

2C11 分子の回転自由度を露わに考慮した経路積分ハイブリットモンテカルロ法の開発：量子液滴内の分子の溶媒和に向けて

(分子研) 三浦伸一

【序】 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。例えば、粘性率が極めて小さい (~ 0)、熱伝導効率が桁違いに良いなどの性質が挙げられる。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。液体ヘリウム内に溶質、特に分子を導入することは非常に困難なことが知られているが、ナノスケールの液滴ヘリウムを用いることにより種々の分子を媒体内に孤立化できることがわかってきた。これらの系に対する分光学的な測定から明らかになってきたことは、超流動ヘリウム内の化学的なプロセスは媒体の量子性に由来する様々な“奇妙な”振る舞いを示すということである[1]。極めて印象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。この分子は液滴の内部で溶媒和しているにもかかわらず、その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何らかの形でこのような状況が成立していることを示唆している。本研究では量子液滴内での分子の溶媒和を微視的なレベルで明らかにするために、分子の回転自由度も露わに量子化する経路積分シミュレーション法の開発を行った。

【方法論】 液滴ヘリウム内に線形分子が溶媒和している系について考える。これは上記の OCS 分子の系を念頭においている。線形分子は剛体回転子であると仮定する。この系の分配関数は逆温度 β の密度演算子の対角和で表される。この密度演算子を逆温度 $\beta = 1/M$ の密度演算子 M 個の積であらわし、各分割点 (添え字 s でラベルする) に座標基底を挿入すると、分配関数は逆温度 β での密度行列の積を多重積分したものとして表すことができる。この逆温度 β (つまり温度 MT) での密度行列に高温での近似式を適用することにより経路積分公式が得られる。系が並進自由度のみであれば、この分配関数はバネで結合したビーズからなる古典的な高分子の配位積分と数学的に等価であることが示される。さらに分子の回転自由度を考慮するためには、自由回転子の密度行列の表式が必要である。これは[2]

$$\rho^{\text{rot}}(\Omega^{(s)}, \Omega^{(s+1)}; \tau) = \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\mathbf{e}^{(s)} \cdot \mathbf{e}^{(s+1)}) e^{-\tau l(l+1)B}$$

と書くことができる。ここで P_l は l 次のルジャンドル関数、 $\Omega^{(s)}$ は虚時間スライス s での分子の配向、 $\mathbf{e}^{(s)}$ はその分子軸の方向を表す単位ベクトル、 B は分子の回転定数を表す。この部分は並進自由度であればビーズ間の調和相互作用に対応する部分である。経路積分シミュレーションを行う際には上記の l を変数としてサンプリングを行うことも考えられるが[2]、本研究では並進自由度と同様に回転自由度を取り扱うために以下の“ポテンシャル”を新たに

定義する[3]：

$$W^{\text{rot}}(s, s+1) \equiv -\frac{1}{\beta} \ln \rho^{\text{rot}}(\Omega^{(s)}, \Omega^{(s+1)}; \tau)$$

このポテンシャルを回転の“ルジャンドルポテンシャル”と呼ぶことにする。このポテンシャルにより、“高分子系”の相互作用関数は、並進自由度の調和ポテンシャル、回転自由度のルジャンドルポテンシャル、および分子間相互作用に起因する項の和であらわすことができる。本研究では、この“高分子系”をハイブリットモンテカルロ法によりサンプリングを行う。通常メトロポリス法では局所的に変数の更新を行うが、ハイブリットモンテカルロ法では運動方程式を用いて全ての変数を効率的に更新する。我々は既にボーズ液体に対するハイブリットモンテカルロ法を開発しており超流動相の実現に成功している[4]。さらに回転自由度を含む“高分子系”の運動方程式を導くために、並進自由度に関しては従来どおり仮想運動量を導入し、回転自由度に関しては新たに仮想角運動量を導入する。当日は、この方法論を OCS-He 系に対して適用した例について示す。さらに分配関数を高温の密度行列を用いて表す際に、交換子 $[\hat{v}, [\hat{T}, \hat{v}]]$ (T と V はそれぞれ運動エネルギー及びポテンシャルエネルギー演算子) を取り入れた通常用いられるものよりも高精度の近似[5]を用いた例についても議論する。

【参考文献】

- [1] J. P. Toennies and D. F. Vilesov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 1 (1998), and references therein.
- [2] D. Marx and M. H. Muser, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R117 (1999), and references therein.
- [3] 本研究では経路積分ハイブリットモンテカルロ法の構築を行ったが、“ルジャンドルポテンシャル”を用いれば、経路積分分子動力学法を構築することもできる。
- [4] S. Miura and J. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **120**, 2160 (2004).
- [5] M. Takahashi and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 3765 (1984).