

# VSEPR과 그 너머

아론 화학 약팔아

강민기

kangmg@korea.ac.kr

Korea University, Sejong  
Department of Advanced materials chemistry

COCO seminar  
2023.05.10



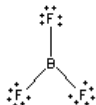
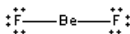
# ! Caution !

- 이 발표에서 다루는 대부분의 내용은 학부 과정 중에 이해할 필요가 없음
- ppt를 만들다 보니 화학보단 물리 쪽 이야기에 가까운 것 같음  
Chemical physics...(?)
- 자세한 내용을 이해하기보단 저런게 있구나,,, 저런 식으로 설명되는구나,,,
- 이해가 안가도 걱정 마세요! 필요 없어요 ^\_\_\_^

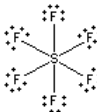
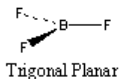
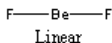
# 분자의 기하구조를 결정하는 방법

- VSEPR(원자가 전자쌍 반발) 모델
- 구조는 입체수( "Lone pair의 수" + "중심원자에 결합한 원자 수" )에 의존

LEWIS  
STRUCTURE



MOLECULAR  
GEOMETRY



Tetrahedral



Trigonal Bipyramidal

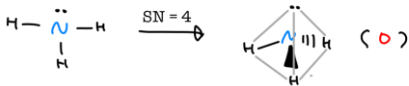


Octahedral

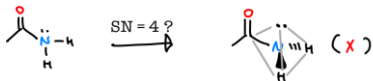
# 질소를 포함한 분자의 다양한 구조

- 질소 분자를 중심으로 평면형이 될 수도 있고 피라미드형이 될 수도 있다.

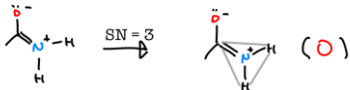
## ammonia



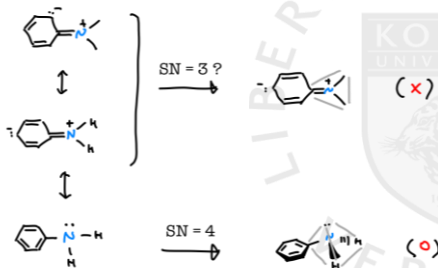
## amide



↕ resonance



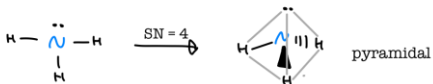
## aniline



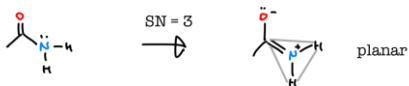
# 질소를 포함한 분자의 다양한 구조

- 주변에 결합한 원자단에 따라서 (당연하게도)  $\text{NR}_3$ 의 기하구조가 바뀐다!

ammonia



amide

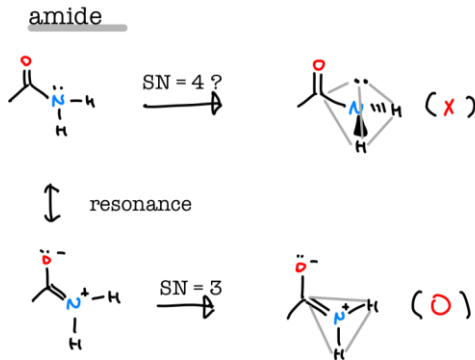


aniline



# Amide의 평면성

- 그럼 왜 주변 원자단에 따라서 구조가 바뀌는 것일까?
- 일반적인 설명 방식 : C=N 을 갖는 공명 구조의 기여도가 커서 그렇다!



# Amide의 평면성

- 하지만 이런 설명은 반쪽짜리 설명임.
- Pyramidal vs Planar에 대한 설명이 아니라 planar일 때의 안정성에 대한 설명임

resonance weights <sup>a</sup>							
#		A	%	B	%	C	%
1	GS		39		3		49
	TS		35		0		54
2	GS		62		28		
	TS		85		2		
3	GS		34		58		
	TS		82		2		

*“natural resonance t*

계산화학적 방법론을 O

사실 수치상으론 그렇게 기여

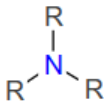
**“natural resonance theory(NRT)”**

계산화학적 방법론을 이용한 루이스 구조의 기여도 분석

사실 수치상으로 그렇게 기여도가 크지도 않음

# 예측 가능성?

- 앞선 설명이 amide의 평면성을 충분히 설명된다면,  
비슷한 분자가 나왔을 때 평면성을 가진다고 예측할 수 있음

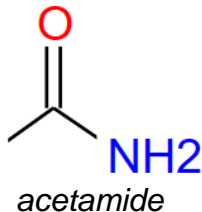


Generic pattern →

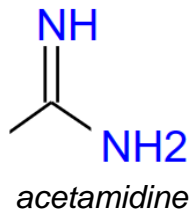
*Geometry*  
*Pyramidal?*  
*Planar?*



유사 화학종, 같은 구조를 가질까?



planar!

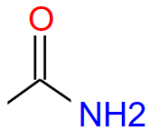


planar? pyramidal?



# Acetamide와 Acetimidine의 NRT

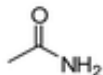
- 생긴 것도 비슷하고,,, 공명 기여도에 큰 차이를 보이지 않음
- 평면형이라고 예측할 수 있겠으나...



2

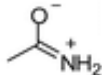
GS

TS



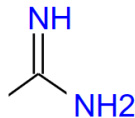
62

85



28

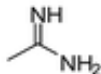
2



6

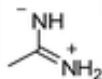
GS

TS



71

87



20

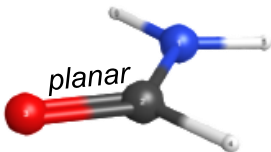
1

ERTAS

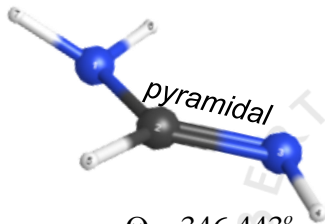


VERIT

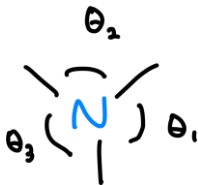
## 분자의 기하 구조란 어려운 것 :-<



$$\Theta = 359.708^\circ$$



$$\Theta = 346.443^\circ$$



$$\Theta = \sum_i \theta_i$$

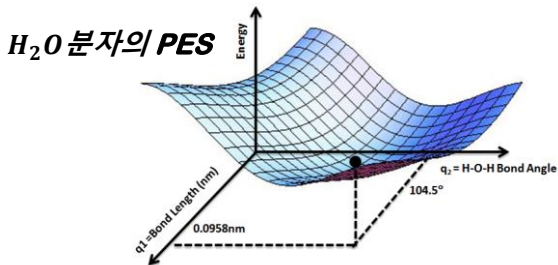
$$\Theta = 360^\circ \rightarrow \text{planar}$$

$$\Theta < 360^\circ \rightarrow \text{pyramidal}$$

\*Geometry optimizations were carried out using B3LYP / 6-31G(d)

# 기하 구조의 결정 방법?

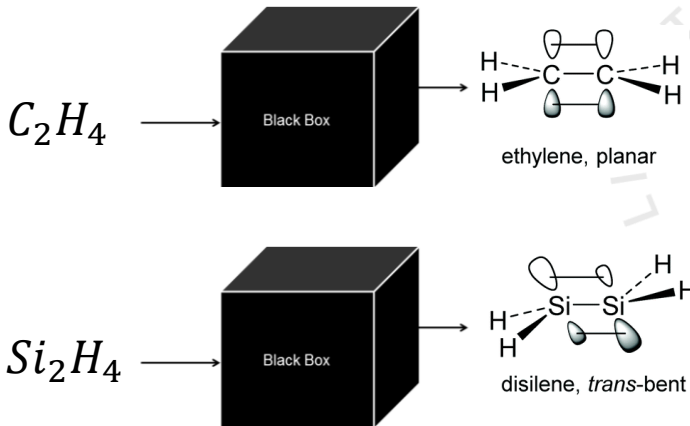
- 컴퓨터의 발달로 복잡한 양자화학 계산을 수행할 수 있게 됨
- 계산 결과로부터 어떤 구조적 선호도를 보일지 예측 가능



Global minimum at  $(r \quad \theta) = (0.0958 \quad 104.5)$

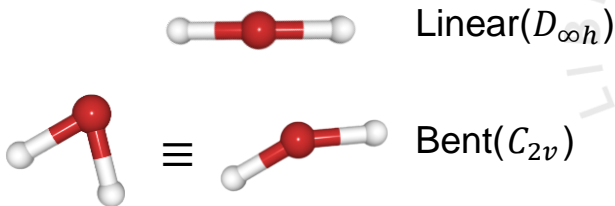
# Black box problem

- 결과는 알려주지만, 왜 그 기하 구조가 가장 안정한지 알지 못함



# 대칭성과 기하 구조

- 우리가 이야기 할 기하 구조란?
- 정확한 결합길이, 결합각에는 관심이 없음.
- 오직 어떤 대칭성을 가질 때 더 안정한가에 초점을 맞춤



분자의 대칭성에 대해 이야기하려면 군론(group theory)에 대한 지식이 조금 필요

# 군론을 어떻게 쉽게 설명할 수 있을까

## 수학에서 말하는 군(group)

- 몇가지 규칙을 말하는 집합
- 한가지 연산이 주어짐(곱하기.. 더하기.. etc)
- 집합과 연산을 한 쌍으로 군(group)이라고 함
- e.g.  $group \equiv (*, \{1, -1, i, -i\})$

## 화학에서 말하는 군(group)

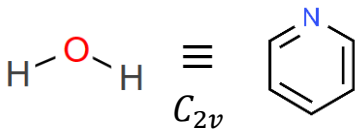
- 분자가 가지고 있는 대칭성을 모아둠 ( 대칭의 집합 )  
E.g. 점대칭, 면대칭, 회전대칭..
- 대칭의 집합에 적당한 연산이 주어지면 '대칭 군' 을 이룸!

화학에선 특히 분자의 대칭성을 모아둔 집합에 관심이 많음



# 군론을 어떻게 쉽게 설명할 수 있을까

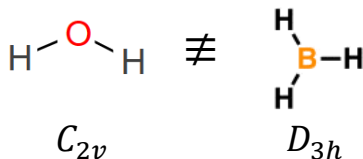
- 대칭성의 입장에서 아래 두 분자는 같은 구조를 가짐



면대칭  
회전대칭

2가지(2개)  
1가지(1개)

- 대칭성의 입장에서 아래 두 분자는 다른 구조를 가짐



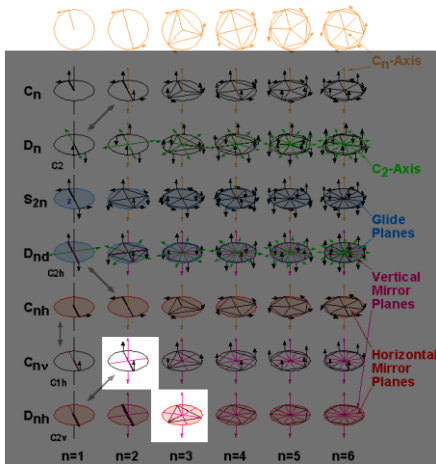
면대칭  
회전대칭

2가지(4개)  
2가지(5개)  
etc



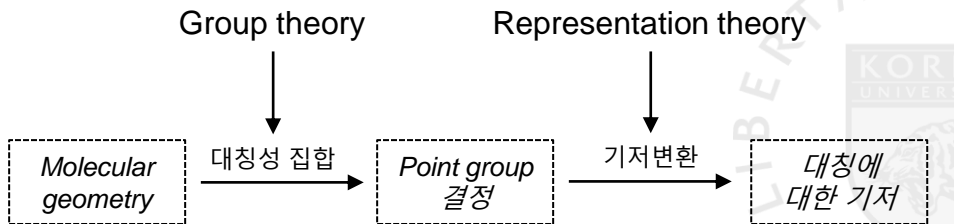
# Point group(symmetry group of molecules)

## Symmetry Groups of Finite 3D Objects (1)



- Point group
- 분자가 가지는 대칭성에 따른 분류
- 복잡한 과정 같은데,,,
- 이렇게 point group을 만들어도 얻을 수 있는 정보는 별로 없음
- Representation을 통해
- Character table이란 걸 만들어야 함

# Representation theory



# 기저 변환

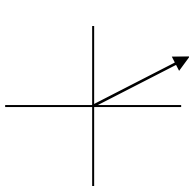
Cartesian  
basis

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

*basis change*

Polar  
basis

$$\begin{pmatrix} r \\ \theta \end{pmatrix}$$



$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} r \\ \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{5} \\ 30^\circ \end{pmatrix}$$



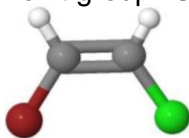
# (조금 어려운) 기저 변환

e.g.  $C_s$

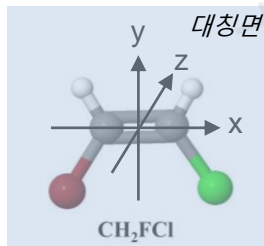
Symmetry element basis (symmetry element)  $\longrightarrow$  Symmetry basis (irreducible representation)

$$\begin{pmatrix} \text{항등 원} \\ \text{면대칭} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{basis change}} \begin{pmatrix} A' \\ A'' \end{pmatrix}$$

Point group :  $C_s$

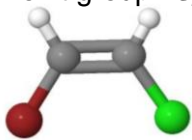


CH2FCl



# 무슨 말이나면...

Point group :  $C_s$



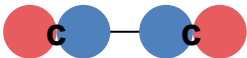
CH2FCl

Symmetry element basis  
(symmetry element)

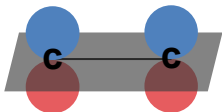
Symmetry basis  
(irreducible representation)

$$\begin{pmatrix} \text{항등 원} \\ \text{면대칭} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{basis change}} \begin{pmatrix} A' \\ A'' \end{pmatrix}$$

$\sigma$ 결합의 대칭성은?



$\pi$ 결합의 대칭성은?

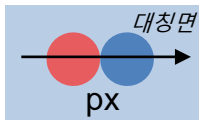
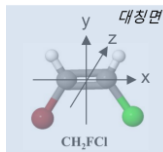


$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{basis change}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = A''$$

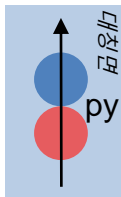
$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{basis change}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = A'$$

# (조금 어려운) 기저 변환

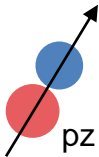
$$\begin{pmatrix} \text{항등원} \\ \text{면대칭} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{basis change}} \begin{pmatrix} A' \\ A'' \end{pmatrix}$$



in-plane



out-of-plane



symmetry basis  
(Irreducible rep.)

항등원  
면대칭



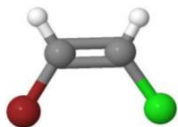
A'

항등원



A''

## (조금 어려운) 기저 변환



CH<sub>2</sub>FCI

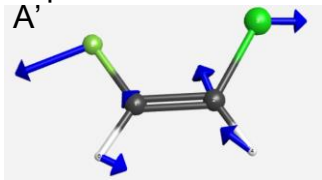
Vibrational mode analysis  
using Symmetry Basis



$$\text{Total vibrational mode} \\ = 3A' + 9A''$$

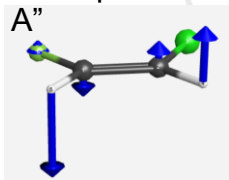
in-plane

A'



out-of-plane

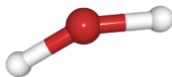
A''



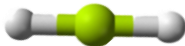
# VSEPR로 분자 구조 예측

- VSEPR로 아래 두 분자의 기하 구조를 예측할 수 있고, 이는 실제와 잘 맞음

$H_2O$  bent



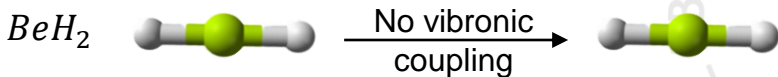
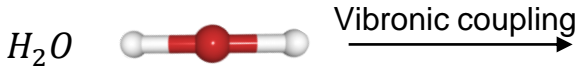
$BeH_2$  linear





# Vibronic coupling

- Vibration, electronic과의 상호작용



- Vibronic coupling related term :

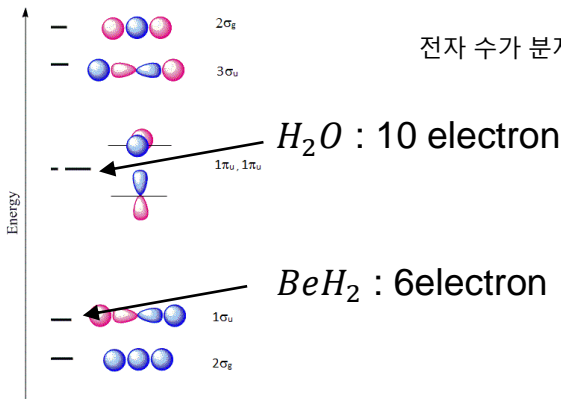
$$\text{sym}(\psi_1) \otimes \text{sym}\left(\begin{array}{c} \uparrow \quad \downarrow \quad \uparrow \\ \bigcirc - \bigcirc - \bigcirc \\ \text{Bend} \end{array}\right) \otimes \text{sym}(\psi_2)$$

# Renner teller distortion

$$\text{sym}(\psi_1) \otimes \text{sym}\left(\begin{array}{c} \uparrow \quad \downarrow \quad \uparrow \\ \bigcirc - \bigcirc - \bigcirc \\ \downarrow \end{array}\right) \otimes \text{sym}(\psi_2) \begin{array}{l} \neq 0 \text{ coupling} \\ = 0 \text{ no coupling} \end{array}$$

Bend

전자 수가 분자 파동함수의 대칭성을 바꿈!



# Generalization of vibronic coupling

- 분자의 구조/전자구조에 따라서 coupling 될 수 있는 조건이 조금씩 다름
  - *Renner teller effect*  
앞서 든 예시처럼 선형 분자에서 일어나는 distortion을 설명
  - *Jahn teller effect*  
비선형 분자에서 orbital degeneracy로 인해 일어나는 distortion을 설명
  - *Pseudo Jahn teller effect*  
쉽게 설명하기 어려움... Jahn teller effect와 유사한데 degeneracy가 없어도 일어나는 distortion을 설명
  - *Peierls distortion*  
periodic chain에서 일어나는 distortion을 설명

## 특히 더 중요한 vibronic coupling

아래 두 효과가 거의 대부분의 단분자 구조를 이해하는데 도움을 줌

- *Jahn teller effect*

비선형 분자에서 orbital degeneracy로 인해 일어나는 distortion을 설명

- *Pseudo Jahn teller effect*

쉽게 설명하기 어려움... Jahn teller effect와 유사한데 degeneracy가 없어도 일어나는 distortion을 설명

- 우선,,,, 이걸 이해하려면 물리화학2 정도의 지식과 perturbation theory, group theory를 아주 잘 알아야 하는데...

# 섭동이론(perturbation theory)의 소개

- Perturbation이 뭔가요?
- 보통 건드릴림, 섭동, 동요로 번역

초기 상태

분자의  
전자상태

perturbation  
 $\lambda H_1$

변화한 상태

분자의  
전자상태

$$H = H_0$$

$$\psi_n = \psi_n^0$$

$$E_n = E_n^0$$

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

$$\psi_n \simeq \psi_n^0 + \sum_{m, n \neq m} \frac{\langle \psi_m^0 | H_1 | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

$$E_n \simeq E_n^0 + \langle \psi_n^0 | H_1 | \psi_n^0 \rangle$$

## Jahn teller effect의 간단한 소개

$\lambda H_1$  원자핵 바꿔줌  $C=C \rightarrow B=N$   
분자 구조를 조금 변화시킴  
전기장을 걸어줌

$\lambda H_1 = H(q)$  :  $q$ 는 진동 좌표

$$H(q) \simeq \left( \frac{\partial U}{\partial q} \right) q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right) q^2 + \text{higher terms}$$

*power series expansion*



## Jahn teller effect의 간단한 소개

$$\lambda H_1 = \left( \frac{\partial U}{\partial q} \right) q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right) q^2$$

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

$$E_n \simeq E_n^0 + \langle \psi_n^0 | H_1 | \psi_n^0 \rangle$$

Group theoretical approach

Jahn teller effect



# Pseudo Jahn teller effect의 간단한 소개

$$\lambda H_1 = \left( \frac{\partial U}{\partial q} \right) q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right) q^2$$

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

$$E_n \simeq E_n^0 + \langle \psi_n^0 | H_1 | \psi_n^0 \rangle + \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} \frac{|\langle \psi_n^0 | H_1 | \psi_m^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

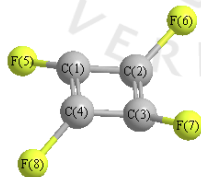
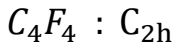
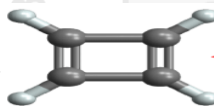
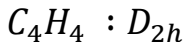
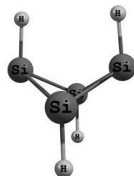
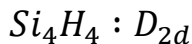
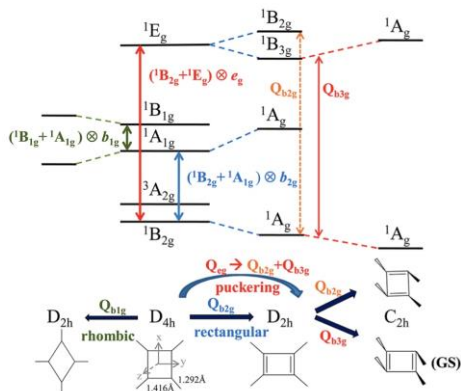
Jahn teller 보다 더욱 고차 항 고려

Group theoretical approach

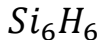
Pseudo Jahn teller effect



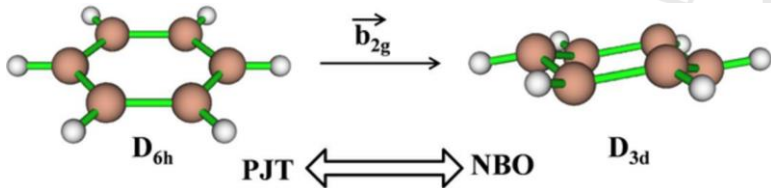
# 이런 vibronic coupling으로 설명할 수 있는 것



# Benzene과 유사한 $Si_6H_6$ 의 chair form

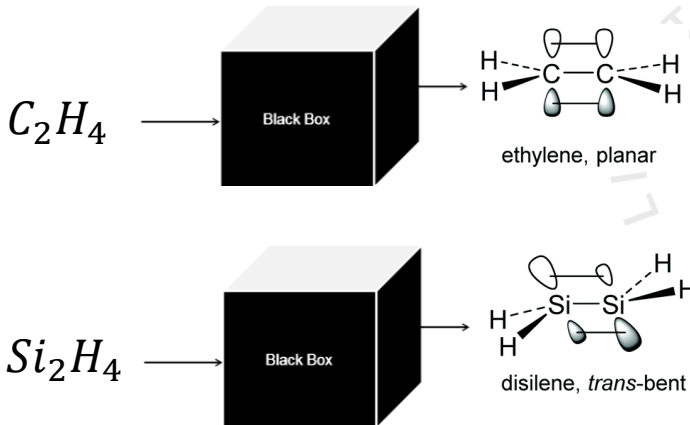


- 벤젠과 유사하지만 평면형이 아닌 chair form을 가짐.



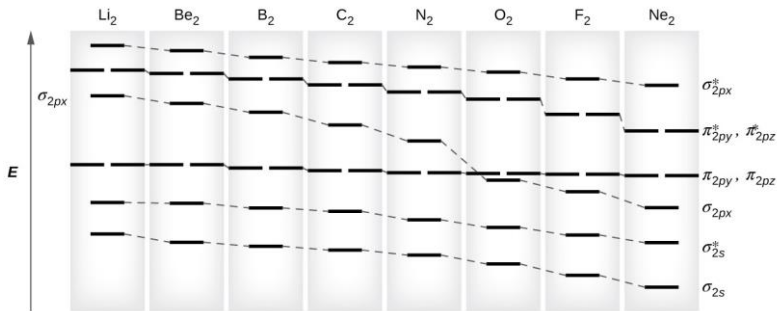
# Black box problem

- 이제 왜 그런지 알 수 있을 것 같죠....?



# s-p mixing

- 이런 차이는 (아마도) s-p mixing으로 설명할 수 있음.



- s - p 오비탈의 에너지 차이나 오비탈 크기 차이로 분자 오비탈의 에너지 순서가 뒤바뀜
- 분자 오비탈의 대칭성이 바뀌면서 어떤 vibrational mode와 coupling 할 지 바뀔 수 있음

# 끝맺음

- VSEPR이라는 간단한 경험적 법칙에 숨겨진 원리를 살펴봤음
- VSEPR을 정당화할 수 있는 방법이 (pseudo) jahn teller effect고 반대로 VSEPR의 예외를 설명할 수 있는 것도 (pseudo) jahn teller effect임
- 분자의 기하구조를 이해함에 있어서 가장 근본적인 원리는 (pseudo) jahn teller effect란 것만 알고 가도 이 발표는 성공적임!

