

# 11장 분자구조

분자의 물리적 화학적 특성 ; 원자들의 배열, 상호작용의 방법, 원자들 개개의 전기적 구조  
 분자 스펙트럼 ; 분자특성의 실험적 연구수단

- ☛ 광자의 방출 및 흡수 스펙트럼 ; 허용된 에너지 준위사이의 전자의 전이. 전자배치 구조를 나타내는 지문 역할
- ☛ 회전 진동 스펙트럼 ; 양자화된 회전 및 진동 에너지 준위사이의 전이. 분자구성 원자의 배열과 상호작용의 세기에 대한 정보를 줌

분자의 결합원리, 분자 들뜸의 다양한 모드, 분자에서의 복사(방출 및 흡수)  
 화학결합의 양자역학적 원리 : 배타원리, 터널링 효과 등의 파동역학적 개념

## 11.1 결합방법

분자의 결합력

### 1. 전기력

### 2. 결합에너지 ; 전기력에 의한 '음'의 에너지

Equilibrium separation(평형이격거리) ; 최소 potential energy를 갖는 원자간 이격거리

$$U = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad n, m : \text{정수}$$

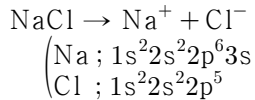
☛  $A$  : 인력상수,  $B$  : 반발력상수

분자의 결합모형(결합의 세기의 순서)

1. 이온결합, 2. 공유결합, 3. 반데발스 결합, 4. 수소결합

### 이온결합(ionic bonds)

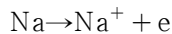
2 개의 다른 전하(+ion, -ion)의 Coulomb 인력



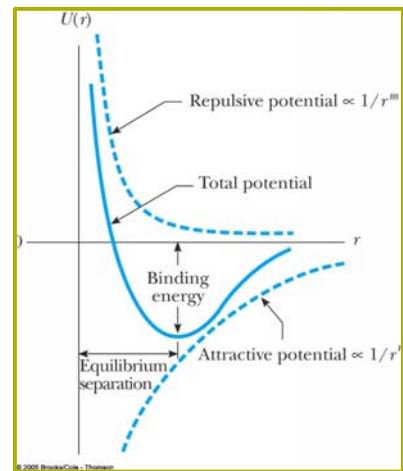
Na의 3s 전자를 방출하고( $\text{Na}^+$ ), 이 전자가 Cl의 2p 궤도를 채워( $\text{Cl}^-$ ) 2p의 닫힌 껍질을 구성한다. ← 전자의 이동

3s의 최외각 전자를 방출하고  $\text{Na}^+$ 을 형성한다. : 이온화 에너지 = 5.1 eV

→ 더 낮은 에너지 상태가 아니라 5.1eV 더 높은 에너지 상태이다



$\text{Cl}^-$  이온은 자연상태의 Cl보다 안정되어 있다. : 전자의 친화도 = 3.7eV



NaCl을 형성하는데 필요한 에너지

$$(5.1 - 3.7)\text{eV} = 1.4\text{eV}$$

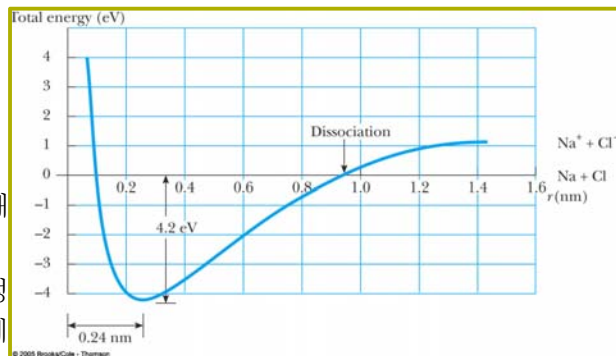
→ 분자의 활성화 에너지

→ 이온을 만들기 위한 에너지

NaCl의 해리 에너지 ; 4.2eV

→ 이온들은 전기적 인력으로 인해 더 낮은 에너지 상태가 된다.

→  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  결합을 깨뜨려 중성의 나트륨과 염소를 만들기 위한 에너지.



**공유결합(covalent bonds)**

분자를 구성하는 원자의 한쪽 또는 양쪽 원자로부터 전자를 제공 받아 두 개의 원자가 공유한다.

H<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, CO ; 이원자 분자

H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>

공유 전자는 두 개의 핵 사이에서 전자밀도가 높다.

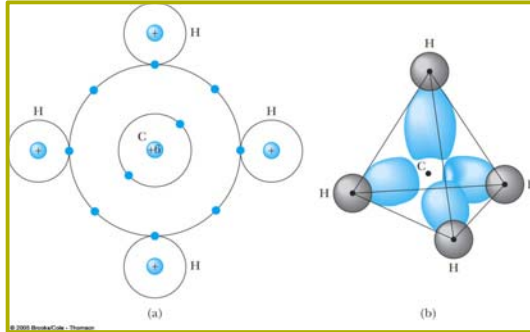
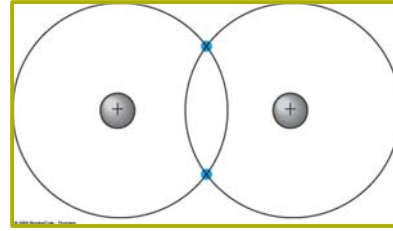


그림 11.4 (a) CH<sub>4</sub> 분자의 네 개의 공유결합 (b) CH<sub>4</sub> 분자의 공유 결합의 공간적 배열

※원자 사이의 결합 : 이온결합, 공유결합

※분자 사이의 결합 : 반데발스 결합, 수소 결합

**반데발스 결합(Van der Waals bonds)**

중성의 분자들이 가까운 거리에서 정전기력에 의해 인력을 미친다.

아주 낮은 온도에서 액체나 고체로 응축

반데르 발스력(Van der Waals force)

☞ 쌍극자-쌍극자력(dipole-dipole force) ; permanent electric dipole moment를 갖는 두 개의 분자들의 상호작용

HCl, H<sub>2</sub>O

$$F_{attract} \propto \frac{1}{r^7}$$

☞ 쌍극자 유도력(dipole-induced force) ; 영구적 쌍극자 모멘트를 가지는 분자가 극성이 없는 분자에 쌍극자 모멘트를 유도 시킨다.

$$F_{attract} \propto \frac{1}{r^7}$$

☞ 분산력(dispersion force)

전기적 극성이 없는 두 분자간에 생기는 인력 ← 전하요동으로 인한 쌍극자 모멘트의  
제공의 평균은 '0'이 아니다. ( $\langle p^2 \rangle \neq 0$ )

**수소결합(hydrogen bonds)**

분자내의 수소원자가 분자들 사이의 결합을 유도한다  
← 수소결합

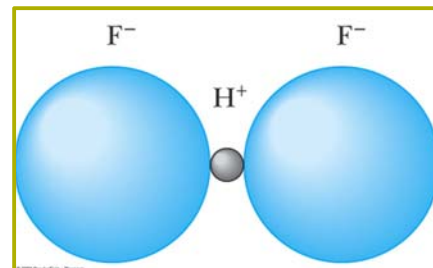
(HF<sub>2</sub>)<sup>-</sup> ; 이불화수소 E<sub>b</sub> = 0.1eV

2개의 불소이온(F<sup>-</sup>)은 그들 사이의 양전하를 띤 양성자에 의해 결합된다.

예) 얼음의 결합력; 낮은 결합력으로 낮은 온도에서 녹는다.

거대 생체분자, 고분자

이중나선 구조의 DNA 분자 ; 나선의 연결은 수소결합으로 이루어진다.



## 11.2 분자의 회전과 진동

분자의 구조와 특성 : 분자 스펙트럼의 분석

분자의 내부에너지 ; 열에너지

- 1) 전자와 핵사이의 전기적인 에너지; 가시 자외선 영역의 전자기 스펙트럼
- 2) 병진 운동에너지; 분자의 내부구조의 정보를 포함하지 않는다.
- 3) 회전 운동에너지; 적외선 영역의 스펙트럼
- 4) 진동 운동에너지; 적외선 영역의 스펙트럼

$$E = E_{el} + E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}$$

분자회전

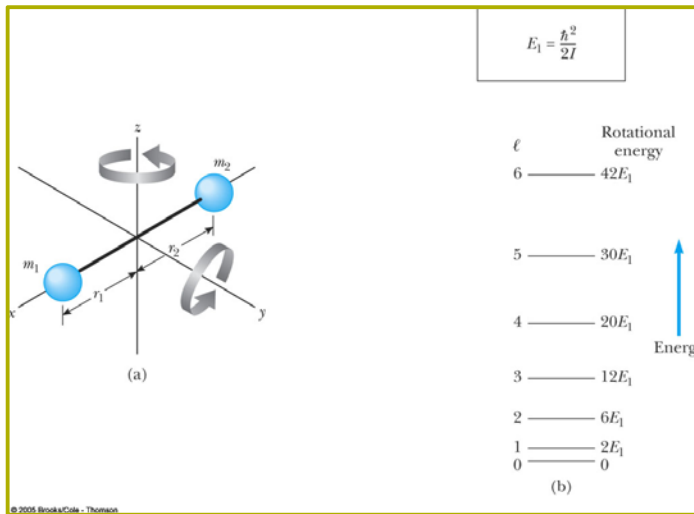


그림 11.6 (a) x축 방향으로 향해 있는 이원자 분자는 y축과 z축 주위로 회전할 수 있는 두 개의 자유도가 있다. (b) 이원자 분자의 허용된 회전 에너지

이원자 분자의 회전

$$v_1 = \omega r_1, \quad v_2 = \omega r_2$$

$$L = m_1 v_1 r_1 + m_2 v_2 r_2 \\ = \{m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2\} \omega = I \omega$$

$$E_{rot} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I} \quad (11.1)$$

질량중심축에 대한 관성모멘트

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad ; \quad \text{질량중심축}$$

$$R_0 = r_1 + r_2 \quad ; \quad \text{두 원자 사이의 거리}$$

$$R_0 = \left( \frac{m_2}{m_1} + 1 \right) r_2 = \left( 1 + \frac{m_1}{m_2} \right) r_1$$

$$I_{cm} = \left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) R_0^2 = \mu R_0^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad ; \quad \text{환산질량(reduced mass)}$$

각운동량의 양자화

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (11.4)$$

회전에너지의 양자화

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I_{cm}} l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (11.5)$$

☞  $l$  ; 회전양자수

→ 각운동량이 양자화 되어, 분자들의 회전에너지는 분자의 관성모멘트에 의존한다.

각각의 회전준위 사이의 간격

$$\Delta E = E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2}{2I_{cm}} \{l(l+1) - (l-1)l\} = \frac{\hbar^2}{I_{cm}} l \quad (11.6)$$

광자의 방출과 흡수는

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar}$$

$$\omega_0 = \frac{\hbar}{I}, 2\omega_0, 3\omega_0, \dots$$

→ 광자의 주파수는 마이크로파의 범위.  $hf \sim 10^{-4} \text{eV}$

표11.1 CO분자의 몇 가지 회전전이에 대한 마이크로파 흡수선

회전전이	흡수선의 파장 (m)	흡수선의 주파수 (Hz)
$l = 0 \rightarrow l = 1$	$2.60 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{11}$
$l = 1 \rightarrow l = 2$	$1.30 \times 10^{-3}$	$2.30 \times 10^{11}$
$l = 2 \rightarrow l = 3$	$8.77 \times 10^{-4}$	$3.46 \times 10^{11}$
$l = 3 \rightarrow l = 4$	$6.50 \times 10^{-4}$	$4.61 \times 10^{11}$

예제 11.1 CO분자의 회전

$$l = 0 \rightarrow l = 1 \quad f = 1.15 \times 10^{11} \text{Hz}$$

(a) 분자의 관성모멘트를 계산하여라.

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{I_{cm}}$$

$$\begin{aligned} \omega &= 2\pi f = 2\pi(1.15 \times 10^{11} \text{Hz}) \\ &= 7.23 \times 10^{11} \text{rad/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{cm} &= \frac{\hbar}{\omega} = \frac{1.055 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}}{7.23 \times 10^{11} \text{rad/s}} \\ &= 1.46 \times 10^{-46} \text{kg} \cdot \text{m}^2 \end{aligned}$$

(b) 분자의 결합거리를 계산하여라.

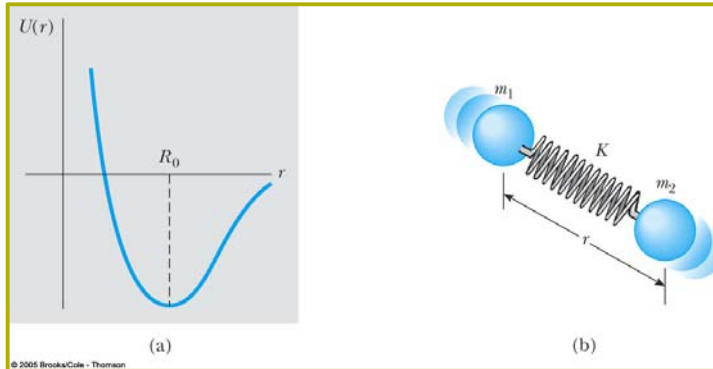
$$\begin{aligned} \mu &= \frac{(12u)(16u)}{12u + 16u} = 6.857u = 1.14 \times 10^{-26} \text{kg} \\ 1u &= 1.66 \times 10^{-27} \text{kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_0 &= \sqrt{\frac{I_{cm}}{\mu}} = \sqrt{\frac{1.46 \times 10^{-46} \text{kg} \cdot \text{m}^2}{1.14 \times 10^{-26} \text{kg}}} \\ &= 1.13 \times 10^{-10} \text{m} = 0.113 \text{nm} \end{aligned}$$

## 분자진동

분자의 진동에너지 ; 원자들이 유효 스프링으로 결합된 유연한 구조  
 분자가 적절한 광자에 노출되면 진동에너지를 얻는다.

이원자 분자의 원자간 위치에너지  $U(r)$



$K$ ,  $R_0$ (평형거리)의 spring으로 연결된 두 원자

$$U = \frac{1}{2}k(\xi_1 - \xi_2)^2$$

$\xi_1, \xi_2$  ;  $m_1, m_2$ 의 평형상태로부터의 이동거리

분자의 무게중심이 정지한 경우(질량중심 기준계)

$$p_2 = -p_1$$

$$KE_{vib} = p_1^2 \left( \frac{1}{2m_1} + \frac{1}{2m_2} \right) = \frac{p_1^2}{2\mu}$$

→  $\xi = \xi_1 - \xi_2$ 로 본 단원자 일차원 진동으로 본다.

Schrödinger 방정식

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \frac{1}{2}k\xi^2\psi(\xi) = E_{vib}\psi(\xi)$$

→ 5장의 양자진동자와 같은 형태

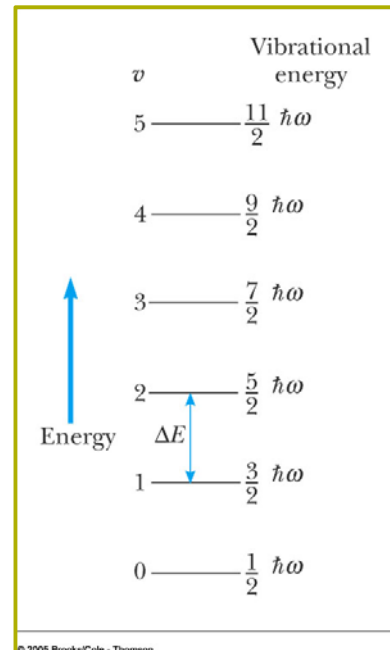
$$E_{vib} = (\nu + 1/2)\hbar\omega \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (11.8)$$

→  $\nu$  ; 진동양자수

$$k = \mu\omega^2$$

$$E_{vib} = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad ; \quad \text{영 점에너지}$$

$$\Delta E_{vib} = \hbar\omega \sim 0.3\text{eV}$$



▶보통온도에서 열에너지,  $kT \cong 0.025\text{eV}$ 는 분자의 다음 진동상태로 전이시키기에는 부족하기 때문에 대부분의 분자는 가장 낮은 에너지 상태에 있다.

▶전자기파(광자)에 의해 첫 번째 들뜬 상태로 (유도)전이를 일으킬 수 있다. 적외선 영역

**Table 11.2 Fundamental Vibrational Frequencies and Effective Force Constants for Some Diatomic Molecules**

Molecule	Frequency (Hz), $\nu = 0$ to $\nu = 1$	Force Constant (N/m)
HF	$8.72 \times 10^{13}$	970
HCl	$8.66 \times 10^{13}$	480
HBr	$7.68 \times 10^{13}$	410
HI	$6.69 \times 10^{13}$	320
CO	$6.42 \times 10^{13}$	1860
NO	$5.63 \times 10^{13}$	1530

© 2005 Brooks/Cole - Thomson

예제 11.2 CO분자의 진동

$f = 6.42 \times 10^{13} \text{ Hz}$  ; CO분자의 흡수선

(a) 이 분자의 스프링 상수를 계산하여라.

$\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ 로의 전이

$$\Delta E_{vib} = \hbar\omega$$

$$\Delta E_{vib}/\hbar = \omega$$

$$\omega = 2\pi f = 2\pi(6.42 \times 10^{13}) = 4.03 \times 10^{14} \text{ rad/s}$$

$$\mu = 6.857u = 1.14 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k = \mu\omega^2 = (1.14 \times 10^{-26})(4.03 \times 10^{14})^2 = 1.86 \times 10^3 \text{ N/m}$$

→ 적외선 분광법(IR)은 분자의 탄성특성(결합강도)에 관한 정보를 준다.

(b)  $\nu = 0$ 의 진동상태에서 CO분자의 고전적 진폭은

$$\frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}kA^2$$

$$A = \left(\frac{\hbar\omega}{k}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\hbar\omega}{\mu\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 4.79 \times 10^{-12} \text{ m} = 0.00479 \text{ nm}$$

→ 진동진폭은 결합길이( $R_0 = 0.113 \text{ nm}$ )의 4% 정도

분자 진동의 양자역학적 취급

삼차원 슈뢰딩거 방정식

환산질량  $\mu$ , 구 대칭 퍼텐셜  $U$

$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$   $l, m_l$ ; 분자의 회전 상태

$R(r), U(r)$ ; 분자의 진동을 결정

Morse potential

- 1)  $R_0$  근방 ; 조화진동자 거동
- 2) potential energy의 비대칭 ; 진동에너지가 클수록 진동진폭이 커진다.  
→  $R_0$ 로부터 가까울수록 potential의 증가 속도가 빠르다.
- 3) 열팽창의 근원
- 4) Morse 진동자의 불연속적인 준위는 에너지가 증가할수록 점차 사라진다.

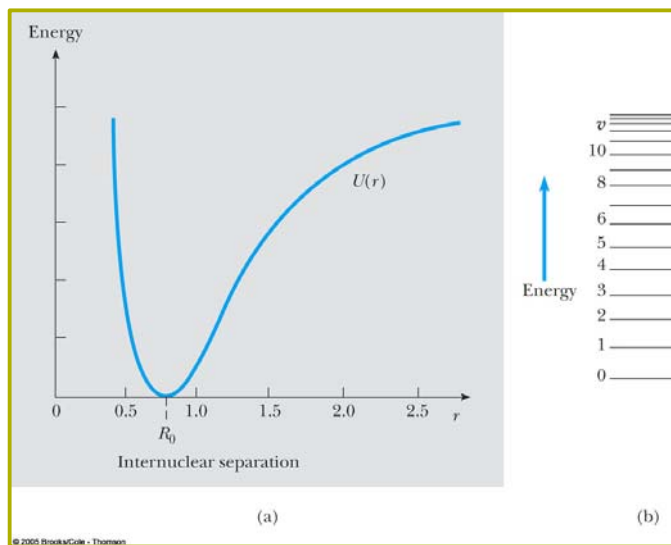


그림 11.9 (a) 모스 진동자의 퍼텐셜 에너지  $U(r)$  (b) 모스 진동자의 허용된 진동 에너지.

### 11.3 분자 스펙트럼

분자의 회전과 진동을 동시에 고려 ; 두 운동이 서로 독립일 때

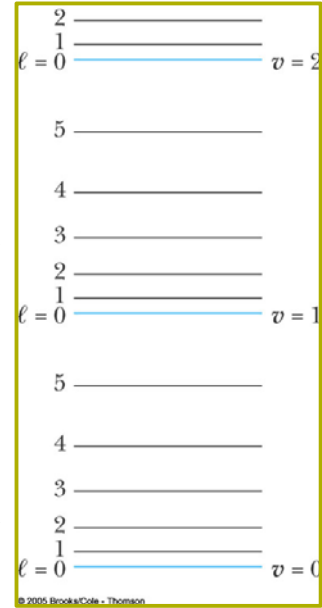
$$E_{rot-vib} = \frac{\hbar^2}{2I_{cm}} \{l(l+1)\} + (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (11.10)$$

#### 회전-진동 스펙트럼(rotation-vibration spectrum)

에너지 준위 ;  $l, \nu$

회전준위는 진동에너지의 간격  $\hbar\omega$ 보다 훨씬 작은 에너지로 분리된다.

그림 11.10 일반적인 분자의 회전-진동 에너지



분자에너지의 변화는 어떤 형태로든 에너지의 흡수 또는 방출을 필요로 한다.

- 1) 회전-진동 준위의 전이 : 열의 이동, 전자기파 복사 및 흡수
- 2) 광학전이 ; 전자기파(광자)의 방출 및 흡수.

#### 광학전이

☞ 광자는 에너지와 운동량을 가지고 있으므로 전이에서 보존법칙을 만족한다.

$$f = |E_2 - E_1| / h \quad \text{or} \quad \Delta E = \pm hf \quad (11.11) \quad \text{에너지 보존법칙}$$

☞ 선택규칙

$$|l_2 - l_1| = 1 \quad \text{or} \quad \Delta l = \pm 1 \quad \text{각운동량 보존. 광자는 스핀 양자수 } s = 1$$

#### 진동 양자수의 선택 규칙

$$|\nu_2 - \nu_1| = 1 \quad \text{or} \quad \Delta \nu = \pm 1$$

→ 높은 진동에너지의 원자 spring 모형은 맞지 않는다.

- ☞ 순수 회전 전이( $\Delta \nu = 0$ )나 순수 진동전이의 전이( $\Delta l = 0$ )는 선택규칙을 만족하지 않으므로 광학전이는 분자진동과 회전을 둘 다 포함하여야 한다.
- ☞ 분자의 초기상태는 가장 낮은 상태에 있으려 하므로  $\nu = 0, l = 0$ 인 상태에 있다
- ☞ 보통의 온도에서는  $\nu = 0$ 인 진동모드를 제외하고는 들뜬상태가 될 충분한 에너지를 가지지 못하나, 여러 가지 회전 상태에는 있을 수 있다.

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta \nu = +1 \quad (\Delta \nu = -1 \text{은 성립될 분자가 없다})$$

$$\Delta E = \hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2I_{cm}} 2(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (\Delta l = +1) \quad (11.14)$$

$$\Delta E = \hbar\omega - \frac{\hbar^2}{2I_{cm}} 2l \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (\Delta l = -1)$$

☞  $l$  ; 초기상태의 양자수

#### 이원자 분자의 진동상태 $\nu = 0$ 와 $\nu = 1$ 사이의 흡수전이

- 1)  $\omega$ 는 제외된다  $\leftarrow \Delta l \neq 0$
- 2)  $\Delta \omega = \frac{\hbar}{I_{cm}}$  ;  $\omega$ 의 간격
- 3) 방출 spectrum은 흡수 spectrum과 동일 ; 공명전이

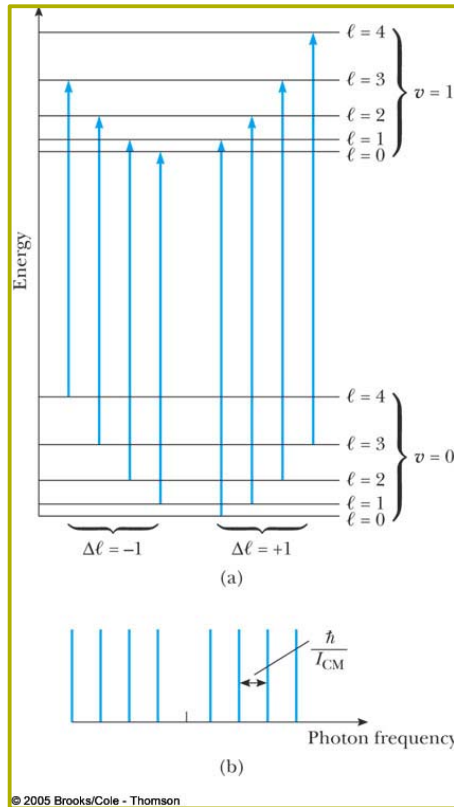


그림 11.11 이원자 분자의 진동상태  $\nu=0$  와  $\nu=1$ 사이의 흡수전이

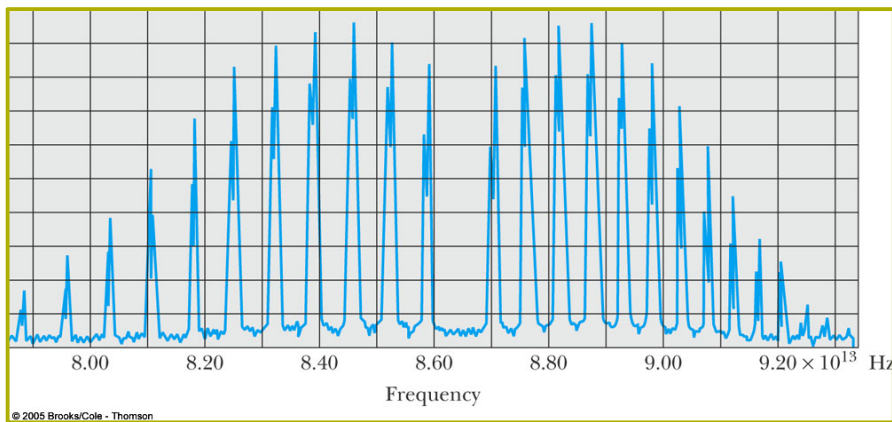


그림 11.12 HCl 분자의 흡수 스펙트럼

### HCl의 흡수 spectrum

- ☛ 모형과 유사하다
- ☛ 각 선들이 두 개로 갈라짐 ← 두 종류의 Cl의 동위원소( $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$ ),  $I_{cm}$ 의 차이
- ☛ 모든 스펙트럼선들의 세기가 다르다 ← 허용된 준위가 각각 다른 비율로 일어난다.
- ☛ 조화근사의 결점 ; 진동에너지가 클수록 진동진폭이 커진다. ← Morse potential

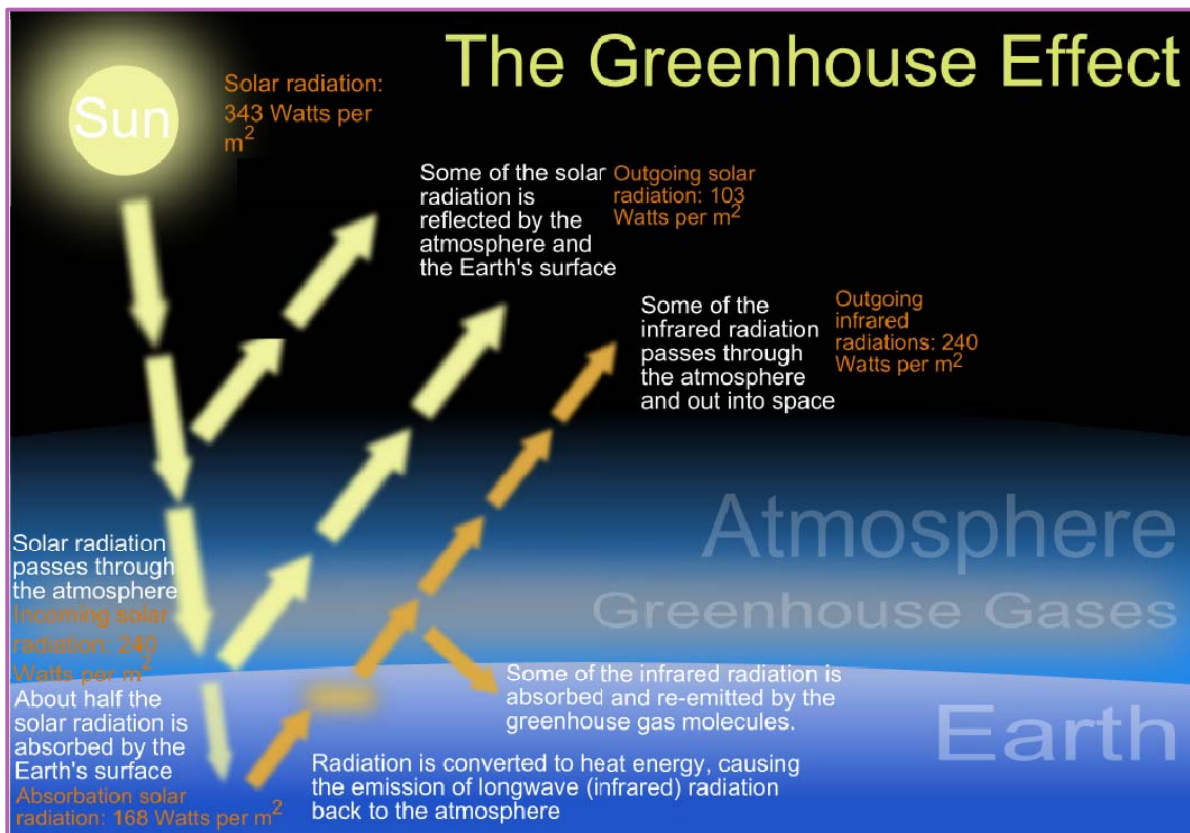
### CO<sub>2</sub>분자의 분자스펙트럼과 지구온난화

- ☛ CO<sub>2</sub> 분자 스펙트럼은 적외선 영역에 존재한다.
- ☛ 태양으로부터의 가시광선은 CO<sub>2</sub>분자에 의해 흡수되지 않는다.
- ☛ 지구의 열복사 스펙트럼은 적외선 영역에서 피크 값을 가진다.
- ☛ CO<sub>2</sub> 가스는 지구의 열복사선을 흡수한다. ; 온실효과
- ☛ CO<sub>2</sub> 가스는 지구의 열복사선에 대해 투명하지 않다.



# Greenhouse gas

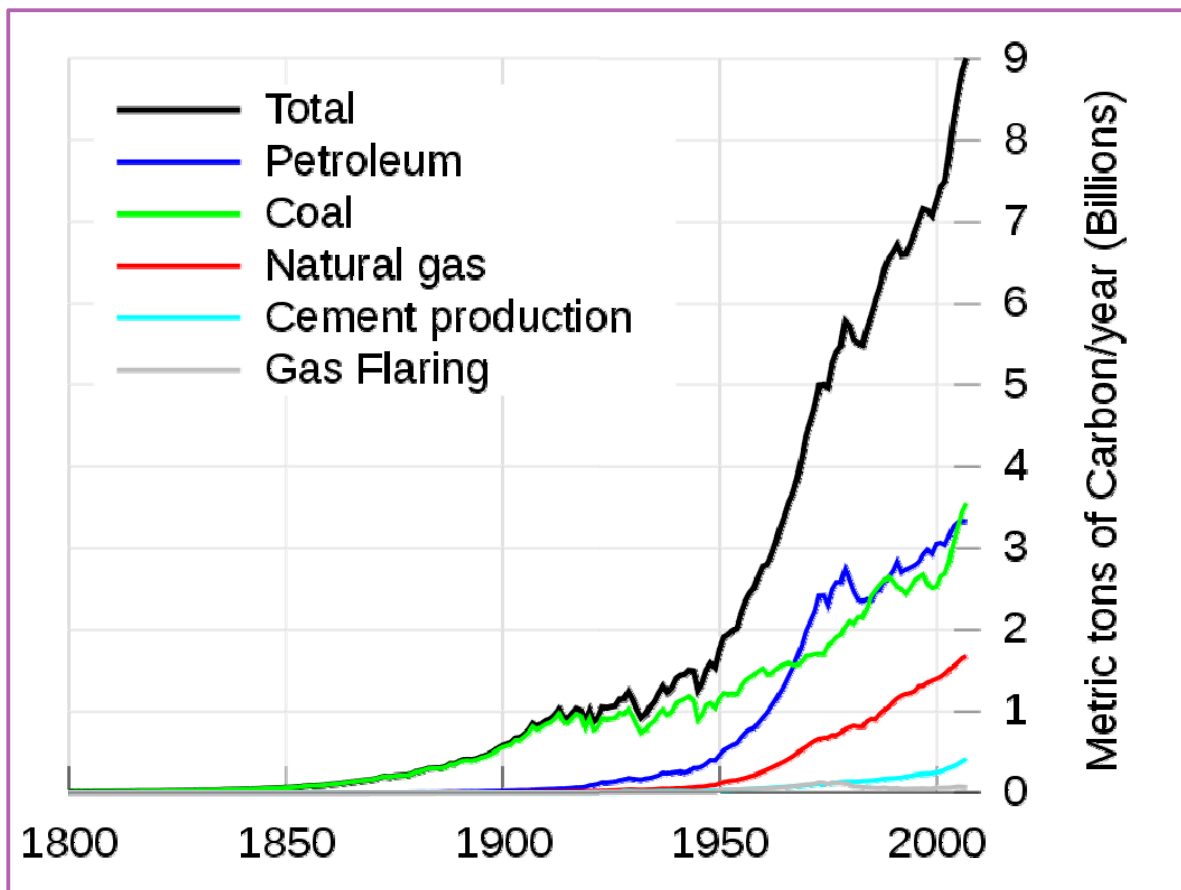
*From Wikipedia, the free encyclopedia*



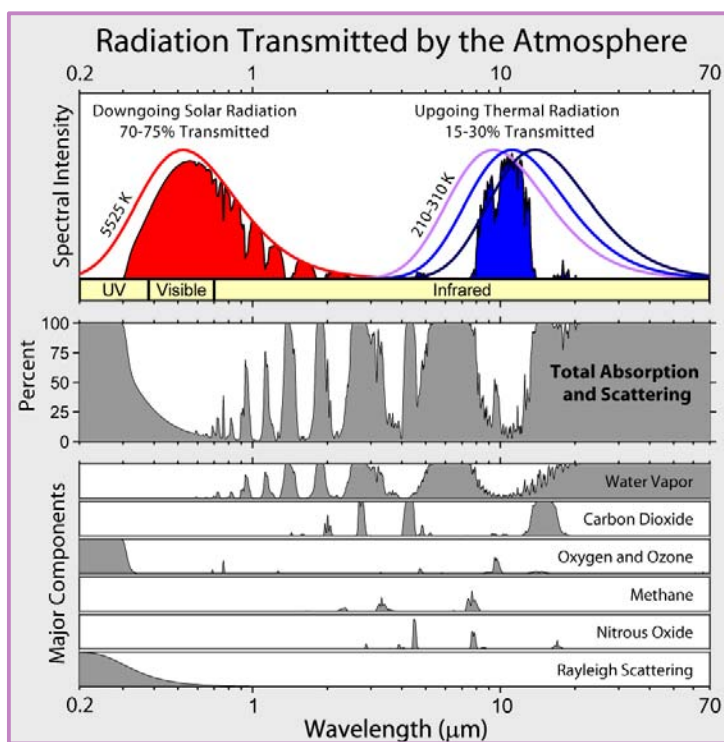
Simple diagram of greenhouse effect

## Greenhouse effects in Earth's atmosphere

Gas	Formular	Contribution (%)
Water Vapor	H <sub>2</sub> O	36-72%
Carbon Dioxide	CO <sub>2</sub>	9-26%
Methane	CH <sub>4</sub>	4-9%
Ozone	O <sub>3</sub>	3-7%

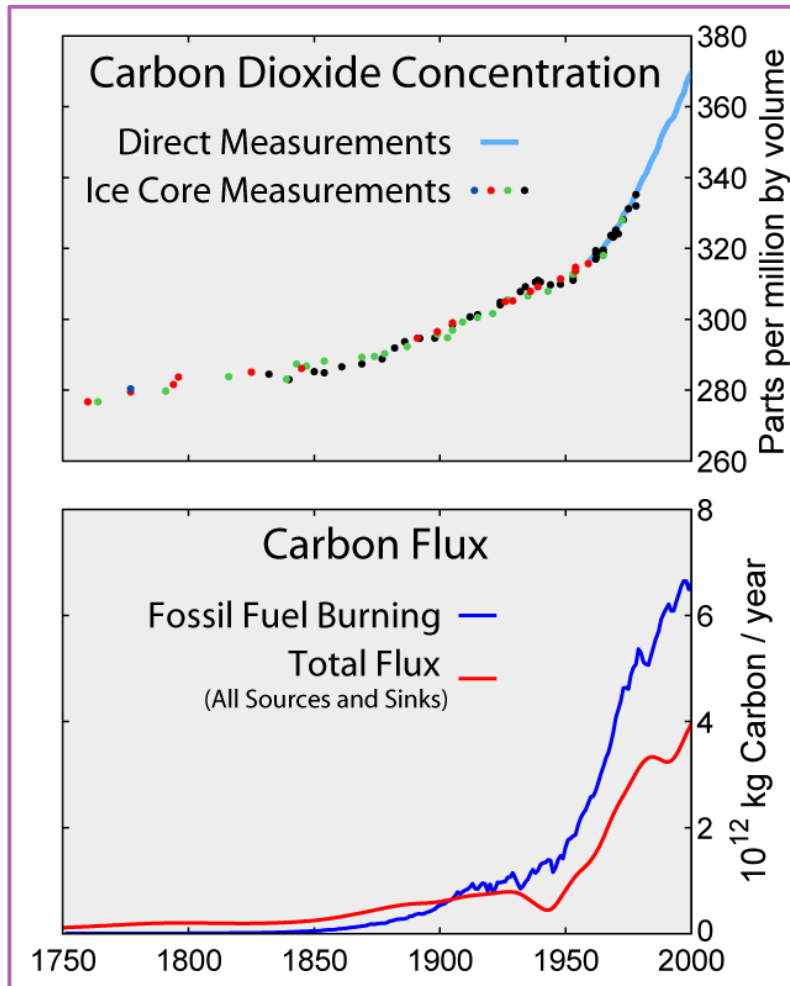


Modern global anthropogenic Carbon emissions.

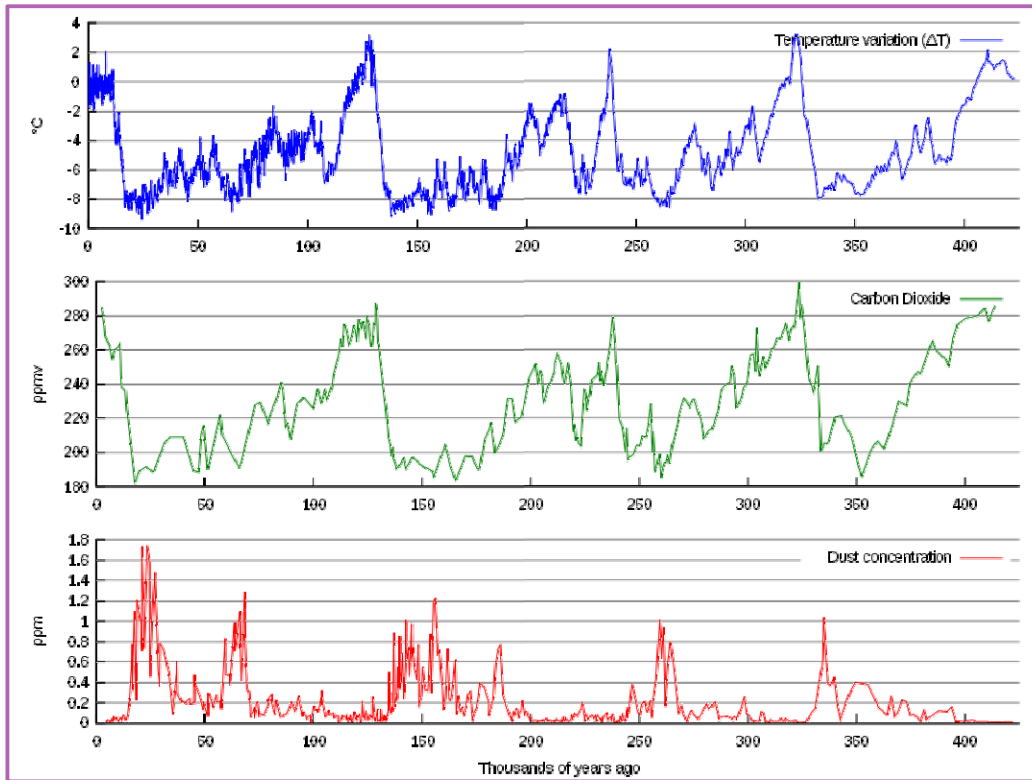


Atmospheric absorption and scattering at different electromagnetic wavelengths. The largest absorption band of carbon dioxide is in the infrared.

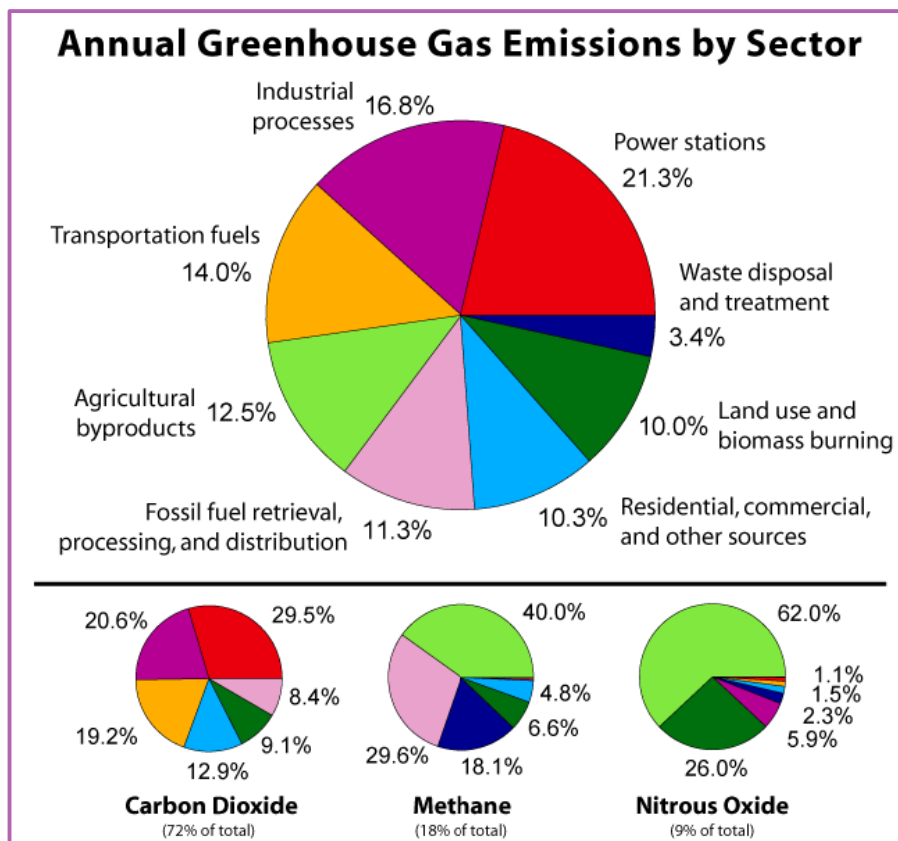
Gas	Preindustrial level	Current level	Increase since 1750	Radiative forcing(W/m2)
Carbon dioxide	280ppm	387ppm	107ppm	1.46
Methane	700ppb	1745ppb	1045ppb	0.48
Nitrous oxide	270ppb	314ppb	44ppb	0.15
CGC-12	0	533ppt	533ppt	0.17



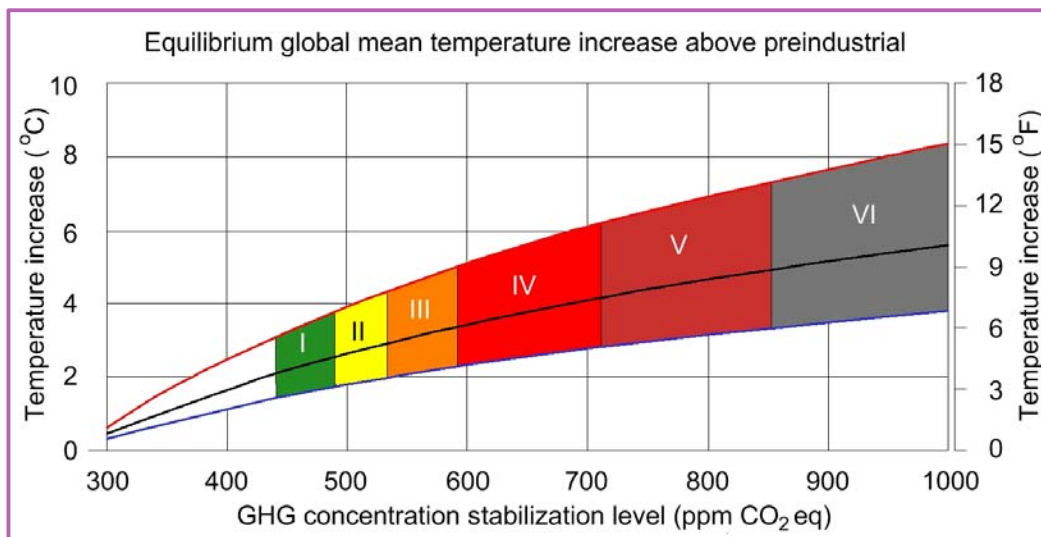
Top: Increasing atmospheric carbon dioxide levels as measured in the atmosphere and reflected in ice cores. Bottom: The amount of net carbon increase in the atmosphere, compared to carbon emissions from burning fossil fuel.



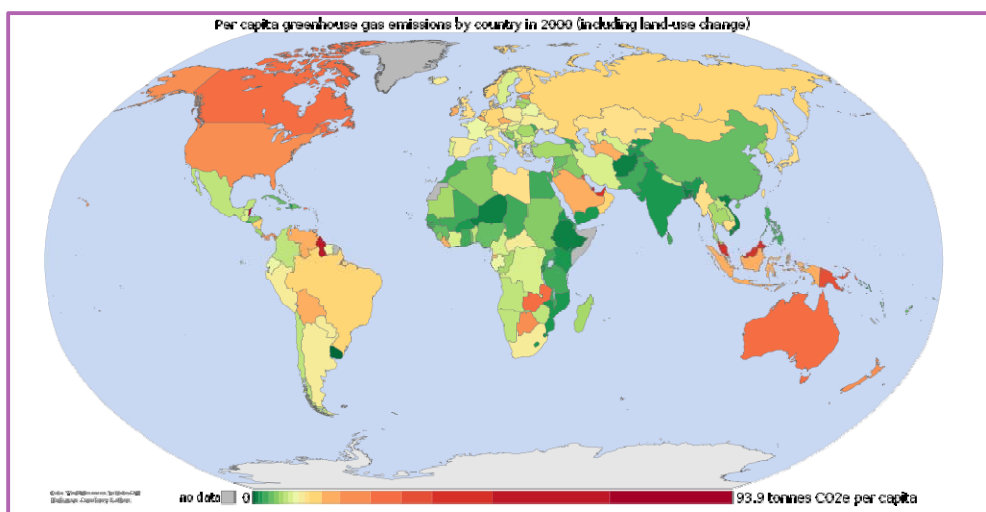
400,000 years of ice core data.



Global anthropogenic greenhouse gas emissions broken down into 8 different sectors for the year 2000.



The projected temperature increase for a range of greenhouse gas stabilization scenarios (the coloured bands). The black line in middle of the shaded area indicates 'best estimates'; the red and the blue lines the likely limits. From the work of IPCC AR4, 2007.

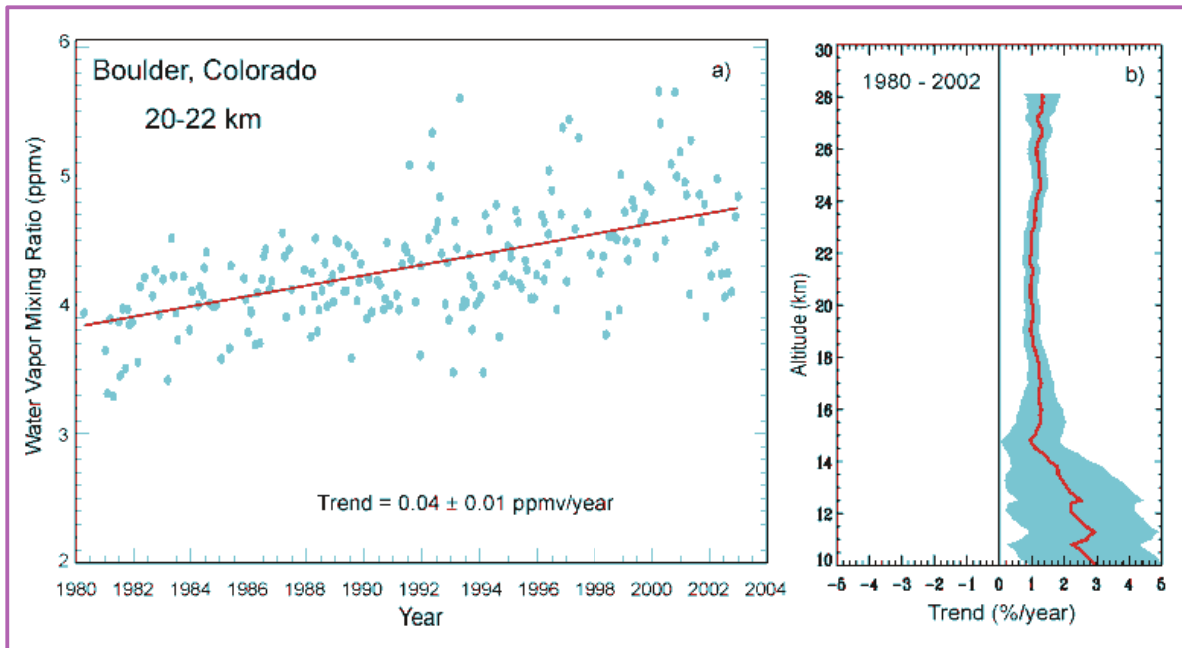


Per capita anthropogenic greenhouse gas emissions by country for the year 2000 including land-use change.

Seven main fossil fuel combustion sources	Contribution(%)
Liquid fuels(e.g. gasoline, fuel oil)	36%
Solid fuels(e.g. coal)	35%
Gaseous fuel(e.g. natural gas)	20%
Comment production	3%
Flaring gas industrially and wells	<1%
Non-fuel hydrocarbons	<1%
"International bunker fuels" of transport not included in national inventories	4 %

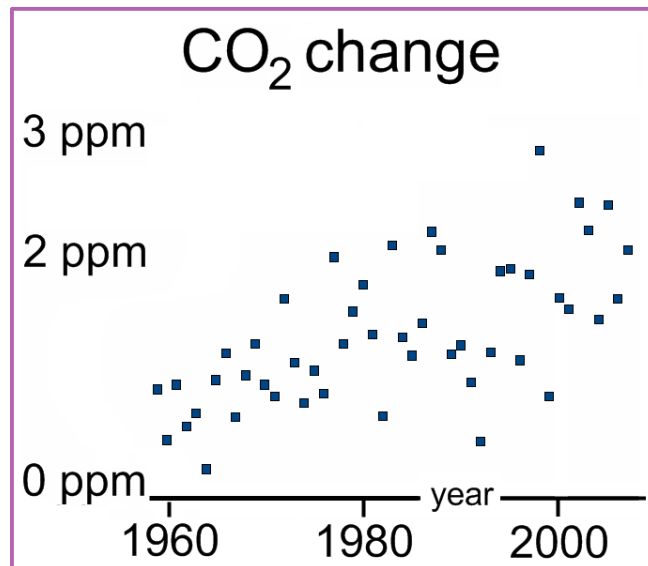
Role of water vapor

Main article: water vapor



Increasing water vapor in the stratosphere at Boulder, Colorado.

Greenhouse gas emissions



### Relevant to radiative forcing

Gas	Current (1998) Amount by volume	Increase (absolute, ppm) over pre-industrial (1750)	Increase (relative, %) over pre-industrial (1750)	Radiative forcing (W/m <sup>2</sup> )
Carbon dioxide	365 ppm (383 ppm, 2007.01)	87 ppm (105 ppm, 2007.01)	31 % (38 %, 2007.01)	1.46 (~1.53, 2007.01)
Methane	1745 ppb	1045 ppb	67 %	0.48
Nitrous oxide	314 ppb	44 ppb	16 %	0.15

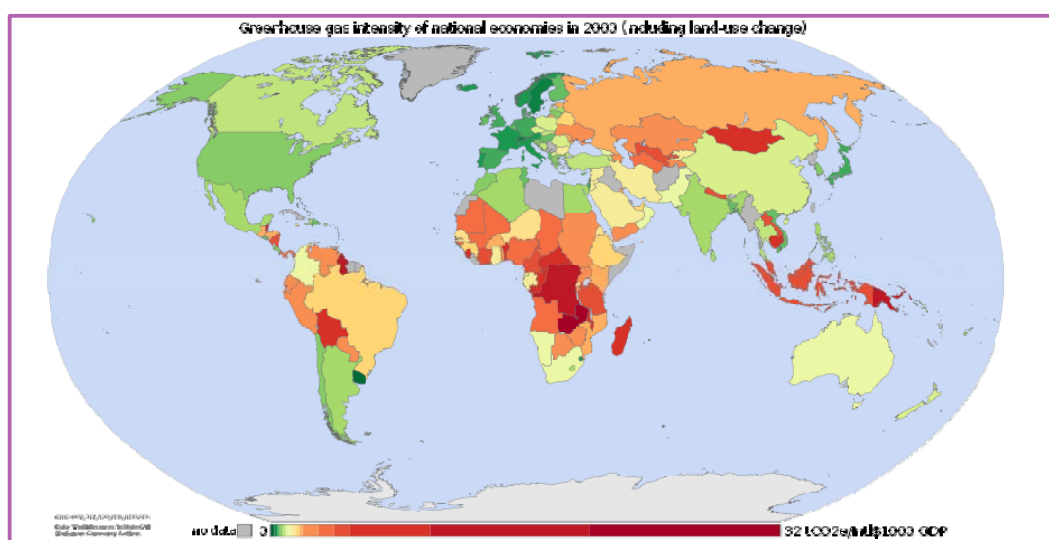
Relevant to both radiative forcing and ozone depletion; all of the following have Amount by volume Radiative forcing no natural sources and hence zero amounts pre-industrial

Gas	Current (1998) Amount by volume	Relative forcing (W/m <sup>2</sup> )
CFC-11	268 ppt	0.07
CFC-12	533 ppt	0.17
CFC-113	84 ppt	0.03
Carbon tetrachloride	102 ppt	0.01
HCFC-22	69 ppt	0.03

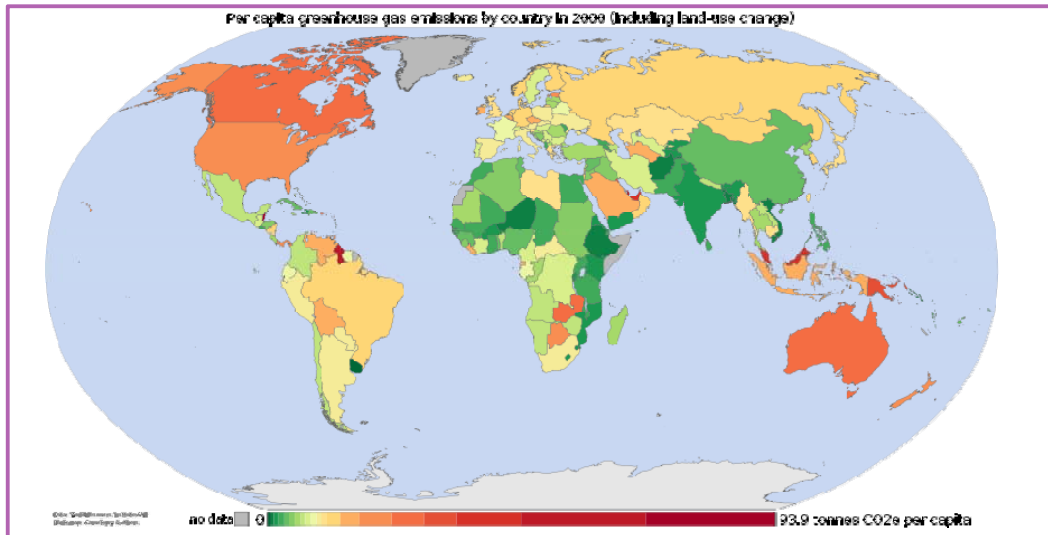
(Source: IPCC radiative forcing report 1994 updated (to 1998) by IPCC TAR table 6.1[38][39] ).

## 1 Regional and national attribution of emissions

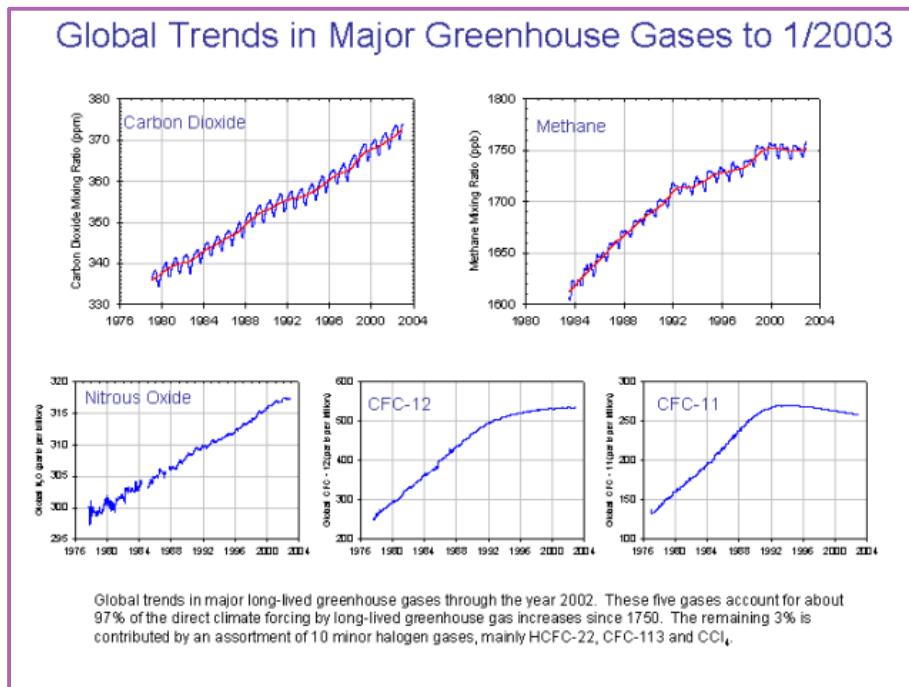
See also: Kyoto Protocol and government action



Greenhouse gas intensity in 2000 including land-use change.



Per capita responsibility for current anthropogenic atmospheric CO<sub>2</sub>



Major greenhouse gas trends.



Top-5 emitters for the year 2005

Country or region	% of global total annual emissions	Tonnes of GHG per capita
China	17 %	5.8
United States	16 %	24.1
European Union-27	11 %	10.6
Indonesia	6 %	12.9
India	5 %	2.1

2 Relative CO<sub>2</sub> emission from various fuels

Mass of carbon dioxide emitted per quantity of energy for various fuels[52]

Fuel name	CO <sub>2</sub> emitted (lbs/10 <sup>6</sup> Btu)	CO <sub>2</sub> emitted (g/10 <sup>6</sup> J)
Natural gas	117	50.30
Liquefied petroleum gas	139	59.76
Propane	139	59.76
Aviation gasoline	153	65.78
Automobile gasoline	156	67.07
Kerosene	159	68.36
Fuel oil	161	69.22
Tires/tire derived fuel	189	81.26
Wood and wood waste	195	83.83
Coal (bituminous)	205	88.13
Coal (subbituminous)	213	91.57
Coal (lignite)	215	92.43
Petroleum coke	225	96.73
Coal (anthracite)	227	97.59

**Atmospheric lifetime and GWP relative to CO<sub>2</sub>  
at different time horizon for various greenhouse gases.**

Gas name	Chemical formula	Lifetime (years)	Global warming potential (GWP) for given time horizon		
			20-yr	100-yr	500-yr
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	See above	1	1	1
Methane	CH <sub>4</sub>	12	72	25	7.6
Nitrous oxide	N <sub>2</sub> O	114	289	298	153
CFC-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	100	11 000	10 900	5 200
HCFC-22	CHClF <sub>2</sub>	12	5 160	1 810	549
Tetrafluoromethane	CF <sub>4</sub>	50 000	5 210	7 390	11 200
Hexafluoroethane	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	10 000	8 630	12 200	18 200
Sulphur hexafluoride	SF <sub>6</sub>	3 200	16 300	22 800	32 600
Nitrogen trifluoride	NF <sub>3</sub>	740	12 300	17 200	20 700

## Rayleigh scattering

- 산란에서 에너지의 변화가 없다. 탄성산란
- 짧은 파장에서 강하게 나타난다. → 푸른 하늘의 원인

## Raman scattering(라만 산란)

- 산란에서 에너지를 잃거나 얻는다. 비탄성 산란
- 분자의 회전 또는 진동상태의 변화를 수반하여 에너지를 보존한다.
- 선택규칙 ;  $\Delta l = \pm 2$
- 진동수의 이동 ; 라만 이동
- 분자의 전자상태는 변하지 않는다. ↔ 전자 스펙트럼

### 라만 이동(Raman shift)

$\nu, l \rightarrow \nu, l+2$  ; ( $\Delta l = +2, \Delta \nu = 0$ )일 때

$$f - f' = \frac{h}{2\pi I_{CM}}(2l+3) \quad (11.15)$$

- 분자의 관성 모멘트의 결정에 대한 단서
- 강력한 단색 레이저 광원의 라만 산란
- 달 표면의 광물 확인. 공장 굴뚝으로부터 오염물질의 모니터링

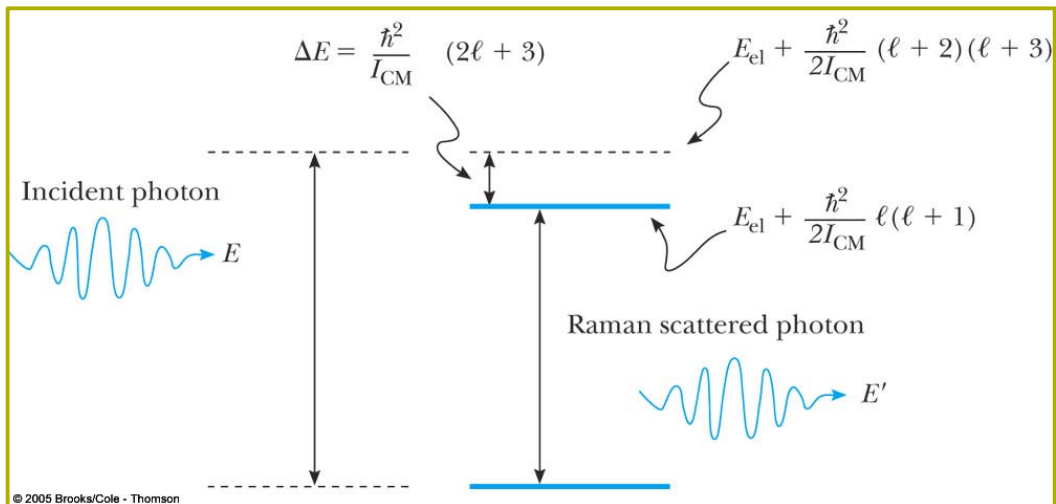


그림 11.13 라만 산란의 그림

## 전자 스펙트럼(electron spectra)

- 분자의 전자상태의 변화 + 진동, 회전상태의 변화
- 가시광선, 자외선 영역. ~ 1 eV
- 진동준위의 완전한 집합은 각각의 전자 준위와 관련된다.

## 형광(fluorescence)

- 가시광선이나 자외선 영역의 에너지를 흡수하고, 더 긴 파장의 에너지를 재 방출하는 과정.

- 강력한 전자-진동 상태로 들뜨게 하는 광자 흡수 단계.
- 다른 분자와의 충돌에 의해 분자의 진동 에너지를 잃는다.
- 더 긴 파장의 광자를 방출한다. deexcitation. → Stokes shift

## 인광(phosphorescence)

- 광자 흡수 단계
- 준안정 상태(metastable state)의 두 번째 단계
- 금지된 전이 → 선택규칙을 위반하며 이 단계가 일어나는 시간이 오래 걸린다.

- 형광과는 다른 메카니즘
- 시계의 야광 판, 팬시용품의 야광 이이템

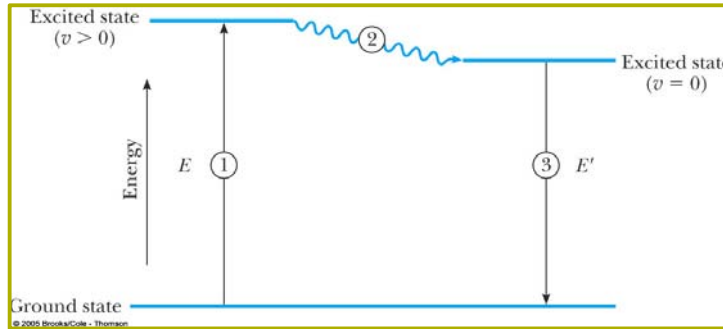


그림 11.14 형광의 세 단계 과정

### 형광램프

- 1) 수은 증기의 진공방전으로 자외선의 방출
- 2) 관 내부에 코팅된 형광물질에 의한 형광(가시광선)

### 현대의 형광탐침기술

- 살아 있는 세포내의 이온의 농도 변화 측정 ;  $10^{-15}$  mole 단위까지
- $10^{-12}$ s 수준의 시간에 따른 농도의 변화를 모니터

## 11.4 전자 공유와 공유결합

몇 개의 핵으로 구성된 장에서 전자의 운동의 복잡성 ;  $H_2^+$  수소분자 이온  
한 전자의 운동에 대한 다른 모든 전자들이 미치는 효과 ; 중성 수소분자  $H_2$

### 수소분자 이온

$H_2^+$  이온 전자의 페텐셜 에너지

$$U(\vec{r}) = -\frac{ke^2}{|\vec{r}|} - \frac{ke^2}{|\vec{r}-\vec{R}|}$$

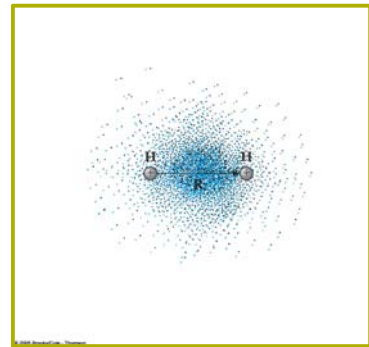
- 하나의 양성자( $\vec{r}=0$ ), 다른 양성자( $\vec{R}$ )
- 하나의 전자( $\vec{r}$ )

■ 원자가 합쳐지는 극한 ;  $R \rightarrow 0$

- $Z=2, He^+$
- 바닥상태(-54.4eV) 첫 번째 들뜬 상태(-13.6eV)  
→ 구 대칭 파동함수

■ 원자가 분리되는 극한 ;  $R \rightarrow \infty$

- 한 개의 양성자에 의한 전기장. 수소와 동일
- 두 번째 양성자에 의해, 겹침이 존재한다. 이 겹침은 스핀에 의한 것이 아니다.
- 바닥상태(-13.6eV) ; 이중 겹침
- 첫 번째 들뜬 상태(-3.4eV) 6중 겹침



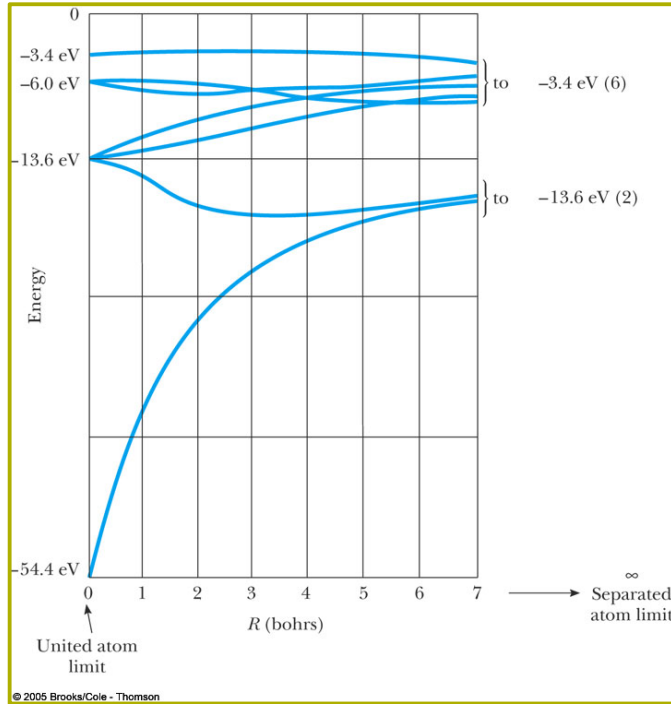


그림 11.16  $H_2^+$ 의 상관 도표,

■  $0 < R < \infty$ , 양 극한의 중간

정상상태 ; 두 개의 핵의 중심으로 나누어진 이중 진동자 파동함수

- ☞ 중간에 퍼텐셜 장벽을 통한 터널링이 일어난다.
- ☞ 터널링 시간은 양성자의 거리가 증가함에 따라 증가한다.
- ☞ 정상상태에서 각각의 양성자 근방에 같은 시간을 보낸다.
- ☞ 정상상태의 파동함수 → 각각의 양성자에 중심을 둔 원자궤 파동함수가 꼭 같이 섞인다.

**대칭적 결합 : 결합성 궤도 함수(bonding orbital)**

$$\psi_+(\vec{r}) = \psi_a(\vec{r}) + \psi_a(\vec{r}-\vec{R}) \quad (11.17)$$

- ☞  $a \rightarrow (n, l, m_l)$ , 원자 상태를 표시하는 양자 수
- ☞ 대칭적 결합
- ☞ 분자를 결합시키는 접착제 역할 ; 결합성 궤도 함수
- ☞ 두 양성자 사이에서 많은 시간을 보낸다.

**비대칭적 결합 : 반결합 궤도 함수(antibonding orbital)**

$$\psi_-(\vec{r}) = \psi_a(\vec{r}) - \psi_a(\vec{r}-\vec{R}) \quad (11.18)$$

- ☞ 분자 중심에서 0이된다.
- ☞  $\psi_+$ 보다 더 높은 에너지를 갖는다.
- ☞ 분자의 안정성을 감소시킨다. ; 반결합 궤도 함수

- ☞  $\psi_-$ 가  $\psi_+$ 보다 높은 에너지 상태 → 어떤 핵 주위에 귀속되기 때문
- ☞  $R \rightarrow \infty$ 에서 두 에너지는 융합(같은 값)되어 이중으로 겹쳐진 분리된 원자준위를 형성
- ☞  $R \rightarrow 0$ 에서
  - ☞ 낮은 에너지 상태( $\psi_+$ ) → -54.4eV
  - ☞ 높은 에너지 상태( $\psi_-$ ) → -13.6eV

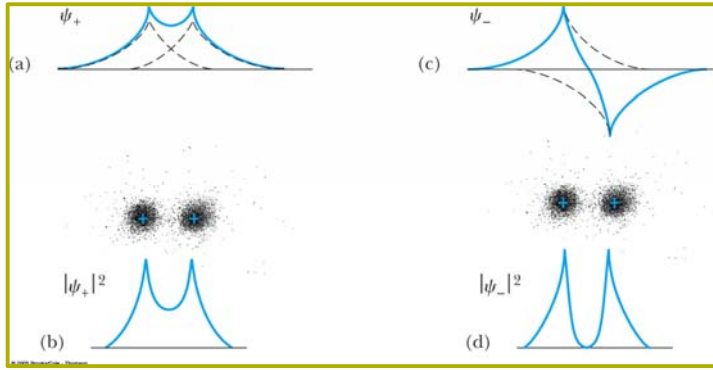


그림 11.17  $\vec{r}=0, \vec{r}=\vec{R}$ 에 위치한 원자 궤도의 대칭조합의 의해 형성된 근사적인 파동함수와 확률 밀도

■  $H_2^+$ 의 결합성 궤도 함수의 에너지

Schrödinger 방정식

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(\vec{r})\psi = E\psi$$

양변에  $\psi^*$ 를 곱하고 전 공간에 대하여 적분한다.

$$E \int |\psi|^2 dV = E$$

$$E = \int \psi^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \left\{ \frac{ke^2}{|\vec{r}|} + \frac{ke^2}{|\vec{r}-\vec{R}|} \right\} \right] \psi dV \quad (11.19)$$

$\psi_+$ 를 대입하여  $H_2^+$ 의 결합성 궤도 함수의 근사적 에너지를 구한다.

$\psi_a$ 가 수소원자의 바닥상태라면

$$E_+ = -1 - \frac{2}{1+\Delta} \left\{ \frac{1}{R} - \frac{1}{R}(1+R)e^{2R} + (1+R)e^{-R} \right\} \quad (11.20)$$

$$\Delta = \left( 1 + R + \frac{R^2}{3} \right) e^{-R}$$

$$1\text{Ry} = -13.6\text{eV}$$

☞  $R \gg 1 \rightarrow E_a = -1\text{Ry}$

☞  $R = 0 \rightarrow E = -3\text{Ry}$

☞  $H_e^+$ 의 바닥상태 :  $E = -4\text{Ry}$

☞ 근사식으로 계산하였기 때문에 정확한 값이 나오지 않았다.

양성자 간의 반발력에 의한 퍼텐셜 에너지 ;  $ke^2/R = 2/R\text{Ry}$

전체 에너지가 최소가 되는 거리에서 분자가 안정화 된다.

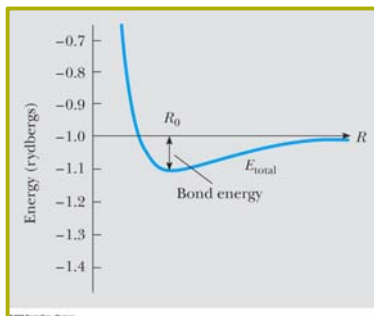


그림 11.18 근사적 파동함수  $\psi_+$ 에 의해 주어지는  $H_2^+$ 의 결합궤도에 대한 분자의 전체에너지

■  $H_2^+$ 의 반결합 궤도 함수의 에너지

식(11.19)의 파동함수에  $\psi_-$ 를 바꾸어 준다.

$H_2^+$ 의 가장 낮은 반결합 궤도 함수의 에너지

☞ 수소의 바닥상태  $\psi_a$ 을 이용하여

$$E_- = -1 - \frac{2}{1-\Delta} \left\{ \frac{1}{R} - \frac{1}{R}(1+R)e^{-2R} - (1+R)e^{-R} \right\} \quad (11.21)$$

☞  $R$ 이 멀리 떨어진 경우 ;  $E_- = -1Ry \rightarrow E_+$ 의 에너지와 같다.

☞  $R$ 이 감소할수록  $E_-$ 는 꾸준히 증가하고 항상  $E_- > E_+$

☞  $R$ 의 어떤 값에서는  $H + H^+$ 의 에너지 보다 높다.  $\rightarrow$  안정된 상태가 존재하지 않는다.

☞ 핵간 반발력을 포함하면 불안정만 증가한다.  $\rightarrow H_2^+$ 의 반결합 효과

☞ 원자가 결합되는 극한에서( $R=0$ )에서  $\rightarrow E_- = -1Ry$

☞  $R=3$ 보어 부근에서 최소가 된다.(그림11.16). (핵의 반발력을 포함하지 않았을 경우)

☞ 핵의 반발력을 포함하면 반 결합 상태에서 전체 분자 에너지 곡선은 최소를 가지지 않는다.

### 수소분자

$H_2^+$ 에 전자를 하나 더 첨가하면 수소분자  $H_2$ 가 된다.

☞ 두 번째 전자의 공유는  $H_2^+$ 에서의 결합보다 강하다.

☞  $H_2^+$  ; 결합에너지=2.65 eV, 결합길이=0.1 nm

☞  $H_2$  ; 결합에너지=4.5 eV, 결합길이=0.074 nm

☞  $H_2$ 의 결합궤도에서 두 전자의 스핀은 반드시 반대 방향

☞  $H_2$ 의 두 전자의 스핀이 평행  $\rightarrow$  한 전자는 반 결합 궤도

☞ 안정된 분자 상태는 형성되지 않는다.

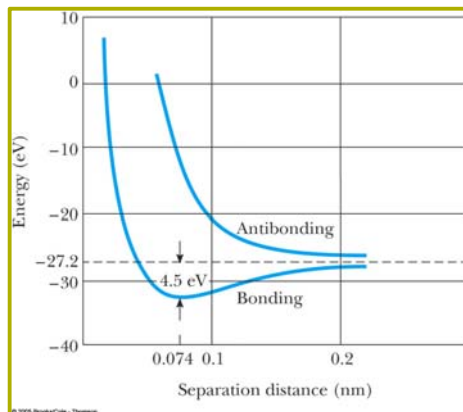


그림 11.19  $H_2$ 의 결합과 반결합 궤도의 전체 분자 에너지.

## 11.5 복잡한 분자에서의 결합

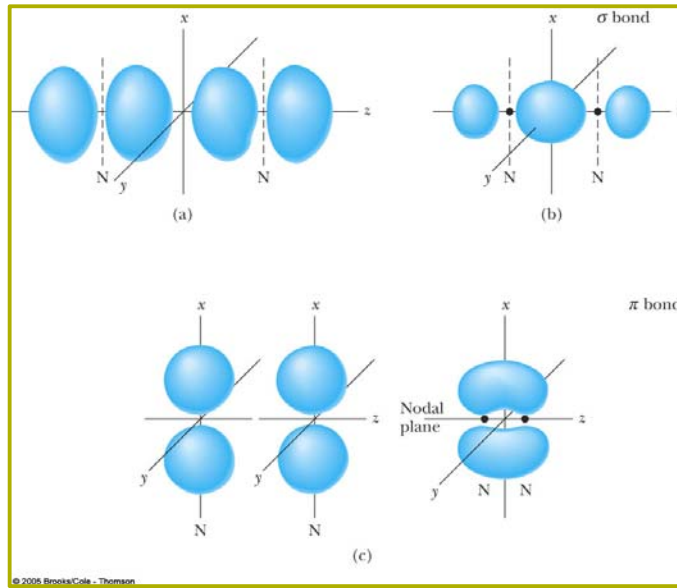


그림 11.20 (a)(b) N 원자 근처에서  $2p_z$  궤도의 겹침으로 형성된  $N_2$ 의 시그마 결합의 구조 (c) N 원자 근처에서  $2p_x$  궤도의 겹침으로 형성된 파이 결합의 구조.  $2p_y$  궤도의 겹침도 비슷하다.