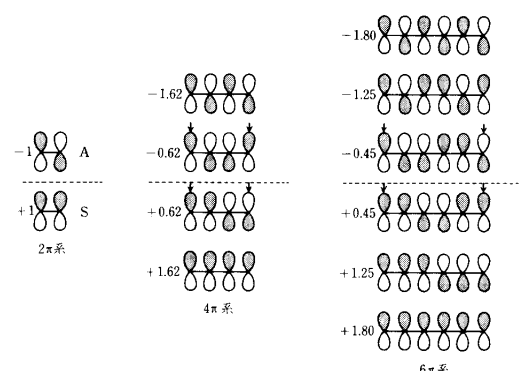
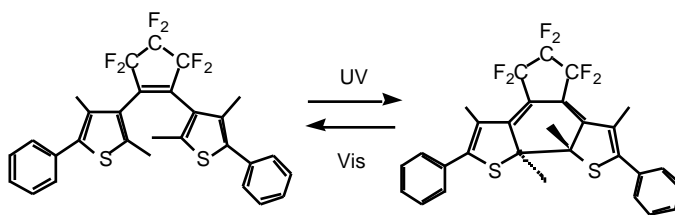


【1】(1) 近似計算による 電子系の固有値と位相を右図に示した。位相が左右の鏡面对称操作により対称のものをS (Symmetric)、左右反対称のものをAS (Antisymmetric) と分類することにする。エチレンにならって、ブタジエン、ヘキサトリエンの軌道にもS, ASを付すことができるだろう。この表を電子数を増やしながら右へ展開していくとき、HOMO と LUMO に関して、SとASの出現の規則はどのようなになるか。



(2) [2+2]と[4+2]の協奏的環化付加反応は、どちらが光反応許容か、どちらが熱反応許容か。なお、比較的小さい 電子系を捻る変形はむずかしいので、新しく生成する結合は分子面に対して同じ側にある。軌道間で有効な重なりを得るには、SとASで区分した対称性が一致する必要がある。軌道図を描いて、それに S, AS を付して答えよ。

【2】次の化合物はフォトクロミック材料の一つである、ジアリールエテンの誘導体である。固相で反応できることから、光記録ディスクとして応用が試されている。左辺では立体障害を避けてメチル基は、分子平面の上下にある。固相における反応では原子の変位が少ないことが必要である。光反応では同旋か逆旋かを指摘し、その要件に合っているかどうかを説明せよ。



【3】(1) 一般に、純粋な半導体では E_g が増加するにしたがって、黒から、赤、橙、黄、無色へと色が変化する。CdS は、520 nm (青) より高いエネルギーをもつ光 (紫) は吸収されて、その補色としての黄色を示す。CdS の E_g は何 eV か。 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$.

(2) ZnO は室温では無色であるが、加熱すると黄色を呈する。加熱すれば物質は膨張し、原子間距離は遠くなる。それは化学結合の強さにどのような変化をもたらすか。さらに E_g にどのような変化をもたらすか。ヒント：結合性と反結合性の分子軌道のエネルギー準位巾が小さいものを「弱い」結合という。

【4】ジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) は安定ラジカルとして市販されている。ラジカルは主に中央2つの窒素上を非局在化して、右図のように、ESRスペクトルでは2つの窒素由来のカップリング定数 (超微細構造定数 a_N) はほぼ等しく、この偶然の一致によって、スペクトルは大変簡素となり、強度比 1:2:3:2:1 の5本線である。「パスカルの三角形」を応用して、これを説明せよ。ただしここで枝の数に注意する必要があり、 ^{14}N の核スピンは $I = 1$ であるから、一つの窒素に由来する分裂線は、 $2I + 1 = 3$ 本となる。

