

ポリピロール、エチレンブリッジポリピロールなど

(埼玉大大院理工¹、岡山理科大²) 藤井秀彦¹、野口文雄¹、時田澄男¹、西本吉助²

【序】コンピュータが著しく進歩している今日でも、ナノサイズ分子の励起状態についての ab initio 計算は例が少ない。基底関数の数が莫大な量になるからである。しかし、実験的には目まぐるしい程の展開が行われている。われわれは、簡単でしかも物理的意味が(比較的)きちんとしている π -電子近似の PPP 理論を用いて、ナノサイズ分子の π -電子系有機化合物であるポリピロールや、ポリチオフェンなどの電子スペクトルを計算した。そして、どの程度のサイズから機能が現れるのかなどについても調べたので報告する。

【方法】PPP 法では、分子の特性を担っている π -電子だけを考慮し、 σ -電子、内郭電子、および原子核は活性な π -電子にポテンシャル場(これが分子の性質を大きく変える)を提供すると考える。したがって、系のハミルトニアンは

$$H_{PPP} = h_i + \sum_j (e^2/r_{ij})$$

で表される。シュレディンガー方程式は $H\psi = E\psi$ である。しかし、 $H\psi = E\psi$ は量子力学の宿命によって、1粒子系以外は正確には解けない。そのため、いろいろな近似が登場する。最も広く使われている近似は、LCAO-MO 法を基にした Hartree-Fock-Roothaan 法(HFR 法)を用いる方法である。この近似では、電子がフェルミ粒子であるために、全電子波動関数を Slater 行列式で書き、最適の MO を次に示す HFR 法で計算する。

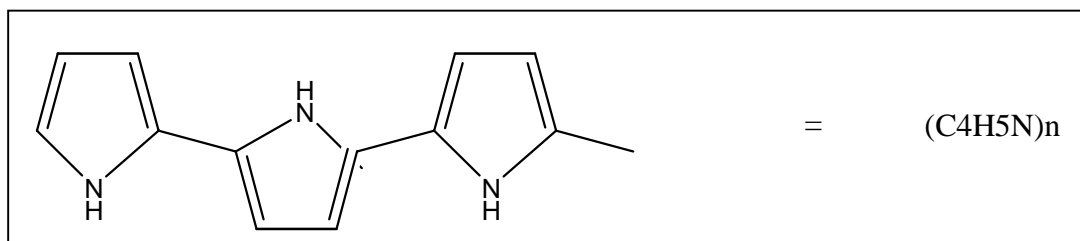
$$F =$$

$$\text{ここで } F = \sum_i C_i \psi_i$$

$$\text{および } F = h + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$$

である。さらに、PPP 法では、zero differential overlap (ZDO) 近似を用いるために、計算は簡単になる。本報では、2中心電子間反発積分は西本・又賀近似を用いる。現在のところ、PPP-CI 法を用いると、500 電子系の励起状態も簡単に計算できる。

【結果と考察】まず、ポリピロール



LUMO()

HOMO()

