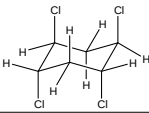
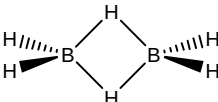
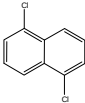
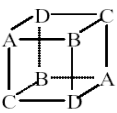
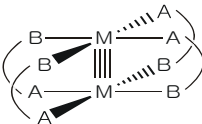
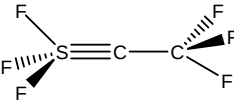
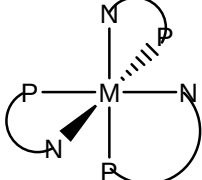


이름 _____ 비밀번호 _____ (네자리)

- 시험시간 7:00 PM - 9:00 AM
- 학생들 사이의 계산기 교환은 허락하지 않음.
- 휴대전화의 전원은 무조건 끌 것. 감독관의 눈에 전화기가 보이면 이유 여하를 막론하고 부정행위로 간주 함.
- 답은 주어진 네모 안에 적을 것. 빈 공간에는 풀이 과정을 적을 것.
- 문제수: 5, 시험지: 4쪽, 만점: 239 점

1. (5x9=45점) 다음 분자 또는 모형의 point group은?

분자 또는 모형	point group
금속 와셔(metal washer) 	$D_{\infty h}$
1,2-dichlorobenzene 	C_{2v}
1,2,4,5-tetrachlorocyclohexane 	C_{2h}
Diborane 	D_{2h}
1,5-dichloronaphthalene 	C_{2h}
	C_i
	C_{2h}
	C_{3v}
	C_3

2. (5x9+10=55점) $[PtCl_4]^{2-}$ 는 평면사각형 (square plane) 구조를 갖는 반자기성 (diamagnetic) 착물이다. 이 착물에 대하여 다음에 답하라. (주의, 5번 문제는 (b)의 답이 틀리면 그 이후는 무조건 0 점이 될 수 밖에 없는 구조로 되어 있다. 만일 (b)의 답을 모를 경우에는 2번 문제 만점의 5%를 지불하고 답을 살 수 있다.)

(a) Pt의 산화수는? 5d orbital에는 몇 개의 전자를 가지고 있는가?

산화수	+2	5d 전자의 수	8
-----	----	----------	---

(b) Point group은?

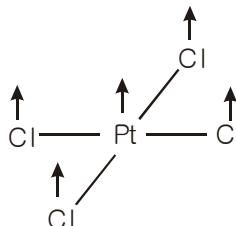
 D_{4h} (c) $[PtCl_4]^{2-}$ 의 vibrational mode는 모두 몇 개 인가?

9

(d) 다음의 그림은 $[PtCl_4]^{2-}$ 에 있는 각 원자의 out-of-plane motion을 5개의 화살표로 표시한 것이다. 이를 바탕으로 생각하면 $[PtCl_4]^{2-}$ 에서 out-of-plane vibrational mode는 모두 몇 개 인가?

translation mode: 1개
rotation mode: 2개 (R_x , R_y)
out-of-plane vibrational mode: 2개

Out-of-plane motion



(e) 또 in-plane vibrational mode는 모두 몇 개 인가?

in-plane vibrational mode: 7개

(f) 위의 5개의 화살표가 (b)의 point group 속에 들어가면 어떻게 represent 되는지 알아보아라.

$$\begin{array}{c|cccccccc} D_{4h} & E & 2C_4 & C_2 & 2C_2' & 2C_2'' & \sigma_h & 2\sigma_v & 2\sigma_d \\ \hline \Gamma_{vib} & 5 & 1 & 1 & -3 & -1 & -1 & -5 & 3 & 1 \end{array}$$

(g) (f)의 reducible representation을 irreducible representation들의 합으로 표시하라.

$$\Gamma_{vib} = E_g + 2A_{2u} + B_{2u}$$

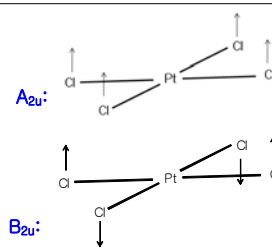
(h) (g)로부터 $[PtCl_4]^{2-}$ 의 out-of-plane translational motion의 symmetry type을 결정하라. 또 $[PtCl_4]^{2-}$ 의 x-, y-축을 중심으로한 rotational motion의 symmetry type을 결정하라.

translational motion	A_{2u}	rotational motion	E_g
----------------------	----------	-------------------	-------

(i) out-of-plane vibrational mode들의 symmetry type을 결정하고 각각이 IR-active 한지 Raman-active 한지 결정하라.

A_{2u} : IR-active
 B_{2u} : IR-inactive, Raman-inactive

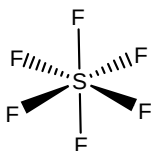
(j) (i)의 vibrational mode들의 진동 형태를 화살표를 이용하여 $[PtCl_4]^{2-}$ 그림 위에 표시하라. (SALC 참조)



3. (5x5=25점) 다음은 d-오비탈들끼리 만나서 형성하는 분자오비탈들이다. 어떠한 d-오비탈이 만나서 형성하는 오비탈인가? 또 각 분자오비탈의 이름을 g와 u를 포함하여 표시하라.

d-오비탈	분자오비탈	오비탈 이름
d_{z^2} 와 d_{z^2}		σ_u^*
d_{z^2} 와 d_{z^2}		σ_g
d_{xz} 와 d_{xz} (또는 d_{yz} 와 d_{yz})		π_g^*
d_{xz} 와 d_{xz} (또는 d_{yz} 와 d_{yz})		π_u
d_{xy} 와 d_{xy} (또는 $d_{x^2-y^2}$ 와 $d_{x^2-y^2}$)		δ_u^*
d_{xy} 와 d_{xy} (또는 $d_{x^2-y^2}$ 와 $d_{x^2-y^2}$)		δ_g

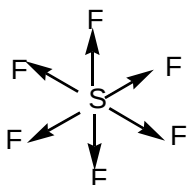
3. (25+5+15+4+20=69점) SF_6 는 O_h point group에 속하는 분자로서 Lewis dot structure에 의하면 expanded shell을 가지고 있는 것으로서 다음과 같이 그릴 수 있다.



즉, Lewis dot structure에서는 SF_6 의 S는 최외각에 12개의 전자를 가진다고 설명한다. 그리고 S-F 단일결합이 6개 있다.

(a) (2+2+2+5+5+5+2+2=25점) Valence bond theory에서는 중심원자 S의

3s, 3p, 3d 오비탈들이 혼성하여 6 개의 sp^3d^2 hybrid orbital이 생기고 각 hybrid orbital에 1개씩의 전자가 들어간다. 이 오비탈들과 F의 sp^3 orbital중 하나의 전자가 들어가는 orbital과 중첩하여 σ , π (맞는 것에 O 표) 화학결합을 이룬다고 한다. 3s, 3p, 3d 오비탈 중에서 어느 오비탈이 혼성에 참여하는지 알아보자. S에서 형성되는 hybrid orbital을 S에서 F로 향하는 화살표로 표시하였을 때,



이들 화살표의 reducible representation은 다음과 같다.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Γ 를 irreducible representation의 합으로 표시하면

$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$ 가 된다.

이 irreducible representation들의 symmetry에 맞는 S의 orbital들은 다음과 같이 정리할 수 있다.

Symmetry types of the irreducible representations	orbital(s)
A_{1g}	3s
E_g	$3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$
T_{1u}	$3p_x$, $3p_y$, $3p_z$

* 줄의 수는 실제 필요한 수 보다 많다.

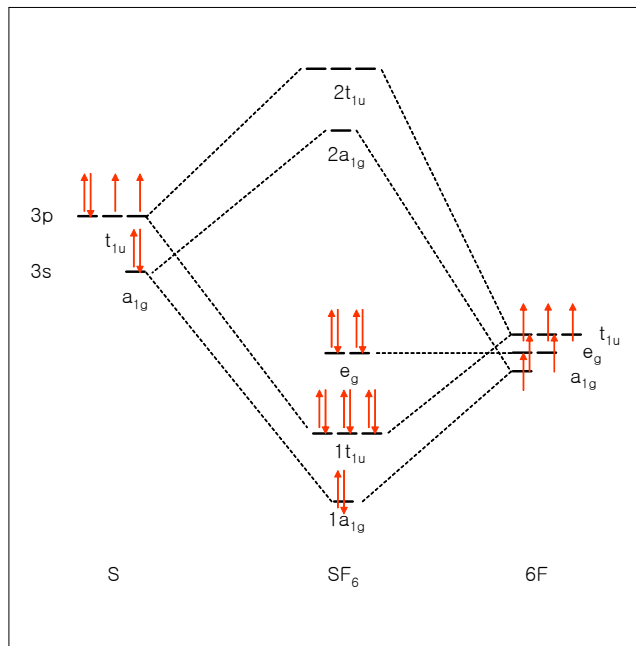
따라서, S에 형성되는 hybrid orbital은 3s, 3p orbital 중 $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ orbital, 그리고 3d orbital 중 $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ 이 참여하여 만든다.

(b) (5점) Lewis 구조와 Valence bond theory에서는 S의 비어있는 3d orbital을 이용하여 6개의 SF 단일결합을 설명하였다. 그러나 실제로 3d orbital은 에너지 상태가 높기 때문에 쉽게 F와의 결합에 참여할 것으로 예상되지 않는다. Molecular orbital theory에는 S의 3s와 3p orbital 만을 사용하여 SF_6 의 화학결합을 설명한다. 이를 알아보자.

MO theory에서는 위에 언급한바와 같이 S의 3s와 3p orbital 그리고 F의 2p orbital중 하나의 전자가 들어가는 orbital (총 6개의 2p orbital) 이렇게 모두 10개의 atomic orbital이 참여하여 SF_6 의 MO를 건설한다. F의 2p 오비탈을 F에서 S로 향하는 화살표 6개로 표시하면 (σ 화학결합을 이룸) 이들의 reducible representation은 이미 구한 위의 표와 같이 될 것이고 이는 또한 위와 같이 irreducible representation의 합으로 구할 수 있다. 또한 S의 3s, 3p orbital의 symmetry type은 다음표와 같다.

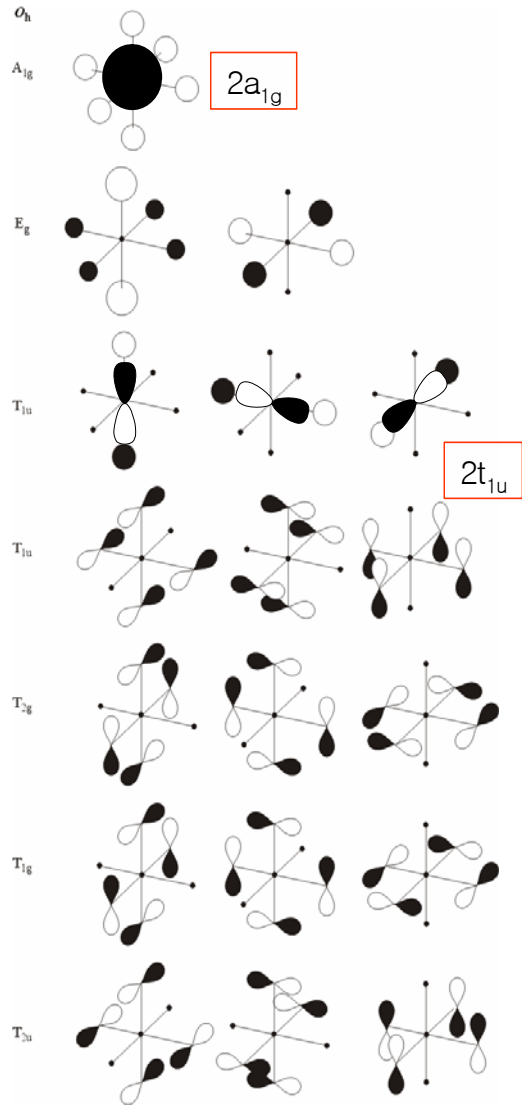
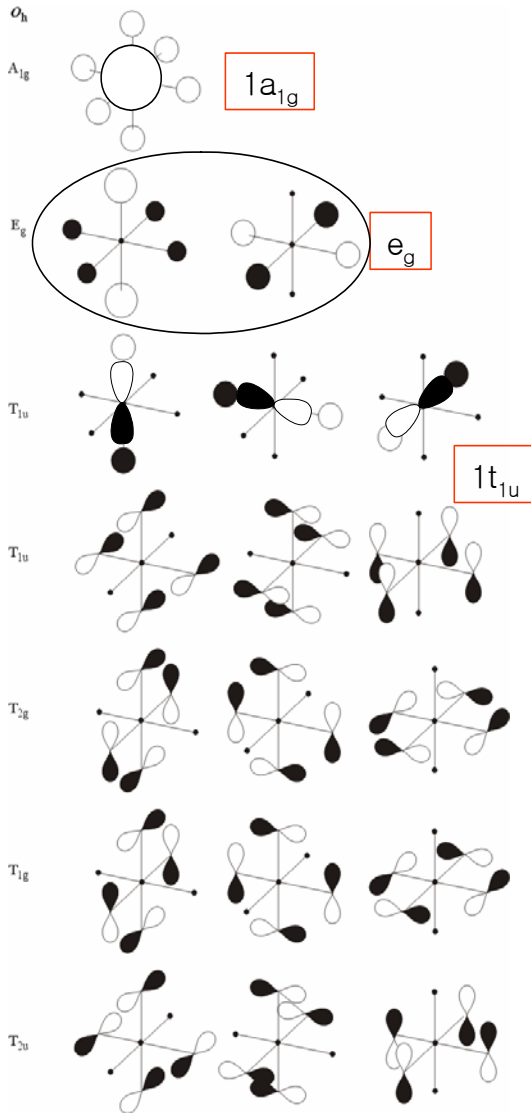
orbital(s)	Symmetry types of S orbitals
3s	A_{1g}
$3p_x$, $3p_y$, $3p_z$	T_{1u}

(c) (15점) (b)의 내용을 바탕으로 SF_6 의 MO들의 에너지 준위도를 그려라. (전자배치도 화살표를 사용하여 그려 넣어라. MO 이름(소문자)을 정확히 표시)



(d) (4점) 따라서 MO theory에 의하며 SF_6 에는 모두 4 개의 σ , π (맞는 것에 O 표) 화학결합이 있고 이는 위에서 설명한 Lewis 구조, VBT와는 다르다.

(e) (20점) (c)에 있는 모든 MO들의 그림을 다음에 주어진 symmetry adapted orbital (group orbital) 그림 위에 그려라. 만일 주어진 group orbital과 상관이 없는 non-bonding orbital이 있다면 빈 공간에 그리고, non-bonding orbital이 주어진 group orbital 중의 어떤 것이라면 표시하라.



4. (5+5+5+10+10+5=45점) H_3^+ 이온은 실험적으로 관측된 바 있다. 그러나 그 구조에 대하여는 아직 논란이 있다. H_3^+ 정삼각형 구조를 한다고 가정하였을 때 각 수소의 1s 오비탈 세 개로부터 형성되는 molecular orbital의 형태와 에너지 준위도를 그려보도록 하자.

(a) point group은? D_{3h}

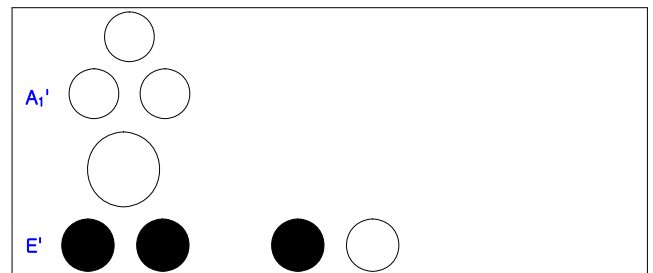
(b) 세 개의 오비탈에 대한 total representation은?

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1	3	0	1

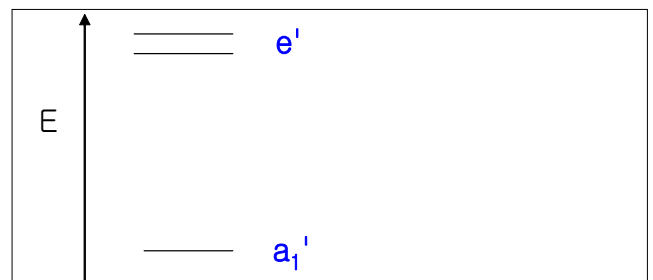
(c) (b)의 total representation을 irreducible representation의 합으로 표시하면?

$$\Gamma = A_1' + E'$$

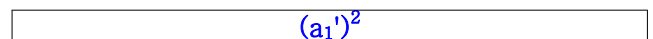
(d) 주어진 Symmetry adapted orbitals 그림을 보고 H_3^+ 이온의 MO를 그려라.



(d) MO들의 energy 준위도를 그려라.



(e) H_3^+ 이온의 전자 배치를 써라.

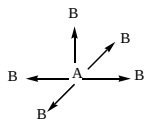


5. (25점) Square pyramidal (사각뿔) AB_5 분자에서 A원자에 형성될 혼성 오비탈은 어떤 것인가? 가능한 것을 모두 써라.(구하는 과정도 쓸 것. 혼성 오비탈에 s, p 오비탈은 각각 적어도 하나 씩 포함된다.)

점군: C_{4v}

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y), (x, y)$	(xz, yz)

혼성오비탈을 A에서 B로 향하는 5개의 화살표로 표시하면



이에 대한 reducible representation은

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$		
Γ	5	1	1	3	1		

$$\Gamma = E + 2A_1 + B_1$$

E에 속하는 오비탈은 $(p_x, p_y), (d_{xz}, d_{yz})$

A_1 에 속하는 오비탈은 p_z, s, d_{z^2}

B_1 에 속하는 오비탈은 $d_{x^2-y^2}$

가능한 혼성 오비탈은

$$E(p_x, p_y) + 2A_1(s, p_z) + B(d_{x^2-y^2}) \Rightarrow sp^3d$$

$$E(p_x, p_y) + 2A_1(s, d_{z^2}) + B(d_{x^2-y^2}) \Rightarrow sp^2d^2$$

$$E(d_{xz}, d_{yz}) + 2A_1(s, p_z) + B(d_{x^2-y^2}) \Rightarrow spd^3$$

오비탈의 방향으로 보아서 (d_{xz}, d_{yz}) 는 사각뿔을 만들기에 불리하다. 따라서 sp^3d 와 sp^2d^2 가 좀 더 유리하다.

답: sp^3d, sp^2d^2, spd^3