General Chemistry Ⅰ

단원	Ch 5. Quantum Mechanics and Atomic Structure
학습 주제	Hydrogenic atoms

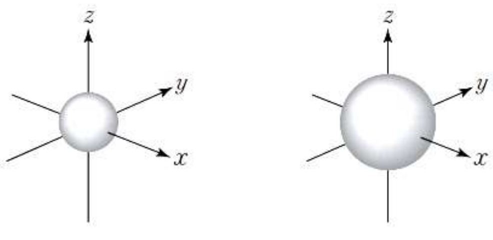
1 The Hydrogenic Atom

현대적 원자 모형

(1) 현대적 원자 모형과 오비탈

① 오비탈(궤도함수) : 일정한 에너지를 가진 전자가 원자핵 주위에서 발견될 확률을 나타내는 함수이며, 궤도함수의 모양, 전자의 에너지 상태를 의미하기도 한다.

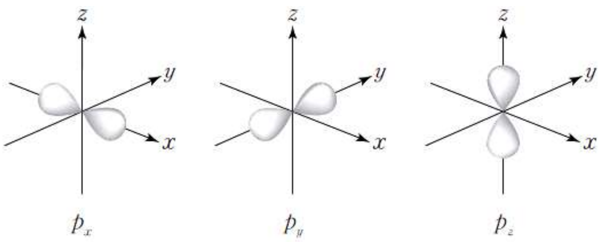
② s 오비탈 : 공 모형(구형)으로 모든 전자 껍질에 존재한다.



1s 오비탈   2s 오비탈

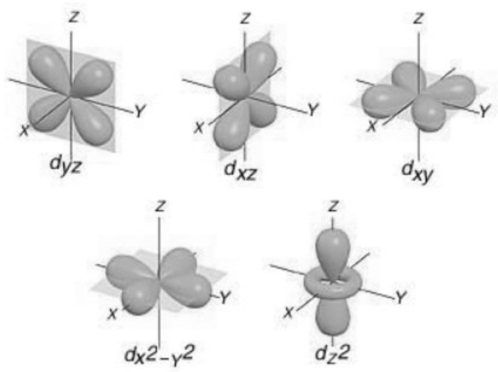
▷ 핵으로부터 거리가 같으면 방향과 관계없이 전자가 발견될 확률이 같다.

③ p 오비탈 : 아령 모양으로, L 전자 껍질($n=2$)부터 존재한다.



④ 오비탈의 표시

⑤ d오비탈 : M 전자껍질($n=3$)부터 존재한다.



(2) 오비탈과 양자수

① 주양자수(n)

- 오비탈의 크기와 에너지를 의미하는 양자수이며, 자연수의 값을 갖는다.
- 보어 원자 모형에서 전자 껍질을 나타내며, 같은 종류의 오비탈에서 주양자수가 증가할수록 오비탈의 크기와 에너지는 커지고, 전자는 원자핵으로부터 멀어진다.

② 방위(부)양자수(l)

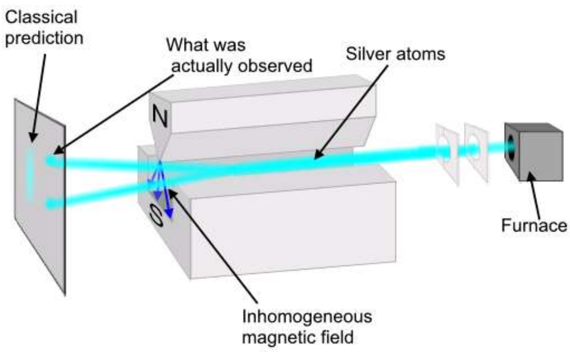
- 오비탈의 모양을 결정하는 양자수이며, 주양자수가 n일 때 방위(부)양자수는 $0 \leq l \leq n-1$의 정숫값을 갖는다.
- 방위(부)양자수(l)가 0, 1, 2일 때 각각 s, p, d 오비탈에 해당된다.

③ 자기 양자수(m_l)

- 오비탈의 공간적인 방향을 결정하는 양자수이며, 방위(부)양자수가 l일 때, 자기 양자수는 $-l \leq m_l \leq l$의 정숫값을 갖는다.

④ 스핀 자기 양자수(m_s) : 외부에서 자기장을 걸어 주었을 때 전자의 자기 상태가 서로 반대 방향으로 나누어지는 것과 관련된 양자수로, $+1/2$와 $-1/2$의 2가지 값을 갖는다.

[과학 돋보기] 슈테른-게를라흐 실험



① 배경 : 수소 원자 스펙트럼 선들이 슈뢰딩거가 예측한 진동수와 정확하게 같지는 않음
 + 슈테른-게를라흐 실험 : 전자의 고유 각운동량이 2개의 값으로 나타남.

② Samuel Goudsmit, George Uhlenbeck : 전자 스핀(spin)을 제안

③ 전자는 두 가지 스핀 상태를 가진다
 ∴ 각각을 ↑, ↓로 나타내거나 그리스 문자 α, β로 나타낸다.

④ 스핀 양자수(spin magnetic quantum number, m_s)
 : ↑을 +1/2, ↓을 -1/2로 ∴ 두 _____ 상태를 나타내는 네 번째 양자수

[Problem 5.1] 다음은 수소 원자의 오비탈 (가)~(다)에 대한 설명이다. n은 주양자수이고, l은 부양자수이다.

○ (가)~(다)는 각각 $2s, 2p, 3s, 3p$ 오비탈 중 하나이다.
○ (나)의 모양은 구형이다.
○ $n-l$은 (다)>(나)>(가)이다.

(가)~(다)의 에너지 준위를 비교하시오. [22.06]

수소 원자의 파동함수

① 수소 원자의 파동함수는 방사방향 파동함수(radial wavefunction)과 각도방향 파동함수(angular wavefunction)으로 변수를 분리시켜서 나타낼 수 있다.

② 수소 원자에 대해 슈뢰딩거 방정식을 풀어 얻은 에너지의 해는

$$E=E_n=-\frac{Z^2e^4m_e}{8\epsilon_0 n^2h^2}=-\frac{Z^2}{n^2}(\mathrm{rydberg})$$

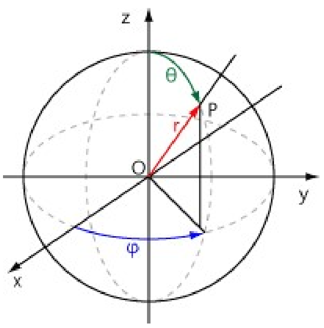
이다. 이는 Bohr model의 결과와 일치한다.

③ 수소 원자의 파동함수 표

각도 부분($Y(\theta,\phi)$)	방사 부분($R_{nl}(r)$)
$l=0 \quad Y_s=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$R_{1s}=2(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\exp(-\sigma)$ $R_{2s}=\frac{1}{2\sqrt{2}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(2-\sigma)\exp(-\sigma/2)$ $R_{3s}=\frac{2}{81\sqrt{3}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(27-18\sigma+2\sigma^2)$
$l=1\begin{cases} Y_{p_x}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi \\ Y_{p_z}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi \\ Y_{p_z}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \end{cases}$	$R_{2p}=\frac{1}{2\sqrt{6}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\sigma\exp(-\sigma/2)$ $R_{3p}=\frac{4}{81\sqrt{6}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(6\sigma-\sigma^2)\exp(-\sigma/3)$
$l=2\begin{cases} Y_{d_{z^2}}=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1) \\ Y_{d_{xz}}=\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi \\ Y_{d_{yz}}=\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi \\ Y_{d_{xy}}=\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin2\phi \\ Y_{d_{x^2-y^2}}=\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos2\phi \end{cases}$	$R_{3d}=\frac{4}{81\sqrt{30}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\sigma^2\exp(-\sigma/3)$

④ 각각의 파동함수가 0이 되도록 하는 지점에서 파동함수가 radial node와 angular node를 갖는다.

구면 좌표계 – $d\tau=r^2\sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$임을 보이시오.



[Problem 5.2] 다음은 수소 원자의 궤도함수 중 하나의 파동함수이다.

$$\psi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}\cos\theta$$

ψ에서 궤도 각운동량의 크기 L을 구하는 과정과 그 결과를 쓰시오. [임용고시 전공B 2017]

[Problem 5.3] <자료>는 수소 원자에서 전자의 바닥 상태(ψ_{1s})와 임의의 상태(ψ_A)를 표현하는 파동함수와 부피 미분소 및 정적분에 대한 것이다.

◎ 정규화된 파동 함수(a_0 : 보어 반지름, r : 거리, θ : 여위각, ϕ : 방위각)

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

◎ $dV = r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$

◎ 정적분 : $\int_0^\infty x^n e^{-bx} dx = \frac{n!}{b^{n+1}}$

<자료>를 활용하여 각 상태에서 전자 확률밀도 식을 r, a_0, π를 포함하는 식으로 쓰시오. 각 상태에서 핵으로부터 전자까지의 거리에 대한 기댓값을 $\langle r \rangle_{1s}$와 $\langle r \rangle_A$라 할 때, 기댓값의 차이를 구하는 적분식을 쓰고, 계산 결과를 a_0를 포함하는 식으로 표현하시오. (단, 적분식은 적분 구간과 $r, \theta, \phi, a_0, \pi$를 포함하여 표현하시오.) [임용고시 2019? 기억 안남]

[Problem 5.4] 수소 원자의 파동함수는 방사방향파동함수(radial wave function) $R(r)$과 각파동함수(angular wavefunction) $\Theta(\theta)$, $\Phi(\phi)$의 곱으로 표현된다.

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$R(r)$과 $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$는 다음과 같으며, a_0는 보어 반지름(Bohr radius)이다.

각도 부분($Y(\theta,\phi)$)	방사 부분($R_{nl}(r)$)
$Y_{p_z}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta$	$R_{1s}=2(\dfrac{Z}{a_0})^{3/2}\exp(-\sigma)$ $R_{2p}=\dfrac{1}{2\sqrt{6}}(\dfrac{Z}{a_0})^{3/2}\sigma\exp(-\sigma/2)$

수소 원자에 대한 설명으로 옳은 것을 <보기>에서 모두 고른 것은?

ㄱ. 1s orbital의 최대 확률 반지름(전자를 발견할 수 있는 확률이 최대인 반지름)은 $1a_0$이다.
ㄴ. 2p orbital에는 angular node 1개, radial node 1개, 총 2개의 node가 존재한다.
ㄷ. 1s orbital의 angular wavefunction $Y_{00}=\sqrt{\dfrac{1}{4\pi}}$ 이다.

파동함수의 확률론적 해석

① 파동함수의 제곱(ψ^2)은 전자가 특정 오비탈의 특정 위치에 있을 때 그 위치에 전자가 존재할 확률밀도(probability density)를 표현한다.

② 방사방향 분포함수($P(r)$)는 파동함수의 제곱을 부피에 대해 적분하여 얻는다.

확률밀도(ψ^2)	방사방향 분포함수($P(r)$)
전자가 (n,l,m) 위치에 있을 때, (r,θ,ϕ)에서 발견될 확률 밀도	전자가 핵으로부터 거리 r에 위치한, 두께 dr인 얇은 구껍질에서 발견될 확률

③ 전자의 최대 확률 반지름(r_{mp})은 $P(r)$을 r에 대해서 미분하여 얻고, 평균 반지름($<r>$) $\int_0^\infty rP(r)dr$로 얻는다. (전체 구간에 대한 적분)

④ 오비탈의 평균 반지름

$$\overline{r_{nl}}=\frac{n^2a_0}{Z}(1+\frac{1}{2}(1-\frac{l(l+1)}{n^2})=r_n(1+\frac{1}{2}(1-\frac{l(l+1)}{n^2})$$

3. 슈뢰딩거 방정식을 이용한 파동함수의 풀이

※ 이체 문제(two-body problem) : 서로 상호작용하는 두 물체의 운동을 다루는 문제
♧ 이체 문제를 그냥 푸는 것은 미친 짓이므로 일체 문제로 해석하여 문제를 풀어낸다.
① Born-Oppenheimer Approx.(Griffiths)　　② 환산 질량 이용(Atkins)

원자 번호가 Z인 원자핵 주위에 전자 하나가 r만큼 떨어져 있는 수소꼴 원자를 생각하자. 이때, 전자의 Coulomb potential은

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{1}$$

으로 주어진다.

이 경우 환산 질량이 μ인 전자가 퍼텐셜 에너지 $V(r)$에 놓인 것으로 생각할 수 있다. 슈뢰딩거 방정식에 의해

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V(r)\psi = E\psi \tag{2}$$

수소꼴 원자는 구면대칭성을 가지므로 구면 좌표계(spherical coordinates)를 이용하는 것이 문제풀이에 유용하다. 구면좌표계에서 라플라시안(델 연산자)의 정의는 다음과 같다.

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{r}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi^2} \tag{3}$$

방정식에 대입하면

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = E\psi \tag{4}$$

수소꼴 원자의 파동함수 $\psi = R(r)Y(\theta,\phi)$로 변수분리된다고 가정하자. 그러면

$$\left(\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E\right)\right) = -Y\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right) \tag{5}$$

좌변과 우변은 서로 다른 변수로 이루어진 식으로만 되어 있어, 항등식의 성질에 의해 양변이 모두 특정한 상수로 결정돼야 한다. 이를 $l(l+1)$이라 하자. 그러면,

$$\left(\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E\right)\right) = l(l+1) \tag{6}$$

$$-Y\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right) = l(l+1) \tag{7}$$

각도방향파동함수 $Y(\theta,\phi)$ 또한 $Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta),\Phi(\phi)$로 변수분리하자.
그렇다면, Y에 대한 방정식은 다음과 같이 기술된다.

$$\frac{1}{\Theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right) + l(l+1)\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\Phi^2} \tag{8}$$

식 (8) 또한 식 (5)와 같은 이유로 상수 값이 되어야 한다. 이를 우리는 m_l^2으로 정의하겠다.
최종적으로, $R(r), \Theta(\theta), \Phi(\phi)$에 대한 식은 다음과 같이 정리된다.

variables	equation	number
$r\,R(r)$	$\left(\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}-E\right)\right)=l(l+1)$	(9)
$\theta(\Theta(\theta))$	$\frac{1}{\Theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right)+l(l+1)\sin^2\theta=m_l^2$	(10)
$\phi(\Phi(\phi))$	$-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\Phi^2}=m_l^2$	(11)

(1) Φ에 대한 방정식

$-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\Phi^2}=m_l^2$의 미분방정식의 해는 다음과 같다.

$$\Phi = Ae^{im_l\phi} \quad \text{(단, } A\text{는 규격화 상수)} \tag{12}$$

※ $\Phi(\phi)=\Phi(\phi+2\pi)$를 만족시켜야 하므로 $e^{2\pi i m_l}=1$ ∴ m_l은 정수

(2) Θ에 대한 방정식

<associated Legendre function>

버금 르장드르 함수는 다음 미분방정식을 만족하는 함수이다. (m은 정수)

$$(1-x^2)\frac{d^2y}{dx^2}-2x\frac{dy}{dx}+\left(n(n+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right)y=0$$

그 해는 다음과 같다.

$$y(x)=A_1P_n^m(x)+A_2Q_n^m(x)ㅇ$$

여기서 $P_n^m(x)$를 제 1종 르장드르 함수, $Q_n^m(x)$를 제 2종 르장드르 함수라 한다.

Θ에 대한 방정식을 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left(l(l+1)-\frac{m_l^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0 \tag{13}$$

$x=\cos\theta$로 치환하면

$$(1-x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2}-2x\frac{d\Theta}{dx}+\left(l(l+1)-\frac{m_l^2}{1-x^2}\right)\Theta=0 \tag{14}$$

① 해 Θ가 제 1종 버금 르장드르 함수인 경우 : $\theta=0$ 또는 $\theta=\pi$에서 Θ가 발산

② 해 Θ가 제 2종 버금 르장드르 함수인 경우 : $\Theta=BP_l^{m_l}\cos\theta$

\- 해의 성립 조건 : l이 음이 아닌 정수, $|m_l|\le l$ (이때, m_l은 정수이므로 유한)

앞서 각도방향 파동함수 $Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$로 정의했으므로 위의 결과를 대입하여 정리하면

$$Y(\theta,\phi)=ABe^{im_l\phi}P_l^{m_l}\cos\theta$$

(3) R에 대한 방정식

R에 관한 방정식인 식 (9)에 R을 곱하면

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}-E\right)R=l(l+1)R \tag{15}$$

이때, 새로운 함수 $u(r)=rR(r)$로 치환하자. 그렇다면 $R=u/r$인 관계가 성립한다. 이를 이용하여 식 (15)를 정리하면 다음과 같다.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2}+\left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)u=Eu \tag{16}$$

이는 Schrodinger 방정식과 유사한 모양이다. Schrodinger 방정식과 같이 미분연산자를 정의하자.

$$\kappa=\frac{\sqrt{-2\mu E}}{\hbar},\ \rho=\kappa r,\ \lambda=\frac{Z\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2\kappa} \tag{17}$$

식 (17)을 이용하면 식 (16)은 다음과 같이 정의된다.

$$\frac{d^2u}{d\rho^2}=\left(1-\frac{\lambda}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)u \tag{18}$$

좌변과 우변의 특성에 대해서 고려하면,

i) 무한대에서의 근사해를 구하면 $\lim_{\rho\to\infty}\frac{d^2u}{d\rho^2}=(1-0-0)u$

원함수와 이계도함수가 동일해지는 꼴로는 $e^{\pm\rho}$꼴이 가능하나 e^{ρ}의 경우 발산하므로 적절한 해가 아니다.
이에 적절한 점근해는 $e^{-\rho}$이다.

ii) $\rho\to 0$인 상황에서를 고려하면 점근해는 ρ^{l+1} 또는 ρ^{-l} 이중 ρ^{-l}은 발산하므로 ρ^{l+1}만 점근해로 취한다.

i)과 ii)에서 $u=\rho^{l+1}e^{-\rho}L(\rho)$이다.
이를 u에 관한 방정식에 대입하면

$$\rho\frac{d^2L}{d\rho^2}+2(l+1-\rho)\frac{dL}{d\rho}+(\lambda-2(l+1))L \tag{19}$$

여기서 L을 ρ에 대한 Tayler projection으로 표현하자.

$$L=\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j \tag{20}$$

이를 미분하면 다음과 같다.

$$\frac{dL}{d\rho}=\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)c_{j+1}\rho^j \tag{21}$$

$$\frac{d^2L}{d\rho^2}=\sum_{j=0}^{\infty}j(j+1)c_{j+1}\rho^{j-1} \tag{22}$$

이 급수들을 원래 미분방정식에 대입하면

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j+1)c_{j+1}\rho^j + 2(l+1)\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)c_{j+1}\rho^j - 2\sum_{j=0}^{\infty} jc_j\rho^j + (\lambda - 2(l+1))\sum_{j=0}^{\infty} c_j\rho^j \tag{22}$$

위의 식은 차수별로 모든 j에 대해 성립해야 하므로, 합의 기호를 포함할 필요가 없다. 따라서,

$$j(j+1)c_{j+1} + 2(l+1)(j+1)c_{j+1} - 2jc_j + (\lambda - 2(l+1))c_j = 0 \tag{23}$$

이를 정리하면

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1)-\lambda}{(j+1)(j+2l+2)} = 0 \tag{24}$$

점화식에서 모종의 정리에 의해 $c_{j+1} \approx \frac{2^j}{j!}c_0$로 정리된다.

Taylor Projection을 계산하면

$$u \approx c_0\rho^{l+1}e^{\rho} \tag{25}$$

$\rho \to \infty$일 때 이 함수는 발산하기에, 식 (24)의 점화식이 일정한 부분에서 끊겨야 한다. c_j는 정의 상 양수이므로 임의의 상수 $j = N$에서 점화식이 끊기기 위해서는 $2(N+l+1)-\lambda = 0$이다. 이때, $l \geqq 0$인 정수이므로 λ는 짝수이다. $\lambda = 2x, \rho = \frac{x}{2}$로 치환하여 식 (19)의 방정식에 대입하면

$$x\frac{d^2v}{dx^2} + (2l+2-x)\frac{dv}{dx} + (n-l-1)v = 0 \tag{26}$$

이 방정식은 버금 라게르 함수를 기술하기에

$$L = CL_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho)\ (\text{단, } C\text{는 상수}) \tag{27}$$

로 쓸 수 있다. 이를 적당히 정리하고, 치환한 변수(ρ, x)를 원상복귀시키면

$$R = J\left(\frac{2r}{na_0}\right)^l \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right)L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \tag{28}$$

<🔎 일반화학 수준에서 hydrogen-like atom의 wavefunction 유도에 대한 conclusion>

1. 수소꼴 원자의 파동함수는 각 방향 부분, 방사 방향 부분으로 분리할 수 있으며, 각도 방향 부분의 경우 θ에 관한 함수와 ϕ에 관한 함수로 다시 분리시킬 수 있다.
2. 모종의 수학적 조건에 의해 $0 \leq l < n$이고, $|m_l| \leq l$이다. 이때, l은 유도 과정에서 음이 아닌 정수를 도입했으며, m_l은 유도 과정에서 수학적 조건에 의해 정수여야 한다.
3. 각도 방향 파동함수, 방사 방향 파동함수 모두 일반항이 있으며, 실험적으로 얻어낸 결론을 기술한 것이 아닌 슈뢰딩거 방정식에 대한 해이다.

4. 수소 원자 방정식에 의해 에너지론적 풀이

hydrogen-like atom의 electron이 갖는 energy는

$$E = -\frac{\hbar^2 x^2}{2\mu} = -\frac{Z\mu e^4}{8\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2\lambda^2}$$

한편, $\lambda = 2n$(n은 integer)라고 이전에 치환했으므로

$$E = -\left[\frac{\mu}{2\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\right]\frac{1}{n^2}$$

특히 hydrogen atom의 경우 $Z=1$일 때 물리 상수들의 결과를 대입하면 간단한 식을 얻을 수 있다.

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2}\,\mathrm{eV}$$

이는 Bohr 모양의 결과와 일치한다.

<🔎 The conclusions of Schrodinger's equation>

① 수소꼴 원자의 파동함수는 수소꼴 원자에 대해서 Schrodinger의 방정식을 풀어서 얻은 해

▷ 기존 Bohr model 등에서 제창된 정상파나 구면파와 달리 수학적 해석을 통해 얻어낸 파동함수 (함수방정식)

② 그럼에도 Bohr model이 근사적인 분석에 대한 model로는 신뢰받는 이유

▷ Schrodinger 방정식을 풀어서 얻은 에너지에 관한 해는

$$E = E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0 n^2 h^2} = -\frac{Z^2}{n^2}(\mathrm{rydberg})$$

이는 Bohr model의 결과와 동일. 에너지가 동일하기에 spectroscopy 또한 큰 유사성을 지님.

▷ 모든 기호적인 모델은 과거 고전적인 모델에서의 결과를 설명하는 데에 문제가 없어야 함.

(부제. 미친 놈이 헛소리하고 있으면 너라면 납득하겠니)

5. quantum number

① principal quantum number(n) : orbital의 energy를 결정

② angular momentum quantum number(l) : orbital의 모양을 결정

③ magnetic quantum number(m_l) : orbital의 orientation을 결정

※ shells, subshells, and orbitals

- shell : n이 변화함에 따라 1개씩 추가, 고전적인 모형에서의 electron shell
- subshell : 동일한 n에 대하여 l이 변화함에 따라 1개씩 추가
- orbitals : m_l이 변화함에 따라 1개씩 추가

[Problem 5.4] $n=3, l=1$인 수소 원자의 오비탈의 최대 확률 반지름(r_{mp})을 구하고, 그 과정을 설명하시오. (단, 방사방향분포함수 $P(r)$ 대신 $\sqrt{P(r)}$을 사용하시오. 아래 표에서 $\rho=\frac{2Zr}{na_0}$이다.) [2020 진산과학고2 고급화학]

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$\frac{1}{8^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
2	1	$\frac{1}{24^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\rho e^{-\rho/2}$
3	0	$\frac{1}{243^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3	1	$\frac{1}{486^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}(4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3	2	$\frac{1}{2430^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/2}$

[Problem 5.5] 다음은 여러 개의 오비탈로 이루어진 집합 (가)에 대한 설명이다. (가)에 속하는 파동함수는 다음과 같은 성질을 띰이 널리 알려져 있다.

[자료 i] 집합 (가)의 궤도함수에 대한 설명

- (가)는 s, p 또는 d 오비탈이다.
- (가)의 방사 마디 수는 2개보다 작다.
- $Y_{(가)}(a,\theta)+Y_{(가)}(a,-\theta)=0$

[자료 ii] 여러 오비탈의 방사방향 파동함수 (단, $\sigma=\frac{Zr}{a_0}$이다.)

방사 부분($R_{nl}(r)$)	
$R_{1s}=2(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\exp(-\sigma)$	$R_{2p}=\frac{1}{2\sqrt{6}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\sigma\exp(-\sigma/2)$
$R_{2s}=\frac{1}{2\sqrt{2}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(2-\sigma)\exp(-\sigma/2)$	$R_{3p}=\frac{4}{81\sqrt{6}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(6\sigma-\sigma^2)\exp(-\sigma/3)$
$R_{3s}=\frac{2}{81\sqrt{3}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(27-18\sigma+2\sigma^2)$	$R_{3d}=\frac{4}{81\sqrt{30}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\sigma^2\exp(-\sigma/3)$

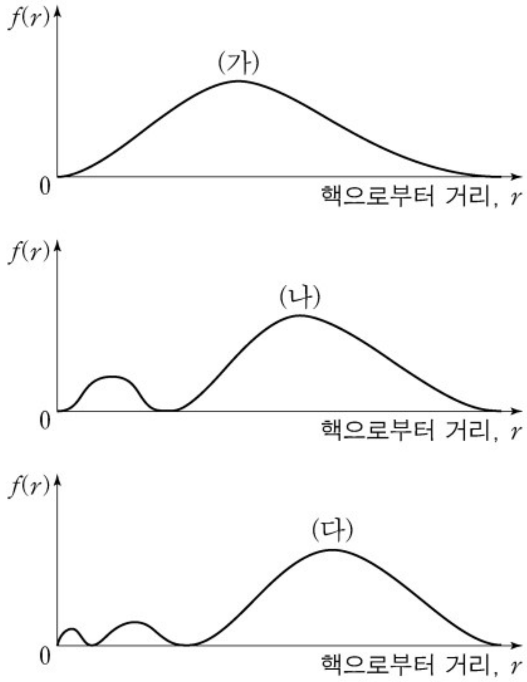
(1) 집합 A에 속하는 모든 파동함수를 n, l 값을 사용하여 나타내시오.

(2) (1)에서 구한 오비탈의 최대 확률 반지름(r_{mp})과 평균 반지름($<r>$)을 구하시오.

[Problem 5.6] 다음은 $1s$ 오비탈의 파동함수를 나타낸 것이다. 점 $(0,0,0)$에서 전자가 존재할 확률밀도를 구하시오. [Atkins p307]

$$R_{1s} = 2(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\exp(-\sigma),\ \ Y_s = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

[Problem 5.7] 그림은 주양자수(n)가 3인 수소 원자 오비탈 (가)~(다)의 방사방향 확률분포함수 $f(r)$을 나타낸 것이다.



이에 대한 설명으로 옳지 않은 것은? [2022 DEET]

① (가)는 구형이다.

② (나)의 전체 마디 개수는 2이다.

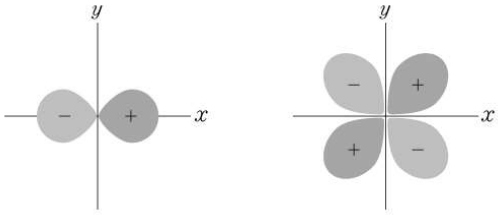
③ (다)의 자기 양자수(m_l)는 0이다.

④ 에너지 준위는 (가)와 (나)가 같다.

⑤ 각운동량 양자수(l)는 (가)가 (다)보다 크다.

종합 문제

[Problem 5.8] 그림은 수소 원자(H)의 원자 궤도함수 (가)와 (나)에 대한 xy평면에서의 단면 모양을 나타낸 것이다.



(가) (나)

이에 대한 설명으로 옳은 것은? [2020 PEET]

① (나)는 $3d_{z^2}$이다.

② 주양자수는 (가)가 (나)보다 크다.

③ 마디의 수는 (나)가 (가)보다 크다.

④ 에너지 준위는 (가)가 (나)보다 높다.

⑤ 각운동량 양자수는 (가)가 (나)보다 크다.

[Problem 5.9] Give the value of quantum numbers (n, l, m_l) and the number of radial nodes and angular nodes for each of the following hydrogen atomic orbitals($\rho = r/a_0$) [KAIST 2011 mid-terms]

$$\text{(a) } \Psi = (32\pi)^{-1/2} a_0^{-3/2}(2 - \rho)e^{-\rho/2}$$
$$\text{(b) } \Psi = (64\pi)^{-1/2} a_0^{-3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin\theta e^{+i\phi}$$
$$\text{(c) } \Psi = 81^{-1}(3\pi)^{-1/2} a_0^{-3/2}(27 - 18\rho + 2\rho^2)e^{-\rho/3}$$
$$\text{(d) } \Psi = 81^{-1}(2/\pi)^{1/2} a_0^{-3/2}(6 - \rho)\rho e^{-\rho/3} \cos\theta$$
$$\text{(e) } \Psi = 81^{-1}(6\pi)^{-1/2} a_0^{-3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}(3\cos^2\theta - 1)$$

[Problem 5.10] 수소 원자에서 가장 낮은 바닥 상태에 있는 전자의 파동함수는 다음과 같다.

$$\psi(r) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad a_0 = 0.529 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$$

물음에 답하시오. [Oxtoby 5.46]

(1) 중심이 핵에 있고 부피가 $1.0\mathrm{pm}^3$인 구 안에서 전자를 발견할 확률은 얼마인가?

(2) 임의의 고정된 방향에서 핵으로부터 52.9pm 거리에 있는 $1.0\mathrm{pm}^3$ 부피 안에서 전자를 발견할 확률은 얼마인가?

(3) 핵에서 52.9pm 거리에 있고 두께가 1.0pm인 구면 껍질 안에서 전자를 발견할 확률은 얼마인가?

Problem Set 6 : 예제 + 5.7, 5.8, 5.46