

量子ヘリウムクラスターにおける光誘起原子脱離ダイナミクス

¹埼玉大院工, ²日本原子力研究開発機構○関悠佑¹, 高柳敏幸¹, 志賀基之²

Photoinduced atomic desorption dynamics in quantum helium clusters

○Yusuke Seki¹, Toshiyuki Takayanagi¹, Motoyuki Shiga²¹ Department of Chemistry, Saitama University, Japan² JAEA, Japan

【Abstract】 Helium clusters (or droplets) have attracted much attention due to the unique quantum nature from both experimental and theoretical viewpoints. Many spectroscopic and theoretical study have been carried out because helium clusters can dope variety of atoms and molecules. Mateo *et.al*, recently performed experiments on photoexcitation of $\text{Ag}(5p\ ^2P_J) \leftarrow \text{Ag}(5s\ ^2S_{1/2})$ in the helium droplet [1]. We propose a new hybrid simulation scheme in which the time-dependent quantum dynamics method is employed for the solute motion while the ring-polymer molecular dynamics (RPMD) method [2] is used for the solvent motion. Here, we report a result of the hybrid calculations applied to the photoexcitation dynamics of the Ag-doped helium cluster system. From the obtained results, the silver atom is found to be finally ejected from the helium cluster. The velocity of the detached Ag atom was distributed in the range of 35–100 m/s.

【序】 ヘリウムクラスターは、ゼロ点振動エネルギーや超流動など、量子的な性質を有することから、実験と理論の両方の観点から非常に注目を集めている。極低温においては、クラスターの内部に原子や分子を取り込むことができるため、それらの分光研究が盛んに行われた。さらに、取り込まれた原子や分子は、ヘリウムの量子的な性質によって特有なふるまいをする。我々はそのヘリウムクラスター内での原子や分子のダイナミクスに注目をしている。最近では、Mateo らのグループがヘリウムクラスター中の Ag の光励起反応 [$\text{Ag}(5p\ ^2P_J) \leftarrow \text{Ag}(5s\ ^2P_{1/2})$] の実験を行った^[1]。実験では、ヘリウムクラスターに取り込まれた Ag を励起すると、Ag がヘリウムクラスター中から飛び出すという結果が得られている。しかし、実験においてはどのように Ag が飛び出していくかを観測することができない。そこで我々はシミュレーションによりダイナミクスを研究することにした。

【方法 (実験・理論)】 極低温におけるヘリウムは、量子力学的な性質が大きいため古典力学では記述することはできない。そこで、リングポリマー分子動力学(RPMD)法^[2]と時間依存の波動方程式を用いることで、すべての原子を量子的に扱った。この系に

においては、Ag の電子状態は時間依存の波動方程式を解き、原子の運動については RPMD 法を用いた。運動量の時間変化は、次の有効ポテンシャルから得られる。

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

Ag 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の波動方程式を解く。

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

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 3×3 の行列である。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。

【結果・考察】 本研究では、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[3]。計算の結果、励起した Ag は、初めはクラスターの中心で運動していたが、少しずつ外側に向かって拡散していき、約 100 ps ほどでクラスターの表面に到達した(Fig. 1)。その後、ヘリウムの蒸発を伴って Ag はヘリウムクラスターから飛び出した。この現象は実験においても観測されており、飛び出した後の Ag の速度もおおまかな一致をした(Fig. 2)。

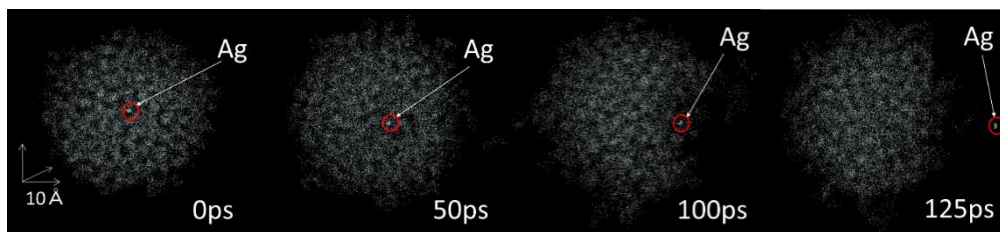


Fig. 1 Snapshots of photoexcitation ($^2P_{3/2} \leftarrow ^2S_{1/2}$) dynamics of the Ag-doped He_{500} cluster. All beads ($P=50$) of the helium and Ag atoms are shown as dots.

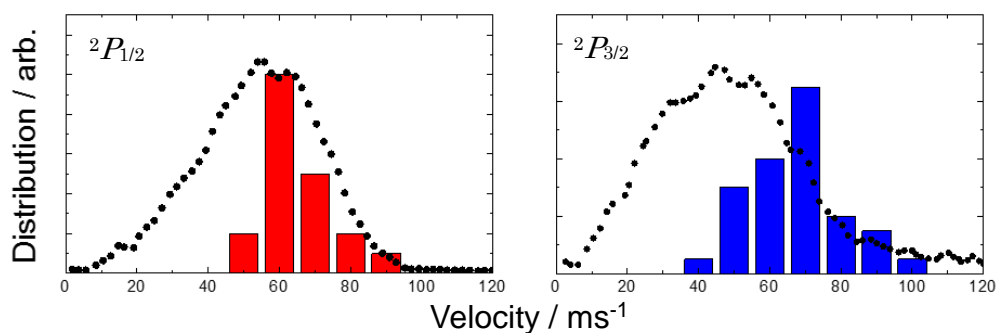


Fig. 2 Comparison of the velocity distributions obtained from the RPMD to the experiment

【参考文献】

- [1] D. Mateo, A. Hernando, M. Barranco, E. Loginov, M. Drabbels, M. Pi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 2013.
- [2] S. Habershon, D.E. Manolopoulos, T.E. Markland, T.F. Miller III, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 64, 2013.
- [3] Y. Seki, T. Takayanagi, M. Shiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, p13798-13806, 2017.