

- 시험시간: 7:00 PM -
- 휴대전화의 전원은 끌 것. 휴대전화가 울리거나 눈에 보이면 무조건 0점. (가방 속에 넣을 것)
- 친구에게 계산기, 지우개 등을 빌려줄 수 없음.

1. 다음표의 빈칸을 채우시오. (답지에 아래의 table을 그리고 답을 적을 것. table을 그리지 않으면 무조건 0점)

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
7				
	Ne			
		Zinc		
63				
	Ta			
		Tungsten		

2. 팔면체 혹은 사면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_x^{3+}$ 에 대하여 알아보자. [(a)가 틀리면 2, 3, 4, 5 문항은 무조건 0점. (a)의 답을 모를 경우 10점을 주고 답을 살 수 있다.]

(a) 자유 Cr^{3+} 이온의 전자배치를 써라.

(b) NH_3 는 σ -donor ligand 이다. 각 겹침 모델 (angular overlap model)을 이용하여 Cr^{3+} 의 d-orbital 과 NH_3 의 σ -donor orbital의 에너지 준위가 팔면체 구조인 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 착물을 이룰 때 어떻게 변화하는지를 에너지 준위도를 그리고 상대적인 에너지 준위를 e_0 로 표시하여라. (구하는 과정도 쓸 것. 표 10-11 참조)

(c) 각 겹침 모델 (angular overlap model)을 이용하여 Cr^{3+} 의 d-orbital 과 NH_3 의 σ -donor orbital의 에너지 준위가 사면체 구조인 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ 착물을 이룰 때 어떻게 변화하는지를 에너지 준위도를 그리고 상대적인 에너지 준위를 e_0 로 표시하여라. (구하는 과정도 쓸 것. 표 10-11 참조)

(d) (b)와 (c)로부터 Δ_o/Δ_t 값은 얼마인지 계산하라. (Δ_o = octahedral orbital splitting parameter, Δ_t = tetrahedral orbital splitting parameter)

(e) 표 10-13을 참조하여 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 에서 Δ_o 는 얼마가 되는지 cm^{-1} 단위로 계산하여라.

(f) 표 10-13을 참조하여 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ 에서 Δ_t 는 얼마가 되는지 cm^{-1} 단위로 계산하여라. (표 10-13은 팔면체 구조에 대한 것이지만 그대로 적용하여라.)

(g) Crystal Field Theory 에 의한 Crystal Field Stabilization Energy (= Ligand Field Stabilization

Energy) 가 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 와 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ 에 대하여 각각 얼마인지 cm^{-1} 단위로 답하라.

(h) (g)의 결과로 보아 Cr^{3+} 와 NH_3 가 배위결합 할 때 선호하는 것은 팔면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 이겠는가 사면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ 이겠는가?

3. 팔면체 혹은 사면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_x^{3+}$ 에 대하여 알아보자.

(a) 자유 Cr^{3+} 이온의 항 기호 (term symbol) 을 모두 구하여라. (구하는 과정에서 다음의 표를 만들고 빈 칸에 존재하는 microstate를 x로 표시, 예를 들어 $M_L = K$, $M_S = N/2$ 인 microstate의 수가 8개이면 x를 8개 표시, K, N은 자연수) (J는 생략하고 항 기호 표시)

	$M_S = N/2$	...	...	$-N/2$
$M_L = K$	xxxxxxxx			
$K-1$				
:				
:				
$-K+1$				
$-K$				

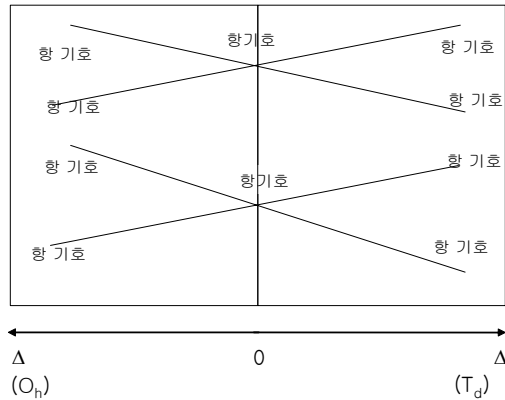
(b) (a)에서 얻은 항 기호 중에서 기저상태 (ground state) 항 기호는? (Check point: Tanabe-Sugano (TS) Diagram 참조. 만일 TS diagram에 표시된 자유이온의 기저상태 항 기호가 (a)에서 구한 항 기호들 중에 없을 경우에는 무엇인가 잘 못되었으니 (a)를 다시 풀기 바람)

(c) (a)에서 얻은 항 기호 중에서 기저상태 항 기호와 스핀 다중도 (spin multiplicity)가 같은 여기상태 (excited state) 항 기호는?

(d) (a)에서 얻은 항 기호 중에서 ^{2S+1}S , ^{2S+1}P , ^{2S+1}D , ^{2S+1}F 항 들이 있다면 이 항들은 octahedral field에서 (팔면체 착물을 이룰 때) 어떤 항들로 갈라지는지 써라. ($2S+1$ = spin multiplicity, Tanabe-Sugano Diagram, character table 참조)

(e) (a)에서 얻은 항 기호 중에서 ^{2S+1}S , ^{2S+1}P , ^{2S+1}D , ^{2S+1}F 항 들이 있다면 이 항들은 tetrahedral field에서 (사면체 착물을 이룰 때) 어떤 항들로 갈라지는지 써라. ($2S+1$ = spin multiplicity, Tanabe-Sugano Diagram, character table 참조)

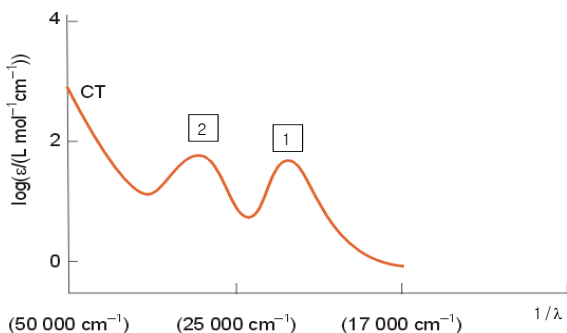
(f) 팔면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 와 사면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ 에 해당하는 Orgel diagram을 다음의 형태로 그려라.



(g) 주어진 TS diagram 중에서 팔면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 에 해당하는 diagram을 찾아 답지에 다시 그려라. 그림 위에 에너지 차이가 Δ_o 에 해당하는 두 상태 사이를 양방향 화살표 (↔)로 연결하여라. (숫자는 표시할 필요 없음. 점선은 그리지 않아도 됨. weak field, strong field가 구별되는 경우에는 해당하는 것 만 발췌해서 그릴 것)

(h) 주어진 TS diagram 중에서 사면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ 에 해당하는 diagram을 찾아 답지에 다시 그려라. 그림 위에 에너지 차이가 Δ_t 에 해당하는 두 상태 사이를 양방향 화살표 (↔)로 연결하여라. (숫자는 표시할 필요 없음. 점선은 그리지 않아도 됨. weak field, strong field가 구별되는 경우에는 해당하는 것 만 발췌해서 그릴 것)

4. 다음은 팔면체 혹은 사면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_x^{3+}$ 의 흡수 스펙트럼이다.



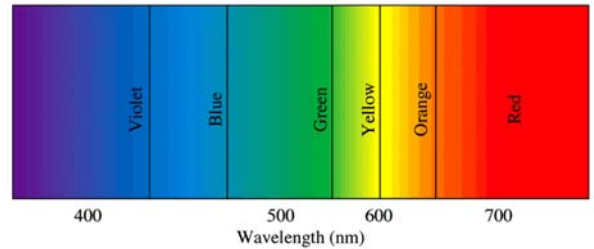
(a) 흡수선의 위치로 보아 위 스펙트럼은 사면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ 로부터 얻은 것인가 팔면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 로부터 얻은 것인가 예측하라. 2번 문항 (e), (f)의 답을 근거로 하여 그 이유를 써라.

(b) 흡수선 1, 2는 각각 어느 상태에서 어느 상태로의 전이에 해당하는지 써라. ((a)의 답에 해당하는 해당하는 TS

diagram 참조)

(c) 흡수선 2는 위치가 28500 cm^{-1} 이다. 따라서 흡수선 1은 2번 문항 (e)또는 (f)의 답에 해당한다. 흡수선 1과 2의 파장을 계산하여라.

(d) 눈에 보이는 가시광선은 빛의 파장이 $400 \sim 700 \text{ nm}$ 인 영역이다. 다음의 가시광선의 파장에 따른 색을 나타낸 그림과 Wheel of color 표를 참고로 하여 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_x^{3+}$ 를 눈으로 보았을 때 어떤 색으로 보일지 예측하여라.



5. 팔면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 에서는 Jahn-Teller Effect 가 보이겠는가 보이지 않겠는가? 답을 쓰고 그 이유를 밝혀라.

6. $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 용액은 무색이나 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 용액은 색 (하나의 흡수띠) 을 가지고 있다.

(a) 위의 두 착이온에 대하여 각각 기저상태 molecular term symbol을 써라? (Tanabe-Sugano diagram 참조)

(b) 위의 색의 경향을 보이는 이유를 써라.

(c) (a)의 기저상태에는 각각 몇 개의 microstate가 존재하는가?

7. 어떤 O_h symmetry를 가지고 있는 착물이 다음의 전자 배치를 할 때 A, E, T 중 어느 state에 해당하는지 써라.

(a) $t_{2g}^4 e_g^2$ (b) t_{2g}^6 (c) $t_{2g}^3 e_g^3$ (d) t_{2g}^5 (e) e_g^1

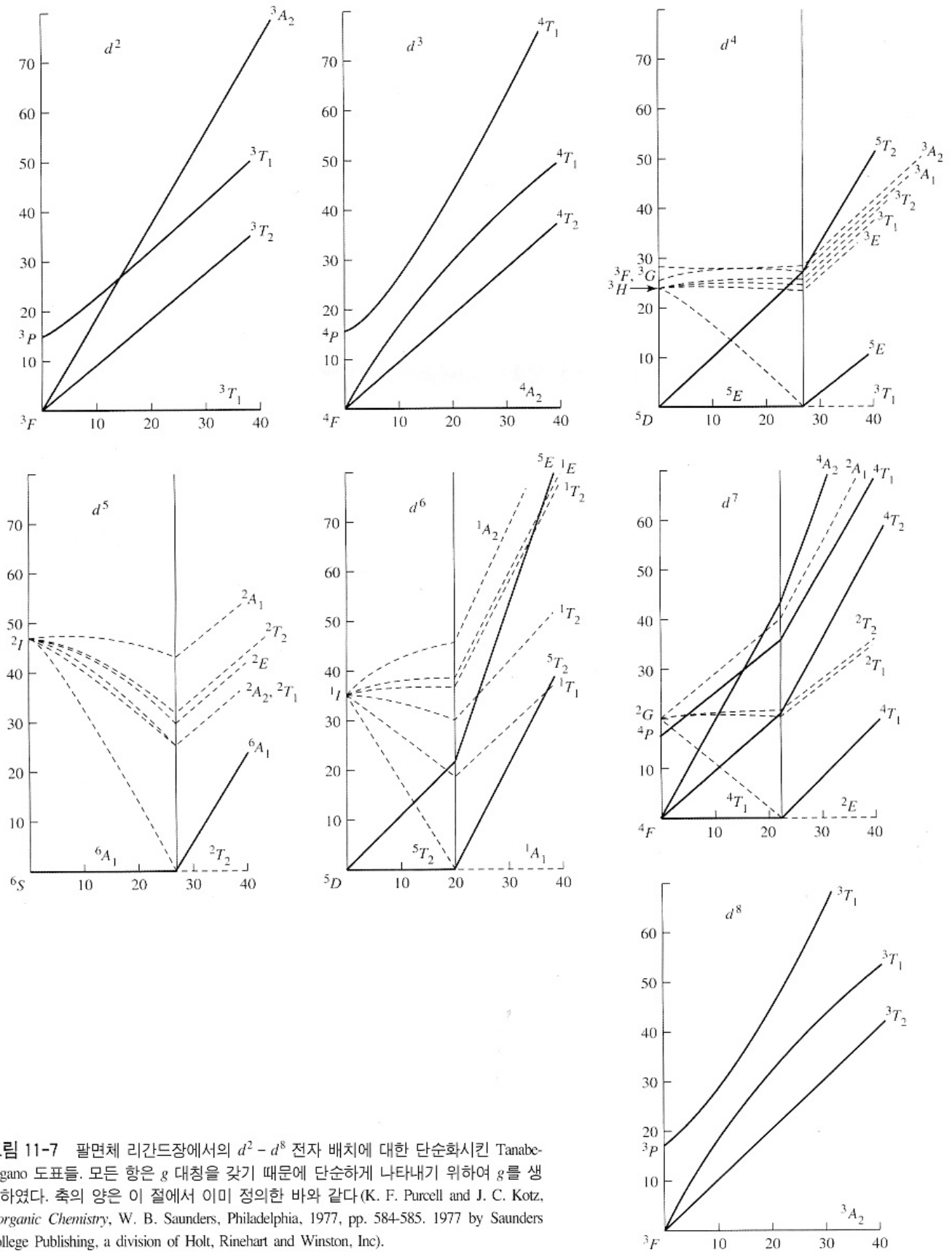
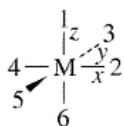


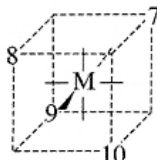
그림 11-7 팔면체 리간드장에서의 $d^2 - d^8$ 전자 배치에 대한 단순화시킨 Tanabe-Sugano 도표들. 모든 항은 g 대칭을 갖기 때문에 단순히 나타내기 위하여 g 를 생략하였다. 축의 양은 이 절에서 이미 정의한 바와 같다(K. F. Purcell and J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977, pp. 584-585. 1977 by Saunders College Publishing, a division of Holt, Rinehart and Winston, Inc.).

표 10-11

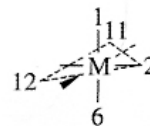
각겹침 변수들: 시그마 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들



삼각쌍뿔 위치들

금속 d 궤도함수의 시그마 상호 작용
(e_σ 단위로 표시)

배위수(CN)	모양	위치들
2	선형	1, 6
3	삼각형	2, 11, 12
3	T 모양	1, 3, 5
4	정사면체	7, 8, 9, 10
4	평면사각형	2, 3, 4, 5
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6

리간드 위치	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
1	1	0	0	0	0
2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
6	1	0	0	0	0
7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
8	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
9	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
10	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
11	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0
12	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0

O_h ($m3m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

표 10-13

각겹침 변수들

T_d ($43m$)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)

금속	X	$e_\sigma (cm^{-1})$	$e_\pi (cm^{-1})$
정팔면체 MX_6 착화합물들			
Cr^{3+}	CN^-	7530	-930
	en	7260	
	NH_3	7180	
	H_2O	7550	1850
	F^-	8200	2000
	Cl^-	5700	980
	Br^-	5380	950
	I^-	4100	670
Ni^{2+}	en	4000	
	NH_3	3600	