

問 題

量子・物質工学専攻

大学院 平成20
 (博士前期課程) 一般選抜

専門科目 B

問題の番号

3

問1 結晶の格子エネルギー U を直接測定することは困難である。しかし格子中のイオンを点電荷とみなし、その幾何学的配置がわかっているならば、 U を次式で表すことができる。 Z と Z' は成分イオンの電荷数である。 N_A はアボガドロ定数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電気素量である。

$$U = -\frac{N_A M Z Z' e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{式 1})$$

- (a) M は何と呼ばれているか。
 (b) 1 価の陽イオンと 1 価の陰イオンが交互に並んだ一次元結晶モデルを考える。隣接したイオン同士の距離はみな r である。特定のイオンが他のすべてのイオンによって得るクーロンポテンシャルエネルギーを求めることにより、この一次元結晶の M を決定せよ。必要ならば次の値を使いなさい。

$$1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + 1/5 - 1/6 \dots = \ln 2$$

- (c) NaCl 結晶の格子エネルギーは、いくつかの測定可能な熱力学的データを利用して間接的に求められる。Na の第一イオン化エネルギー $IE(\text{Na})$ 、Cl の電子親和力 $EA(\text{Cl})$ 、NaCl の生成エンタルピー $\Delta H_f(\text{NaCl})$ の他に、どのようなデータが必要か。それを全て記せ。
 (d) 前問において、必要な熱力学的データに適切な文字を与えて、 U を求める式を示せ。
 (e) 式 1 による計算値と実験から求められる値の間には、イオンが点電荷であるとみなしている近似のために隔たりがみられる。そこで、結晶の圧縮率データなどから見積もられる電子雲の空間的広がりによる効果の補正をする。しかし、この補正をしてもなお実験から求めた値との間に隔たりがある場合には、どのような要因を考えたらよいか。

(次ページに続く)

問 題

量子・物質工学専攻

大学院 平成 20
(博士前期課程) 一般選抜

専門科目 B

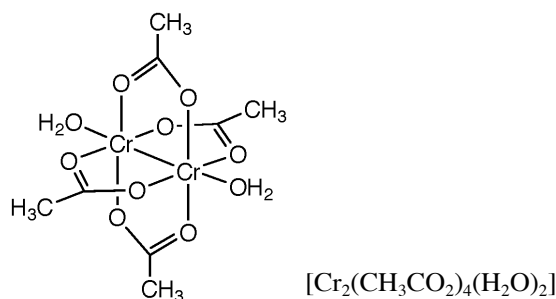
問題の番号

3

(続き)

問 2 安定な錯化合物には「18 電子則」(あるいは「有効原子番号則」)が成り立つものが多い。

- (a) ^{24}Cr の (ア) 原子および、(イ) 2 価陽イオンの基底電子配置を、それぞれ $1s^2 \dots$ の書式に従って記せ。
- (b) 一酸化炭素の主たる極限構造を示すことにより、配位子 CO がどちらの原子で配位しやすいかを述べよ。
- (c) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ の顕著な安定性を、18 電子則により説明せよ。
- (d) $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (下図) の $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{2+}$ 間は四重結合であるという考え方がある。18 電子則に基づいて、これを説明せよ。



- (e) この化合物について、分子軌道法によっても $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{2+}$ 間が四重結合であることを示せ。まず、 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 方向を z 軸にとり、3d 原子軌道同士を重ねる軌道を図示しつつ、 σ 、 π (2 個)、 δ (2 個)、 δ^* (2 個)、 π^* (2 個)、 σ^* 結合を定義せよ。続いて電子を配置せよ。最後に結合次数を算出せよ。

「無機物質工学」宿題のために (e) を追加した。ヒントと解説：結晶場(配位子場)分裂をさしあたり無視して考えると、 π や δ に二重縮重した分子軌道が作られる。実際の分子では結晶場分裂の効果が現れて、いくつかの縮重は解かれる。配位子を重ねて描いてみると、非等価になるものがそれである。縮重の有無は今回の設問 (e) には関係しないが、酸素分子の議論と似て、磁性現象にとっては重要である。電子を配置させてみるとその理解が深まるだろう。