

이름 _____

- 시험시간 10:30 PM - 13:30 AM
- 학생들 사이의 계산기 교환은 허락하지 않음.
- 휴대전화의 전원은 무조건 끌 것. 감독관의 눈에 전화기가 보이면 이유 여하를 막론하고 부정행위로 간주 함.
- 풀이에 필요한 여러 가지 상수 및 데이터는 마지막 쪽에 있음.
- 답은 주어진 네모 안에 적을 것. 빈 공간에는 풀이 과정을 적을 것.
- 문제수: 7, 시험지: 6쪽, 만점: 288 점

1. (2 x 24 = 48점) 다음표의 빈칸을 채우시오.

원자번호	원소 기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
33				
	Se			
		Molybdenum		
80				
	Fr			
		Actinium		

2. (5 + 5 + 15 + 5 + 5 + 5 + 25 + 5 + 12 + 9 + 5 + 10 + 10 + 20 = 136점) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 착이온은 사면체 배위 구조를 가진다. $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 대한 다음 물음에 답하라. ((a), (b) 중 하나라도 틀릴 경우에는 2번 문항 전체를 0 점 처리 함. (a), (b) 의 답을 모를 경우 각 물음에 대하여 5점을 주고 답을 살 수 있다.)

(a) Fe 이온의 산화수

(b) Fe 이온의 3d 전자의 수

(c) Fe 이온이 자유이온 상태로 있을 때 d-오비탈들은 축퇴되어 있다. Fe 이온이 정사면체 구조를 할 때 d-오비탈들의 에너지 준위가 어떻게 갈라지는지 그려라. (갈라진 오비탈의 d-오비탈 이름, 정식 이름을 명확히 표시하라. 갈라진 오비탈의 에너지 준위가 축퇴된 d-오비탈의 에너지 준위에 비하여 얼마 만큼 증가 또는 감소하는지 Δ_t 단위로 표시하라.)

(d) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 에서 LFSE(ligand field stabilization energy)는 얼마인가?

LSFE = Δ_t

(e) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 에서 d 전자의 전자배치를 (c)에 근거하여 써라.

(f) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 의 스핀 양자수는?

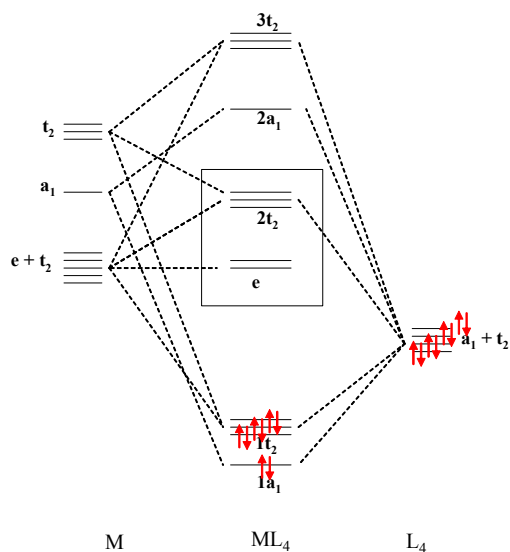
S =

(g) oxo 이온(산소이온) π -주개 리간드 이다. 각겹침모델(Angular overlap model)을 이용하여 착물에서 (c)와 같이 갈라진 d-오비탈 사이의 에너지 차이(Δ_t)가 얼마인지 e_g 와 e_g 단위로 표시하라. 리간드의 σ -오비탈은 착물을 형성하면 오비탈의 에너지가 얼마만큼 낮아지는지 e_g 와 e_g 단위로 표시하라. 리간드의 π -donor 오비탈은 착물을 형성하면 오비탈의 에너지가 얼마만큼 낮아지는지 e_g 와 e_g 단위로 표시하라. 따라서, 전체적으로 자유 Fe 이온과 리간드로 각각 존재할 때와 비교하여 $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 착물을 형성하면 얼마만큼의 에너지가 낮아지는지 e_g 와 e_g 단위로 표시하라. (관련된 오비탈들의 에너지 준위를 모두 그리고 상관관계도 표시하라.)

그림

전체적으로 착물을 형성할 때 낮아지는 에너지	
--------------------------	--

(h) 다음 그림은 $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 의 결합을 Ligand Field Theory로 설명할 때 사용하는 분자궤도함수의 에너지 준위도이다. (리간드의 σ -주개 오비탈만을 고려하였을 경우임)



$1a_1$ 오비탈의 모양을 그려라.

(i) 자유 Fe 이온에 대하여 답하라.

모든 항 기호 중에서 L (total angular momentum) 값이 가장 큰 항의 항 기호는? (J 포함하지 말고 기호를 표시할 것)	
L 값이 가장 큰 항의 항 기호에 포함된 microstate의 개수	
기저상태 항 기호 (J 불포함)	
기저상태 항 기호에 포함된 microstate의 수	

(j) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 착이온에 대하여 답하라.

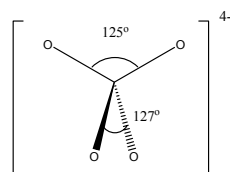
기저상태 항 기호	
기저상태 항 기호에 포함된 microstate의 수	
기저상태와 스핀 다중도가 같은 여기상태 항을 모두 써라.	

(k) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 착이온은 몇 개의 흡수선을 가지겠는가? 그리고 각각의 흡수선은 어느 상태(항)에서 어느 상태(항)로의 전이인가? (항기호 정확히 표시)

(l) (k)에 쓴 모든 상태(항)들의 전자배치를 그려라. ((h) 그림의 네모 안 참조)

(m) (g)의 각검침모델을 사용하여 (k)의 각 전이는 얼마만큼의 에너지에 해당하는지 e_g 와 e_x 단위로 표시하라.

(n) $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 착이온은 실제로는 정사면체 배위구조를 하는 것이 아니라 Jahn-Teller 효과에 의해서 대칭성이 T_d 에서 D_{2d} 로 줄어든다.



$[\text{FeO}_4]^{4-}$ 에서 Jahn-Teller 효과가 일어나는 과정을 자세히 설명하여라. (d-오비탈 갈라짐을 나타내는 에너지 준위의 그림을 그리고 자세히 설명)

3. (10점) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 에서는 두 개의 ligand→metal charge-transfer band가 관찰되지만 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 에서는 하나의 ligand→metal charge-transfer band가 관찰된다. 그 이유를 자세히 설명하여라,

4. (20점) 정사면체 배위구조를 하는 Ni^{2+} 착물들과 Co^{2+} 착물들의 수를 비교하면 Co^{2+} 착물들의 수가 더 많다. 이러한 경향을 각검침모델을 이용하여 설명하여라. (리간드는 σ -주개 리간드로 생각하여 풀 것)

5. (20점) 정사면체 배위구조를 하는 Ni^{2+} 착물들 보다는 정팔면체 배위구조를 하는 Ni^{2+} 착물들이 더 많이 관찰된다. 이러한 경향을 각검침모델을 이용하여 설명하여라. (리간드는 σ -주개 리간드로 생각하여 풀 것)

6. (20점) 문제 4와 5의 경향을 LFSE를 이용하여 설명하여라.

a) 흡수선 A, B, C는 각각 어느 상태에서 어느 상태로의 전이에 해당하는가? (항기호 정확히 표시) 그리고 그림 2의 Orgel diagram 중에서 적합한 diagram을 찾아 A, B, C 전이를 화살표로 표시하여라.

A	
B	
C	

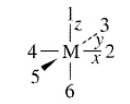
(b) 위 의 A, B, C 전이 중에서 Δ_o 값에 해당하는 전이는 어느 것인가? 그 근거를 LFSE를 바탕으로 설명하여라.

7. (9 + 5 + 20 = 43점) 다음의 데이터가 있다.

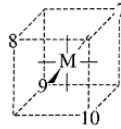
착물	흡수선 (cm^{-1})		
	A	B	C
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8,500	15,400	26,000
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10,750	17,500	28,200
$[\text{Ni}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6]^{2+}$	7,728	12,970	24,038
$[\text{Ni}(\text{dma})_6]^{2+}$	7,576	12,738	23,809

한 학기 동안 수고하였습니다. 성적은 웹사이트 bh.knu.ac.kr/~leehi 에 공고될 예정이니 웹사이트를 꼭 확인하기 바랍니다.

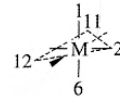
표 10-11
각결점 변수들: 시그마 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들

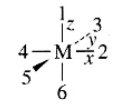


삼각쌍뿔 위치들

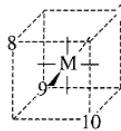
금속 d 궤도함수의 시그마 상호 작용
(e_σ 단위로 표시)

배위수(CN)	모양	위치들	리간드 위치	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
2	선형	1, 6	1	1	0	0	0	0
3	삼각형	2, 11, 12	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	T 모양	1, 3, 5	3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	정사면체	7, 8, 9, 10	4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	평면사각형	2, 3, 4, 5	5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12	6	1	0	0	0	0
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5	7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6	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

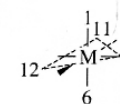
표 10-12
각결점 변수들: 파이 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들



삼각쌍뿔 위치들

금속 d 궤도함수의 파이 상호 작용
(e_π 단위로 표시)

배위수(CN)	모양	위치들	리간드 위치	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
2	선형	1, 6	1	0	0	0	1	1
3	삼각형	2, 11, 12	2	0	0	1	1	0
3	T 모양	1, 3, 5	3	0	0	1	0	1
4	정사면체	7, 8, 9, 10	4	0	0	1	1	0
4	평면사각형	2, 3, 4, 5	5	0	0	1	0	1
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12	6	0	0	0	1	1
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5	7	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
			8	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
			9	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
			10	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
			11	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
			12	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

그림 1. Symmetry Adapted Orbitals

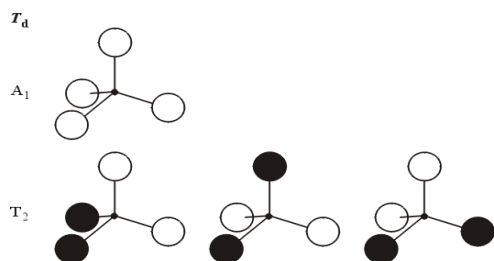


표 1. T_d Character Table

T_d ($\bar{4}3m$)	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	$(2x^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, yz, zx)

$D_{2d} = V_d$ ($\bar{4}2m$)	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	$h = 8$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (zx, yz) (R_x, R_y)

D_{3d} ($\bar{6}m$)	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	$h = 12$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y) $(x^2 - y^2, xy)$ (zx, yz)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)

그림 2. Orgel diagram

Orgel diagram for d^2, d^3, d^7 and d^8 ions (high-spin) in octahedral

Orgel diagram for d^1, d^4 (high-spin), d^6 (high-spin) and d^9 ions in octahedral

