

# 電子ダイナミクスとAIMDによる解離性再結合反応 $\text{NH}_2^+ + e^-$ の理論的研究

○小山拓也<sup>1</sup>, 赤間知子<sup>2</sup>, 武次徹也<sup>2</sup> (<sup>1</sup>北大院総合化学, <sup>2</sup>北大院理)

【序】解離性再結合 (dissociative recombination : DR) 反応とは、一般に



という反応式で表され、カチオン分子  $\text{XY}^+$  が電子を捕獲した際に中性の解離性励起状態  $[\text{XY}]^*$  への遷移が起こり、その後いくつかの解離生成物を生じる反応である。DR 反応の電子捕獲プロセスには、電子捕獲時にカチオンの基底状態から中性の解離性励起状態へ直接遷移が起こる direct process (Fig. 1) と、分子の周りに大きく広がる Rydberg 状態を経由して遷移が起こる indirect process (Fig. 2) が考えられている。

当グループではこれまで、非断熱遷移を考慮した *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 法を用いて  $\text{HCNH}^{+[1]}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^{+[2]}$ ,  $\text{HD}_2\text{O}^{+[3]}$  の DR 反応に関して direct process を仮定した理論的研究を行ってきた。本研究では、これまで理論計算による報告のない  $\text{NH}_2^+$  の DR 反応について、direct process だけでなく indirect process についても考慮し、そのメカニズム解明を目指す。indirect process では、分子系の電子状態は電子捕獲後に Rydberg 状態に分布するが、この過程を記述するために電子ダイナミクス計算を適用した。その後の遷移と解離過程の追跡には direct process と同様に AIMD 計算を適用する。

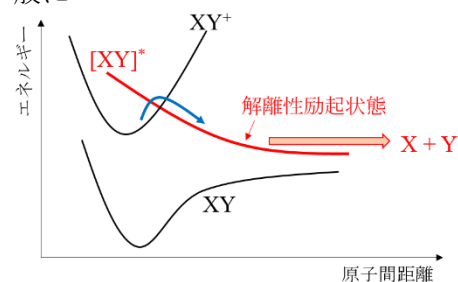


Fig. 1. Direct process of DR reaction

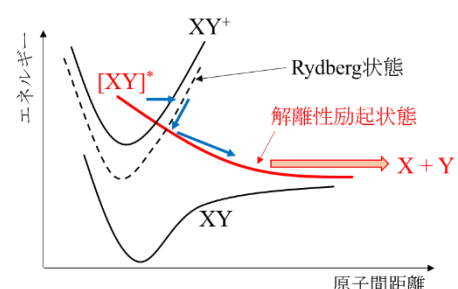


Fig. 2. Indirect process of DR reaction

【計算方法・結果】 direct process については、 $\text{NH}_2$  解離過程に対する AIMD 計算を行った。計算方法には 9 状態を状態平均に含めた SA9-CASSCF、基底関数には Sapporo-TZP を用いた。得られた解離生成物の分岐比は、実験値を定性的に再現した (Table 1)。各トラジェクトリーについて詳しく解析したところ、 $\text{NH}+\text{H}$  に解離するものは比較的早い段階で低い励起状態まで失活し、解離も早い段階で起こることがわかった。これに対し、 $\text{N}+\text{H}+\text{H}$  に解離するものは前者に比べ長時間高い励起状態に滞在し、解離に要する時間も長い傾向が見られた。

Table 1.  $\text{NH}_2^+$  の DR 反応における解離生成物分岐比

生成物分岐比	$\text{N}+\text{H}_2$	$\text{NH}+\text{H}$	$\text{N}+\text{H}+\text{H}$
計算値	0.00	0.26	0.74
実験値 <sup>[4]</sup>	0.00	0.34	0.66

indirect process では、 $\text{NH}_2^+$  による電子捕獲とその直後の Rydberg 状態への分布を近似的に記述するため、 $\text{NH}_2^+$  の Rydberg 軌道に電子を付加した電子配置を初期条件とする電子ダイナミクス計算を適用した。計算方法には実時間発展 TDHF 法を用い、基底関数には cc-pVTZ に Rydberg function を加えたものを用いた。得られた密度行列から分極ベクトルの時間変化を計算し、Fourier 変換することによりスペクトルを求めた。電子捕獲直後の電子状態分布を調べるため、スペクトルの解析を進めている。より詳細な解析のために、密度行列の各成分の Fourier 変換による解析も行う予定である。

## 【参考文献】

- [1] T. Taketsugu, A. Tajima, K. Ishii, and T. Hirano, *Astrophysical journal* **608**, 323 (2004).
- [2] M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Chem. Phys. Lett.* **418**, 511 (2006).
- [3] M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Theor. Chem. Acc.* **120**, 191 (2008).
- [4] Y. C. Minh, E. F. Van Dishoeck, "Astrochemistry from molecular clouds to planetary systems", pp. 269.