

# 3 原子反応系における専用有限要素法プログラムの開発

渡邊 慎司<sup>1)</sup>・大崎 明彦<sup>2)</sup>

## Development of Appropriate FEM Code for Rearrangement Processes of Three Atomic Systems

Shinji Watanabe and Akihiko Ohsaki

### Abstract

An appropriate FEM (Finite Element Method) code for the rearrangement processes of generic 3-atomic systems  $A+BC$  is developed. Chemical reaction, such as  $Cl + HD \rightarrow HCl + D$ , is a typical example of the rearrangement of generic 3-atomic systems. The hyperspherical coordinates are used in order to carry out accurate 3-dimension quantum mechanical calculations. For total angular momentum  $J = 0$ , the coordinates of mass center and Euler's angles are decoupled. Thus the rearrangement processes are dominated by three internal coordinates  $(\rho, \theta, \phi)$ , and are solved with relevant coupled channel equations in terms of the hyperradius  $\rho$ . In order to calculate the coupling elements of the equations, one must solve the eigen problems of the hypersurface  $(\theta, \phi)$  at fixed  $\rho$ . The hyperangle  $\phi$  is a cyclic coordinate. The commercial FEM programs are not designed to treat such a cyclic boundary problem. Therefore original appropriate FEM code is developed and applied to  $D + H_2$ ,  $T + HD$ ,  $Cl + H_2$ , and  $Cl + HD$  systems.

**Key words :** Finite Element Method, Chemical Reaction, Adiabatic Energy Levels, Three Atomic Systems

### 1. 序論

原子・分子・イオン・電子などの素過程を理解することは、身近な化学反応や我々をとりまく宇宙空間に存在する物質、さらには遠方の星間物質などを研究する際に欠くことのできない基礎となっている。

本研究では  $A+BC$  反応系を取り扱っている。化学反応とは原子と分子あるいは分子と分子の衝突によって新しい分子が出来る過程である。化学反応は非常に低いエネルギーでの衝突過程であり、量子論におけるいわゆるトンネル効果が重要な役割を果たしている。分子の衝突問題を考えるとき、分子は非球対称ポテンシャルとして扱う必要がある。散乱問題を解くときには、電子状態の他に振動、回転の自由度もあり多くのチャンネルを考慮しなくてはならない。量子論に基づいた計算により、化学反応に対する分子の振動、回転状態の影響などを詳しく調べることができる。しかし、数多くの量子状態を同時に考慮しなくてはならず理論的な取り扱いを困難にしている。

近年、3 原子系の素過程のプロセスに対しては超球座標を用いて DVR 法<sup>1)2)</sup> や汎用有限要素法プログラムを用いて厳密な量子論での取り扱いを行うことができるようになってきている。

DVR 法は計算を高速に行うことができるが、ポテンシャルに対称性がなければ使用できない。周期境界条件を取り入れた有限要素法を用いると偶奇性に因らず計算できるため、非対称なポテンシャルに対しても適用できるようになると考えられる。そこで本研究では 3 原子系における専用有限要素法プログラムの開発を行った。3 原子系の重心運動および系全体の回転運動を除くと内部運動は超球半径  $\rho$  と二つの角度変数  $(\theta, \phi)$  で表せる。組み替え反応は  $\rho$  に関する連立微分方程式を解いて計算されるから、まず、超球半径  $\rho$  をパラメータとした 2 次元の表面のハミルトニアンを対角化しなければならない。表面固有関数は、2 次元の有限要素 (FE) 基底の中で展開する。この表面関数は  $\rho$  をパラメータとして扱った固有値問題  $H_s \Phi_\lambda = E \Phi_\lambda$  を解く事によって得られる。本研究では 3 次元空間での反応系について超球座標を用いて角運動量  $J = 0$  という条件の下厳密な量子力学計算を行った。ポテンシャル曲面とし

1) 応用物理学専攻大学院生

2) 材料物理工学科教授

ては LSTH(Liu-Siegbahn-Truhlar-Horowitz) 曲面<sup>3)4)</sup> および、LEPS(London-Eyring-Polanyi-Sato) 曲面<sup>5)6)</sup> を使用し、本研究室で開発中の 3 原子反応系の厳密計算のプログラムを使用して量子論に基づく計算を行った。

## 2. 理論

本研究では Johnson<sup>7)8)</sup> により定義された超球座標を使用する。この章では簡潔に超球座標での散乱の取り扱いについて概説する。

### 2.1 3 原子反応系の取り扱い

#### 2.1.1 一般の質量でスケールされたヤコビ座標

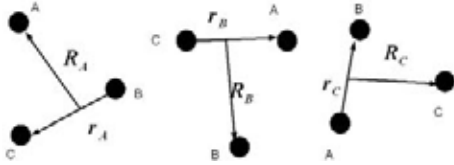
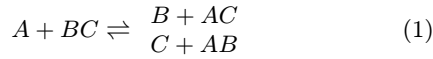


図 1 3 体系のヤコビ座標および座標の変換

原子 A, B および C で構成された 3 粒子系の化学反応を考える。(図 1 参照)



3 本の異なる配置チャンネルにラベルをつけるために自由粒子を使用する。チャンネル A は方程式 (1) の左辺に、チャンネル B, C はそれぞれ右辺に位置している。

ベクトル  $\mathbf{S}_i$  と  $\mathbf{s}_i$  は質量でスケールされたヤコビベクトルである。このヤコビ座標  $\mathbf{S}_i, \mathbf{s}_i$  と通常の座標は以下の関係がある。

$$\mathbf{S}_i = d_i \left[ \mathbf{r}_i^{\#} - \frac{m_j \mathbf{r}_j^{\#} + m_k \mathbf{r}_k^{\#}}{m_j + m_k} \right] = d_i \mathbf{R}_i \quad (2)$$

$$\mathbf{s}_i = d_i^{-1} (\mathbf{r}_k^{\#} - \mathbf{r}_j^{\#}) = d_i^{-1} \mathbf{r}_i \quad (3)$$

但しスケール因子  $d_i$ 、3 原子の換算質量  $\mu$ 、全質量  $M$  はそれぞれ

$$d_i = \left[ \left( \frac{m_i}{\mu} \right) \left( 1 - \frac{m_i}{M} \right) \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$\mu = \left[ \frac{m_A m_B m_C}{M} \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$M = m_A + m_B + m_C \quad (6)$$

となる。ここで、 $i, j, k$  はラベル A, B, C の任意の円置換を表す。

#### 2.1.2 超球座標

質量でスケールされた 2 つの 3 次元のベクトル  $\mathbf{S}_i, \mathbf{s}_i$  の 6 つの要素は、6 次元空間でのある点のデカルト成分と解釈する事が出来る。これらの座標系での *Schrödinger* 方程式は以下ようになる。

$$\left( -\frac{\hbar}{2\mu} (\nabla_S^2 + \nabla_s^2) + V(\mathbf{S}_i, \mathbf{s}_i) - E \right) \Psi(\mathbf{S}_i, \mathbf{s}_i) = 0 \quad (7)$$

ここで演算子  $\nabla_S^2 + \nabla_s^2$  は 6 次元ラプラシアンである。したがって、この 3 粒子系の運動は重心の運動を除いた 1 粒子系の 6 次元の運動と等価になる。そこでこれらの座標を超球座標に変換すると一つの超球半径  $\rho$  と 5 つの角で表すことができる。ここで超球半径は

$$\rho = \sqrt{|\mathbf{S}_i|^2 + |\mathbf{s}_i|^2} \quad (8)$$

と表される。また 5 つの角はオイラー角と呼ばれる 3 つの角  $\alpha, \beta, \gamma$  と、残りの 2 つの角  $\theta, \phi$  に分けられる。これらの座標の  $\theta$  と  $\phi$  で 3 体の相対的な位置での三角形の形が決まり、 $\rho$  で三角形の大きさが決まる。座標  $\rho, \theta, \phi$  は内部座標あるいは配置座標と呼ばれるもので内部粒子のポテンシャルは内部座標のみの関数である。内部座標の 3 つの座標は以下ようになる。

$$0 \leq \rho < \infty \quad (9)$$

$$0 \leq \theta \leq \pi/2 \quad (10)$$

$$0 \leq \phi < 4\pi \quad (11)$$

またチャンネル  $i, j$  間には以下のような関係がある。

$$\phi_j = \phi_i - 2\eta_{ij} \quad (12)$$

ここで  $\eta$  は角で範囲は  $0 \leq \eta_{ij} \leq \pi/2$  であり、

$$\eta_{ij} = -\eta_{ji} \quad (13)$$

$$\tan(\eta_{ij}) = m_k/\mu \quad (14)$$

となり、原子間距離は以下のように書くことができる。

$$|\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}'_i| = \frac{\rho d_k}{2^{1/2}} [1 + \sin(\theta) \sin(\phi_k)]^{1/2} \quad (15)$$

これらを具体的に書くと

$$|\mathbf{r}'_B - \mathbf{r}'_C| = \frac{\rho d_A}{2^{1/2}} [1 + \sin(\theta) \sin(\phi)]^{1/2} \quad (16)$$

$$|\mathbf{r}'_A - \mathbf{r}'_C| = \frac{\rho d_B}{2^{1/2}} [1 + \sin(\theta) \sin(\phi - \epsilon_B)]^{1/2} \quad (17)$$

$$|\mathbf{r}'_A - \mathbf{r}'_B| = \frac{\rho d_C}{2^{1/2}} [1 + \sin(\theta) \sin(\phi + \epsilon_C)]^{1/2} \quad (18)$$

ここで  $d_k$  は式 (6) で与えられていて、 $\epsilon_i$  ( $0 \leq \epsilon_i \leq \pi$ ) は

$$\epsilon_B = \tan^{-1}(m_C/\mu) \quad (19)$$

$$\epsilon_C = \tan^{-1}(m_B/\mu) \quad (20)$$

である。

### 2.2 ハミルトニアン

この節では超球座標での厳密な量子論での取り扱いについて概説する。

#### 2.2.1 3 原子反応系のハミルトニアン

組み替え反応を取り扱うためには、散乱境界条件を課した *Schrödinger* 方程式

$$(E - T - V)\Psi = 0 \quad (21)$$

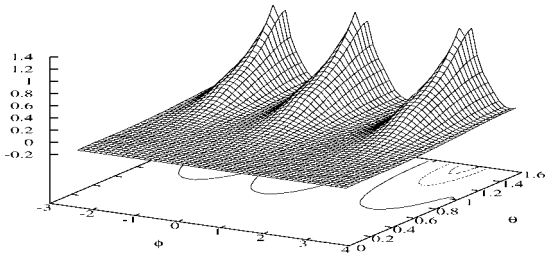


図 2 LSTH ポテンシャルによる D + H<sub>2</sub> 系のポテンシャル曲面 ( $\rho = 2.0a_0$ )

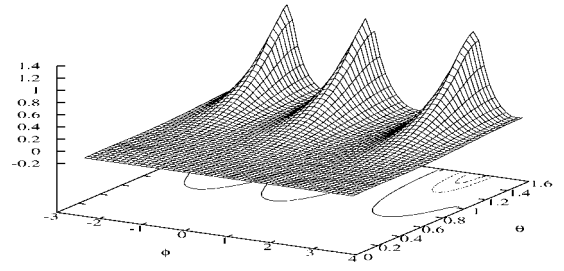


図 5 LEPS ポテンシャルによる D + H<sub>2</sub> 系のポテンシャル曲面 ( $\rho = 2.0a_0$ )

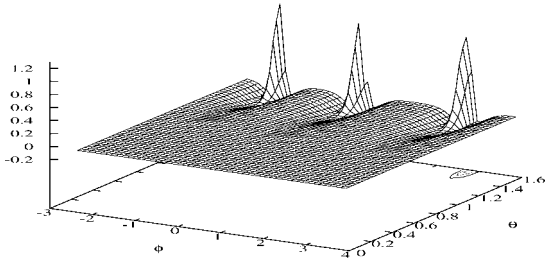


図 3 LSTH ポテンシャルによる D + H<sub>2</sub> 系のポテンシャル曲面 ( $\rho = 10.0a_0$ )

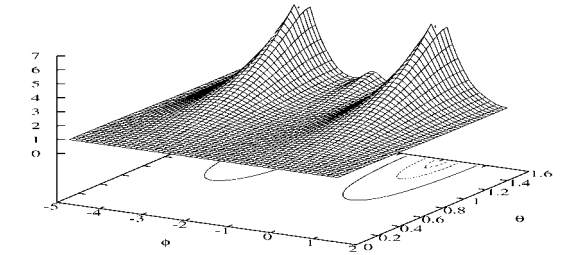


図 6 LEPS ポテンシャルによる Cl + H<sub>2</sub> 系のポテンシャル曲面 ( $\rho = 2.0a_0$ )

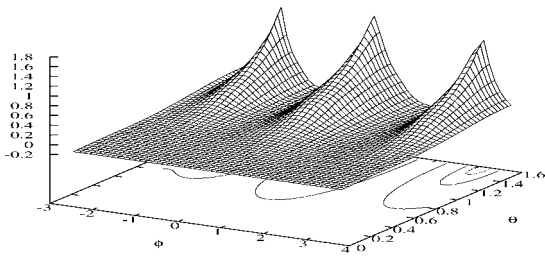


図 4 LSTH ポテンシャルによる T + HD 系のポテンシャル曲面 ( $\rho = 2.0a_0$ )

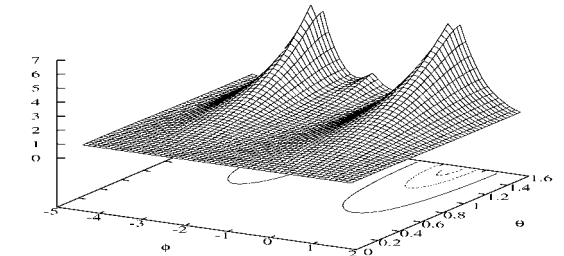


図 7 LEPS ポテンシャルによる Cl + HD 系のポテンシャル曲面 ( $\rho = 2.0a_0$ )

を解く必要がある。

ここで全エネルギー  $E$  および相互作用ポテンシャル  $V$  はオイラー角には依存しない。

$$V = V(\rho, \theta, \phi) \quad (22)$$

である。

超球座標で表現された運動エネルギー演算子  $T$  は

$$\begin{aligned} T = & -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial\rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial\rho} \\ & -\frac{4\hbar^2}{2\mu\rho^2} \left\{ \frac{1}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\} \\ & + \frac{J_x^2}{\mu\rho^2(1-\sin\theta)} + \frac{J_y^2}{\mu\rho^2(1+\sin\theta)} + \frac{J_z^2}{2\mu\rho^2\sin^2\theta} \\ & + \frac{4i\hbar\cos\theta}{2\mu\rho^2\sin^2\theta} J_z \frac{\partial}{\partial\phi} \end{aligned} \quad (23)$$

である。

また、3原子の配置を決めて計算した LSTH と LEPS ポテンシャルの曲面を示している。これらの図は LSTH ポテンシャル (図 2,3,4) と LEPS ポテンシャル (図 5,6,7) を用いた計算結果を示してある。

### 2.2.2 表面ハミルトニアン の 導 出

取り扱いをより簡単にするために *Schrödinger* 方程式に以下の変換を行う。ここで波動関数  $\psi$  を

$$\psi = \rho^{5/2} \cos^{1/2}\theta \Psi \quad (24)$$

と定義すると、*Schrödinger* 方程式は

$$H_0\psi = E\psi \quad (25)$$

となる。ここで、ハミルトニアンを

$$H = \rho^{5/2} \cos^{1/2} \theta H_0 \rho^{-5/2} \cos^{-1/2} \theta \quad (26)$$

という変換を行うと

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + H_s \quad (27)$$

となる。

この方程式を解くには、まずポテンシャル曲面のハミルトニアン  $H_s$  についての固有値方程式を解き、断熱準位を求める必要がある。表面関数は以下の  $\rho$  をパラメータとした固有値方程式を解くことによって得られる。

$$H_s \Phi_\lambda = U_\lambda(\rho) \Phi_\lambda \quad (\lambda = 1, 2, 3, \dots) \quad (28)$$

ここで、表面ハミルトニアン  $H_s$  は

$$\begin{aligned} H_s = & -\frac{4\hbar^2}{2\mu\rho^2} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\} \\ & + \frac{1}{\mu\rho^2} \left\{ \frac{J_x^2}{(1-\sin\theta)} + \frac{J_y^2}{(1+\sin\theta)} + \frac{J_z^2}{2\sin^2\theta} \right\} \\ & + \frac{4i\hbar\cos\theta}{2\mu\rho^2\sin^2\theta} J_z \frac{\partial}{\partial\phi} \\ & + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{3}{4\rho^2} - \frac{1}{\rho^2 \cos^2\theta} \right\} + V(\rho, \theta, \phi) \end{aligned} \quad (29)$$

であり、 $\Phi_\lambda(\phi, \theta; \rho)$  は表面関数、 $U_\lambda(\rho)$  は断熱準位である。

### 3. 計算方法

この章では計算方法を説明するために、2次元の有限要素法での適用について概説する。本研究では全角運動量  $J = 0$  の場合のみに限定して計算を行った。計算の詳細は以下に示す。

全角運動量  $J = 0$  の場合、式 (29) の  $H_s$  はオイラー角を含まないため、2次元の固有値問題を解くことになる。この固有値問題に対し有限要素法を採用した。

#### 3.1 有限要素法による Schrödinger 波動方程式の取り扱い

有限要素法とはリッツ・ガラーキン法の一つで、近似関数として区分多項式を用い、連続系をそれと等価な離散系に変換して取り扱う数値解析手法である。本論文ではレイリー・リッツ法に基づき説明する。

##### 3.1.1 要素

ある一つの要素内の任意の点において未知関数  $\Phi_\lambda(\phi, \theta)$  を

$$\Phi_\lambda(\phi, \theta) = \sum_{j=1}^n p_j g_j(\phi, \theta) \quad (30)$$

と近似してみる。(30) を行列表示すると

$$\Phi_\lambda(\phi, \theta) = \{g\}^T \{p\} \quad (31)$$

となる。ここで  $\{p\}$ ,  $\{g\}$  はそれぞれ  $p_j$ ,  $g_j$  を成分としたベクトルである。

いま、要素内に  $n$  個の節点を配置し、節点  $i$  の座標を  $(\phi_i, \theta_i)$  として、節点  $i$  における  $\Phi_\lambda, g_j$  の値をそれぞれ  $\Phi_{\lambda,i} = \Phi_\lambda(\phi_i, \theta_i)$ ,  $g_{ji} = g_j(\phi_i, \theta_i)$  とおくと、 $\Phi_{\lambda,i}$  は

$$\Phi_{\lambda,i} = \sum_{j=1}^n g_{ji} p_j \quad (32)$$

のように与えられる。式 (32) を行列表示すると

$$\{\Phi_\lambda\}_e = [G]^T \{p\} \quad (33)$$

となる。ここで  $\{\Phi_\lambda\}_e$  は  $\Phi_{\lambda,i}$  を成分とする要素節点変数ベクトルであり、 $e$  は要素に関する量であることを意味する。また、 $[G]$  は  $n$  行  $n$  列の行列である。式 (33) に式 (31) を代入して係数ベクトル  $\{p\}$  を消去すると

$$\Phi_\lambda(\phi, \theta) = \{N\}^T \{\Phi_\lambda\}_e = \{\Phi_\lambda\}_e^T \{N\} \quad (34)$$

となる。ここで  $\{N\}$  は  $[G]$  の逆行列を  $[G]^{-1}$  として

$$\{N\} = [G]^{-1} \{g\} \quad (35)$$

のように与えられ、形状関数あるいは補助関数と呼ばれる。

##### 3.1.2 レイリー・リッツ法に基づく定式化

この節では要素方程式を導出し、要素方程式と全体方程式との関係を示す。2次元領域  $\Omega$  において式 (28)、(29) の固有値問題を考える。2次元の形状関数を用いて表した  $\Phi_\lambda(\phi, \theta)$  を汎関数に代入し、変分原理を適用すると

$$([K]_e + U_\lambda(\rho)[M]_e)\{\Phi_\lambda\} = \{0\} \quad (36)$$

という要素方程式が得られる。ここで、要素行列  $[K]_e$ ,  $[M]_e$  は対称行列であり、

$$\begin{aligned} [K]_e = & \iint_{\Omega} \left( \frac{2\hbar^2}{\mu\rho^2} \left( \{N\}_\theta \{N\}_\theta^T + \frac{1}{\sin^2\theta} \{N\}_\phi \{N\}_\phi^T \right) \right. \\ & \left. + \{N\} \{N\}^T V \right) d\phi d\theta \end{aligned} \quad (37)$$

$$[M]_e = \iint_{\Omega} \{N\} \{N\}^T d\theta d\phi \quad (38)$$

である。また、

$$\{N\}_\theta = \frac{\partial \{N\}}{\partial \theta}, \{N\}_\phi = \frac{\partial \{N\}}{\partial \phi} \quad (39)$$

である。これらを全ての要素について重ね合わせると

$$([K] - U_\lambda(\rho)[M])\{\Phi_\lambda\} = 0 \quad (40)$$

という全体方程式が得られ、この固有値方程式 (40) を解き、断熱準位  $U_\lambda(\rho)$  およびそれに対応する波動関数  $\{\Phi_\lambda\}$  を得ることができる。 $\theta$  に関してはディリクレ条件、 $\phi$  に関しては周期境界になっている。メッシュの切り易さ、計算結果の解析のし易さ、拡張性等を考慮して、(40) 式の行列要素に直接周期境界条件を導入してプログラミングを行っている。

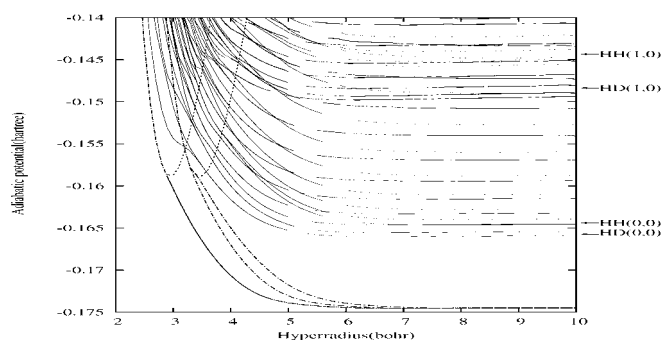


図 8 LSTH ポテンシャルによる  $D + H_2$  の超球半径と断熱ポテンシャル

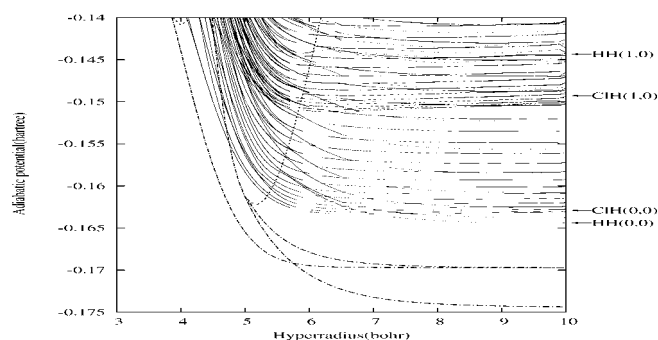


図 11 LEPS ポテンシャルによる  $Cl + H_2$  の超球半径と断熱ポテンシャル

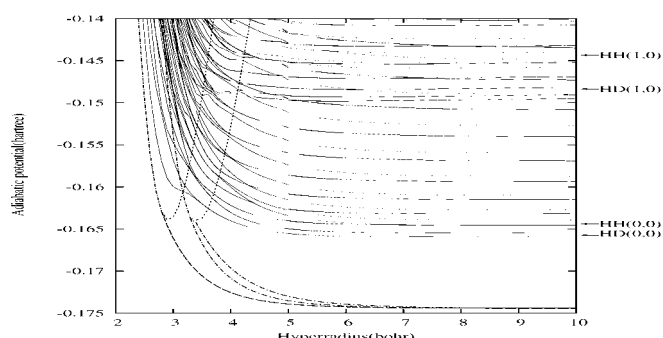


図 9 LEPS ポテンシャルによる  $D + H_2$  の超球半径と断熱ポテンシャル

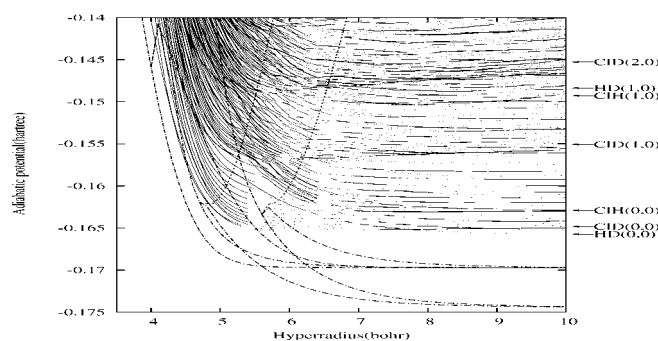


図 12 LEPS ポテンシャルによる  $Cl + HD$  の超球半径と断熱ポテンシャル

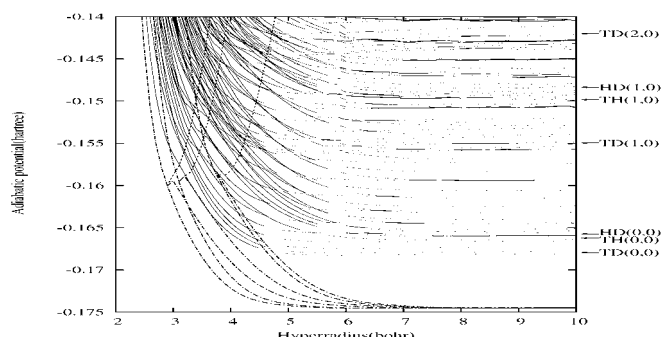


図 10 LSTH ポテンシャルによる  $T + HD$  の超球半径と断熱ポテンシャル

表 1  $H_3$  反応系の LEPS パラメータ

$D_{AB}$	$D_{BC}$	$D_{CA}$	$\Delta_{AB}$	$\Delta_{BC}$	$\Delta_{CA}$
109.45	109.45	109.45	0.167	0.167	0.167
$\beta_{AB}$	$\beta_{BC}$	$\beta_{CA}$	$R_{AB}$	$R_{BC}$	$R_{CA}$
1.941	1.941	1.941	0.7413	0.7413	0.7413

表 2  $ClH_2$  反応系の LEPS パラメータ

$D_{AB}$	$D_{BC}$	$D_{CA}$	$\Delta_{AB}$	$\Delta_{BC}$	$\Delta_{CA}$
106.50	109.45	106.50	0.187	0.167	0.187
$\beta_{AB}$	$\beta_{BC}$	$\beta_{CA}$	$R_{AB}$	$R_{BC}$	$R_{CA}$
1.867	1.941	1.867	1.2730	0.7413	1.2730

$D$ ; 解離エネルギー (kcal/mol),  $\Delta$ ; 佐藤パラメータ,  $\beta$ ; 引力領域の幅の逆数 ( $1/\text{\AA}$ ),  $R$ ; 平衡距離 ( $\text{\AA}$ )

#### 4. 結果と考察

本研究は 3 次元空間での  $A + BC$  反応系を、超球座標を用いて量子論的計算で取り扱った。ポテンシャル曲面 (PES) としては LSTH (Liu-Siegbahn-Truhlar-Horowitz) ポテンシャルと LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) ポテンシャルを用いた。

##### 4.1 断熱ポテンシャル

図 8~12 は本研究で得られた断熱準位  $U_\lambda(\rho)$  である。

まず、我々の考えた方法の有効性を確認するために対称系 ( $D + H_2$ ,  $Cl + H_2$ ) に対して計算を行い、その次に非対称系 ( $T + HD$ ,  $Cl + HD$ ) についても計算を行った。

図 8 および図 9 とはそれぞれ  $D + H_2$  反応系に対して LSTH および LEPS ポテンシャルを用いて計算した断熱ポテンシャルである。断熱準位をよりわかりやすくするために共線型配置のリッジラインとボトムラインをプロットしている。エネルギーが示す値 (Hartree) は生成系の解離極限から計られた値である。断熱ポテンシャルの漸近領域の準位は反応系  $HD$ ,  $H_2$  または生成系  $TH$ ,  $TD$ ,  $HCl$ ,  $DCl$  分子の回転・振動状態に対応し、それぞれ振動準位  $v$ 、回転準位  $j$  を  $(v, j)$  の形で表記している。また、今回用いた LEPS パラメータについては表 1, 2 に示している。2 つの

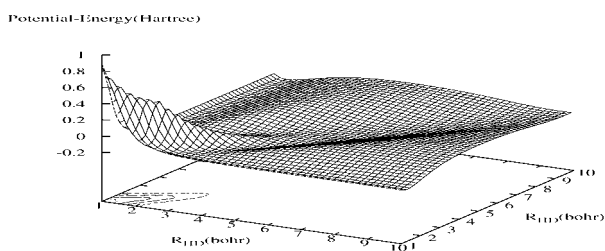


図 13 LSTH ポテンシャルによる  $D + H_2$  系のポテンシャル曲面 ( $\Delta DHH = 15^\circ$ )

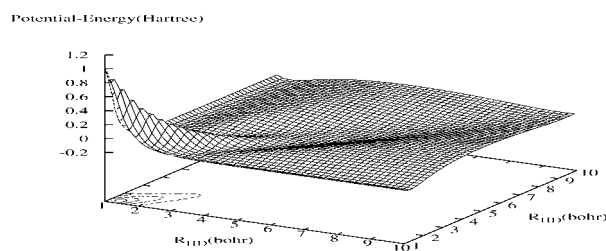


図 15 LEPS ポテンシャルによる  $D + H_2$  系のポテンシャル曲面 ( $\Delta DHH = 15^\circ$ )

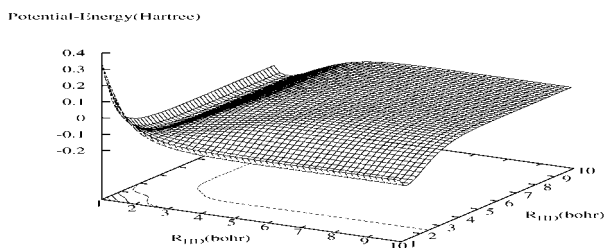


図 14 LSTH ポテンシャルによる  $D + H_2$  系のポテンシャル曲面 ( $\Delta DHH = 45^\circ$ )

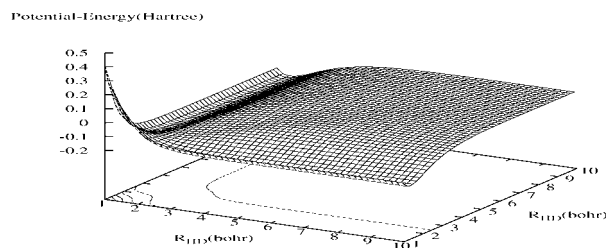


図 16 LEPS ポテンシャルによる  $D + H_2$  系のポテンシャル曲面 ( $\Delta DHH = 45^\circ$ )

断熱準位の図 8,9 を比較すると漸近領域ではほとんど違いは見られないが、超球半径  $\rho = 2.0 \sim 5.0a_0$  では LEPS ポテンシャルを用いて計算した準位が全体的に低くなっている。LEPS ポテンシャルは原子同士の電子雲が重なり合う反応領域ではあまりよいモデルになっていない。各原子は質点として取り扱っており、電子雲の重なりによる斥力の効果は 3 体力を導入して改善することができる。Cl +  $H_2$  および Cl + HD の LEPS ポテンシャルについては 3 体力を導入して計算を行っている。図 2~7,13~16 は 3 原子の配置を決めて計算した LSTH と LEPS ポテンシャルの曲面を示している。ポテンシャルがどのようになっているかを調べるために LSTH ポテンシャルを使用し、 $D + H_2$  のポテンシャルを図 2,3,13,14 に示し、また、LEPS ポテンシャルを使用し、 $D + H_2$ , Cl +  $H_2$  および Cl + HD のポテンシャルを図 5,6,7,15,16 に示す。これらの図は超球半径  $\rho$  を一定とした曲面 (図 2~4,6,7) と、DH と  $H_2$  の成す角  $\Delta DHH$  を一定とした曲面 (図 13~16) をそれぞれ掲載している。図を比べると同じポテンシャル関数を使用しても原子の質量の影響によりポテンシャル曲面に違いが出てくるのが確かめられる。図 3 ( $\rho$  一定) ではポテンシャルが非常に大きくなっている近傍にポテンシャルの井戸があり、漸近的な 2 原子分子の状態に近づいていることが分かる。図 13,15 ( $15^\circ$ ) ではリッジラインが 3 本できているが、図 14,16 ( $45^\circ$ ) ではリッジラインが 1 本である。また、低角度の方がリッジラインでのポテンシャルの高さも低くなっている。

超球座標を用いた断熱準位 (図 8~12) は、核間距離を

パラメータとした 2 原子分子の断熱ポテンシャルと類似の構造をしており、入射エネルギーと振動・回転励起の関係や反応メカニズムの解明に利用できる。

## 4.2 波動関数

図 17~21 は本研究で得られた波動関数である。これらの図は超球半径  $\rho = 2.0a_0, 10.0a_0$  に固定し、超球面の角度の変数  $\phi, \theta$  とそれらに依存する表面関数  $\Phi(\phi, \theta)$  を掲載してある。

まず、対称系についてのポテンシャル曲面図 2,6 に対応する波動関数を図 17,18 に示す。この図から  $\rho$  が小さいときの波動関数は広範囲にわたって分布している。

ポテンシャル曲面図 3 に対応する波動関数を図 19 に示す。このように  $\rho$  が大きいときの波動関数は 1 つの原子が離れた状態に相当し、2 原子分子の状態に局在している。

次に非対称系についての図を示す。ポテンシャル曲面図 4,7 に対応する波動関数を図 20,21 に示す。同様に  $\rho$  が小さいときの波動関数は広範囲にわたって分布している。ここで、 $\rho$  の小さいときの波動関数では  $\phi$  方向での境界で周期的になっており、周期境界条件を入れた専用有限要素法プログラムを開発することができた。

## 5. 結論

本研究では 3 原子反応系に対する専用有限要素法プログラムを開発し、3 次元空間で超球座標を用いて全角運動量  $J = 0$  という条件の下でポテンシャル関数 (PES) に LSTH ポテンシャル関数と LEPS ポテンシャル関数を使用して断

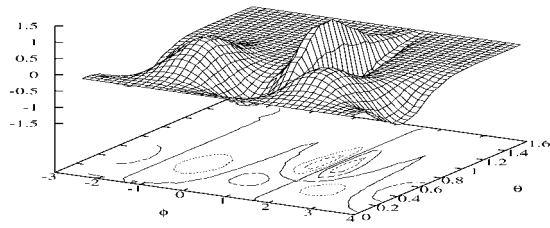


図 17 LSTH ポテンシャルによる D + H<sub>2</sub> 系の波動関数  $\Phi_{\lambda=8}$   
( $\rho = 2.0a_0$ )

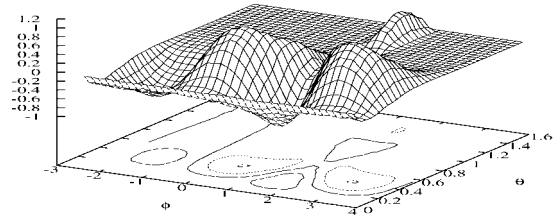


図 20 LSTH ポテンシャルによる T + HD 系の波動関数  $\Phi_{\lambda=9}$   
( $\rho = 2.0a_0$ )

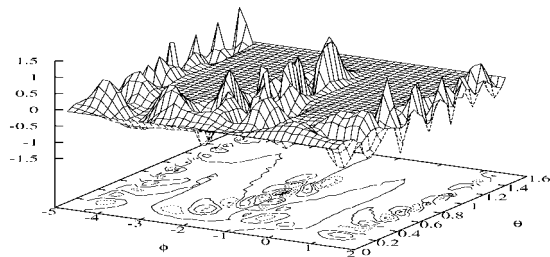


図 18 LEPS ポテンシャルによる Cl + H<sub>2</sub> 系の波動関数  $\Phi_{\lambda=100}$   
( $\rho = 2.0a_0$ )

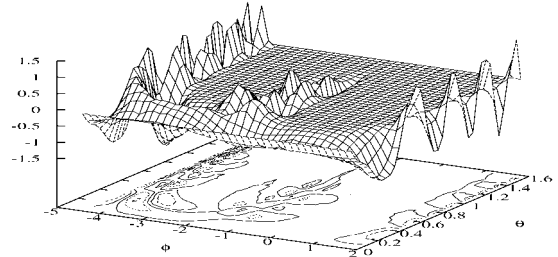


図 21 LEPS ポテンシャルによる Cl + HD 系の波動関数  $\Phi_{\lambda=59}$   
( $\rho = 2.0a_0$ )

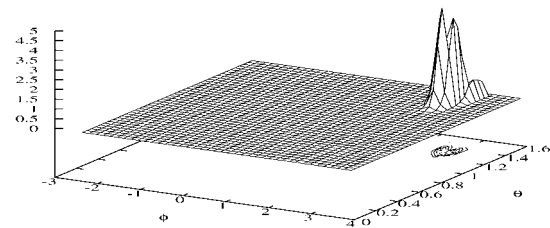


図 19 LSTH ポテンシャルによる D + H<sub>2</sub> 系の波動関数  $\Phi_{\lambda=1}$   
( $\rho = 10.0a_0$ )  
DH( $v=0, j=0$ ) に局在している

熱ポテンシャルの厳密な量子論での計算を行った。従来の結果とよく一致しており、我々が新しく開発した有限要素法の専用プログラムが有効であることが確かめられた。

#### 参考文献

- 1) J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. Lill, J. Chem. Phys. **82**, 1400(1985).
- 2) R. M. Whitnell, I. P. and J. C. Light, J. Chem. Phys. **90**, 1774(1989).
- 3) P. Siegbahn and B. Liu, J. Chem. Phys. **68**, 2457(1978).
- 4) D. G. Truhlar and C. J. Horowitz, J. Chem. Phys. **68**, 2466(1978); **71**, 1514(1979).
- 5) S. Takada, K. Tsuda, A. Ohsaki and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **96**, 339(1992).
- 6) M. J. Stern, A. Pwesky, and F. S. Klein, J. Chem. Phys. **58**, 5697(1973).
- 7) B. R. Johnson, J. Chem. Phys. **73**, 5051(1980).
- 8) B. R. Johnson, J. Chem. Phys. **79**, 1906(1983); **79**, 1916(1983).
- 9) C. Whitten and F. T. Smith, J. Math. Phys. **9**, 1103(1968).