

メチルアミンの真空紫外光解離過程における 非断熱非経験的分子ダイナミクス

¹上智大院理工

○高久ゆりか¹, 南部伸孝¹

Non-adiabatic *ab initio* Molecular Dynamics on Ultra-violet Photodissociation of Methylamine

○Yurika Takaku¹, Shinkoh Nanbu¹

¹ Department of Materials and Life Science, Sophia University, Japan

【Abstract】 The *ab initio* molecular dynamics simulation incorporating the Zhu-Nakamura TSH method on the dissociation reaction after photoexcitation of methylamine in the S_1 state. We adopted CASSCF method for *ab initio* part, aug-cc-pVDZ as the basis function, 8e10o for the active space. As a result, four paths were obtained for 89 trajectories; dissociation of N-H bond, dissociation of C-N bond, dissociation of C-H bond, and no bond dissociation. Dissociation of N-H bond was the most frequent, accounting for 80% of the total, and was classified into two depending on whether vibration of dissociated H fragment exist or not, and the ratio of no vibrations to those with vibration was about 0.39. In the N-H dissociation path, the time when the energy of the ground state (S_0 state) rises coincides with the time at which dissociation occurs, so the S_0 state was considered to be involved in dissociation.

【序】 メチルアミン(CH_3NH_2)はアンモニア(NH_3)の誘導体で NH_3 と類似した電子状態を持つと考えられている。 NH_3 分子の N-H 結合(σ 結合性を持つ)の紫外光解離過程における特徴は、全対称変角振動に伴う反応経路に沿って電子励起状態(S_1)と電子基底状態(S_0)の二つのポテンシャルエネルギー曲面が近接して生じる円錐交差付近で起きる非断熱遷移である[1]。 CH_3NH_2 分子も N 原子に対して C-N 結合及び N-H 結合の二つの σ 結合をもち同様に紫外光解離するとされるが、詳細な解離メカニズムや NH_3 分子との光物理特性の差異については不明である。Onitsuka[1]らによる実験研究では反応収率などが議論されている。一方、理論研究では Morokuma[2]らにより S_1 や T_1 状態に関するエネルギー相関図を決定することで複数の反応経路が提案されているが、反応収率や生成物の分岐比などは確認がなされていない。本研究では、実験にて行われる気層中での観測に対応するように孤立メチルアミン分子の光解離反応について非断熱分子動力学に基づく理論計算を実施し、その反応メカニズムを解明することを目的とする。

【方法 (理論)】基底関数及び活性空間条件を変化させながら CASSCF 法及び CASPT2 法により基底 S_0 状態及び励起 S_1 , T_1 状態のエネルギー及び電子状態計算を行い, そこから実験値をよく再現する最適の活性空間と基底関数を決定した。次に古典軌道の時間発展を, 基底関数 aug-cc-pVDZ, タイムステップ 1.00 fs, 最大時間 400 fs, 初期条件は乱数発生により決定し, S_1 状態に垂直励起したシミュレーションを行った。2 つの電子状態が近接した際には, Zhu-Nakamura 公式を用いた非断熱遷移確率に基づき電子状態間をホップさせる Zhu-Nakamura-古典軌道ホップ法を適用した。

【結果・考察】

最適な基底関数は aug-cc-pVDZ, 活性空間は 10 個の電子を 8 軌道に配置するものであった。古典軌道の時間発展については, 初期条件のいくつかについて結合の解離が見られた。結合の解離の種類は 4 種類得られ, N-H 結合の解離, C-H 結合の解離, C-N 結合の解離, 解離結合なしであった。Figure 1 に示した初期条件の場合では, S_0 への緩和過程において S_1 励起後に T_1 状態を経由する経路をとり, N-H 結合の解離が見られた。Table 1 に, 得られた経路の解離生成比を示した。N-H 結合の解離が最も多く, 先行実験研究[1]で得られている値をよく再現した。各解離について見ると, N-H 結合の解離においては解離時に S_0 状態のエネルギーに上昇が見られたことより, これが解離に関わっていると考えられた。C-N 結合の解離では, 解離が起こる際にポテンシャルエネルギーが上昇することから, 熱的解離であった可能性があった。結合が解離しないときは, ポテンシャルエネルギーに変化がなかった。N-H 結合解離における S_1 状態からの緩和寿命は, 211.4 fs と算出された。その時の時間と S_1 状態にいる確率の対数をとったものとの関係を Figure 2 に示す。

Table 1. Generation ratio.

With or without vibration of H fragment	N-H bond		C-N bond	C-H bond	No bond	Total
	With	Without	-	-	-	-
Number	19	53	1	2	15	89
Ratio / %	21.35	59.55	1.12	2.25	16.85	100

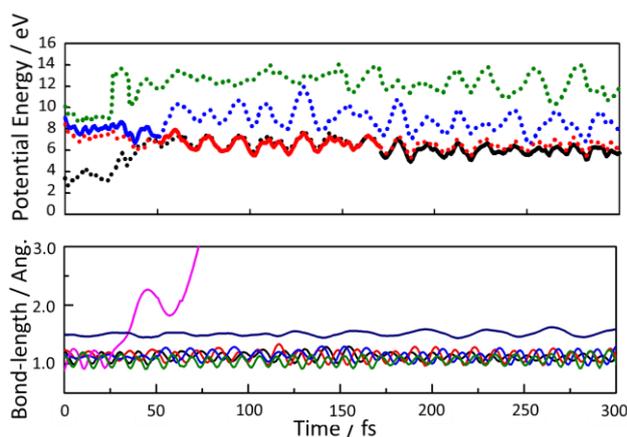


Fig. 1. Time variation of potential energy and bond-length.

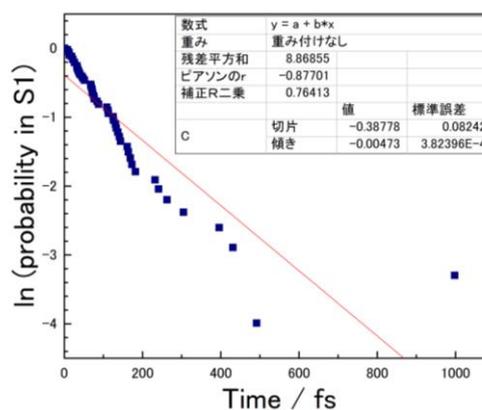


Fig. 2. Time variation of ln (probability)

【参考文献】

- [1] Y. Onitsuka, K. Yamasaki, H. Goto, H. Kohguchi, *J. Phys. Chem. A*, 120 (43), 8584–8589 (2016).
 [2] H. Xiao, S. Maeda, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A*, 117 (28), 5757–5764 (2013).