

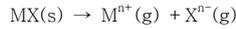
학번 \_\_\_\_\_ 이름 \_\_\_\_\_

- 시험시간 7:00 - 10:00 PM
- 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.
- 문항수: 9, 시험지: 4 쪽

1. 다음 표의 빈칸을 채우시오.

원자번호	원소기호	이름	전자배치	족 (Family)	주기 (Period)
24					
	Mn				
		Yttrium			
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>		
				5	6
78					

2. 격자엔탈피(Lattice Enthalpy)는 이온화합물(MX)이 각각의 기체 이온으로 해리하는 데 필요한 엔탈피이다.

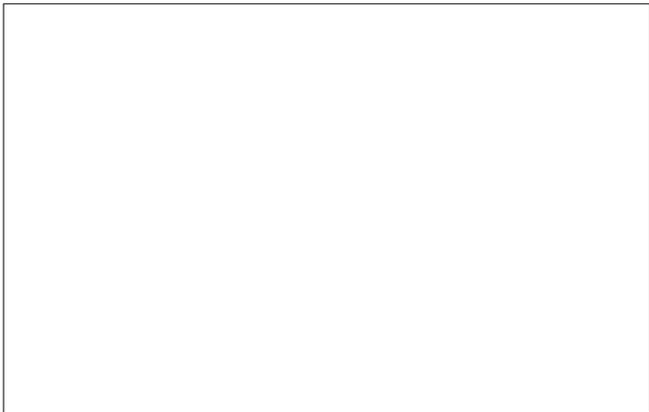


일반적으로 격자엔탈피는 이온의 반경에 반비례한다. 다음은 6배위 팔면체 구조를 하는 몇 가지 금속 산화물의 격자엔탈피이다.

CaO	3460 kJ/mol
TiO	3878 kJ/mol
VO	3913 kJ/mol
MnO	3810 kJ/mol

이와 같은 경향을 보이는 이유를 이온 반경과 LFSE (Ligand field Stabilization Energy)를 이용하여 설명하여보자.

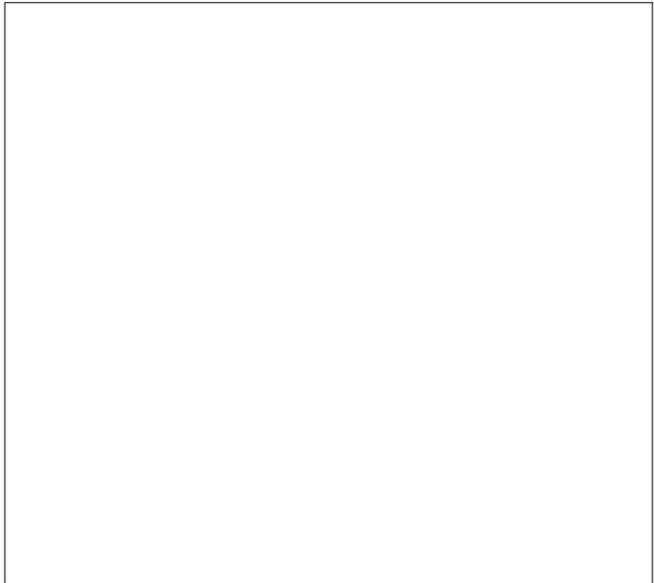
(a) 4 주기 Ca<sup>2+</sup> 이온에서 Zn<sup>2+</sup> 이온까지 각 2+ 이온을 가로 축으로 하고 세로축은 격자엔탈피로 하는 그래프를 그리고, 위 값들을 표시하고 직선으로 연결하시오.



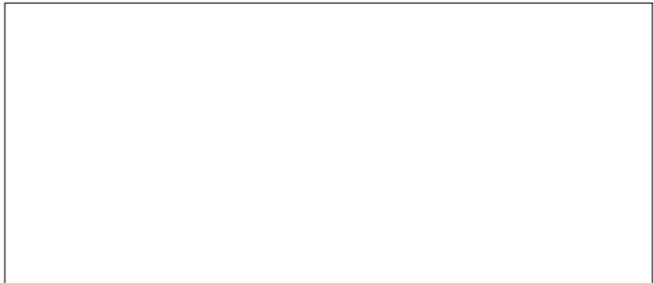
(b) Ca<sup>2+</sup>, Ti<sup>2+</sup>, V<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>는 각각 몇 개의 d 전자를 가지고 있는가?

Ca <sup>2+</sup>		Ti <sup>2+</sup>		V <sup>2+</sup>		Mn <sup>2+</sup>	
------------------	--	------------------	--	-----------------	--	------------------	--

(c) 위와 같은 경향을 보이는 이유를 이온 반경과 LFSE (Ligand field Stabilization Energy)를 이용하여 설명하시오.



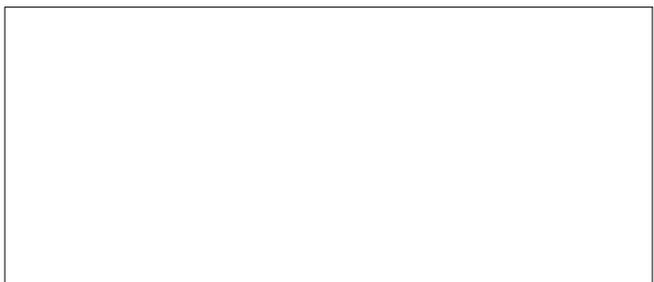
3. (a) 5배위 trigonal bipyramid(삼각쌍뿔, ML<sub>5</sub>) 착물 (first-row transition metal complex)에 대하여 d-orbital의 갈라짐을 angular overlap model을 사용하여 예측하시오. (L은 σ-donor 리간드. 에너지 준위도를 자세히 그릴 것. 오로지 d-오비탈만 그릴 것)



(b) 5배위 trigonal bipyramid(삼각쌍뿔, ML<sub>4</sub>L') 착물 (first-row transition metal complex)에 대하여 d-orbital의 갈라짐을 angular overlap model을 사용하여 예측하시오. (L은 σ-donor ligand, L'은 π-acceptor ligand로서 equatorial plane에 있음. 에너지 준위도를 자세히 그릴 것. 오로지 d-오비탈만 그릴 것)



(c) 5배위 trigonal bipyramid(삼각쌍뿔, ML<sub>4</sub>L') 착물 (first-row transition metal complex)에 대하여 d-orbital의 갈라짐을 angular overlap model을 사용하여 예측하시오. (L은 σ-donor ligand, L'은 π-acceptor ligand로서 axial position에 있음. 에너지 준위도를 자세히 그릴 것. 오로지 d-오비탈만 그릴 것)



(d) (b), (c)를 바탕으로 d-전자의 개수에 따라  $\pi$ -acceptor ligand는 equatorial plane 혹은 axial position 중 어느 위치를 선호할 것인지 예측하시오.

4. square pyramidal ( $ML_5$ ) 착물 (first-row transition metal complex)에 대하여 Ligand Field Theory를 이용하여 molecular orbital들의 에너지 준위도를 그리려 한다. (L은  $\sigma$ -donor ligand)

(a) 3d, 4s, 4p orbital들의 symmetry type은?

3d <sub>z<sup>2</sup></sub>		3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>		3d <sub>xy</sub>	
3d <sub>yz</sub>		3d <sub>xz</sub>		4s	
4p <sub>x</sub>		4p <sub>y</sub>		4p <sub>z</sub>	

(b) 5개의  $\sigma$ -donor orbital들에 대한 reducible representation의 character 값은?

$D_{3h}$	E	2C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	$\sigma_h$	2S <sub>3</sub>	3 $\sigma_v$
$\Gamma_\sigma$						

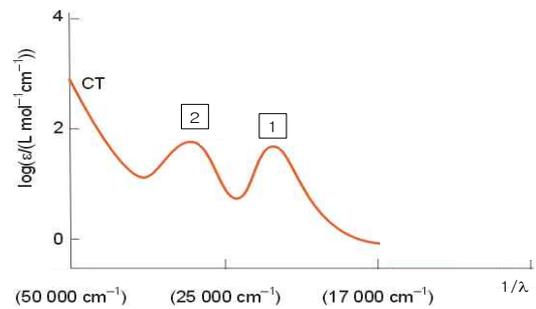
(c) (b)의 reducible representation을 irreducible representation의 합으로 나타내라.

$\Gamma_\sigma =$

(d) 위 착물의 molecular orbital들의 에너지 준위도를 자세히 그려라. (d-오비탈 갈라짐은 문항 2의 답을 참조할 것.)

(e) 위 molecular orbital 중  $a_2''$  symmetry의 오비탈은 두 개가 있다. 각각의 모양을 SALC를 참고하여 그리시오.

5. 다음은  $Cr(NH_3)_6^{3+}$ 의 흡수 스펙트럼이다.



(a) 자유  $Cr^{3+}$  이온의 항 기호(term symbol) 구하는 과정에서 다음의 표를 만들었다. (각 칸에 있는 microstate를 x로 표시하였다.)

$M_S$ $M_L$	3/2	1/2	-1/2	-3/2
5		x	(2+, 2-, 1-)	
4		x x	x x	
3	x	x x x x	x x x x	x
2	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
-3	x	x x x x	x x x x	x
-4		x x	x x	
-5		x	x	

$M_S = -1/2, M_L = 5$  칸을 참고하여  $M_S = 1/2, M_L = 2$  칸에 들어갈 microstate들의 전자 배치를 쓰시오.

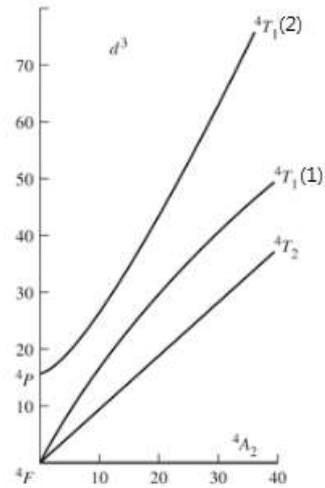
(b) 자유  $Cr^{3+}$  이온의 항 기호를 모두 구하시오.

(c) (b)에서 얻은 항 기호 중에서 기저상태(ground state) 항 기호는?

(d) (b)에서 얻은 항 기호 중에서 기저상태 항 기호와 스핀 다중도 (spin multiplicity)가 같은 여기상태(exited state) 항 기호는?

(e) Octahedral field에서 (c), (d)의 항은 각각 어떤 항들로 바뀌는지 쓰시오.

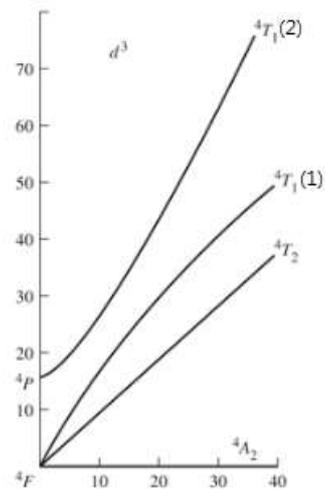
(f) 아래 Tanabe-Sugano diagram에서  ${}^4T_{1g}(P)$ 와  ${}^4T_{1g}(F)$ 는 약간 구부러져 있다. 이는 non-crossing rule에 따라 두  ${}^4T_{1g}$  state가 mixing 되기 때문에 일어나는 현상이다. 만일 mixing이 일어나지 않는다면 Tanabe-Sugano diagram은 어떻게 바뀔지 아래 그림위에 표시하시오.(Hint: 직선)



(g) 위 그림에서 free-ion term  ${}^4P$ 와  ${}^4F$  사이의 에너지 차를 Z라고 가정하자. (f)의 결과를 바탕으로 각 항의 에너지를 Z와 LFSE [LFSE는  $\Delta_o$  (ligand field splitting parameter)의 단위로 계산할 것]로 구하시오.(어떤 항(들)은 Z를 포함하지 않음. 전자 배치도 화살표를 사용하여 표시할 것)

항	전자배치	에너지 준위	항	전자배치	에너지 준위
${}^4A_{2g}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array}$		${}^4T_{2g}$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array}$	
${}^4T_{1g}(1)$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array}$		${}^4T_{1g}(2)$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array}$	

(h)  $Cr(NH_3)_6^{3+}$ 의 흡수 스펙트럼에서 1과 2의 전이는 어느 상태에서 어느 상태로의 전이인지 아래 Tanabe-Sugano diagram에 화살표로 표시하시오.



(i) (g)와 (h)의 결과,  $Cr(NH_3)_6^{3+}$ 의 흡수 스펙트럼으로부터  $Cr(NH_3)_6^{3+}$ 에서  $\Delta_o$ 는 대략 얼마인지 예측하시오.

$\Delta_o = \quad \quad \quad cm^{-1}$

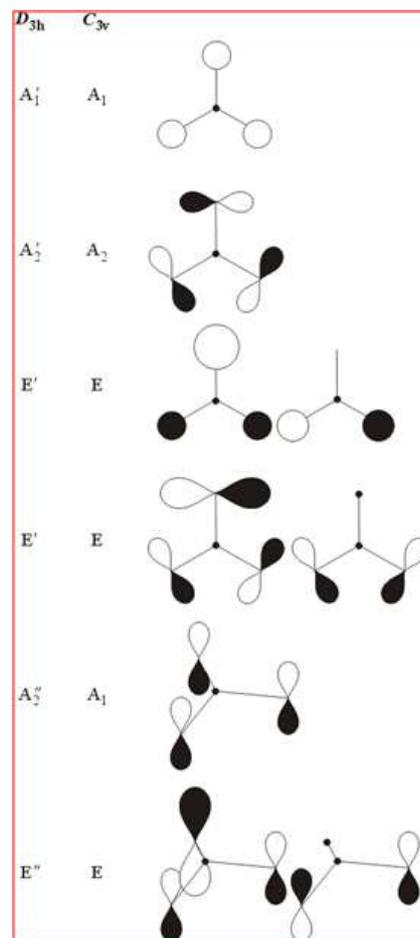


**TABLE 10.10 Angular Overlap Parameters: Sigma Interactions**

Octahedral Positions			Tetrahedral positions			Trigonal-Bipyramidal Positions		
Sigma Interactions (all in units of e <sub>σ</sub> ) Metal d Orbital								
CN	Shape	Positions	Ligand Position	z <sup>2</sup>	x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	1	0	0	0	0
3	Trigonal	2, 11, 12	2	1/4	3/4	0	0	0
3	T shape	1, 3, 5	3	1/4	3/4	0	0	0
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10	4	1/4	3/4	0	0	0
4	Square planar	2, 3, 4, 5	5	1/4	3/4	0	0	0
5	Trigonal bipyramidal	1, 2, 6, 11, 12	6	1	0	0	0	0
5	Square pyramidal	1, 2, 3, 4, 5	7	0	0	1/3	1/3	1/3
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	0	0	1/3	1/3	1/3
			9	0	0	1/3	1/3	1/3
			10	0	0	1/3	1/3	1/3
			11	1/4	3/16	9/16	0	0
12	1/4	3/16	9/16	0	0			

**TABLE 10.11 Angular Overlap Parameters: Pi Interactions**

Octahedral Positions			Tetrahedral Positions			Trigonal Bipyramidal Positions		
Pi Interactions (all in units of e <sub>π</sub> ) Metal d Orbital								
CN	Shape	Positions	Ligand Position	z <sup>2</sup>	x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	0	0	0	1	1
3	Trigonal	2, 11, 12	2	0	0	1	1	0
3	T shape	1, 3, 5	3	0	0	1	0	1
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10	4	0	0	1	1	0
4	Square planar	2, 3, 4, 5	5	0	0	1	0	1
5	Trigonal bipyramidal	1, 2, 6, 11, 12	6	0	0	0	1	1
5	Square pyramidal	1, 2, 3, 4, 5	7	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
			9	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
			10	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
			11	0	3/4	1/4	1/4	1/4
12	0	3/4	1/4	1/4	1/4			



D <sub>3h</sub>	E	2C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	σ <sub>h</sub>	2S <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>	
A <sub>1</sub> '	1	1	1	1	1	1	x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub> '	1	1	-1	1	1	-1	R <sub>z</sub>
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)
A <sub>1</sub> ''	1	1	1	-1	-1	-1	z'
A <sub>2</sub> ''	1	1	-1	-1	-1	1	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> )
E''	2	-1	0	-2	1	0	(xz, yz)