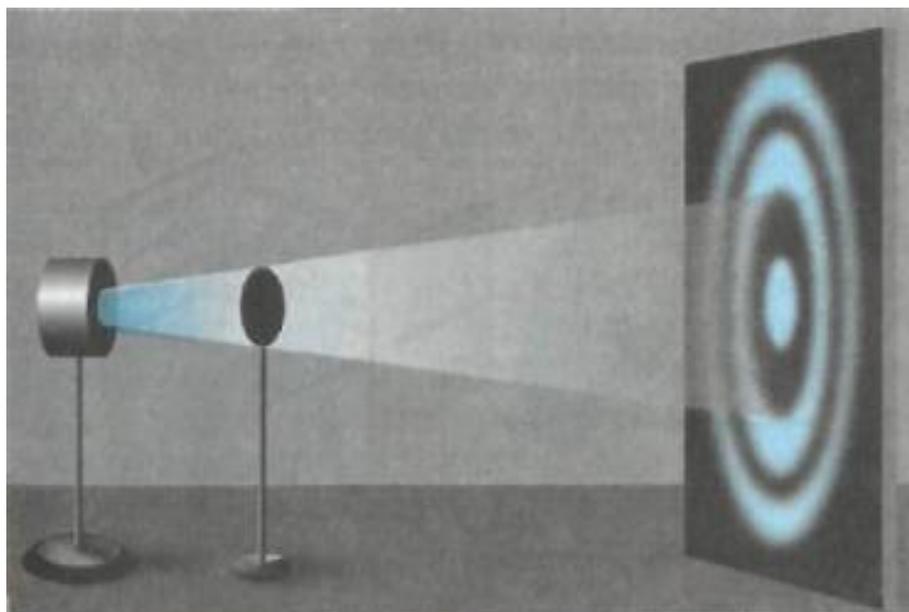
Дифракция – устойчивой перераспределение энергии, возникающее при наложении когерентных волн.



Дифракционная картина от круглого отверстия



Дифракционная картина от непрозрачного диска



**Дифракционная
картина от
круглого диска**

Волновые свойства частиц

Волновыми свойствами обладают не только электроны, но и нейтроны.

В 1932 г. Джеймс Чедвик открыл нейтрон. Получил Нобелевскую премию по физике в 1935 г.

В 1929 г. Отто Штерн обнаружил волновые свойства в пучке атомов нейтральный атомов и молекул



**Сэр Джеймс Чедвик
(1891 — 1974)**

Атом водорода

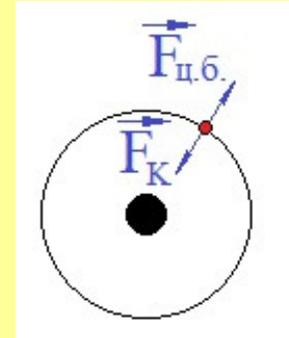
- ✓ Радиус орбиты электрона,
- ✓ скорость его движения по орбите,
- ✓ энергия электрона в атоме,
- ✓ магнетон Бора,
- ✓ момент импульса электрона,
- ✓ гиромагнитное отношение

Атом водорода

Оценим размер атома водорода

$$m_e VR = n\hbar$$

Учитывая $\frac{ke^2}{R^2} = \frac{m_e V^2}{R} \longrightarrow V = e\sqrt{\frac{k}{m_e R}}$



$$m_e \cdot e\sqrt{\frac{k}{m_e R}} \cdot R = n\hbar \longrightarrow R = \frac{n^2 \hbar^2}{e^2 k m_e}$$

при $n = 1$

$$R = \frac{\hbar^2}{e^2 k m_e} = \frac{(1,02 \cdot 10^{-34})^2}{(1,6 \cdot 10^{-19})^2 9 \cdot 10^9 \cdot 9 \cdot 10^{-31}} = \frac{10^{-68}}{2,56 \cdot 81 \cdot 10^{-38+9-31}} \approx 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Боровский радиус

Атом водорода

Оценим скорость движения электрона по орбите

$$V = e \sqrt{\frac{k}{m_e R}} = \frac{e^2 k}{n \hbar}$$



$$V = 1,6 \cdot 10^{-19} \sqrt{\frac{9 \cdot 10^9}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 0,5 \cdot 10^{-10}}} \approx 2 \cdot 10^6 \text{ м/с}$$

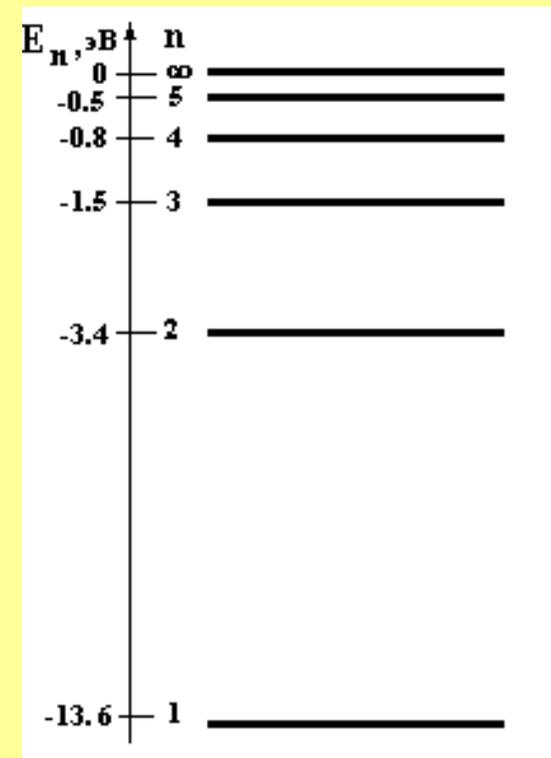
Атом водорода

Энергия электрона в атоме это сумма его потенциальной и кинетической энергии

$$E = E_{\text{п}} + E_{\text{к}} = -\frac{ke^2}{2R} = -\frac{ke^4 m_e}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ эВ}$$

Состояния с определенной энергией – стационарные.

Стационарное состояние с наименьшей энергией – основное состояние. Состояния с большей энергией – возбужденные состояния.



n – главное квантовое число

Атом водорода. Магнетон Бора.

Магнитный момент кольца площадью S ,
по которому течет ток I .

$$\vec{M} = IS\vec{n}$$

Ток – электрон, вращающийся по орбите

$$I = \frac{e}{t} = \frac{e}{\frac{2\pi R}{V}} = \frac{eV}{2\pi R}$$

Тогда магнитный момент

$$|M| = IS = \frac{eV \cdot \pi R^2}{2\pi R} = \frac{eVR}{2}$$

Используем выражения
для R и V .

$$|M| = \frac{e}{2} \cdot \frac{e^2 k}{n\hbar} \cdot \frac{n^2 \hbar^2}{e^2 k m_e} = \frac{n\hbar e}{2m_e}$$

$$\mu_B = \frac{eVR}{2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2,2 \cdot 10^6 \cdot 0,5 \cdot 10^{-10}}{2} \approx 9 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$$

Магнетон Бора – элементарный магнитный момент.

Атом водорода. Момент импульса.

$$\vec{L} = [\vec{p} \cdot \vec{r}]$$

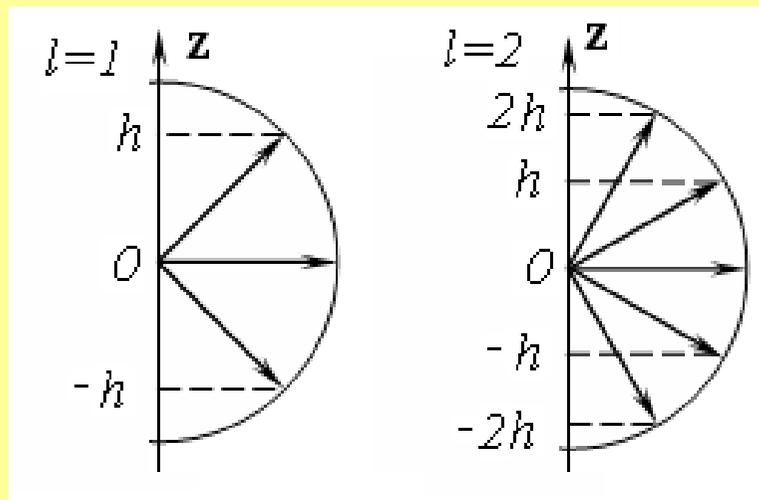
Проекция момента импульса на выделенное направление не зависит от времени

$$L_z = pR = m_e VR = m_e \frac{e^2 k}{n\hbar} \cdot \frac{n^2 \hbar^2}{e^2 k m_e} = n\hbar$$

Момент импульса может принимать только значения, пропорциональные целому числу $\hbar/2\pi$.

Квантование момента импульса

l – орбитальное квантовое число



Более строго

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$$l = 0, 1, \dots, n-1$$

Атом водорода.

Гиромагнитное отношение.

Отношение магнитного момента к моменту импульса

$$M = \frac{n\hbar e}{2m_e}$$

$$L = n\hbar$$

$$\gamma = \frac{M}{L} = \frac{n\hbar e}{2m_e n\hbar} = \frac{e}{2m_e}$$

$$L_z = m\hbar$$

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

Согласно классической теории, гиромагнитное отношение – коэффициент пропорциональности между угловой скоростью прецессии магнитного момента, помещённого во внешнее магнитное поле, и вектором магнитной индукции.

m – магнитное квантовое число

Спин

В 1925 году **Гаудсмит** и **Уленбек** предположили наличие у электрона собственного механического момента импульса – спина

Собственному механическому моменту импульса соответствует собственный магнитный момент.

Проекция собственного магнитного момента на

выделенное направление может быть равна $\pm \frac{1}{2}$
в единицах \hbar .

Объяснять наличие спина у электрона, представляя его вращающимся шариком нельзя. В этом случае скорость движения оболочки частицы должна быть выше скорости света.

Спин

$$\gamma_l = \frac{M}{L} = \frac{e}{2m_e}$$

Орбитальное
гиромагнитное
отношение

$$\gamma_s = \frac{e}{m_e}$$

Спиновое
гиромагнитное
отношение

Гиромагнитное отношение было измерено экспериментально в опыте Эйнштейна – де Гааза (1915).

Опыт Штерна – Герлаха (1922)

Отто Штерн
получил
Нобелевскую
премию по физике
за 1943 с
формулировкой
«за вклад в
развитие метода
молекулярных
пучков и за
открытие
магнитного
момента протона»

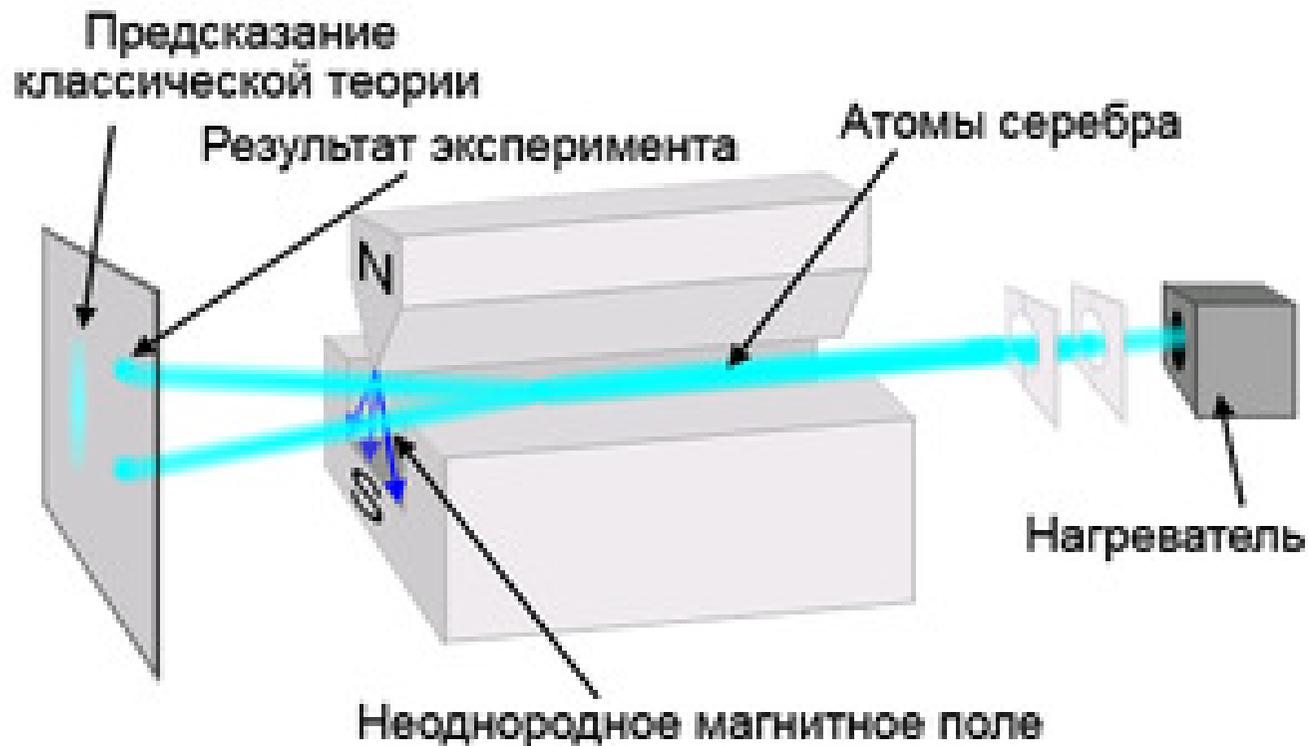


**Отто Штерн
(1888 — 1969)**

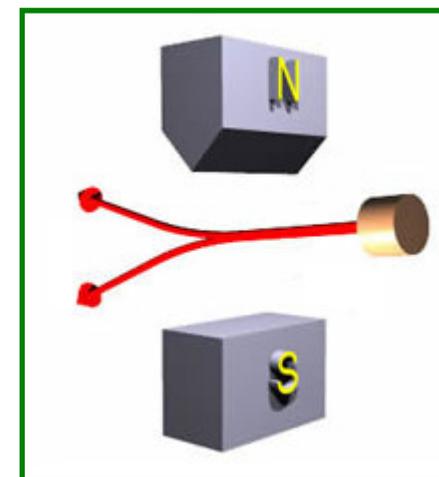


**Вальтер Герлах
(1889 — 1979)**

Опыт Штерна – Герлаха (1922)



**Опыт
подтвердил
наличие у
атомов спина**



Позднее с аналогичными результатами были проделаны опыты для пучков атомов других металлов, а также пучков протонов и электронов.

Состояние электрона в атоме характеризуется набором из четырех квантовых чисел: главного n , орбитального l , магнитного m и спинового s

$$n = 1, 2, 3\dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots n-1$$

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

$$s = \pm \frac{1}{2}$$

Ядерный магнетон

Протон

$$m_p \approx 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Напомним, что $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 9 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$

Магнитный момент тяжелых частиц принято измерять в ядерных магнетонах.

$$\mu_{\text{я}} = \frac{e\hbar}{2m_p} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,02 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-27}} \approx 5 \cdot 10^{-27} \text{ Дж/Тл}$$

В 1932 году Д.Д. Иваненко и, независимо, Гейзенберг выдвинули гипотезу о протон-нейтронной структуре ядра.

Частица	Масса, кг	Спин	Магнитный момент, Дж/Тл
Электрон	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$\frac{1}{2}$	$\mu_B = 0,9 \cdot 10^{-23}$
Протон	$1,7 \cdot 10^{-27}$	$\frac{1}{2}$	$2,9\mu_J = 1,3 \cdot 10^{-26}$
Нейтрон	$1,01 \cdot m_p$	$\frac{1}{2}$	$-1,9\mu_J = -0,9 \cdot 10^{-26}$

Магнитный момент ядра атома

Спин ядра – алгебраическая сумма спиновых и орбитальных механических моментов нуклонов.

Спины ядер обычно невелики и составляют не более нескольких \hbar

Магнитный момент ядра

- ✓ Все парные протоны и нейтроны взаимодействуют только так, что их спины взаимно компенсируются. Суммарный орбитальный момент пары также всегда равен нулю. В результате **ядра, состоящие из чётного числа протонов и чётного числа нейтронов, не имеют механического момента.**
- ✓ Отличные от нуля спины существуют только у ядер, имеющих в своём составе непарные нуклоны, спин такого нуклона суммируется с его же орбитальным моментом и имеет какое-либо полуцелое значение: $1/2$, $3/2$, $5/2$.
- ✓ Ядра нечётно-нечётного состава имеют целочисленные спины: 1, 2, 3 и т. д.

Магнитный момент ядра

Измерения спинов стали возможными благодаря наличию непосредственно связанных с ними магнитных моментов.

Они измеряются в ядерных магнетонах и у различных ядер равны от -2 до $+5$ ядерных магнетонов.

Магнитный момент атома

Магнитный момент ядра

+

**Орбитальный и спиновый момент
электронов (основной вклад !)**

Принцип неопределенностей Гейзенберга



Вёрнер Карл Гейзенберг (1901 — 1976) — немецкий физик-теоретик, один из создателей квантовой механики, лауреат Нобелевской премии по физике (1932 г.) с формулировкой *«за создание квантовой механики, приложения которой, в числе прочего, привели к открытию аллотропных форм водорода»*.

Принцип неопределенности Гейзенберга (1927)

Одно из основных отличий квантовых частиц от классических – отсутствие у них траектории.

Минимальное значение момента импульса \hbar

Иначе говоря, у квантовой частицы не могут быть одновременно точно измерены координата и импульс

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,02 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

h – постоянная Планка

Уравнение Шредингера



Э́рвин Ру́дольф Йо́зеф Алекса́ндр Шре́дингер (1887 — 1961) — австрийский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики. Лауреат Нобелевской премии по физике (совместно с Полем Дираком) *«за открытие новых плодотворных форм атомной теории»* (1933). Член ряда академий наук мира, в том числе иностранный член Академии наук СССР (1934).

Уравнение Шредингера (1925 – 1926)

В квантовой механике играет такую же важную роль, как уравнение второго закона Ньютона в классической механике.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + E_p(x, y, z) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

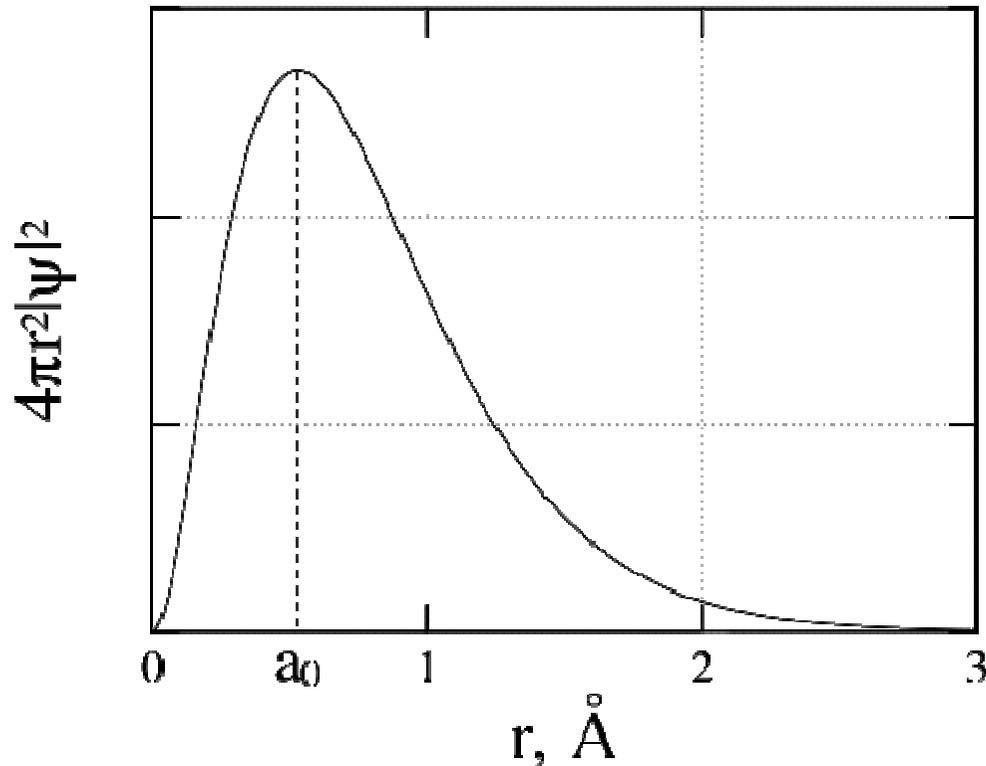
$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1,02 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}, \quad h \text{ — постоянная Планка;}$$

m — масса частицы,

$E_p(x, y, z)$ — потенциальная энергия в точке (x, y, z) .

$\psi(x, y, z, t)$ — волновая функция описывает состояние объекта, связана с вероятностью обнаружить объект в некотором состоянии.

Уравнение Шредингера (1925 – 1926)



Распределение вероятности обнаружить электрон на расстоянии r от ядра атома водорода в основном состоянии. Площадь под графиком равна 1.

$$a_0 = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,5 \text{ \AA} \quad \text{Ангстрем}$$

Уравнение Шредингера (1925 – 1926)

- ✓ Создание квантовой механики позволило заложить надёжные теоретические основы химии, с помощью которых было получено современное объяснение природы химической связи.
- ✓ Развитие химии, оказало глубокое влияние на формирование молекулярной биологии.
- ✓ В 1947 году Шрёдингер предпринял попытку объединить электромагнитное и гравитационное поля. Согласно гипотезе ученого вращающиеся массы «ответственны» за генерацию магнитных полей.

Состояние электрона в атоме характеризуется набором из четырех квантовых чисел: главного n , орбитального l , магнитного m и спинового s

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots n-1$$

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

$$s = \pm \frac{1}{2}$$



Вольфганг Эрнст Паули
(1900 — 1958) — лауреат
Нобелевской премии по
физике за 1945 год за
формулировку **принципа**
запрета (1925).

Две и более
тождественных частицы с
полуцелым спином не
могут одновременно
находиться в одном
квантовом состоянии.

Строение многоэлектронного атома

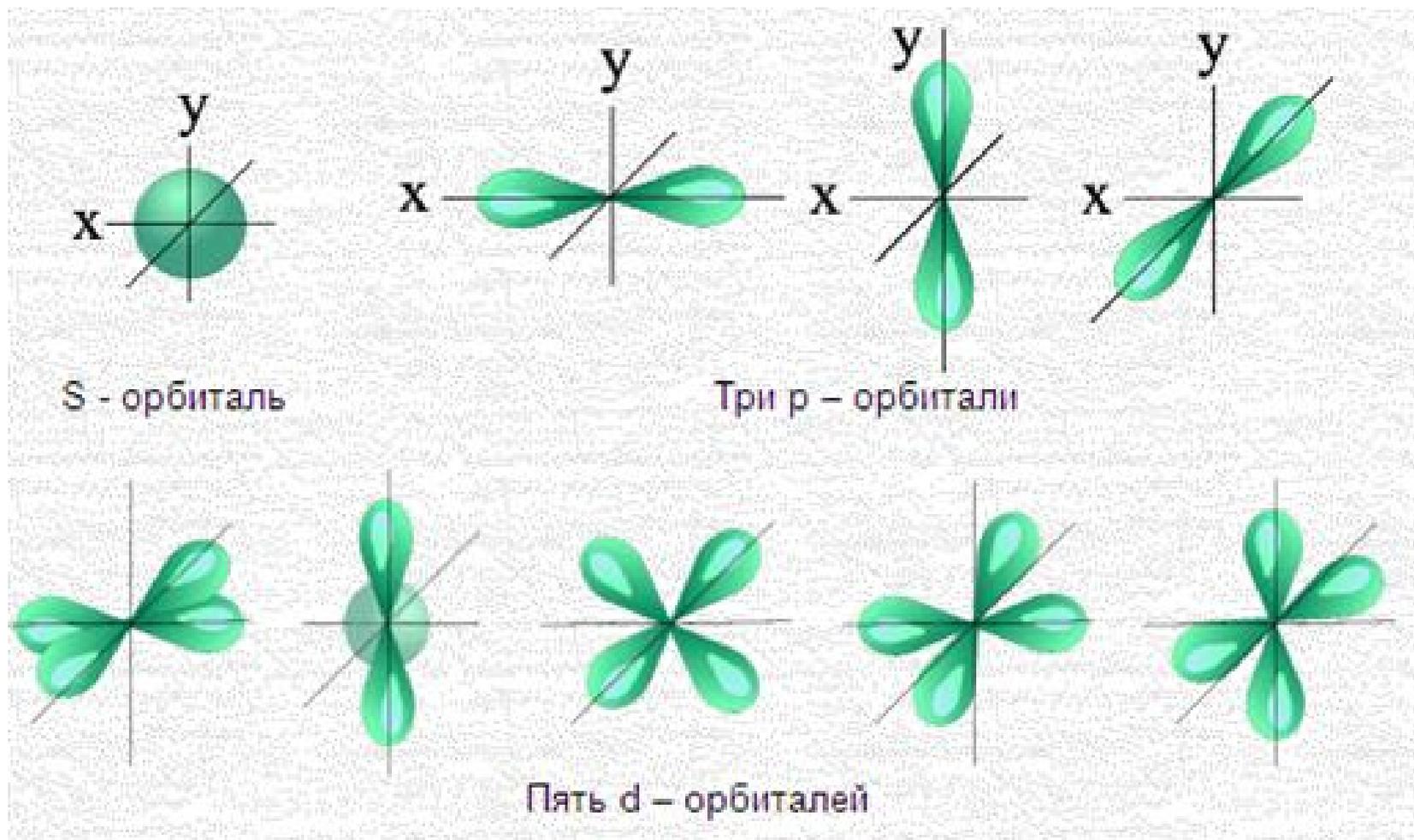
Энергия электрона почти не зависит от m , при увеличении n и l энергия возрастает. Состояния с разными значениями l обозначают буквами:

s, p, d, f, g... далее по алфавиту

$l = 0, 1, 2, 3, 4...$

Сначала заполняются состояния с наименьшей энергией (наименьшие n и все возможные l). Но в четвертой строке этот порядок нарушается. В электронных конфигурациях группы железа идет соревнование между заполнением $4s$ и $3d$ оболочек.

Строение электронных оболочек атомов



Правила Хунда (1925)

1. Суммарное значение спинового квантового числа электронов данного подслоя должно быть максимальным.

2. Суммарное квантовое число полного момента J для не полностью застроенного слоя дается выражением:

$J=L-S$ если слой заполнен менее, чем на половину

$J=L+S$ если слой заполнен более, чем на половину

$$L = \sum_i l_i \quad S = \sum_i s_i$$



Фридрих Хунд
(1896 — 1997)

Правила Хунда (1925)

Ты приглядишься, решив присесть,
К местам трамвайного вагона:
Когда ряды пустые есть,
Подсаживаться нет резона.

Магнитный момент атома

Максимальное положительное значение проекции магнитного момента на направление магнитного поля

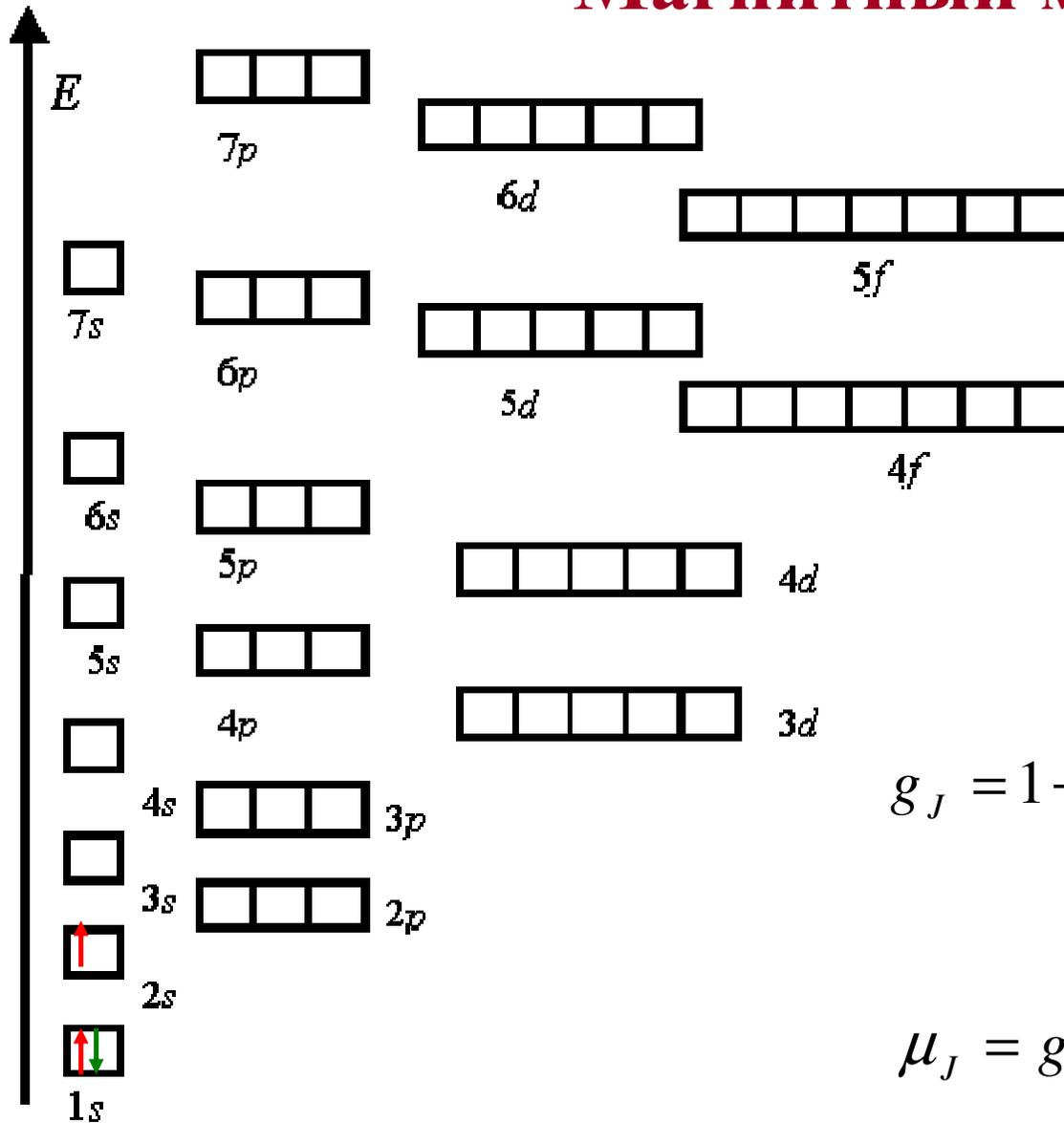
$$\mu_J = g_J J \mu_B$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L-1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

g_J – фактор Ланде электронной оболочки

Элемент	Порядковый номер	Конфигурация
H	1	1s
He	2	1s ²
Li	3	1s ² 2s
Be	4	1s ² 2s ²
B	5	1s ² 2s ² 2p
...
Al	13	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p
...
Ar	18	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶

Магнитный момент атома Li



Li $1s^2 2s$

$$S = \frac{1}{2}; \quad L = 0$$

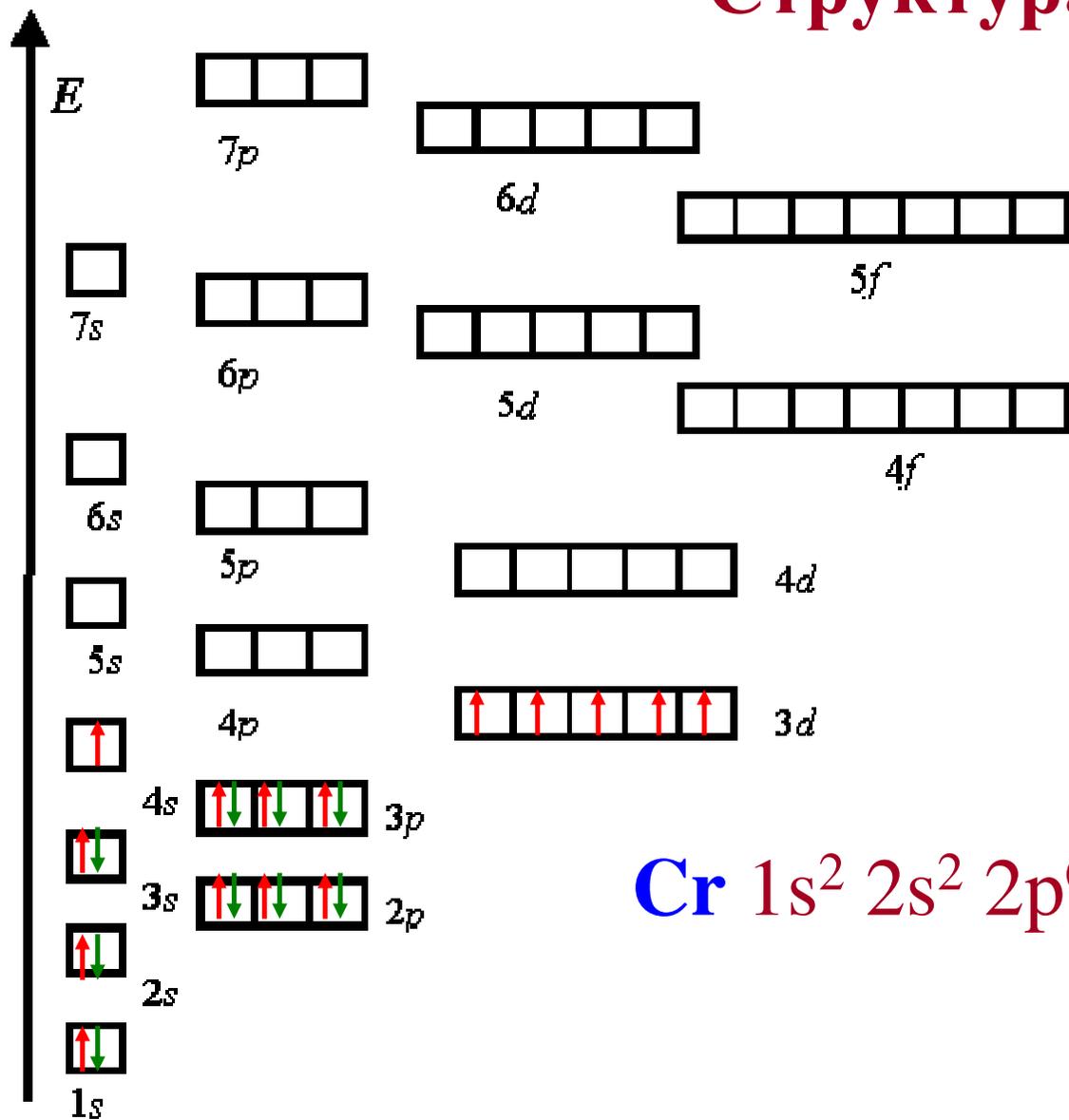
$$J = \frac{1}{2}$$

$$g_J = 1 + \frac{\cancel{0,5} \cdot 1,5 - 0 + \cancel{0,5} \cdot 1,5}{2 \cdot 0,5 \cdot 1,5} = 1$$

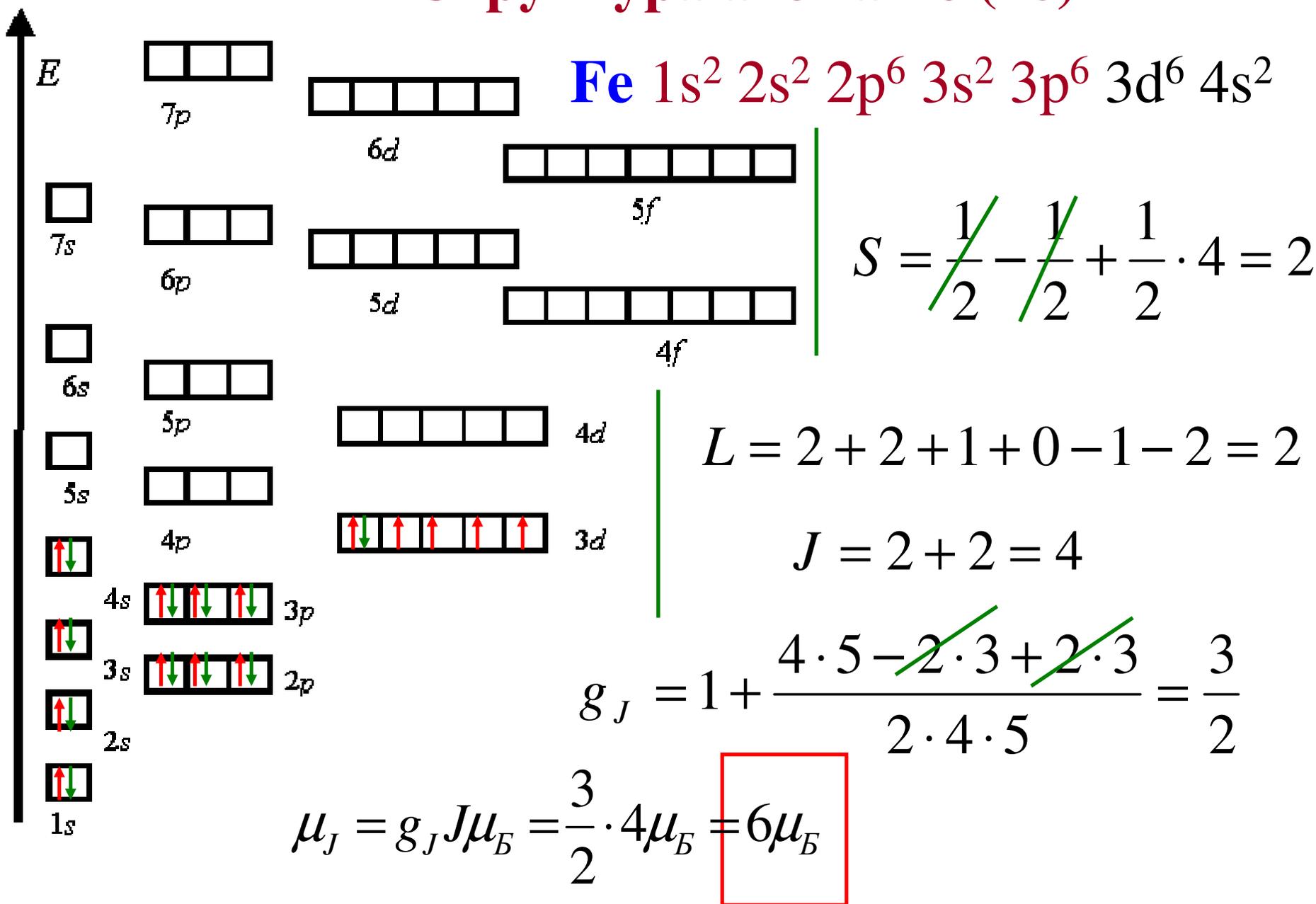
$$\mu_J = g_J J \mu_B = 1 \cdot \frac{1}{2} \mu_B = \frac{1}{2} \mu_B$$

Элемент	Порядковый номер	Конфигурация	Магнитный момент атома, μ_B
Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	6
Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$	5
Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	6
Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$	6
Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$	5

Структура атома Cr (24)



Структура атома Fe (26)



Магнитная восприимчивость (СГС) и магнитный момент атома

	Вещество	χ	Магнитной момент атома, μ_B
Диамаг – нетики	Азот	$-12 \cdot 10^{-6}$	0
	Водород	$-4 \cdot 10^{-6}$	0
Парамаг – нетики	Литий	$1,4 \cdot 10^{-6}$	1/2
	Натрий	$0,72 \cdot 10^{-6}$	1/2
Ферро – магнетики	Железо	$\sim 10^4$	6
	Никель	10^5	5
	Кобальт		6

Строение многоэлектронного атома. Магнитный момент атома.

Волновые свойства частиц

Атом водорода

Радиус орбиты электрона, скорость его движения по орбите, энергия, магнетон Бора, момент импульса, гиромагнитное отношение

Спин электрона

Опыт Штерна и Герлаха

Магнитный момент атома

Элементы квантовой механики

Принцип неопределенности Гейзенберга, уравнение Шредингера

Структура многоэлектронного атома

Принцип запрета Паули, правило Хунда