

# 09

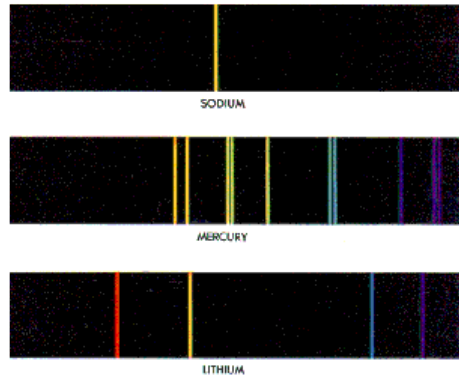
## CM 실패-수소휘선

배움에 대한 흥분이 젊음과 늙음을 구별한다.  
배우고 있는 한 당신은 늙지 않는다.  
- 로절린 알로우 -

### ■ 휘선 관찰

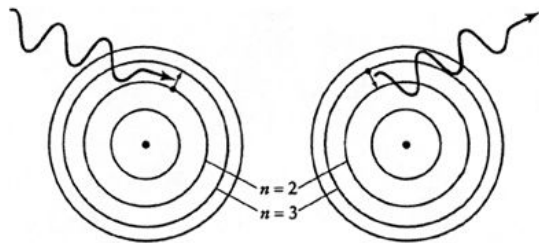
1752년 멜빌(Thomas Melvill, 1726-1753)은 뜨겁게 달궈진 발광기체에 서 나온 밝은 빛을 슬릿을 통과시킨 다음 스펙트럼을 이용하여 색분리를 하면, 연속스펙트럼(continuous spectrum)이 아닌 휘선스펙트럼(emission line spectrum)이 나타나는 것을 관찰하였다. 이는 불꽃반응 실험(flame test)라고 불리우며, 원소(순수성분)를 태우게 되면 물질마다 고유의 불꽃색을 보이게 된다는 것이다. 비소(As)는 청색, 나트륨(Na)는 진한 노랑, 리튬(Li)은 빨강색의 불꽃을 내며, 이들이 프리즘을 통과하여 휘선을 만들면 색이 분리되어 밝은 선이 보이게 된다. 어떤 두 원소도 똑같은 휘선을 갖지 않는다는 것을 관찰하였다. 차가운 분자에 백색광을 조사한 다음 동일한 방법으로 스펙트럼을 얻으면, 이번에는 휘선과는 반대로 암선이 나타난다. 이는 흡수스펙트럼

(absorption spectrum)으로 회전과 정확히 일치하는 위치에 나타난다. 즉 대상 분자에 열에너지를 공급하여 방출되는 열복사와 백색광을 흡수하는 파장위치가 일치하는 것을 통해 원자내부를 해석할 수 있는 실마리를 제공하게 된다. 또한 벨빌의 관찰은 19세기에 들어서 프라운호퍼에 의한 태양 스펙트럼의 관찰과 키리히호프의 헬륨 발견에 영향을 주었다. 태양을 둘러싸는 여러 가지 기체상 원자에 의하여 흡수된 회전스펙트럼이 프라운호퍼선에 썩기모양으로 나타난다.



[Na, Hg, Li의 회전스펙트럼]

불꽃이나 아크/진공방전 실험에서 회전이 발생하는 이유는 에너지의 흡수와 방출로 인한 원자내 전자의 원자궤도 변화로 설명된다. 흡수한 에너지에 의해 전자가 여기상태(exited state)되고 그에 따라 흡수스펙트럼이 나타나는 반면, 에너지 방출과 함께 바닥상태(ground state)로 전자가 이동하게 되면 회전스펙트럼이 나타난다. 지금이야 에너지 준위라는 개념을 알고 있기에 쉽게 이해할 수 있지만, 고전물리학이 지배하던 당시에는 에너지 준위는 불연속적인 에너지 개념이므로 도입되지 않았던 개념이다. 수소 회전 스펙트럼을 해석하는 과정에서 이 개념



[에너지의 흡수와 방출]

이 도출된다.

## ■ 수소 회선

가장 단순한 원자인 수소도 가시광에서 4개의 회선이 관찰된다. 수소를 채운 유리관을 방전시킨 다음 멜빌의 방법대로 스펙트럼을 얻으면, 656(red), 486(blue green), 434(green), 410(violet) nm의 파장을



■ 수소 회선 스펙트럼

지닌 빛으로 분리된다. 이들의 회선은  $H\alpha \sim H\delta$ 로 구분하여 불린다. 이들의 배열은 별다른 규칙이 없어 보일 수 있지만, 회선이 나타나는 진동수(파장)의 규칙을 찾아내면서 에너지의 불연속성이 더욱 명확해졌고, 에너지의 양자화 개념이 정립되었다.

물리학과는 전혀 무관한 스위스 수학교사였던 발머(Johann Balmer, 1825-1898)는 수소의 회선스펙트럼에서 어떤 일정한 수학적 규칙성을 찾아낸다. 당시 수소스펙트럼의 규칙성은 파동성으로 해석하여, 파동의 기계적인 조화로부터 발생하는 간단한 조화비라고 생각

했었다. 1885년에 발견한 발  

$$\frac{9}{5}a : \frac{16}{12}a : \frac{25}{21}a : \frac{36}{32}a \quad \lambda = \frac{n^2}{n^2 - 4} a$$
 며 공식(Balmer formula)은

■ 발머의 수학적 규칙성

경험식으로 가시광에서 나타

나는 4개의 휘선간의 규칙성으로 유도하였다. 상수  $a$ 를 364.56 nm로 볼 때,  $H\alpha$ 부터  $H\delta$ 까지 일정한 분수비를 보였다. 4개의 가시광 휘선은  $n$  값이 3~6일때 해당하는 값으로,  $n$ 이 7이상일 때도 가시광으로는 나타나지 않지만 자외선영역의 휘선이 존재할 수 있음을 식으로 유추해 볼 수 있다.

## ■ 리드버그 식

3년뒤, 리드버그(Johannes Rydberg, 1854-1919)는 발머의 수학적 해석에서 사용한 파장대신에 그 역수인 진동수형태로 해석한 관계식을 도출하였다. 일반적인 상관식을 유도하여 다양한 영역의 전자기파에서도 휘선이 나타날 수 있음을 보였다. 리드버그는 상수( $R=2\pi^2me^4/h^2=1.0973\times 10^7/m$ )를 도입하였으며, 원자만의 상수( $a, b$ )가 정의되면 모든 스펙트럼을 계산할 수 있음 보였다. 수소의 경우는  $a=b=0$ 으로 놓고 계산하면, 일반적인 상관식인,  $R(1/m^2-1/n^2)$  형태를 보인다. 여기서 리드버그 상수는 발머 상수와 연관되며,  $aR=4$ 라는 관계를 갖는다. 가시광에서 나타나는 발머 계열(Balmer series)의 휘선은  $m=2$ 일 때의 리드버그 식으로 대체할 수 있다.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R \left( \frac{1}{(m+a)^2} - \frac{1}{(n+b)^2} \right)$$

|리드버그의 일반식|

고전물리학에 의하면 모든 파동은 단순파동의 합으로 나타낼 수 있으며, 에너지 또한 연속적이므로  $E_1+E_2=E'$ 으로 나타내게 된다.

즉 새로운 전자기파의 에너지는 임의의 에너지들의 합

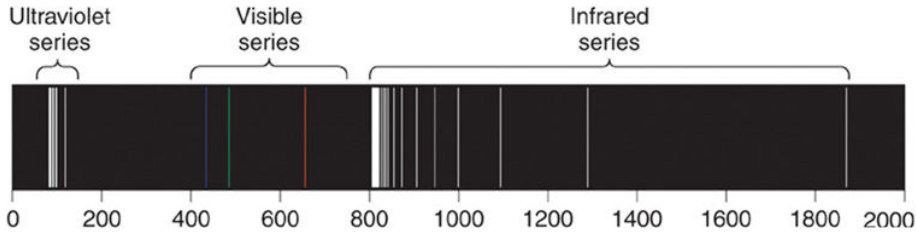
$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad E = h\nu = hRc \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad E_n = \frac{hRc}{n^2}$$

**발머계열에 관한 리드버그 식**

으로 표현된다. 그러나 리드버그 식에 의하면 어떤 두 값의 차이로 표현된다. 즉 회선이 나타나는 위치는 두 항의 차이, 불연속적인 값으로 표현된다는 것이다. 이를 통해서 빛의 흡수와 방출과정에서는 원자 내부의 어떤 부분들이 재배열이 일어난다는 것을 예측할 수 있었다. 수소에 관한 리드버그 식을 이용하면, 방출되는 빛의 에너지는  $hRc(1/4-1/n^2)$ 의 형태를 지니게 된다. 여기서  $hRc$ 는 13.6 eV가 되며, 가장 바닥상태에 있을 때 기본이 되는 에너지 값인  $E_1$ 이 -13.6 eV인 이유도 이 상수에서 비롯된다.

**■ 다양한 회선 계열**

리드버그 식에서  $m$  값을 변형시키면 다양한 파장영역에서의 회선 계열이 나타난다. 1916년에 라이만(Theodore Lyman, 1874-1954)은 자외선 영역에서 수소회선을 관찰하였으며 이는  $m=1$ 일때에 해당하였다. 적외선 영역에서는 1908년 파셴(Friedrich Paschen, 1865-1947), 1922년 브라켓(Frederick Brackett, 1896-1988), 1924년 훈트(August Pfund, 1879-1949)가 각각  $m=3, 4, 5$ 일 때 해당하는 스펙트럼을 찾아냈다. 적외선 영역의 관찰이 늦었던 것은 분석장비의 개발이 20세기 초반에서



[파장별 수소 휘선 스펙트럼]

야 가능했기 때문이다. 여기서  $m$  값은 나중에 정의되지만, 전자궤도를 지칭하는 것으로 들뜬상태에서 바닥상태로 떨어질 때의 한계궤도 값을 나타낸다. 즉 훈트계열(Pfund series)은  $\infty$ 궤도에서 5궤도로 떨어질 때 나타나는 휘선을 말한다. 라이만계열(Lyman series)은  $n$ 궤도에서 1궤도로 떨어질 때 나타나는 휘선이다.

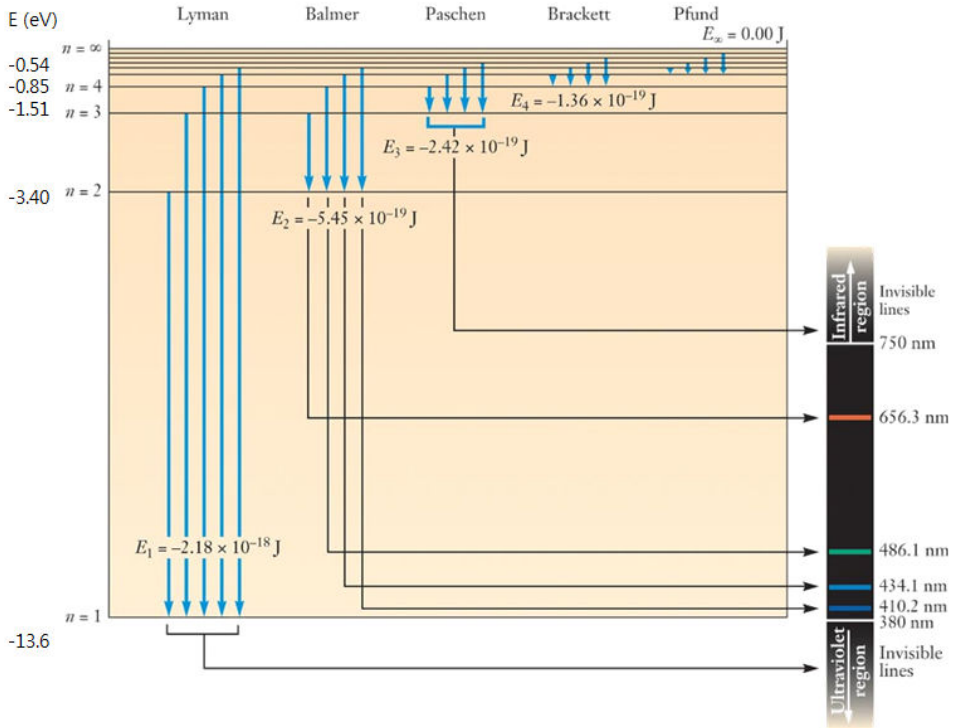
## ■ 에너지 준위

이처럼 다양한 계열이 리드버그의 식을 따르면서 나타나는 것은 원자 내부에서 나타나는 불연속적인 에너지 배열 때문이며, 이를 에너지 준위(energy level) 차이라고 한다. 전자가

에너지를 받아 위치를 바꿀 때, 에너지 준위  $-\frac{hRc}{3^2} \rightarrow -\frac{hRc}{2^2} H_\alpha$   
 가 변한다고 하며 5가지 서로 다른 휘선 계열은 모두  $n$ 궤도에서 각각 1~5궤도의 에너지 준위까지만 떨어질 때 방출하는 전자기

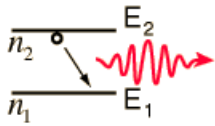
**[H $\alpha$ , H $\beta$ 의 준위변화]**

파의 휘선이다. 불연속적인 에너지 개념을 이용하지 않는 고전물리학으로는 수소 휘선계열을 설명하지 못한다.



### [계열별 에너지 준위 차]

에너지 준위인  $n$  값이 증가할수록 오비탈 반경(orbit radius,  $r=n^2a_0$ )는 급격히 증가하게 되며, 해당 에너지( $E=-13.6/n^2$ )는 감소한다. 즉 에너지 궤도가 커질수록 에너지 편차가 감소하게 된다. 여기서  $a_0$  는  $n=1$ 일 때의 최소 오비탈 반경으로 0.0529 nm이다. 이는 보어 반지름(Bohr radius)이라고도 불린다. 에너지 준위를 바꿀 때 방출 또는 흡수되는 전자기파의 파장은  $\lambda=2\pi na_0$ 가 된다. 계열별 에너지 편차를 살펴보면, 정확히 플랑크상수의 배수만큼의 편차( $h\Delta\nu=h\nu_1-h\nu_2$ )만을 보인다. 즉 해당 전자를 여기 시키는데 필요한 에너지만큼만 흡수하고 나머지는 사용하지 않으며, 에너지 방출때에도 정확히 그 편차만큼만 방출하게 된다.



A downward transition involves emission of a photon of energy:

$$E_{\text{photon}} = h\nu = E_2 - E_1$$

Given the expression for the energies of the hydrogen electron states:

$$h\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = -13.6 \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \text{eV}$$

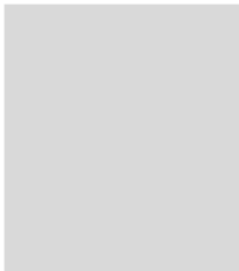
### 에너지 방출의 양자화

된다. 이는 불연속적인 에너지를 기본으로 하며, 어디에서나 플랑크상수(양자화)가 등장하게 된다. 방출되는 에너지가 두항의 차이로 표시되는 것도 전자의 개념이 필요하게 된다. 이는 보어를 통해서 전자와 에너지 준위의 개념을 도입한 원자모형을 제시하게 만든다.

수소 회선 스펙트럼에서 여러 가지의 계열을 발견했지만 그들이 왜 발생하는가는 앞선 개념인 에너지 준위와 전자의 개념이 필요하게



## ■ 등장인물 살펴보기



### **토마스 멜빌(Thomas Melville, 1726-1753)**

스코틀랜드의 자연철학자이다. 분광학과 천문학 분야에서 활발히 활동을 했으며, 빛과 색의 관찰이라는 강의를 하였다. 1752년에는 불꽃실험을 통해 물질마다 고유의 불꽃색을 지님을 관찰하였다. 그러나 다음해 27세로 요절하였으며, 불꽃방출분광기의 아버지로 불리운다.



### **요한 발머(Johann Balmer, 1825-1898)**

스위스의 수학자, 물리학자이다. 사이클로이드에 관한 연구로 수학박사를 받았다. 여자중등교사로 근무하는 중에 수소회선의 규칙성을 발견하여 원자구조해석에 영향을 주었다. 그의 이름을 딴 발머의 공식은 리드버그를 거쳐 보어의 원자구조론에까지 이어진다.



### **요하네스 리드버그(Johannes Rydberg, 1854-1919)**

스웨덴의 물리학자이다. 원자내 전자가 에너지 준위를 바꾸면서 방출하는 광자의 파장을 예측하는 모델인 리드버그식을 제안한 것으로 유명하다. 그의 업적은 보어의 수소원자 모델 해석에 영향을 주었으며, 주양자수라는 개념의 기본이 되는  $n$ 을 정의하였다.



### **테오도리 라이만(Theodore Lyman, 1874-1954)**

미국의 물리학자, 분광학자이다. 하버드 물리학과 교수로 회절격자과 관련된 UV 연구를 수행하였다. 1차 세계대전 동안, 프랑스에 파견병으로 활동하기도 하였다. 수소 회선스펙트럼의 라이만 계열을 밝혔으며, 달 표면의 라이만 분화구도 그의 이름을 딴 것이다.



**프르드리치 파셴(Friedrich Paschen, 1865-1947)**

독일의 물리학자이다. 전기방전에 관한 업적으로 알려져 있으며 수소 회전스펙트럼으로부터 적외선 영역의 파셴계열을 발견하였다. 적외선 영역에서는 다른 계열 발견 보다 가장 빨리 찾았다. 전기공학에서 사용되는 파셴법칙을 만들었으며, 파셴곡선으로 유명하다.



**프레드릭 브라켓(Frederick Brackett, 1896-1988)**

미국의 물리학자, 분광학자이다. 존스홉킨스 대학에서 박사를 하였으며, 수소방전관을 이용한 실험에서 수소의 브라켓계열 회전을 발견하였다. 1936년에는 국가보건성(NIH)에서 광바이오 분과장을 역임했었다. 달에 있는 브라켓 분화구도 그의 이름을 딴 것이다.



**어거스트 훈트(August Pfund, 1879-1949)**

미국의 물리학자, 분광학자이다. 위스콘신에서 태어났으며, 수소 회전계열중에 5계도로 전이되는 원자에 관한 훈트계열을 발견하였다. 그의 이름을 딴 훈트 망원경을 발명하기도 하였다.