

超流動ヘリウムクラスター内の分子の

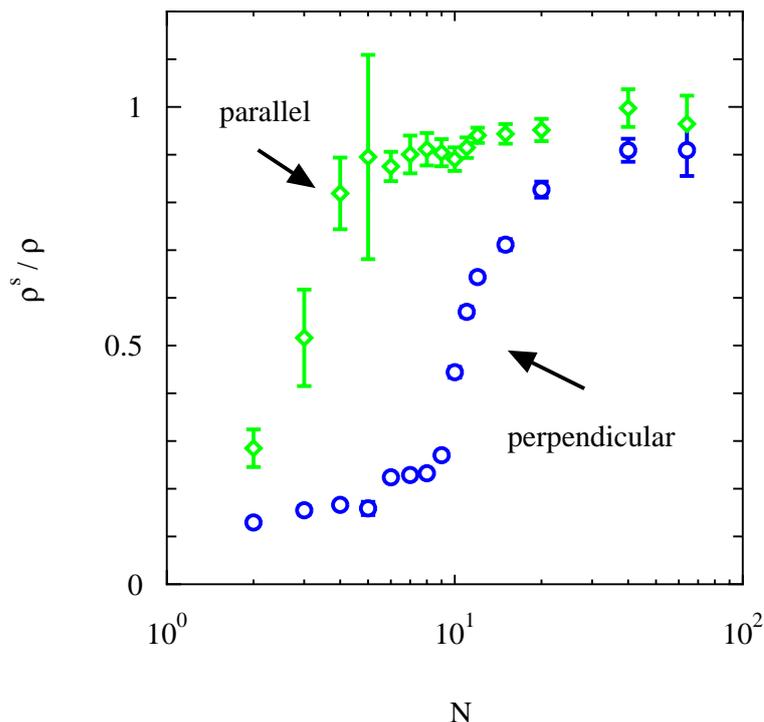
回転ゆらぎに関する理論的研究

(金沢大・自然) ○三浦 伸一

ヘリウムは極低温下においても結晶化せず液体状態を保ち、その物性には量子力学的な特徴が顕著に表れる。劇的な例は、気液共存曲線に沿って系の温度を下げていくと 2.17K で相転移を起こし、超流動相と呼ばれる新たな液相に転移することであろう。この相転移はボーズ統計に由来する現象であり、超流動相では通常の液体状態には見られない種々の特異な性質を示すことが知られている。このような特異な媒体内での化学的なプロセスはどのようなものになるであろうか？近年の実験技術の進歩によりこの問いに迫ることが可能になってきた[1]。液体ヘリウムにはほとんど分子が溶解しないことが知られているが、ナノサイズのヘリウム液滴を用いることによりほぼ任意の分子をその内部あるいは表面に孤立化できるようになってきたのである。この液滴ヘリウムを用いた分光測定から、化学的なプロセスは媒体の量子性を反映して様々な“奇妙な”振る舞いを示すということが明らかになってきた。特徴的な例としてヘリウム液滴内の OCS 分子の回転ダイナミクスをあげることができる。液滴にトラップされたこの分子の赤外スペクトルはあたかも真空中で自由回転しているような振る舞いを示す。超流動ヘリウムは巨視的にはゼロの粘性率で特徴づけられるのであるが、実験は微視的なレベルでも超流動性が分子のダイナミクスに劇的な変化を与えることを示している。これまでの討論会で硫化カルボニル分子をドープしたヘリウムクラスター（ヘリウム原子数 $N=64$ ）に対して講演者の開発した経路積分ハイブリットモンテカルロ法[2,3]を適用した結果を示した。計算より虚時間の双極子-双極子相関関数は自由回転子様の振る舞いをしめし、評価した有効慣性モーメントは液滴に対する実験値と“ある程度”の良好一致を示した[3]。

本研究では、分子の回転ゆらぎとクラスターが示す超流動性との関係について調べた[4,5]。まず分子周りのヘリウム密度プロファイルのサイズ依存性について要約する。粒子数が少ないところ ($N=5$ まで) では、ヘリウム-OCS 分子間の相互作用が最小となる炭素原子周りに原子が局在し、分子軸に垂直な方向にドーナツ型の密度分布を示す。さらに粒子数が増えるとその他の酸素あるいは硫黄原子付近の相互作用極小にも分布するようになり、およそ $N=20$ くらいで第一溶媒和殻がヘリウム原子で完全に満たされる。図に超流動密度をクラスターサイズ N の関数として示す。ここでは分子軸に垂直な成分と平行な成分についてそれぞれ示した。分子軸に垂直な成分は $N=10$ あたりのサイズで急激に増大をはじめ、 $N=20$ あたりで 80%以上のヘリウム原子が超流動成分であるとアサインされる。これは変化が見られるサイズ領域で異なる極小にあ

るヘリウム原子間でのボーズ統計に由来する交換が起こり、分子軸を含む平面内で分子全体を包むような“交換経路”が出現することによる。一方で分子軸に平行な軸に関する超流動成分は、上述のものとは質的に異なるサイズ依存性を示す。図はクラスターのサイズが $N=5$ 程度で既に 90%以上のヘリウムが超流動状態にあることを示している。これはドーナツ状に配位しているヘリウム原子間で“交換”が促進されていることによる。つまり、長い交換サイクルが生成されることが超流動性について重要であるが、さらに分子から見ると交換経路の幾何的な配位により顕著な異方性が見られることがわかった。ここで分子軸に垂直な方向の超流動成分が分子の回転ダイナミクスと直接関係を持つものである。またごく最近、中規模サイズ領域 ($N=20\sim 70$) で分子の有効回転定数のサイズ依存性に振動構造が見られ、このサイズ領域ではまだナノ液滴の極限に達していないことが実験的にわかってきた[6]。当日は有効回転定数のサイズ依存性と分子の溶媒和構造および超流動性との関連についても触れる予定である。



図： 超流動密度のクラスターサイズ N 依存性。青丸は分子軸に対して垂直な軸に関する成分を表し、緑の菱形は分子軸に平行な軸に対する成分を表す。

【参考文献】

- [1] J. P. Toennies and D. F. Vilesov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 1 (1998), and references therein.
- [2] S. Miura and J. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **120**, 2160 (2004).
- [3] S. Miura, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S3259 (2005).
- [4] S. Miura, *J. Chem. Phys.* **126**, 114308 (2007).
- [5] S. Miura, *J. Chem. Phys.* **126**, 114309 (2007).
- [6] A. R. McKellar et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 183401 (2006).