General Chemistry Ⅰ

단원	Ch 4. Introduction to Quantum Chemistry
학습 주제	Introduction to QM(1)

[1] Preliminaries : Wave Motion and Light

1. 전자기 복사(electromagnetic radiation) : 에너지가 공간을 이동하는 방법 중 하나로, 특히 전자기파 중 빛은 매질이 없어도 파동의 성질을 나타냄.

빛의 성질과 파장, 진동수, 에너지의 관계

① 빛은 전자기파(electromagnetic wave)로 전기장과 자기장이 진행 방향에 수직으로 진동하면서 이동

② 빛의 속도(c)는 $2.998\times10^{8}\mathrm{m\,s^{-1}}$이며, $c=\lambda\nu$이다.

③ 빛에너지는 진동수에 비례하고, 파장에 반비례한다 ▷ $E=h\nu=h(c/\lambda)$

④ 빛은 파장이나 진동수에 따라 X선, 자외선(UV), 가시광선(Vis), 적외선(IR) 등으로 분류

전자파의 종류와 파장과의 관계

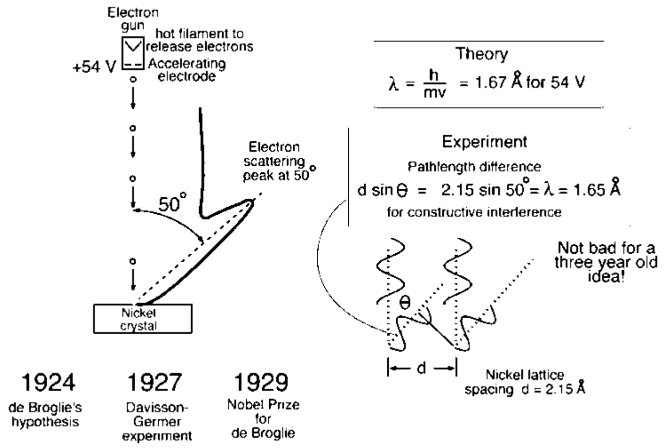
[Example 4.1] 대부분의 마이크로웨이브 오븐은 이용하는 파장이 $2.45\times10^{9}\mathrm{Hz}$이다. 이 빛의 파장을 계산하라.

[2] Evidence for Energy Quantization in Atoms

1. 물질의 파동-입자 이중성

① 전자기 복사선의 파동성 : 파동의 보강 간섭(constructive interference)과 상쇄 간섭(destructive interference)으로 설명되는 회절(diffraction) 현상은 빛(전자기 복사선)의 파동성에 대한 증거

② 전자기 파동성 : Davison-Germer의 diffraction experiment 실험에서 고속의 전자선을 단결정의 니켈에 주사하면 원자들이 회절 격자의 역할을 수행하여 전자의 회절 무늬가 얻어짐.



2. 흑체 복사와 플랑크의 가설(Planck's Hypothesis)

① 흑체(black body) : 모든 파장의 빛을 균일하게 흡수, 방출하는 이상적인 방출체

② 흑체 복사 세기의 파장에 따른 분포의 2가지 특성

- 복사선 세기 분포의 최고점이 증가함에 따라 높은 진동수로 이동한다. ▷ Wien의 법칙
- 온도에 상관없이 복사선의 세기는 진동수가 매우 클 때 0으로 수렴한다.

③ 고전 역학에 의한 흑체 복사의 설명 : Rayleigh-Jeans 법칙, UV catastrophe.

Rayleigh-Jeans의 법칙

[1단계] 흑체 복사 에너지 밀도의 평균은 조화 진동자 에너지 밀도의 평균

▷ $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 =$

[2단계] 파장이 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$사이에 있는 정상파의 모드 수 $g(n)dn$을 세보자. $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ 사이 파장을 갖는 정상파의 총 수는 원점에서 거리 n에서 $n+dn$ 사이의 점 수와 같다. 즉,

[3단계] n_x, n_y, n_z는 모두 양수이고, 정상파는 수직인 2개의 편광방향을 가지므로..

[4단계] 정상파 조건에서 $n = \dfrac{2L}{\lambda}$이므로

$dn =$

[5단계] $g(n)dn$을 $g(\nu)d\nu$에 대한 식으로 변환..

[6단계] 수밀도함수 $N(\nu)d\nu = \dfrac{g(\nu)\, dnu}{L^3}$이므로

[7단계] $u(\nu, T)d\nu = N(\nu)d\nu \times kT =$

kT를 곱해주는 이유는?

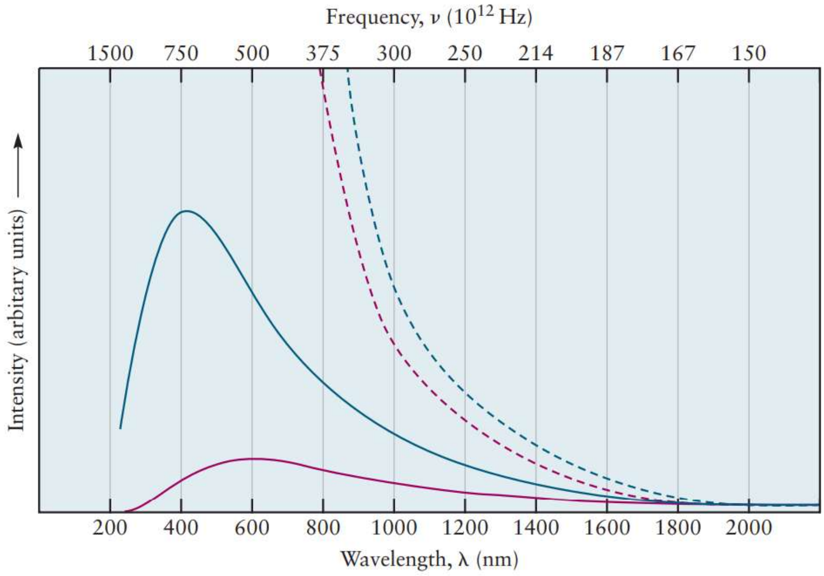
[Problem 4.1] 위에서 구한 Rayleigh-Jeans 법칙에 의한 분포식에서 $\lim\limits_{\nu \to \infty}$와 $\lim\limits_{n \to 0}$을 구하라. 이를 토대로 결론이 타당한지 논하라.

ⓐ 열에 의해 흑체 표면의 진동하는 전기 전하가 가속되면 전자기파가 발생

ⓑ 공급된 열에너지는 모든 진동자들이 나누어 가져(진동자의 평균 에너지는 에너지 균등 분배 원리에 따라 kT로 나타냄), 매우 높은 진동수의 진동자도 들뜨게 됨.

ⓒ 흑체 복사에 대한 Rayleigh의 식은 낮은 진동수에서는 실험 결과와 일치하나 높은 진동수에서는 에너지가 무한히 높아지게 되며 이는 실제 현상과는 다르다. 이를 자외선 파탄(Ultraviolet catastrophe)라 한다.

FIGURE 4.8 The dependence of the intensity of blackbody radiation on wavelength for two temperatures: 5000 K (red curve) and 7000 K (blue curve). The sun has a blackbody temperature near 5780 K, and its light-intensity curve lies between the two shown. The classical theory (dashed curves) disagrees with observation at shorter wavelengths.



④ 흑체 복사에 대한 Planck의 해석

$$E = nh\nu$$

ⓐ 진동자의 에너지는 불연속적이고 한정된 값 ▷ 에너지의 양자화

ⓑ 진동자들은 자신의 고유 진동수가 정해져 있어, 각 진동수에 해당하는 에너지가 들어오면 들뜰 수 있다.
▷ 높은 진동수를 가진 진동자는 기벽으로부터 큰 에너지를 공급받지 못하면 들뜨는 것이 불가.

ⓒ Planck 분포식

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \times \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

Planck의 법칙

[1단계] 흑체 복사에서 여러 개의 조화 진동자가 온도 T에서 열적 평형 상태에 있다면 단위 부피에 에너지 E를 갖는 진동자의 수는 Boltzmann 분포를 따른다.

[2단계] $u(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\left(\frac{k\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}\right)$임을 설명하자.

[3단계] 온도 T에서 계가 에너지 E를 가질 확률은 이산확률분포를 갖는다.

(1) 왜?

(2) 그렇다면 $P(E) =$

(3) 그렇다면 기댓값 $\langle E \rangle$는?

[4단계] 플랑크는 양자 가설에서 $E=nh\nu$로 양자화되어 있다고 생각했다. $e^{-\frac{h\nu}{kT}}=x$로 치환하고 무한등비급수 이용해 정리하자.

[5단계] 최종적으로 정리된 식에서 $u(\nu)d\nu$ 구하라.

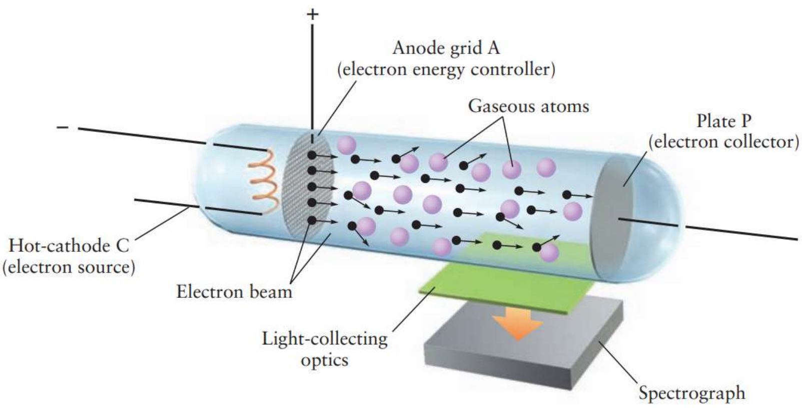
Planck 법칙은 모든 온도에서의 흑체 복사 스펙트럼을 설명한다.

1. Wien의 복사식 : 조건 및 전개

2. Rayleigh-Jeans의 법칙 : 조건 및 전개

3. Franck-Hertz 실험과 원자의 에너지 준위

FIGURE 4.18 Apparatus of Franck and Hertz that demonstrates the quantization of energy in atoms. Gaseous atoms collide with electrons and gain energy by collisions only when the energy of the electron exceeds a certain threshold. The excited atom then emits a photon whose frequency is determined by the energy transferred to the atom during the collision.



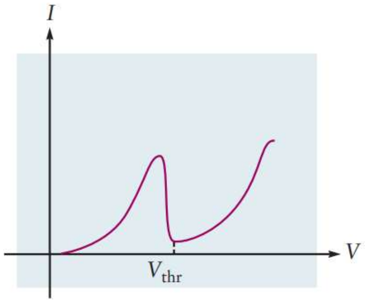


FIGURE 4.19 The current in the Franck–Hertz experiment shows a sharp change at a particular value of the accelerating voltage, corresponding to the threshold for energy transfer from the electron to a gaseous atom.

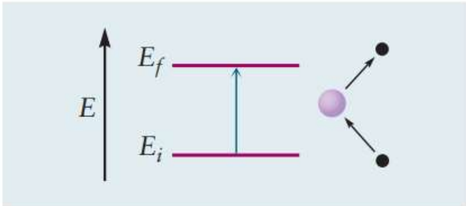


FIGURE 4.20 The Franck–Hertz experiment measures directly the separation between energy levels of the atom by measuring the energy lost by an electron colliding with the atom.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\triangle E} = \frac{hc}{e V_{thr}}$$

$$\nu = \frac{\triangle E}{h} = \frac{e V_{thr}}{h}$$

① 전자로부터 기체 원자로 에너지 전이가 발생하는 한계가 되는 특정한 가속 전압(V_{thr})에서 전류가 급격한 변화를 보인다.

② 기체 원자들이 전자들과 충돌할 때 전자의 에너지가 특정한 한계 이상일 때만 에너지를 얻게 된다.

[Example 4.2] 수은 증기를 이용한 Franck-Hertz 실험에서 처음 2개의 한계 전압은 4.9V와 6.7V이다. 수은 원자가 이 한계 전압을 지날 때 방출되는 빛의 파장을 계산하시오.

3 The Bohr Model : Predicting Discrete Energy Levels in Atoms

1. 보어의 가정

① 각운동량(angular momentum, L)의 양자화

$$L = m_e vr = n\frac{h}{2\pi}\ (n = 1, 2, 3 \cdots)$$

② 원자 내의 전자가 한 상태에서 다른 상태로 전이할 때 광자를 흡수하거나 방출(이때 광자가 갖는 에너지의 크기는 두 궤도의 에너지 차이와 같다.)

2. 유도 과정

① 러더퍼드의 행성 모형에서 수소 원자의 에너지(Z는 양성자 수로 수소의 경우에는 1, Ze는 핵전하량)

$$E = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

② 전자를 핵으로 잡아당기는 쿨롱 힘과 구심력의 관계

$$|F_{coulomb}| = |m_e a| \ \Rightarrow\ \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_e\frac{v^2}{r}$$

③ 전자의 허용된 궤도 반지름(각운동량 양자화와 위의 식을 r에 대해 정리하여 구함)

$$r_n = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi Z e^2 m_e} = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad (n = 1, 2, 3 \cdots)$$

▷ a_0는 보어 반지름(Bohr radius)으로, $1a_0 = 5.29 \times 10^{-11}\mathrm{m} = 0.529\,\text{Å}$ $\left(a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_e}\right)$

④ 전자의 허용된 궤도에서의 속도 : 전자의 허용된 궤도 반지름을 각운동량 양자화 조건에 대입

$$v_n = \frac{nh}{2\pi m_e r_n} = \frac{Ze^2}{2\epsilon_0 nh} \quad (n = 1, 2, 3 \cdots)$$

⑤ 수소 원자의 양자화된 에너지

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0} \times \frac{1}{n^2} = -(2.18 \times 10^{-18}\mathrm{J})\frac{Z^2}{n^2} \qquad (n = 1, 2, 3 \cdots \infty)$$

※ 뤼드베리 상수(Rydberg constant, R)의 값은 $2.18 \times 10^{-18}\mathrm{J}$

⑥ 원자 스펙트럼 : 보어 모형에 따른 해석(에너지 보존 : $E_i = E_f + h\nu$, 방출 스펙트럼의 경우 $n_i > n_f$)

$$\nu = \frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0 h^3} = (3.29 \times 10^{15} s^{-1}) Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \qquad (n = 1, 2, 3 \cdots \infty)$$

[Example 4.3] Li^{2+}의 $n = 2$인 상태를 생각하라. Bohr 모형을 이용하여 전자 궤도의 반지름, 전자의 속도, 그리고 핵과 전자가 무한히 떨어져 있을 때를 기준으로 한 이온의 에너지를 계산하시오.

3. 보어 모형의 응용과 한계

① 수소 원자의 선 스펙트럼 계열 ▷ 수소 원자의 경우 Bohr model로 해석해도 충분하다.

라이먼(Lyman) 계열	발머(Balmer) 계열	파셴(Paschen) 계열
$n \geq 2$인 전자가 $n = 1$인 K 껍질로 전이	$n \geq 3$인 전자가 $n = 2$인 L 껍질로 전이	$n \geq 4$의 전자가 $n = 3$인 M껍질로 전이
자외선(UV)	가시광선(Vis)	적외선(IR)

▷ 파장은 완전히 지정되지는 않음, n의 값에 따라 더 짧아질 수 있다.

② 보어 모형의 한계

- 전자가 하나보다 많은 전자와 이온들의 에너지 전위와 스펙트럼을 예측할 수 없음.
- 각운동량의 양자화($m_e vr = nh$)의 가정에 이론적 근거가 없음.
- 보어 이론에서의 원궤도는 양자 역학에서 허용되지 않음.

4 Evidence for Wave-Particle Duality

1. 광전 효과(photoelectric effect)

① 광전 효과 : 금속에 문턱진동수(threshold frequency, ν_0) 이상의 에너지를 가진 빛을 주면 표면에서 전자가 튀어나오는 현상 ▷ 빛의 입자성

$$E_{\max} = \frac{1}{2}m_e v^2 = hnu - \phi = h\nu - h\nu_0$$

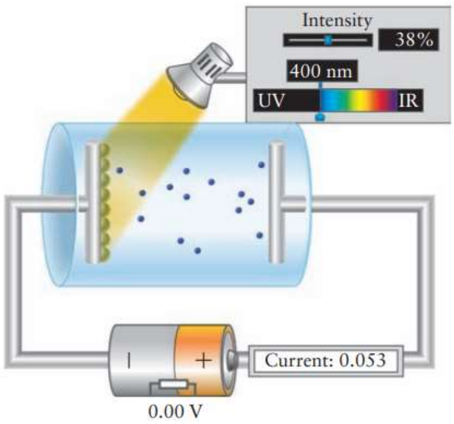
② 일함수(work function, ϕ) : 전자를 금속으로부터 무한히 먼 거리로 떨어트리는 데 필요한 최소 에너지로, 금속마다 고유한 값을 가짐.

③ 광전 효과의 특징

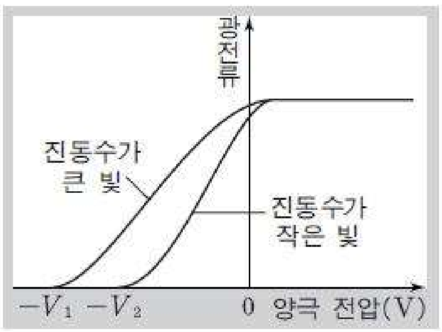
- 복사선의 진동수가 각 금속의 ν_0보다 작으면 전자는 방출되지 않음.
- 복사선의 세기가 아무리 작아도 빛의 진동수가 ν_0보다 크면 전자가 순간적으로 튀어나옴.
- 방출된 전자의 운동 에너지는 쪼여준 빛의 진동수에 선형으로 비례

FIGURE 4.25 In a photoelectric cell (photocell), light strikes a metal surface in an evacuated space and ejects electrons. The electrons are attracted to a positively charged collector, and a current flows through the cell.

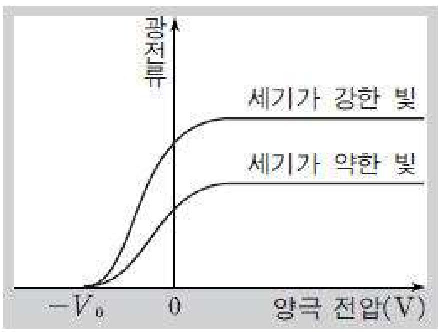
–



④ 광자(photon) : Albert Einstein은 광전 효과 실험을 통해 전자기 복사선인 빛이 입자로 구성된다고 설명하고, 그 입자를 광자(photon)으로 명명 ▷ $E_{photon} = h\nu$



빛의 세기가 일정한 경우



빛의 진동수가 일정한 경우

[Example 4.4] 파장이 400nm인 빛이 광전지의 세슘(Cs) 표면에 주사될 때 전자들의 최대 운동 에너지($E_{\max}$)는 $1.54 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}$이었다. 세슘의 일함수($\Phi$)와 금속으로부터 전자를 방출할 수 있는 가장 긴 파장($\lambda_{\max}$)을 계산하시오.

양자화의 관점에서 정상파, 보어의 각운동량 양자화에 대한 재조명

○ 정상파(standing wave) : 파장과 진폭이 똑같고 반대 방향으로 진행하는 두 파동이 중첩되어 파동이 서있는 것처럼 보이는 파동

○ 정상파에서 허용된 파장의 조건 : 파장의 양자화(양자화의 일종)

$$L = n\frac{\lambda}{2}\ (n = 1, 2, 3, \cdots)$$

- 정상파에서 줄의 끝이 고정되어 있어 다른 값을 가지는 파장이 생기지 않음.
- 기본 진동(fundamental vibration) : $n=1$일 때의 진동 또는 첫 번째 조화 진동

○ 원형 정상파의 허용된 파장의 조건

$$2\pi r = n\lambda\ \ (n = 1, 2, 3\cdots)$$

○ 보어의 각운동량 양자화의 재조명(원형 정상파 조건과 연결)

$$m_e vr = n\frac{h}{2\pi}\ \Rightarrow\ 2\pi r = n\left(\frac{h}{m_e v}\right) = n\lambda$$

2. 파동-입자 이중성(wave-particle duality) : 빛, 입자는 파동성과 입자성을 동시에 가짐

① 빛의 파동-입자 이중성 : 빛에 관계된 Planck 식과 Einstein 식을 조합

$$E = mc^2 = h\nu\ \ \therefore\ \ \lambda = \frac{h}{mc}$$

② 드브로이 식(De Broglie equation) : 물질을 구성하는 입자의 파동성을 설명하기 위해 ⓐ의 광속을 입자의 속력으로 바꾸어 표현

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

- 질량(m)이 큰 경우 : λ가 작아져 거시적인 물체는 파동 운동하는 것처럼 보이지 않는다.
- 질량(m)이 매우 작은 경우 : 작지 않은 λ를 가져 파동-입자 이중성을 뚜렷하게 보인다.

3. 전자 회절

① De Broglie 식이 맞으면 De Broglie 파장이 격자 간격과 비슷한 입자들도 결정에 의해 회절 현상을 보여야 한다.

② Davison-Germer experiment

$$K = \frac{p^2}{2m} = qV = eV\ \Rightarrow\ p = \sqrt{2meV}$$

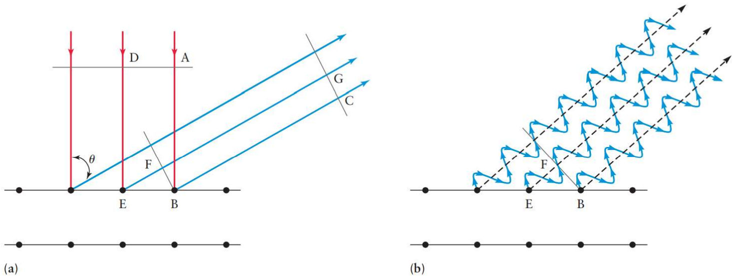
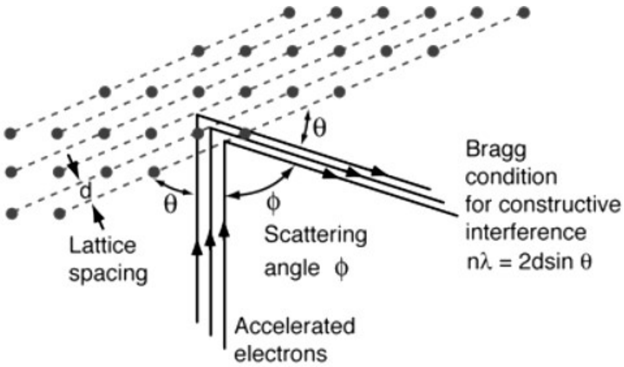


FIGURE 4.32 Geometry for diffraction of electrons at a solid surface. (a) Incident waves representing the incoming electron beam are shown as lines for simplicity. (b) Scattered waves after electrons collide with the surface illustrate constructive interference by which the diffracted beams are generated.

[Example 4.5] 속도 $1.0\times10^6\,\mathrm{m/s}$로 움직이는 전자와 속도 $30\,\mathrm{m\,s^{-1}}$로 던진 질량 145g인 야구공의 De Broglie 파장을 계산하시오.

Davison-Germer Experiment



(ex) $\phi=50^\circ$, $d=0.91$ Å, $n=1$

(1) 54V로 가속

① Bragg 식

② 대입

(2) 54eV로 가속

※ Lorentz 인자(γ)를 사용해야 하나?

$E_0=m_0c^2=$

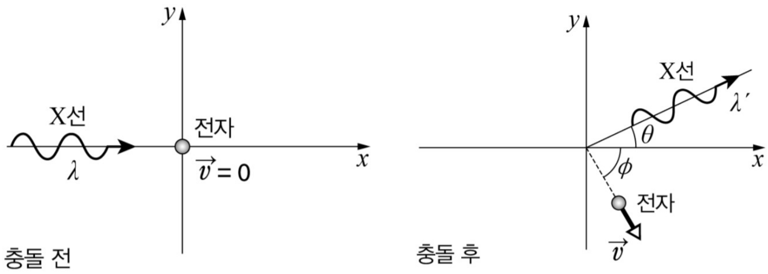
$E_0>K$ $\therefore$ γ 안써도 됨!

(3) 동일 파장을 갖는 광자의 에너지

4. 컴프턴 산란

컴프턴 산란

[상황 설정] 보통의 경우 파동의 파장은 변화하지 않지만, 컴프턴 산란의 특수한 경우에서는 파장이 변함이 확인되었다. 초기 λ의 파장을 갖는 X선이 전자를 때려 광자는 θ의 각으로, 전자는 ϕ의 각으로 산란된다.



※ 충돌 전후의 물리량

	처음	나중
광자 에너지		
x방향 광자 운동량		
y방향 광자 운동량		
전자 에너지		
x방향 전자 운동량		
y방향 전자 운동량		

① 운동량 보존 법칙을 사용하여 p_e^2을 구하자.

② 상대론식을 이용하여 p^2c^2을 구하면?

③ ①과 ②의 결과를 이용하여 정리하면..

④ $\triangle\lambda=$

2) 해석

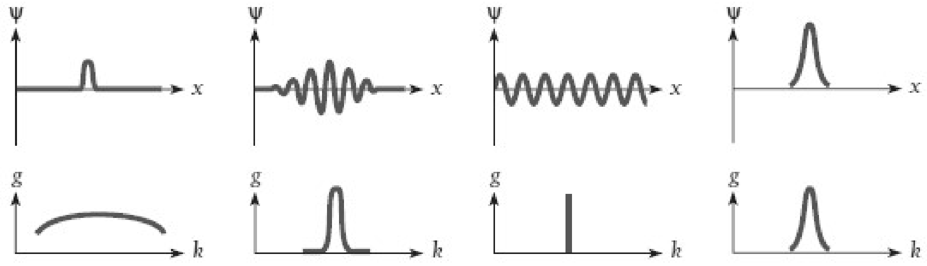
① $\phi=0^\circ$ ② $\phi=30^\circ$ ③ $\phi=90^\circ$

5. Heisenberg의 Uncertainty Principle

① 내용 : 입자의 위치와 운동량을 동시에 정확하게 측정할 수 없다. ▷ 원자핵 주위의 전자는 확률적으로 묘사(오비탈)

② 위치와 운동량의 상보성 : 위치를 명시하면 운동량에 대한 정보를 잃고, 운동량을 명시하면 위치에 대한 정보를 잃는다.

③ 움직이는 입자는 파군으로 여길 수 있다. 고립된 파군은 다른 파장의 무수히 많은 파들의 중첩이다. 이때, $\triangle x$가 줄어들면 $\triangle k$가 커지고, $\triangle x$가 커지면 $\triangle k$가 작아진다. 이때 ψ가 종 모양의 가우스 함수 형태(가장 오른쪽)일 때 $\triangle x \triangle k$는 $\frac{1}{2}$로 최소이다. 이때 $p = \hbar k = \frac{k}{2\pi}$이므로 $\triangle x \triangle p \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{1}{2}\hbar$



$$\triangle x \triangle p \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{1}{2}\hbar$$

[Problem 4.2] Heisenberg의 불확정성 원리를 기반으로 에너지-시간 불확정성 원리를 유도하라.

Problem Set 3 : 예제 + 4.9, 4.17, 4.21, 4.33, 4.56, 4.58