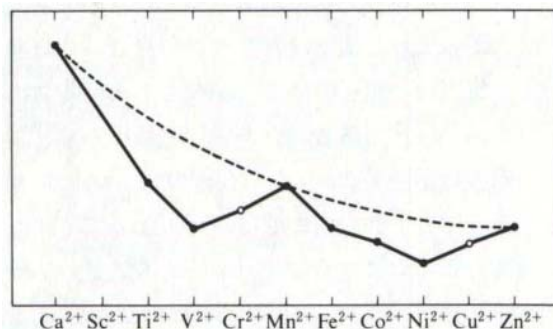


- (1) 八面体型の結晶場において、z 軸上の電荷が中心金属から離れる方向に対称的に伸びた場合の配位子場分裂の様子を定性的に描き、なぜそのようなことが起こるか説明せよ。

・第 16 回 (20100922) の 17 枚目のスライド参照

- (2) 八面体型の結晶場が 2 価の 3d 遷移金属イオンのイオン半径に与える影響を考えた時、右図のように d 電子が球対称に分布すると考えた場合 (点線) よりも実際のイオン半径が小さくなることもある。このことを踏まえ、 Ti^{2+} より V^{2+} の半径が小さく、 V^{2+} より Cr^{2+} の半径が大きい理由を説明せよ。



・第 16 回 (20100922) の 12 枚目のスライド参照。 Ti^{2+} は $(t_{2g})^2$ 配置で配位子の方向を向いていないため、配位子の電荷を遮蔽せず、配位子が金属に異常接近する。 V^{2+} では $(t_{2g})^3$ 配置でこの効果がさらに増加する。一方 Cr^{2+} では、 $(t_{2g})^3(e_g)^1$ であり、新たに加わった電子は配位子方向に位置するため、配位子を遠ざける効果を持ち、 V^{2+} に比べ半径が増加する。

- (3) 四面体型に配位子場が形成されたとき、 d^1 - d^9 電子配置を、

- (a) 単一のスピン配置しか取りえない場合
- (b) 高スピン／低スピンともに取りうる場合

に分類せよ。また実際には、四面体配位の場合には d 電子数にかかわらずほとんどの場合に高スピン状態になるが、その理由を説明せよ。

・期末試験解答例、問 2 を参照

- (4) Ti^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ が各々 6 配位の結晶場中にあるとき、その d 軌道の電子状態を図示せよ。高スピン／低スピン状態が存在する場合は、両方図示すること。また、高スピン／低スピンのどちらが起こるかを決める要因は何か説明せよ。

・各々 $\text{Ti}^{3+}(d^1)$, $\text{Cr}^{2+}(d^3)$, $\text{Cr}^{6+}(d^0)$, $\text{Mn}^{2+}(d^5)$, $\text{Fe}^{2+}(d^6)$, $\text{Fe}^{3+}(d^5)$, $\text{Cu}^+(d^{10})$ 電子配置を取るの、第 17 回 (20100929) のスライド 9-12 を参照。配位子場分裂 Δ_o がクーロン反発 P よりも大きい場合には同じ軌道に複数の電子が入る方が安定なので低スピンを、逆の場合にはフント則が優先されるために高スピンを取る。

(5) 常磁性体と反磁性体の例を1つずつ挙げ、なぜそのような性質が現れるのか各々説明せよ。

- ・反磁性は、原子中の電子により外部磁場を打ち消すような軌道運動が起き、外部磁場に反発する誘導磁場が現れることを指すので、原子からなるどのような物質を挙げて構わない。解答は講義で触れたカエルやイチゴが多かった。常磁性については講義中でそのような性質が現れる原因まで説明していませんでした。この内容に関しては「無機化学 3」で詳しく扱っていますので、受講してください。受講したくないけれどもどうしても常磁性について知りたい場合はメールをもらえれば対応します。

(6) $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ において、 $(t_{2g})^3$ から $(t_{2g})^2(e_g)^1$ の励起は、吸光係数5程度の2本の吸収スペクトルを生じる（他にも重要な弱い吸収が生じるがここでは問わない）。この理由を(a) d 軌道分裂と励起電子状態から定性的に説明するか、(b) 右の田辺－菅野ダイアグラムを参考にし、必要な部分を答案に描いて説明せよ（どちらかの方法で説明できれば構わない）。

ほぼ期末試験解答例、問8と同様に解答可能。

前半は、 $(t_{2g})^2(e_g)^1$ に励起した遷移後の状態を考えると、例えば $(d_{yz}, d_{zx}) - dz^2$ の組み合わせでは、 t_{2g} の2電子がいずれもz軸方向を向いているために軌道間が混み合って電子同士が接近しやすいためエネルギー的に不安定（高い）であるのに対し、 $(d_{xy}, d_{zx}) - dz^2$ や $(d_{xy}, d_{yz}) - dz^2$ の組み合わせでは、少なくとも一方が比較的z軸と異なる方向を向いているため、電子同士が離れてエネルギー的に安定（低い）である。そのほかの組み合わせも考慮すると同様に2種類の組み合わせが得られ、遷移後の状態が2種類のエネルギー状態を取り得るため、2本の吸収スペクトルを生じる。

後半は、遷移時の選択則を考えると、d 軌道同士の遷移（d-d 遷移）のため、パリティ禁制（吸収全体が弱い理由）だが、スピン許容の遷移が起こる。基底状態は 4A_2 であり、スピン多重度4を保った遷移が起きるので、 4T_2 , 4T_1 の2つの準位への吸収が起き、これが2本の吸収スペクトルとして観測される（ $^4T_1(t_2e^2)$ への遷移もあるが、2電子遷移なのでほとんど起きない）。

