

リングポリマー分子動力学シミュレーションによる

水和電子クラスターの非断熱励起緩和過程

(埼玉大院・理工) ○吉川武宏, 高柳敏幸

Ring polymer molecular dynamics simulation for non-adiabatic relaxation mechanisms of hydrated electron cluster.

(Saitama university) ○Takehiro Yoshikawa, Toshiyuki Takayanagi

水溶媒中に注入された電子は、周囲の水分子の配向により安定化され、水和電子を形成する。この水和電子はDNA損傷の要因の一つとして挙げられているため、生体化学や放射線化学分野で盛んに研究されている[1-2]。これまでの研究では、バルク中だけでなく余剰電子が水和クラスターに付着した水和電子クラスター($e^-(\text{H}_2\text{O})_n$)を用いてその構造や電子脱離エネルギー、光電子スペクトルなどが議論された。その結果、クラスターサイズが小さい場合($n < 200$)、余剰電子は水クラスター表面上に付着しており、その波動関数は基底状態において s 型波動関数に似た形に広がっていることが分かった。また、最近では水和電子クラスターのダイナミクスに関する研究も実験・理論の両面で行われており、高速フェムト秒レーザーを用いた光電子スペクトルにより s 型から p 型に電子励起された余剰電子の励起緩和寿命時間 τ_e が測定されている。この励起緩和機構は主に3つの過程に分けられ、 p 型余剰電子の励起状態における熱的緩和過程(p^*-p 過程)、 p 状態と基底 s 状態が近づくことによる非断熱的 $p-s$ 遷移過程、そして基底 s 状態における熱的緩和過程(s^*-s 過程)である (Fig. 1)。実験で得られた寿命時間 τ_e においては、 $e^-(\text{H}_2\text{O})_n$ と $e^-(\text{D}_2\text{O})_n$ で同位体効果が観測されている(バルク中で、 $\tau_e(\text{H}_2\text{O}) \approx 60 \text{ fs}$ 、 $\tau_e(\text{D}_2\text{O}) \approx 160 \text{ fs}$)。しかし、この結果から励起緩和ダイナミクスと核の量子性との相関関係が示されているにもかかわらず、これまでの研究ではその議論がほとんどなされていない。さらに、実験で得られた寿命時間を理論研究の立場から解釈することは未だできていない。そこで本研究では、核の量子効果を考慮できるリングポリマー

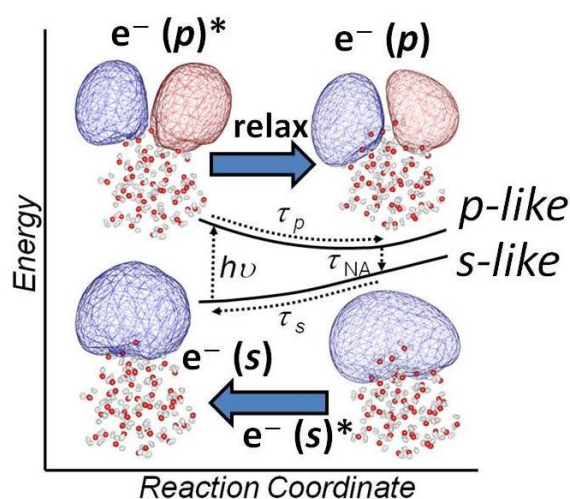


Fig. 1 $e^-(\text{H}_2\text{O})_{50}$ における非断熱励起緩和過程モデル

分子動力学法を用いて、水和電子クラスター $e^-(\text{H}_2\text{O})_{50}$ の非断熱的励起緩和ダイナミクス過程に対する理論研究を行った。

リングポリマー分子動力学法は、経路積分分子動力学法を基礎にした近似的な量子ダイナミクスシミュレーション法であり、これまで様々な化学系に利用されている。この手法においては、原子核は複数のビーズと呼ばれる疑似古典粒子を調和振動子で互いに繋ぐことにより表現される。さらに、全てのビーズをニュートン運動させることで、原子の運動に対し核の量子性を取り入れることが可能となる。一方、余剰電子の p 状態から基底 s 状態への非断熱遷移を理解するために、我々は第一励起状態の波動関数から始めたグリッド基底量子波束シミュレーション計算を実行した。ただし、この計算手法は非常に膨大な計算コストを要するため、電子-水分子相互作用には *Borgis* と *Turi* が開発した一電子擬ポテンシャル関数を用いている[3]。我々はこれらの手法を組み合わせることで、核の量子性を考慮した非断熱的励起緩和ダイナミクスシミュレーション法を開発し $e^-(\text{H}_2\text{O})_{50}$ [4] と $e^-(\text{D}_2\text{O})_{50}$ に適用した。その結果、 p 状態から基底 s 状態への遷移には水分子の配向による局所的な電場が重要な役割を担っていること、時間に対する励起状態の生存確率から求めた平均寿命時間 τ は核の量子性を考慮することで説明可能なことが分かった(Fig. 2)。

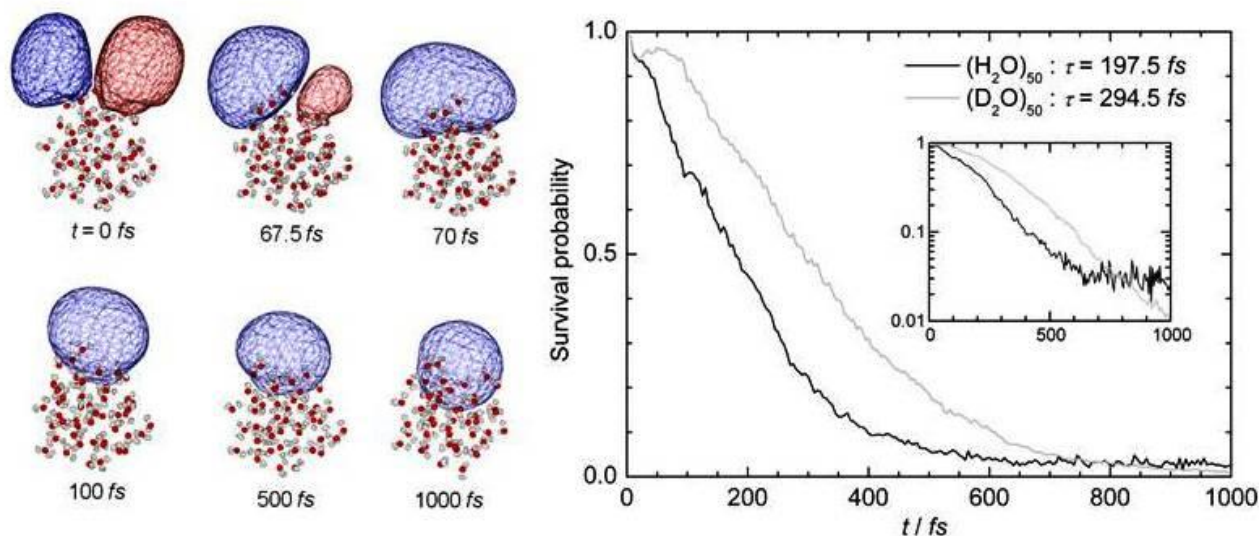


Fig. 2 時間に対する $e^-(\text{H}_2\text{O})_{50}$ 構造のスナップショット(左図) と、 $e^-(\text{H}_2\text{O})_{50}$ と $e^-(\text{D}_2\text{O})_{50}$ における励起状態の平均生存確率 (右図)

[1] R. M. Young, D. M. Neumark, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 5553.

[2] L. Turi, P. J. Rossky, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 5641.

[3] Borgis, L. Turi, *J Chem Phys*, 117 (2002) 6186.

[4] T. Yoshikawa, T. Takayanagi, *Chem. Phys. Lett.*, 564 (2013) 1.