

## 9.7 | 분자 오비탈

분자 오비탈 이론 (molecular orbital theory)은 결합의 어떤 측면에 대해서는 더 잘 설명할 수 있는 조금 더 복잡한 모형이다. 원자 오비탈이라고 하는 파동 함수로 원자 내 전자를 기술할 수 있음을 6장에서 우리는 보았다. 비슷한 방식으로, 분자 오비탈 이론은 분자 오비탈 (molecular orbital, MO)이라고 하는 특정한 파동 함수를 이용하여 분자 내 전자를 기술한다.

분자 오비탈은 원자 오비탈과 같은 특성을 많이 가지고 있다. 예를 들어, 하나의 분자 오비탈은 최대 (다른 스핀을 갖는) 두 개의 전자를 가질 수 있고, 일정한 에너지를 가지며, 원자 오비탈처럼 등고선 표현법으로 전자 밀도 분포를 볼 수 있다. 그러나, 원자 오비탈과는 달리, 분자 오비탈은 하나의 원자가 아니라 전체 분자와 관련되어 있다.

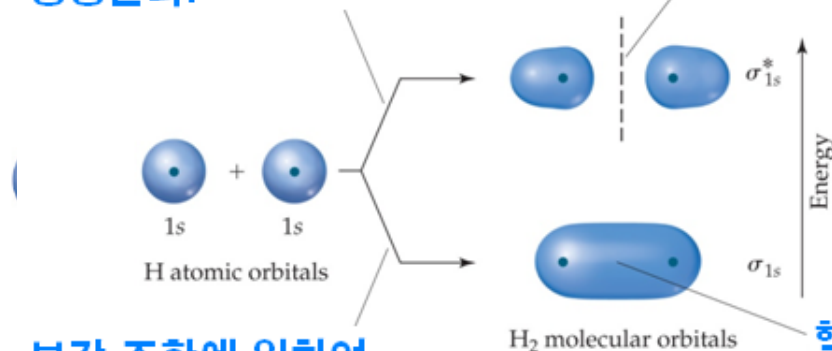
## 수소 분자

수소 분자 ( $H_2$ ) 를 이용하여 분자 오비탈 이론에 대한 공부를 시작하겠다. 두 개의 원자 오비탈이 겹쳐지면, 반드시 두 개의 분자 오비탈이 생긴다. 그러므로  $H_2$  를 형성하기 위해 두 개의 수소 원자의  $1s$  오비탈이 겹쳐서 두 개의 분자 오비탈을 만든다(▼ 그림 9.32). 하나의 분자 오비탈은 두 개의  $1s$  오비탈의 파동 함수가 더해져서 생긴다. 우리는 이것을 보강 조합 (constructive combination) 이라고 한다. 이런 결과로 생긴 분자 오비탈의 에너지는, 분자를 형성하는 두 개의 원자 오비탈의 에너지보다 낮다. 이 분자 오비탈을 결합성 분자 오비탈 (bonding molecular orbital) 이라고 한다.

다른 분자 오비탈은 두 개의 원자 오비탈이 겹쳐지는 중심 지역에서 전자 밀도가 다소 상쇄되는 방법으로 합쳐짐으로써 생성된다. 이것을 상쇄 조합 (destructive combination) 이라고 한다. 이 과정은 이 장의 뒤에 “자세히 보기” 상자에서 더 충분히 논의될 것이다; 우리는 분자 오비탈의 결합 형성을 이해하려고 걱정할 필요가 없다. 이런 결과로 생긴 분자 오비탈을 반결합성 분자 오비탈 (antibonding molecular orbital) 이라 하는데, 그 에너지는 원자 오비탈들의 에너지보다 더 높다.

상쇄 조합에 의하여  
반결합성 수소분자 오비탈을  
형성한다.

핵 사이에 존재  
하는 마디 평면



보강 조합에 의하여  
결합성 수소분자 오비탈을  
형성한다.

핵 사이에서  
전자밀도

▶ 그림 9.32 H<sub>2</sub>의 두 개의 분자 오비탈. 하나는 결합성 분자 오비탈이고, 다른 하나는 반결합성 분자 오비탈.

그림 9.32에서 H<sub>2</sub>의 결합성 분자 오비탈과 반결합성 분자 오비탈 모두의 전자밀도는, 두 핵을 통과하는 축의 가운데에 위치함을 주목하라. 이러한 유형의 분자 오비탈을 시그마 분자 오비탈 (sigma ( $\sigma$ ) molecular orbital)이라고 한다 ( $\sigma$  결합과 비슷하다). H<sub>2</sub>의 결합성 시그마 분자 오비탈을  $\sigma_{1s}$ 로 쓴다. 아래 첨자는 그 분자 오비탈이 두 개의 1s 오비탈로 만들어졌음을 의미한다. H<sub>2</sub>의 반결합성 시그마 분자 오비탈은  $\sigma_{1s}^*$ 로 쓴다 (“sigma-star-one-s”라고 발음). 별표는 이 분자 오비탈이 반결합성임을 나타낸다.

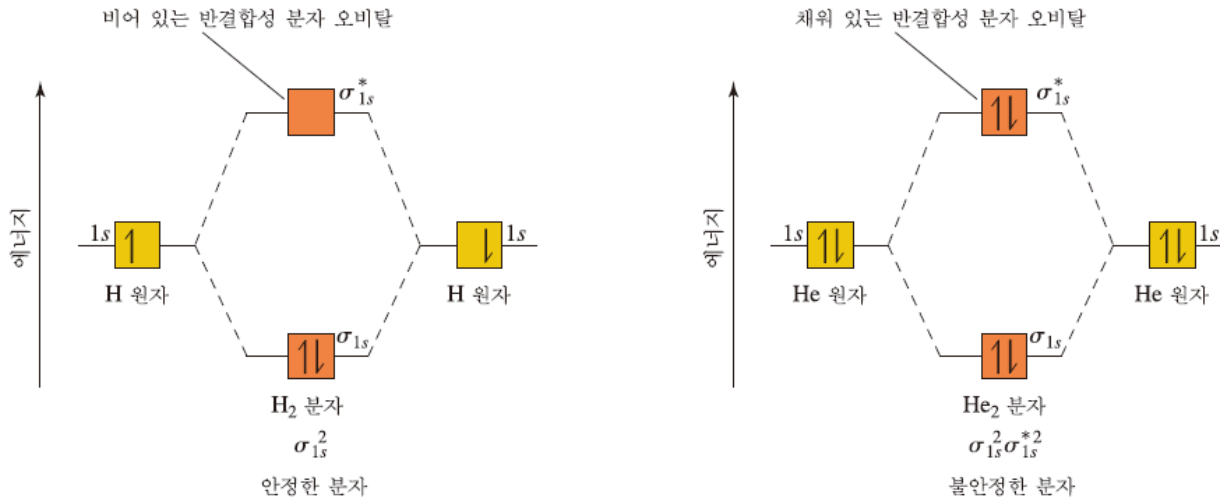


그림 9.33 수소 분자(H<sub>2</sub>)와 헬륨 분자(He<sub>2</sub>)의 에너지 준위 도표와 전자 배치.

## 결합 차수

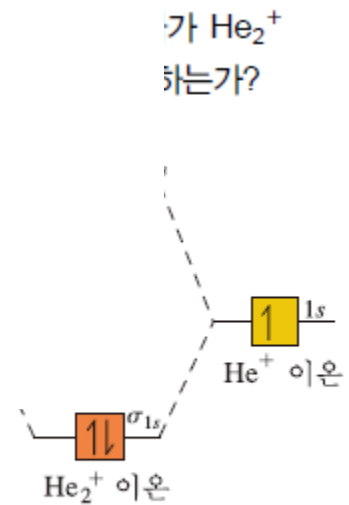
분자 오비탈 이론에서, 공유 결합의 안정성은 그것의 **결합 차수 (bond order)**로 나타낼 수 있다. 결합 차수는 결합성 전자의 개수와 반결합성 전자의 개수 차이를 반으로 나눈 것으로 정의된다.

$$\text{결합 차수} = \frac{1}{2} (\text{결합성 전자 개수} - \text{반결합성 전자 개수}) \quad [9.1]$$

결합은 전자쌍이므로 전자 개수 차이의  $\frac{1}{2}$ 을 결합 차수로 한다. 결합 차수가 1이면 단일 결합, 2이면 이중 결합, 3이면 삼중 결합을 뜻한다. 분자 오비탈 이론은 홀수 개의 전자를 포함하므로,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{5}{3}$ 와 같은 결합 차수도 가능하다.

### 예제 9.8 결합 차수

$\text{He}_2^+$  이온의 결합 차수는 얼마인가? 이 이온이 헬륨 원자(He)와 이온( $\text{He}^+$ )으로 분리되는 것과 비교하여 안정할 것으로 예측하는가?

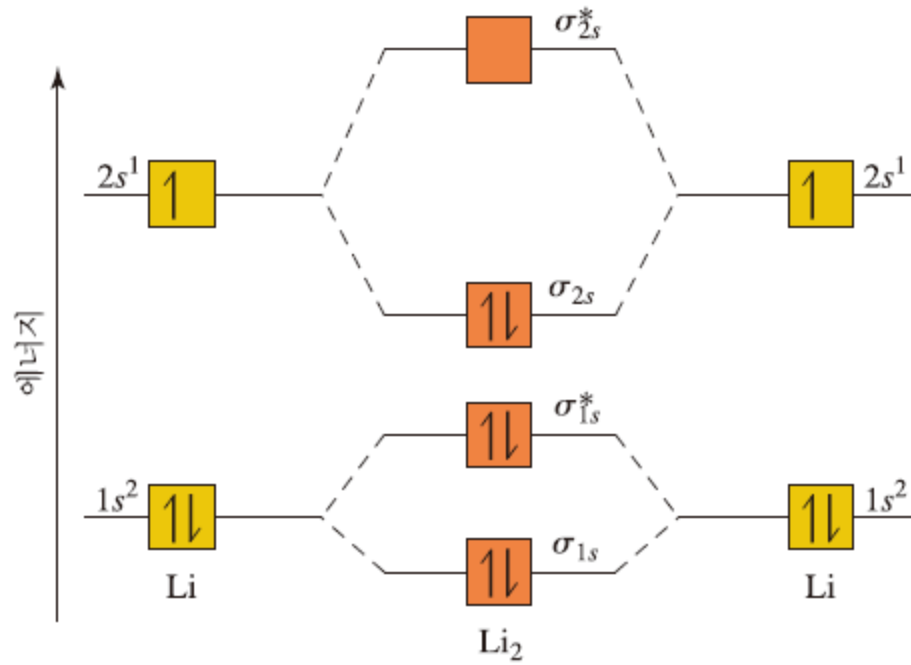


▲ 그림 9.34  $\text{He}_2^+$  이온의 에너지 준위 도표.

## 9.8 | 2주기의 이원자 분자

---

## Li<sub>2</sub>와 Be<sub>2</sub>의 분자 오비탈



▲ 그림 9.35 Li<sub>2</sub> 분자의 에너지 준위 도표.

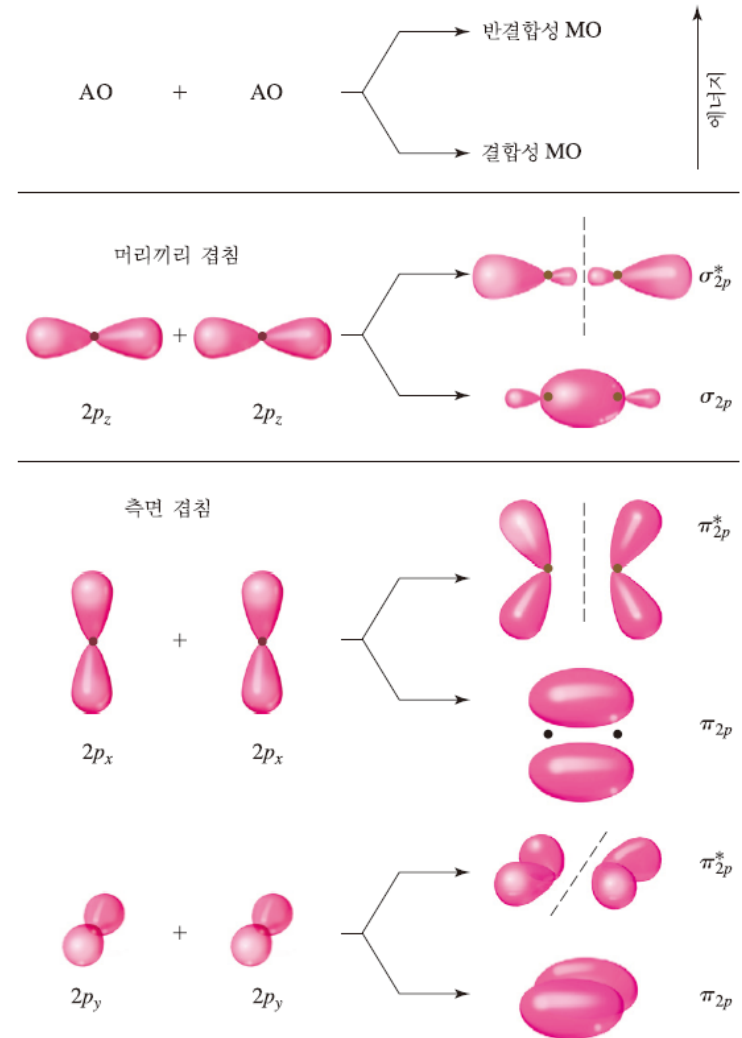
$\text{Li}_2$ 의  $\sigma_{1s}$ 와  $\sigma_{1s}^*$  분자 오비탈은 모두 완전히 채워지므로  $1s$  오비탈은 결합성 오비탈에 거의 아무 것도 기여하지 못한다.  $\text{Li}_2$ 의 단일 결합은 근본적으로 Li 원자의  $2s$  원자가 오비탈의 상호작용에 기인한다. 이 예는 다음과 같은 일반적인 규칙을 설명한다. **핵심부 전자는 일반적으로 분자 생성의 결합에 크게 기여하지 못한다.** 이 규칙은 Lewis 구조를 그릴 때 원자가전자만 사용하는 것과 같은 것이다. 그리하여 다른 2주기의 이원자 분자를 설명할 때는 더 이상  $1s$  오비탈을 고려할 필요가 없다.



## 2p 원자 오비탈로부터 분자 오비탈의 생성

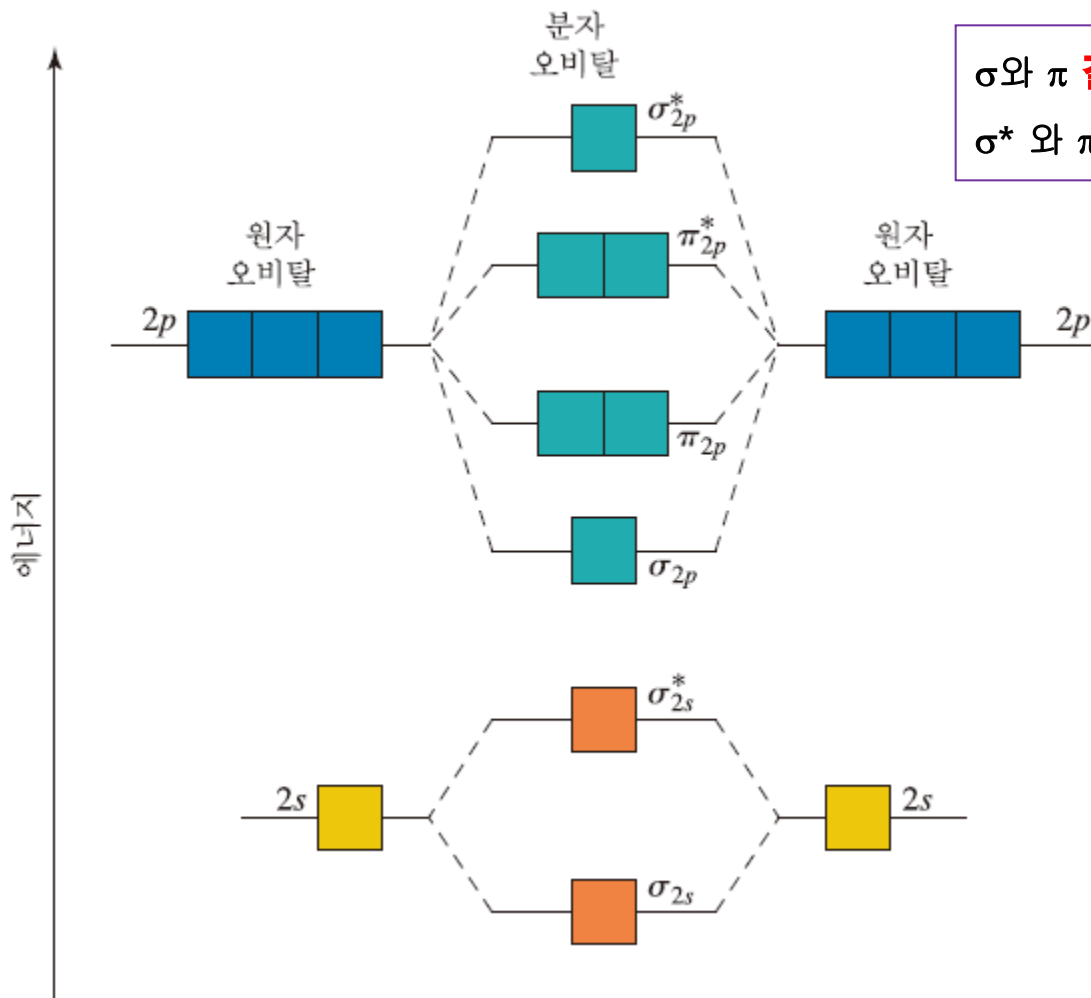
다른 두 개의 2p 오비탈은 측면으로 겹쳐 핵을 관통하는 선의 반대쪽에 전자 밀도가 증가한다. 이러한 종류의 분자 오비탈을  $\pi$  분자 오비탈 [ $\pi$  molecular orbital]

- s오비탈과 p오비탈을 가진 원자들의 경우, 두 가지 형태의 상호작용이 있다.
  - s 오비탈끼리, p 오비탈끼리, 서로 머리끼리 중첩하는 방식은  $\sigma$  방식이다.
  - 나머지 두 p오비탈이 중첩하는 방식은  $\pi$  방식이다.



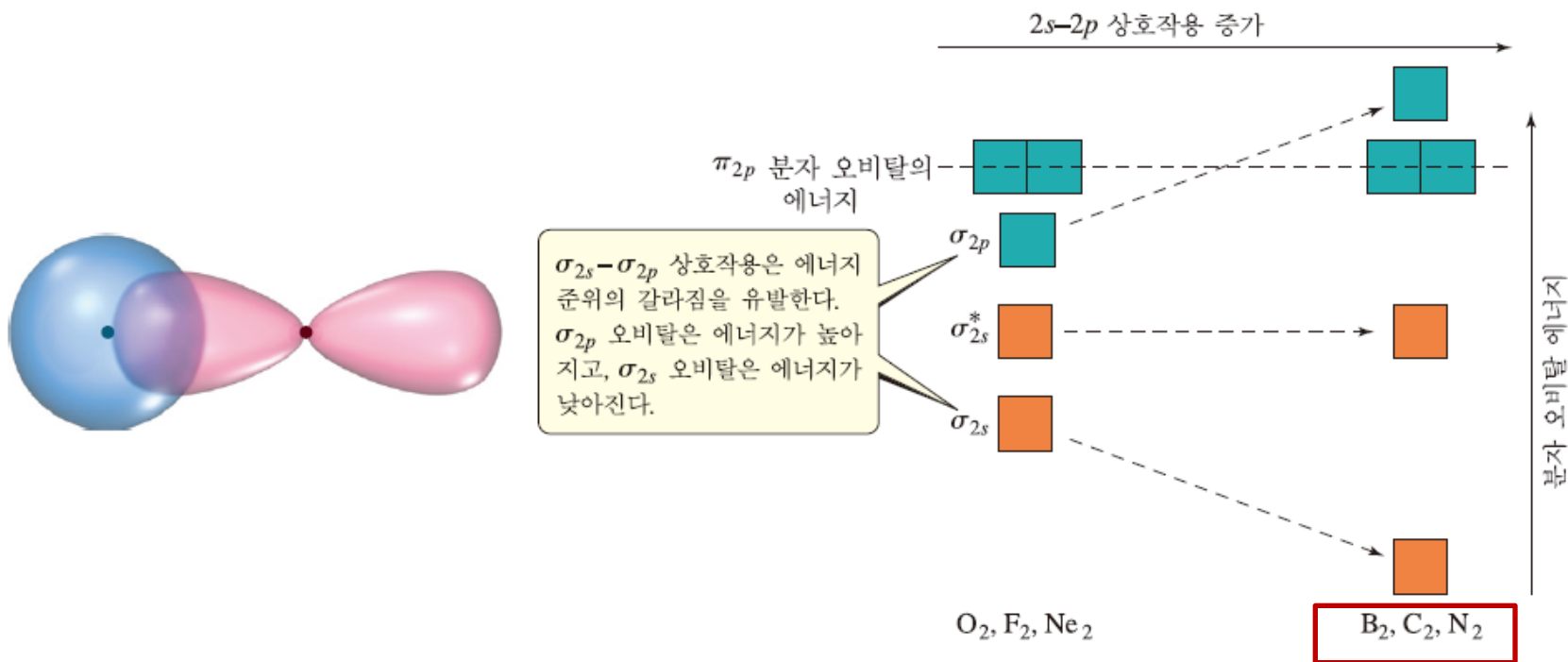
▶ 그림 9.36 두 개 원자의 2p 오비탈로 생성한 분자 오비탈의 등고선 표시.

B<sub>2</sub>에서 Ne<sub>2</sub>까지의 전자 배치



$\sigma$ 와  $\pi$  결합성 분자오비탈과,  
 $\sigma^*$ 와  $\pi^*$  비결합성 분자 오비탈이 있다

◀ 그림 9.41 주기 동 이 원자 분자의 분자 오비탈의 에너지 준위 도표. 도표는 한 원자의 2s 오비탈과 다른 원자의 2p 원자 오비탈 사이에 상호작용이 없다고 가정한 것이며, 이것은 O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>에 대해서만 잘 맞는 것으로 실험적으로 알려졌다.



▲ 그림 9.42 2s 원자 오비탈과 2p 원자 오비탈 사이의 겹침 효과.

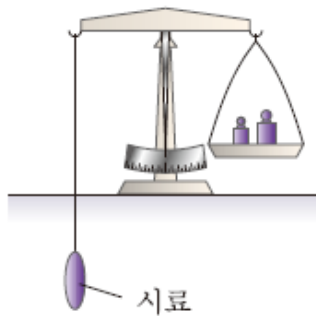
- 제2주기에 위치한 p-block 원소의 크기는 작아도, s 오비탈과 p 오비탈 사이의 **꽤 큰 상호작용**을 갖는다.
- 이들 원소들에서  $\sigma$  분자성 오비탈과  $\pi$  분자성 오비탈의 **순서가 뒤집히는 것**은 이 때문이다.

## 전자 배치와 분자의 성질

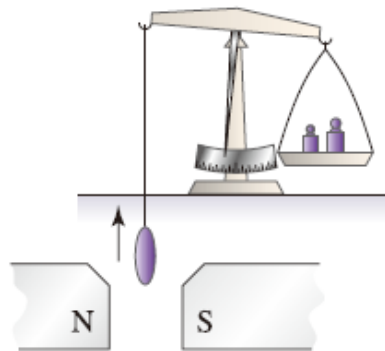
자기장 (magnetic field) 중에서 물질의 거동은 그것의 전자 배치에 중요한 정보를 제공한다. 한 개 이상의 홀전자를 갖는 분자는 자기장에 이끌린다. 화학종에 홀전자 (unpaired electron) 가 많을수록 인력은 더 크다. 이러한 종류의 자기적 거동을 상자기성 (paramagnetism) 이라고 한다.

홀전자가 없는 물질은 자기장에 약하게 반발한다. 이러한 성질을 반자기성 (diamagnetism) 이라고 한다. 반자기성은 자기성이 상자기성보다 훨씬 약하다.

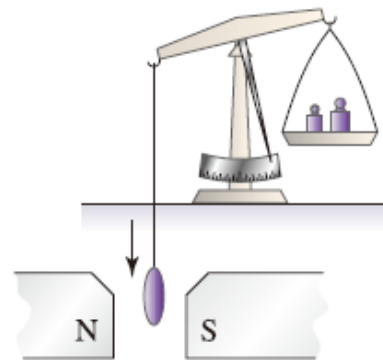
먼저 자기장이 없는 상태에서 시료의 무게를 단다.



반자기성 시료는 보다 작은 질량을 나타낸다(약한 효과).



상자기성 시료는 질량을 얻는 것으로 나타난다.



◀ 그림 9.44 시료의 자기성을 정하는 실험.

전자 배치의 어떠한 차이가 N<sub>2</sub> 결합 엔탈피와 F<sub>2</sub> 결합 엔탈피 사이의 차이를 만드는가?

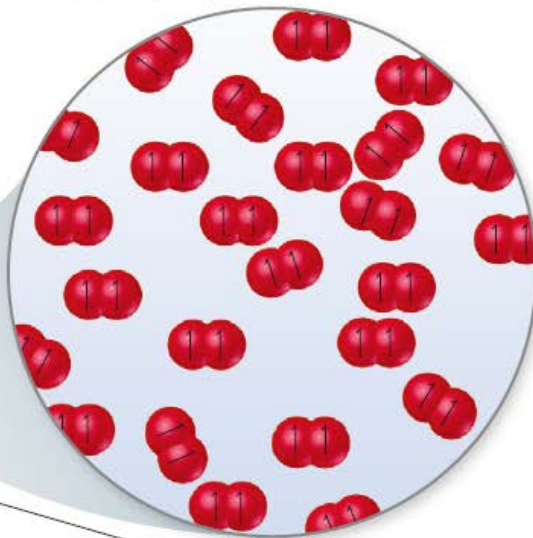
	큰 2s-2p 상호작용			작은 2s-2p 상호작용		
	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2p}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>
$\pi_{2p}^*$	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>
$\sigma_{2p}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>
$\pi_{2p}$	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/> <input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>
$\sigma_{2s}^*$	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>
$\sigma_{2s}$	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>
결합 차수	1	2	3	2	1	0
결합 엔탈피 (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
결합 길이 (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—
자기적 성질	상자기성	반자기성	반자기성	상자기성	반자기성	—

▲ 그림 9.43 2주기 이원자 분자들에 대한 분자 오비탈 전자 배치와 몇 가지 실험 자료.

막대 자석 사이로 액체 질소를 부을 경우, 어떤 결과가 예측되는가?

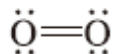


막대 자석 사이에  
쏟아 넣은 O<sub>2</sub> 액체



각 액체의 O<sub>2</sub> 분자는 두 개의 홀전자를  
가지므로 O<sub>2</sub>는 상자기성이다.  
그러므로 자기장에 이끌리고 막대 자석  
사이에 달라 붙는다.

▲ 그림 9.45 O<sub>2</sub>의 상자기성.



짧은 O—O 결합 거리(1.21 Å)와 비교적 높은 결합 엔탈피(495 kJ/mol)는 이중 결합의 존재와 일치한다. 그러나 그림 9.43에 나타낸 바와 같이, 산소 분자는 두 개의 홀전자를 갖는 것으로 알려져 있다. O<sub>2</sub>의 상자기성은 ▲그림 9.45에 나타나 있다. Lewis 구조는 O<sub>2</sub>의 상자기성을 설명하지 못하지만, 분자 오비탈 이론은 그 분자의  $\pi_{2p}^*$  오비탈에 두 개의 홀전자의 존재를 정확하게 예측한다. 분자 오비탈 설명은 또한 산소의 결합 차수가 2라는 것도 정확하게 지적한다.

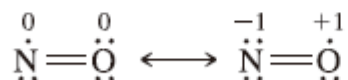
**예제 9.9** 2주기 이원자 이온의 분자 오비탈

$O_2^+$  이온에 대하여 다음을 예측하십시오. (a) 홀전자수, (b) 결합 차수, (c) 결합 엔탈피와 결합 길이.

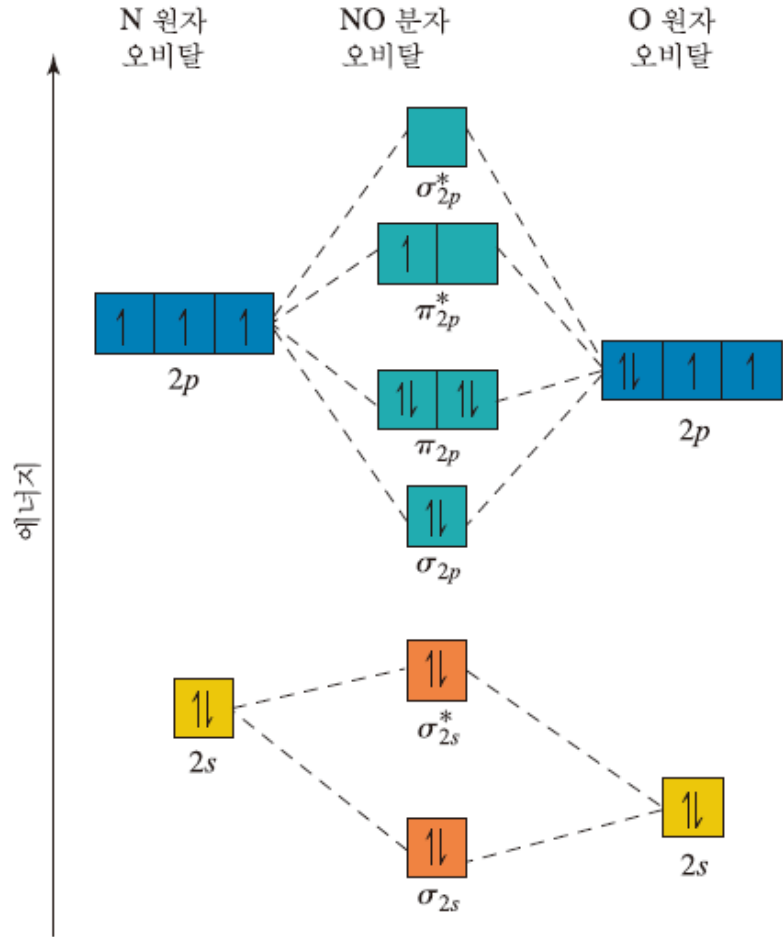


## 이핵 이원자 분자

NO 분자는 인간의 몇 가지 중요한 생리적인 기능을 조절하는 것으로 알려졌다. 예를 들어, 우리의 신체는 근육을 이완시키거나 외래 세포를 죽이거나 기억을 강화시키기 위하여 이것을 사용한다. 1998년 생리학과 의학부문에서 노벨상은 심혈관계의 “신호전달” 분자로서의 NO의 중요성을 파헤친 연구로 세 명의 과학자에게 주어졌다. NO는 또한 많은 생물학적 반응 과정에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. NO가 인간의 대사에서 그와 같이 중요한 역할을 한다는 것은 1987년 이전에 의심의 여지없이 받아들여졌다. 왜냐하면 NO는 홀수의 전자를 갖고, 반응성이 매우 크기 때문이다. 이 분자는 11개의 원자가전자를 갖고, 두 개의 가능한 Lewis 구조로 그릴 수 있다. 더 낮은 형식 전하의 Lewis 구조는 질소 원자에 홀전자를 분포시킨다.



두 구조는 모두 이중 결합을 가지고 있지만, 그림 9.43에 있는 분자들과 비교할 때 NO의 실험적인 결합 길이는 (1.15 Å), 결합 차수가 2보다 크다는 것을 제시한다. MO 모형을 사용하여 NO를 어떻게 설명할 수 있는가?



▲ 그림 9.46 NO의 원자 오비탈과 분자 오비탈에 대한 에너지 순위 도표.