

## AIMDおよび電子ダイナミクスを用いた 解離性再結合反応 $\text{NH}_2^+ + \text{e}^-$ に関する理論的研究

<sup>1</sup>北大院総合化学, <sup>2</sup>北大院理

○小山拓也<sup>1</sup>, 赤間知子<sup>2</sup>, 武次徹也<sup>1,2</sup>

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

○Takuya Koyama<sup>1</sup>, Tomoko Akama<sup>2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup> 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  $\text{NH}_2^+$ , 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  $\text{XY}^+$  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 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  $\text{NH}_2^+$  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。

昨年度の本討論会では、まず direct process における  $\text{NH}_2$  解離過程に対して CASSCF レベルの AIMD 計算を行うことで解離生成物分岐比を求めた<sup>[4]</sup>。また、indirect process に対しては、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計算を適用した<sup>[4]</sup>。今年度は、direct process に対して、より精度の高い計算方法である CASPT2 を適用し、信頼できる生成物分岐比を計算によって得ることを目指した。また、indirect process に対しては、電子ダイナミクス計算の詳細な解析のために密度行列の各成分について調べ、電子捕獲後の電子状態分布の決定を目指した。その後の遷移と解離過程の追跡には、AIMD 計算を適用する。

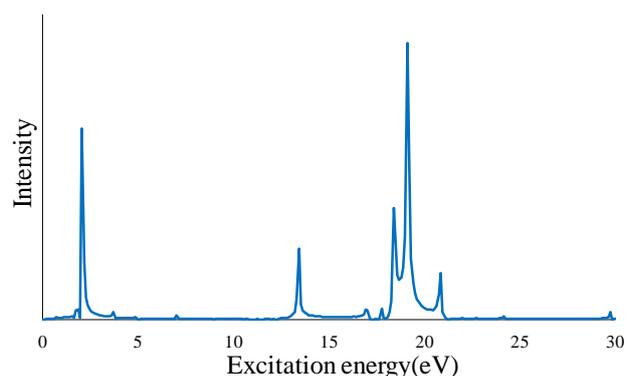
**【direct process】** direct process については、 $\text{NH}_2$  解離過程に対する AIMD 計算を行っ

た。計算方法には9状態を状態平均に含めたSA9-CASSCF、およびCASPT2を用い、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。また、NH+Hに解離するものとN+H+Hに解離するものとは、初期条件にどのような違いがあるのかをデータ科学的な観点から解析し、解離生成物の分岐比がこのような結果になる理由についても検討する予定である。

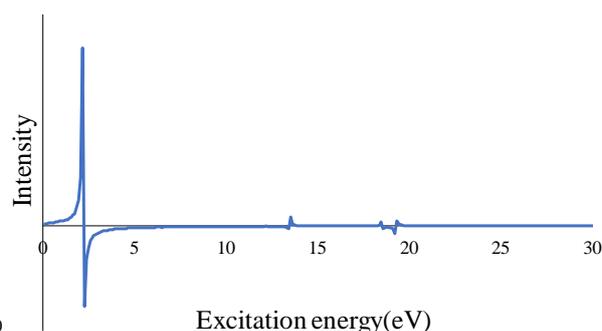
**【indirect process】** indirect process では、NH<sub>2</sub><sup>+</sup>による電子捕獲後にまずRydberg状態に分布し、その後励起状態間の遷移を経て解離に至ると考えられている。本研究では、NH<sub>2</sub><sup>+</sup>による電子捕獲とその直後のRydberg状態への分布を近似的に記述するため、NH<sub>2</sub><sup>+</sup>のRydberg軌道に電子を付加した電子配置を初期条件とする電子ダイナミクス計算を行った。計算方法には実時間発展TDHF法を用い、基底関数にはSTO-3GにRydberg functionを加えたものを用いた。

まず、NH<sub>2</sub><sup>+</sup>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(Fig. 1)。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<sub>2</sub>の分子軌道を用いた。Fig. 2に $\beta$ 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. 2で2.17eVに大きなピークが現れていることから、Fig. 1の2.17eVのピークには、NH<sub>2</sub>の $\beta$ 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することが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<sub>2</sub>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<sub>2</sub><sup>+</sup>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。



**Fig. 1.** Spectrum obtained from Fourier transform of polarization vectors.



**Fig. 2.** 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] 仙台, 第11回分子科学討論会, 1P087 (2017).
- [5] Y. C. Minh, E. F. Van Dishoeck, "Astrochemistry from molecular clouds to planetary systems", pp. 269.