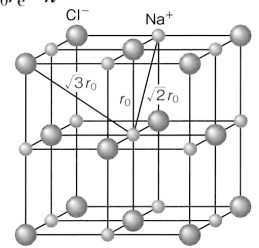


【1】 1) $\frac{dU}{dr} = -N_A \left(-\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{nBe^2}{r^{n+1}} \right) = 0$ これを満たす r が r_c であるから、 $\frac{Be^2}{r_c^n} = \frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r_c} \frac{1}{n}$
これを U の式に代入すると、 $U_0 = -\frac{N_A Me^2}{4\pi\epsilon_0 r_c} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$ さらに、 $U_{\text{lat}} = -U_0$ である。

2) 右図参照、イオンから受けるポテンシャルエネルギーは、

$$U_{\text{NaCl}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right)$$



- 【2】 1) Al^{3+} は硬く、クーロン力支配である。電気陰性原子のイオンと相互作用が強い。
 Ag^+ は軟らかく、軌道支配である。共有結合的なイオンと相互作用が強い。
2) 周期律などを考慮して Li^+ と Ca^{2+} は硬い傾向を示し、 Cu^+ と Cd^{2+} は軟い傾向を示すと予想。

- 【3】 波数や電子ボルトはエネルギー比例量なので、単位換算するだけである。
吸収極大が 20300 cm^{-1} だとすれば、 $242.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ に相当。

- 【4】 パウリの排他原理により、 d^{10} は $d-d$ 遷移を持たない。

- 【5】 (1) $\text{Cr}^{2+}; d^4$. $(\text{LFSE})_{\text{oct}} = -3/5 \Delta_{\text{oct}}$; $(\text{LFSE})_{\text{tet}} = -2/5 \Delta_{\text{tet}}$ ゆえ、 $(\text{LFSE})_{\text{oct}} - (\text{LFSE})_{\text{tet}} = -19/45 \Delta_{\text{oct}}$
(2) $\text{Mn}^{2+}; d^5$. $(\text{LFSE})_{\text{oct}} = 0$; $(\text{LFSE})_{\text{tet}} = 0$
(3) $\text{Fe}^{2+}; d^6$. $(\text{LFSE})_{\text{oct}} = -2/5 \Delta_{\text{oct}}$; $(\text{LFSE})_{\text{tet}} = -3/5 \Delta_{\text{tet}}$ ゆえ、 $(\text{LFSE})_{\text{oct}} - (\text{LFSE})_{\text{tet}} = -2/15 \Delta_{\text{oct}}$
注：結晶場で考える場合には、LFSE ではなく CFSE と表現する。計算の内容は同等。

- 【6】 $\Delta_{\text{oct}} > B$ なら低スピン、 $\Delta_{\text{oct}} < B$ なら高スピン。
(1) 高、(2) 高、(3) 高、(4) 低、(5) 低、(6) 高

- 【7】 Co^{3+} は d^6 である。弱い結晶場と呼ばれる状況は高スピンを与えるであろう。つまり、 $t_{2g}^4 e_g^2$
強い結晶場と呼ばれる状況であれば低スピンを与えるであろう。即ち、 t_{2g}^6

- 【8】 軌道準位図を描いて考える。 d^5 高スピンはヤン・テラー変形によるエネルギーの利得がない。
一方、 d^4 高スピンはエネルギーの利得がある。

- 【9】 (1) 結晶場あるいは配位子場分裂の大きさの順に従って配位子を序列化したもの
(2) 環状構造を与える多座配位子
(3) 正八面体錯体の中心金属（イオン）に想定される混成軌道。 $\pm x, \pm y, \pm z$ を等価とする結合手を与える。
(4) 正方形錯体の中心金属（イオン）に想定される混成軌道。 $\pm x, \pm y$ を等価とし、 z 成分を持たない。
(5) 錯体において金属側から配位子側へ電子対の提供される化学結合の様式。カルボニル錯体で金属中心が $d\pi-p\pi$ の可能な d 電子対を持つときカルボニルの π^* 軌道へ配位結合型 π 結合が生成する。すなわち、 σ 結合 $L \rightarrow M$ と、 π 結合 $M \rightarrow L$ からなる二重結合を描くことができる。

【10】 (編入試験から)

- (1) $\text{O}: 1s^2 2s^2 2p^4$; $\text{Ni}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$
(2) d^0 と d^{10} は $d-d$ 遷移は無い
(3) d^5 の高スピン配置は、排他原理から $d-d$ 遷移は禁制である。すなわち $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ の Fe は高スピン。
(4) 分光化学系列、これの上位のものは分裂の幅が大きい。
(5) *cis* と *trans* の2種。
(6) $d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2} とが分裂した方がエネルギーの利得が得られる。平面四角形配置はその特殊な状況とみなせる (z 方向無限遠に配位子が離れたと考える。 d^9 だと SOMO が $d_{x^2-y^2}$)。
(7) 配位子分裂が単に大きくなっただけで Hund 則が働いている場合は、スピン禁制で $d-d$ 遷移が弱いままである。分裂が大きくなって構成原理が勝り、低スピン電子配置に転じたと考えられる。この場合、 $d-d$ 遷移が可能になるので、その遷移により着色する。