

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

¹北大院総合化学, ²北大院理
○小山拓也¹, 赤間知子², 武次徹也²

Theoretical study on dissociative recombination reaction of $\text{NH}_2^+ + \text{e}^-$ by electron dynamics and AIMD simulation

○Takuya Koyama¹, Tomoko Akama², Tetsuya Taketsugu²

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 The dissociative recombination (DR) reaction is a combination of an electron and a positive molecular ion, followed by the dissociation into several neutral fragments, represented as “ $\text{XY} + \text{e}^- \rightarrow [\text{XY}]^* \rightarrow \text{X} + \text{Y}$ ”. The DR reaction proceeds via the direct process or the indirect process. In the direct process, the molecular system directly hops to the dissociative excited state of neutral molecule after capturing an electron, while in the indirect process, this transition proceeds via Rydberg states. In the previous studies for DR reactions, AIMD calculation was performed only for the direct process [1-3]. On the other hand, in this study, we investigate the indirect process of the DR reaction of NH_2^+ , by applying electron dynamics method to the process where the cationic molecule captures an electron.

【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 (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。

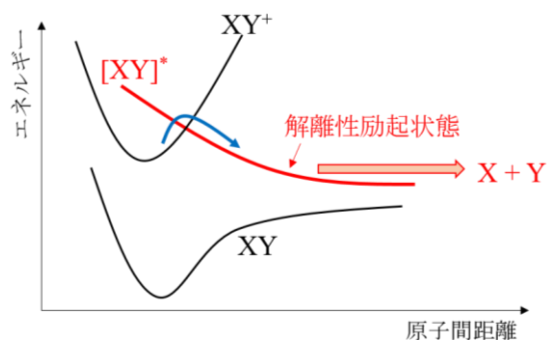


Fig. 1. Direct process of DR reaction

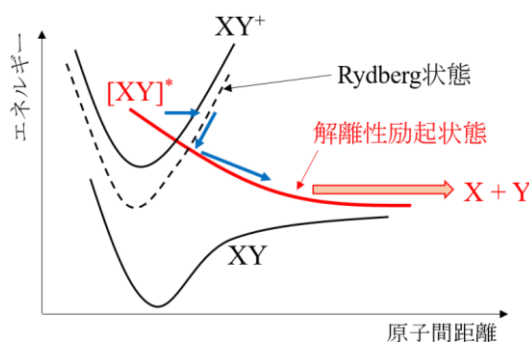


Fig. 2. Indirect process of DR reaction

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「 $\text{NH}_2^+ + e^- \rightarrow [\text{NH}_2]^* \rightarrow$ 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。*indirect process* において、電子捕獲後に Rydberg 状態に分布する過程を記述するために電子ダイナミクスを適用した。その後の遷移と解離過程の追跡には、AIMD 計算を適用する。

【direct process】 *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、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することが分かった。また、それに伴い解離も早い段階で起こり、完全に $\text{NH}+\text{H}$ に解離することがわかった。これに対し、 $\text{N}+\text{H}+\text{H}$ に解離するトラジェクトリーでは $\text{NH}+\text{H}$ に解離する場合に比べ長時間高い励起状態に滞在する傾向が見られ、これに伴って解離が始まるのは $\text{NH}+\text{H}$ への解離の場合と比べて遅く、解離に要する時間が長い傾向が見られた。

Table 1. 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 ^[4]	0.00	0.34	0.66

【indirect process】 *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。

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、密度行列の時間変化を計算した。電子捕獲直後の電子状態分布を得るため、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。得られたスペクトルの解析を現在進めている。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。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。

これらの計算に基づき、 NH_2^+ の *indirect process* における DR 反応の生成物分岐比やその反応メカニズムについて検討する。

【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.