

### 3P093

CMD 計算により 2.2 K 以上の液体ヘリウムの輸送係数の評価  
(奈良女子大学/理学部化学科・院人間文化研究科化学専攻)

○衣川健一, 今岡春菜

The CMD estimation of transport properties of liquid helium above 2.2 K  
(Department and Division of Chemistry, Nara Women's University)

○Kenichi Kinugawa and Haruna Imaoka

【緒言】 量子液体である液体水素や液体ヘリウム4は、分子の質量が小さく低温であるため、de Broglie の熱的波長  $\lambda = \sqrt{2\pi\beta\hbar^2/m}$  は分子間距離のオーダーに相当し、その波動性を無視することができない。このような波動性を帯びた分子の実時間発展は、擬古典的動力学としての Cao-Voth の経路積分セントロイド分子動力学 (CMD) 計算によって追跡できる。CMD 法では、各分子の Feynman 虚時間経路の平均座標 (セントロイド) が、Feynman-Hibbs 有効ポテンシャルの勾配による力に駆動された擬古典的運動方程式に従って実時間に沿って動いてゆく。発表者は以前液体パラ水素の動的構造因子  $S(k, \omega)$  (局所密度の空間フーリエ成分のパワースペクトル) を CMD から計算し[1]、翌年に発表された中性子散乱実験の結果はそれによく一致した[2]。また一方、時間相関関数の積分値としての輸送係数 (ずり粘性係数、体積粘性係数、熱伝導率) についても、液体パラ水素の広い温度域にわたって実測をよく再現することを報告した[3]。そこでは、量子効果が包含された CMD 結果、および実測の結果はそれぞれの輸送係数が非 Arrhenius 型の温度依存性を示し、低温では高温側で期待されるよりも低い活性化エネルギーで流動することがわかったが、比較のため行った古典極限の MD では挙動は Arrhenius 的であった。このような量子液体特有の非 Arrhenius 的な粘性流動は広義のトンネル効果に由来する。すなわち、これは CMD の描像では Feynman-Hibbs 有効ポテンシャルがもとの物理ポテンシャルに比べて低温ほどスムーズ化されていることに起因する。

CMD トラジェクトリーから座標または運動量の線型関数である物理量の実時間相関関数を計算すると、それは線形応答理論の久保のカノニカル相関関数のよい近似

$$R(t) = \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \langle \hat{A}(-i\tau) \hat{A}(t) \rangle d\tau \approx \langle A^{(C)}(0) A^{(C)}(t) \rangle_C$$

になることが示されている[4]。

動的構造因子や上記3種の輸送係数はいずれも座標・運動量の非線型関数の時間相関関数のスペクトルあるいは積分値であるにもかかわらず、液体パラ水素の計算結果と実測との一致がよいのは興味深い。

一方、液体ヘリウム4は、液体水素と並び典型的な量子液体であるが、2.17 K 以下で超流動状態に転移する。超流動状態で特に著しい輸送物性の特徴は熱伝導率が発散することである。超流動性はヘリウム原子の波動性に加えて Bose 統計性に由来

する。CMD には Bose 統計が含まれていないが、その Boltzmann 統計近似の枠内で、超流動に転移するまでの 2.2 K 以上の常流動状態のヘリウム 4 の輸送的性質がどの程度まで CMD で再現できるかを本研究で調べた。

【方法】ヘリウム 4 原子間相互作用には Aziz の 1992 年のポテンシャル関数[5]を用いた。発表者らの規準振動 CMD アルゴリズム[6]を用い、周期境界条件を課して、原子数 256 とした。輸送係数の評価に影響が出るのを避けるため、セントロイドには Nosé-Hoover 鎖の熱浴を接続しなかった。温度は、1.7, 2.1, 2.5, 3.0, 3.4, 4.0 K ととった (2.17 K 以下は超流動温度域)。密度は飽和蒸気圧密度とした。CMD のトラジェクトリーは各温度の平衡状態で 2.5 ns 間計算し、そこから輸送係数  $K$  (熱伝導率、ずり粘性係数、体積粘性係数) を、それぞれ熱流、応力テンソルの非対角成分、対角成分をセントロイド表示 (擬古典表示) したものの時間相関関数 (カノニカル相関関数  $R(t)$  の近似とみなす) より、Green-久保公式

$$K = \text{const.} \times \int_0^{\infty} R(t) dt$$

によって評価した。

【結果・考察】 図 1 に本研究で計算された液体ヘリウム 4 のずり粘性係数の温度依存性を実測値と併せて示す。同時に、参考のため液体水素の値 (CMD および実測値) もプロットした。体積粘性係数および熱伝導率の結果、ならびに考察は、当日の発表に譲る。

【結論】 いずれの輸送係数も 2.2 K 以上の常流動状態では、実測値とよく一致した。従って Bose 統計を含まない CMD 計算

で常流動ヘリウム 4 の輸送的性質は再現できるといえる。超流

動温度域では熱伝導率の発散が実測で観察されるが、この兆候はもちろん本計算では見られなかった。その他詳細な議論は当日行いたい。

【参考文献】 [1] K. Kinugawa, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 454 (1998). [2] F. J. Bermejo et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5359 (2000). [3] Y. Yonetani et al., *J. Chem. Phys.* **119**, 9651 (2003); **120**, 10624 (2004). [4] S. Jang et al., *J. Chem. Phys.* **111**, 2357 (1999). [5] R. A. Aziz et al., *Mol. Phys.* **77**, 321 (1992). [6] K. Kinugawa et al., *J. Chem. Phys.* **106**, 1154 (1997). [7] D. E. Diller, *J. Chem. Phys.* **42**, 2089 (1965). [8] J. M. Goodwin, *J. Phys. E* **6**, 452 (1973); *Physica* **76**, 177 (1974).

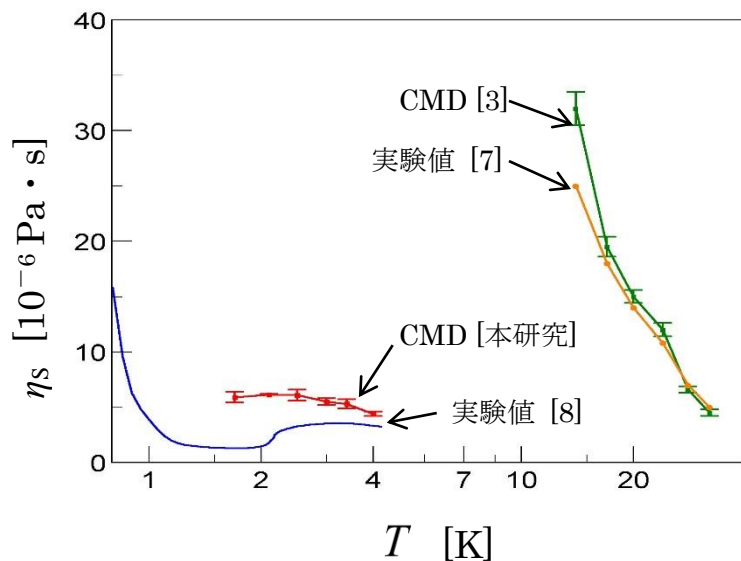


図 1. 液体水素と液体ヘリウム 4 のずり粘性係数の温度依存性 (高温側データ: 液体水素; 低温側データ: 液体ヘリウム 4. いずれも飽和蒸気圧下密度) .