

9장 원자구조

수소유사원자 : He^+ , Li^{+2} , 단일전자 이온
 중성원자

- ✓ 다수의 전자를 가진다.
- ✓ 전자간 상호작용으로 수소원자 모형으로는 설명되지 않는다.

전자 : 전기적 상호작용, 자기적 상호작용

배타원리 : 원자의 주기율표의 이해에 필수

9.1 궤도 자기와 정상 Zeeman 효과

궤도 전자의 자기모멘트(magnetic moment)

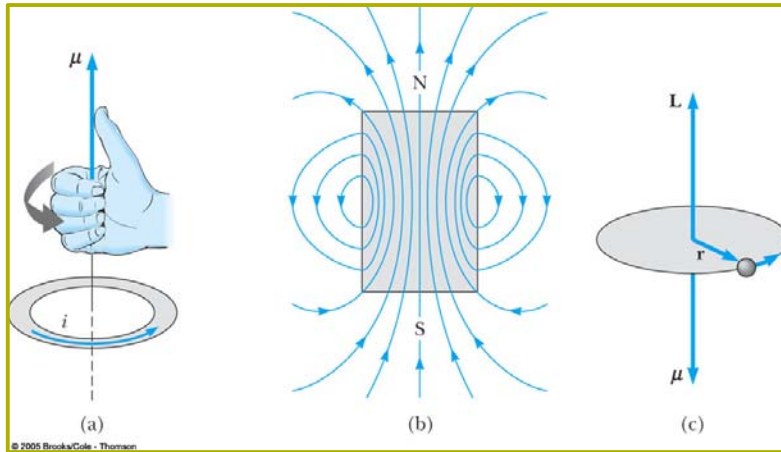


그림 9.1 궤도전자의 자기모멘트

전자의 궤도를 원형궤도로 가정하면

$$\mu = iA \quad : \text{ magnetic moment}$$

$$L = mvr, \quad v = \frac{2\pi r}{T}, \quad A = \pi r^2$$

$$L = m \left(\frac{2\pi r}{T} \right) r = 2m \left(\frac{\pi r^2}{T} \right) = 2m \left(\frac{A}{T} \right)$$

혹은

$$\frac{A}{T} = \frac{L}{2m}$$

또 전류는

$$i = \frac{q}{T}$$

따라서

$$\mu = q \frac{A}{T} = \frac{q}{2m} L$$

즉

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{L} \quad (9.1)$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.274 \times 10^{-24} \text{J/T} \quad : \text{ Bohr magneton(보아의 자자)} \quad (9.2)$$

1eV = 1.60×10^{-19} J, 1T = 10^4 G 이므로

$$\mu_B = 5.788 \times 10^{-9} \text{eV/G}$$

궤도자기 moment의 공간 양자화

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_l = -\mu_B m_l \quad (9.3)$$

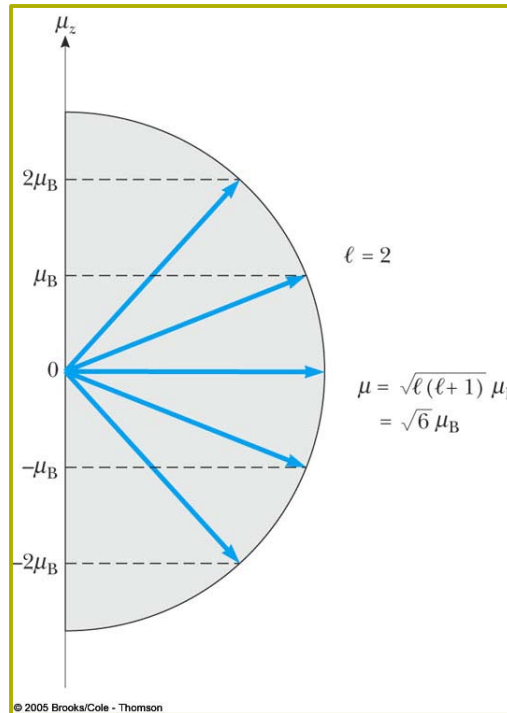


그림 9.2 $l = 2$ 인 경우의 공간에서 궤도 자기모멘트의 방향과 z -축 성분

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (9.4)$$

⊕ \vec{B} : 외부 자기장, Z -축 방향으로 취한다.(관습상)

❁ 자기장, \vec{B} 에 의해 궤도 자기 moment가 공간양자화 된다

❁ 각운동량의 공간 양자화

그림 9.3 Larmor 세차운동

자기모멘트는 자장주위를 세차운동한다.

궤도면이 흔들린다. 궤도면의 수직방향(각운동량의 방향, 자기 모멘트의 방향)이 원뿔을 그리면서 세차운동한다.

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt}$$

$d\vec{L}$ 은 \vec{L} 과 \vec{B} 에 수직이다 : Larmor 세차운동

$$d\phi = \frac{dL}{L \sin \theta}$$

$$|d\vec{L}| = |\vec{\tau}| dt = \left| \frac{q}{2m_e} LB \sin \theta \right| dt$$

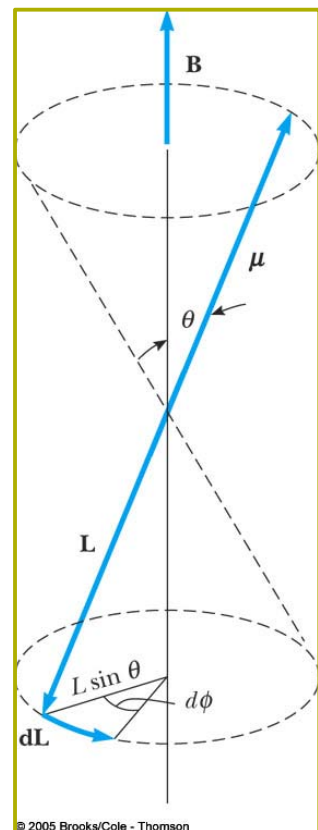
⊕ $q = -e$

Larmor 진동수 : $\omega_L = \frac{d\phi}{dt}$

$$\omega_L = \frac{d\phi}{dt} = \left(\frac{1}{L \sin \theta} \right) \frac{dL}{dt} = \frac{e}{2m_e} B \quad (9.5)$$

$\hbar\omega_L$: 세차운동도 양자화 된다.

→Larmor 진동수와 관련된 에너지 양자



자기모멘트의 위치에너지

torque가 $d\theta$ 만큼 움직이는 데 하는 일 dW

$$dW = \vec{\tau} \cdot d\vec{\theta} = (\mu B \sin\theta)(d\theta) \cos 180^\circ \\ = -\mu B \sin\theta d\theta = d(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$$

$dU = -dW$ 이므로

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (9.6)$$

☀ $\vec{\mu}$ 와 \vec{B} 가 나란할 때(같은 방향) 위치에너지의 최소가 된다.

\vec{B} (z-축)에 대한 $\vec{\mu}$ 의 가능한 방향이 공간 양자화 되므로

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\left(-\frac{e\hbar}{2m}\vec{L}\right) \cdot \vec{B} = \frac{eB}{2m}L_z = \hbar\omega_L m_l \quad (9.7)$$

☀ 전자의 각운동량과 자기모멘트의 방향은 서로 반대이다.

☀ 원자 내 전자의 자기에너지는 자기양자수 m_l 에 의존한다.

∴ 전자의 총에너지는

$$E = E_0 + \hbar\omega_L m_l$$

☞ E_0 : 자기장이 없을 때의 전자의 에너지

예제 9.1 수소내 전자의 자기에너지

수소원자 $n=2$, 외부 자기장이 $B=1.00\text{T}$ 일 때 $\omega_L = ?$

(풀이) z-축을 B 방향으로 잡고 식(8.7)에 의해 자기에너지를 구하면

$$U = \frac{eB}{2m}L_z = \frac{e\hbar}{2m}Bm_l = \hbar\omega_L m_l$$

$$\hbar\omega_L = \frac{e\hbar}{2m}B = \mu_B B = (9.27 \times 10^{-24}\text{J/T})(1.00\text{T}) \\ = 9.27 \times 10^{-24}\text{J} = 5.79 \times 10^{-5}\text{eV}$$

$n=2$, ($l=0, m_l=0$) ($l=1, m_l=1, 0, -1$)일 때의 전자의 에너지

☀ 3개의 선으로 나누어진다.

$$U = 0 \quad \text{or} \quad U = \pm \hbar\omega_L$$

$\hbar\omega_L$: Zeeman energy

$$\omega_L = \frac{5.79 \times 10^{-5}\text{eV}}{6.58 \times 10^{-16}\text{eV} \cdot \text{s}} = 8.80 \times 10^{10}\text{rad/s} \quad : \quad \text{Larmor 진동수}$$

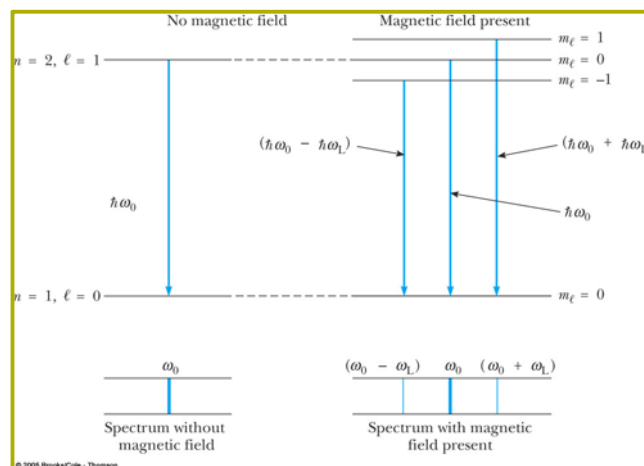


그림 9.4 자기장내 수소에서 바닥상태와 첫 번째 들뜬 상태 준위의 갈라짐
제만 효과

자기장에 의해서 스펙트럼선이 갈라지는 효과

Lyman 방출선의 갈라짐

- ☘ 정상 Zeeman Effect : 세 개의 방출선이 등 간격으로 갈라지는 Zeeman Effect
- ☘ 비정상 Zeeman Effect : 4 혹은 6개 또는 더 많은 등간격의 방출선으로 갈라지는 Zeeman Effect ← 전자의 spin 효과

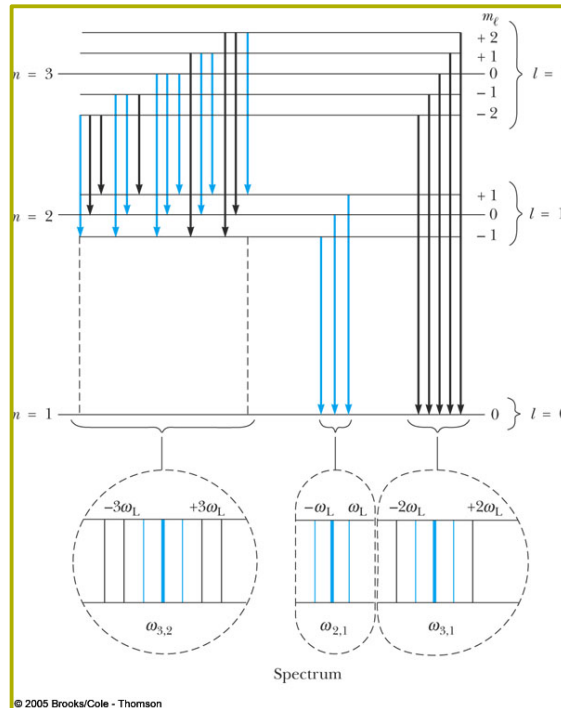


그림 9.5 $n = 3$ 인 수소내 전자의 Zeeman Spectrum과 가능한 전이. 선택규칙에 따라 색깔로 표시된 전이만 가능하다.

$\Delta m_l = 0, \pm 1$: selection rule(선택율)

9.2 전자 spin

비정상 Zeeman Splitting : 전자의 spin magnetic moment와 궤도와의 상호작용으로 나타난다. spin-orbit 상호작용

전자의 spin에 의한 magnetic moment

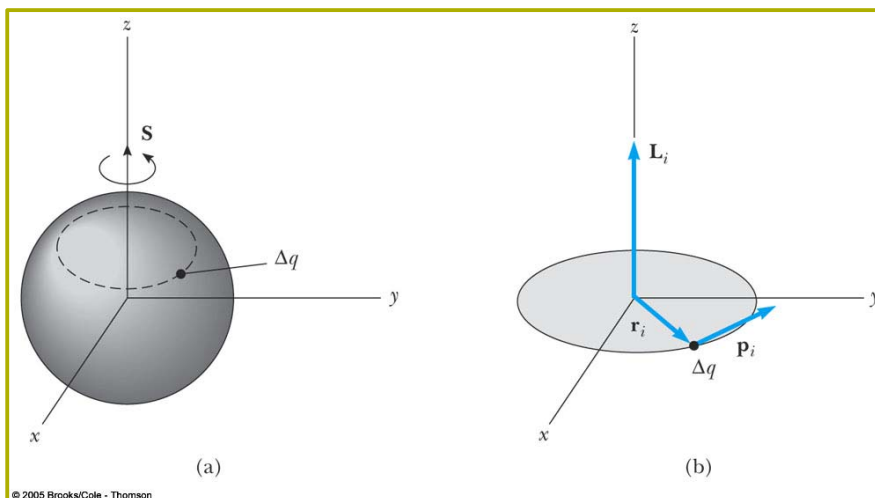


그림 9.6 자전하는 전자에 의한 자기모멘트

한 개의 전자내의 전하소와 질량소 $\Delta q, \Delta m$ 에 대해 \vec{L}_i 를 대응 시킨다.

$\frac{\Delta q}{\Delta m} = \frac{q}{m}$: 전자내의 전하밀도가 체적 전체에서 균일하다면

$$\vec{\mu}_s = \sum \frac{\Delta q_i}{2\Delta m_i} \vec{L}_i = \frac{q}{2m} \sum \vec{L}_i = \frac{q}{2m} \vec{S} \quad (9.9)$$

❁ 만일 단위체적당 전하량이 균일하지 않다면 단위가 없는 상수가 곱해져야 할 것이다. → g-factor

$$\vec{\mu}_s = g \frac{q}{2m} \vec{S}$$

$g = 2$: 전자의 g-factor

Otto Stern and Walter Gerlach 1921

중성의 Ag 원자살을 불 균일 자기장에 통과시켜 분산시키니 2개의 선으로 분산됨

❁ 불균일 자기장 : magnetic moment에 torque 외에도 알짜 힘을 작용시켜 자기모멘트를 병진이동 시킨다.

궤도 각운동량에 관련된 자기모멘트에 의한 분산인 경우 $(2l+1)$ 개의 선으로 갈라짐

중성의 Ag 원자 : s 상태 $l = 0$

❁ 전자의 spin 각운동량 : 2개의 선으로 갈라짐은, 궤도 각운동량으로부터 초래된 것이 아닌 전자 고유의 자기모멘트에 의한 갈라짐으로 판명됨

Phipps and Taylor 1927

수소원자의 실험 → 궤도 각운동량으로부터 초래된 것이 아닌 다른(전자 고유의) 자기 moment 를 가지고, 이것은 공간 양자화 되어 있다.

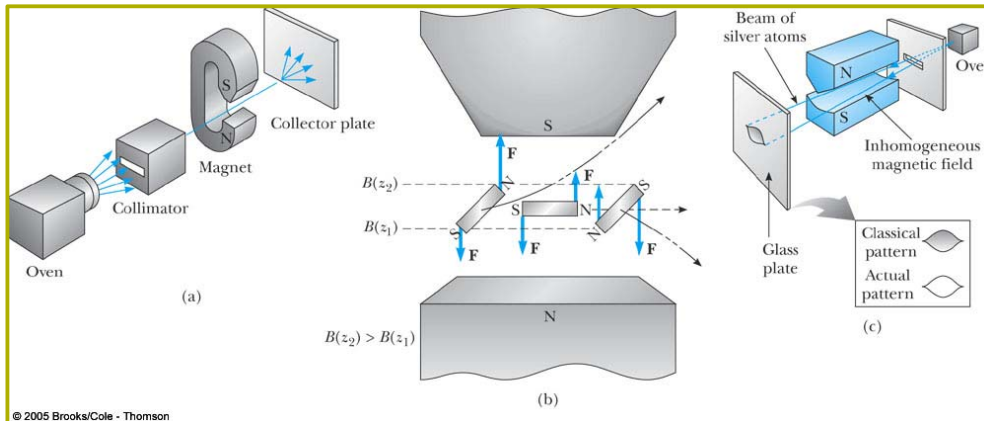


그림 9.7 공간 양자화를 검출하기 위한 슈테른-게를라흐 실험

Samuel Goudsmit and George Uhlenbeck , 1925(레이덴 대학의 대학원생)

알 수 없는 모멘트

- 1) 전자의 스핀 : 전자내의 전하의 회전에 의한 것.
- 2) 궤도 각운동량과 같은 양자화 조건을 만족한다.

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$S_z = m_s \hbar \quad m_s = s, \dots, -s$$

- 3) $(2s+1)$ 개의 성분으로 공간 양자화된다.

- 4) 두 개의 성분으로 양자화되었으므로 → $s = \frac{1}{2}$

$$5) |\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar, \quad S_z = m_s \hbar \quad m_s = \frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2}$$

전자의 spin

- spin 양자수는 1/2 이다. → 2 개의 갈라짐

$$2s + 1 = 2 \quad s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

$$S_z = m_s \hbar \quad m_s = \frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2}$$

- spin 각운동량의 크기

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

- 전자의 고유한 성질
- 전자의 스핀은 고전론으로 서술할 수 없는 양자적 서술이다.

- g-factor

$$g = 2$$

- Paul Dirac 1929년 상대론적 양자역학에서 유도된다. 고전적 설명은 불가능

수소의 전자의 상태

4개의 양자수 : n, l, m_l, m_s

총 자기 모멘트

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_O + \vec{\mu}_s = \frac{-e}{2m} \{ \vec{L} + g\vec{S} \} \quad (9.12)$$

- ❁ $g \neq 1$ 이므로 총 자기모멘트는 총 각운동량 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 와 같은 방향이 아니다.
- ❁ \vec{J} 의 가능한 가지 수는 짝수 → 비정상 Zeeman Effect

예제 9.2 전자 spin의 준 고전 모형

전자스핀의 z-축(자장의 방향)과 이루는 각을 계산하여라.

(풀이)

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

$$\cos\theta = \frac{S_z}{|\vec{S}|} = \frac{\pm \hbar/2}{\hbar \sqrt{3}/2} = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\cos\theta = 0.577, \quad \theta = 54.7^\circ \quad ; \quad \cos\theta = -0.577, \quad \theta = 125.3^\circ$$

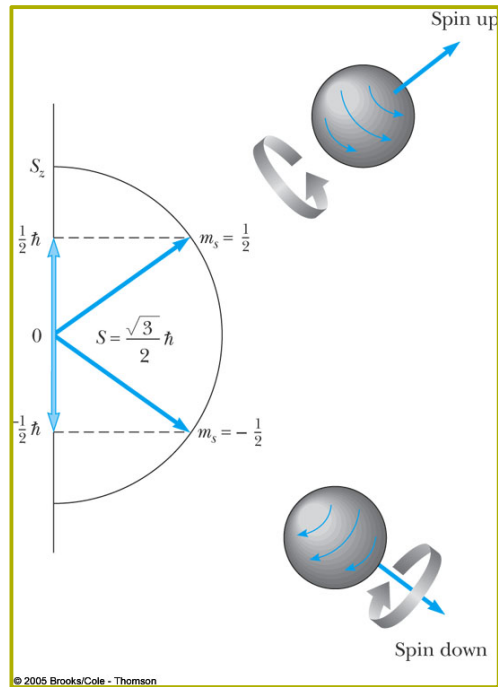
\vec{S} 가 z-축 주위로 세차운동한다.

→ S_x 와 S_y 가 정해지지 않는다.

연습문제 1 광자의 스핀은 1인 입자이다.

z-축과 광자의 회전축이 이루는 각을 구하라.

$$45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$$



예제 9.3 스핀을 포함하는 수소의 Zeeman Spectrum

$n = 2$ 인 상태에 있는 수소원자의 스핀을 포함한 Zeeman spectrum을 그려보아라.

$$B = 1.0\text{T}$$

(풀이)

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m} B(L_Z + gS_Z)$$

$$= \frac{e\hbar}{2m} B(m_l + gm_s)$$

$$\mu_B B = \hbar\omega_L$$

$$\mu_B B = (9.27 \times 10^{-24} \text{J/T})(1.0\text{T})$$

$$= 9.27 \times 10^{-24} \text{J} = 5.79 \times 10^{-5} \text{eV}$$

$$E_2 = -(13.6\text{eV})/2^2 = -3.40\text{eV}$$

궤도 각운동량의 자기에너지에 대한 기여는

$$U_o = m_l \hbar\omega_L$$

$$E_2, E_2 \pm \hbar\omega_L$$

전자의 spin에 의한 자기에너지에 대한 기여

$$U_S = (gm_s)\hbar\omega_L$$

$n = 2$ 인 전자의 에너지 준위는

$$E_2, E_2 \pm \hbar\omega_L, E_2 \pm 2\hbar\omega_L$$

바닥상태는 spin에 의한 자기에너지의 기여로 인해

$$E_1 \pm \hbar\omega_L$$

전이로 방출되는 에너지는

$$\Delta E_{2,1}, \Delta E_{2,1} \pm \hbar\omega_L, \Delta E_{2,1} \pm 2\hbar\omega_L, \Delta E_{1,2} \pm 3\hbar\omega_L$$

$\Delta(m_l + m_s) = 0, \pm 1$: 선택률에 의해

$\omega_{2,1} \pm 3\omega_L$ 선은 나타나지 않는다.

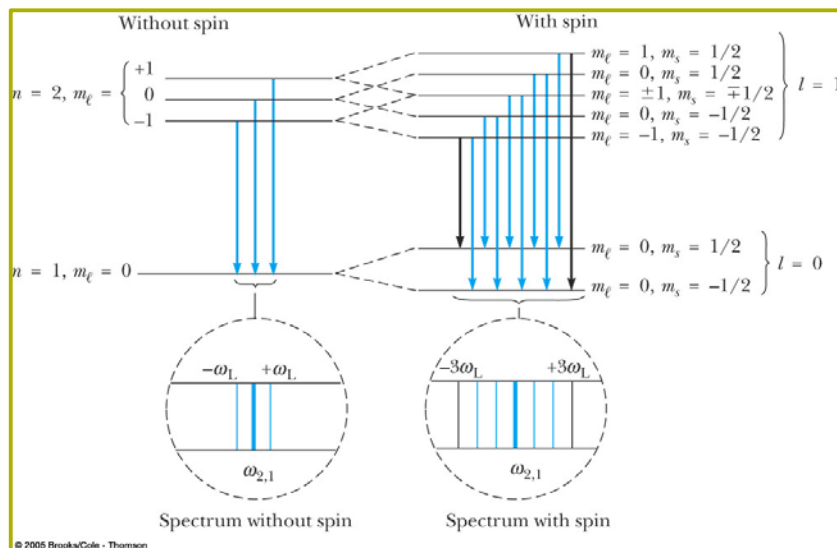


그림 9.9 전자스핀을 고려하였을 때 수소의 $n=2$ 상태로 들뜬 전자의 예상되는 Zeeman 형태와 원자전이.

Paschen-Back 효과

spin- 궤도 상호작용에 의한 에너지보다 Zeeman energy $\hbar\omega_L$ 이 훨씬 클 때(매우 강한 자기장에서) 그림(9.9)와 같이 나타나는 spectrum 갈라짐

9.3 스핀-궤도 상호작용과 자기적 효과

- ☞ 원자 분광선의 미세구조 갈라짐(fine-structure splitting)의 원인
- ☞ (전자의 궤도운동을 전자의 관점에서 본.) 핵의 궤도운동에 의한 전자 위치에서의 자기장과 전자의 spin moment의 상호작용
- ☞ 원자 내부적인(외부의 자기장의 원인이 아닌) Zeeman 효과

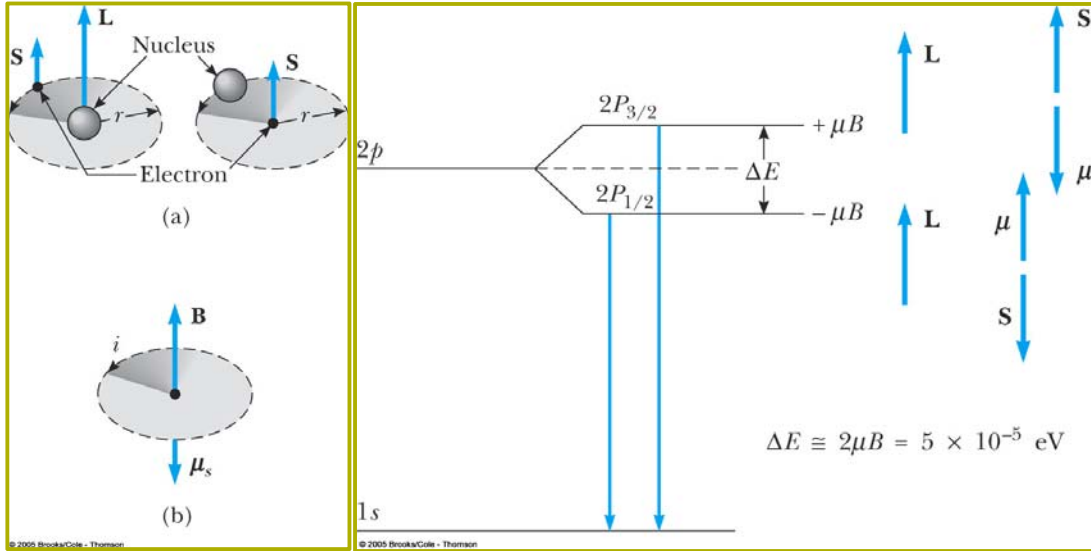


그림 9.10 spin(\vec{S})의 방향이 전자의 궤도 각운동량(\vec{L})의 방향과 같으면 더 높은 에너지를 갖는다.

그림 9.11 수소의 Lyman 계열의 fine-structure splitting

- ☞ spin과 궤도모멘트의 결합은, 궤도 각운동량도 스핀 각운동량도 보존되지 않는다. → 상호작용으로 세차운동한다. 그러나 외부 토크(torque)가 없는 한(외부자기장이 없는 한) 총 각운동량은 보존된다.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad : \quad \text{총각운동량}$$

$$J_z = m_j \hbar, \quad m_j = j, j-1, \dots, -j$$

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

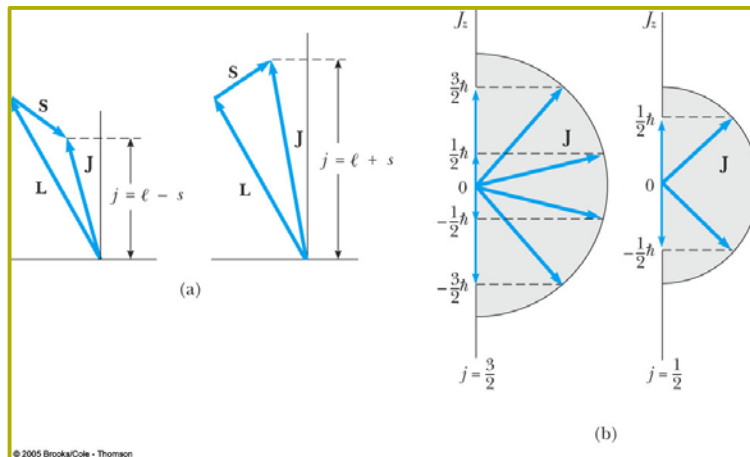


그림 9.12 (a) 전자 하나의 총각운동량 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 에 대한 vector 모형 (b) 상태 $j = \frac{3}{2}$ 와 $j = \frac{1}{2}$ 에 대한 총각운동량

❁ \vec{J} 에 의한 공간양자화는 \vec{L} 만에 의한 공간양자화에서처럼 홀수개가 아닌 짝수개의 방향이 가능하다.

$$1S_{1/2} \quad (n=1, l=0, j=\frac{1}{2}), \quad 2S_{1/2} \quad (n=2, l=0, j=\frac{1}{2})$$

$$2P_{3/2} \quad (n=2, l=1, j=\frac{3}{2}), \quad 2P_{1/2} \quad (n=2, l=1, j=\frac{1}{2})$$

수소의 경우

$$\Delta E = E(2P_{3/2}) - E(2P_{1/2}) = 5 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

예제 9.4 나트륨 이중선

$3p \rightarrow 3s$ 전이

spin-orbit 상호작용으로 인해

588.995nm, 589.592nm의 이중선으로 갈라진다.

ΔE 를 구하여라.

(풀이)

$3p$ 의 $2(2l+1) = 6$ 개의 전자는 spin-orbit 상호작용으로 인해 2개의 준위로 분리된다.

$3P_{1/2}$; 2개의 상태

$3P_{3/2}$; 4개의 상태

❁ 외부 자기장이 없으므로 6개로 분리되지 않는다.

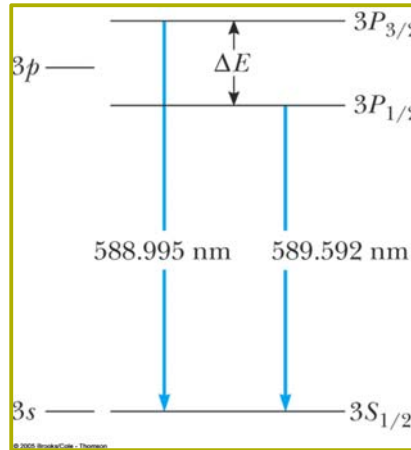
$$3P_{3/2} \rightarrow 3S_{1/2} \quad \lambda_1 = 588.995 \text{ nm}$$

$$3P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2} \quad \lambda_2 = 589.592 \text{ nm}$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_1} - \frac{hc}{\lambda_2} = \frac{hc(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_1 \lambda_2}$$

$\lambda_2 - \lambda_1 = 0.597 \text{ nm}$ $hc = 1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}$ 이므로

$$\Delta E = \frac{(1240 \text{ eV} \cdot \text{nm})(0.597 \text{ nm})}{(589.592 \text{ nm})(588.995 \text{ nm})} = 2.13 \times 10^{-3} \text{ eV}$$



연습문제 2

예제 9.4에서 계산된 스핀-궤도 상호작용에너지를 이용해 나트륨에서 궤도 3 전자의 자장의 크기를 구하여라.

(풀이)

전자기준 : 외부자기장(핵의 궤도운동에 의해 전자의 위치에 형성된 자장)과 전자의 spin magnetic moment의 상호작용으로 인한 energy splitting

$$E_{3p} \pm \hbar\omega_L$$

$$\Delta E = 2\hbar\omega_L = 2\mu_B B$$

$3p$ 전자에 작용하는 자기장의 세기 B 는

$$B = \frac{\Delta E}{2\mu_B} = \frac{2.13 \times 10^{-3} \text{ eV}}{2 \times 5.79 \times 10^{-5} \text{ eV/T}} = 18.38 \text{ T}$$

❁ 답 $B = 18.38 \text{ T}$ 실험실 환경에서는 도저히 얻을 수 없는 자장의 세기!!!

9.4 교환대칭과 배타원리

원자내의 전자의 상태는 4개의 자유도에 의해 기술된다.

n, l, m_l, m_s ; spin-orbit 상호작용을 고려하지 않을 때

n, l, j, m_j ; spin-orbit 상호작용을 고려할 때

❁ Pauli의 배타원리 ; 1925 Wolfgang Pauli

한 원자 내에서 어떤 2 개의 전자도 모두 같은 양자수를 가질 수 없다.

❁ Pauli의 배타원리가 없다면 모든 전자는 1s 상태에 놓일 것이고, 원자들의 화학적 성질은 대단히 달라져 우리가 알고 있는 자연계는 존재하지 아닐 것이다!!

동일입자 ; 원칙적으로 하나의 전자를 다른 것과 구별하는 것은 불가능하다.

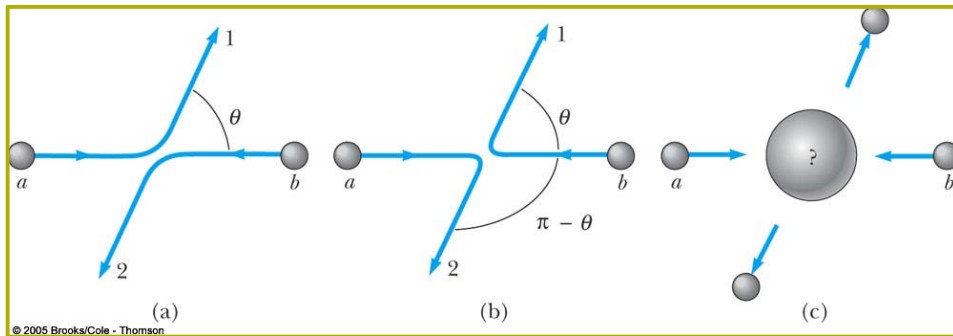


그림 9.14 상호작용으로 인한 두 개의 전자의 산란 (a)와 (b)에 묘사된 두 사건은 동일 전자에 대해서 같은 결과가 생긴다.

(a), (b)는 같은 관측결과를 주며 구체적으로 구별되지 않는다. 전자의 파동성에 의해 경로가 모호해 진다.

물질파를 도입하면 동일 전자는 어떤 식으로든지 따로 말할 수 없다.-그것들은 정말로 구별할 수 없다.

He 원자내의 2 전자 ; 구별할 수 없는 두 전자를 수학적으로 표현한다.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\psi + \frac{k(2e)(-e)}{r_1}\psi \Rightarrow h(1)\psi ; 1\text{전자의 Schroedinger eq.}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2\psi + \frac{k(2e)(-e)}{r_2}\psi \Rightarrow h(2)\psi ; 2\text{전자의 Schroedinger eq.}$$

❁ ∇_1^2 ; 1 전자의 \vec{r}_1 에 대한 Laplacian

❁ ∇_2^2 ; 2 전자의 \vec{r}_2 에 대한 Laplacian

전자들의 상호작용을 고려하지 않은 Schroedinger 방정식은

$$h(1)\psi + h(2)\psi = E\psi \quad (9.15)$$

파동함수를 기술한다.

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$; 1 전자가 \vec{r}_1 , 2 전자가 \vec{r}_2 에서 발견될 확률

전자는 구별할 수 없으므로

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = |\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2 ; \text{교환대칭성}$$

교환대칭성을 가지려면 입자의 교환에서 같은 꼴이거나 -1배의 차이를 가질 수 있다.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) ; \text{boson의 교환대칭} \quad (9.16)$$

❁ 광자 등, 정수의 spin을 갖는 입자

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) ; \text{fermion의 교환대칭} \quad (9.17)$$

✚ 전자, 양성자, 중성자 등, 반정수의 spin을 갖는 입자

독립적인 전자 ; 서로 상호작용하지 않는 전자

$$\begin{aligned} h(1)\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) &= E_a\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \\ h(2)\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) &= E_b\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

✚ a, b ; 상태 (n, l, m_l, m_s) or (n, l, j, m_j)

$$[h(1) + h(2)]\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) = (E_a + E_b)\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \quad (9.18)$$

$\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)$ 는 입자의 교환에 의한 fermion의 교환대칭 조건을 만족하지 않는다. 이 조건을 만족하는 파동함수를 찾아본다.

$$\psi_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1) \quad (9.19)$$

$$\psi_{ab}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1) - \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) = -\psi_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$\psi_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 는 총에너지 $E = E_a + E_b$ 를 가지며 fermion의 교환대칭을 만족한다.

$$\psi_{ab}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\psi_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad ; \text{ fermion의 교환대칭}$$

(9.19)에서 두 전자가 같은 상태 $a = b$ 에 있게되면

$$\begin{aligned} \psi_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \psi_a(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_a(\vec{r}_1) \\ &= 0 \end{aligned}$$

🌸 → 두 전자는 같은 상태에 있을 확률은 없다.

🌸 → Pauli의 배타원리

(예제 9.5) 헬륨원자의 바닥상태

독립입자 근사로 He의 두 전자의 바닥상태를 기술하는 파동함수를 정확하게 구하여라. 예상되는 에너지와 측정값을 비교하여 일치하지 않는다면 그 이유를 정성적으로 설명하여라.

(풀이)

각 전자는 $+2e$ 의 핵을 본다.

$Z=2$ 인 유사수소원자의 바닥상태에 있는 2개의 전자

$$n=1, l=0, m_l=0$$

$$\psi_{1,0,0}(r) = \pi^{-1/2} \left(\frac{2}{a_0} \right)^{3/2} e^{-2r/a_0}$$

전자의 spin을 고려하면

$$a = (1, 0, 0, +), \quad b = (1, 0, 0, -)$$

$l=0$ 이기 때문에 스핀-궤도 상호작용은 없다.

$$E_a = E_b = -(2^2/1^2)(13.6\text{eV}) = -54.4\text{eV}$$

두 전자의 파동함수는

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1,0,0+}(\vec{r}_1)\psi_{1,0,0-}(\vec{r}_2) - \psi_{1,0,0-}(\vec{r}_1)\psi_{1,0,0+}(\vec{r}_2)$$

혹은

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pi^{-1} (2/a_0)^3 e^{-2(r_1+r_2)/a_0} (|+, - \rangle - |-, + \rangle)$$

He^{2+} 의 독립입자모형의 이온화 에너지 ; 108.8eV

그러나 측정값은

$$\text{He}^{2+} \text{의 이온화 에너지 ; } 79.0\text{eV}$$

$$\text{He}^+ \text{의 이온화 에너지 ; } 24.6\text{eV}$$

✚ → 장막효과(차폐효과)로 He^+ 의 이온화 에너지는 $\frac{1}{2}(79.0\text{eV})$ 보다 더 적다.

Hund's rule(훈트의 규칙) ; 큰 원자 번호를 가지는 많은 원자의 같은 궤도에 있는 원자가전자들은 그 스핀을 정렬하려는 성질이 있다. ← 강자성체의 원인

9.5 전자상호작용과 차폐효과

두 개 이상의 전자를 가지는 원자 내에 있는 전자의 상태

→ 전자의 척력을 고려해야 한다.

🌸 유효 위치에너지 U_{eff} ; 핵의 인력과 다른 전자의 척력을 고려한 ‘하나의 전자’에 대한 위치에너지

→ 물리적 근거와 측정값을 잘 구현하는 함수 꼴 을 찾는다.

🌸 장막효과(screening effect) ; 최외각 전자 혹은 원자가 전자는 내부에 있는 다른 전자에 의해 가려져서(장막, 핵의 전하가 일부 상쇄되어) 핵의 전하를 다 보지 못하는 결과를 낳는다.

$$U_{eff} = \frac{k(Z_{eff}e)(-e)}{r} \quad (9.20)$$

Z_{eff} ; 유효 원자번호

Z_{eff} 의 선택

1. 이온화에너지의 측정으로부터 추론된다.
2. 전자의 껍질(shell)과 부껍질(subshell)에 따라 다르다.

예) 1) $4s$ 는 $3s$ 보다 더 큰 장막효과를 경험한다.

2) $3d$ 의 전자는 $3s$ 나 $3p$ 전자보다 더 큰 장막효과를 경험한다.

3) s 전자는 핵 위치에서의 확률을 가지므로 장막효과가 적다.

4) 알칼리금속에서 잘 적용된다.(가전자와 중심전자가 확실하게 구별되는 경우)

예제 9.6 Na에서 $3s$ 전자의 Z_{eff} 을 추론하라.

Na의 최외각 전자 ; $3s$

Na^+ 의 이온화에너지 ; $5.14eV$

$3s$ 전자의 Z_{eff} 값을 추론하라.

장막효과의 백분율을 환산하라.

(풀이)

$$E_{3s} = -5.14eV$$

$$E = -\frac{Z_{eff}^2}{3^2}(13.6eV)$$

$E = 5.14eV$ 를 대입하면

$$Z_{eff} = 3\sqrt{\frac{5.14}{13.6}} = 1.84$$

내부에 의해 완전히 차폐되었다면 $Z_{eff} = 1$ 이므로 장막효과의 크기는

$$\frac{1}{1.84} = 0.54 \text{ (54\%)}$$

Thomas-Fermi 차폐 ; 원자중심으로부터의 거리에 따라 완화된 Z_{eff}

$$Z_{eff}(r) = Ze^{-r/a_{TF}} \quad (9.21)$$

a_{TF} ; Thomas-Fermi 장막거리

→ $a_{TF} \propto Z^{-1/3}$; 원자 크기의 척도

→ 원자의 번호에 크게 영향을 받지 않는다.

→ 원자 번호에 무관하게 모든 원자들이 거의 비슷한 크기이다.

→ 무거운 원자의 외각전자를 표현하는데 적당하다.

→ 단일전자의 에너지는 주어진 껍질(n) 내에서도 궤도 양자수(l)에 따라 달라진다.

→ 수치 해석적 방법이나 다른 근사로 에너지와 파동함수를 구한다.

차폐거리 ; 차폐효과의 또 다른 시도

$$Z_{eff}(r) = 1 + \frac{b}{r} \quad (9.22)$$

b ; 차폐거리

→ Alkali 금속에 적합 ; 하나의 최외각 전자가 원자의 화학적 특성을 나타낸다.

→ $r \gg b$ 이면 → $Z_{eff} \cong 1$

→ 중심의 전자들에 대해서는 더 큰 값을 갖는다.

→ 한개 전자의 에너지와 파동함수를 다른 근사 없이 찾아낼 수 있다.

(9.22)에서 구한 에너지 준위는

$$E_n = -\frac{ke^2}{2a_0} \{n - D(l)\}^{-2} \quad (9.23)$$

$D(l)$; 단순한 수소원자 준위에서의 결함을 나타내므로 양자결함이라 한다.

모든 s 전자는 주양자수와 무관하게 같은 양자결함을 한다.

$$\ast E_n = -\frac{ke^2}{2a_0} \left(\frac{Z^2}{n^2} \right)$$

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{ke^2}{2a_0} \frac{(1+b/r)^2}{n^2} = -\frac{ke^2}{2a_0} \frac{(r+b)^2}{n^2 r^2} \\ &= -\frac{ke^2}{2a_0} \frac{1}{n^2 r^2 / (r+b)^2} \end{aligned}$$

표 9.1 Na의 양자결함

subshell	s	p	d	f
$D(l)$	1.35	0.86	0.01	~ 0

Hartree Theory

전하구름을 체적전하밀도 $\rho(\vec{r})$ 로 분포하는 고전적 전하로 취급한다.

$$U_{eff} = \frac{kZe^2}{r} - \int ke \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dV' \quad (9.24)$$

두 번째 항 ; 다른 모든 전자들의 밀치는 항

SCF-Method ; computer를 이용한 수치해석적 방법으로 장막효과를 계산한다.

self-consistent-field method (자체 모순 없는 장, 자체일관한 장)

전하밀도는 다른 전자들의 파동함수로부터 아래와 같이 계산된다.

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (9.25)$$

→ N개의 전자에 대한 바닥상태를 처음에 추측한다.

→ 모든 전자의 ρ 와 U_{eff} 를 계산하고 N개의 Schroedinger 방정식을 푼다.

→ 구해진 파동함수로 ρ 와 U_{eff} 를 계산하여 N개의 Schroedinger 방정식을 푼다.

→ 풀린 파동함수를 이전의 것과 비교한다. ρ 와 U_{eff} 를 비교한다.

→ 비교하여 일치하지 않으면 새로운 전자 파동함수를 가정하여 예전의 것과 교체한 후 다시 계산한다.

→ 풀린 ρ 와 U_{eff} 와 이전의 ρ 와 U_{eff} 가 일치할 때까지(self-consistent field) 반복한다.

9.6 주기율표

양자역학 ; 모든 원소의 양자현상을 해석하는 보편원리이나 수소원자를 제외하고 정확한 해를 구할 수 없다. → 근사법이 이용된다.

주기율표의 이해

❁ 복잡한 원자의 전자구조를 에너지준위를 차례차례 채워가는 것으로 이해하고(에너지론적 관점) 이때 최외각 전자가 기본적으로 원소의 화학적 특성을 나타내 준다.

❁ 원소의 양자역학의 적용 ← 수소원자의 파동함수로부터

❁ 원자준위

$$\begin{array}{cc} n & l \\ \updownarrow & \updownarrow \\ \text{주준위} & \text{부준위} \end{array}$$

부준위의 가능한 전자의 개수 = $2(2l+1)$

❁ 주양자수 n 에 따라 에너지가 증가한다.

❁ 같은 주준위 내에서는 부준위 l 의 증가에 따라 에너지가 증가한다.

❁ 최소에너지 원리 ; 먼저 부준위를 채운 후 그 다음 전자는 가장 낮은 에너지의 비어있는 준위를 채운다.

❁ 원자의 화학적 성질

➦ 1) 가장 높은 에너지의 부껍질 내에 있는 전자

➦ 2) 가장 약하게 묶여 있는 전자

❁ 불활성 원소 ; 가장 높은 부껍질이 꽉 차있고 다음 부껍질과의 에너지 차가 큰 원자

➦ He, Ne, Ar

❁ 주기율표 ; Z 가 증가하면서 가장 높은 껍질 구조가 비슷하게 반복하여 원소의 화학적 특성의 주기를 만든다.

원자의 바닥상태의 전자배열

H ; $1s^1$

He ; $1s^2$

부 껍질이 닫혀있고 $2s$ 와의 에너지 차이가 크므로 불활성이다.

Li ; $1s^2 2s^1$

Be ; $1s^2 2s^2$

$2s$ 와 $2p$ 의 에너지 차이가 크지 않으므로 불활성이 아니다.

B ; $1s^2 2s^2 2p^1$

spin-orbit 상호작용에 의해 $2P_{1/2}$ 준위에 있다

C ; $1s^2 2s^2 2p^2$

※ 2개의 $2p$ 전자의 spin 배열은 어떠할까?

($\uparrow\downarrow$) or ($\uparrow\uparrow$)

Hund의 법칙

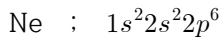
같은 궤도내의 전자들은 spin이 나란한 방향을 취할 때 더 낮은 에너지를 갖는다.

❁ 같은 궤도(n, l 이 같다)에 있는 전자의 spin이 쌍($\uparrow\downarrow$)을 이루면 두 전자의 공간함수는 같은 꼴이어서(Pauli의 배타원리) 전자들이 더 가깝게 있을 것이고 척력에 의해 더 멀리 있을 때($\uparrow\uparrow$)보다 더 높은 에너지를 갖게 된다. 즉 가능하다면 spin이 나란한 배열을 더 선호한다.

Atom	1s	2s	2p			Electron configuration
Li	$\uparrow\downarrow$	\uparrow				$1s^2 2s^1$
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$				$1s^2 2s^2$
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow			$1s^2 2s^2 2p^1$
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow		$1s^2 2s^2 2p^2$
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6$

© 2005 Brooks/Cole - Thomson

그림 9.15 리튬에서 네온까지의 원소들에 대한 전자 배치. 전자상태는 Pauli의 배타원리와 Hund 법칙을 따른다.



닫힌 부껍질, 불활성



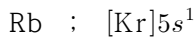
3d의 부준위가 비어 있는 상태에서 4s의 부준위가 채워진다.

3d준위는 4s 준위보다 에너지가 높다.

장막효과 ; s 전자는 핵위치에서의 확률밀도가 높다. 핵과의 인력에 의해 더 낮은 에너지 상태가 된다.



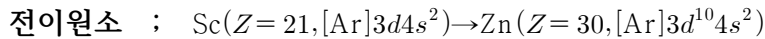
거의 채워진 3d준위와 4s 준위의 에너지 차이가 거의 없기 때문에 4s를 채우기 전에 3d 궤도를 채운다.



4d와 4f 부준위를 채우지 않고 5s 부준위를 채우기 시작한다.

부준위의 에너지 순서

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \sim 3d < 4p < 5s < 4d < 5p \\ < 6s < 4f \sim 5d < 6p < 7s < 6d \sim 5f \dots$$



최외각 전자는 $4s^2$ 로 일정 \rightarrow 모든 원소는 비슷한 화학적 특성을 나타낸다.

강자성체

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \\ \vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \\ \vec{B} = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} = \mu \vec{H} \\ \mu_r = 1 + \chi_m \\ \oint \vec{H} \cdot d\vec{l} = I \quad \oint \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu I$$

철의 경우 ; $\chi_m \sim 10^3$

표 9.2 원소의 전자 배열

Z	Symbol	Ground Configuration	Ionization Energy (eV)	Z	Symbol	Ground Configuration	Ionization Energy (eV)
1	H	1s ¹	13.595	27	Co	3d ⁷ 4s ²	7.86
2	He	1s ²	24.581	28	Ni	3d ⁸ 4s ²	7.633
3	Li	[He] 2s ¹	5.390	29	Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	7.724
4	Be	2s ²	9.320	30	Zn	3d ¹⁰ 4s ²	9.391
5	B	2s ² 2p ¹	8.296	31	Ga	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	6.00
6	C	2s ² 2p ²	11.256	32	Ge	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	7.88
7	N	2s ² 2p ³	14.545	33	As	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	9.81
8	O	2s ² 2p ⁴	13.614	34	Se	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	9.75
9	F	2s ² 2p ⁵	17.418	35	Br	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	11.84
10	Ne	2s ² 2p ⁶	21.559	36	Kr	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	13.996
11	Na	[Ne] 3s ¹	5.138	37	Rb	[Kr] 5s ¹	4.176
12	Mg	3s ²	7.644	38	Sr	5s ²	5.692
13	Al	3s ² 3p ¹	5.984	39	Y	4d ⁵ 5s ²	6.377
14	Si	3s ² 3p ²	8.149	40	Zr	4d ² 5s ²	6.835
15	P	3s ² 3p ³	10.484	41	Nb	4d ⁴ 5s ¹	6.881
16	S	3s ² 3p ⁴	10.357	42	Mo	4d ⁵ 5s ¹	7.10
17	Cl	3s ² 3p ⁵	13.01	43	Tc	4d ⁵ 5s ²	7.228
18	Ar	3s ² 3p ⁶	15.755	44	Ru	4d ⁷ 5s ¹	7.365
19	K	[Ar] 4s ¹	4.339	45	Rh	4d ⁸ 5s ¹	7.461
20	Ca	4s ²	6.111	46	Pd	4d ¹⁰	8.33
21	Sc	3d ⁴ 4s ²	6.54	47	Ag	4d ¹⁰ 5s ¹	7.574
22	Ti	3d ² 4s ²	6.83	48	Cd	4d ¹⁰ 5s ²	8.991
23	V	3d ³ 4s ²	6.74	49	In	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	5.785
24	Cr	3d ⁵ 4s	6.76	50	Sn	4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	7.342
25	Mn	3d ⁵ 4s ²	7.432	51	Sb	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	8.639
26	Fe	3d ⁶ 4s ²	7.87	52	Te	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	9.01

© 2005 Brooks/Cole - Thomson

Z	Symbol	Ground Configuration	Ionization Energy (eV)	Z	Symbol	Ground Configuration	Ionization Energy (eV)
53	I	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	10.454	79	Au	[Xe, 4f ¹⁴ 5d ¹⁰] 6s ¹	9.22
54	Xe	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	12.127	80	Hg	6s ²	10.434
55	Cs	[Xe] 6s ¹	3.893	81	Tl	6s ² 6p ¹	6.106
56	Ba	6s ²	5.210	82	Pb	6s ² 6p ²	7.415
57	La	5d ⁶ 6s ²	5.61	83	Bi	6s ² 6p ³	7.287
58	Ce	4f ⁵ 6s ²	6.54	84	Po	6s ² 6p ⁴	8.43
59	Pr	4f ³ 6s ²	5.48	85	At	6s ² 6p ⁵	9.54
60	Nd	4f ⁴ 6s ²	5.51	86	Rn	6s ² 6p ⁶	10.745
61	Pm	4f ⁵ 6s ²	5.60	87	Fr	[Rn] 7s ¹	3.94
62	Fm	4f ⁶ 6s ²	5.644	88	Ra	7s ²	5.277
63	Eu	4f ⁷ 6s ²	5.67	89	Ac	6d ⁷ 7s ²	5.17
64	Gd	4f ⁷ 5d ⁶ 6s ²	6.16	90	Th	6d ² 7s ²	6.08
65	Tb	4f ⁹ 6s ²	6.74	91	Pa	5f ² 6d ⁷ 7s ²	5.89
66	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	6.82	92	U	5f ³ 6d ⁷ 7s ²	6.194
67	Ho	4f ¹¹ 6s ²	6.022	93	Np	5f ⁴ 6d ⁷ 7s ²	6.266
68	Er	4f ¹² 6s ²	6.108	94	Pu	5f ⁶ 7s ²	6.061
69	Tm	4f ¹³ 6s ²	6.185	95	Am	5f ⁷ 7s ²	5.99
70	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	6.22	96	Cm	5f ⁷ 6d ⁷ 7s ²	6.02
71	Lu	4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	6.15	97	Bk	5f ⁸ 6d ⁷ 7s ²	6.23
72	Hf	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	6.83	98	Cf	5f ¹⁰ 7s ²	6.30
73	Ta	4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	7.88	99	Es	5f ¹¹ 7s ²	6.42
74	W	4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	7.98	100	Fm	5f ¹² 7s ¹	6.50
75	Re	4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	7.87	101	Mv	5f ¹³ 7s ²	6.58
76	Os	4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	8.71	102	No	5f ¹⁴ 7s ²	6.65
77	Ir	4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	9.12	103	Lw	5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	
78	Pt	4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ²	8.88	104	Ku	5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	

© 2005 Brooks/Cole - Thomson

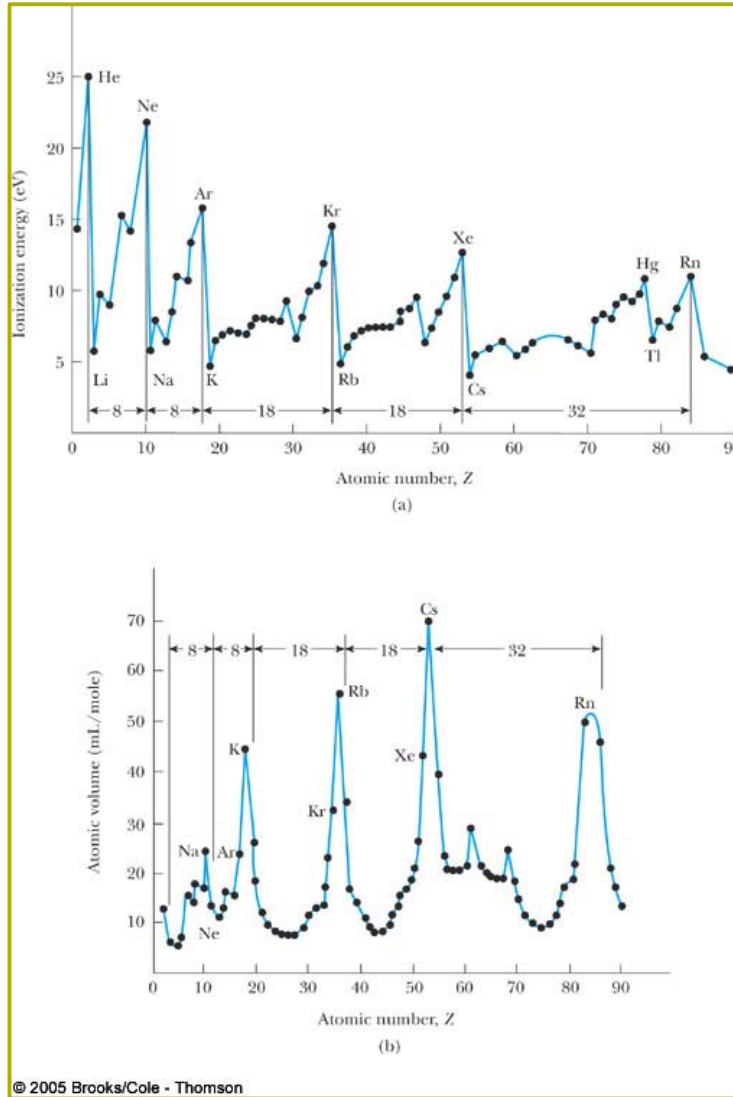


그림 9.16 원소의 이온화에너지와 원소의 부피

- ❁ 이온화 에너지는 Z에 따라 증가하다가 새로운 부껍질이 채워지면 갑자기 떨어진다.
- ❁ 원자번호가 커지면 이온화 에너지가 커지고 큰 핵전하가 전자들을 큰 힘으로 잡아끌고, 체적이 줄어드는 효과가 나타난다. 원자의 부피는 어느 범위 내에서 일정하다.

Alkali 금속 ; Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

인접원소에 비해 원자의 부피가 크다.

이온화 에너지가 적다.

9.7 x-선 스펙트럼과 모즐리의 법칙

특성 X-선

- ❁ 무거운 원자의 안쪽 껍질에 있는 전자의 전이는 큰 에너지를 필요로 한다.
- ❁ 큰 에너지를 운반한 광자나 전자가 안쪽 껍질의 전자를 전이 혹은 밖으로 쳐 내면 특정 파장의 x-선을 발생 시킨다.
- ❁ 특성 X-선으로 원소를 동정(identification)할 수 있다.

Mo(Z=42)의 특성 x-선

$$E_1 = -\frac{ke^2}{2a_0} \left\{ \frac{Z^2}{1^2} \right\} = -(13.6 \text{ eV})(42)^2 = -23990.4 \text{ eV}$$

- ❁ 약 24keV의 에너지로 Mo 원자의 K 껍질에 있는 전자를 제거하여 빈자리를 남게 한다.
- ❁ 이 구멍은 높은 준위에 있는 전자에 의해 채워지며, 이때 x-선이 방출된다.
K_α, K_β, K_γ, ...
- ❁ L 껍질에 있는 전자는 K 껍질에 남겨진 하나의 전자에 의해 핵이 부분적으로 가려지게 되고, 따라서 Z-1 의 핵전하를 느끼게 된다.

모즐리의 법칙(Moseley's law)

$$E[K_\alpha] = -\frac{ke^2}{2a_0} \frac{(Z-1)^2}{2^2} + \frac{ke^2}{2a_0} \frac{(Z-1)^2}{1^2} = \frac{ke^2}{2a_0} \frac{3(Z-1)^2}{4} \quad (9.26)$$

➦ 모즐리의 법칙

$$E[K_\alpha] = 17.146 \text{ keV}$$

$$\lambda[K_\alpha] = \frac{hc}{E[K_\alpha]} = \frac{12.4 \text{ keV} \cdot \text{\AA}}{17.146 \text{ keV}} = 0.723 \text{ \AA}$$

➦ λ[K_α] = 0.7095 Å 관측된 파장

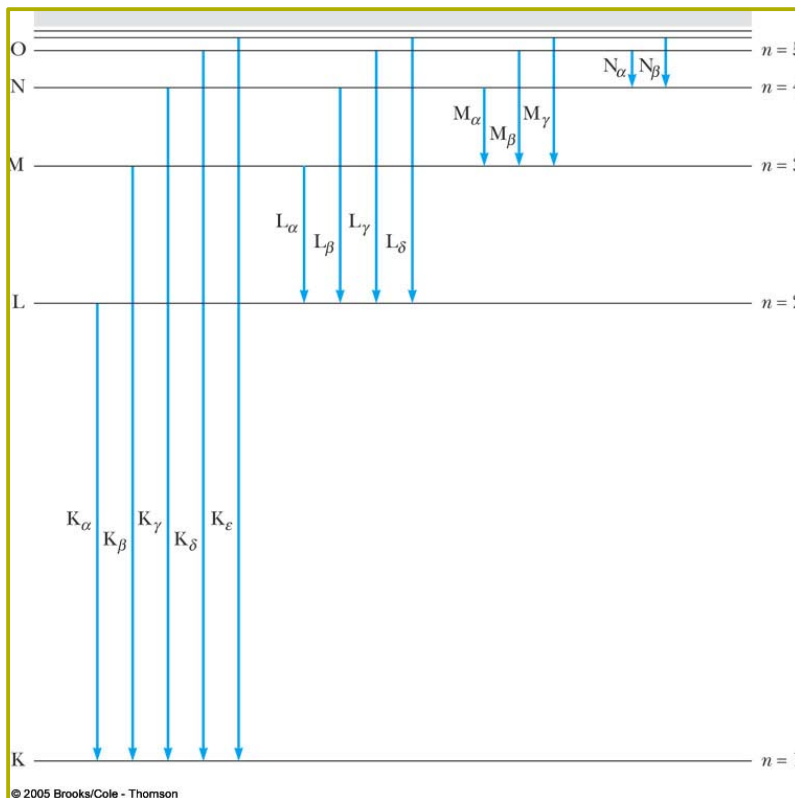


그림 9.17 x-선 스펙트럼의 기원

모즐리 도면(Moseley plot)

- ❁ 광자의 진동수의 제곱근($\sqrt{E/h}$) 대 원자 번호 Z 의 그래프는 직선을 그린다.
- ❁ 모즐리의 업적이 있기 전까지 원자 번호는 단순히 주기율표에서 원소를 나타내는 기호로만 사용되었고, 원소들은 그들의 질량에 따라 순서가 매겨졌다.
- ❁ 원소의 K_{α} -선이 측정되면서 주기율표의 원소들의 정확한 순서를 정할 수 있었다.
- ❁ 무게로 18번째 원소인 칼륨(39.102)과 19번째 원소인 아르곤(39.948)은 모즐리에 의해 원자번호가 바로 매겨졌다. ^{18}Ar , ^{19}K
- ❁ $Z=43, 61, 75$ 가 비어 있는 이유는 그 당시 이에 해당하는 원소들이 알려지지 않았기 때문이다.

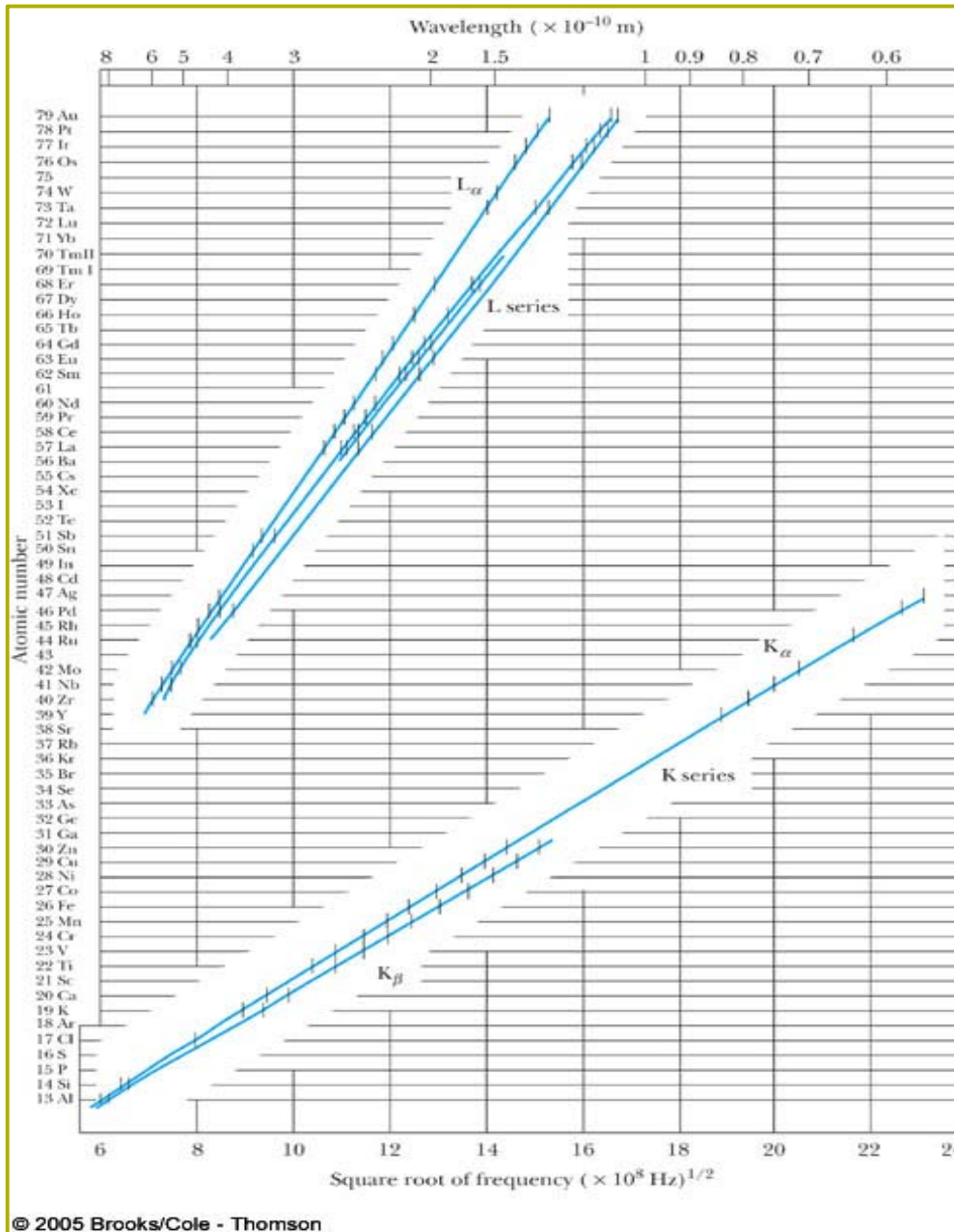


그림 9.18 원자 번호 Z 와 x-선 진동수 사이의 관계를 그린 모즐리의 최초의 데이터

