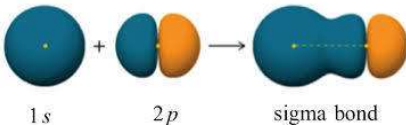
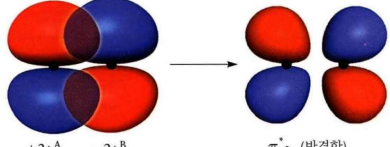


General Chemistry I

단원	Ch 6. Quantum Mechanics and Molecular Structure
학습 주제	MOT(1)

1 Quantum Picture of the Chemical Bond

※ Valence Bond Theory vs Molecular Orbital Theory

구분	원자가 결합 이론(VBT)	분자 오비탈 이론(MOT)
가정	전자의 편재성 을 가정 ▷ 전자는 두 핵 사이에 존재	전자의 비편재성 을 가정 ▷ 전자는 분자 전체에 퍼짐
의의	Lewis 방법과 VSEPR의 이론적 기반	Ligand Field Theory 등 분자 양자역학 에서 활용
그림		

※ Molecular orbital의 정의 : 슈뢰딩거 방정식($\hat{H}\psi = E\psi$)을 풀어서 얻어낸 분자의 파동함수로서의 해

1. An simple interpretation of the formation of molecules

cf. 일차원 PIB에서의 결론

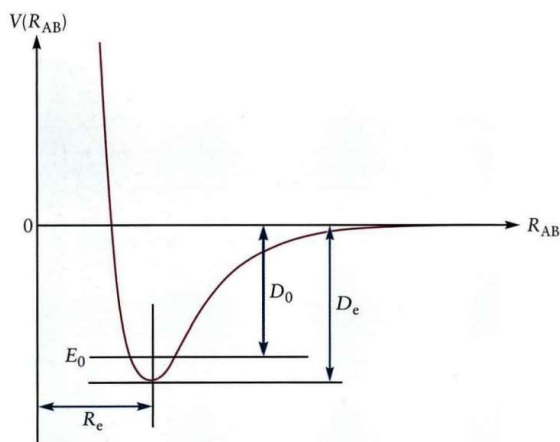
① PIB의 에너지는 **양자화되어 있으며, 불연속적**이다.

② PIB의 최소 에너지는 0이 아니며, 양의 값을 갖는 **영점 에너지(zero-point energy, E_0)**로 정의된다.

▷ 분자에서 또한 에너지는 양자화되어 있으며, 불연속적이다.

분자가 갖는 에너지는 zero-point energy(bounded energy) 이상의 에너지 값만을 가질 수 있다.

<🔍 분자 형성 과정의 에너지론>



[그림 6.1] 분자 형성 과정의 에너지론

① D_0 : **영점 에너지**(zero-point energy)

▷ 형성된 원자쌍이 가질 수 있는 **가장 작은 에너지**

▷ Schrodinger 방정식의 결과와 일치, 분자의 에너지 또한 양자화되어 있음을 시사

② D_e : 결합 해리 에너지(bond dissociation energy)

▷ **결합을 해리할 때** 필요한 에너지

③ R_e : 평형 결합 길이(equilibrium bond length)

▷ 결합이 형성되는 지점에서의 평형 결합 길이

④ pot. energy curve 해석 : **핵간 거리(R)**의 함수

- R 이 줄어들어 따라 평형 결합 길이까지는 분자의 에너지가 감소하고, 이후에는 **핵 간의 반발력**으로 **인해 에너지가 증가**한다.

$$-\frac{dV(r)}{dr} = F$$

2. Born-Oppenheimer Approx.

① Born-Oppenheimer 근사

④ Born-Oppenheimer 근사 : 원자핵은 그 질량이 전자에 비해 매우 크기 때문에 전자에 비해 상대적으로 매우 둔하게 운동한다. 즉, 전자들이 운동하는 동안에 핵들은 거의 정지된 상태에 있다고 가정한다.

▷ 원자핵의 속도(v)=0, 원자핵의 운동량(p)=0, 원자핵의 운동 에너지(K)=0

▷ 세 가지 관점은 Schrodinger Equation에서의 Hamiltonian을 정의하거나, 3차원 운동을 기술할 때 사용

⑥ 유효 퍼텐셜 에너지 함수(effective potential energy function)

▷ 정전기적 유효 퍼텐셜은 반발력에 관한 항과 인력에 관한 항의 합으로 정의된다.

$$\text{즉, } V_{eff}(R) = K(R) + V(R)$$

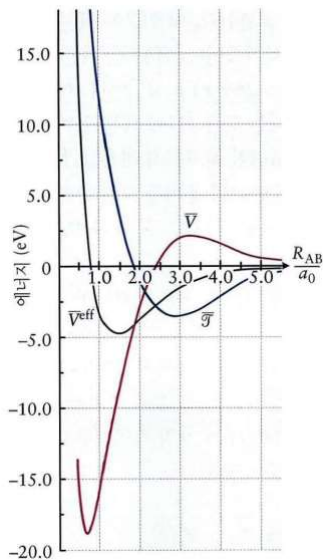
▷ 비리얼 이론(Virial Theorem)을 이용한 유효 퍼텐셜 에너지의 해석

㉠ reinforce : Virial Theorem

▷ 정전기적(electrostatic) 힘으로만 작용하는 입자의 계에서 평균 운동 에너지와 평균 퍼텐셜 에너지의 관계

$$\bar{K} = -\frac{1}{2} \bar{V} \therefore \Delta \bar{E} = \Delta \bar{K} + \Delta \bar{V} = \frac{1}{2} \Delta \bar{V}$$

<🔍 Virial Theorem을 통한 effective potential energy curve의 해석>



[그림 6.2] 분자 형성 과정의 에너지론

(1) R 이 큰 경우

○ ΔV 가 양수이면 ΔK 는 음수, ΔV_{eff} 는 ΔV 를 따라가되, 그 변화량이 ΔV 만큼 격동적이지는 않다.

○ ΔV 나 ΔK , ΔV_{eff} 의 부호는 각각의 curve 위 특정 점에서의 도함수를 구하여 해석할 수 있다.

(2) R 이 작은 경우

○ 어느 정도까지는 그 경향성을 따라가나, 두 입자가 매우 밀접한 곳에서는 매우 높은 반발(repulsion)이 나타나 퍼텐셜 에너지가 폭증

○ 이때는 입자계의 해석만이 아닌, 핵물리학에서의 binding energy 등을 참고하여야 함.

▷ 결합하는 과정에 의해 퍼텐셜 에너지가 낮아지며(분자가 안정화되며) 공유 결합이 형성된다.

② Exact molecular Orbitals for the simplest molecule : H_2^+

※ Energy적 interpretation of H_2^+

▷ 수소 분자 이온(H_2^+)는 MO에 대한 해석을 하기 가장 단순한 모델임

① 동종핵 이원자 분자이기에 궤도함수의 선형 조합을 하기 용이함.

② 전자가 1개만 존재하는 단전자 분자이기에 해당 전자의 궤도함수가 곧 분자궤도함수임

▷ MO 논의의 확장



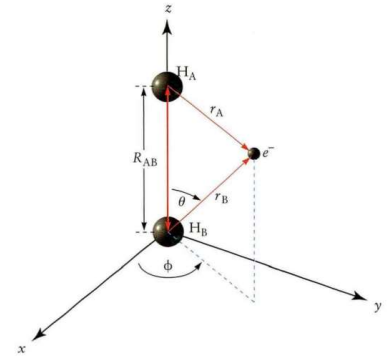
▷ 수소 분자 이온의 Hamiltonian

Born-Oppenheimer 근사 X	Born Oppenheimer 근사 O
$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2$ $- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ae}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Be}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ae}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Be}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$

▷ 수소 분자 이온의 전체 에너지

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R_{AB}} \right) = V_{en} + V_{nn}$$

수소 분자 이온의 전자는 r, θ, ϕ 라는 **구면 극좌표계의 변수**로 기술되는 것에 반해, 수소 분자 이온의 퍼텐셜 에너지는 r, θ, ϕ 중 **r 에 의한 의존성만을 갖는다.** 즉, **퍼텐셜 에너지는 각도와 무관하다.**



1. H_2^+ 이온의 분자 궤도함수

<요약> 분자 궤도함수는 Schrodinger equation을 풀어서 얻은 해이며, 결합 축은 z 축이다.

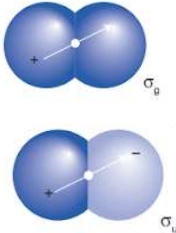
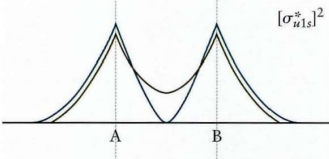
$1\sigma_g$	$1\sigma_u$
$2\sigma_g$	$2\sigma_u$
$1\pi_u$	$3\sigma_g$
$1\pi_g^*$	$3\sigma_u^*$

2. 분자 궤도함수의 표기

① 그리스 문자 σ, ϕ 는 파동함수(MO)의 모양을 결정한다.

구분	각운동량 성분	각도 마디	특징	AO의 중첩
σ	0	없음	<u>원통 대칭</u>	$1s-1s, 2s-2s, 2p_z-2p_z$
π	$+\hbar, -\hbar$	있음	결합축을 포함한 절평면 축퇴된 2개의 파동함수	$2p_x-2p_x, 2p_y-2p_y$
δ	$+2\hbar, -2\hbar$			
ϕ	$+3\hbar, -3\hbar$			

② 윗첨자와 아랫첨자

구분	아래 첨자(g, u) : 원점 대칭성	별 첨자	정수
의미	파동함수의 대칭	반결합성 오비탈(antibonding orbital)	상대적인 에너지
정의 및 설명	○ 관측점을 원점을 기준으로 대칭시켰을 때 위상 변화 (<u>같으면 g, 반대이면 u</u>) cf. <u>gerade, ungerade</u>	○ ‘*’ 표시가 있는 파동함수 는 <u>반결합성 오비탈</u> 을 나 타내며, <u>핵 사이 전자 밀</u> <u>도가 낮아지고, 에너지가</u> <u>높아짐.</u>	○ 특정 각도 대칭성과 배향을 갖는 파동함수의 <u>에너지</u> <u>적 순서를 낮은 에너지의</u> <u>궤도함수부터 나열</u>
도식			

[Problem 6.1] 5.1절에서 우리는 수소의 원자 궤도함수들을 각도에 따른 마디(각 마디별로 하나의 평면에 의해 정의됨)의 수와 중심으로부터의 거리에 따른 마디(각 마디별로 구형 표면에 의해 정의됨)의 수에 의거하여 분류하였다. 어떻게 우리는 이런 분석을 H_2^+ 의 분자 궤도함수로 확장할 수 있나?

③ Molecular Orbital Theory and the LCAO Approx. for H_2

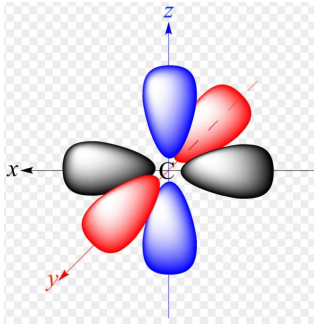
1. 원자 오비탈의 선형 조합(Linear Combination of Atomic Orbitals : LCAO)

※ 선형 조합

- 서로 다른 함수를 **일차항적으로 조합**하면 이를 두 함수가 선형 조합되었다고 이야기함.

(ex) 두 함수 $f(x), g(x)$ 에 대하여 $af(x)+bg(x)$

(ex) p-orbital에서 spherical harmonics를 조합하여 $2p_x, 2p_y$ 의 angular wavefunction을 구하는 과정

calculation	picture
$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2,1,1} - \psi_{2,1,-1}) = r \sin\theta \cos\phi f(r) = x f(r)$	
$\psi_{2p_y} = \frac{i}{\sqrt{2}}(\psi_{2,1,1} + \psi_{2,1,-1}) = r \sin\theta \sin\phi f(r) = y f(r)$	

① LCAO 방법을 통한 MO의 형성 조건

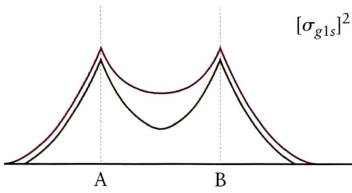
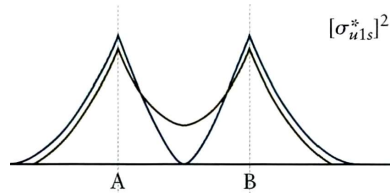
- 적당한 대칭성을 가진 AO 사이의 상호작용 ▷ **실효 겹침(S)**이 발생한다($S \neq 0$), 겹침이 클수록 결합 형성
- 비슷한 에너지를 가진 AO들 사이의 상호작용
- **n 개의 AO의 상호작용**을 토대로 **n 개의 MO**가 형성되어야 한다.

② LCAO-MO를 통한 Molecular Orbital의 형성

※ LCAO-MO를 통한 H_2^+ 의 파동함수 해석

$$\psi = C_A\psi_1 \pm C_B\psi_2$$

cf. $C_1 = C_2$ 인 경우 핵에 대해 대칭, C_1, C_2 는 두 AO에 대한 상대적인 점유에 관한 가중치

구분	결합성 MO	반결합성 MO
ψ_{MO} (wavef.)	$\psi_{MO} = C_1(\psi_1 + \psi_2)$	$\psi_{MO}^* = C_2(\psi_1 - \psi_2)$
	상수 C_1, C_2 는 각각의 파동함수를 정규화시켜서(normalization) 얻을 수 있음.	
전자 밀도	$\psi^2 = C_1^2((\psi_1)^2 + 2\psi_1\psi_2 + (\psi_2)^2)$ 	$\psi^2 = C_1^2((\psi_1)^2 - 2\psi_1\psi_2 + (\psi_2)^2)$ 
특성	<p>○ 두 AO가 중첩되어 전자가 발견될 확률이 핵 간에서 $+2(\psi_1)(\psi_2)$가 됨.</p> <p>○ 결합성 MO를 전자가 점유하면 분자는 에너지적으로 안정화(에너지가 낮아짐)</p> <p>▷ 낮아지는 에너지가 결합의 추진력(결합 형성)</p>	<p>○ 두 AO가 중첩되어 전자가 발견될 확률이 핵 사이에서 $-2(\psi_1)(\psi_2)$가 됨.</p> <p>○ 반결합성 MO를 전자가 점유하면 분자는 에너지적으로 불안정화(에너지가 높아짐)</p> <p>▷ 높아지는 에너지가 결합의 장애물(결합 절단)</p>

③ 겹침 적분(overlap integral, S) : 두 AO가 겹쳐지는 정도(실효 겹침)를 표현

$$S = \int \psi \psi^* d\tau$$

▷ 겹침 적분(S)을 이용한 파동함수의 **정규화(normalization)** ▷ $\int \psi^2 d\tau = 1$

㉠ 결합성 궤도함수 $\psi = \psi_1 + \psi_2$ 인 경우 $\psi^2 = \psi_1^2 + \psi_2^2 + 2\psi_1\psi_2$

▷ 적분하면 $\int \psi^2 d\tau = C^2 \int \psi_1^2 d\tau + C^2 \int \psi_2^2 d\tau + 2C^2 \int \psi_1\psi_2 d\tau = C^2(2+2S) = 1$

▷ 정규화 상수(normalization constant) = $\frac{1}{\sqrt{2+2S}}$

㉡ 반결합성 궤도함수 $\psi = \psi_1 - \psi_2$ 인 경우 $\psi^2 = \psi_1^2 + \psi_2^2 - 2\psi_1\psi_2$

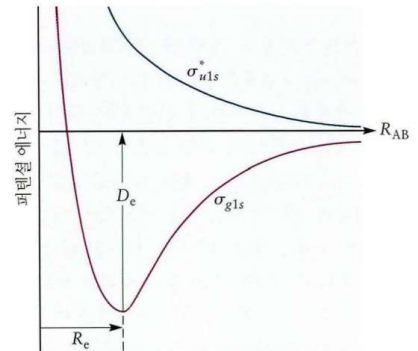
▷ 적분하면 $\int \psi^2 d\tau = C^2 \int \psi_1^2 d\tau + C^2 \int \psi_2^2 d\tau - 2C^2 \int \psi_1\psi_2 d\tau = C^2(2-2S) = 1$

▷ 정규화 상수(normalization constant) = $\frac{1}{\sqrt{2-2S}}$

3. 에너지론 해석

① 분자가 반결합성 궤도함수를 점유하는 것보다 **결합성 궤도함수를 점유**하는 것이 **에너지적으로 더욱 안정함.**

- 반결합성 궤도함수는 R 에 상관없이 **모두 척력**이 작용하며, 핵 간의 반발은 결합을 방해한다.
- 결합성 궤도함수의 경우 평형 길이(R_e)까지는 인력이 작용하고, 그 이후에는 척력이 작용한다.
- ▷ 반결합성 궤도함수에 비해 더욱 에너지적으로 안정하다.

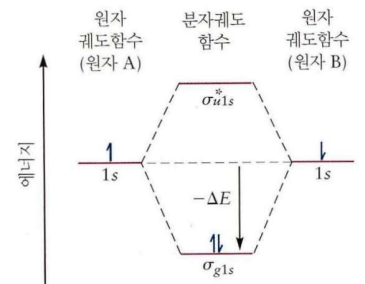


② 상관 도표(correlation diagram)

: **MO의 에너지를 가시적으로 표현**하기 위해서 사용하는 도표

㉠ 상관 도표의 규칙

- 분자 오비탈 형성에 관여하는 **AO는 양 끝에 가로 실선**으로 표기한다.
- AO의 상호작용으로 형성된 MO는 **에너지가 낮은 것부터 가로 실선**으로 그린다.
- AO와 그 상호작용으로 형성된 MO는 **점선으로 연결**한다.
- AO와 MO에는 AO와 **동일한 배치 규칙에 의거하여 (바닥상태) 전자를 배치**한다.



㉡ 상관 도표를 통한 결합성 오비탈과 반결합성 오비탈의 해석

구분	MO의 에너지	전자가 채워질 때의 변화
결합성 MO	분리된 원자보다 에너지가 낮은 오비탈을 채워나간다. ▷ $-\Delta E$만큼 안정	분자를 안정화, 화학 결합 형성
반결합성 MO	분리된 원자보다 에너지가 높은 오비탈을 채워나간다. ▷ $+\Delta E$만큼 불안정	분자를 불안정화, 화학 결합 파괴

② LCAO-MO 근사에 대한 타당성

- 실제 경험적으로 관찰된 MO와 LCAO 방법으로 형성된 MO는 재현성을 가짐.
- ▷ LCAO는 MO에 관한 합리적인 근사 방법으로 간주할 수 있음.

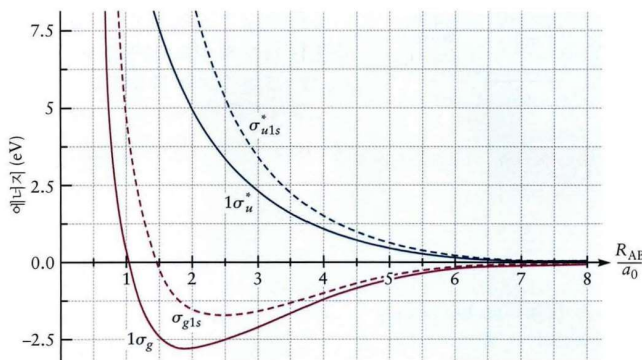


표 6.1

동종핵 이원자 분자들의 분자 궤도함수들

완벽한 MO 표기	LCAO MO 표기
$1\sigma_g$	σ_{g1s}
$1\sigma_u$	σ_{u1s}^*
$2\sigma_g$	σ_{g2s}
$2\sigma_u$	σ_{u2s}^*
$1\pi_u$	π_{u2p_x}, π_{u2p_y}
$3\sigma_g$	σ_{g2p_z}
$1\pi_g^*$	$\pi_{g2p_x}^*, \pi_{g2p_y}^*$
$3\sigma_u$	$\sigma_{u2p_z}^*$

4 Homonuclear diatomic molecules : First-period atoms

1. 동핵 이원자 분자 : 1주기 원자

- ① 1주기 분자의 경우 전자의 최대 개수가 4개($q \geq 0$)
- ② 결합 차수(bond order) : 결합 차수가 클수록 결합력이 강하다. [▷ 결합 길이가 짧아지고, 결합 에너지가 커짐](#)

㉠ BO의 정의

- 고전적 : **몇 쌍의 전자가 공유(share)되고** 있는가?
- MO에서

$$\text{Bond Order(BO)} : \frac{\text{결합성 MO의 전자 수} - \text{반결합성 MO의 전자 수}}{2}$$

㉢ BO와 bond length, bond energy

- bond length : 결합성 MO를 전자가 더 많이 점유할수록 **원자핵을 전자가 더 끌어당기며** 결합 길이 감소
- bond energy : 결합성 MO 점유할수록 **안정화되는 에너지(ΔE)가 더 커진다.(상관도표)**

[Example 6.2] He_2^+ 분자 이온의 바닥 상태 전자 배치와 결합 차수를 쓰시오.

③ 1주기 원자로 이루어진 분자(& 분자 이온)

화학종	H_2	He^+	He_2
상관 도표			
전자 배치	(σ_{g1s}^2)	$\sigma_{g1s}^2 \sigma_{u1s}^{*1}$	$\sigma_{g1s}^2 \sigma_{u1s}^{*2}$
결합 차수	1	0.5	0
결합 에너지	431kJ/mol	251kJ/mol	He_2 의 경우 결합 차수가 0 이므로 실질적인 화학 결합이 일어나지 않는다.
결합 길이	0.74 Å	1.08 Å	