

AIMD・電子ダイナミクスによる解離性再結合反応 $\text{NH}_2^+ + \text{e}^-$ に関する理論的研究

○小山拓也¹, 赤間知子², 武次徹也^{1,2} (¹北大院総合化学, ²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 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 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 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 NH_2^+ の DR 反応「 $\text{NH}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow [\text{NH}_2]^* \rightarrow$ 解離生成物」の反応メカニズムを解明することを目的とする。先行研究では direct process を仮定した AIMD 計算のみを行っていたが、本研究では direct process だけでなく indirect process についても考慮する。

【計算方法・結果】 direct process については、 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、および CASPT2 を使い、基底関数には Sapporo-TZP を用いた。1000 本の古典軌道に対して計算を行ったところ、得られた解離生成物の分岐比は SA9-CASSCF では実験値をほぼ再現していたが、CASPT2 では実験値とは大きく異なる結果が得られた。現在、AIMD 計算で得られたポテンシャルが妥当なものかを検証し、計算結果の妥当性を確認中である。

indirect process では、 NH_2^+ による電子捕獲後にまず Rydberg 状態に分布し、その後励起状態間の遷移を経て解離に至ると考えられている。本研究では、 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、 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行った。計算方法には実時間発展 TDHF 法を用い、基底関数には STO-3G に Rydberg function を加えたものを用いた。

まず、 NH_2^+ に電子を捕獲させた系について電子ダイナミクス計算を行い、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。より詳細な解析のために密度行列の各成分 $D_{ij}(t)$ の Fourier 変換による解析を行った。ここで、密度行列の基底 i, j には NH_2 の分子軌道を用いた。Fig. 1 に β 電子の密度行列の 4 行 8 列成分 ($D_{4,8}^\beta$) の時間変化を Fourier 変換して得られたスペクトルを示す。Fig. 1 で 2.17eV に大きなピークが現れていることから、このピークには、 NH_2 の β 電子の 4 番目と 8 番目の分子軌道間の電子遷移が寄与していることが分かった。同様に密度行列の他の成分を調べることで各ピークを帰属し電子状態分布を決定できると考えられる。

電子ダイナミクス計算によって得られた電子捕獲直後の電子状態分布を AIMD 計算の初期条件にすることで、 NH_2 の解離過程に対して indirect process を考慮した AIMD 計算を行うことを目指す。

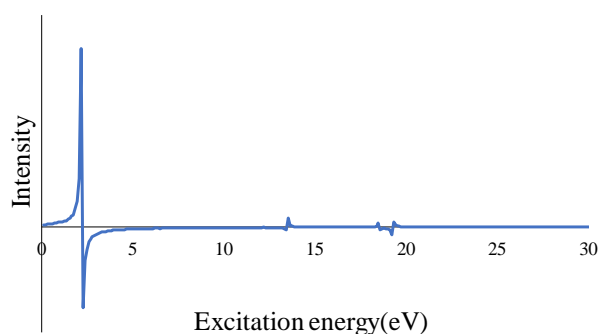


Fig. 1. Spectrum obtained from Fourier transform of density matrix ($D_{4,8}^\beta$).

【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.