

非対称系に対する DVR 法の拡張と 3 原子系への応用

大久保 義昌¹⁾ · 大崎 明彦²⁾

Improvement of DVR method in non-symmetric system and its application to atom-diatom system

Yosimasa OHKUBO and Akihiko OHSAKI

Abstract

Improved DVR (Discrete Variable Representation) method is presented in order to study the rearrangement of generic 3-atomic systems A+BC. The conventional DVR method has a disadvantage, which should not be applied in cyclic boundary conditions without symmetry. Therefore the adiabatic potentials for generic 3-atomic systems are calculated by time-consuming direct numerical integration of the potential matrix elements. Our improved DVR method is applied for D+H₂, T+HD systems. The hyperspherical coordinates are used in order to carry out accurate three-dimensional quantum mechanical calculations for the total angular momentum J=0.

Key words : Chemical reaction, Quantum mechanical, non-symmetric, Hyperspherical coordinates, Potential energy surface, Discrete Variable Representation(DVR)

1. 序 論

原子・分子・イオン・電子などの衝突過程を理解することは、放電化学、核融合研究をはじめ、身近な化学反応や我々を取りまく宇宙空間に存在する物質、さらに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。

本論文では 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取り扱う必要がある。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。これらを量子論に基づいた計算を行うことによって、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 原子系に対しては、DVR(Discrete Variable

Representation) 法^{1,2)} を用いて厳密な量子力学計算を行うことができるようになってきている。分子の断熱ポテンシャルを計算する場合、一部の角度変数に関しては周期境界条件を考慮する必要がある。DVR 法は、計算は高速であるが、そのままでは一般の周期境界のある場合には適用できない。対称性がある場合には偶奇性によって部分空間を分けることにより利用されている。対称性が無くポテンシャル行列要素を解析的に計算できない場合には、行列要素を時間の掛かる数値積分により求めている。対称性が利用できる場合、一般的に基底関数として Chebyshev 関数 $T_n(\cos x)$ が用いられている³⁾ が、我々は $T_n(\cos x)$ と $U_n(\cos x)$ を同時に考慮して、新しく DVR 法を再構築した。これにより従来存在していた境界条件による制約が取り除かれ、非対称なポテンシャルにも応用できると考えている。

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、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ては LSTH(Liu-Siegbahn-Truhlar-Horowitz) 曲面^{4,5)} および、LEPS(London-Eyring-Polanyi-Sato) 曲面^{6,7)} を使用し、本研究室で開発中の 3 体反応系の厳密計算のプログラムを使用して量子力学に基づく計算を実行した。

1) 物質工学専攻大学院生

2) 材料物理工学科助教授

2. 理 論

有限基底表示 (Finite Basis Representation FBR) と点列表示 (Discrete Variable Representation DVR) の変換 (FBR-DVR 変換) について説明するために、まず 1 次元系について説明し、次に多次元系の場合を簡単に説明し、その後で一般の非対称ポテンシャルに適用できる新しい DVR 法について説明する。

2.1 FBR - DVR 変換

1 次元の *Schrödinger* 方程式は次の様に書ける。

$$H\Psi = (D + V)\Psi = E\Psi \quad (1)$$

$$D \equiv -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \quad (2)$$

ここで、D は運動エネルギーを与える演算子で、V はポテンシャルを表わす。完全直交系 $\{\psi_1, \psi_2, \dots\}$ を用いて波動関数 ψ を展開する。

$$\Psi_k^{FBR} = \sum_i a_{ik} \psi_i \quad (3)$$

ここで a_{ik} は展開係数である。ハミルトニアン of 行列要素は、適当な基底関数を用いることで運動エネルギーの行列要素を対角型にできる。

$$\begin{aligned} H_{ij}^{FBR} &\equiv \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | D | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | V | \psi_j \rangle \\ &= D_j \delta_{ij} + \langle \psi_i | V | \psi_j \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

しかし、ポテンシャルが解析的でなければポテンシャルの行列要素は、数値計算により求めなければならない。そのため多大な計算時間を必要とする。

DVR 法を説明する前にガウス求積法について少し触れておく。これは定積分 $I = \int_a^b f(x) dx$ を、数値的に求めるときの方法の一つで数値積分の一般公式は、

$$\int_a^b f(x) dx = \sum_{i=1}^n \omega_i f(x_i) \quad (5)$$

と表わされる。ここで、 x_i は分点、 ω_i は重みを表わす。つまり、ガウスの方法は、(5) 式の左辺の値が正確になるように、重みと分点を定める方法である。この方法によると、 n 個の分点を使って、 $2n-1$ 次以下の多項式に対して、厳密に正しい値を得ることができる。このガウス積分をポテンシャルの行列要素に適用すると

$$\langle \psi_i | V | \psi_j \rangle = \sum_{\alpha} \psi_i(r_{\alpha}) V(r_{\alpha}) \psi_j(r_{\alpha}) \omega_{\alpha}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\alpha\beta} \psi_i(r_{\alpha}) \sqrt{\omega_{\alpha}} V(r_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta} \psi_j(r_{\beta}) \sqrt{\omega_{\beta}} \\ &= \sum_{\alpha\beta} T_{i\alpha} (V(r_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta}) T_{\beta j}^{\dagger} \end{aligned} \quad (6)$$

ここで $\delta_{\alpha\beta}$ はクロネッカーのデルタ記号である。 $T_{i\alpha}$ は、FBR 表示と点列表示 (DVR 表示) とを結びつけるユニタリ行列 T の成分：

$$T_{i\alpha} \equiv \psi_i(r_{\alpha}) \sqrt{\omega_{\alpha}} \quad (7)$$

であり、 r_{α} はガウス積分での分点であり ω_{α} は重みである。

この変換を用いると *Schrödinger* 方程式 (1) 式は以下の様に書ける。

$$(T^{\dagger} H^{FBR} T)(T^{\dagger} a) = \epsilon(T^{\dagger} a) \quad (8)$$

$$\Psi_{\alpha k}^{DVR} \equiv T_{\alpha i}^{\dagger} a_{ik} \quad (9)$$

$$H_{\alpha\beta}^{DVR} \equiv T_{\alpha i}^{\dagger} (D_j \delta_{ij}) T_{j\beta} + V(r_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta} \quad (10)$$

ここでギリシャ文字 α, β は分点を表わすインデックスで、英文字 i, k, j は基底関数を表わすインデックスである。(10) 式に示されている様に DVR 表示では、ポテンシャルの行列要素を空間座標の点 r_{α} における値として表示できる。

2.2 多次元系の DVR 法

3 次元系の DVR 法については Whitnell と Light²⁾ により定式化が行われている。

1 次元 FBR 表示での基底関数を直交多項式 $\{f_i(x_1)\}, \{g_j(x_2)\}$ と取ると 2 次元 DVR 関数は 2 つの FBR 関数の積 $\{f_i(x_1)g_j(x_2)\}$ で簡単に表わされる。その時の 2 次元 DVR 関数は $\{f_i(x_1^{\alpha})g_j(x_2^{\beta})\}$ であり、ここで $\{x_1^{\alpha}, x_2^{\beta}\}$ はそれぞれ f_i, g_j 関数の DVR 表示での分点を表わしている。このように 2 次元 DVR 表示は 1 次元 FBR 表示より定義され、また変換行列も 1 次元の変換行列の積の形で表わされる。

$$T_{ij}^{\alpha\beta} = T_{f_i}^{\alpha} T_{g_j}^{\beta} \quad (11)$$

これは 2 次元の変換行列であり、 $T_{f_i}^{\alpha}$ は x_1 に対する 1 次元の変換行列にあたる。

3 原子系の反応系に対して散乱方程式を解く場合には重心を除いた内部座標は 6 次元になるが、全角運動量 $J=0$ の場合にはさらにオイラー角を分離でき 3 次元になる。この内、動径座標については、後で散乱方程式を解くことになるから 2 次元の DVR 法を考えれば良い。

直交座標系を用いた 2 次元の FBR 表示でのハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H &= F_{21}(x_2) D_1(x_1) + F_{12}(x_1) D_2(x_2) \\ &+ V(x_1, x_2) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
(H^{FBR})_{ij}^{i'j'} &= \langle g_j | F_{21} | g_{j'} \rangle \langle f_i | D_1 | f_{i'} \rangle \delta_{jj'} \\
&+ \langle f_i | F_{12} | f_{i'} \rangle \langle g_j | D_2 | g_{j'} \rangle \delta_{ii'} \\
&+ \langle f_i g_j | V | f_{i'} g_{j'} \rangle \\
&\equiv (F_{21}^{FBR})_j^{j'} (D_1^{FBR})_i^{i'} \delta_{jj'} \\
&+ (F_{12}^{FBR})_i^{i'} (D_2^{FBR})_j^{j'} \delta_{ii'} \\
&+ (V^{FBR})_{ij}^{i'j'} \quad (13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(H^{DVR})_{\alpha\beta}^{\alpha'\beta'} &= \sum_{ii'jj'} (T_{ij}^{\alpha\beta})^\dagger (H^{FBR})_{ij}^{i'j'} T_{i'j'}^{\alpha'\beta'} \\
&= F_{21}(x_2^\beta) \delta_{\beta\beta'} D_{1\alpha}^{DVR\alpha'} + F_{12}(x_1^\alpha) \delta_{\alpha\alpha'} D_{2\beta}^{DVR\beta'} \\
&+ V(x_1^\alpha, x_2^\beta) \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \quad (14)
\end{aligned}$$

となる。

多次元系の場合には、逐次対角法をそのまま用いても莫大な計算量になる。そこで各次元で必要な解はエネルギーの低い方から数えて～100程度であることを利用して、計算量を減らすことができる。まず、1次元を固定して、1次元について～100程度の行列を対角化し、得られたエネルギー固有値が十分高いものを取り除いて、残った1次元解をもとに2次元問題を解く。まず(14)式の第2項を除いて各 β ごとに1次元の固有値問題を解く。

$$h(\beta)_\alpha^{\alpha'} \equiv F_{21}(x_2^\beta) D_{1\alpha}^{DVR\alpha'} + V(x_1^\alpha, x_2^\beta) \delta_{\alpha\alpha'} \quad (15)$$

$$\sum_{\alpha'} h(\beta)_\alpha^{\alpha'} c(\beta)_{\alpha'\xi} = c(\beta)_{\alpha\xi} \varepsilon^\xi(\beta) \quad (16)$$

次に、ここで得られた固有ベクトル

$$c_{\alpha\beta}^{\xi\beta'} = c(\beta)_{\alpha\xi} \delta_{\beta\beta'} \quad (17)$$

を用いて(14)式を変換し

$$\begin{aligned}
H_{\xi\beta}^{\xi'\beta'} &= \delta_{\beta\beta'} \delta_{\xi\xi'} \varepsilon^\xi(\beta) \\
&+ \sum_{\alpha} \{c(\beta)_{\alpha\xi} F_{12}(x_\alpha^{\alpha'}) c(\beta')_{\alpha\xi'}\} D_{2\beta}^{DVR\beta'} \quad (18)
\end{aligned}$$

を対角化すれば最終的な固有値と固有関数が得られる。

2.3 非対称ポテンシャルに対する DVR 法の拡張

一般的に周期境界条件の固有値問題を解くために、以下の2種類の Chebyshev 関数を用いる。

$$T_n(\cos x) = \cos(nx), \quad U_n(\cos x) = \sin(nx) \quad (19)$$

規格化された Chebyshev 関数の完全系を $\psi_j(x)$ で表わす。

$$\psi_{2j+1}(x) = \sqrt{\frac{2-\delta_{j1}}{\pi}} T_j(\cos x) \quad (20)$$

$$\psi_{2j}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} U_j(\cos x) \quad (21)$$

ここで、

$$x = \frac{r_\alpha - r_{min}}{r_{max} - r_{min}} \pi \quad (22)$$

FBR 表示の波動関数は、これらの基底関数を用いて

$$\begin{aligned}
\Psi_k^{FBR}(r_\nu) &= \sqrt{\frac{1}{\pi}} a_{1k} \\
&+ \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{m=2} a_{(2m-1),k} \cos \left\{ (2m-1) \left[\frac{r_\nu - r_{min}}{r_{max} - r_{min}} \pi \right] \right\} \\
&+ \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{m=1} a_{2m,k} \sin \left\{ 2m \left[\frac{r_\nu - r_{min}}{r_{max} - r_{min}} \pi \right] \right\} \quad (23)
\end{aligned}$$

と書け、運動エネルギーの行列要素は解析的に

$$D_{2m,2m'}^{FBR} = \frac{m^2 \pi^2}{(r_{max} - r_{min})^2} \delta_{m,m'} \quad (24)$$

$$D_{2m-1,2m'-1}^{FBR} = \frac{(m-1)^2 \pi^2}{(r_{max} - r_{min})^2} \delta_{m,m'} \quad (25)$$

と計算できる。

DVR 表示における分点 r_ν は $T_n(\cos x) = U_n(\cos x) = 0$ の条件から、

$$r_\nu = \frac{\nu}{2n} (r_{max} - r_{min}) + r_{min}, \quad (26)$$

$$\nu = 0, 1, 2, \dots, 2n-1$$

と求まる。

また、変換行列 T の 0 でない成分は(23)式および(26)式より

$$T_{2m-1,2\nu-1} \equiv \sqrt{\frac{2-\delta_{m1}}{n}} \cos \left((m-1) \frac{\nu\pi}{2n} \right) \quad (27)$$

$$T_{2m,2\nu} \equiv \sqrt{\frac{2}{n}} \sin \left(m \frac{\nu\pi}{2n} \right) \quad (28)$$

となる。我々が求めようとしているポテンシャルは $V(\rho, \theta, \phi)$ の型をしている。 ρ は動径座標、 θ と ϕ は角度である。この2つの角度のうち ϕ については周期境界条件を満たす必要がある。

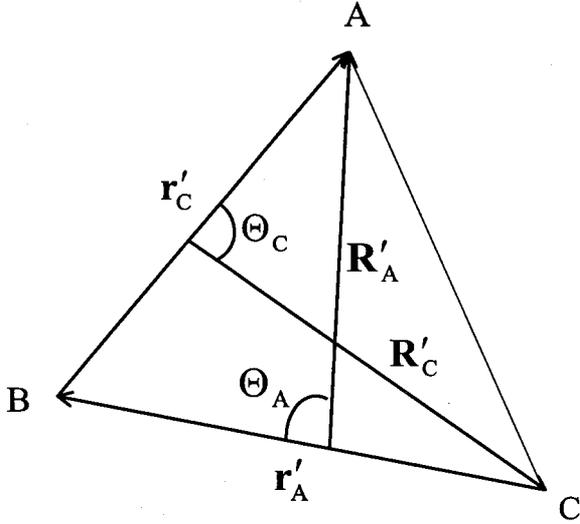


Fig. 1 3原子の座標系と反応チャンネル

2.4 座標変換と3原子系のハミルトニアン

本論文で用いた超球座標の方法と3原子反応の取り扱いについて述べる。まず3原子系のヤコビ座標 \mathbf{R}'_λ と \mathbf{r}'_λ を Fig. 1 のように定義する。

ここで λ は漸近領域でのチャンネルを表わす。重心系においてハミルトニアンは、次式のようになる。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\lambda,\kappa\nu}} \nabla_{\mathbf{R}'_\lambda}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\kappa\nu}} \nabla_{\mathbf{r}'_\lambda}^2 + V(\mathbf{r}'_\lambda, \mathbf{R}'_\lambda, \Theta_\lambda) \quad (29)$$

ここで、 $\nabla_{\mathbf{R}'_\lambda}^2$ ($\nabla_{\mathbf{r}'_\lambda}^2$) はラプラス演算子である。 $\mu_{\lambda,\kappa\nu}$, $\mu_{\kappa\nu}$ は

$$\mu_{\lambda,\kappa\nu} = \frac{m_\lambda(m_\kappa + m_\nu)}{m_\lambda + m_\kappa + m_\nu}, \quad \mu_{\kappa\nu} = \frac{m_\kappa m_\nu}{(m_\kappa + m_\nu)}, \quad (30)$$

$$(\lambda, \kappa, \nu = A, B, C)$$

で定義できる換算質量を表わし、それぞれ分子の相対座標、内部座標に関連付けられる。 m_I ($I = \lambda, \kappa, \nu$) は原子 I のもつ質量である。そして質量スケールされたヤコビ座標 \mathbf{R}_λ と \mathbf{r}_λ :

$$\mathbf{R}_\lambda = \mathbf{a}_\lambda^{-1} \mathbf{R}'_\lambda, \quad \mathbf{r}_\lambda = \mathbf{a}_\lambda \mathbf{r}'_\lambda \quad (31)$$

を導入する。ここで

$$\begin{aligned} a_\lambda &= \left(\frac{\mu_{\kappa\nu}}{\mu_{\lambda,\kappa\nu}} \right)^{1/4} \\ &= \left(\frac{m_\kappa m_\nu (m_\lambda + m_\kappa + m_\nu)}{m_\lambda (m_\kappa + m_\nu)^2} \right)^{1/4} \\ &= \left(\frac{\mu_{\kappa\nu}}{\mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{\mu_{\lambda,\kappa\nu}}{\mu} \right)^{-1/2} \end{aligned} \quad (32)$$

はスケール因子で、

$$\mu = \left(\frac{m_\lambda m_\kappa m_\nu}{m_\lambda + m_\kappa + m_\nu} \right)^{1/2} \quad (33)$$

は3体の換算質量でありチャンネルの取り方に依存しない。これにより式(29)のハミルトニアンは次のような対称な形に変換される。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_{\mathbf{R}}^2 + \nabla_{\mathbf{r}}^2) + V(r_\lambda, R_\lambda, \Theta_\lambda) \quad (34)$$

このハミルトニアンは、6次元空間で質量 μ をもつ一粒子のポテンシャル V による散乱問題に帰着することができる。

異なるチャンネルどうしを結ぶ関係式は、

$$\begin{pmatrix} \mathbf{R}_\nu \\ \mathbf{r}_\nu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & -b \\ b & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{R}_\lambda \\ \mathbf{r}_\lambda \end{pmatrix} \quad (35)$$

$$a = -\left[\frac{m_\lambda m_\nu}{(m_\lambda + m_\kappa)(m_\kappa + m_\nu)} \right]^{1/2} \quad (36)$$

$$b = \left[\frac{m_\kappa (m_\lambda + m_\kappa + m_\nu)}{(m_\lambda + m_\kappa)(m_\kappa + m_\nu)} \right]^{1/2} \quad (37)$$

で与えられる。ここで $a^2 + b^2 = 1$ である。

2.5 超球座標の導入

本研究では Johnson^{8,9)} により定義された超球座標 (HSC) を使用する。これは、3つの内部座標 (ρ, θ, ϕ) と3つのオイラー角 (α, β, γ) で構成される。オイラー角は、3次元空間の中での原子と分子からなる3体系の方位を表わしており、一方、内部座標 (ρ, θ, ϕ) は次のように定義されている。

$$\rho = (r_\lambda^2 + R_\lambda^2)^{1/2}, \quad 0 \leq \rho \leq \infty \quad (38)$$

$$\tan \theta = \frac{L}{2r_\lambda R_\lambda \sin \Theta_\lambda}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi/2 \quad (39)$$

$$\sin \phi_\lambda = \frac{r_\lambda^2 - R_\lambda^2}{L}, \quad \cos \phi_\lambda = \frac{2r_\lambda R_\lambda \cos \Theta_\lambda}{L}, \quad (40)$$

$$0 \leq \phi \leq 4\pi$$

ここで $L = [(r_\lambda^2 - R_\lambda^2)^2 + (2r_\lambda R_\lambda \cos \Theta_\lambda)^2]^{1/2}$ である。 ϕ は $0 \leq \phi \leq 2\pi$ と $2\pi \leq \phi \leq 4\pi$ に分けて取り扱える。超球半径 ρ は3原子系の大きさを表わしており、角 θ は $\theta = \pi/2$ で共線配置に対応する。注目すべきは、 ρ と θ はチャンネル λ に独立なことで、これは HSC のもつ強味の1つである。一方、角 θ_λ はチャンネルに依存するが、 $\phi_\nu = \phi_\lambda - 2 \tan^{-1}(m_\kappa/\mu)$, $\phi_\kappa = \phi_\lambda + 2 \tan^{-1}(m_\nu/\mu)$ なる関係があり、簡単に他のチャンネルに変換出来るため以後 $\phi = \phi_\lambda$ とする。

この座標系を用いて、3原子系のハミルトニアンを表わすと、

$$\begin{aligned} \tilde{H}(\rho, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) = & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} \\ & + \tilde{H}_s(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_s(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) = & -\frac{1}{2\mu\rho^2} \Lambda^2(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) \\ & + V(\rho, \theta, \phi) \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \Lambda^2(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) = & 4\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \\ & - 2 \left(\frac{J_X^2}{1 - \sin \theta} + \frac{J_Y^2}{1 + \sin \theta} + \frac{J_Z^2}{2 \sin^2 \theta} \right) \\ & - \frac{4i\hbar^2 \cos \theta J_Z}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (43)$$

となる。ここで $V(\rho, \theta, \phi)$ は相互作用ポテンシャル、そして $\Lambda(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma)$ は一般角運動量演算子を表している。 J_X, J_Y, J_Z はそれぞれ、分子固定系での全角運動量 J の X, Y, Z 成分である。

2.6 散乱方程式の導出

(41) 式の右辺第1項目を取り扱いやすくするため、ハミルトニアン \tilde{H} とその固有関数 $\tilde{\Psi}^{JMp}(\rho, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma)$ を

$$H = \rho^{5/2} \tilde{H} \rho^{-5/2}, \quad \Psi^{JMp} = \rho^{-5/2} \tilde{\Psi}^{JMp} \quad (44)$$

のように変換する。ここで M と p は空間固定系での J の z 成分とそのパリティを表わす。この変換によりハミルトニアンと Schrödinger 方程式は

$$\begin{aligned} H(\rho, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) = & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \\ & + H_s(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) \end{aligned} \quad (45)$$

$$H\Psi^{JMp}(\rho, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) = E\Psi^{JMp}(\rho, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) \quad (46)$$

となる。ここで

$$H_s = \tilde{H}_s + \frac{15\hbar^2}{8\mu\rho^2} \quad (47)$$

である。この第2項目は変換により生じた項である。全波動関数 Ψ^{JMp} は断熱基底関数 $\Phi_{s,n}^{JMp}$ により

$$\begin{aligned} \Psi^{JMp}(\rho, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) \\ = \sum_n F_n^{JMp}(\rho) \Phi_{s,n}^{JMp}(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) \end{aligned} \quad (48)$$

のように展開される。ここで F_n^{JMp} は展開係数で波動関数の動径部分を表わしており、基底関数 $\Phi_{s,n}^{JMp}$ は (42) 式で定義される断熱ハミルトニアン H_s の固有関数である。

$$[H_s(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) - U_{s,n}^{JMp}(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho)] = 0 \quad (49)$$

動径関数 $F_n^{JMp}(\rho)$ を決定する散乱方程式は

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + U_{s,n}^{JMp}(\rho) + \frac{15\hbar^2}{8\mu\rho^2} - E \right] F_n^{JMp}(\rho) \\ = \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{n'} W_{nn'}(\rho) F_{n'}^{JMp}(\rho) \end{aligned} \quad (50)$$

となり、ここで $U_{s,n}^{JMp}(\rho)$ は超球座標系における断熱ポテンシャルである。右辺の $W_{nn'}(\rho)$ は

$$W_{nn'}(\rho) = 2P_{nn'}(\rho) \frac{d}{d\rho} + Q_{nn'}(\rho) \quad (51)$$

$$P_{nn'}(\rho)$$

$$= \langle \Phi_n(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) | \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_{n'}(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) \rangle \quad (52)$$

$$Q_{nn'}(\rho)$$

$$= \langle \Phi_n(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) | \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \Phi_{n'}(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) \rangle \quad (53)$$

で定義される。

本研究では改良した DVR 法を用いて (49) 式を解き、3原子系の断熱ポテンシャル $U(\rho)$ を計算する。

3. 数値計算の方法 (断熱固有値問題)

全角運動量 $J = 0$ の場合、(49) 式の H_s はオイラー角を含んでいないため、2次元固有値問題を解くことになる。この固有値問題に対し2章で説明した DVR 法を採用した。 θ 座標に関しては従来型の DVR 法を用い、 ϕ 座標に関しては新しく考案した DVR 法を使用している。今回計算する際に、 θ 座標に関しては50の基底関数を、 ϕ 座標に関しては339の基底関数を用いた。2次元固有値問題を解くために2.2節で説明した逐次対角法を用いた。この2次元固有値問題を1番外側のセクター ρ_{end} から1番内側のセクター ρ_{start} までを順次解いていく。このとき1番目のセクターにおける1次元固有値問題のしきい値を $E_{1,cut}(\rho_I, \theta) = V_{max}(\rho_{I+1}, \theta) + 0.07[\text{hartree}]$ として与えた。ここで、 $V_{max}(\rho_{I+1}, \theta)$ は $(I+1)$ 番目のセクターでの計算された最も高いエネルギー準位である。このように部分空間を制限することで計算の高速化が図られる。今回の計算では ρ_{start} と ρ_{end} をそれぞれ $2.00a_0$ と $9.98a_0$ とし、セクター幅を $0.03a_0$ とした。

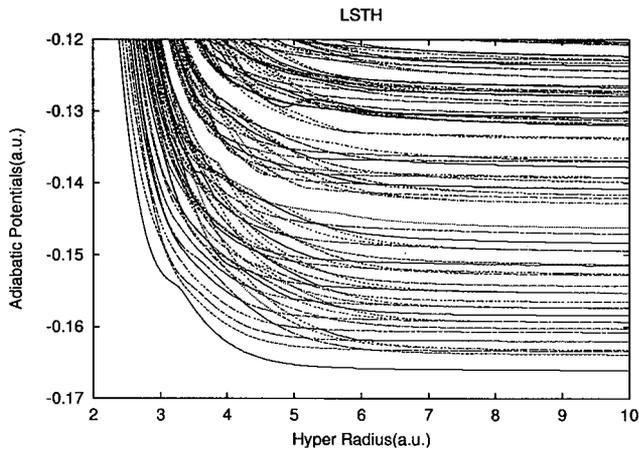


Fig. 2 LSTH ポテンシャルによる T+HD の断熱ポテンシャルエネルギー

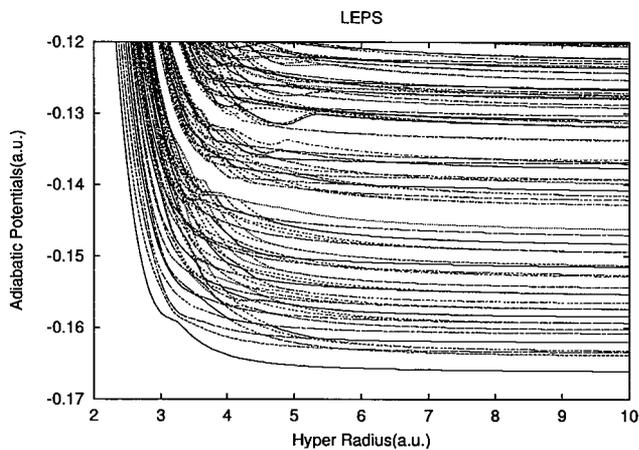


Fig. 3 LEPS ポテンシャルによる T+HD の断熱ポテンシャルエネルギー

4. 結果及び考察

本論文では 3 次元空間での A+BC 反応系を、超球座標を用いて量子力学的計算で取り扱っている。ポテンシャル曲面 (PES) としては LSTH (Liu-Siegbahn-Truhlar-Horowitz)^{4,5)} ポテンシャルと LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato)^{6,7)} ポテンシャルを用いた。

非対称系に対して DVR 法を使用できるように拡張し 3 原子系の断熱ポテンシャルの計算を行った。

Fig. 2、Fig. 3 は今回の計算で得られた断熱ポテンシャルエネルギー曲面である。横軸は超球半径 ρ である。これらの図は LSTH ポテンシャル (Fig. 2) と LEPS ポテンシャル (Fig. 3) を用いた計算結果である。今回用いた LEPS パラメータについては Table 1 に示している。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 ($D+H_2$) に対して計算を行い、次に非対称系 ($T+DH$) について計算を行っ

Table 1 T+HD 系の LEPS パラメータ。D; 解離エネルギー (kcal/mol), Δ ; 佐藤パラメータ, β ; 引力領域の幅の逆数 ($1/\text{\AA}$), R; 平衡距離 (\AA) 参考文献¹⁰⁾ 参考文献^{6,7)}

D_{AB}	D_{BC}	D_{CA}	Δ_{AB}	Δ_{BC}	Δ_{CA}
109.45	109.45	109.45	0.167	0.167	0.167
β_{AB}	β_{BC}	β_{CA}	R_{AB}	R_{BC}	R_{CA}
1.941	1.941	1.941	0.7413	0.7413	0.7413

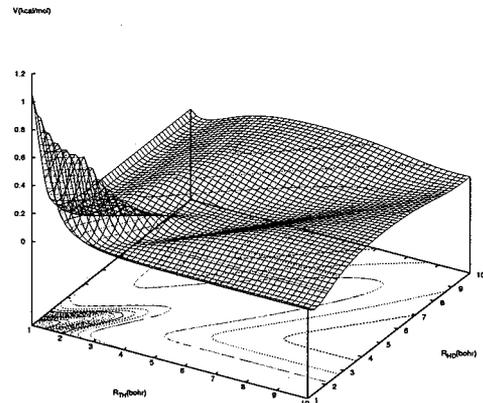


Fig. 4 LSTH ポテンシャルによる T+HD のポテンシャルエネルギー曲面 (THD = 15°)

た。従来の方法による我々の計算プログラムでは分点の取り方を (26) 式に合わせるできないため、新しい方法で従来の計算結果を完全には再現することはできなかったが、十分に満足のいく結果が得られた。DVR 法では、ポテンシャルをサンプリングポイント (分点) 通る多項式で近似している。超球半径を変えていくとポテンシャルの形状も変化してゆき、分点数が充分でない領域にたまたま断熱準位があると分点の取り方による影響がでてくる場合がある。2つの断熱ポテンシャルの図 (Fig. 2、Fig. 3) を比べてみると両者は漸近領域では比較的良い一致を示しているが、内側ではかなりの違いが見られる。この違いは用いた PES の違いによるものである。今回用いた LEPS ポテンシャル関数には 3 体力が考慮されておらず、重要な反応領域 ($\rho = 3.0 \sim 5.0a_0$) で違いが見られる。ここで計算に使用したポテンシャルがどの様になっているかを調べるために T と HD のなす角 $\angle THD$ についていくつか掲載している。角度が 15° の Fig. 4、Fig. 5 ではリッジラインが 3 本できているが 30° の Fig. 6、Fig. 7 では 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。これは化学反応がより起こりやすくなっていることを示している。このように、同じポテンシャル関数

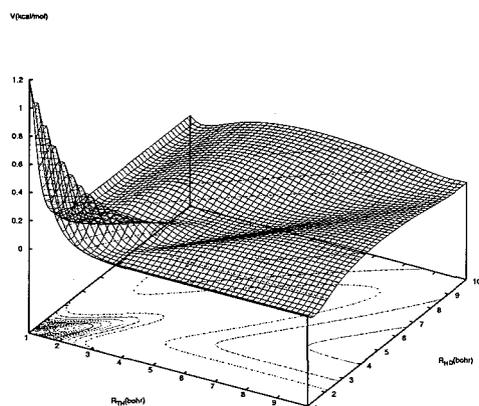


Fig. 5 LEPS ポテンシャルによる T+HD のポテンシャルエネルギー曲面 (THD=15°)

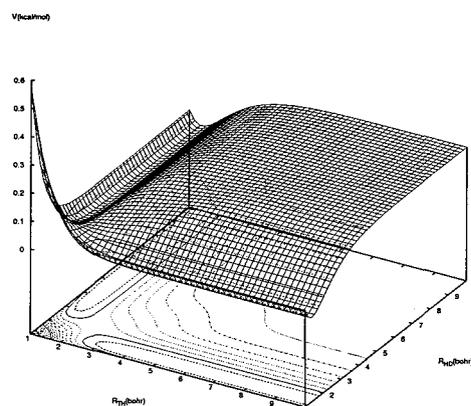


Fig. 7 LEPS ポテンシャルによる T+HD のポテンシャルエネルギー曲面 (THD=45°)

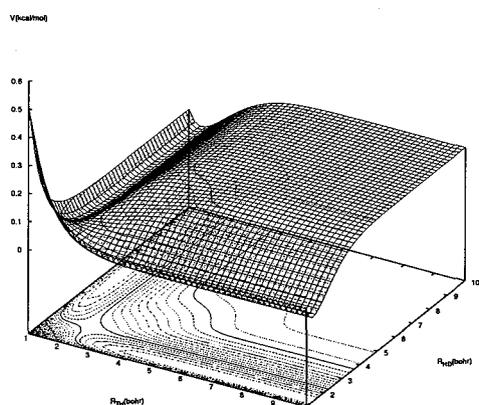


Fig. 6 LSTH ポテンシャルによる T+HD のポテンシャルエネルギー曲面 (THD=45°)

でも配向によって PES が大きく異なるため、3次元で計算する場合にはこの PES の違いが断熱ポテンシャルに強く影響してくると考えられる。

5. 結論

本研究では、非対称系に対して DVR 法を拡張して 3 原子系へ適用し、3次元空間で超球座標による散乱理論を用いた量子力学計算を実行した。そして全角運動量 $J=0$ という制約の下、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熱ポテンシャルを計算した。

基底関数に Chebyshev 関数 $T_n(\cos x)$ と $U_n(\cos x)$ を同時に考慮することにより非対称系にも適用できるように DVR 法を拡張した。

今回、対称系 $D+H_2$ に対して断熱ポテンシャルの計算を

再計算を行ったが従来の結果とほぼ一致しており、我々が新しく構築した DVR 法は有効であることが確かめられた。非対称系に対しても従来の結果をうまく再現することができた。また色々な位置における PES を調べることや、異なるポテンシャル関数を使用したときの PES の違いを調べるにより PES が断熱ポテンシャルに大きく影響を与えていることが考えられる。

参考文献

- 1) J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985)
- 2) R. M. Whitnell and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **90**, 1774 (1989)
- 3) 佐藤雅文, 宮崎大学修士論文 (2002)
- 4) P. Siegbahn and B. Liu, *J. Chem. Phys.* **68**, 2457 (1978)
- 5) D. G. Truhlar and C. J. Horowitz, *J. Chem. Phys.* **68**, 2466 (1978); **71**, 1514 (1979)
- 6) S. Takada, K. Tsuda, A. Ohsaki, and H. Nakamura, *2A*, 245 (1994)
- 7) M. J. Stern, A. Pwesky, and F. S. Klein, *J. Chem. Phys.* **58**, 5697 (1973)
- 8) B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **73**, 5051 (1980)
- 9) B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **79**, 1906 (1983); **79**, 1916 (1983)
- 10) G. G. Balint-Kurti, *Adv. in Chem. Phys.* **30** 137 (1975)