

## RPMD を用いたヘリウムクラスター中の銀原子の光励起反応

○関悠佑、吉田崇彦、高柳敏幸、志賀基之

(<sup>1</sup>埼玉大院・理工、<sup>2</sup>JAEA)

## Ring-polymer molecular dynamics study of photoexcitation of the silver atom in helium clusters

○SEKI, Yusuke<sup>1</sup>, YOSHIDA, Takahiko<sup>1</sup>, TAKAYANAGI, Toshiyuki<sup>1</sup>, SHIGA, Motoyuki<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Saitama University, <sup>2</sup>JAEA)

多くの化学反応は凝縮相中で起きているため、溶媒分子の動きを考慮した化学反応シミュレーションを実行することが求められている。通常のシミュレーションでは溶媒の運動は古典力学で扱われているが、本来は溶媒の運動も量子力学で取り扱うことが望ましい。しかし、すべての原子を量子的に扱うことは簡単ではない。我々は、溶質に対しては量子ダイナミクス法を用い、溶媒についてはリングポリマー分子動力学法(RPMD)[1]を用いることで、溶媒と溶質分子のすべての運動を量子的に取り扱う方法を提案してきた。本研究では、 $\text{Ag-He}_n$  クラスターの光励起ダイナミクスについての応用例を報告する。ヘリウムは、量子的ゼロ点振動の振幅が極めて大きいために、極低温でも固体にならない。しがたって、ヘリウムの運動は古典力学では全く記述できない。ヘリウムクラスター（またはヘリウム液滴）中には様々な原子や分子を取り込むことができるため、これまで多くの実験研究が行われている。

本研究では、100個あるいは500個のHe原子からなるクラスター中のAg原子の光励起反応( $5p^2P_J \leftarrow 5s^2S_{1/2}$ )の実時間シミュレーションを行った。Ag原子の電子状態については時間依存の波動方程式を解き、He原子の運動にはRPMDを用いている。このとき、Agの $2P$ 励起状態は、スピン軌道相互作用を考慮したハミルトニアンを用いている。AgHeのポテンシャル曲線はFig. 1のようになっている。実際の計算では、まず基底状態( $X^2\Sigma^+$ )の $\text{AgHe}_n$

クラスターについて、温度1Kの経路積分分子動力学法(PIMD)を100万ステップ行い、量子的な熱平衡構造(量子分布)を求めた。次にPIMD計算で得られたいくつかの構造と運動量を初期条件として、3つの励起状態にそれぞれ励起し、実時間ダイナミクスのシミュレーションを行った。RPMDでは、一つ原子を $P$ 個のビーズ粒子で表現することで、核の量子性を記述しており、次式のような仮想的なポテンシャルを用いて運動方程式を解く。

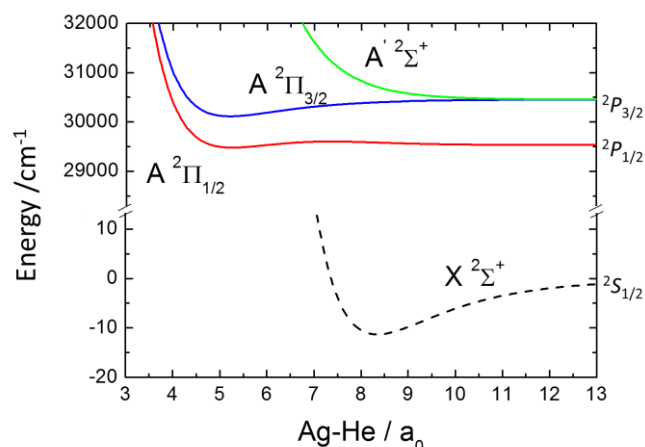


Fig. 1. AgHeの基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線

$$V_{eff} = \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^P \frac{Pm_i}{2\beta^2 h^2} (R_{i,s} - R_{i,s-1})^2 + \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P V(R_{1,s} \dots R_{N,s}) \quad (1)$$

また、銀原子の励起状態ダイナミクスについては、次のような非断熱的な時間依存シュレーディンガー方程式を解く。

$$i\hbar \frac{d\mathbf{c}(t)}{dt} = \left\{ \sum_{k=1}^n \left\langle \frac{1}{P} \sum_s^P \mathbf{H}_{el}(R_{k,s}(t) - R_{Ag,s}(t)) \right\rangle + \mathbf{V}_{so} \right\} \mathbf{c}(t) \quad (2)$$

ここで  $\mathbf{c}(t) = \{c_i(t)\}$  は時間に依存する係数であり、 $\mathbf{H}^{el}$  は励起状態を記述する  $3 \times 3$  の行列である。詳しくは述べないが、銀原子は、ヘリウム原子の各ビーズからの平均的な相互作用を受けていると仮定して、シミュレーションを行っている。

100 個の He 原子からなるクラスターのシミュレーションでは、3 つの状態のうち、どの状態に励起を行っても、He 原子が蒸発するダイナミクスが得られた。これに対して、500 個の He 原子からなるクラスターでは、He 原子の蒸発は抑えられ、銀原子がクラスター中を拡散した (Fig. 2)。このことは、ヘリウム液滴のダイナミクスを記述するには、100 個のヘリウム原子では不十分であることを示している。このような拡散現象は実験でも見出されており [2]、ヘリウムの量子性に由来している。銀原子の拡散の速度も、実験とおおまかに一致している。計算結果の詳細については、当日発表する予定である。

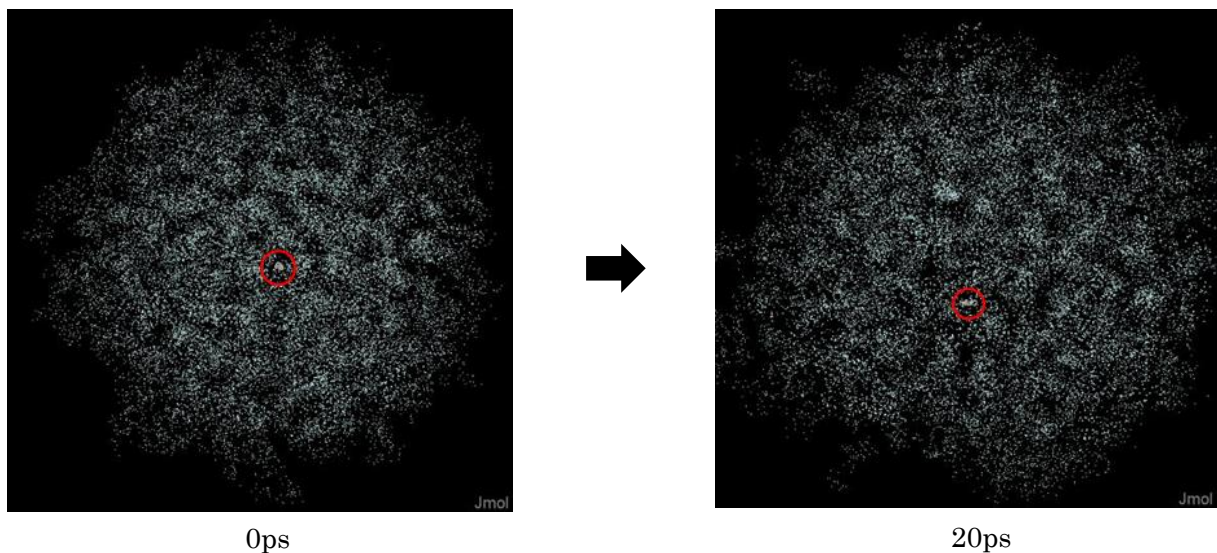


Fig.2.  $A^2\Sigma^+$ に励起させたときの 0ps と 20ps におけるスナップショット

[1] S. Habershon, D.E. Manolopoulos, T.E. Markland, T.F. Miller III Ann. Rev. Phys. Chem., 64 (2013), p. 387

[2] D. Mateo, A. Hernando, M. Barranco, E. Loginov, M. Drabbels, M. Pi, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 2013, 18388