

## 計算化学を用いたプロセスプラズマ中の反応解析

### Analyses of reaction mechanisms in process plasma using computational chemistry

名古屋大学 °林 俊雄, 石川健治, 関根 誠, 堀 勝

Nagoya Univ., °Toshio Hayashi, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, Masaru Hori.

E-mail: hayashi@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp

コンピュータと計算化学の発展は目覚ましく、これまで困難と思われていた分子物性の計算が机上で容易にできるようになってきた。計算化学として用いられる主な方法としては、Schrödinger 方程式を基本にしてBorn–Oppenheimer近似(断熱近似)を用いたHartree-Hock(HF)法、Hohenberg-Kohn<sup>1)</sup>によって提唱された密度汎関数法を基本にして化学物性を計算するDensity function theory(DFT)法がある。HF法は1電子波動関数を用いて、分子軌道は原子軌道の線形結合で表せるとして、変分法で固有値問題を解く方法である。1電子波動関数で表すので平均場近似とも言われている。そのため、この方法では特に近接した電子同士の電子間相互作用を十分に表現できていない。それを補う方法として、摂動や電子相関を取り入れた方法が提案され広く用いられている。一方、DFTではエネルギーが波動関数の積分で得られる密度の汎関数となっており、電子間相互作用として交換相関汎関数を用いているため、電子相関を含んだ表現になっている。しかし、厳密な交換相関汎関数がわかっていないため、種々の交換相関汎関数が提案されている。DFTの中でもBeckeによって提案されたB3LYP<sup>2)</sup>は分子物性を少ない計算時間で精度よく表せる方法として幅広く用いられている。

HF法を基本とした計算方法はSchrödinger 方程式の近似解法なので、理論的背景を持っているが、より厳密に解こうとすると膨大な時間がかかり、机上で計算できる分子の大きさには限界がある。時間はかかるがEOM-CCSD/aug-cc-pVXZ (X=D, T, Q 等)を用いて励起状態のエネルギーおよび遷移確率を計算するとUV-VUV吸収スペクトルをよく再現する。しかし、全てのRydberg orbitalが基底関数系に含まれているわけではないので、高い原子軌道のRydberg orbitalが含まれる遷移を含むVUV吸収スペクトルを完全に再現するには至っていない。

DFT法は変分原理に従った解法になっているものの交換相関汎関数の厳密解が求まっていない側面を持つ。しかし、B3LYP法は、分子構造、振動解析、負イオン、正イオン、最低3重項のエネルギー値を短時間で求めることができ、大きな分子にも適用できるという特徴を持っているため、最近幅広く用いられるようになってきた。

ここでは、これらの計算方法と適用できる物性値について述べることとする。

謝辞 助言を頂いた大阪府大・小関史朗教授、東北大・河野裕彦教授に感謝致します。

### 参考文献

- 1) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136** (1964) B864.
- 2) A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98** (1993) 5648.