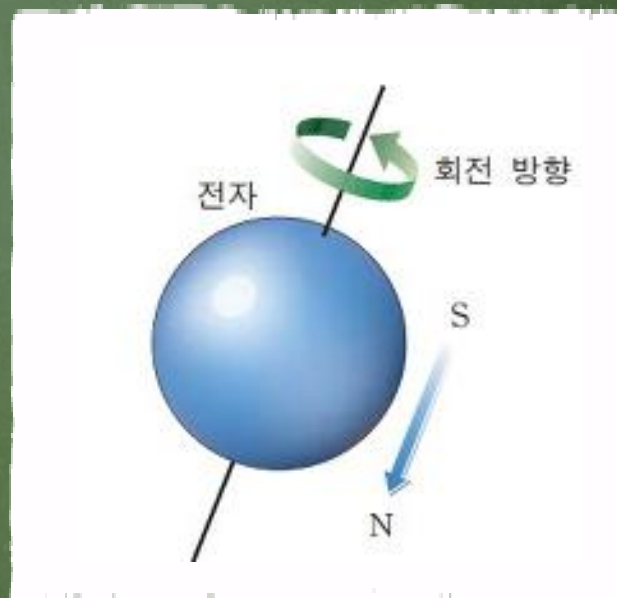


9장 원자 구조



수소원자의 파동함수

$$\psi_{n\ell m} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+1)!]^3}} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na}\right) Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

$a \equiv 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$: 보어 반지름 Bohr radius

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

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

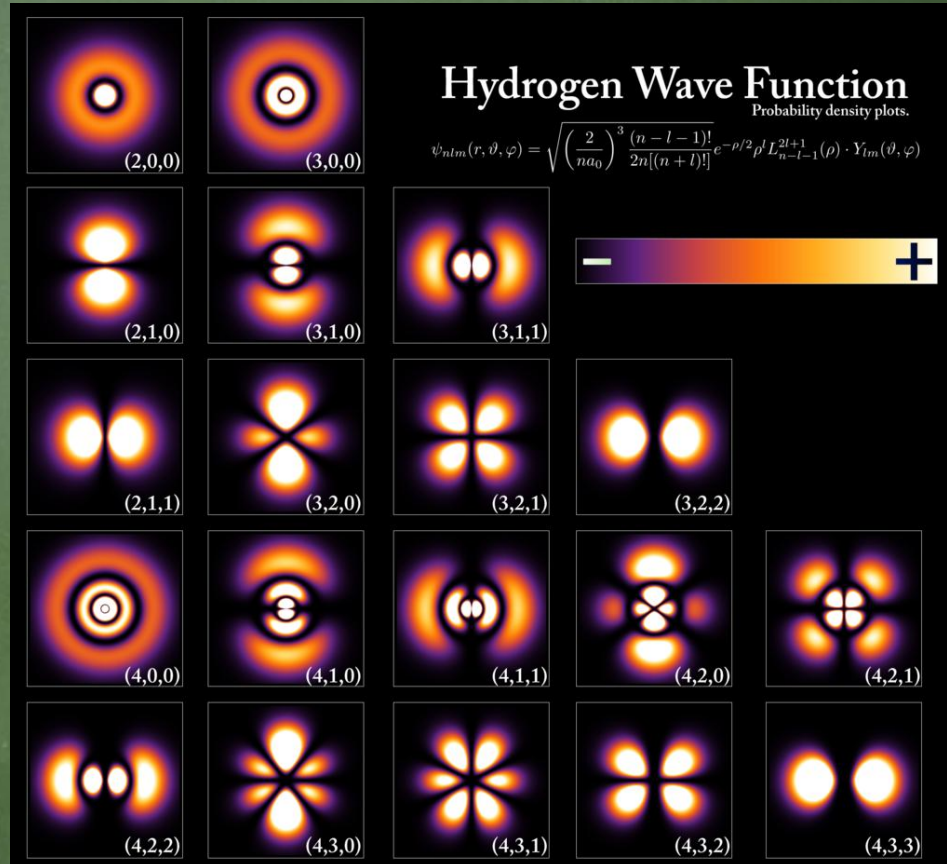
즉, n 개

$$m = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, +\ell$$

즉, 각 ℓ 에 대해 $2\ell+1$ 개

따라서, 각 n 에 대해 허용되는 (ℓ, m) 은 n^2 개

수소원자의 파동함수



에너지의 양자화

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 \rho_0} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 (2n)} \right)^2 \\ &= -\frac{mc^2 \alpha^2}{2n^2} = -\frac{E_1}{n^2} \end{aligned}$$

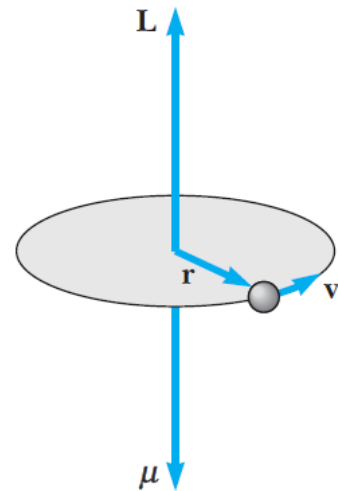
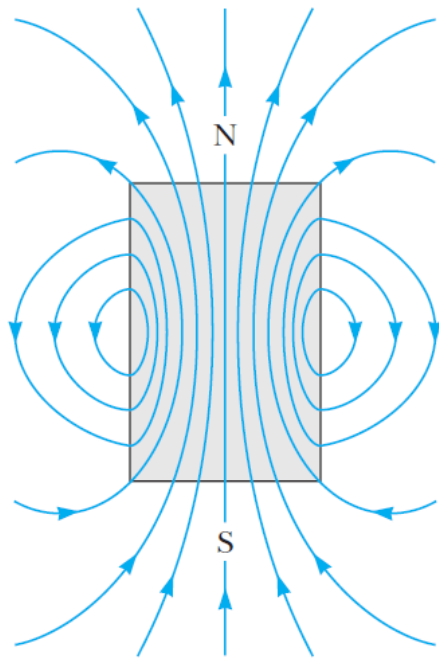
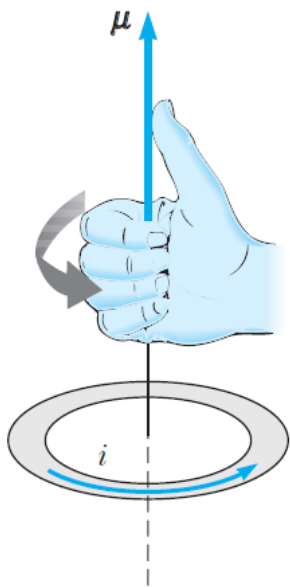
이 결과는 보어 모델에서 얻은 에너지의 결과와 같다.

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \quad : \text{미세구조상수}$$

비상대론적 슈뢰딩거 방정식은
전자의 스핀에 대한 정보는 담고 있지 않다.
스핀에 대한 이해가
원자 구조를 좀 더 완벽하게 이해할 수 있도록 한다.

스핀에 대해서 생각하기 전에,
전자가 궤도를 돌 때
자기장이 발생한다는 것을 살펴해보도록 하자.

궤도 전하의 자기 모멘트



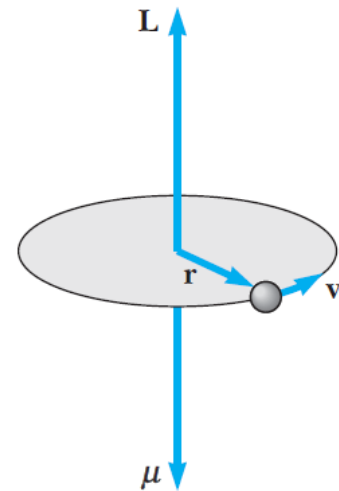
궤도 전하의 자기 모멘트

원형 고리에 흐르는 전류는 자기 쌍극자 모멘트를 만든다.

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

$$|\boldsymbol{\mu}| = iA$$

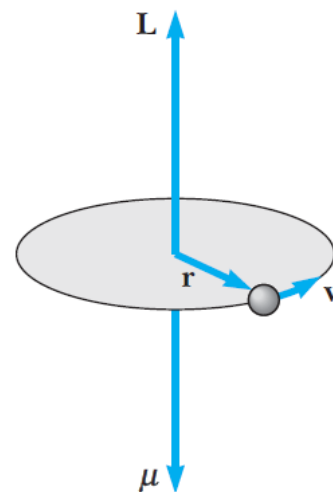
$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2m} \mathbf{L}$$



보어 마그네톤과 궤도 자기 모멘트

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e} L_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_\ell = -\mu_B m_\ell$$



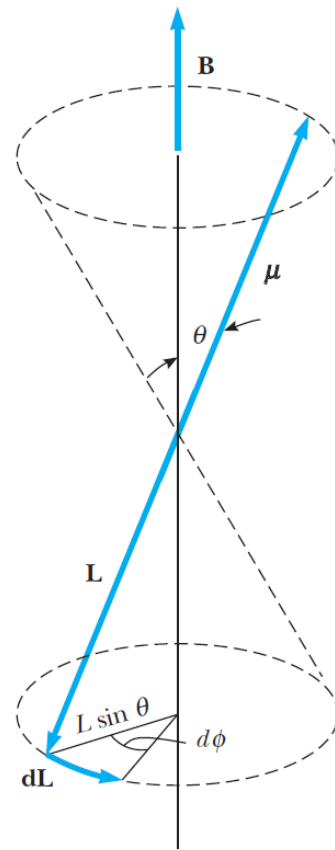
자기 쌍극자는 외부 자기장에 반응한다

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$$

$$L \sin \theta \cdot d\phi = |\mathbf{dL}| = |\boldsymbol{\tau}| dt = \left| \frac{q}{2m_e} LB \sin \theta \right| dt$$

$$\omega_L = \frac{d\phi}{dt} = \frac{1}{L \sin \theta} \frac{|\mathbf{dL}|}{dt} = \frac{e}{2m_e} B$$

외부 자기장에 의해 쌍극자가 세차 운동을 한다 (라머 세차).



외부 자기장에 의한 에너지 변화

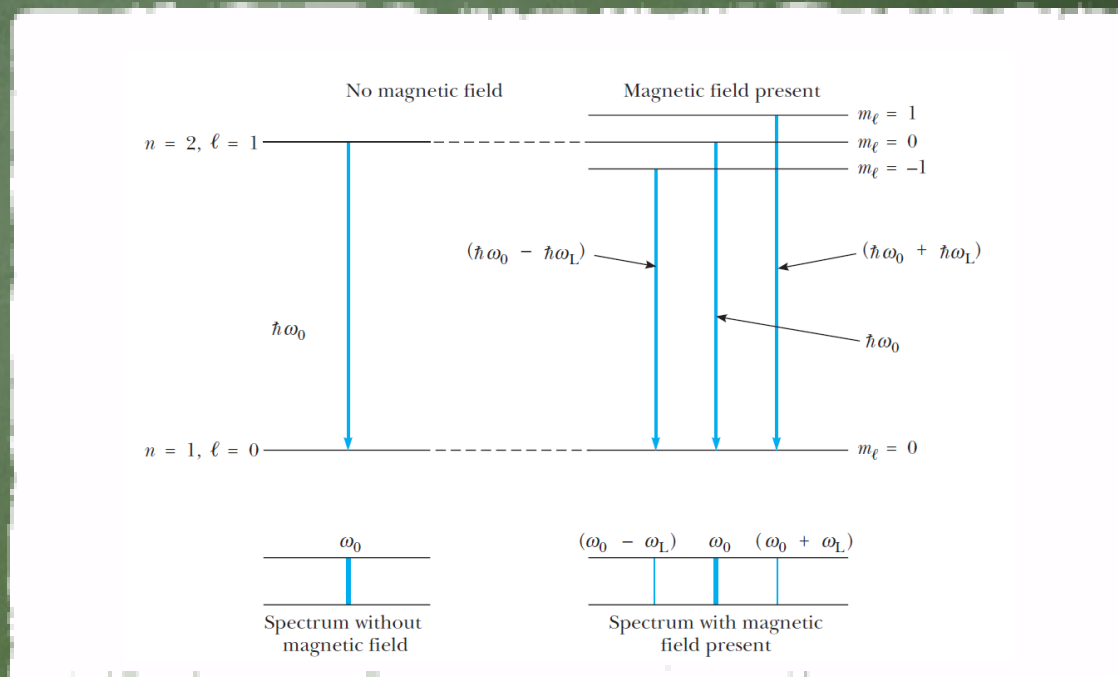
$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

$$U = \frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = \frac{eB}{2m_e} L_z = \hbar\omega_L m_\ell$$

외부 자기장은 원자의 에너지 레벨에 추가적인 **섭동**을 준다.

이 효과는 에너지 레벨의 축퇴를 제거할 수 있다.

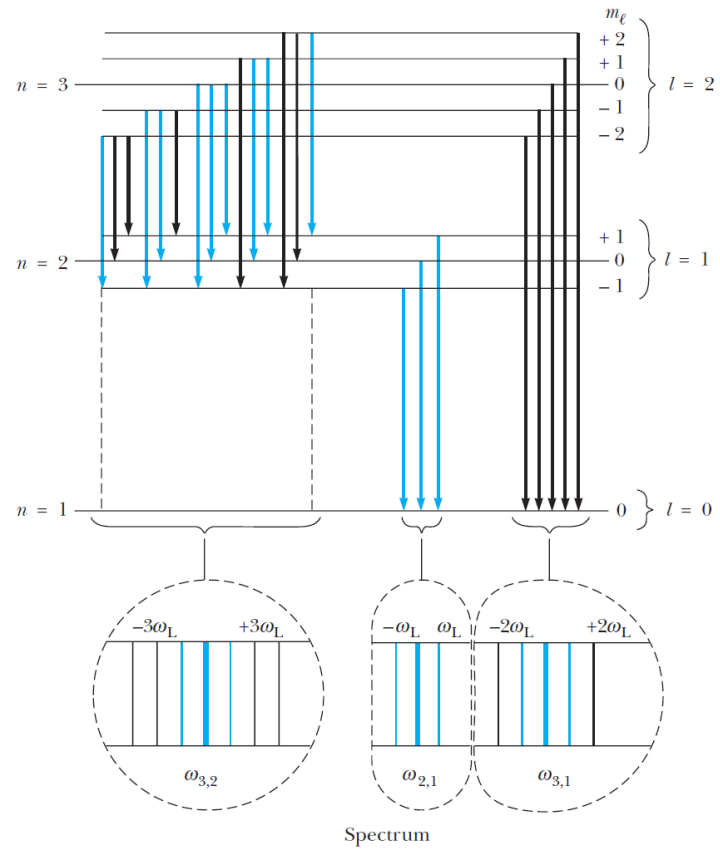
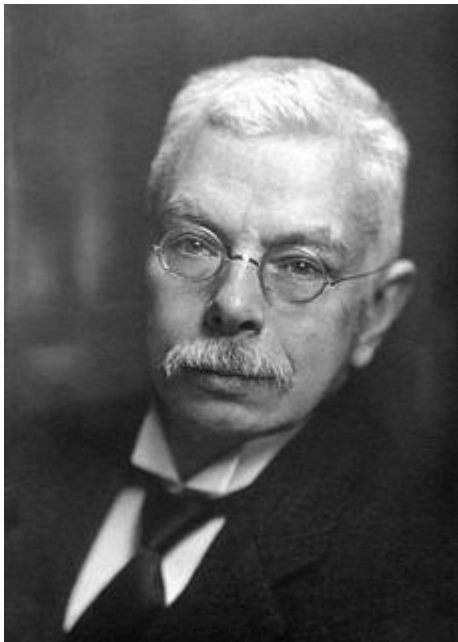
외부 자기장에 의한 에너지 변화



외부 자기장은 원자의 에너지 레벨에 추가적인 **섭동**을 준다.

이 효과는 에너지 레벨의 축퇴를 제거할 수 있다.

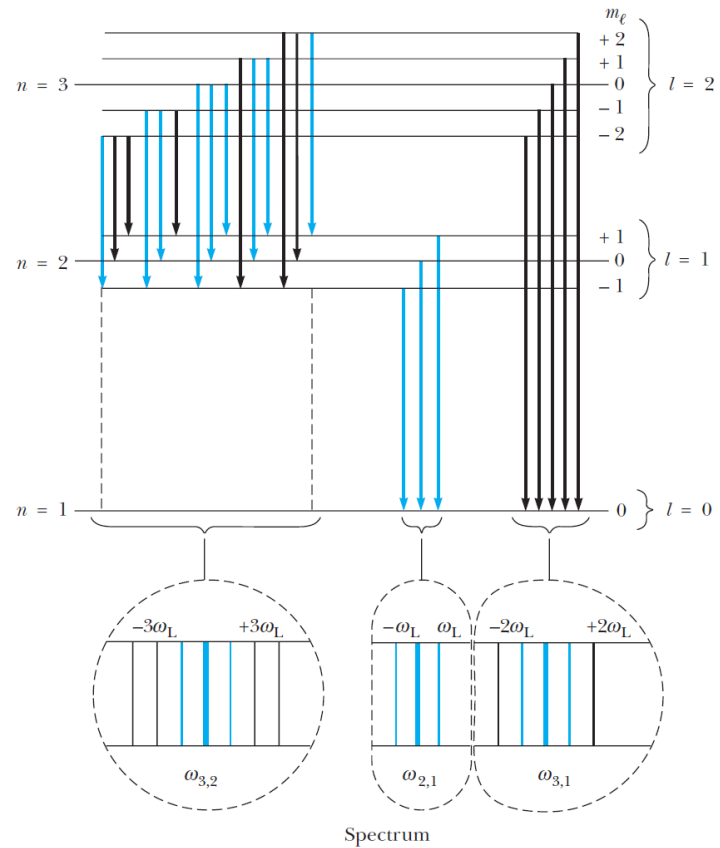
정상 제만 효과 (궤도 운동에 의한 효과)



비정상 제만 효과

그러나 실제로는 전자의 스핀에 의해
에너지의 섭동에 추가되는 효과가 생긴다.

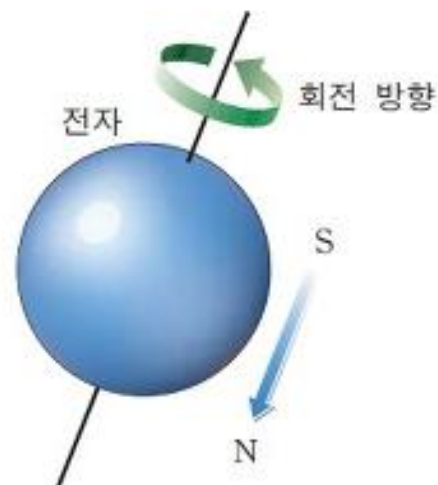
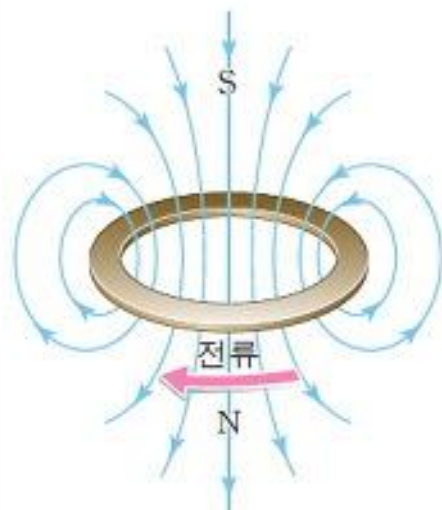
제만은 처음 이것을 설명할 수 없어서
비정상 제만 효과라고 불렀다.



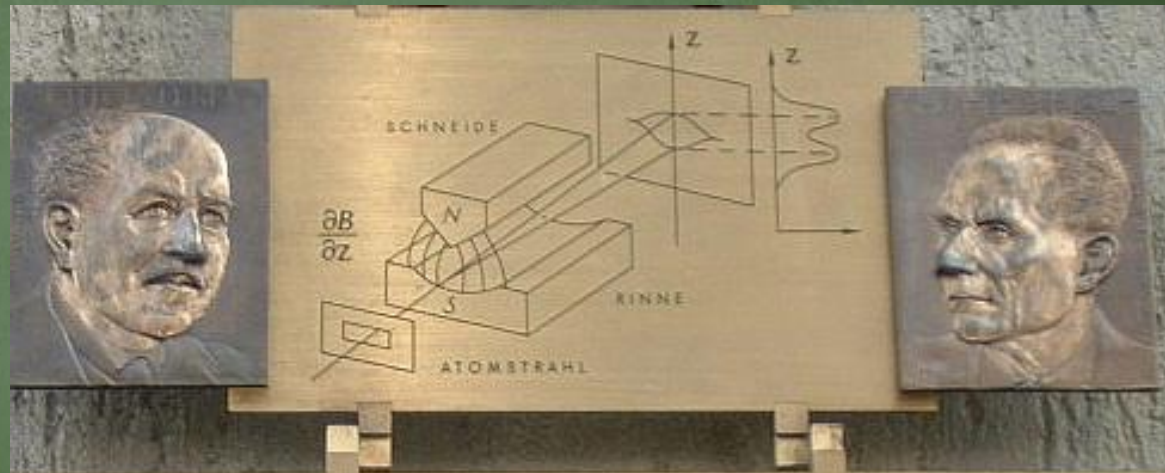
자기장과와의 상호작용에 의한 복잡한 현상은
전자가 새로운 자기 모멘트를 가져야 한다는 것을
보여준다.

스핀 자기 쌍극자 모멘트

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$$

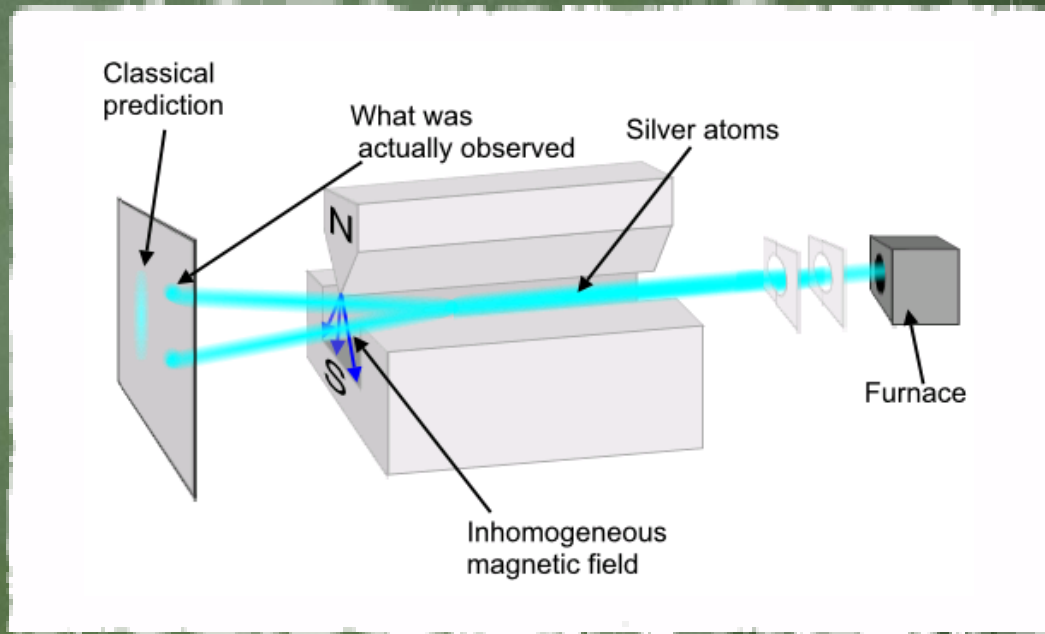


슈테른-게를라흐 실험 Stern-Gerlach experiment



IM FEBRUAR 1922 WURDE IN DIESEM GEBÄUDE DES
PHYSIKALISCHEN VEREINS, FRANKFURT AM MAIN,
VON OTTO STERN UND WALTHER GERLACH DIE
FUNDAMENTALE ENTDECKUNG DER RAUMQUANTISIERUNG
DER MAGNETISCHEN MOMENTE IN ATOMEN GEMACHT.
AUF DEM STERN-GERLACH-EXPERIMENT BERUHEN WICHTIGE
PHYSIKALISCH-TECHNISCHE ENTWICKLUNGEN DES 20. JHDTS.,
WIE KERNSPINRESONANZMETHODE, ATOMUHR ODER LASER.
OTTO STERN WURDE 1943 FÜR DIESE ENTDECKUNG
DER NOBELPREIS VERLIEHEN.

슈테른-게를라흐 실험 Stern-Gerlach experiment

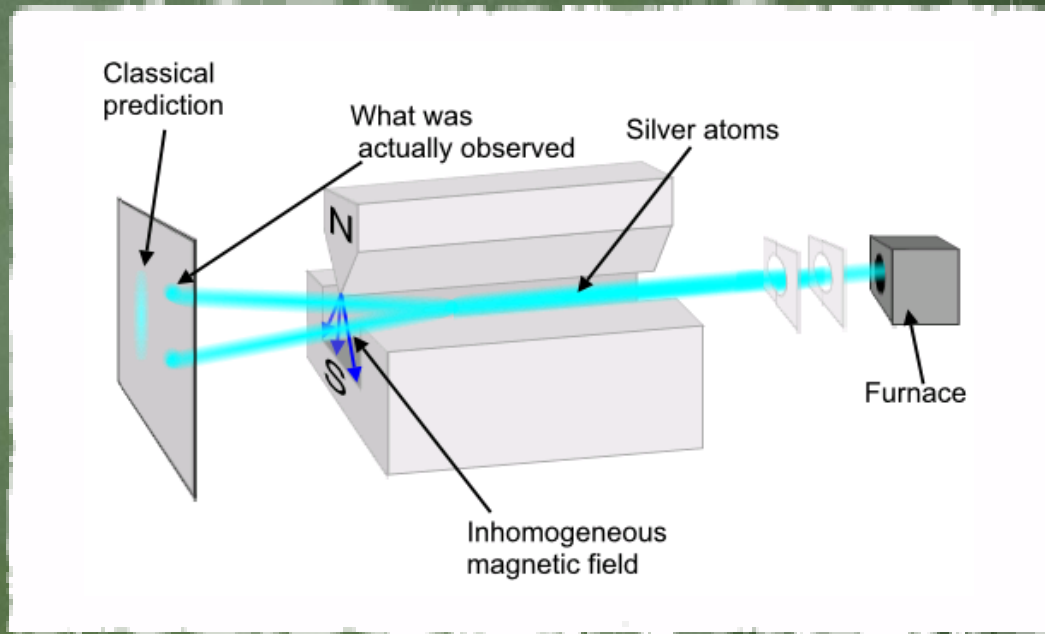


다음과 같이 불균일한 자기장을 걸어준다.

$$B = -\alpha x \hat{i} + (B_0 + \alpha z) \hat{k}$$

그러면 x -방향으로는 세차운동을 하므로 평균값은 0이 된다. 그러나 z -방향으로는 **알짜 힘**이 생긴다.

슈테른-게를라흐 실험 Stern-Gerlach experiment



$$\vec{F} = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \gamma\alpha(-S_x\hat{i} + S_z\hat{k})$$

따라서 고전적인 예상과는 다르게 업 또는 다운의 두 영역으로 입자들의 경로가 나뉘게 된다.

좀 더 수학적인 표현

연산자들이 다음과 같은 관계를 갖는다고 하자.

$$[L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k$$

그러면 이 연산자들에 대응되는 상태는 L^2 와 L_z 의 고유상태로 표현될 수 있으며, 다음과 같이 표현된다.

$$L^2 |\ell, m\rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1) |\ell, m\rangle$$

$$L_z |\ell, m\rangle = \hbar m |\ell, m\rangle$$

여기에서 ℓ 은 정수 또는 반정수이며,
 m 은 $-\ell$ 에서 ℓ 사이의 정수 또는 반정수가 된다.

반정수인 경우

다음과 같은 연산자를 생각하자.

$$[S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k$$

그리고 이 연산자들에 대응되는 상태를 S^2 와 S_z 의 고유상태로 표현할 수 있다고 하자.

$$S^2|s, m\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s, m\rangle$$

$$S_z|s, m\rangle = \hbar m|s, m\rangle$$

S 가 반정수 $1/2$ 인 경우를 스핀- $1/2$ 인 입자라고 한다.

스핀이 정수인 경우

Spin 0: 스칼라 장 예: 힉스 장

Spin 1: 벡터 장 예: 광자, 위크게이지보존, 글루온

Spin 2: 텐서 장 예: 중력자

이런 입자들을 보손 Boson이라고 한다.

스핀이 반정수인 경우

Spin 1/2: 예: 전자, 쿼크, 중성미자 ...

Spin 3/2: 예: 다양한 쿼크들이 합성된 상태 (Δ 입자 등)

...

이런 입자들을 페르미온 Fermion이라고 한다.

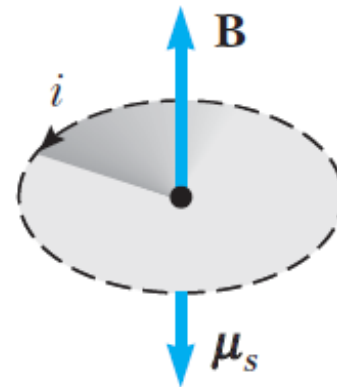
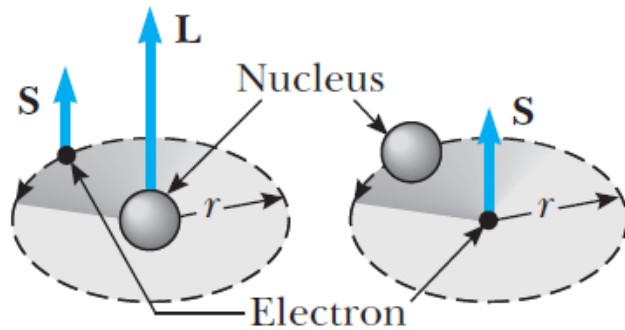
전체 자기 모멘트는 궤도와 스핀을 모두 고려해야 한다.

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\mu}_s = \frac{-e}{2m_e} \{ \mathbf{L} + g\mathbf{S} \}$$

스핀과 궤도 운동 사이의 상호작용도 측정될 수 있다.

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\mu}_s = \frac{-e}{2m_e} \{ \mathbf{L} + g\mathbf{S} \}$$

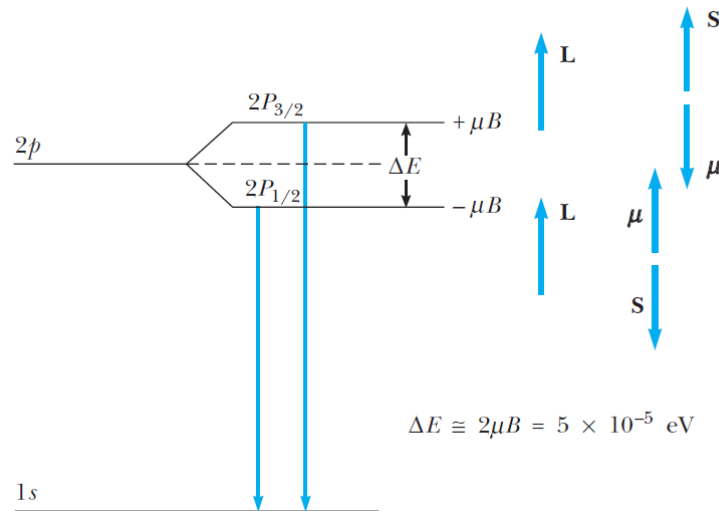
스핀-궤도 결합 spin-orbit coupling



전자의 관점에서는 원자 핵이 자신의 주변을 회전한다.

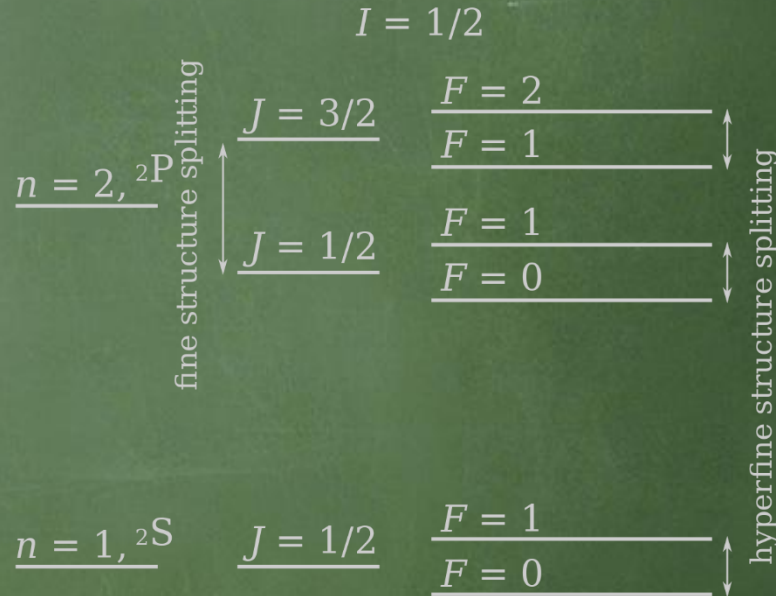
핵은 회전하면서 자기장을 만드는데, 이것이 전자의 스핀에 영향을 준다.

스핀-궤도 결합 spin-orbit coupling



이 효과에 의한 에너지 준위의 변화를 **미시구조 fine structure** 라고 부른다.

초리시 구조 hyperfine structure



전자의 자기장과 핵의 자기 모멘트 사이의 상호작용은 이보다 크기가 작으며

초리시구조 hyperfine structure 라고 부른다.

스핀 양자수를 고려해서
원자의 주기율표를 구성해 보자.

대칭화 조건

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$$

헬륨 원자에는 전자가 두 개가 있다. 두 전자의 질량과 전하량이 같다면, 슈뢰딩

거 방정식은 첫 번째 입자와 두 번째 입자의 교환에 대해서 동일한 형태를 가진다.

따라서 해밀토니안의 입장에서 두 입자를 구분할 수 없다 indistinguishable.

대칭화 조건

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$$

전자의 상태를 결정하는 방정식은 슈뢰딩거 방정식 뿐이다. 따라서 슈뢰딩거 방

정식에서 두 입자를 구분할 수 없다면, **전 우주에서** 두 입자를 구분할 수 있는 방법은 없다.

따라서 우리는 두 입자를 **같은 입자** identical particles로 보아야 한다.

라이프니츠의 식별불가능자 동일성



라이프니츠는 모든 일에는 충분한 이유가 있다고 생각했다.
모든 것은 속성들의 관계에 의해서 완전히 결정된다.

대칭화 조건

$$\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \pm \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)]$$

상대론적 효과에 의해 스핀이 정수인 **보존** Boson은 **대칭화(+)**, 스핀이 반정수인 **페르미온**

Fermion은 **반대칭화(-)**를 요구하게 된다.

대칭화 조건의 결과

$$\langle \Delta x^2 \rangle_{\pm} = \langle \Delta x^2 \rangle_d \mp 2|\langle x \rangle_{ab}|^2$$

보존의 경우는 거리가 가까워지고 하고, 퍼트리온의 경우는 거리가 멀어지고 한다.

거리가 충분히 멀리 떨어져 있으면 구분 가능하다고 생각해도 괜찮다.

파울리의 배타원리 exclusion principle

$$\langle \Delta x^2 \rangle_{\pm} = \langle \Delta x^2 \rangle_d \mp 2|\langle x \rangle_{ab}|^2$$



전자는 페르미온이므로,
다른 전자와 같은 양자수를 가질 수 없다.

오비탈에 전자를 채우는 방법

특정 (n, l, m) 에 대해서 (스핀이 다를 수 있으므로) 두 개의 전자가 가능하다.

오비탈에 전자를 채우는 방법

특정 (n, ℓ, m) 에 대해서 (스핀이 다를 수 있으므로) 두 개의 전자가 가능하다.

$$n = 1 \quad \longrightarrow \quad 1 \times \underset{\text{스핀}}{2} = 2\text{개} \quad (\text{H, He})$$

오비탈에 전자를 채우는 방법

특정 (n, ℓ, m) 에 대해서 (스핀이 다를 수 있으므로) 두 개의 전자가 가능하다.

$$n = 1 \quad \longrightarrow \quad 1 \times \underset{\text{스핀}}{2} = 2\text{개} \quad (\text{H, He})$$

$$n = 2 \quad \longrightarrow \quad 2^2 \times 2 = 8\text{개} \quad (\text{Li} \sim \text{Ne})$$

$\ell = 0$ 1개
 $\ell = 1$ 3개

오비탈에 전자를 채우는 방법

특정 (n, ℓ, m) 에 대해서 (스핀이 다를 수 있으므로) 두 개의 전자가 가능하다.

$$n = 1 \quad \longrightarrow \quad 1 \times 2 = 2\text{개} \quad (\text{H, He})$$

스핀

$$n = 2 \quad \longrightarrow \quad 2^2 \times 2 = 8\text{개} \quad (\text{Li} \sim \text{Ne})$$

$$\ell = 0 \quad 1\text{개}$$

$$\ell = 1 \quad 3\text{개}$$

$$n = 3 \quad \longrightarrow \quad 3^2 \times 2 = 18\text{개}$$

$$\ell = 0 \quad 1\text{개}$$

$$\ell = 1 \quad 3\text{개}$$

까지는 정상적으로 (Na ~ Ar)

오비탈에 전자를 채우는 방법

특정 (n, ℓ, m) 에 대해서 (스핀이 다를 수 있으므로) 두 개의 전자가 가능하다.

$$n = 1 \quad \longrightarrow \quad 1 \times \underset{\text{스핀}}{2} = 2\text{개} \quad (\text{H, He})$$

$$n = 2 \quad \longrightarrow \quad 2^2 \times 2 = 8\text{개} \quad (\text{Li} \sim \text{Ne})$$

$\ell = 0$ 1개
 $\ell = 1$ 3개

$$n = 3 \quad \longrightarrow \quad 3^2 \times 2 = 18\text{개}$$

$\ell = 0$ 1개
 $\ell = 1$ 3개

까지는 정상적으로 (Na ~ Ar)

$n = 3, \ell = 2$ 보다 $n = 4, \ell = 0$ 이 에너지가 더 낮으므로 $n = 4$ 부터 다시 채우기 시작함.

주기율표

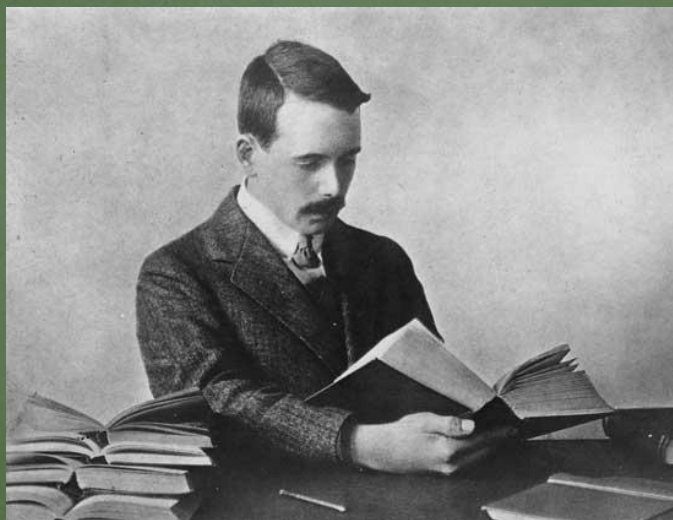
Periodic Table of the Elements

1 1 H hydrogen 1.008 [1.0078, 1.0082]																	18 2 He helium 4.0026
3 Li lithium 6.94 [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.0122											13 5 B boron 10.81 [10.806, 10.821]	14 6 C carbon 12.011 [12.009, 12.012]	15 7 N nitrogen 14.007 [14.006, 14.008]	16 8 O oxygen 15.999 [15.999, 16.000]	17 9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]											13 Al aluminium 26.982	14 Si silicon 28.085 [28.084, 28.086]	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06 [32.059, 32.076]	17 Cl chlorine 35.45 [35.446, 35.457]	18 Ar argon 39.948
19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.971(8)	35 Br bromine 79.904 [79.901, 79.907]	36 Kr krypton 83.798(2)
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.90	54 Xe xenon 131.29
55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38 [204.38, 204.39]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesesson

57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.97
--	-------------------------------------	---	--	-------------------------------	--	---------------------------------------	--	--------------------------------------	---	--------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	--	---------------------------------------

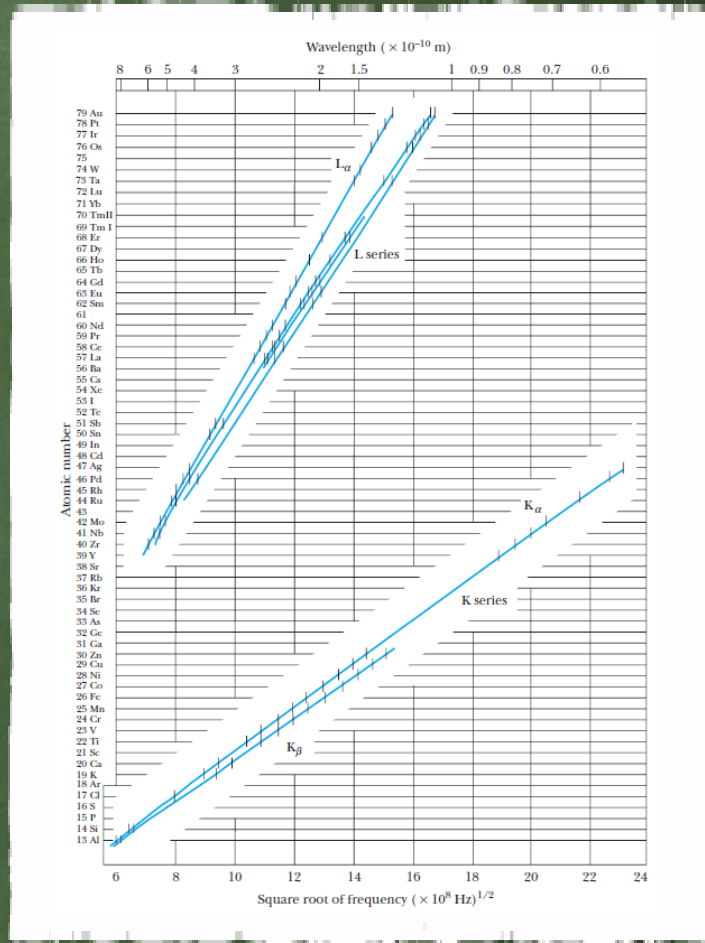
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium
-----------------------------	--------------------------------------	---	-------------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----------------------------	---------------------------------	------------------------------	--------------------------------

모즐리의 업적



양성자의 수가 원자에서 방출되는 X-선의 파장을
순차적으로 결정한다.

모즐리는 주기율표를 (질량이 아니라)
원자핵의 양성자의 수(=원자번호)를 따라 나타냈으며,
원자번호를 직접 측정하는 방법을 발명하였다.



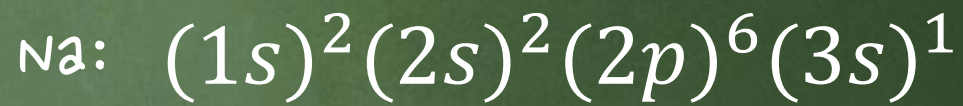
$\ell = 0$: s-오비탈

$\ell = 1$: p-오비탈

$\ell = 2$: d-오비탈

$\ell = 3$: f-오비탈

·
·
·



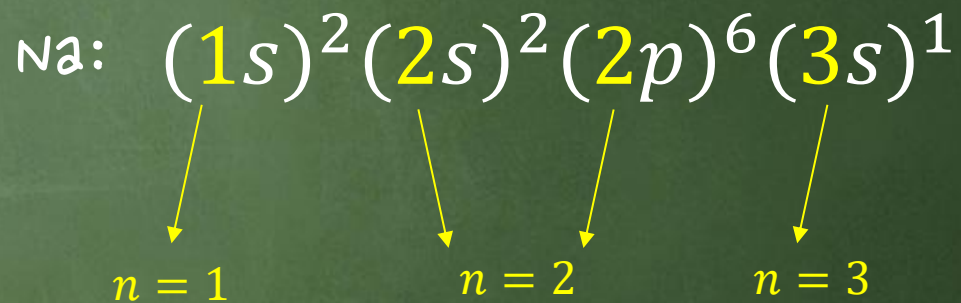
$\ell = 0$: s-오비탈

$\ell = 1$: p-오비탈

$\ell = 2$: d-오비탈

$\ell = 3$: f-오비탈

·
·
·



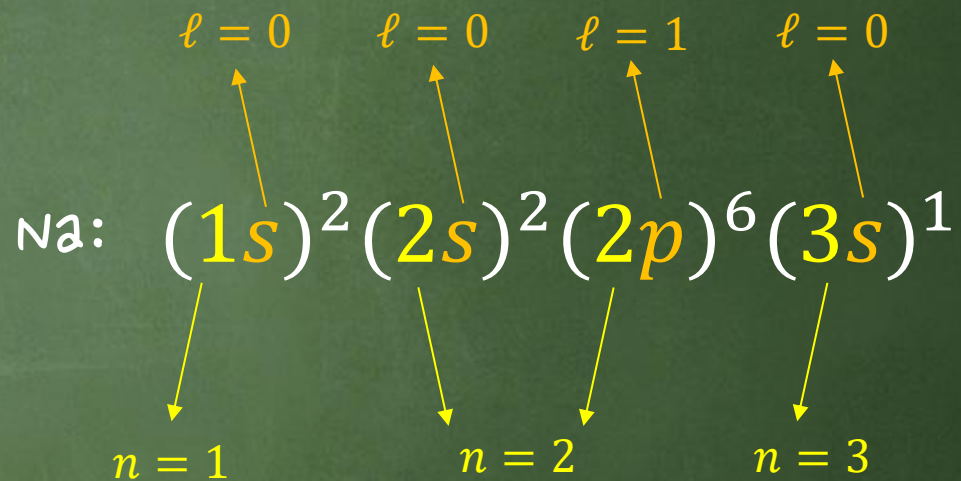
$\ell = 0$: s-오비탈

$\ell = 1$: p-오비탈

$\ell = 2$: d-오비탈

$\ell = 3$: f-오비탈

·
·
·



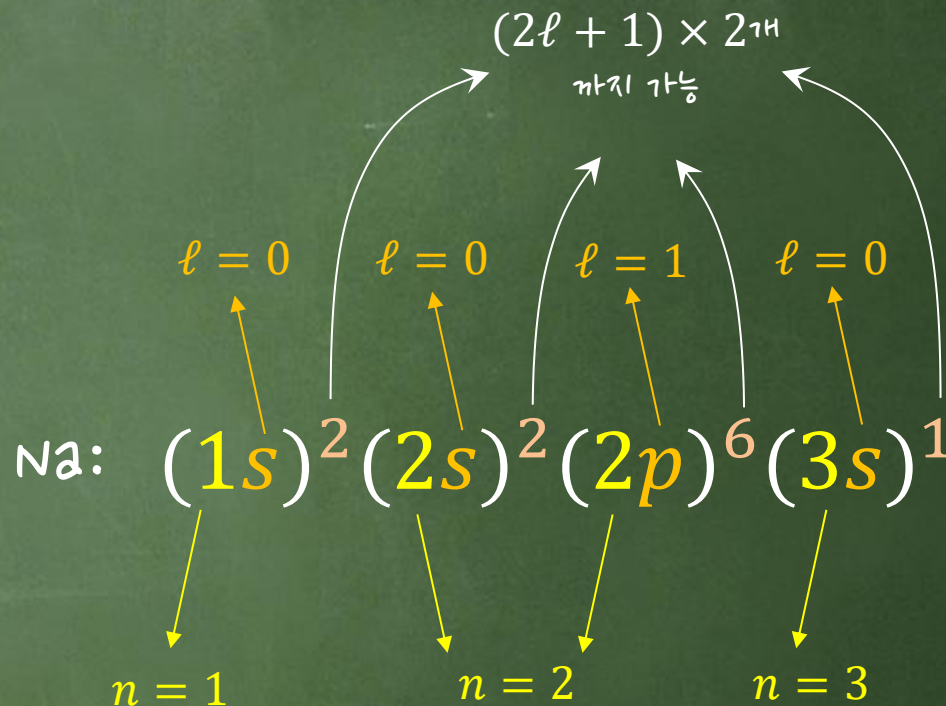
$\ell = 0$: s-오비탈

$\ell = 1$: p-오비탈

$\ell = 2$: d-오비탈

$\ell = 3$: f-오비탈

·
·
·



쌓음 원리 aufbau principle

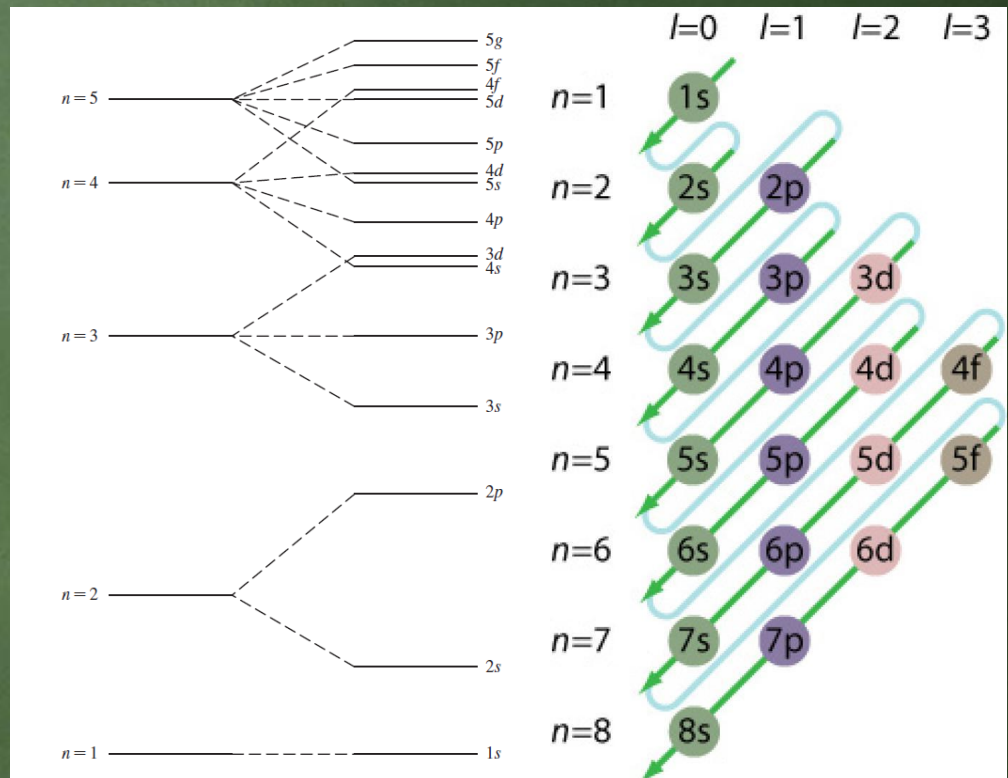
실제로 계산을 통해 에너지 순서를 결정하는 것은 어려운 문제이므로, 다음과 같은 정성적 원리를 통해

주기율표를 설명한다.

1. 에너지가 낮은 곳에 먼저 쌓는다.

2. 파울리의 배타원리

3. 훈트의 규칙 (최대 다중도 규칙)



양자 화학으로 ...

그러나 이 규칙들에 대한 예외도 존재한다. 좀 더 정확한 이해를 위해서는 복잡한 계산이 필요하다.

