

## General Chemistry I

단원	Ch 5. Quantum Mechanism and Atomic Structure
학습 주제	Polyelectronic atoms

### 1 Shell Model for Many Electron Atoms

#### SCF 가정(자체일관성 장 궤도함수 근사법)

- ① 각 전자는 유효장 하에서 운동하며,  $i$ 번째 전자에 미치는 유효장은 이 전자의 위치  $r_i$ 에 의존
- ② 전자  $i$ 의 유효장은 다른 전자와의 상호작용을 평균함.  $\therefore r_i$ 만 유효장의 기술에 사용
- ③ 유효장은 구면 대칭성을 가지며, 각도 의존성이 없다.  
 $\rightarrow$  유효장이 각도에 의존하지 않아 회전 운동을 고려하지 않아도 문제가 X  
 $\therefore$  Atomic Orbital 개념을 도입할 수 있다.

#### 1. Hartree 궤도함수

- ① 단전자 궤도함수, 에너지 준위를 얻었을 때 수소꼴 원자에서와 비슷
- ② 궤도함수 :  $\varphi_\alpha \rightarrow$  단전자 궤도함수의 곱

에너지 :  $\epsilon_\alpha$

(ex) Li 원자는 3개의 전자를 갖는다. 각 전자의 핵으로부터 거리를  $r_1, r_2, r_3$ 라 할 때,  $\psi_{atom}=?$

#### ③ 특징

- 각도 의존성이 수소꼴 원자 궤도함수와 동일  $\rightarrow$  각 궤도함수에  $l, m_l$  부여
- 수소꼴 원자의 방사상 마디 특징을 따름  $\rightarrow$  주양자수  $n$  정의
- Hartree 궤도함수는  $n, l, m_l, m_s$ 가 모두 관여  $\rightarrow 2n^2$ 개의 오비탈!



John C. Slater

#### Slater determinant (1929)

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$



#### “Hartree-Fock method (1930)”

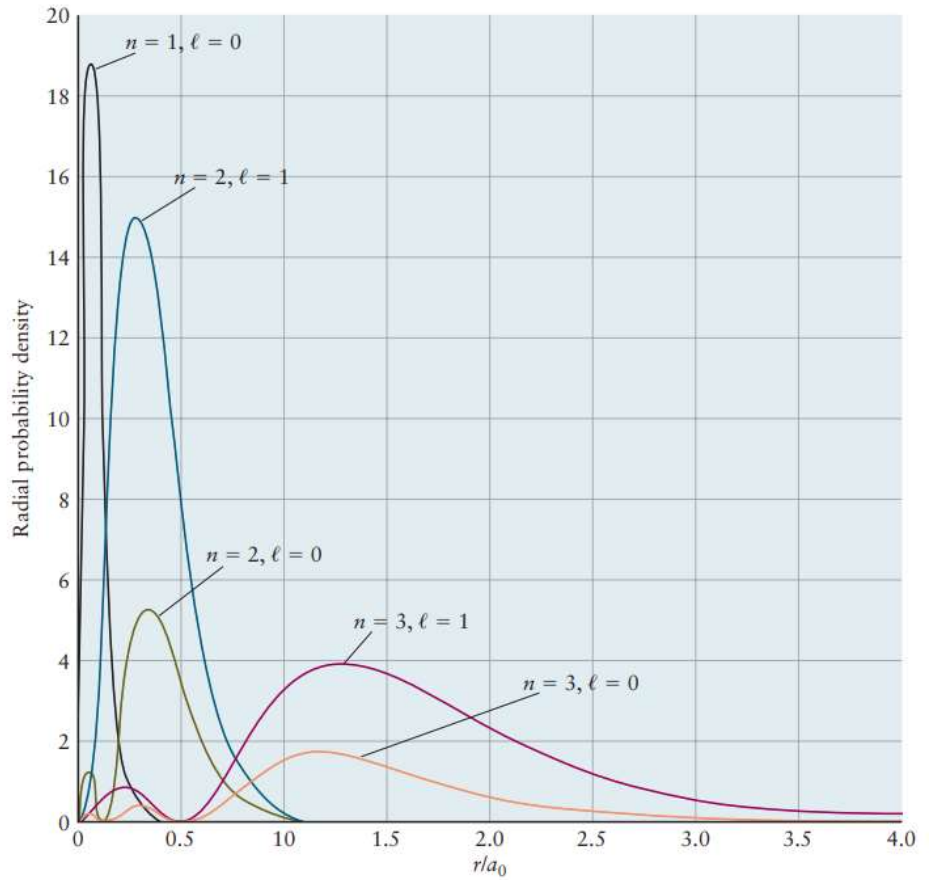


Vladimir A. Fock

## 2. Hartree 궤도함수의 크기와 모양

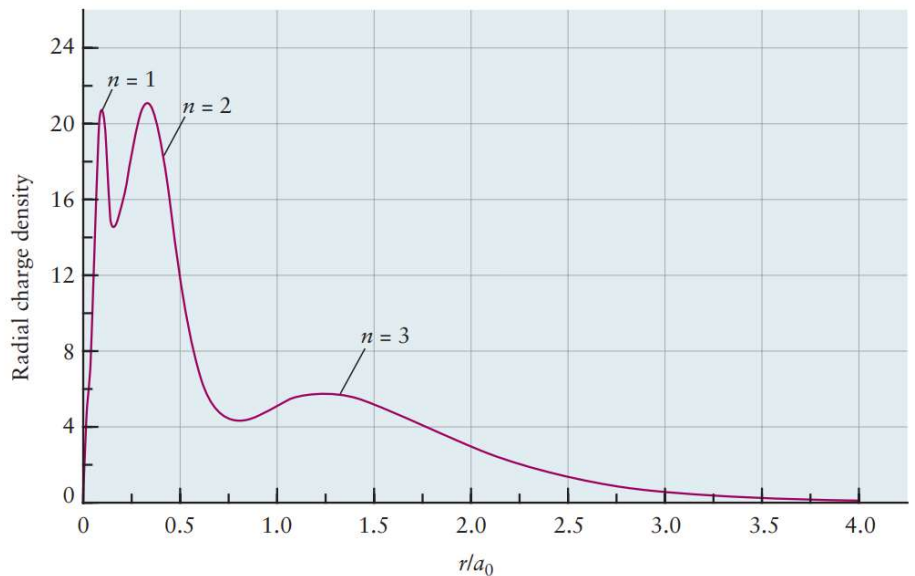
- ①  $l$ 값이 다르더라도  $n$ 이 동일하면 서로 비슷한 위치에서  $P(r)$ 이 최대  
 → 전자가 이들 궤도함수에 이루어진 껍질에 배치  
 - 껍질 : 같은 주양자수  $n$ 을 갖는 궤도함수의 집합

**FIGURE 5.16** Dependence of radial probability densities on distance from the nucleus for Hartree orbitals in argon with  $n = 1, 2, 3$ . The results were obtained from self-consistent calculations using Hartree's method. Distance is plotted in the same dimensionless variable used in Figure 5.14 to facilitate comparison with the results for hydrogen. The fact that the radial probability density for all orbitals with the same value of  $n$  have maxima very near one another suggests that the electrons are arranged in "shells" described by these orbitals. (Adapted from Eisberg, R. *Fundamentals of Modern Physics*, page 399, Figure 13-2, Wiley, 1961.)



- ② 궤도함수를 모두 합한다 : 방사전하밀도분포함수( $\rho(r)$ )  
 →  $n$ 에 따른 전자의 확률함수는  $\rho(r)$ 에 비례

**FIGURE 5.17** The radial charge density in the argon atom as calculated by Hartree's method. The charge is arrayed into three shells corresponding to the values 1, 2, and 3 for the principal quantum number  $n$ .



### 3. Shielding Effect

- ① Hartree 궤도함수 에너지 :  $\epsilon_n$ 은  $n, l$ 에 의존  $\rightarrow n$ 에 대한 축퇴가 풀린다  
 ② 평균 반지름과 에너지 : 수소꼴 원자에서와의 비교

	Hartree 궤도함수	수소꼴 원자 파동함수
에너지	$\epsilon_n = -\frac{Z_{eff}^2}{n^2}(\text{rydberg})$	$E_n = -\frac{Z^2}{n^2}(\text{rydberg})$
평균 반지름	$\overline{r_{nl}} = \frac{n^2 a_0}{Z_{eff}} \left(1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right)\right)$	$\overline{r_{nl}} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left(1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right)\right)$

- ③ Slater 규칙 : 가리움 상수  $S$ 를 구하는 방법

- (i) 군 순서 :  $n$ 에 따라 증가  
 (1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s 4p) (4d)(4f)..  
 - s, p는 같은 군으로, d, f는 각각 하나의 군으로 간주  
 (ii) 더 높은 군의 전하는 낮은 군의 전자를 가려막지 않음.  
 (iii) 같은 군은 포함시켜서 계산  
 (iv) 가려지는 정도에 대한 경험적 기여도를 통해  $S$ 값 계산,  $Z_{eff} = Z - S$

		(ns, np)	(nd, nf)
같은 군		0.35씩 기여	
다른 군	(n-1)	0.85 기여	1 기여
	(n-2) ↓	1 기여	

**[Problem 5.11]** Slater 규칙을 이용하여 O의 최외각 전자와 2s 오비탈에 대한 전하와 유효 핵전하( $Z_{eff}$ )를 구하시오.

- ④ 에너지 순서 :  $\epsilon_{ns} < \epsilon_{np} < \epsilon_{nd}$

### 4. 전자 배치 규칙

규칙명	내용	위배 시
쌓음 원리	전자는 에너지가 낮은 오비탈부터 차례대로 채워진다	틀린 상태
파울리 배타 원리	4가지 양자수가 모두 일치하는 전자는 2개 이상 존재하지 않는다.	<b>존재 불가</b>
훈트 규칙	① 에너지가 같은 Hartree 궤도함수에 전자가 채워질 때, 홀전자 수가 최대한 많은 방향으로 채워진다. ② 스핀이 평행한 상태가 가장 에너지가 낮은 배치이다. (같은 에너지 준위의 다른 오비탈)	틀린 상태

### ③ Photoelectron Spectroscopy

#### 1. 광전자 분광법(PES)

① 원리 : 광전 효과

$$IE = h\nu_{pho} - \frac{1}{2}m_e v_e^2$$

$$\frac{1}{2}m_e v_e^2 = h\nu_{photon} - IE$$

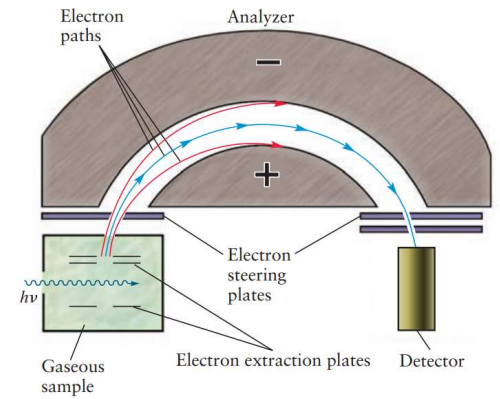
#### 2. 이온화 에너지 스펙트럼

① Koopman 근사 :  $IE_\alpha = -\epsilon_\alpha$

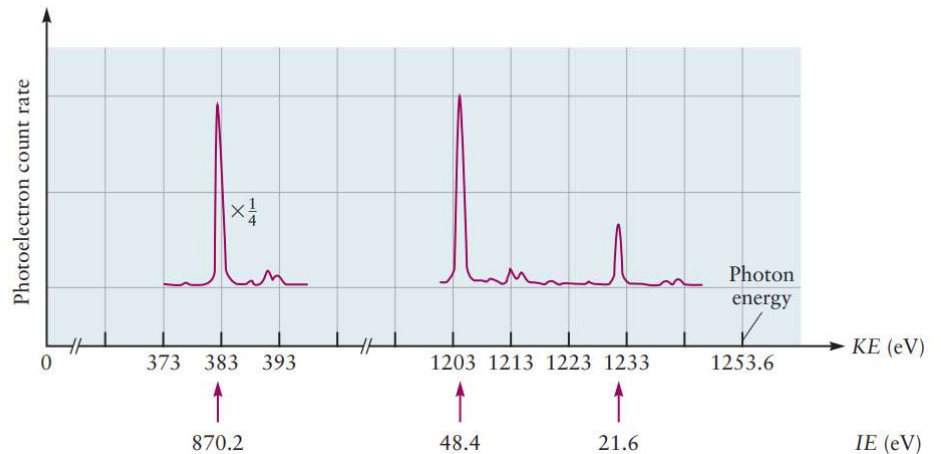
- 고정된 궤도함수 근사법 : 전자를 잃어도 전자의 궤도함수의 에너지 준위는 동일 (relaxation에서 energy loss=0이라 가정)

② (ex) Ne :  $1s^2 2s^2 2p^6$

**FIGURE 5.22** The energy of photoelectrons is determined by measuring the voltage required to deflect the electrons along a semicircular pathway between two charged metallic hemispherical plates in vacuum so that they arrive at the detector.

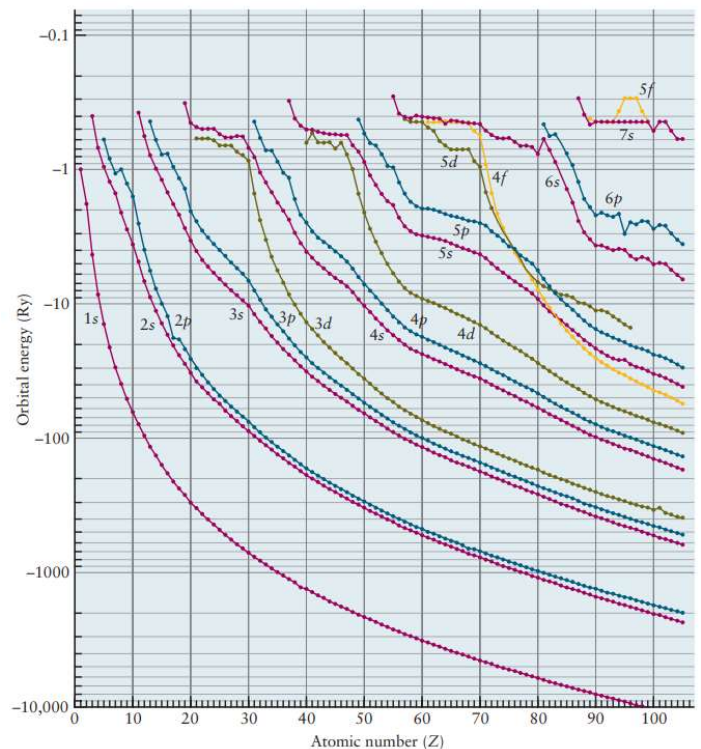


**FIGURE 5.23** Photoelectron spectrum of neon. The spectrum shows three peaks, demonstrating that the electrons of neon are organized in three bonding states of distinct energy values. The peak at 383.4 eV has been reduced by a factor of 4 for display on the same scale as the other two.



- KE가 작을수록 에너지 준위 낮다.
- KE가 높을수록 에너지 준위 높다.
- orbital energy calculation에서 전자 침투 효과 고려 안함  
→  $n$ 과  $l$ 에 의해서 결정, 거리 순서

▷ 그래프 해석 : 여러 subshell에서



## An Quantum Mechanical Approach to Periodicity

### 1. 입자의 반경

- ① 동적 입자의 반지름은 주기 증가에 따라 증가
- ② 동주기 입자의 반지름은 족 증가에 따라 감소

**[Problem 11.12]** Slater 규칙에 의해  $s-p$  구역의 동주기 원자에서  $Z_{eff}$ 는  $Z$ 에 따라 증가하는 재현성을 가짐을 보여라.

### 2. 이온화에너지

- ① 동주기에서는 이온화에너지가 원자 번호에 따라 증가
- ② 동족에서는 이온화 에너지가 원자 번호에 따라 감소
- ③ 동주기 원자 : 예외
  - $2 \rightarrow 13$ 족 :
  - $15 \rightarrow 16$ 족 :

### 3. 전자 친화도(Electron Affinity)

- 예외 많다.
- 오른쪽 한 칸 움직인 IE 변화를 따르는 경향성