

Chap. 11 From bonds to bands

11. 1 Adding more atoms

- chap. 9 : 고립원자에서 전자의 에너지 준위와 파동 함수
- chap. 10 : 이원자 분자
- 궁극적인 목표 : 고체에서 전자의 에너지 준위와 파동 함수를 이해하는 것.
 - 두 원자와 10^{23} 개 원자 사이의 차이?
 - 원자와 원자의 최인접 원자들 사이의 결합
 - 고체에서 원자들은 주위에 하나 이상의 최인접 원자를 가짐
 - 결합의 추가적인 측면을 고려해야 함
 - ⇒ “Hybridization (혼성화)”
- 이원자 분자 : LCAO 접근법으로 논의
 - 개 개의 원자들에서 하나의 AO로부터 만들어지는 MO들 만을 고려 → 근사방법이기 때문에 더 많은 조절 변수를 포함한 시험파동함수를 이용하면 더 높은 정확성을 얻을 수 있음.
 - 개 개의 원자들로부터 두 개 이상의 AO 들을 결합하는 시험
↓
(=혼성 AO 들을 형성)

파동함수의 사용은 증가된 중첩과 증가된 결합적분을 통하여

더 낮은 에너지의 MO 들을 만들 수 있음

→ 혼성 AO 들로부터 MO 들을 만들

- BeH₂

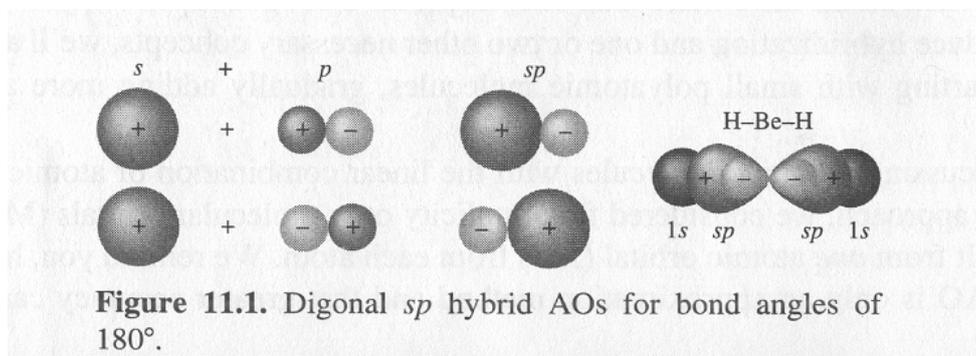
- 두 Be-H 결합 사이의 각도가 180° 인 선형 분자 (H-Be-H)
- H : 1s
- Be : 1s²2s²
- Be 의 2s 원자 궤도에 있는 두 전자가 결합 MO 들을 형성하는 경우 결합각도와 결합 길이가 실험 결과와 큰 차이를 나타냄!
- 만일 2p AO 들을 포함하는 다음 혼성 AO 들로 BeH₂ 의 MO 들을 만든다고 가정

$$\phi_1 = \frac{\phi_{2s} + \phi_{2p_z}}{\sqrt{2}} \quad \text{and} \quad \phi_2 = \frac{\phi_{2s} - \phi_{2p_z}}{\sqrt{2}} \quad (11.1)$$

(분자축은 z 축, $\sqrt{2}$ 는 ϕ_1 과 ϕ_2 를 normalize 시킴)

- 2p 궤도가 2s 궤도보다 약간 더 높은 에너지를 가짐
→ 혼성 AO 들은 순수 2s AO 들 보다 약간 더 높은 에너지를 가짐
- 그러나, 이 혼성 AO 들은 핵으로부터 더 멀리까지 퍼짐
→ H 1s 궤도와 더 많은 중첩을 만들 → H₂를 더 (-)로 만들고

더 낮은 전체 에너지를 만들 (더 강한 결합)



- 혼성 AO들을 만드는데 드는 작은 에너지는 증가된 중첩에 의해 그 이상 보상됨 \Rightarrow 분자의 에너지를 낮춤.

\rightarrow 이 경우 (혼성을 고려) 결합 강도와 결합 길이가 실험 결과와 잘 일치 함.

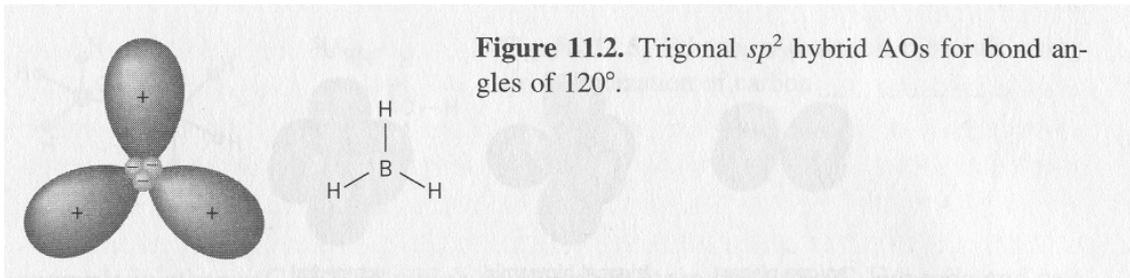
- 식 (11.1)의 혼성 원자궤도들을 sp hybrids 또는 diagonal hybrids 라고 부름 (s와 p 원자궤도들의 동등한 혼합)

\rightarrow 많은 선형 분자들에 적용 (BeCl_2 와 같은 여러 베릴륨 할로겐 화합물들)

- **BH₃** : planar molecule

- 3개의 동등한 B-H 결합
- B : $1s^2 2s^2 2p^1$ 을 이용하여 설명 못함

\rightarrow 하나의 s AO 와 두개의 p AO 들을 이용하여 3개의 혼성 AO들을 만들



- 이 AO들은 서로 120° 를 이루는 방향으로 B핵에서 멀리까지 확장.
- 혼성 AO들을 만드는데 필요한 에너지는 증가된 중첩과 더 큰 (-)의 결합 적분들에 의해 그 이상 상쇄됨.
→ 혼성화에 의해 더 안정한 BH_3 분자 형성
- 이러한 혼성을 sp^2 또는 trigonal hybrids라고 부름.
→ 많은 planar 분자들의 구조와 특성을 설명하는데 유용.

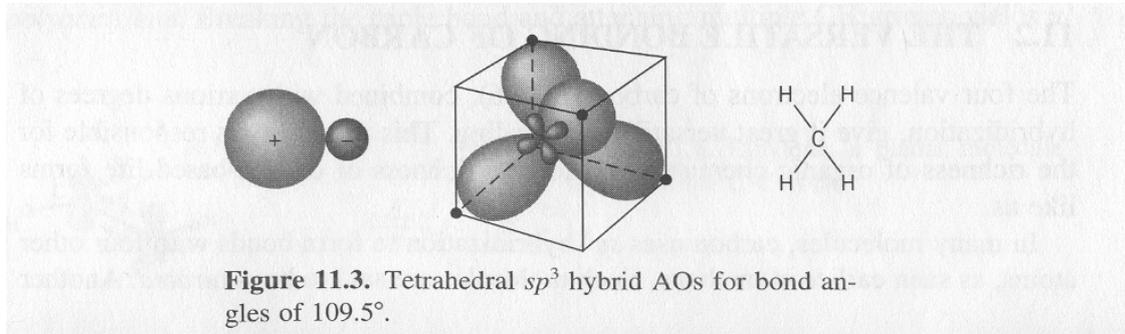
- **CH₄**: 천연 가스의 주요 성분

- 결합사이에 109.5° 각을 이루며 정사면체 대칭으로 배열된 4개의 동등한 C-H 결합.
- C의 4개의 혼성 AO들과 H 1s AO들 사이의 결합.

$$\begin{aligned}
 \phi_1 &= \frac{\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}}{2} \\
 \phi_2 &= \frac{\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}}{2} \\
 \phi_3 &= \frac{\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}}{2} \\
 \phi_4 &= \frac{\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}}{2}
 \end{aligned}
 \tag{11.2}$$

→ 하나의 s와 3개의 p 궤도들로부터 만들어진 혼성궤도

⇒ sp^3 또는 tetrahedral hybrids (diamond, Si)



- 많은 분자와 고체에서 결합은 sp , sp^2 , 또는 sp^3 혼성 AO들 중 하나로부터 만들어지는 MO들이라고 가정함으로써 설명되고, 정확히 계산됨.

- 다른 분자들에서 중간정도의 s-p 혼성은 최소 에너지를 만들 수 있음.

• H_2O : 두 개의 O-H 결합은 서로 104.5° 를 이룸.

혼성화되지 않은 산소의 p AO들로 MO결합을 만드는 경우 90° 의 각도를 이룸.

• sp^3 혼성을 가정.

2개의 혼성 → O-H 결합에 사용.

다른 2개의 혼성 → O 가전자의 비결합 lone pairs (고립쌍) 형성.

→ 이 경우 결합각은 109.5° (완전히 정확하지는 않음)

• 더 상세한 모델을 위한 가정.

i) O-H 결합 : 80% p와 20% s를 갖는 혼성들.

ii) 결합에 의해 고정된 면에 있는 고립쌍 : 60% p와 40% s를 갖는 혼성.

iii) 면에서 벗어나 있는 또 다른 고립쌍 : 순수한 p orbital

⇒ 순수한 sp^3 혼성화에 근거한 모델보다 더 낮은 에너지도출

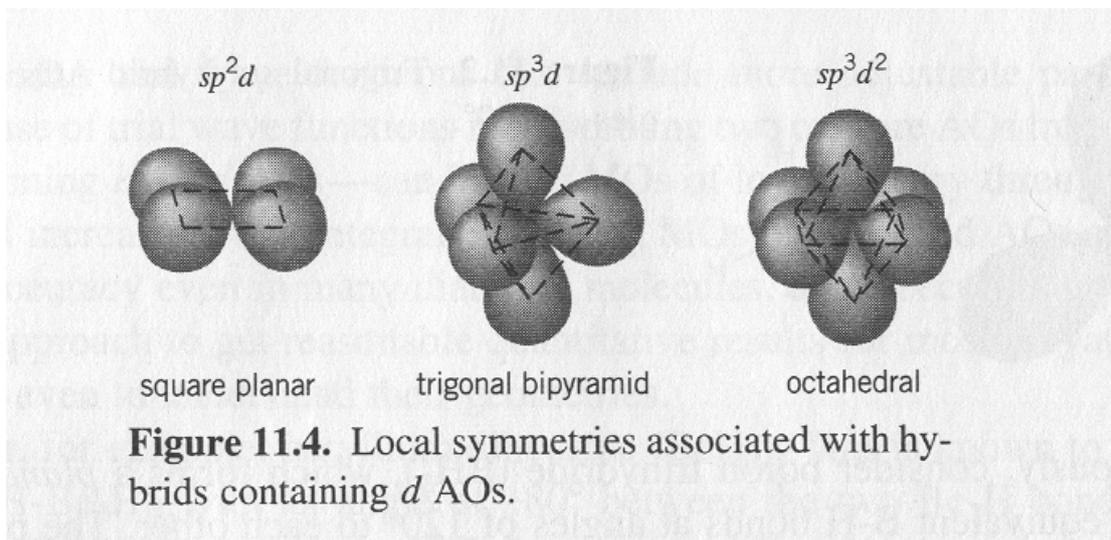
- 이 모델은 실험적으로 관찰된 결합각과 측정된 electric dipole moment를 정확히 예측함.

- NH_3 에 모델적용 (3개의 동등한 N-H결합과 하나의 lone pair)

→ 결합각이 107° 임을 예측함.

- 더 무거운 원자들을 포함하는 분자들.

- 분자구조와 결합 성질들을 이해하기 위해 s 와 p AO들에 대하여 d AO들을 포함하는 혼성들이 고려되어야 함.



- **SF₆** : insulating liquid

Octahedral symmetry : S에서 한 개의 3s, 3개의 3p, 두 개의 3d

AO들로부터 만들어진 sp^3d^2 혼성을 이용하여 설명.

- 적절한 AO들을 이용하여 보다 복잡한 분자들에서의 원자간 결합 특성들이 LCAO 이론으로 계산될 수 있음.

11.2 The versatile bonding of C

- C (Z=6) : 4개의 valence electrons

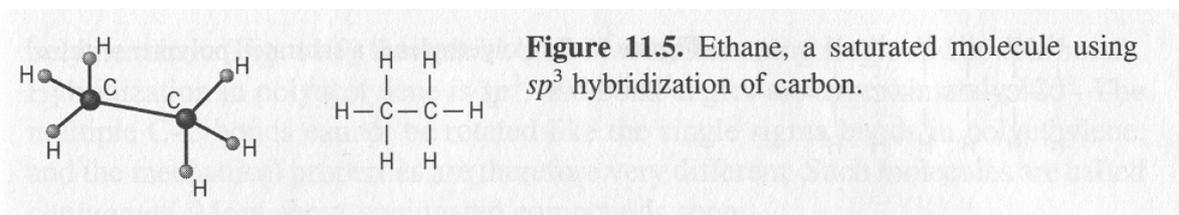
다양한 혼성화 정도와 함께 결합에 큰 다양성 부여

→ 유기화학과 탄소계 생명체의 풍부함 제공.

- 많은 분자들에서 C는 sp^3 혼성을 이용함 → 분자들은 saturate됨.

- 다른 예 - **ethane (C₂H₆)**

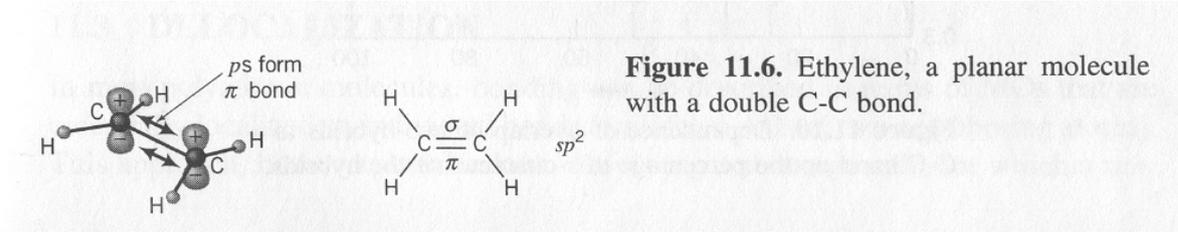
- 각 탄소원자는 결합각이 약 109.5°인 3개의 C-H 결합과 하나의 C-C결합 → 모든 결합은 2개의 전자가 관여하는 단일결합이며 σ 결합 (BeH₂, BH₃, CH₄에 있는 결합과 마찬가지로)



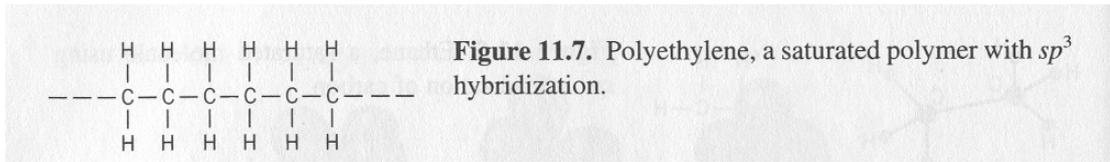
- 다른 모든 알칸계 탄화수소들(C_nH_{2n+2}) : propane(n=3),
butane(n=4)

정사면체 대칭을 갖는 단지 하나의 σ 결합을 포함하는 포화분자들.

- **ethylene (C_2H_4)** : planar molecule



- 각 탄소는 2개의 C-H 결합과 하나의 C-C 결합으로 이루어진 3개의 이웃을 가짐.
 - sp^2 혼성, 결합각 = 120°
 - 각 탄소에서 분자면 밖으로 확장되어 다른 탄소의 2p AO와 π 결합을 형성하는 하나의 2p AO를 남김.
 - C-C 결합은 하나의 σ 결합 (sp^2-sp^2)과 하나의 π 결합 (p-p)으로 이루어진 “2중 결합”
 - 이처럼 하나 또는 그 이상의 탄소 원자들이 4개 이하의 원자들과 결합하며 다중결합을 형성하는 분자들
→ unsaturated compound
- 불포화 탄소 화합물들은 화학 결합을 위해 준비되어 있으며, 에틸렌은 폴리머 형성을 위한 ‘단량체’로 작용함.
- C-C 이중결합을 끊고 일련의 CH_2 그룹을 연결하면 폴리에틸렌 형성.



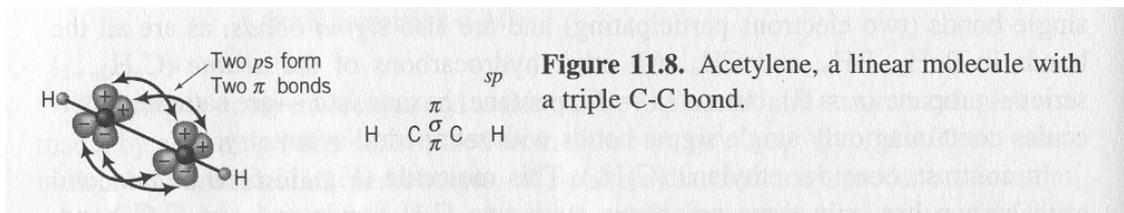
- 폴리에틸렌 : 단일 σ 결합만을 갖는 포화 화합물.

각 분자 사슬에 수천 개의 탄소원자를 포함할 수 있으며, 결국 alkane으로 생각할 수 있음.

- σ 결합 \rightarrow circular symmetry \rightarrow 각 C-C 결합은 회전가능 \rightarrow 다양한 조합 가능.

- **Acetylene (C_2H_2)** : 매우 강한 인화성.

- 각 C 원자가 2개의 인접원자를 갖는 선형 분자.



- 각 탄소는 diagonal (sp) 혼성으로 2개의 σ 결합 (하나는 H와, 다른 하나는 C와의 결합)을 형성.
- 분자축이 z-축이면, p_x 와 p_y AO들은 이웃한 C 원자와 π_x 와 π_y MO들을 형성.
- 아세틸렌에서 C-C 결합은 하나의 σ 결합과 2개의 π 결합으로 구성된 “3중 결합”이며, 불포화되어 있음.

- 아세틸렌 또한 폴리머 형성을 위한 “단량체”로 작용

→ 폴리아세틸렌

- 삼중 결합을 끊고 다중 CH 그룹을 붙이면 단일 결합과 이중 결합이 교대로 나타남.

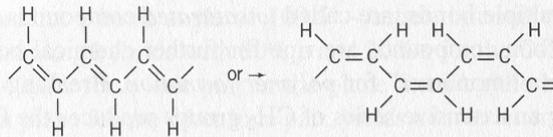


Figure 11.9. Two forms of polyacetylene, a conjugated polymer with sp^2 hybridization.

- 폴리아세틸렌 : sp^2 혼성, 결합각은 120°
 - 다중 C-C 결합은 단일 σ 결합이 아니기 때문에 회전하지 못함. → 폴리에틸렌과 기계적 성질이 매우 다름.
 - 이러한 분자들은 “conjugate”라고 함. → conjugated compound
- 다양한 혼성을 통해 탄소원자는 다른 탄소원자 뿐만 아니라 다른 원자들과 다양한 원자간 결합을 형성

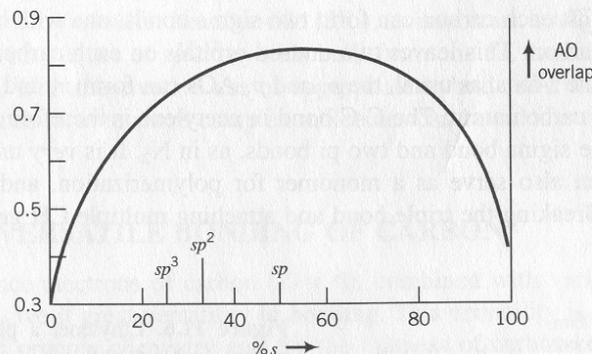


Figure 11.10. Dependence of overlap of two hybrids in a C-C bond on the percentage of s -character of the hybrids.

- 고정된 거리에서 두 탄소원자 사이의 overlap integral S_{12} 를 혼성 AO에서 s 특성의 백분율의 함수로 나타냄.
- 순수 p에 대한 중첩 = 0.3
순수 s에 대한 중첩 ≤ 0.5
→ 혼성화 → 중첩이 0.8을 넘을 수 있음.
⇒ 증가된 중첩과 이에 수반된 결합에너지의 증가 [= (-)로 더 큰 결합적분] ⇒ 혼성화를 유리하게 함.
- sp 혼성화 (50 % s) – 중첩이 최대
→ sp^2 혼성화 (33 % s) – 중첩이 작음.
→ sp^3 혼성화 (25 % s) – 중첩이 더 작음.
⇒ 단일 sp 결합 > 단일 sp^2 결합 > 단일 sp^3 결합
- C-H 결합강도의 측정 :
아세틸렌 (sp , 5 eV) – 에틸렌 (sp^2 , 4.4 eV) – 에탄 (sp^3 , 4.1 eV)
- Bond stiffness
640 – 613 – 539 N/m
- Bond length
0.1061 – 0.1086 – 0.1093 nm
⇒ 비교결합 강도 및 3S rule과 일치.
- 다양한 C-C 결합의 결합강도 및 길이

single (σ) – 3.6 eV, 0.145 nm

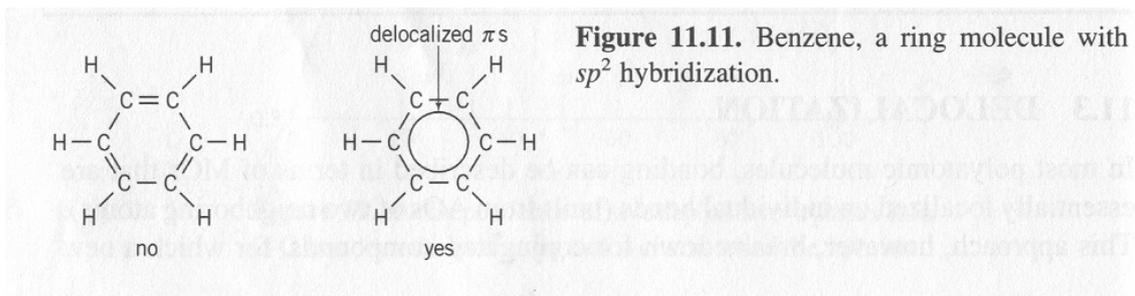
double ($\sigma+\pi$) – 6.3 eV, 0.134 nm

triple ($\sigma+2$ 개의 π) – 8.7 eV, 0.12 nm

11.3 Delocalization

- 대부분의 다원자 분자: 결합은 근본적으로 두인접 원자의 AO들로부터 만들어진 개개의 결합들에 국한된 MO들로 설명될 수 있음.

- 그러나, 이 접근법은 conjugated compound에 대하여 적용되지 않으며, 새로운 개념이 도입되어야 함.
- 예 – benzene (C_6H_6)



6개의 C-H 결합과 6개의 동등한 C-C 결합

결합각 $\approx 120^\circ$

\Rightarrow planar hexagon

- 탄소 AO들의 trigonal sp^2 혼성화

수소들과 σ MO 형성

서로간에 σ MO 형성

- 각 탄소로부터 분자면 밖으로 향하는 하나의 2p AO를 갖는 6개의 탄소 가전자들을 남김
- 3개의 π 결합을 형성할 수 있으며, 벤젠 고리들은 종종 단일결합과 2중 결합이 교대로 나타남
- 실험: 벤젠에 있는 모든 C-C 결합이 동등하고 C-C 결합의 세기와 길이가 단일결합과 2중 결합의 중간.

- LCAO-MO 이론으로 전체 분자로 확장되는 delocalized π MO들을 만들어 벤젠 분자를 이해

- MO들

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + c_5\phi_5 + c_6\phi_6 \quad (11.3)$$

$\phi_i = 2p$ AO들

6개의 탄소 원자들 각각에 중심을 두고 분자면 밖으로 향함

- 벤젠 고리에서 ϕ_6 는 ϕ_5 뿐만 아니라 ϕ_1 과도 중첩함
- 적절한 Hamiltonian 을 갖는 S.E.에 근사해를 주는 계수 c_i 의 조합을 발견하고, 이러한 MO들이 어떤 전자에너지 준위들에 해당하는 지를 발견하는 것 (H_2^+ 에서와 마찬가지로)

- 그러나, 벤젠에서 전자들에 대한 위치에너지 함수가 매우 복잡하고, 식 (11.3)에 너무 많은 항들이 있기 때문에 위의 작업은 쉽지 않음

- Hückel : semi-empirical 근사법 (1931년)

복잡한 분자들에 사용하는 방법

- Hückel's assumptions :

1. 각 ϕ_i 에 대한 쿨롱 적분 H_{ii} 들이 모두 같음 - α 라 함
2. 인접 탄소 원자들로부터 ϕ_i 들에 대한 결합 적분 H_{ij} 들이 모두 같음 - β 라 함
인접하지 않은 AO 들(예로서 ϕ_2 와 ϕ_4 사이)로부터의 결합 적분들은 모두 0임

3. Overlap integral $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dV$ 는 모두 0

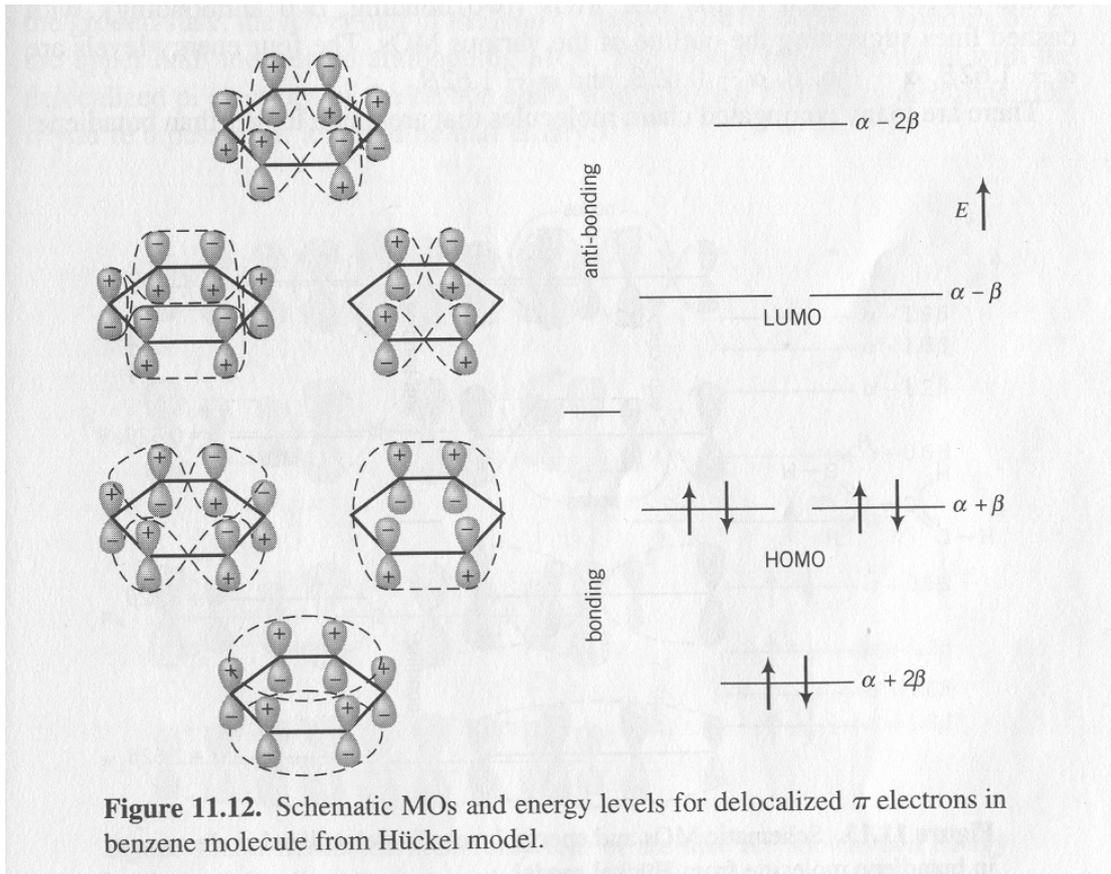
(비합리적으로 보이나 수학을 단순화하고 AO들에서 적절한 조절을 통하여 합리화 됨)

- Hückel 이론을 벤젠에 적용

- 6개의 MO들을 만듦 : 3개의 결합 MO들과 3개의 반결합 MO들
(상태의 보존 : 6개의 pAO 들이 6개의 π MO 들을 만듦)
- 가장 낮은 에너지 MO : 모든 c_i 가 동일한 경우 (H_2^+ 의 결합

MO와 유사)

- 가장 높은 에너지 MO : 교차하는 부호를 갖고 각 원자쌍 사이에 마디면을 갖는 c_i 에 해당 (H_2^+ 의 반결합 MO와 유사)



- 최저에너지 MO의 형태: 하나가 다른 하나에 기대고 있는 2개의 도우넛과 유사 (분자면에 마디를 갖지만 고리주위에 연속성을 가짐)
- 분자면에 마디를 가지면서
 - 이웃한 두 MO들이 고리에 수직한 2개의 마디면을 가짐
 - 이웃한 두 MO들이 고리에 수직한 4개의 마디면을 가짐

최고에너지 MO는 고리에 수직한 6개의 마디면을 가짐

- 그림 11.12 → 에너지준위를 보여줌

(2개의 축퇴된 준위쌍을 보여줌)

- 바닥준위의(최저) 에너지는 $\alpha+2\beta$ (β 는 -)

- 2개의 축퇴된 결합 MO들: 에너지는 $\alpha+\beta$

→ the highest occupied MOs ⇒ “HOMO” levels

- 2개의 축퇴된 반결합 MO들: 에너지는 $\alpha-\beta$

→ the lowest unoccupied MOs ⇒ “LUMO” levels

- the highest antibonding MO level : 에너지는 $\alpha-2\beta$

- Coulomb energy α : 2p 전자들에 대한 기준상태를 나타냄.

최저에너지와 최고에너지 사이의 차이는 β 의 4배

- ground-state 의 벤젠분자:

3개의 결합 준위들 - 채워짐

3개의 반결합 준위들 - 채워지지 않음

- conjugated chain molecule – butadiene (C_4H_6)

- 각 탄소 원자들은 세 개의 인접 원자들을 가지며, sp^2 혼성은

σ 결합을 형성함 (벤젠과 마찬가지로)

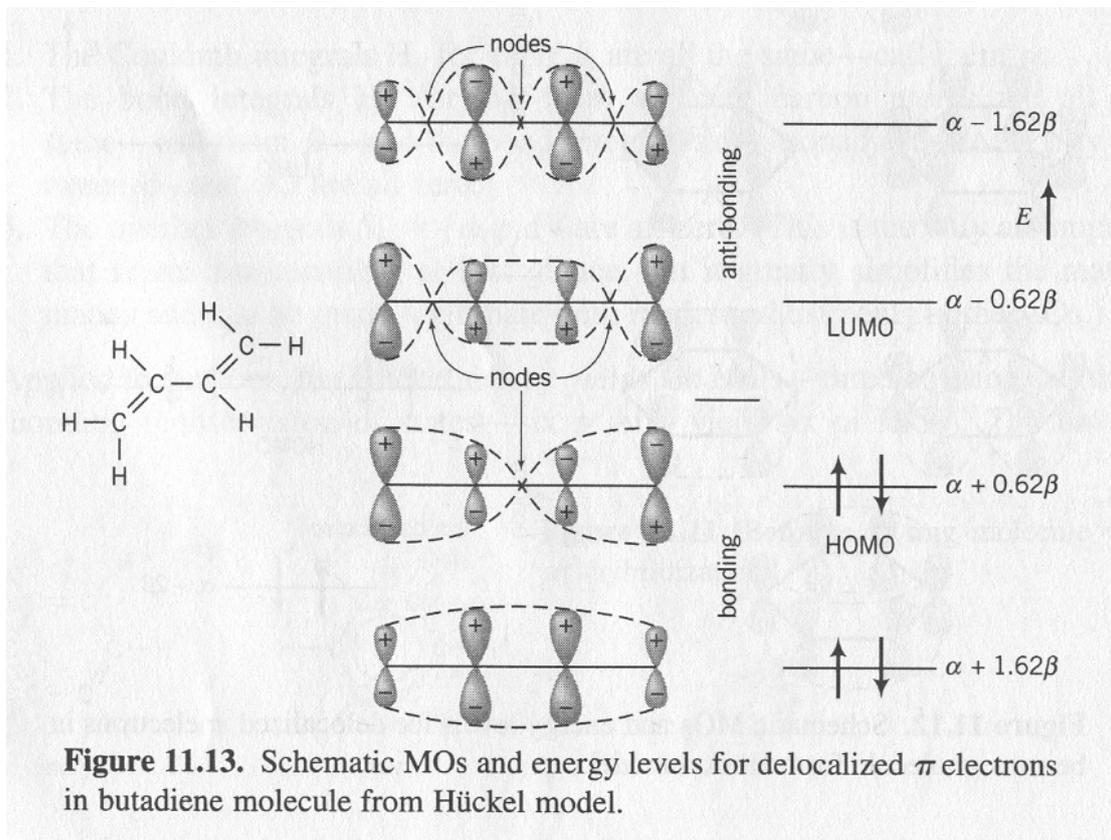
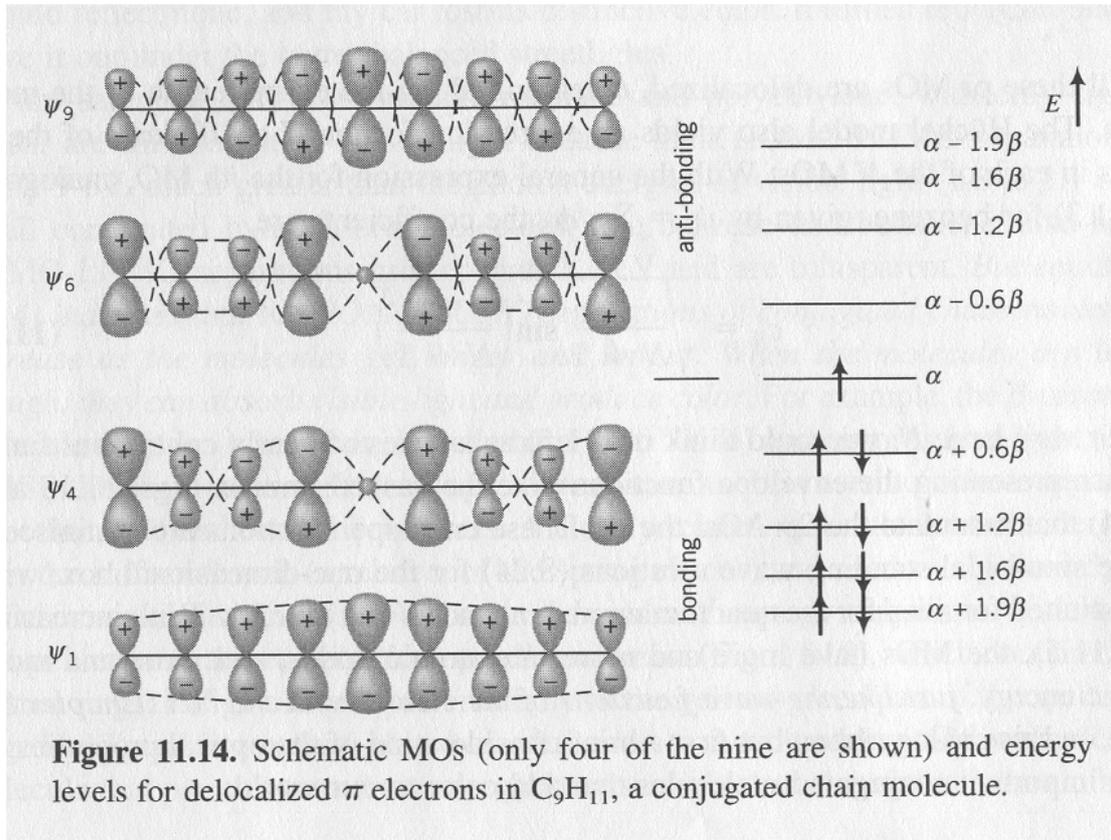


Figure 11.13. Schematic MOs and energy levels for delocalized π electrons in butadiene molecule from Hückel model.

- 분자면 밖으로 향하는 남아있는 2p AO들은 탄소 chain 을 따라 확장하는 탈국소화된 π MO 들을 형성함 (Hückel 근사법으로 다룸)
- 4개의 MO들 (2개의 결합과 2개의 반결합)

- butadiene 보다 더 긴 conjugated chain molecule : C_9H_{11}

- Hückel 근사법으로 만들어진 9개의 에너지 준위들과 9개의 MO들 중 4개



- 분자의 ground-state electronic configuration :

4개의 결합 MO들 : 모두 채워짐

4개의 반결합 MO들 : 비어있음

중간의 nonbonding MO : 반이 채워짐

- 벤젠과 부타디엔처럼

최저 에너지 MO에 대해 c_i 는 모두 동일한 부호

최고 에너지 MO에 대해 c_i 는 교차하는 부호를 가지며

개개 원자쌍 사이에 마디면을 가짐

- 그림 11.12와 11.13에서와 같이 에너지의 증가는 MO를 포함

하는 envelope 내에 더 많은 진동과 더 많은 원자간 마디면
 들에 해당하는 것을 4개의 MO들로부터 알 수 있음

- 일반적으로 N개 탄소 원자들의 conjugated chain에 대해 탈국
 소화된 π MO들의 에너지 준위들은

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{N+1}\right) \quad (j = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (11.4)$$

- N=2 (2원자 분자) $\rightarrow E_j = \alpha \pm \beta$
- $E_j = \alpha + 2\beta \sim \alpha - 2\beta$ 사이에 존재
 - \rightarrow 최고 에너지 준위와 최저 에너지 준위 사이의 차이가 4β
 이내인 N개의 에너지 준위들이 존재
 - \Rightarrow N이 증가함에 따라 준위들은 더욱 가까이 위치하게 됨
 - \Rightarrow 매우 큰 N에서 4β 의 폭을 갖는 거의 연속적인 에너지 준
 위 band를 형성

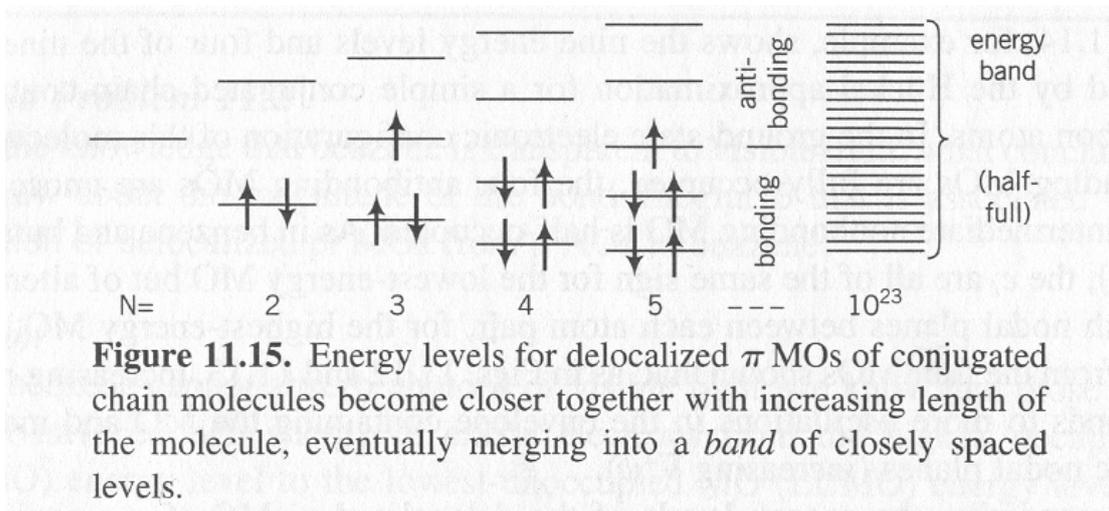


Figure 11.15. Energy levels for delocalized π MOs of conjugated chain molecules become closer together with increasing length of the molecule, eventually merging into a *band* of closely spaced levels.

- ground state에서 에너지 band의 아래쪽 절반 : 채워진 결합

MO들

- ground state에서 에너지 band의 위쪽 절반 : 비어있는 반결합

MO들

- 탄소 chain의 탈국소화된 π 전자들에 수반된 에너지 band는 반이 전자들로 채워짐
- 이러한 모든 π MO들은 분자 전체길이를 따라 확장되어 탈국소화되어 있음

- Hückel model \rightarrow N개의 MO들에 대한 식 유도

j 번째 MO에 대해 $\psi_j = \sum c_{ji} \phi_i$ 이고

$$c_{ji} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{\pi ji}{N+1}\right) \quad (11.5)$$

- 매우 큰 N에 대해서 식 (11.5)를 2p AO들(ϕ_i)을 조절하는 envelope 함수들 (Fig. 11.13과 11.14에서 점선과 같은)을 나타내는 거의 연속적인 일련의 함수로 생각
- 이러한 envelope 함수들은

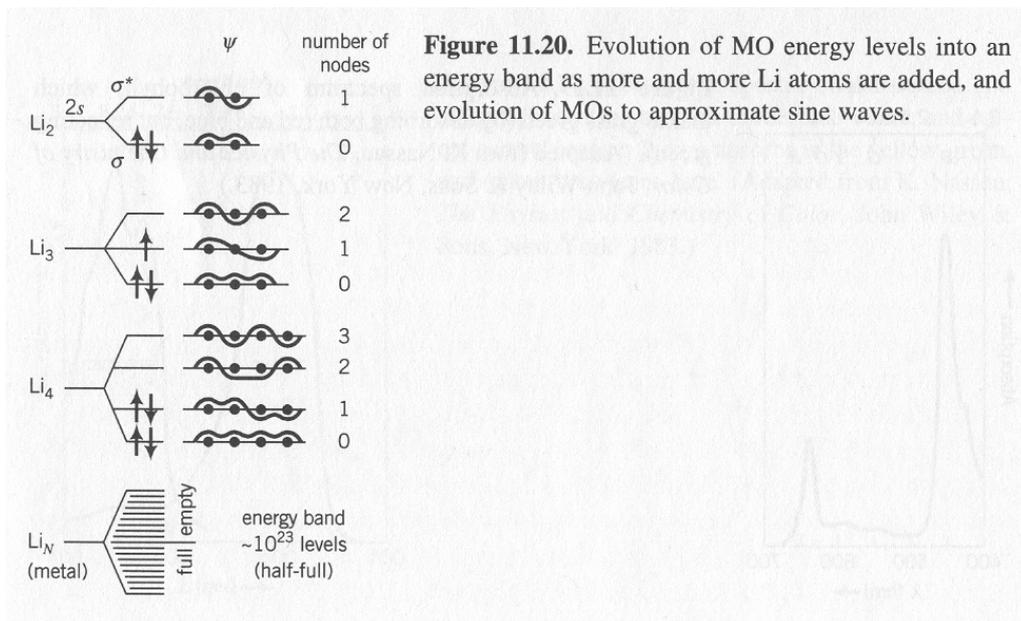
$$\left. \begin{array}{l} i \rightarrow z/a \\ j \rightarrow n \\ N+1 \rightarrow L/a \end{array} \right\} \text{를 대신한다고 보면 1차원 상자에 대한 사인 함수의 정상파 해 (식 8.24)와 유사}$$

- 식 (11.5)에서 j 가 증가함에 따라, 상자에 있는 전자들의 파동 함수들처럼 MO들은 더 많은 원자간 마디를 갖고 더 큰 운동 에너지를 가짐

11.5 From two to many – Energy bands

- 탈국소화 개념 – 몇몇 MO들이 개개 원자간 결합에 국한되지 않고 전체 분자들에 걸쳐 확장
- 금속의 전도 전자에 적절하게 적용됨

- Li_2 :



- $\text{Li } 2s$ 가전자 원자들부터 만들어진 2개의 MO들
 $(2s+2s \rightarrow 2\sigma+2\sigma^*)$
- 3번째 Li 원자를 추가하면 3개의 에너지 준위들을 갖는 3개의

MO들을 만듦 (LCAO)

Li_3 MO들을 채울 때 전자들은 하나의 특정 원자간 결합에 한정되지 않고 벤젠에서의 π 전자들처럼 3원자 모두에 의해 공유됨 - delocalized 됨

- chain에 4개의 원자들이 있다면 \rightarrow 4개의 delocalized MO들과

4개의 에너지 준위들을 형성

- chain에 Li 원자의 수가 많아지는 경우

- 최저에너지 MO는 LCAO식 $\psi_j = \sum c_{ji}\phi_i$ 에 있는 각각의 AO들에 대해 동일한 계수를 갖는 것에 해당
- 최고에너지 MO는 각 원자쌍 사이에 마디면을 갖고 교차하는 부호를 갖는 계수에 해당
 \Rightarrow 최저준위와 최고준위 사이의 에너지 차이는 바뀌지 않음.
- 원자수의 증가는 더욱 가까이 위치하는 에너지 준위들을 만듦
 \rightarrow 매우 큰 N에 대해서는 매우 가까이 위치하는 에너지 준위들의 band를 형성
- 총 N개의 원자들 (N개의 2s AO들)은 N개의 MO들과 N개의 에너지 준위들을 만듦(상태의 보존)
- 각 에너지 준위는 2개의 전자들에 의해 채워지며, 모두 채워진

band는 $2N$ 개의 전자들을 채울 수 있음

- 각 Li원자가 하나의 가전자만을 기여하기 때문에 2s AO들로부터 만들어진 에너지 band는 단지 반만 채워짐.
- 이 개념을 $N \approx 10^{23}$ 개인 bulk crystalline metal에 적용
 - delocalized MO들을 crystal orbital(CO)들로 생각할 수 있음.
 - Li의 2s 가전자들 → 10^{23} 개의 CO 에너지 준위 형성 → 준위들이 매우 가까워짐
 - ⇒ 가능한 에너지 준위의 연속적인 band 형성
 - 중간 band에서 채워진 준위들 바로 위에 채워지지 않은 준위들이 존재 (HOMO와 LUMO 사이의 차이가 매우 적음)
 - delocalized 2s 전자들은 모든 가시광자들 뿐만 아니라 아주 작은 에너지를 갖는 광자들(적외선과 라디오파)까지도 흡수.
- cf) 가시광자의 흡수 → 금속을 불투명하게 만듦.
- 전기장을 가하면?
 - 전자들이 전기장으로부터 에너지를 흡수 → 가속 → 이동(전류 형성)
- Li과 다른 1가 금속들의 반만 채워진 전도대는 금속의 불투명함과 전도도의 원인 → 양자역학으로 설명함.

- 결합과 반결합 MO들에 대해 원자간 거리 R 에 따른 이원자 분자의 총에너지 변화 $\rightarrow Li_N$ 으로 확장.

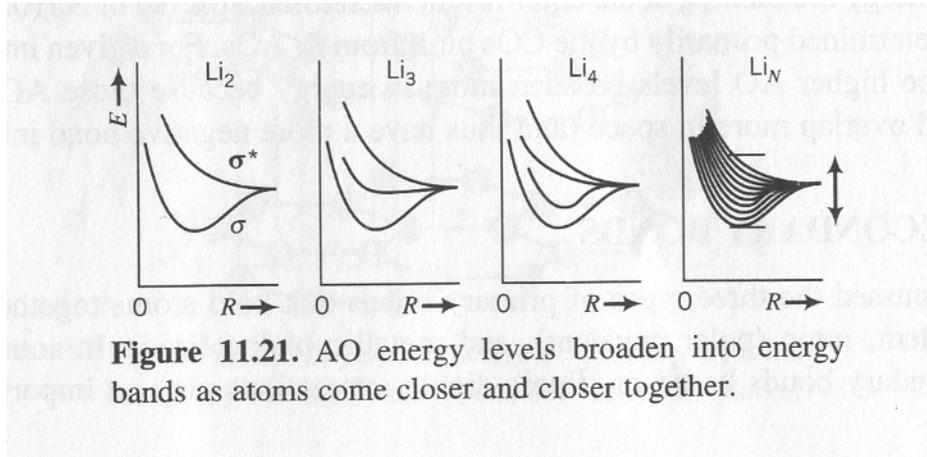


Figure 11.21. AO energy levels broaden into energy bands as atoms come closer and closer together.

- 평형원자간 거리에서 Li의 1s 파동함수들은 중복되지 않음.
- 나트륨의 에너지 ~ 원자간 거리 곡선

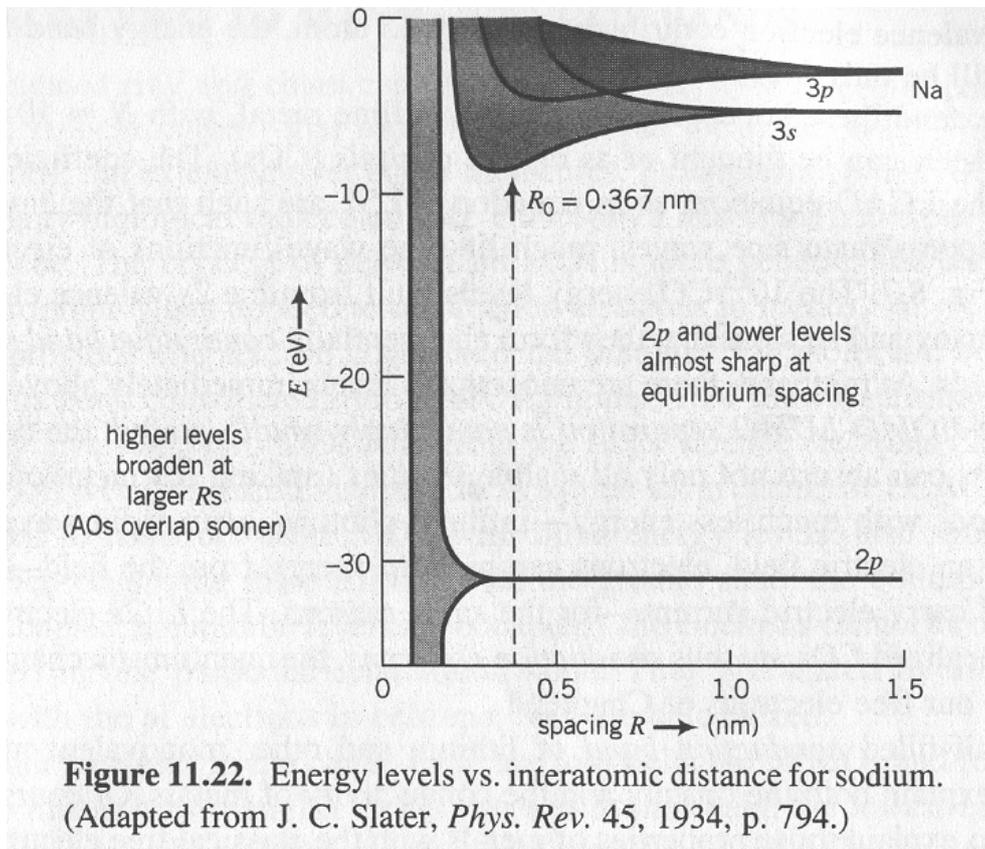


Figure 11.22. Energy levels vs. interatomic distance for sodium. (Adapted from J. C. Slater, *Phys. Rev.* 45, 1934, p. 794.)

- Na의 CO들은 3s AO들로 부터 만들어짐.

2p와 더 낮은 준위들은 Na의 평형 원자간 거리(0.367nm)에서 거의 중복되지 않고 에너지 band로 넓어지지 않음.

11.6 Secondary Bonds

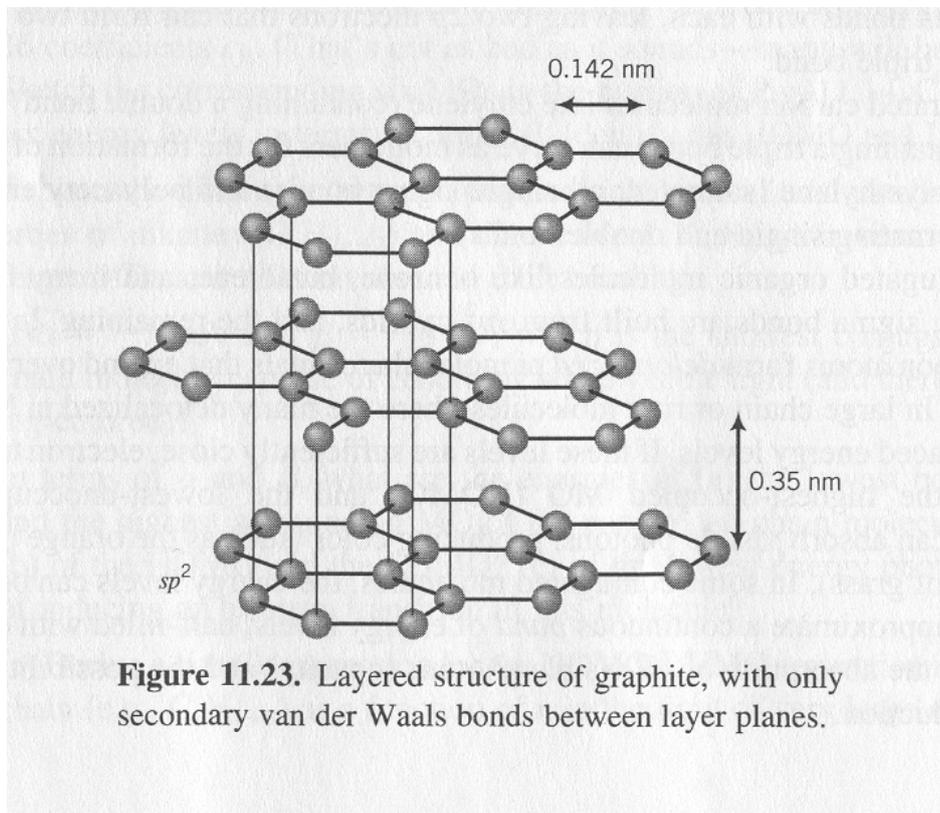
- 3가지 주요 결합: 고체에서 원자들을 서로 붙잡음.
 - 공유, 이온(극성 공유), 금속(delocalized) 결합.
- 몇몇 고체: dipole-dipole간의 상호작용에 기초한 약한 2차원 결합
 - Ne과 같은 불활성 기체가 응고할 때 원자들은 단지 van der Waals(2극성) 힘에 의해 결합.
 - 2극성 힘은 더 큰 원자에서 증가된 극성화로 인하여 더 커지기 때문에 불활성 기체의 녹는점과 끓는점이 Z가 증가함에 따라 증가함.
 - 공유결합의 경향과 반대.
- N₂와 벤젠: 강한 공유와 이온결합들이 원자들을 각 분자들 내에 묶음.
 - polymer: 원자들이 강한 공유와 이온결합에 의해 묶여있음.
 - 그러나, polymer들 간의 결합: 단지 매우 약한 van der Waals 힘

에 의해 생김. → 낮은 녹는점과 낮은 elastic moduli를 가짐.

- 몇몇 층상 고체들

- 평면층 내에서는 강한 결합을 갖지만 층 사이에서는 단지 약한 van der Waals 결합만을 가짐.

• ex) graphite



- 층내: 탄소 원자들이 강하게 결합된 2차원 육방격자를 형성.

각 탄소원자는 sp^2 혼성 AO 들로부터 만들어진 σ 결합을

갖는 3개의 이웃 원자와 공유 결합 형성.

면에 수직으로 향하며 남아있는 pAO 들은 층면에서

전기 전도도를 갖게 하고, 가시광선을 흡수할

수 있는 매우 가까이 위치한 에너지 준위들을
갖는 delocalized π MO 들을 형성

diamond (sp^3 혼성, 포화결합): 투명한 절연체

graphite (sp^2 혼성, conjugated bond): 층내에서는 불투명한 도체

- 층간 결합 : 약한 van der Waals 힘에 의한 결합

작은 힘에 의해 층들이 서로 쉽게 미끄러짐

→ diamond 보다 더 좋은 “유탄재”이자 연필 “심”

- 탄소 원자들 : 흑연과 다이아몬드와는 다른 배열을 형성

- 가장 간단한 것 : 축구공처럼 육각형과 오각형의 패턴을 가지며 60개의 탄소 원자들이 구를 형성하는 buckey ball

- 이 경우 공유 결합은 sp^2 와 sp^3 사이의 중간 → $sp^{2.2}$ 정도로 근사

- 개개의 buckey ball 들은 2차 van der Waals 힘에 의해 다른 buckey ball 들에 대해 인력을 가하고 C_{60} 공들의 면심입방 배열로 결정화 될 수 있음.