

## 양자화학의 발달

김 의 락

제명대 화학과

1930년 Dirac은 “With the event of quantum mechanics, all of the basic physical laws which are required for the solution of chemical problems are now known”이라고 하였다. 이러한 속도적인 표현에 대하여 여러사람들의 반응이야 어떻든 간에 양자역학은 화학의 기저에 새로운 개념을 주입시켜 화학의 기초이론을 크게 변혁시켰다. 그렇게 하여 화학의 사소한 문제라도 원칙적으로는 양자역학으로 모든 것이 해결된다고 할 만큼 1926년 Schrödinger가 파동역학을 정립한 이래 가장 놀랍고 풍부한 성과를 화학분야에서 거두게 되었다. 화학이란 물질에 관한 학문이다. 다시 말하면 분자의 이온화퍼텐셜, 전자친화력, 흡수 스펙트럼, 분자구조, 반응성, 분자 간의 작용력 등 물질의 특성과 구성, 반응결과로 생성, 소멸에 따른 모든 현상이 결합의 수단이 되는 전자라는 미립자의 작용으로 이루어지며 고전역학으로는 다룰 수 없는 이러한 미립자를 양자역학의 출현으로 분자 중에 전자가 어떤 에너지를 가지며 각 전자는 분자중에 어떻게 분포되었는가 하는 정보를 줌으로써 원자나 분자의 수준에서 물질계를 다룰 수 있게 되었다.

이러한 양자역학은 1925년에 de Broglie가 위상파의 개념을 제안하고 Heisenberg가 운동학역학량의 양자론적 해석 등을 발표하여 행렬역학을 발전시켰고, 1926년에 Schrödinger<sup>1)</sup>는 de Broglie파에 대한 기초방정식을 *Annalen der physik*, Vol. 81의 p.109에 게재함으로써 세 양

자역학의 형식을 완성하게 되었다.

Schrödinger 자신은 1887년 8월 12일에 Austria의 Wien에서 탄생하여 Wien대학에서 수학한 후 Stuttgart, Breslau대학의 교수 등을 역임한 후 1921년에 Zürich대학교수, 1926년에 파동역학 이론을 제창, 1927년에 Paris대학교수, 영국에 건너와서 1940년 Ireland의 Dublin고등기술연구소교수, 1955년에 다시 Wien에 돌아와서 1961년에 서거하였다. 그 사이 1933년에는 Dirac 교수와 같이 Nobel물리학상을 받기도 했다.

Schrödinger의 논문발표(1926년) 이후 1927년에 당시 그와 같이 Zürich대학에 있던 23세의 Heitler와 27세의 London은 Heitler-London<sup>2)</sup> 이론을 발표하였고, Burrau<sup>3)</sup>는  $H_2^+$ 을 계산하였다. 제 1차대전후 독일을 중심으로 한 유럽은 정치경제의 격동과 함께 불안시기였지만 자연과학과 문학, 예술 등은 꽃을 피웠던 시대이며, 양자역학은 1926년 이후 10년 간에 거의 완성단계에 이르렀다. Heitler-London이론에서 두개의 원자는 각각 1개의 부대전자를 가져야 한다. 또 이 부대전자는 서로 그 스핀을 반대방향으로 배치된다. 그리고 강한 결합을 만들기 위하여 2전자의 궤도는 충분히 중첩되고 대칭성을 가져야 한다고 하여  $H_2$ 의 결합력을 계산함으로써 왜 두개의 등극원자 간에 안정한 결합( $\sigma$ 결합)이 생성되는가를 알고자 하던 당시의 화학자들에게 문제해결의 계기를 주었다. Linnet<sup>4)</sup>는 2개의 부대전자의 분포가 2핵의 중심부에 보다 많이 모이

1) E. Schrödinger, *Ann. d. Physik*, 81, 109(1926)

2) W. Heitler & F. London, *Z.f. Phys.*, 44, 455(1927)

3) ø. Burrau. *Det. Kgl. Danske, Vid. Selskab*, 7, 1, (1927)

4) J.W. Linnet, *Wave Mechanics and Valence*, Methuen(1960)

므로 그 결과로 인하여 전자-핵 간은 negative potential을 가지고 핵과 핵 간은 positive potential을 가지나 전 정전기 potential이 negative를 가지므로 결합이 생성한다고 하였다. 한편 Schrödinger는 수소원자를 1 중심 1 전자의 방법으로 하여 해석적으로 정확하게 설명하고, Burrau는  $H_2^+$ 를 2 중심 1 전자로 그 결합에너지를 수치해법으로 구하였다. 이러한 일들은 분자궤도함수론의 선구적인 성과이며 Heitler와 London은 후에 원자가결합법(VB)이라는 근사파동함수를 사용하여  $H_2$ 의 결합을 해명하는 데 성공하였지만 수치적인 결합에너지는 67%밖에 얻지 못하였다. 그러나 1933년 James와 Coolidge<sup>5)</sup>는 이를 정확하게 계산함으로써 분자 내에 있어서 전자 간의 상호관계를 정밀하게 계산한 최초의 예가 되었다. 한편 1929년에 조잡한 근사를 써서 London은  $H_2$ 를 계산 발표함으로써 화학반응의 본질을 추구하려는 꿈을 당시 젊은 화학자들(Eyring과 Polanyi)에게 주게 되었다. 1928년에 Slater는 Slater AO를, 1931년에 L. Pauling의 혼성궤도이론을 발표하였다. 1933년 *Journal of Chemical Physics*의 Vol. 1에 Pauling은 "The Nature of Chemical Bond"를, Mulliken은 "Electronic structure of polyatomic molecules and valence" 등을 발표하고 1935년에 Pauling은 화학결합론의 단행본을, 그리고 Pauling-Wilson의 양자역학 입문을 출판하여 오늘날까지도 입문서로 널리 사용된다. 또한 Pauling은 VB법의 여러가지 개념을 구성하여 "화학"이 가지고 있는 본질적인 면을 기술 설명하고 Pauling개인의 저널리스트틱한 매력을 지닌 표현법은 특히 무기화학에 크게 영향을 미치게 되었다. VB법과 병행하여 Mulliken은 분자궤도법(MO)을 발전시켰고 여기에 van Vleck과 Bethe의 가세로 무기화학을 위한 양자역학의 기초가 완성되었다. *Journal of Chemical Physics*의 Vol. 1에 Lewis는 "The Chemical Bond"라는 논문을 게재하고 이는 1916년에 발표한 고전적 논문인 "The Atom and

Molecular"의 속편이라 하였다. 이 두 논문 중에는 한줄의 수식도 포함하고 있지 않았지만 이미 양자역학이 탄생되었다. 이것은 사물의 본질에 대한 화학자의 직관적 사고의 최고 걸작이라 볼 수 있다. 다시 말하면  $O_2$ 에 대한 Lewis<sup>6)</sup>의 octet rules는 오늘날까지도 일반화학교과서에서 Lewis의 사고법을 그대로 사용하고 있지만 전기



양자론에서는 설명되지 않았으나 그 후 양자역학에 의해 Lewis의 심오한 통찰력은 확고한 기반을 얻게 되었다. 또 1933년 Lewis는 화학의 원리를 해결해 주는 Schrödinger방정식에 대하여 그의 심오한 사고력은 Schrödinger방정식을 사용하는 데 두가지 약점이 있다고 지적하였다. 그 하나는 화학에서 중요한 전자스핀이 Schrödinger방정식에 포함되어 있지 않다는 점과 분자에 적용시킬 때에 분자량이 크거나 원자번호가 큰 경우에는 완전히 해결되지 못한다고 지적하였다. 전자는 1933년 당시 Pauli의 원리를 근사파동함수에 삽입한 Slater행렬식을 사용함으로써 해결되었고, Breit-Pauli 근사의 상대론적 Hamiltonian을 발표하고, Wigner는 군론을 이용하여 분자궤도의 대칭성을 논하게 된 것은 양자역학이론을 필요로 하는 화학자들의 끊임없는 노력의 결산이라 할 수 있다. 그러나 화학자가 흥미를 가지는 분자에 대하여 정량적인 단측을 주지 못한다는 Lewis의 지적은 그후 40년 동안 통절히 느껴 오다가 대형컴퓨터의 출현으로 새로운 경지에 돌입했으나 본질적인 곤란의 문제는 아직도 남아 있다.

유기화학은 1828년 Wöhler의 요소 합성 이래 유기분자로 분류되는 분자수는 그때까지 알려진 분자들의 총수보다 압도적으로 많은 수를 가지는 화학다운 화학분야로 승화되었다. 유기화학에서 벤젠분자는 6개의 탄소와 6개의 수소로 된 분자인데 어떻게 그런 안정성을 가지는가 하는 이유를 양자역학에 의하여 처음으로 알게 되

5) H.M. James & A.S. Coolidge, *J. Chem. Phys.*, 1, 825(1933)

6) G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 38, 762(1916)

었다. 1931년에 Hückel<sup>7)</sup>의 벤젠에 관한 양자론에서 6개의 탄소원자로부터 한개씩의  $\pi$ 전자를 뽑아내어 그것이 분자의 화학적 성질을 지배한다고 하여 성공적으로 벤젠의 성질을 설명하였고, 그 후 5년 뒤에 Mayer와 Sklar는 동시에  $\pi$ -전자근사를 이용하여 6개의  $\pi$ 전자 간의 Coulomb상호작용을 모두 고려하여 계산을 하였다. 그러나 전자 간의 상호작용을 포함하는 Hamiltonian을 적당한 근사파동함수를 사용하여 에너지를 계산할 때 복잡한 적분을 많이 구하여야 하였다. 그런데 이러한 분자적분의 곤란은 Heitler와 London의  $H_2$  계산에도 존재하였으므로 벤젠의 분자적분계산의 어려움은 말할 필요가 없다. Mayer와 Sklar는 소위 다중심적분은 아예 포기한다고 하였으며, 당시의 팽배한 노력에도 불구하고 계산결과는 좋지 않았다. Lewis도 지적하기를 양자역학적 계산의 곤란은 비단 벤젠과 같이 많은 원자를 포함하는 분자를 생각할 것 없이 탄소원자 한개를 취하여 보더라도 낮은 들뜬상태  $^1S, ^3S$ 의 순서가 실험값과 바뀌어지고  $C$ 와  $C^+$  ion의 에너지차에도 큰 오차를 나타내는 계산을, 그대로 복잡한 분자에 적용시킬 수 없다고 지적하였다. 이러한 딜레마가 20년간 계속되다가 1953년에 Pariser-Parr-Pople(PPP)법<sup>8)</sup>이 등장하였다. 이 법은 출발 Hamiltonian에 전자 간의 상호작용을 포함시키고 분자적분에서 대담한 근사를 도입함으로써, Hückel법에 의하여 유기화학자가 흥미를 가지는 분자크기의 계산을 그 이전과 같이 많은 노력을 드리지 않고도 다원자분자에 대하여 계산할 수 있었다. 방향족분자, 색소 등의 공액이중결합계 화합물에 대하여는 Coulson, Longuet-Higgins,<sup>9)</sup> Pople 등 영국학자들이 크게 기여하였으며 Coulson은  $\pi$ 결합

차수,  $\pi$ 전자밀도, 자유원자가를 정의하여 분자의 구조와 반응성연구에 대하여 논하게 되었다. 또  $\pi$ 전자와  $\sigma$ 결합의 전자를 완전히 분리하여 취급할 수가 있게 되었고,  $\pi$ - $\pi$ 천이로 생성된 들뜬 상태에 대한 천이확률과 천이 moment의 방향 등의 정보를 제공하여 줌으로써 들뜬상태의 성격을 특징지을 수가 있다. 그런데 PPP법은 평면공액분자의  $\pi$ 전자계산에 한한 것으로  $\sigma$ 결합과 포화화합물의 계산은 할 수 없다. 공액분자의  $\sigma$ 결합과 포화화합물의 계산을 시도하였지만 그 실현은 그 후 10년이 지난 1965년이였다. Pople은 PPP법이  $\pi$ 전자계산을 할 수 있도록 한 근사를  $\sigma$ 전자에도 예외없이 적용될 것이라 생각하여 CNDO (complete neglect of differential overlap)<sup>10)</sup>법이라는 간단한 방법을 발표하고 이어 INDO(intermediate neglect of differential overlap)<sup>11)</sup>법을 제출하여 여러가지 개혁과 확장이 PPP법의 경우와 같이 여러 사람들에 의하여 수행되었다. 그 대표적인 것은 Dewar에 의한 MINDO(modified INDO)<sup>12)</sup>이다. 이 법은 분자계의 Schrödinger Hamiltonian의 구성은 바닥상태의 근사파동함수를 적당한 원자궤도(AO)의 1차결합으로 하여 만든 분자궤도를 이용, 설정하며 Hartree-Fock-Roothaan의 방법에 따라 에너지적분을 처리할 때 많은 수의 parameter를 도입하였는데 계산결과는 실험값과 잘 일치한다. 한편 Hoffmann은 1963년에 Hückel법을  $\sigma$ 결합을 가진 화합물에 직접 확장하여 extended Hückel법<sup>13)</sup>을 만들었다. 이들은 모두가 가전자단을 계산하는 법으로서 대동소이하며 경험적인 parameter를 사용한 반경험적인 방법으로서 각 방법마다 특정한 성질만을 잘 설명하는 경우가 많고 또 그 정확도를 높이기 위하여 계속 수정하고

7) E. Hückel, *Z. f. Phys.*, 70, 204(1931)

8) a) R. Pariser, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 466, 767(1953)

b) J.A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1375(1953)

9) H.C., Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, 18, 265, 275, 283(1950)

10) J.A. Pople, G.A. Segal, D.P. Santry, *J. Chem. Phys.*, 43, S129, S136 (1965). 44, 3289 (1966). 47, 158(1967)

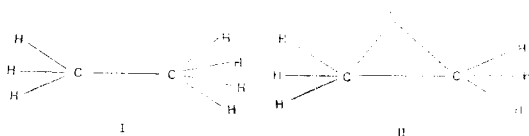
11) J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* 47, 2026(1967)

12) N.C. Baird, M.J.S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, 50, 1262(1969)

13) R. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, 39, 1397(1963)

확장하였다. MINDO법을 예로 든다면 MINDO/1, MINDO/2, MINDO/2'까지 발표하고 최신판으로 MINDO/3이 만들어졌다. Dewar 자신의 말을 빌리면 MINDO/2에서 MINDO/3<sup>14)</sup>로 개량하는데 100여개의 parameter에 대하여 2년간 수백시간 컴퓨터를 사용하여 철저하게 검토하여 만들었으며 실험과의 조절은 대소 다수의 분자바닥상태와 해리에너지를 이용했기 때문에 MINDO/3은 분자의 쌍극자능률, 진동수계산에도 가일층 만족할 만한 값을 얻을 수 있으며 낮은 들뜬상태의 계산에도 사용할 수 있고 계산시간이 비교적 적게 들기 때문에 현재 유기화학자에게 가장 쉽게 사용되는 방법이다. Dewar 자신은 MINDO/3을 반경험적(semi-empirical)이라 하지만 그 철저한 경험주의는 PPP의 방법보다 오히려 Hückel법에 가까우므로 경험적이라 부르는 것이 타당할지 모른다. 이와 같이 Schrödinger 파동식에서 Hamiltonian을 풀 때 나오는 적분을 간편하게 계산하기 위하여 실험결과와 비교하여 parameter를 이용, 조절하여 계산하는 Hückel법과 같은 방법을 경험적인 계산이라 하고 Mayer와 Sklar계산과 같이 parameter를 전연 계산하지 않는 계산을 비경험적 또는 ab initio<sup>15)</sup>(from the beginning)라고 한다. 지금까지 기술한 반경험적 방법 이외에도 많은 사람들이 개량하여 그 종류가 많이 있다. 즉 미분중첩이 두 원자에 이것을 무시하는 NDDO(neglect of differential overlap)<sup>16)</sup>이 있고, PND0 (partial neglect of differential overlap),<sup>16)</sup> MADD0법 (Mulliken approximation of diatomic differential overlap)<sup>17)</sup>등 여러가지가 있지만 모두가 특정한 성질만을 설명할 뿐 분자의 모든 성질을 일목요연하게 완전히 설명하는 것은 아직도 볼 수 없다. 또 이와 같은 반경험적인 방법에 대하여 가전자

이외에 내부점질전자까지 계산에 포함시킨 비경험적인 계산법인 ab initio법은 소모된 노력에 비하여 생성되는 결과를 감안할 때 고려할 점들이 많으므로 적용시킬 대상이 한정된다. 다시 말하면,  $C_2H_7^+$ 의 구조는 아래와 같이 I과 II가 있는데 어느 쪽이 안정한가 하는 문제에 있어서 Dewar의 MINDO/3에 의한 경험적인 계산에 의하면 I이 안정하나<sup>18)</sup> Pople에 의한 소규모적인 ab initio로 계산하면 II가 보다 안정하다.<sup>19)</sup> 최근(1975년 10월)에 K. Hiraoka와 P. Kebarle의



질량분석기에 의한 실험결과에 의하면 II의 형태가 I에 비하여 7.8kcal/mol이 낮다고 보고하였다. Dewar의 MINDO/3에 의한 계산은 I이 II보다 14kcal/mol 낮다. 이것은 실험사실과 대단히 다르며 Pople의 mini ab initio 계산결과는 II가 I보다 10kcal/mol이 낮으므로 이것이 실험값과 일치한다고 볼 수 있다. 이러한 결과는 MINDO/3이 parameter의 조절에 있어서 잘못이 있다는 것을 알 수 있고 아울러 MINDO/4의 출현을 재촉하고 있다고 볼 수 있다. 계산적으로  $C_2H_7^+$ 의 구조를 실험전에(1971년) 예측할 수 있는 것은 좋은 일이나 ab initio계산에 의하여  $C_2H_7^+$ 을 계산하려면 현재의 대형컴퓨터로 50시간이 필요하다. 다시 말하면 KIST의 Cyber 66 00계산기로 사용했다면 약 1,500만원(1976년 1월 현재로 한시간 사용료 약 30만원)이 요한다. 그렇다면, 그렇게 많은 비용을 들여서 구한  $C_2H_7^+$ 의 구조가 화학자에게 어느정도 중요하다고 생

14) M.J.S. Dewar, R.C. Haddon, Wai-Kee Li, W. Thiel & P.K. Weiner: *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4540(1975)

15) C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 179(1960)

16) M.J.S. Dewar, G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 3089(1967)

17) T. Yonezawa, K. Yamaguchi, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 536(1967); H. Kato, H. Konishi, T. Yonezawa, *idid.*, 40, 1017(1967); H. Kato, H. Konishi, H. Yamabe, T. Yonezawa, *idid.*, 40, 2761(1967)

18) P.K. Bischof & M.J.S. Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 2278(1975)

19) W.A. Lathan, W.J. Hehre & J.A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 808(1971)

각되느냐 하는 문제이다. 이러한 결과는 앞에서 말했듯이 *ab initio*의 사용범위가 한정되고 좀더 실험사실을 잘 설명하고 비용이 적게 들며 분자량과 원자번호가 큰 물질에 적용시킬 수 있는 새로운 방법의 개발이 요구된다. 그러나 양자역학이론이 발표된 이후 50년이 지난 오늘날 화학에 응용되어서 2원자분자로부터 다원자분자로, 공액화합물에서부터 포화화합물로, 유기화합물의 전자상태의 계산가능으로 바닥상태에서 진행된다고 생각되는 열적반응과 들뜬 상태가 관여하는 광화학반응에 이르기까지 반응위치, 상대반응속도, 반응기구 등의 예언을 할 수 있고 또한 이루어진 반응의 해석이 가능하게 되었으며 반응과정에 생성된 특수한 중간체에 대한 이론적 고찰도 할 수 있게 되었다. 이로써 양자화학은 유기·무기반응, 생화학반응, 광반응, 촉매 및 착화합물, 반도체, 금속이온반응, 질량분석, NMR, 형광스펙트럼, 용매효과에 대한 양자화학 이외에 약학, 의학, 농학, 생물학에 이르기까지 여러분야에서 심비한 자연현상과 법칙에 관한 설명과 예측을 할 수 있게 하였다. 이러한 양자화학으로 분자의 성질을 설명하는 예로서 결합거리와 결합각을 보면 이 값들은 분자의 형태를 구체적으로 기술하는 물리량이다. 원리적으로는 모든 분자의 전 에너지를 극소로 가지는 조건을 이용하여 구한다. 실제로 만족한 결과를 얻는다는 것은 그렇게 용이하지는 않지만 반경험적인 이론을 이용하여 계산결과<sup>20)</sup>를 보면 다음과 같다.

Dewar의 MINDO법은 유기화합물의 생성열,  $\Delta H_f$ 를 「화학적정도」(chemical accuracy)로써 산출할 목적으로 제안한 것인데 전 에너지의 절대값을 정확히 재현하는 데 그 목표가 된다. Dewar는 철저한 경험주의의 입장에서 화학결합의 본질을 생각하여 공명적분을 parameter로 조절하여 표 3을 구하였다.

이온화에 의하여 생성한 양이온  $R^+$ 의 구조가

표 1. 탄화수소의 결합거리( $\text{\AA}$ )<sup>20)</sup>

| 분 | 자 | 결 합 | CNDO <sup>a)</sup> | NDDO <sup>b)</sup> | 실 측   |
|---|---|-----|--------------------|--------------------|-------|
| 수 | 소 | H—H | 0.735              | 0.755              | 0.741 |
| 메 | 탄 | C—H | 1.128              | 1.098              | 1.106 |
| 아 | 세 | C—H | 1.001              | 1.057              | 1.059 |
|   | 틸 | C≡C | 1.240              | 1.225              | 1.205 |
| 에 | 틸 | C—H | 1.119              | 1.080              | 1.086 |
| 에 | 탄 | C—H | 1.126              | 1.094              | 1.093 |
|   |   | C—C | 1.516              | 1.527              | 1.526 |
| 프 | 로 | C=C | 1.365              | 1.361              | 1.336 |
|   | 필 | C—C | 1.501              | 1.493              | 1.501 |
| 시 | 클 | C—H | 1.122              | 1.084              | 1.089 |
|   | 로 | C—C | 1.520              | 1.517              | 1.510 |
| 프 | 로 | C—C | 1.518              | 1.521              | 1.562 |
| 벤 | 젠 | C—H | 1.123              | 1.075              | 1.084 |
|   |   | C≡C | 1.424              | 1.410              | 1.397 |

a) 수정 CNDO/2법  $\beta_C^2 = -17.5$ ,  $\beta_H^2 = -10.0$  eV

b)  $\beta_{HH}^{(2)} = -0.55$ ,  $\beta_{CH}^{(2)} = -0.67$ ,  $\beta_{CC}^{(2)} = -0.55$

표 2. 탄화수소의 결합각<sup>21)</sup>

| 분   | 자     | 각 | CNDO  | NDDO  | 실 측   |
|-----|-------|---|-------|-------|-------|
| 에틸렌 | C—C—H |   | 123.4 | 120.2 | 121.3 |
| 에탄  | C—C—H |   | 111.0 | 107.3 | 109.2 |
| 프로판 | C—C—C |   | 112.9 | 111.8 | 112.4 |
|     | H—C—H |   | 106.1 | 108.1 | 106.1 |

표 3. MINDO법에 의한 생성열(kcal/mol)<sup>22)</sup>

| 분   | 자 | MINDO  | 실 측    | 오 차  |
|-----|---|--------|--------|------|
| 메   | 탄 | -17.78 | -17.90 | +0.1 |
| 에   | 틸 | +13.77 | +12.50 | +1.3 |
| 이   | 소 | -5.92  | -4.04  | -1.9 |
| 시   | 클 | -26.41 | 29.43  | +3.0 |
| 벤   | 젠 | +20.23 | +19.82 | +0.4 |
| 시   | 클 | +66.64 | +66.60 | +0.0 |
| 물   |   | -57.77 | -57.80 | 0.0  |
| 에   | 탄 | -56.28 | -56.24 | 0.0  |
| 암   | 모 | -11.03 | -11.04 | 0.0  |
| n-부 | 틸 | -22.63 | -22.50 | 0.1  |

본래의 분자 R의 구조와 큰 차이가 없다. 분자 궤도에 변화가 없다고 가정하여 분자궤도 m은

20) K.B. Wiberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 59(1968)

21) R.B. Davidson, W.L. Jorgensen, L.C. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 749(1970)

22) a) N.C. Baird, M.J.S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, 50, 1262(1969)

b) N.C. Baird, M.J.S. Dewar, R. Sustmann, *ibid*, 50, 1275(1969)

로부터 전자 1개를 방출할 때 이온의 전 전자에 에너지  $^2E_m^+$ 와 R의 전 전자에너지 E와의 차를 이온화퍼텐셜이라고 정의한 Koopmans정리에 의하여 계산한 값은 전자충격으로 실측한 수직이온화퍼텐셜(vertical ionization potential)에 대응된다. 제 1 이온화퍼텐셜인 경우에는 m은 R의 최고피점궤도에 대응한다. 표 4에서는 탄화수소의 이온화퍼텐셜을 각종의 반경험적 전 원자가전자 SCF이론인 CNDO와 NDDO법은 실측값보다 큰 값을 가지나 MINDO법은 실측값과 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

표 4. 탄화수소의 이온화퍼텐셜<sup>23)</sup>

| 분 | 자     | CNDO | NDDO | MINDO | MINDO/<br>2 | 실측   |
|---|-------|------|------|-------|-------------|------|
| 메 | 탄     | 19.4 | 19.2 | 12.98 |             | 13.6 |
| 에 | 틸     | 16.0 | 13.3 | 10.37 | 10.60       | 10.6 |
| 시 | 클로프로판 | 15.6 | 13.9 | 10.14 | 10.27       | 10.2 |
| 부 | 타     | 13.5 | 11.0 | 9.51  | 9.40        | 9.2  |
| 이 | 소     | 13.8 | 11.1 | 10.08 | 9.36        | 9.4  |
| 이 | 소     | 14.7 | 12.9 | 10.76 | 10.63       | 10.4 |

불포화화합물의  $\pi-\pi^*$ 전자들뜸의 취급은 거의 Pariser-Parr-Pople의  $\pi$ 전자근사 SCF-CI법에 의하여 이루어졌지만 전원자가이론에 의한  $\pi-\pi^*$ ,  $\pi-\sigma^*$ 등의 들뜸을 동시에 취급할 수가 있었다. 전 가전자이론을 들뜸에너지의 계산에 처음으로 응용한 것은 Kroto와 Santry이다. Bene와 Jaffé는 CNDO의 parameter를 이용하여 방향족화합물의 전자들뜸에 대한 계산을 표 5에서 보았다.

이밖에도 화합물의 성질을 설명하기 위하여 전자밀도, 결합차수, 전하, 쌍극자능률, 회전에너지, 역상수(force constant), 스펙밀도, 초미세결합상수 등의 상대적인 정량성을 비교해 볼 수 있으며 반응성과 반응기구를 설명할 수 있으며, 또 conformation의 결정은 실험적으로 확인하기 어렵거나 실험되어 있지 않은 분자의 conformation을 예측할 수가 있다. 예를 들면 Olah는 proton화에탄과 proton화시클로프로판의 구조에 대하여 1971년에 계산하여 그 결과가 발표되었으나 proton화에탄은 앞에서 논한 바와 같

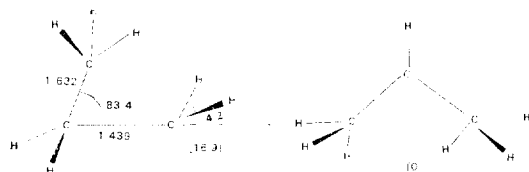
표 5. 방향족화합물의 전자들뜸<sup>24)</sup>

| 분자 | 들           | 뜸 | 대          | 칭 | CNDO-CI | 실측  |
|----|-------------|---|------------|---|---------|-----|
| 벤젠 | $\pi-\pi^*$ |   | $^1B_{2u}$ |   | 4.7     | 4.7 |
|    | $\pi-\pi^*$ |   | $^1B_{1u}$ |   | 5.2     | 6.1 |
|    | $\pi-\pi^*$ |   | $^1E_{1u}$ |   | 6.9     | 6.9 |
| 푸란 | $n-\pi^*$   |   | $^1B_2$    |   | 5.2     | 5.9 |
|    | $\pi-\pi^*$ |   | $^1A_1$    |   | 5.8     | 6.5 |
|    | $\pi-\pi^*$ |   | $^1A_1$    |   | 7.3     | 7.4 |
|    | $\pi-\pi^*$ |   | $^1B_2$    |   | 7.3     | 7.4 |

이 1975년에 분광광도계에 의하여 확인되었지만 proton화시클로프로판의 구조는<sup>25)</sup> 다음과 같이



세가지를 생각할 수 있는데 계산상으로 가장 최저에너지 conformation이 실험적으로 입증되지 못하였으며 그와 유사한 것으로 시클로헥사나와 비교할 때 고리가 열린 화합물인 proton화프로판과 비교할 때 고리가 열린 proton화프로판이 더 안정하다는 것을 알 수 있다. 물론 입체효과에 의하여 그렇다고는 할 수 있으나 같이 열린 화합물 중의 conformation도 비교할 수가 있으나 역



시 실험적으로 입증되지 못하였다. 양자화학은 실험사실을 설명하여 서로의 사실을 관련을 맺어 통일된 이해를 주는 효과가 있는가 하면, 실험하기 어렵거나 실험이 불가능한 계의 성질을 알 수 있도록 하는 역할도 가지고 있다. 앞으로 양자화학에서 다루어야 할 문제점으로서서는 초소립자 quark의 화합물에서의 탐구, 퍼텐셜면의 이론적 계산, 기체레이저에 대한 설명 등이 연구대상이 될 것이다.

23) R.B. Davidson, W.L. Jorgensen, L.L. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 749(1970)24) J.D. Bene, H.H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, 48, 1887(1968)J.D. Bene, H.H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* 48, 4050(1968)25) G.A. Olah, J. Halpern, J. Shen, Y.K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1251(1971)