

パラ水素クラスタによる捕捉 CO 分子回転への影響の 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】 パラ水素固体に分散捕捉された分子のスペクトルは、一般の固体の場合とは異なり、孤立分子の振動回転運動に対応するような極めて鋭いピークが観測される[1]。狭いスペクトル幅は、長いコヒーレンス時間を意味する。パラ水素固体に捕捉された分子にはコヒーレンス時間の極めて長く、光による制御の可能な量子状態が多数存在する。そのため、このような利点から量子情報資源としての利用が期待される。基盤技術開発に向け、量子環境体としてのパラ水素固体の特性と、捕捉分子への影響を解明することが求められる。

我々は、これまでに、フッ化水素を捕捉分子とした研究を行ってきた。フッ化水素は、非常に極性の大きな分子であり、デコヒーレンスを強く受けると考えられる。そのため、パラ水素クラスタ中でのコヒーレンス時間の下限を与えるモデル分子として研究を行った。フッ化水素分子の回転の虚時間相関関数の一例を、図1に示す。分子の自由回転を示す1つの指数関数でのフィッティングができ、そこから見積もられる回転定数はクラスタの影響で減少し、フッ化水素のみの場合の85%程度であった。今回は、捕捉分子として一酸化炭素に着目する。一酸化炭素は永久双極子の小さい分子である。そのため、デコヒーレンスの影響を受けにくい、より実用に適した分子であると考えられる。

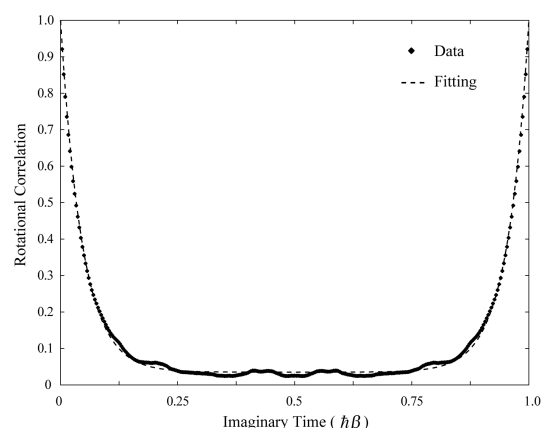
【理論】 解析には経路積分分子動力学(PIMD)法[2] を用い、パラ水素の量子性を表す。PIMD法は、量子ボルツマン粒子と数珠状古典粒子の分配関数が同型であることを利用し、数珠状古典粒子に対する分子動力学(MD)計算により量子粒子の物理量を計算する手法である。PIMDシミュレーションにより、直接、虚時間相関関数が計算できる。離散表示において、回転の虚時間相関関数 $C_{lm}(\tau)$ の $\tau = \tau_J = (J/P)\beta$ での値は、次式のように表される。

$$C_{lm}(\tau_J) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left\{ \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \mathbf{r}^{(j+J)}(t_m) \cdot \mathbf{r}^{(j)}(t_m) \right\} \quad (1)$$

ここで、 P はビーズ数であり、 $\mathbf{r}^{(j)}$ は j 番目のビーズに対応する分子の配向ベクトルである。同じMD時刻 t_m の配向ベクトルの内積をMDサンプル数 M で平均することにより、回転の虚時間相関関数が得られる。虚時間相関関数と実時間相関関数は直接対応し、回転定数などの物理量を得ることが出来る。これにより、捕捉分子の回転運動に対するパラ水素クラスタの影響を、温度依存性も含め議論する。

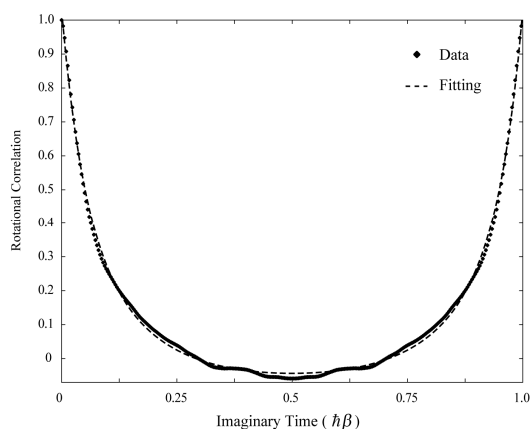
【結果と考察】図2, 図3に, 1.0Kにおける CO のみ, 及び, CO-(pH₂)₅₃の虚時間回転相関関数の結果を示す. 虚時間回転相関関数の減衰が対応する実時間回転相関関数の振動に対応する. 図2のCOのみの場合は $J=1$ と $J=2$ の回転状態の固有エネルギーに対応する2つの指数関数でフィッティングでき, 見積もられる回転定数が, $B_{\text{calc}}=2.38\text{cm}^{-1}$ と, 誤差はあるものの, 自由回転の結果($B=1.93\text{cm}^{-1}$)を再現している. 図3のCO-(pH₂)₅₃の場合はサンプル不足によるものと考えられる振動を含んでいるが, 指数減衰する様子が見られる. しかし, 最小値が0.75という大きな値となっており, この原因は現在検討中である.

図 1



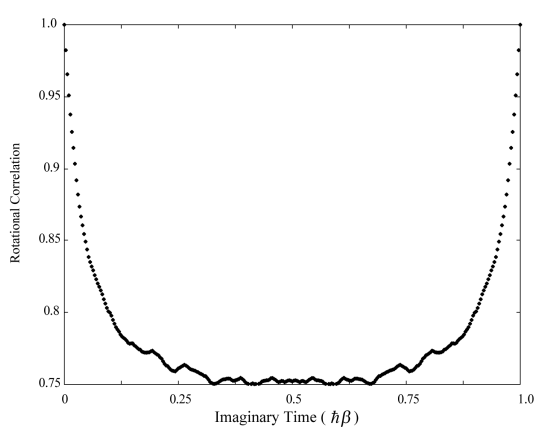
HF-(pH₂)₅₃ の 2.5K における, 虚時間回転相関関数. 黒点はシミュレーション結果であり, 破線は指数関数によるフィッティング.

図 2



CO の 1.0K における, 虚時間回転相関関数. 黒点はシミュレーション結果であり, 破線は指数関数によるフィッティング.

図 3



CO-(pH₂)₅₃ の 1.0K における, 虚時間回転相関関数.

【参考文献】

- [1] H. Katsuki and T. Momose, Phys. Rev. Lett. **84**, 3286 (2000).
- [2] M. Parrinello and A. Rahman, J. Chem. Phys. **80**, 860 (1984)