

超臨界ヘリウム4の静的・動的詳細状態と原子の量子性の及ぼす影響の 経路積分分子動力学計算による解明

奈良女大院・人間文化
竹元 亜由美, ○衣川 健一

Path integral molecular dynamics exploration of the static and dynamic detailed states and the influence of the atomic quantum nature in the supercritical helium-4

Ayumi Takemoto and ○Kenichi Kinugawa
*Division of Chemistry, Graduate School of Humanities and Sciences,
Nara Women's University, Japan.*

【Abstract】 Detailed states hidden in the supercritical state of ^4He were revealed by the isothermal-isobaric path integral centroid molecular dynamics simulations. The thermodynamic, structural, dynamic, and quantum boundaries were detected from the detailed analysis of relevant physical properties. We clarified the atomic quantum dispersion effect on the state and the thermodynamic properties. It is found that the Widom line is not only the thermodynamic boundary but also the quantum boundary which separates the temperature dependence of isobaric quantum wavelength of atoms. The milder temperature dependence of this wavelength in the liquid(like) state causes the lower isobaric heat capacity in this state than in the gas(like) state. With use of the pseudo-Clapeyron equation, the milder slope of the boiling line and the Widom line than in classical fluids is also explained by this effect or, equivalently, the decreasing kinetic energy with temperature in the liquid(like) state.

【目的】 近年臨界点以上の高圧高温の超臨界流体において、各種の物理量を基にした尺度によって区別できる複数の詳細状態が存在することが明らかになってきた[1]。例えば、 P - T 平面上で定圧熱容量 C_p 極大を与え気液境界線の延長ともみなせる Widom 線を境に、流体の性質が「液体様」「気体様」に区別できることが明らかになっている。また、動的性質に関して液体様・気体様の区別をする Frenkel 線など、他にも超臨界状態における詳細状態の研究は現今の物理化学の一大テーマとなっている。しかし対象は専ら古典流体であり、量子流体である超臨界 ^4He に対してこの観点からの研究は稀である。本発表では超臨界 ^4He の詳細状態と原子の量子性・波動性が及ぼす効果を経路積分セントロイド分子動力学 (CMD) 計算によって調べた成果を述べる。

【シミュレーション手法】 定温定圧アンサンブルに対し、256 原子のバルク系の Nosé-Hoover-chain-Andersen 型の normal-mode CMD 計算を、臨界点を中心に計 636 点の P , T 条件に対して行った。 ^4He 原子間相互作用には、Aziz の HFD-B3-FC11 ポテンシャル[2]を用いた。各点での平衡状態で 200,000 ステップ(200 ps)から物理量を求めた。

【結果と考察】 A. 詳細状態の検出 計算された P - V 関係より、計算上の臨界圧力 P_c は 5.0 bar, 臨界温度 T_c は 9.0 K と決定された。解析して得られた熱力学的、構造的、動的状態境界を換算 P - T 面 (**Fig. 1**) に示す。Widom 線, Frenkel 線等以外にも、新しい criterion による状態境界を検出した。一般的な特徴として、種々の物理量に由来する状態境界が必ずしも一致しない。Frenkel 線は古典流体と同様に、気液境界線上の

0.73–0.76 T_c から分岐した。フォノンの状態密度の振動数依存性の冪 $\beta = 0$ の境界線と気液境界線で挟まれた領域は、動的な亜臨界状態であることもわかった。

B. ^4He 原子の量子効果 Feynman 虚時間経路の平均自乗変位[3]の最大振幅の平方根 λ_{quantum} は、原子の量子分散の空間的な広がりを表す。一定圧に対する λ_{quantum} の温度依存性 ($\lambda_{\text{quantum}} \sim T^\chi$) を調べたところ、ちょうど Widom 線を境に冪 χ が、液体様状態で-0.3、気体様状態で-0.5 と変わった。すなわち、Widom 線が量子性境界線にもなっている。また、絶対エントロピーを、理想エントロピー (Sackur-Tetrode 式) に含まれる de Broglie の熱波長 $\lambda_{\text{dB}} (= h / \sqrt{2\pi m k_B T})$ を λ_{quantum} に取り代えた式と、動径分布関数から得られる過剰エントロピーとの和として求めた。これより $C_p = (\partial S / \partial \log T)_p$ で評価された C_p は、液体様、気体様状態の直接的に求めた C_p あるいは実測値をよく表した。この解析の結果、液体様状態では、気体様状態より冪 χ が緩いことが C_p を著しく低下させていることがわかった。これは、Widom 線の温度以下の液体様状態では量子論的運動エネルギーが温度の減少関数である事実と等価である。これらは温度上昇とともに Feynman 虚時間経路を表す necklace が収縮することによって由来しており、結局、液体様状態では運動エネルギーから C_p への寄与は、驚くべきことに負となる。

また、気液境界線または Widom 線を跨いだ、相転移または状態転移において、(pseudo-)Clapeyron 式 [4]からそれぞれの状態境界線の

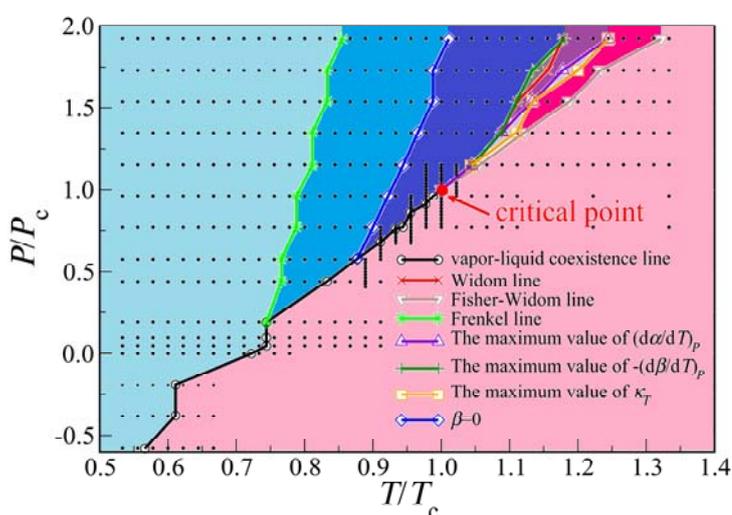


Fig. 1. The state diagram of ^4He .

換算圧力温度の傾き $d\tilde{P} / d\tilde{T}$ を求めたところ、Fig. 1や実測の傾向をよく再現した。 ^4He はこの傾きが古典流体に比べて小さいが、これも上記の運動エネルギーの負の温度依存性、すなわち量子分散の効果が原因であることがこの解析からわかった。

【結論】 ① ^4He の臨界点近傍の超臨界状態に隠れていた詳細状態を解明した。詳細は当日に譲る。状態図上の量子的特徴は、気液境界線・Widom 線の傾きが古典流体よりも緩いことであり、原因は次項以下で述べる原子の量子分散であることが解明された。② Widom 線は C_p 極大線であると同時に、量子性境界線にもなっている。この量子性境界は、原子の量子分散の空間的な広がり λ_{quantum} の温度依存性が変化する境界である。③ ^4He の液体 (様) 状態の C_p が、気体 (様) 側に比べて著しく低い原因は、この原子の量子分散の温度依存性が緩いことにある。これは、原子の量子論的運動エネルギーが液体 (様) 側でのみ温度に対する減少関数である事実と等価である。この量子分散効果は ^4He に限らず、 H_2 , Ne , ^3He に共通すると考えられ、実測で観察される量子流体の液体 (様) 状態に共通する C_p の特異性の原因がこれで説明できる。

【参考文献】

- [1] P. F. McMillan et al., *Nat. Phys.* **6**, 479 (2010).
- [2] R. A. Aziz et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1586 (1995).
- [3] A. L. Nichols et al., *J. Chem. Phys.* **81**, 5109 (1984).
- [4] D. T. Banuti, *J. Supercrit. Fluids* **98**, 12 (2015).