

- 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	N	Nitrogen	15(5A)	2
10	Ne	Neon	18(8A)	2
30	Zn	Zinc	12(2B)	4
63	Eu	Europium	Lanthanide	6
73	Ta	Tantalum	5(5B)	6
74	W	Tungsten	6(6B)	6

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.

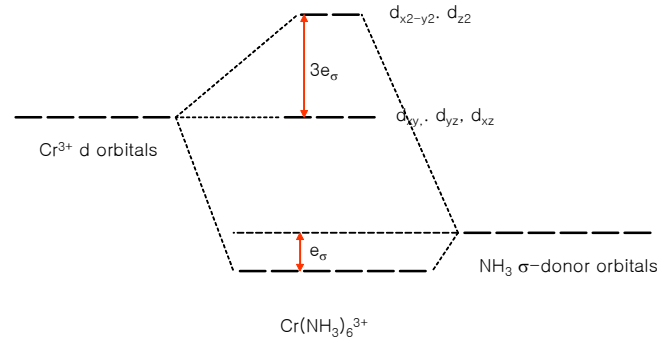


(b) NH_3 는 σ -donor ligand 이다. 각 겹침 모델 (angular overlap model)을 이용하여 Cr^{3+} 의 d-orbital과 NH_3 의 σ -donor orbital의 에너지 준위가 팔면체 구조인 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 착물을 이룰 때 어떻게 변화하는지를 에너지 준위도를 그리고 상대적인 에너지 준위를 e_o 로 표시하여라. (구하는 과정도 쓸 것. 표 10-11 참조)

strength of σ -interactions

$$\begin{aligned} d_{z^2} &\Rightarrow 1 + 1/4 + 1/4 + 1/4 + 1/4 + 1 = 3 e_o \\ d_{x^2-y^2} &\Rightarrow 0 + 3/4 + 3/4 + 3/4 + 3/4 + 0 = 3 e_o \\ d_{xy} &\Rightarrow 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 0 e_o \\ d_{yz} &\Rightarrow 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 0 e_o \\ d_{xz} &\Rightarrow 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 0 e_o \end{aligned}$$

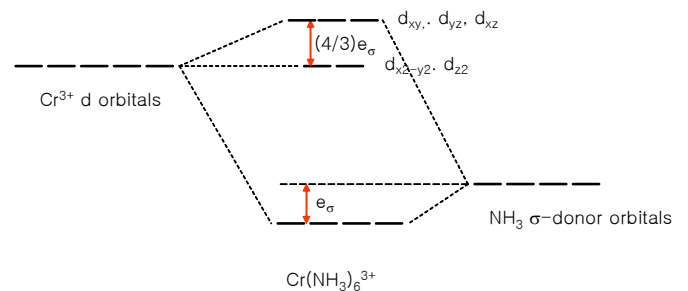
$$\begin{aligned} \text{ligand 1} &\Rightarrow 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = e_o \\ \text{ligand 2} &\Rightarrow 1/4 + 3/4 + 0 + 0 + 0 + 0 = e_o \\ \text{ligand 3} &\Rightarrow 1/4 + 3/4 + 0 + 0 + 0 + 0 = e_o \\ \text{ligand 4} &\Rightarrow 1/4 + 3/4 + 0 + 0 + 0 + 0 = e_o \\ \text{ligand 5} &\Rightarrow 1/4 + 3/4 + 0 + 0 + 0 + 0 = e_o \\ \text{ligand 6} &\Rightarrow 1 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = e_o \end{aligned}$$



(c) 각 겹침 모델 (angular overlap model)을 이용하여 Cr^{3+} 의 d-orbital과 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_o 로 표시하여라. (구하는 과정도 쓸 것. 표 10-11 참조)

strength of σ -interaction

$$\begin{aligned} d_{z^2} &\Rightarrow 0 + 0 + 0 + 0 = 0 e_o \\ d_{x^2-y^2} &\Rightarrow 0 + 0 + 0 + 0 = 0 e_o \\ d_{xy} &\Rightarrow 1/3 + 1/3 + 1/3 + 1/3 = 4/3 e_o \\ d_{yz} &\Rightarrow 1/3 + 1/3 + 1/3 + 1/3 = 4/3 e_o \\ d_{xz} &\Rightarrow 1/3 + 1/3 + 1/3 + 1/3 = 4/3 e_o \\ \text{ligand 7} &\Rightarrow 0 + 0 + 1/3 + 1/3 + 1/3 = e_o \\ \text{ligand 8} &\Rightarrow 0 + 0 + 1/3 + 1/3 + 1/3 = e_o \\ \text{ligand 9} &\Rightarrow 0 + 0 + 1/3 + 1/3 + 1/3 = e_o \\ \text{ligand 10} &\Rightarrow 0 + 0 + 1/3 + 1/3 + 1/3 = e_o \end{aligned}$$



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

$$\begin{aligned} \Delta_o &= 3 e_o \\ \Delta_t &= 4/3 e_o \\ \Delta_t/\Delta_o &= 4/9 \end{aligned}$$

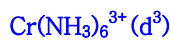
(e) 표 10-13을 참조하여 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 에서 Δ_o 는 얼마가 되는지 cm^{-1} 단위로 계산하여라.

$$\Delta_o = 3 e_o = 3 \times 7180 \text{ cm}^{-1} = 21,540 \text{ cm}^{-1}$$

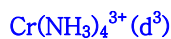
(f) 표 10-13을 참조하여 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ 에서 Δ_t 는 얼마가 되는지 cm^{-1} 단위로 계산하여라. (표 10-13은 팔면체 구조에 대한 것이지만 그대로 적용하여라.)

$$\Delta_t = 4/3 e_o = 4/3 \times 7180 \text{ cm}^{-1} = 9,573 \text{ cm}^{-1}$$

(g) Crystal Field Theory에 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.



$$\text{LFSE} = 1.2\Delta_o = 1.2 \times 21,540 \text{ cm}^{-1} = 25,848 \text{ cm}^{-1}$$



$$\text{LFSE} = 0.8\Delta_t = 0.8 \times 9,573 \text{ cm}^{-1} = 7,658 \text{ cm}^{-1}$$

(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?

팔면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

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			
$K-1$				
:				
:				
$-K+1$				
$-K$				

d^3	$M_S = 3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
$M_L = 5$		x	x	
4		x x	x x	
3	x	x x x x	x x x x	x
2	x	x x x x x x	x x x x x x	x
1	x x	x x x x x x x x	x x x x x x x x	x x
0	x x	x x x x x x x x	x x x x x x x x	x x
-1	x x	x x x x x x x x	x x x x x x x x	x x
-2	x	x x x x x x	x x x x x x	x
-3	x	x x x x	x x x x	x
-4		x x	x x	
-5		x	x	

(다음의 microstate 표 참조)

d^3	$M_S = 3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
$M_L = 5$		(2+, 2-, 1+)	(2+, 2-, 1-)	
4		(2+, 2-, 0+) (2+, 1+, 1-)	(2+, 2-, 0-) (2-, 1+, 1-)	
3	(2+, 1+, 0+)	(2+, 1+, 0-) (2+, 1-, 0+) (2-, 1+, 0+) (2+, 2-, -1+)	(2-, 1-, 0+) (2-, 1+, 0-) (2+, 1-, 0-) (2+, 2-, -1-)	(2-, 1-, 0-)
2	(2+, 1+, -1+)	(2+, 1+, -1-) (2+, 1-, -1+) (2-, 1+, -1+) (2+, 0+, 0-) (2+, 2-, -2+) (1+, 1-, 0+)	(2-, 1-, -1+) (2-, 1+, -1-) (2+, 1-, -1-) (2-, 0+, 0-) (2+, 2-, -2-) (1+, 1-, 0-)	(2-, 1-, -1-)
1	(2+, 0+, -1+) (2+, 1+, -2+)	(2+, 0+, -1-) (2+, 0-, -1+) (2-, 0+, -1+) (2+, 1+, -2-) (2-, 1-, -2+) (2-, 1+, -2+) (2-, 1+, -2+) (1+, 0+, 0-) (1+, 1-, -1+)	(2-, 0-, -1+) (2-, 0+, -1-) (2+, 0-, -1-) (2-, 1-, -2+) (2-, 1+, -2-) (2+, 1-, -2-) (1-, 0+, 0-) (1+, 1-, -1-)	(2-, 0-, -1-) (2-, 1-, -2-)
0	(2+, 0+, -2+) (1+, 0+, -1+)	(2+, 0+, -2-) (2+, 0-, -2+) (2-, 0+, -2+) (1-, 0+, -1-) (1+, 0-, -1+) (1-, 0+, -1+) (2+, -1+, -1-) (1+, 1-, -2+)	(2-, 0-, -2+) (2-, 0+, -2-) (2+, 0-, -2-) (1-, 0-, -1+) (1-, 0+, -1-) (1+, 0-, -1-) (2+, -1+, -1+) (1+, 1-, -2-)	(2-, 0-, -2-) (1-, 0-, -1-)
-1	(-2+, 0+, 1+) (-2+, -1+, 2+)	(-2+, 0+, 1-) (-2+, 0-, 1+) (-2-, 0+, 1+) (-2+, -1+, 2-) (-2-, -1-, 2+) (-2-, -1+, 2+) (-2-, -1+, 2+) (-1+, 0+, 0-) (-1+, -1-, 1+)	(-2-, 0-, 1+) (-2-, 0+, 1-) (-2+, 0-, 1-) (-2-, -1-, 2+) (-2-, -1+, 2-) (-2+, -1-, 2-) (-2+, -1-, 2-) (-1-, 0+, 0-) (-1+, -1-, 1-)	(-2-, 0-, 1-) (-2-, -1-, 2-)
-2	(-2+, -1+, 1+)	(-2+, -1+, 1-) (-2+, -1-, 1+) (-2-, -1+, 1+) (-2+, 0+, 0-) (-2+, -2-, 2+) (-1+, -1-, 0+)	(-2-, -1-, 1+) (-2-, -1+, 1-) (-2+, -1-, 1-) (-2-, 0+, 0-) (-2+, -2-, 2-) (-1+, -1-, 0-)	(-2+, -1+, 1+)
-3	(-2+, -1+, 0+)	(-2+, -1+, 0-) (-2+, -1-, 0+) (-2-, -1+, 0+) (-2+, -2-, 1+)	(-2-, -1-, 0+) (-2-, -1+, 0-) (-2+, -1-, 0-) (-2+, -2-, 1-)	(-2-, -1-, 0-)
-4		(-2+, -2-, 0+) (-2+, -1+, -1-)	(-2+, -2-, 0-) (-2-, -1+, -1-)	
-5		(-2+, -2-, -1+)	(-2+, -2-, -1-)	

$$\text{Max } M_L = 5 \Rightarrow L=5$$

$$\text{Max } M_S = 1/2 \Rightarrow S=1/2$$

$$\Rightarrow M_L = 5, 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4, -5$$

$$M_S = 1/2, -1/2$$

$$\Rightarrow 22 \text{ microstates}$$

$$\Rightarrow \text{term symbol: } {}^2\text{H}$$

$$\text{Max } M_L = 4 \Rightarrow L=4$$

$$\text{Max } M_S = 1/2 \Rightarrow S=1/2$$

$$\Rightarrow M_L = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$$

$$M_S = 1/2, -1/2$$

$$\Rightarrow 18 \text{ microstates}$$

$$\Rightarrow \text{term symbol: } {}^2\text{G}$$

$\text{Max } M_L = 3 \Rightarrow L=3$
 $\text{Max } M_S = 3/2 \Rightarrow S=3/2$
 $\Rightarrow M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$
 $M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$
 $\Rightarrow 28 \text{ microstates}$
 $\Rightarrow \text{term symbol: } ^4F$

$\text{Max } M_L = 3 \Rightarrow L=3$
 $\text{Max } M_S = 1/2 \Rightarrow S=1/2$
 $\Rightarrow M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$
 $M_S = 1/2, -1/2$
 $\Rightarrow 14 \text{ microstates}$
 $\Rightarrow \text{term symbol: } ^2F$

$\text{Max } M_L = 2 \Rightarrow L=2$
 $\text{Max } M_S = 1/2 \Rightarrow S=1/2$
 $\Rightarrow M_L = 2, 1, 0, -1, -2$
 $M_S = 1/2, -1/2$
 $\Rightarrow 10 \text{ microstates}$
 $\Rightarrow \text{term symbol: } ^2D_a$

$\text{Max } M_L = 2 \Rightarrow L=2$
 $\text{Max } M_S = 1/2 \Rightarrow S=1/2$
 $\Rightarrow M_L = 2, 1, 0, -1, -2$
 $M_S = 1/2, -1/2$
 $\Rightarrow 10 \text{ microstates}$
 $\Rightarrow \text{term symbol: } ^2D_b$

$\text{Max } M_L = 1 \Rightarrow L=1$
 $\text{Max } M_S = 3/2 \Rightarrow S=3/2$
 $\Rightarrow M_L = 1, 0, -1$
 $M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$
 $\Rightarrow 12 \text{ microstates}$
 $\Rightarrow \text{term symbol: } ^4P$

$\text{Max } M_L = 1 \Rightarrow L=1$
 $\text{Max } M_S = 1/2 \Rightarrow S=1/2$
 $\Rightarrow M_L = 1, 0, -1$
 $M_S = 1/2, -1/2$
 $\Rightarrow 6 \text{ microstates}$
 $\Rightarrow \text{term symbol: } ^2P$

$d^3 \text{ term symbols : } ^4F, ^4P, ^2P, ^2D_a, ^2D_b, ^2F, ^2G, ^2H$

(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)

4F

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

4P

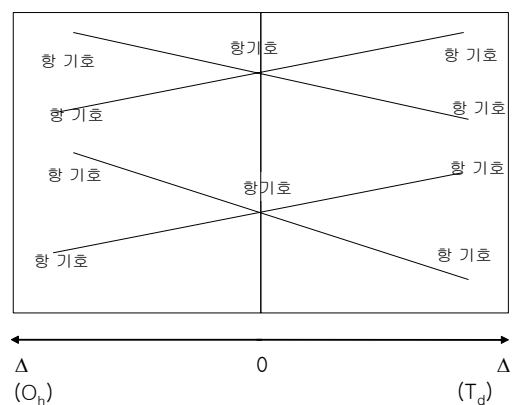
(d) (a)에서 얻은 항 기호 중에서 $^{2S+1}S, ^{2S+1}P, ^{2S+1}D, ^{2S+1}F$ 항 기호가 있다면 이 항들은 octahedral field에서 (팔면체 착물을 이룰 때) 어떤 항들로 갈라지는지 써라. ($2S+1 = \text{spin multiplicity}$, Tanabe-Sugano Diagram, character table 참조)

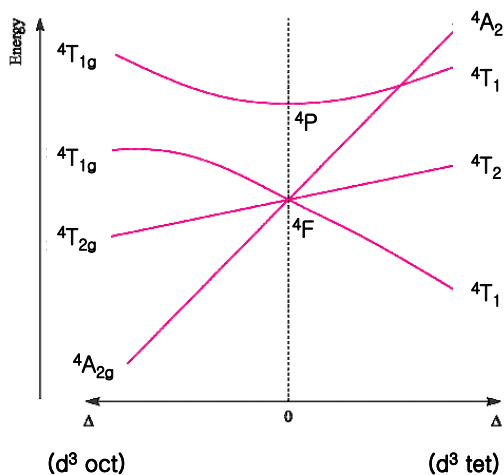
$$\begin{aligned}
 ^4F &= ^4A_{2g} + ^4T_{1g} + ^4T_{2g} \\
 ^4P &= ^4T_{1g} \\
 ^2P &= ^2T_{1g} \\
 ^2D &= ^2E_g + ^2T_{2g} \\
 ^2F &= ^2A_{2g} + ^2T_{1g} + ^2T_{2g}
 \end{aligned}$$

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

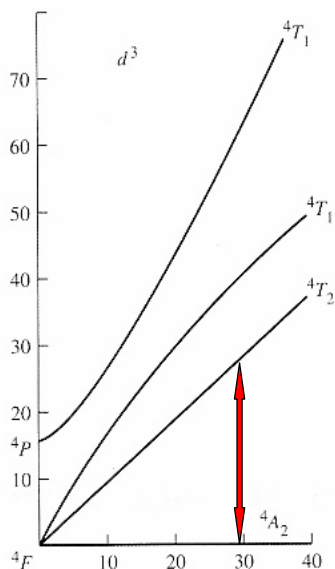
$$\begin{aligned}
 ^4F &= ^4A_2 + ^4T_1 + ^4T_2 \\
 ^4P &= ^4T_1 \\
 ^2P &= ^2T_1 \\
 ^2D &= ^2E + ^2T_2 \\
 ^2F &= ^2A_2 + ^2T_1 + ^2T_2
 \end{aligned}$$

(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.

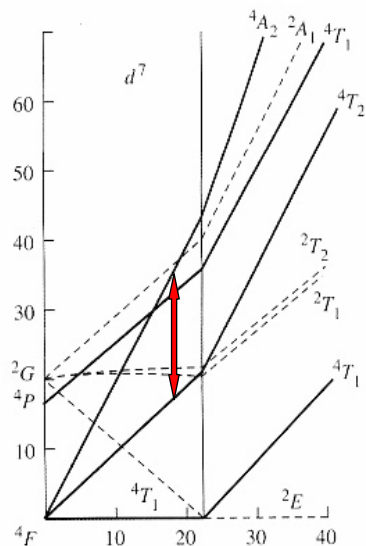




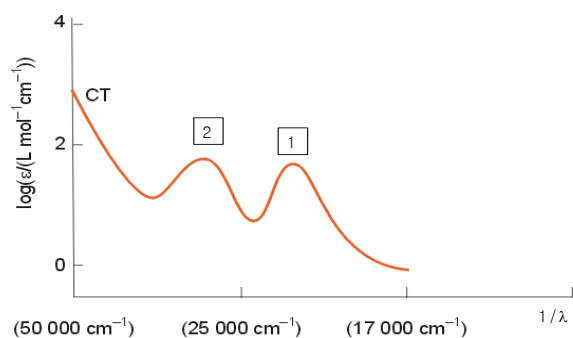
(g) 주어진 TS diagram 중에서 팔면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 에 해당하는 diagram을 찾아 답지에 다시 그려라. 그림 위에 에너지 차이가 Δ_o 에 해당하는 두 상태 사이를 양방향 화살표($\Downarrow$)로 연결하여라. (숫자는 표시할 필요 없음. 점선은 그리지 않아도 됨. weak field, strong field가 구별되는 경우에는 해당하는 것 만 발췌해서 그릴 것)



(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($\Downarrow$)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.

팔면체 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

흡수선 1은 사면체일 경우 $4T_1(F) \rightarrow 4T_2(F)$ 전이에 해당하고 그 에너지 차이는 대략 Δ_t 이다. 그런데 사면체의 경우 문항 2의 (f)에서 $\Delta_t = 9,573 \text{ cm}^{-1}$ 이다. 이 에너지는 흡수선 1의 위치와 맞지 않는다.

팔면체일 경우 흡수선 1은 아래의 (b)에서 답한 것처럼 $4A_{2g}(F) \rightarrow 4T_{2g}(F)$ 전이에 해당하고 그 에너지 차이는 Δ_o 이다. 팔면체의 경우 문항 2의 (e)에서 $\Delta_o = 21,540 \text{ cm}^{-1}$ 이고 이는 스펙트럼에서 흡수선 1의 위치와 일치한다.

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

흡수선 1: $4A_{2g}(F) \rightarrow 4T_{2g}(F)$

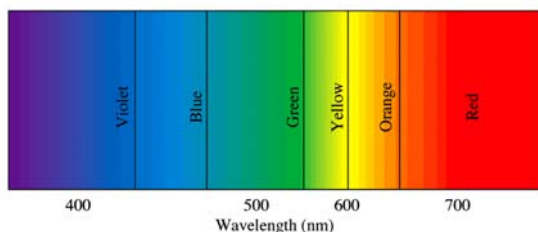
흡수선 2: $4A_{2g}(F) \rightarrow 4T_{1g}(F)$

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

$$\text{흡수선 1: } \lambda = 1/21540\text{ cm}^{-1} = 4.64 \times 10^{-7}\text{ m} = 464\text{ nm}$$

$$\text{흡수선 2: } \lambda = 1/28500\text{ cm}^{-1} = 3.51 \times 10^{-7}\text{ m} = 351\text{ nm}$$

(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.

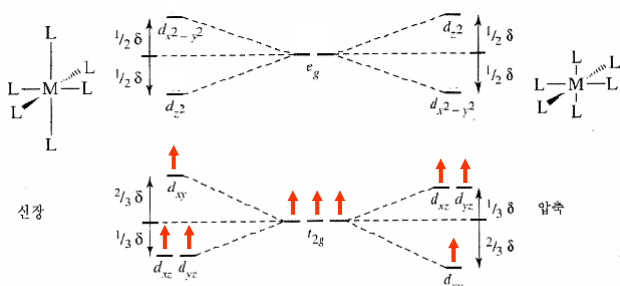


흡수선 1: $\lambda = 464\text{ nm} \Rightarrow \text{Blue} \sim \text{Violet}$ 빛
 흡수선 2: $\lambda = 351\text{ nm} \Rightarrow \text{UV(자외선)}$

따라서 눈으로 보기에 Orange~Yellow 로 보인다.

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

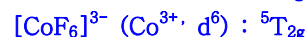
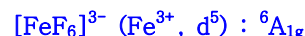
Jahn-Teller Effect가 보이지 않는다.



$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+} (d^3)$ 에서는 축 방향으로 신장 (tetragonal elongation) 또는 축 방향으로 압축 (tetragonal compression)이 일어날 때 그림에서 보는 바와 같이 전자 배치를 하게되고 이는 팔면체에서의 전자배치와 비교할 때 에너지적으로 이득이 없다. 따라서 Jahn-Teller Effect가 보이지 않는다.

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)

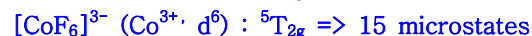
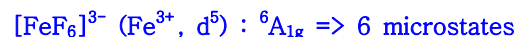


(b) 위의 색의 경향을 보이는 이유를 써라.

$[\text{FeF}_6]^{3-} (\text{Fe}^{3+}, d^5)$ 에서는 기저상태 (${}^6A_{1g}$)와 스핀 다중도 (spin-multiplicity)가 같은 여기상태가 없다. 따라서 가시광선의 흡수가 일어나지 않고 무색으로 보인다.

$[\text{CoF}_6]^{3-} (\text{Co}^{3+}, d^6)$ 에서는 기저상태 (${}^5T_{2g}$)와 스핀 다중도 (spin-multiplicity)가 같은 여기상태로 하나 (5E_g)가 있다. 따라서 가시광선 영역에서 하나의 흡수선이 있을 수 있고 색이 있다.

(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

