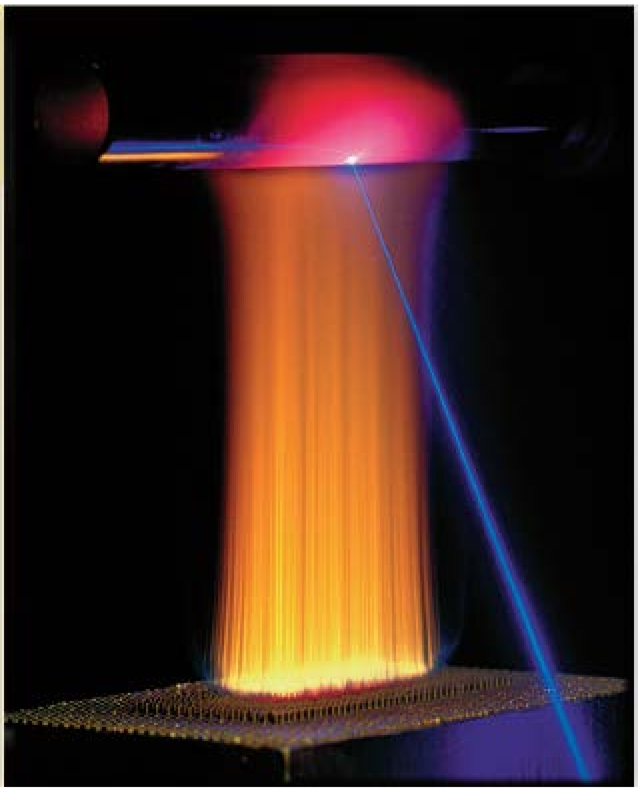
제 7 장

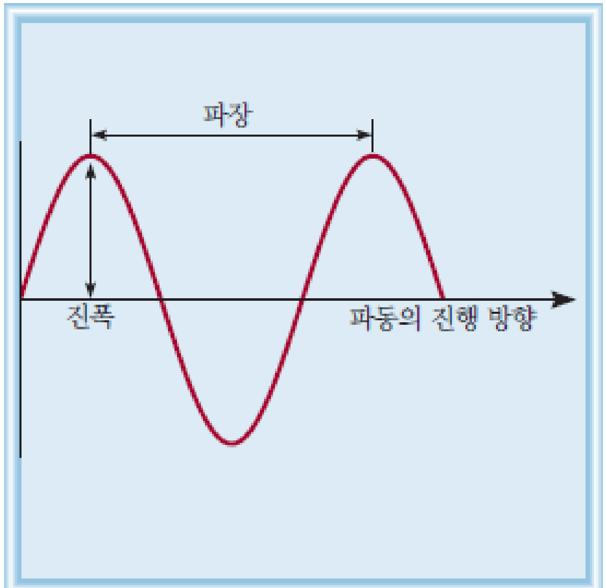
양자론과 원자의 전자 구조

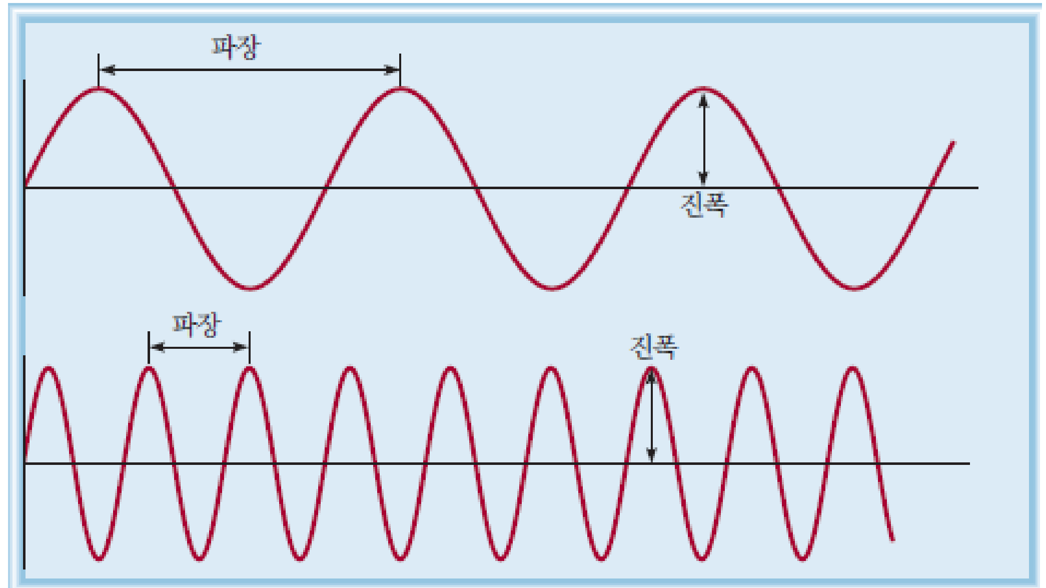


7.1 고전 물리학에서 양자론으로

- 기체분자 운동론에서 분자를 작은 공으로 가정하고 기체의 압력에 대한 거시적인 설명을 함.
- 원자에 잡혀있는 전자의 에너지, 원자간의 화학 결합을 설명하지 못함.
- 원소의 선스펙트럼과 분자의 진동 스펙트럼에서 에너지가 불연속적인 양으로 나타나는 실험결과.
- 플랑크는 원자나 분자가 양자(quantum)로만 에너지를 방출한다는 사실을 가정하여 실험결과를 해석.

파동의 특징





파장(*Wavelength*, λ) :
연속 파동에서 동일 위치 사이의 길이에 해당

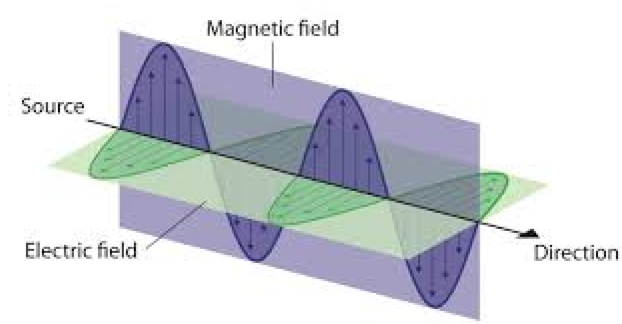
진폭(*Amplitude*) :
파의 중간선에서 봉우리 또는 골짜기까지의 수직 길이

진동수(*Frequency*, ν) : **단위:** Hz = 1 cycle/s

- **파동의 속도 (*u*) = λ x ν**

전자기 복사

- 파동에는 물결파, 음파, 광파와 같이 여러 종류가 있다.
- 전자기파는 전기장 성분과 자기장 성분이 있다. (이 두 성분은 파장과 진동수가 같고 빛의 속도로 공간을 통하여 전파된다.)
- 파장이 짧아 질수록 더 큰 에너지를 갖고 있다. (라디오파->적외선-> 가시광선->자외선->X선->γ **선**)



플랑크의 양자론

양자(quantum): **전자기 복사선의 형태로 방출되거나 흡수되는 가장 적은 에너지량**

- **양자 한 개의 에너지**

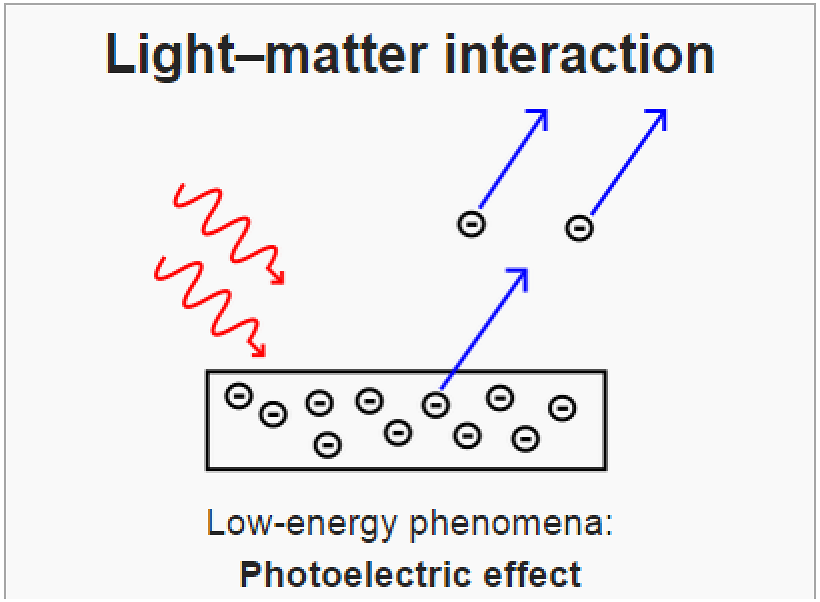
$$E = h\nu$$

h는 플랑크 상수, ν 는 복사선의 진동수
h = 6.63 3 10234 J · s
ν = c/ λ

- **양자론에 의하면 에너지는 언제나 $h\nu$, 2 $h\nu$, 3 $h\nu$, . . .와 같이 $h\nu$의 정수 배로 방출**

- **고체의 복사선 방출 실험 자료를 전 파장 영역에서 설명함.**

7.2 광전 효과, 빛의 이중성



문턱 진동수(threshold frequency)

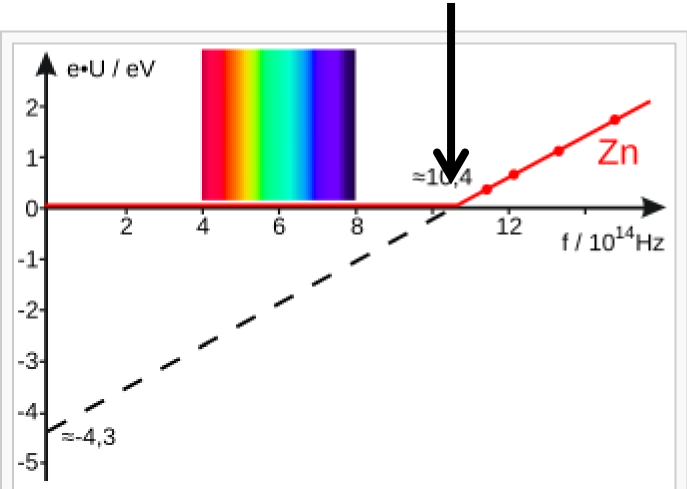


Diagram of the maximum kinetic energy as a function of the frequency of light on zinc

- 방출되는 전자 수는 빛의 세기에 비례,
- 문턱 진동수(threshold frequency) 이하에서는 빛의 세기가 아무리 커도 전자가 방출되지 않음 → 빛의 파동 이론으로 설명 불가

- 1905년에 아인슈타인(Albert Einstein)은 양자론을 사용하여 광전 효과(photoelectric effect)를 설명

- 아인슈타인은 빛을 광자(photon)라는 입자의 흐름으로 제안

- 광자는 다음 식으로 주어지는 에너지 E를 가져야 한다고 추론

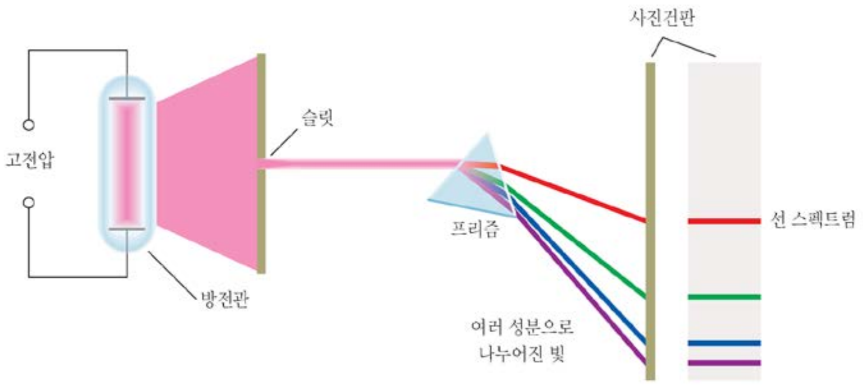
  $E = h\nu$ ν는 빛의 진동수

- hv = KE + W => KE = hv – W

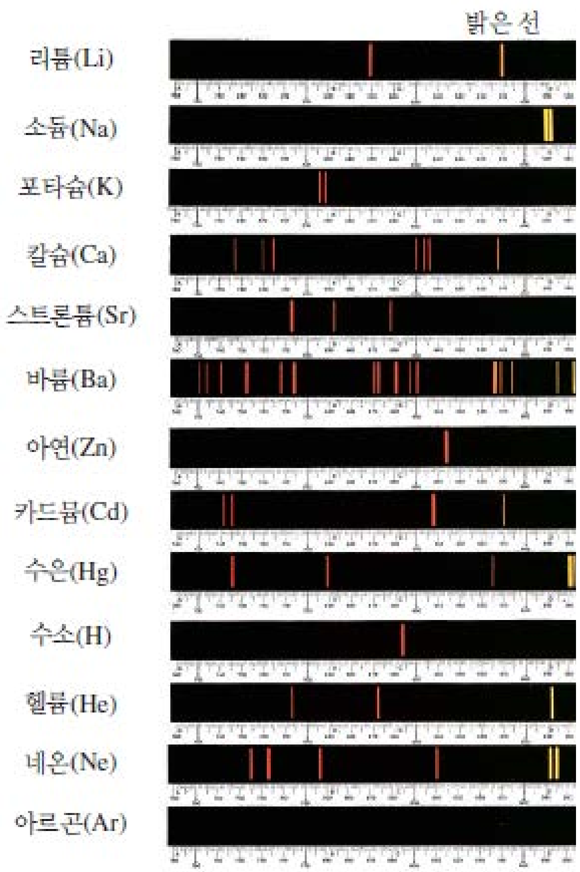
- 빛의 세기가 커진다. –> 더 많은 전자 방출
  빛의 파장이 짧아진다. –> 방출되는 전자의 운동에너지가 커짐

7.3 보어의 수소 원자 이론

- 선스펙트럼은 측정하는 원자에 열에너지나 고전압 전기 방전의 방법으로 에너지를 가함으로 얻는다.



선 스펙트럼



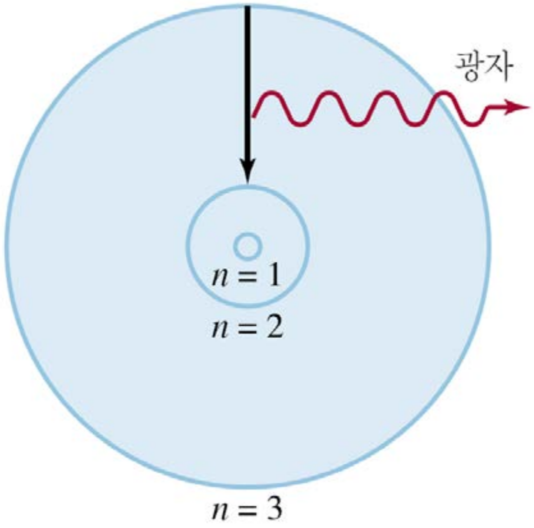
보어(Bohr)의 원자 모델 (1913)

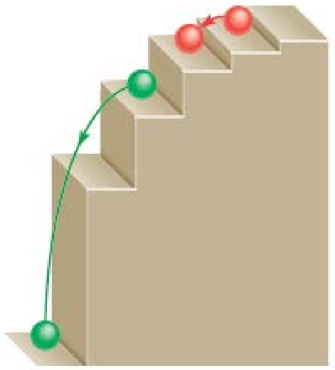
- 기존 원자 모델
  - 원자 핵을 중심으로 마치 행성처럼 전자들이 돌고 있다고 생각함.

- 문제점
  - 회전운동은, 전자가 가속하므로, 전자가 빛을 내며 핵과 만나 소멸됨

- 보어의 가정
  - 전자가 특정한 에너지를 갖고 특정한 궤도에만 존재 가능

  - 전자는 에너지를 받거나 잃는 방식으로 특정한 궤도 사이를 이동 가능





- 바닥 상태(ground state): 원자의 가장 낮은 에너지 상태

- 들뜬 상태: 전자의 안정도는 감소된 원자의 에너지가 높은 상태

수소 원자의 에너지

- 이 때, 수소 원자의 전자가 가질 수 있는 에너지는 다음과 같음,

$$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2}\right) \quad n\,(\text{주양자수}) = 1,2,3,\cdots$$

$$R_H\ (\text{Rydberg 상수}) = 2.18 \times 10^{-18}\text{J}$$

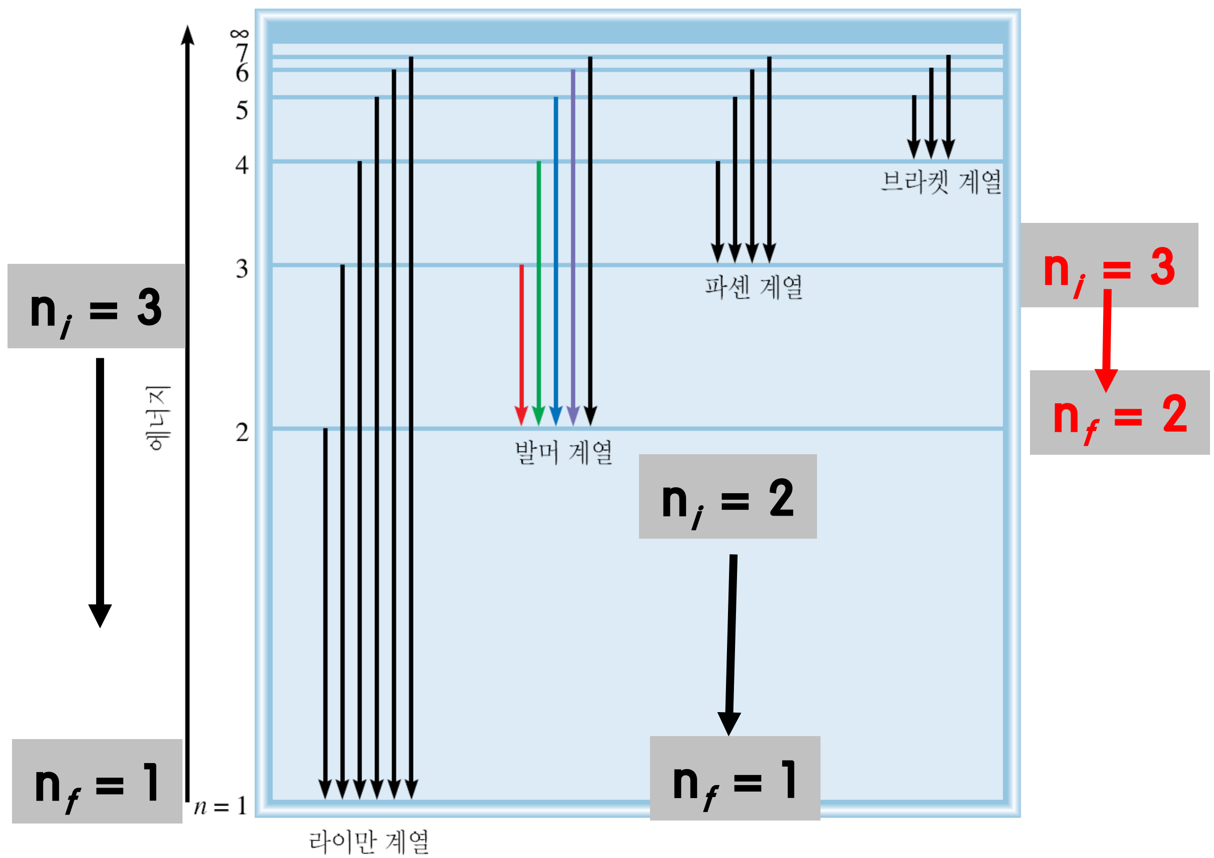
- 원자 내에 있는 전자의 에너지는 자유 전자(free electron)의 에너지보다 낮다.

- 초기와 최종 상태의 에너지 차

$$\Delta E = E_f - E_i$$

$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2}\right)$ 식으로 부터 $E_f = -R_H \left(\frac{1}{n_f^2}\right)$ 이고 $E_i = -R_H \left(\frac{1}{n_i^2}\right)$

$\Delta E = E_f - E_i$ 는 $\boxed{h\nu = -\Delta E = -R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)}$

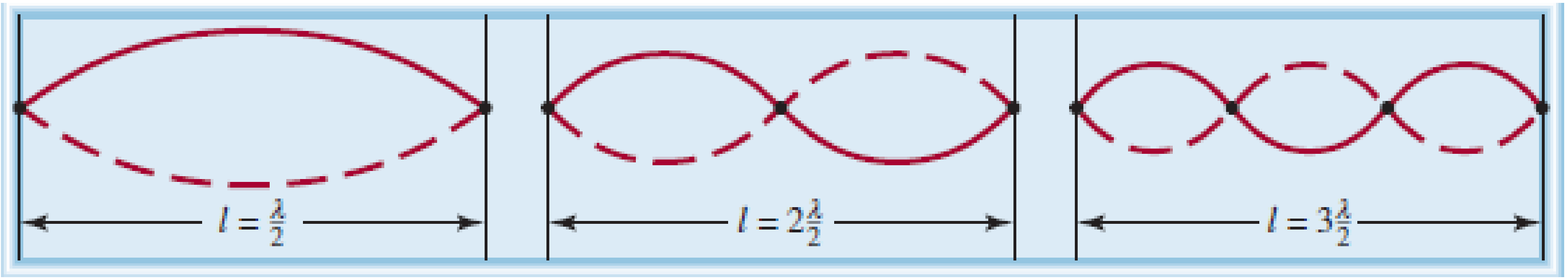


7.4 전자의 이중성

- **각 운동량이** 양자화되는 이유는 무엇인가?
  - 왜 원자 안에 있는 전자가 일정 거리에서만 핵 주위를 회전해야 하는가?

- 드브로이(Louis de Broglie)는 전자는 파동의 성질을 가질 수 있다고 생각

- 드브로이는 원자의 전자를 정상파(standing wave)로 간주



•드브로이는 전자의 파장은 정확히 궤도의 원주와 일치하여야 한다고 주장

드브로이의 물질파

- 드브로이는 입자는 파동의 성질을 나타낼 수 있다는 결론에 도달.

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

- **m:** 입자의 질량
- **v :** 입자의 속력
- **h :** 플랑크 상수
- **λ :** 물질파의 파장

양자 역학

- 보어 이론의 문제점
  - 수소 이외의 원자에 적용되지 않는다.
  - 자기장을 걸었을 때 수소 원자 선 스펙트럼에서 여분의 선이 나타나는 가를 설명하지 못함.
  - 파동은 공간에 퍼져 있기 때문에 입자와 같은 정확한 위치가 없다. (하이젠베르크의 불확정성 원리)

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

- 슈뢰딩거 방정식
  - 소립자의 거동과 에너지를 기술하는 식
  - 방정식의 풀이 결과 불연속적인 에너지와 파동함수를 얻음
  - 전자를 발견할 확률은 파동함수의 제곱에 비례한다.
  - 원자궤도함수: 원자 내에서의 전자의 파동함수.

7.6 양자수

- 양자역학에서 수소와 다른 원자들 안에 들어있는 전자들의 분포를 설명하는데 세 개의 양자수가 필요하다.

- 세 개의 양자수(n, l, m_l)는 슈뢰딩거 방정식의 수학적인 해로 부터 유도된 것임.
  - 1. 주양자수 (껍질)
  - 2. 각운동량 양자수 (부껍질의 모양)
  - 3. 자기 양자수 (부껍질의 방향)

- 양자수(quantum numbers): 원자궤도함수를 기술하는데 사용됨.

- 수소의 전자는 4개의 양자수(n, l, m_l, m_s)로 표현 가능

- 네 번째 양자수 (스핀 양자수)는 전자의 거동을 설명

주양자수(principal quantum number, n)

- 주양자수(n)는 1, 2, 3, . . . 등의 정수값
- n 값은 궤도함수의 에너지를 결정
- n이 크면 커질수록 전자와 핵 사이의 거리는 더 멀어진다.

각운동량 양자수(ℓ)

- 궤도함수의 "모양" 및 부피를 설명
- 주어진 n에 대해, $\ell = 0, 1, 2, 3, \cdots n-1$

자기양자수(magnetic quantum number, m_ℓ)

공간상에서 궤도함수의 방향을 설명

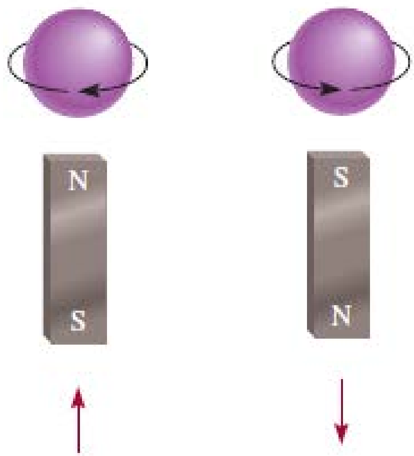
주어진 ℓ에 대해 $m_l = -\ell, \cdots., 0, \cdots. +\ell$

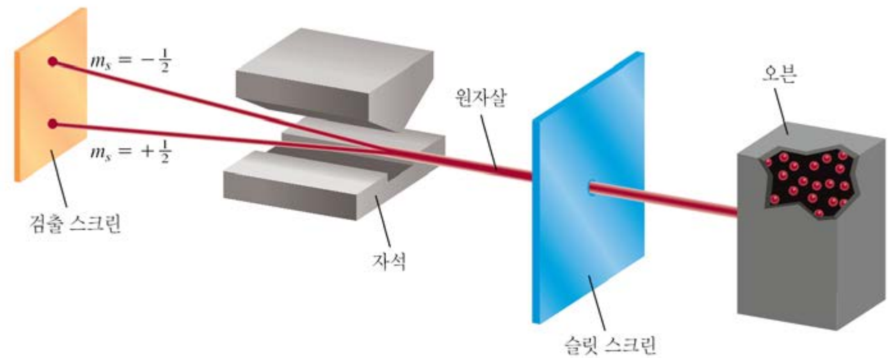
주어진 ℓ에 대해 $(2\ell + 1)$개의 정수값이 존재

전자 스핀 양자수(m_s)

- **외부 자기장**의 존재 하에서 원자의 방출 스펙트럼 선들이 분리됨

- 자전의 방향에 따라 두 다른 스핀 상태 존재





- 전자의 스핀을 설명하기 위하여, 전자 스핀 양자수(m_s)라고 하는 네 번째 양자수를 도입할 필요

- 스핀 양자수는 +1/2또는 −1/2의 값

7.7 원자 궤도함수

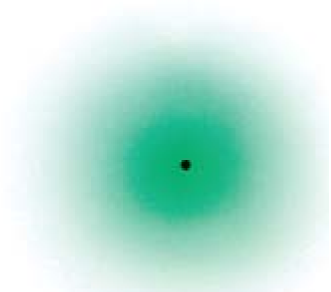
- **원자 궤도함수(atomic orbital)**: 원자 내 전자의 파동 함수

표 7.2 양자수와 원자 궤도함수의 관계

n	ℓ	m_ℓ	궤도함수의 개수	원자 궤도함수 표시
1	0	0	1	$1s$
2	0	0	1	$2s$
	1	$-1, 0, 1$	3	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
3	0	0	1	$3s$
	1	$-1, 0, 1$	3	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
	2	$-2, -1, 0, 1, 2$	5	$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$
				$3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$
•	•	•	•	•
•	•	•	•	•
•	•	•	•	•

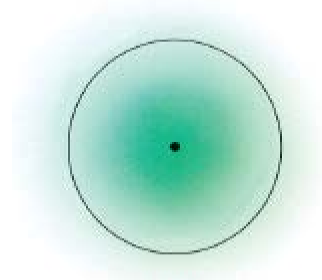
s 궤도함수 (부껍질 l=0, ml=0)

- 핵으로부터 거리가 멀어짐에 따라 전자 밀도는 급격하게 감소
- 1*s* 궤도함수는 공 모양



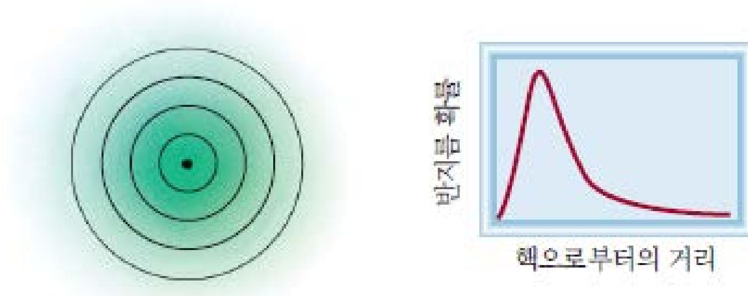
(a)

(a) 수소의 1s 원자 궤도함수에 대한 전자 밀도 분포.
핵으로부터 거리가 멀어지면 전자 밀도는 급격히 감소.



(b)

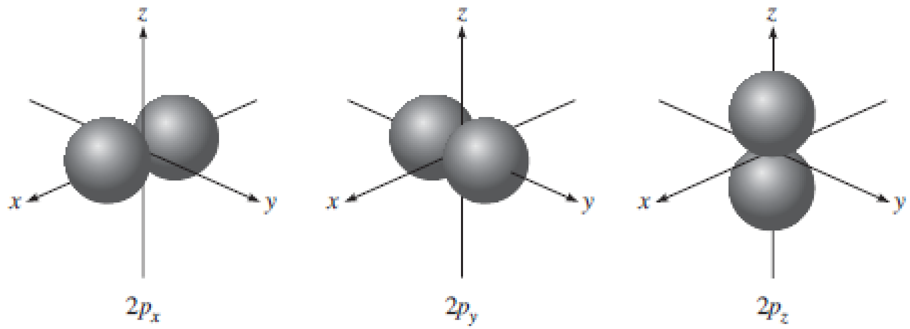
(b) 수소 1s 궤도의 경계 표면 도형.



(c)

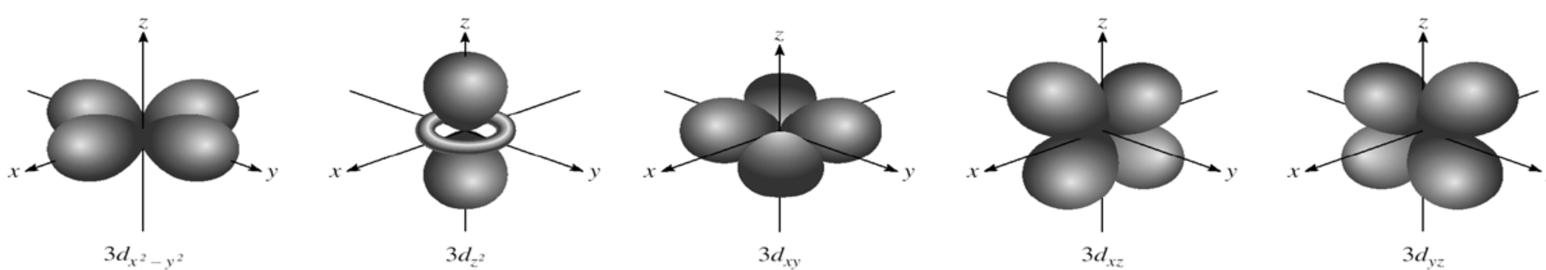
p 궤도함수 (부껍질 l=1, m_l=−1,0,1)

- 주양자수 n = 2부터 존재
- n = 2와 ℓ = 1에 대하여 세 개의 2*p* 궤도함수 $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$



d 궤도함수 (부껍질 l=2, m_l=−2,−1,0,1,2)

- ℓ = 2일 때, 다섯 개의 m_ℓ 값에 해당하는 다섯 개의 *d* 궤도함수 존재
- 주양자수 n 값이 3 이상이어야 *d* 궤도함수가 존재



원자궤도함수의 에너지

- 수소 궤도 함수 에너지

$$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2}\right)$$

- 원자궤도함수의 에너지

  1s < 2s=2p < 3s=3p=3d < 4s=4p−4d=4f < …

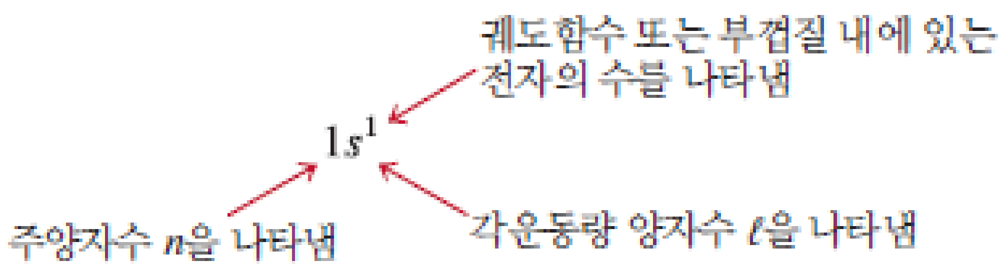
- 다전자 원자의 경우
  - 전자간의 반발력으로 에너지 준위가 n 뿐만 아니라 각운동량 양자수에도 의존함.

7.8 전자 배치

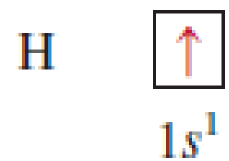
전자 배치(electron configuration): **전자**들이 서로 다른 원자 궤도함수에 분포되는 방법

- 한 원자에 포함된 전자는 각각 다른 4개의 양자수로 나타낼 수 있다. (예: n=2, ℓ = 1, m_ℓ = 1, m_s = +1/2)

- 바닥 상태의 수소 원자의 전자는 1s 궤도함수에 존재, $1s^1$

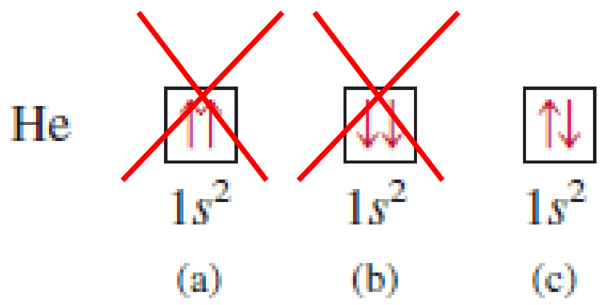


- 전자 배치는 또한 전자의 스핀을 보여주는 궤도함수 도표 (orbital diagram)로도 표시



파울리(Pauli) 배타원리

- 한 원자 안에 있는 전자는 고유한 네 개의 양자수를 갖는다.
- 다전자 원자의 전자 배치를 결정하는데 이용



다전자 원자에서의 차폐(shield) 효과

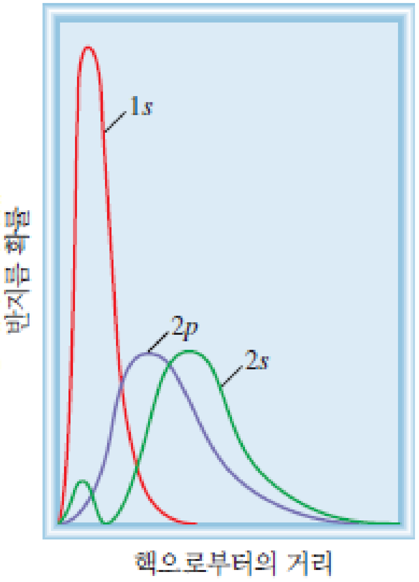
• 동일한 주양자수를 갖는 궤도함수의 에너지가 다름 **(차폐(shield) 효과)**

• 2*s* 궤도함수는 2*p* 궤도함수보다 침투성이 높아 핵에 보다 가까이 위치

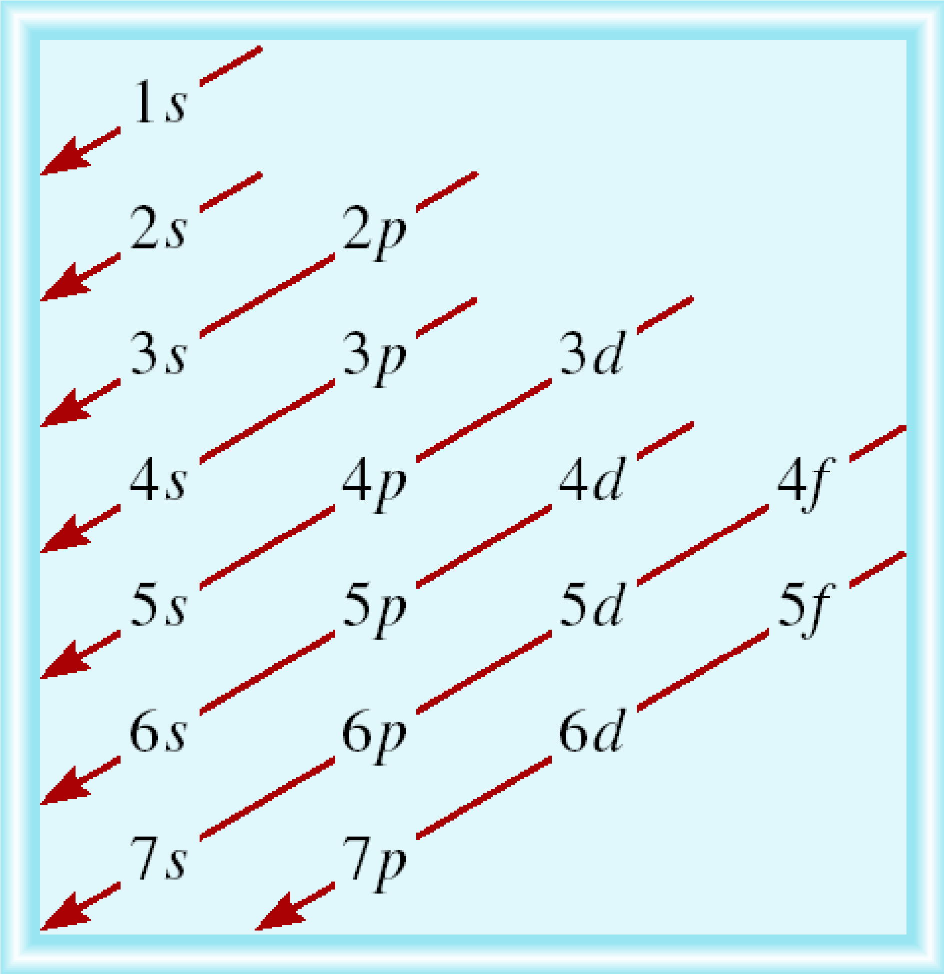
• 동일한 주양자수 *n*에 대하여 침투력은 각운동량 양자수 ℓ이 증가함에 따라 감소

$$s > p > d > f > \ldots$$

• 따라서 2*s* 궤도함수가 2*p* 궤도함수 보다 에너지가 낮음



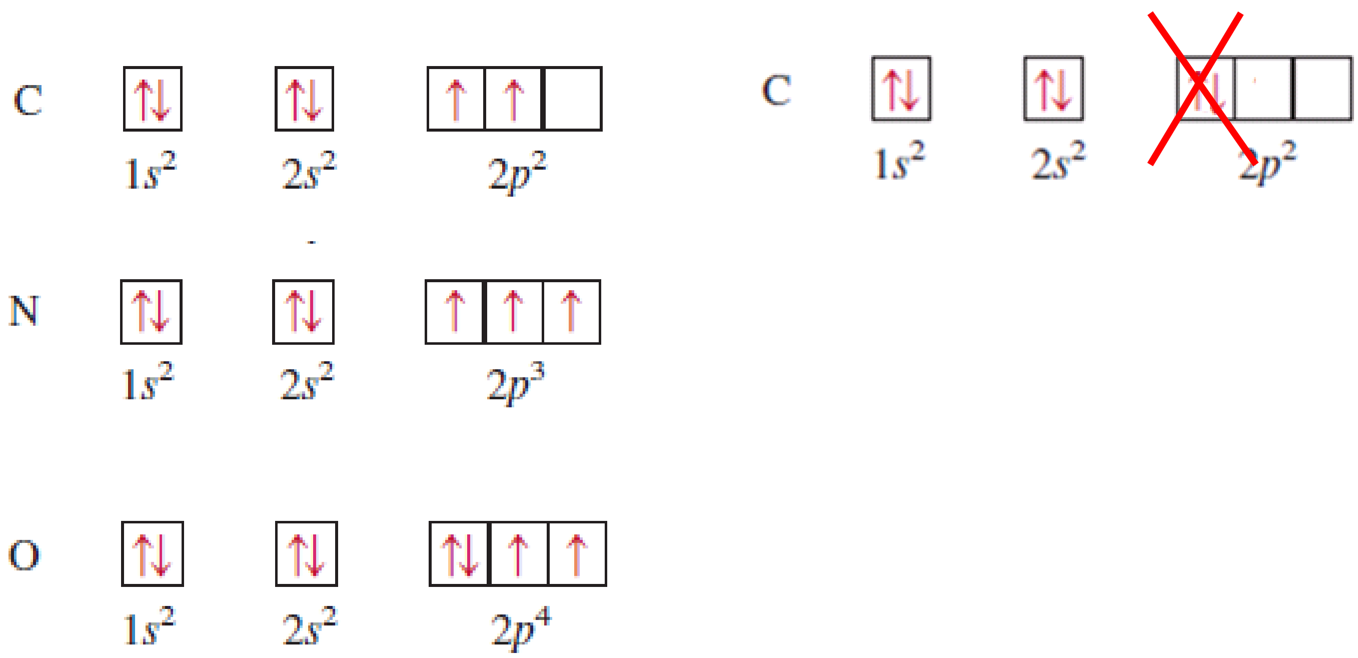
다전자 원자에서 원자의 부껍질이 채워지는 순서



1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s

훈트 규칙

- 부껍질에 있는 전자의 가장 안정한 배열은 가장 큰 수의 평행 스핀을 가진 배열



7.9 축조 원리

축조 원리(Aufbau principle):

1. 낮은 에너지의 궤도함수를 먼저 채움

2. 한 원자 궤도함수에는 최대 두 전자만 채울 수 있음

3. 에너지가 같으면 훈트의 규칙을 따름

1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s

전자 배치		전자 채움 그림
H:	$1s^1$ **1 개의 전자** $n = 1$ s 궤도함수 ($l = 0$)	
He:	$1s^2$ **2 개의 전자** $n = 1$ s 궤도함수 ($l = 0$)	
Li:	$1s^2\ 2s^1$ **1 개의 전자** $n = 2$ s 궤도함수 ($l = 0$)	
N:	$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ **3 개의 전자** $n = 2$ p 궤도함수 ($l = 1$)