

1P008

## パラ水素クラスタに捕捉された CO 分子の 経路積分分子動力学シミュレーション

(東北大院理, JST-CREST) 水本義彦, ○大槻幸義

**【序】** 近年の分子冷却技術の進歩などにより, 分子を使った量子情報処理の期待が高まっている [1]. 分子を量子素子として利用するためには種々の問題を解決する必要があるが, 長いコヒーレンス時間を満たしつつ空間固定することが大きな挑戦課題として残っている. 例えば, 着目している分子を希ガス固体にドープすれば空間固定を達成できるが, 気体の場合と比較して非常に幅広いスペクトル線幅が観測される. これはゲスト分子と宿主分子との間の相互作用を通じた強いデコヒーレンスを示している. 一方, パラ水素固体に分散捕捉された分子の振動・回転スペクトルにおいては, しばしば孤立分子に近い幅の狭いピークが観測される [2]. 「宿主であるパラ水素の量子性のためである」としばしば説明されるが, 系統的かつ定量的な観点からは十分に議論は尽くされていない.

本研究では, パラ水素クラスタに捕捉された CO 分子の回転自由度に着目する. 経路積分分子動力学シミュレーションを行うことで, 準自由回転運動の機構を解析する. CO 分子に着目した理由は (1) 電子基底状態における振動・回転状態を光操作するのに必要な永久双極子を持っている, (2) 双極子モーメントの大きさが (他の極性分子と比較して) あまり大きくないので, デコヒーレンスを低く抑えられるだろうとの期待からである. パラ水素クラスタにした理由は (1) 固体と比較してホストの条件を変えやすい, (2) 精度の高い計算を与えられた計算機資源の下, 限られた時間内でシミュレーションを実行するためである.

**【理論】** 虚時間の経路積分を使うと, 量子粒子の分配関数が古典高分子のバネ・ビーズモデルと同型であることが示される [3]. 質量  $m$  をもった  $N$  個の同じ量子粒子 (下添え字  $\alpha$  で区別) を考える. 分配関数は以下のように表される.

$$\text{tr}\{e^{-\beta H}\} = \int d\mathbf{Q}^{(0)} \langle \mathbf{Q}^{(0)} | e^{-\beta H} | \mathbf{Q}^{(0)} \rangle \quad \text{ただし, } \mathbf{Q}^{(0)} = \{q_{\alpha}^{(0)} : \alpha = 1 \cdots N\} \quad (1)$$

指数演算子  $e^{-\beta H}$  を Trotter 公式を使って,  $e^{-\Delta\tau H}$  ( $\Delta\tau = \beta/P$ )  $P$  個の積に分割する. 運動エネルギーに関する積分は解析的に実行することができ, 最終的に以下の表式を得る.

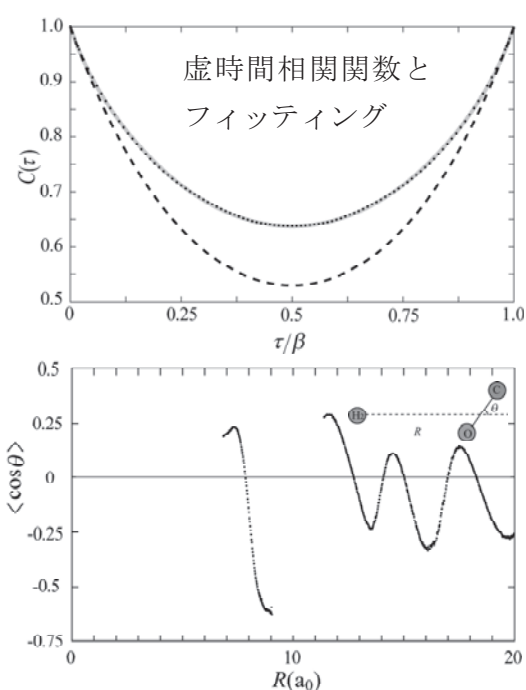
$$\text{tr}\{e^{-\beta H}\} = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{1}{N!} \left[ \frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2} \right]^{\frac{3NP}{2}} \left\{ \int \cdots \int \prod_{j=0}^{P-1} d\mathbf{Q}^{(j)} \right\} \exp\{-\beta V_{\text{eff}}[\mathbf{Q}^{(j)}]\} \quad (2)$$

$$V_{\text{eff}}[\mathbf{Q}^{(j)}] = \sum_{j=0}^{P-1} \left\{ \frac{mP}{2\beta^2\hbar^2} [\mathbf{Q}^{(j)} - \mathbf{Q}^{(j+1)}]^2 + \frac{1}{P} V[\mathbf{Q}^{(j)}] \right\} \quad (3)$$

$V$  は元々の粒子間ポテンシャルである. (2)式を見ると分配関数が有効ポテンシャルエネルギーだけ

に依存することが分かり、古典分配関数と同型であると結論される。また、(3)式の構造から、互いに調和ポテンシャル(バネ)で結びつけられた  $P$  個の古典粒子(ビーズ)からなる、閉じた高分子を表していることが分かる。閉じた構造は (1)式の trace 操作に由来する。なお、計算量は量子粒子の数に対して線形にスケールされる。熱平衡状態において量子系の密度演算子の非対角成分が存在しないためである。古典バネ・ビーズ問題に帰着されたので、後は従来の古典計算手法を利用すれば種々の物理量を計算できることになる。本研究では分子動力学(MD)法すなわち、経路積分分子動力学(PIMD)法を用いる。スペクトル計算には実時間相関関数と解析接続される虚時間相関関数を用いる(今井その他, ポスター1P001 参照)。

**【結果・考察】** 90個のパラ水素からなるクラスタにCO分子が捕捉されている場合を計算する。ここでは温度2.5Kを考える。パラ水素はCOと比較して非常に速く運動するので、配向平均をとったポテン



シャルを用いる [4,5]. 上図はシミュレーションから得られた相関関数とそのフィッティングの結果を示す。フィッティングには有効回転定数をもった自由回転子の相関関数形を用いている。破線は孤立CO分子の相関関数の結果を示す。パラ水素クラスタ中のCO分子は約70%の回転定数を持ち、ほぼ自由な回転をしていることが分かる。この値は最近の振動回転遷移から見積もった実験値と非常によく一致する[6].

この準自由回転機構を考察するため、CO分子の配向とパラ水素との距離の相関を調べた。下図の例では、 $H_2$ -CO重心間距離  $R$  とCO分子の配向角(挿絵参照)の余弦の関係を示す。COに対して最近接のパラ水素分子は50度以上に渡り広く角度分布している。すなわち、COとパラ水素が「安定なクラスター」を生成し、それが準自由回転しているという描像は描きにくい。我々は

現在、バネ・ビーズモデル(古典描像)に基づき、「質量が大きなCO分子に対し、質量の非常に軽いビーズが絶え間なく衝突している」という描像を考えている。その結果、粘性のある流体中を運動しているかのように、COは回転しにくくなり、見かけの回転定数が減少する [7]。ビーズ分布の広がりにはパラ水素の量子性を反映している。

### 【文献】

- [1] K. Ohmori, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **60**, 487 (2009).
- [2] H. Katsuki and T. Momose, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3286 (2000).
- [3] D. Chandler and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **74**, 4078 (1981).
- [4] I. Silvera and V. Goldman, *J. Chem. Phys.* **69**, 4209 (1978).
- [5] P. Jankowski and K. Szalewics, *J. Chem. Phys.* **108**, 3554 (1998).
- [6] M. E. Fajardo, C. M. Lindsay, and T. Momose, *J. Chem. Phys.* *in press*.
- [7] Y. Mizumoto and Y. Ohtsuki, *submitted*.