

【1】シクロプロペニル陽イオン $C_3H_3^+$ は 2π 芳香族である。

(1) 芳香族性判定に関する Hückel 則とはなにか。

(2) このイオンに関して、単純 Hückel 法による永年方程式を記せ。ただし、 $\lambda = (E - \alpha)/\beta$ を用いなさい。

(3) 分子軌道エネルギーを求めよ。簡便な Frost-Musulin の方法 (作画による方法) で解いてもよい。

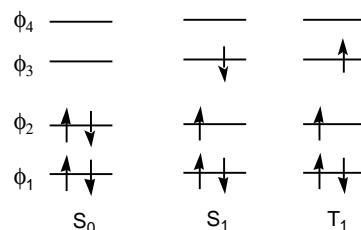
(4) 分子軌道の準位図を描いて電子を配置せよ。

(5) この電子配置が、中性 C_3H_3 や 陰イオン $C_3H_3^-$ に較べて安定であることを説明せよ。その際、陽イオン、中性、陰イオンそれぞれの電子エネルギーを比較すること。また、不対電子の有無にも言及せよ。

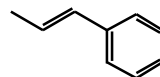
【2】(1) 拡張 Hückel 法 (n の価電子系も取り入れた Hückel 法) に比べると、おなじ価電子近似でありながら、現在流布している MNDO-AM1 や -PM3 法の精度は格段に高められている。全電子波動関数においてはどのような工夫がなされたか、ハミルトニアンにはどのような演算子が追加されたか、説明せよ。

(2) 議論を簡単にするために 電子近似 (Pariser-Parr-Pople の取り扱い、PPP 法) で考えよう。基底ブタジエン (S_0 、右下図参照) の全電子エネルギーは、この取り扱いによって導かれた結果によれば、 $E = 2I_1 + 2I_2 + J_{11} + J_{22} + 4J_{12}$ と表現される。これらの項に与えられている I や J の意味を記せ。

(3) ブタジエンの励起状態として、 S_1 と T_1 を考える。(1) の取り扱いによって導かれた結果に従うと、 T_1 が S_1 に比べて安定であることが説明できる。それぞれの全電子エネルギーを(2)に例示されている書式に従って記せ。 S_1 と T_1 のエネルギー差は何に相当するかを述べよ。



【3】NBMO 法を用いて、右の分子におけるスピン密度分布を計算せよ。



【4】2、3行程度で説明せよ。

(1) Hund 則

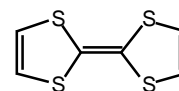
(2) Hartree-Fock-Roothaan の式

(3) C60 の超原子性

(4) B3LYP/6-31+G**//HF/6-31G

【5】テトラチアフルバレンの半経験的分子軌道計算の結果の一例として、MOPAC97 からの計算結果出力の一部を下に示した。構造は計算により最適化され、分子の対称性は計算により予測されたものである。xx 部分 (上から順に設問 (1) ~ (5) とする) を答えよ。熱の仕事等量 4.18 J cal^{-1} とせよ。

FINAL HEAT OF FORMATION =	62.35350	KCAL =	xxx.xxxxxx	KJ			
TOTAL ENERGY =	xxxxx.xxxxx	EV					
ELECTRONIC ENERGY =	-1177.95537	EV	POINT GROUP:	xxx			
CORE-CORE REPULSION =	-337.84637	EV					
DIELECTRIC ENERGY =	-0.54618	EV					
IONIZATION POTENTIAL =	x.xxxxx	EV					
NO. OF FILLED LEVELS =	xx						
EIGENVALUES							
-38.59283	-36.67731	-32.36585	-27.07877	-26.56105	-26.24210	-22.38737	-21.45299
-19.20180	-18.64291	-17.81014	-16.52342	-15.47797	-15.44761	-14.74543	-14.47848
-13.87909	-13.82195	-12.82948	-12.49909	-12.27058	-11.71189	-11.09106	-10.73779
-10.09091	-8.52074	-1.03540	-0.97101	-0.96872	-0.91578	-0.68829	-0.23134
-0.18079	-0.15410	0.09348	0.17423	1.02661	3.21129	3.48512	3.48706
3.64630	3.67723	4.41966	4.42174				



Tetrathiafulvalene