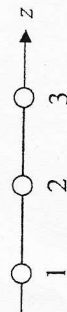


問題 1 ヨウ素滴定で使われる I_3^- イオンは、右図のように直線分子であることが知られている。このイオンの安定性を検証するために、 $5p_z$ 軌道からなる分子軌道を Hückel 近似で計算したところ、下記の結果が得られた。



$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$$

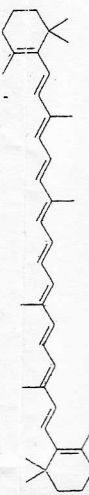
ここで、 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 は、I 原子 1, 2, 3 の $5p_z$ 軌道を表す。

- (1) 分子軌道 ψ_1, ψ_2, ψ_3 の概形を描け。
- (2) 分子軌道 $\psi_1 \sim \psi_3$ には 4 個の電子が収容されることを考慮して、基底状態における電子配置を例にならって記せ。また、その根拠を簡潔に述べよ。例 $(\psi_1)^1(\psi_2)^1(\psi_3)^2$ 。
- (3) 分子軌道のエネルギーは、次の永年方程式を解くことによって得られる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

α, β とは何か、簡潔に説明せよ。また、これを解いてエネルギーを計算せよ。

- (4) I_3^- イオンの安定性をエネルギーの観点から考察せよ。
- (5) 分子軌道 $\psi_1 \sim \psi_3$ から、 I_3^- イオンの電荷分布や化学結合についてのどのような情報が得られるか、簡単に説明せよ。



問題 2 ニンジンやカボチャは橙色をしているが、これは β カロテン(右図)という色素が含まれているためである。着色の要因を電子状態に基づいて考察せよ。なお、必要なら次式を用いよ。

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi j}{n+1}\right) \quad (j=1, 2, \dots, n)$$

問題 3 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ は、Cr 原子の周りに 6 個の CO 分子が配位した正八面体構造をもつ。

- (1) d 軌道の概形を描け。
- (2) Cr の原子番号は 24 である。 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ における Cr 原子の電子配置を例にならって記せ。なお、このような化合物において、 $4s$ 軌道や $4p$ 軌道は空になることに注意せよ。例 $\text{H}:(1s)^1$ 。
- (3) 正八面体の結晶場では d 軌道はどのように分裂するか、理由とともに記せ。
- (4) 一般に CO のような配位子では、結晶場分裂が大きいことが知られている。このような効果は、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ のどのような物性に影響するか、簡潔に説明せよ。

問題 4 以下の語句を 3 行程度で説明せよ。

- (1) Woodward-Hoffmann 則
- (2) 並進対称
- (3) バンドギャップ
- (4) 高スピン・低スピン状態

問題 5 本講義で学んだ理論や現象について、興味をもったものを 1 つ取り上げて解説せよ。

注意：以下の事項を守らない場合、不正行為とみなされることがある。

- ※ 学生証、時計、および筆記用具以外のものを机の上に置かない。筆入れなども鞆等にしまい、鞆は机の中、脇の椅子または床の上に置く。
- ※ 携帯電話等を時計の代わりに使用してはならない。
- ※ 特に出題者からの持ち込み可の指定がないかぎり、教科書、参考書、ノート等は鞆にしまう。
- ※ 解答用紙や計算用紙は所定の枚数以上に取らない。