

3B02

超流動ヘリウムクラスター内の分子の量子論的溶媒和

(分子研) 三浦伸一

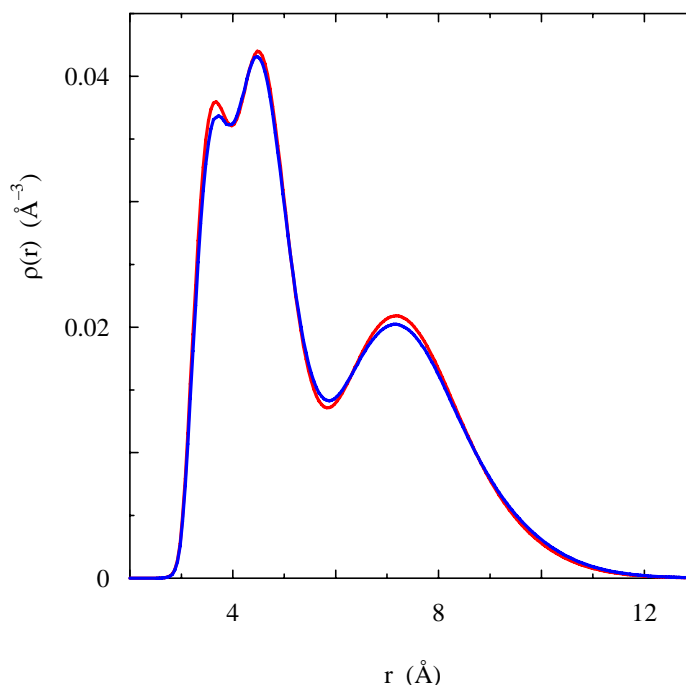
miura@ims.ac.jp

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。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明らかになってきたことは、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である[1]。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。本研究ではこの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を開発し、ヘリウムクラスター内の硫化カルボニル分子に対して適用した。

硫化カルボニル分子は剛体回転子であると仮定する。硫化カルボニル-ヘリウム系に対する分配関数は経路積分法を用いることにより、“古典的な高分子系”に射影することができる。並進の自由度は良く知られているように調和的なばねで結合されている高分子として表すことができる。分子の回転自由度はこのような簡単な関数系で表すことはできないが、新たに“ルジャンドルポテンシャル”と呼ばれるものを導入することにより並進自由度と同等な取り扱いを可能とした。つまり“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、この古典系に対して分子動力学法に基礎を持つハイブリットモンテカルロ法を構築した。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超流動相の実現に成功している[2]。さらに溶質分子の回転自由度を含む“高分子系”のサンプリングを行うために、新たに仮想角運動量を導入し運動方程式を導いた。

シミュレーションは、64 個のヘリウムと一つの硫化カルボニル分子からなる系に対しておこなった。系の温度は 0.37 Kとした。この温度は上述の実験条件に対応する。ヘリウム原子間相互作用はAzizら[3]によって提案されたものを用い、硫化カルボニル分子-ヘリウム間の相互作用はHowsonとHuston[4]によって決定されたものを用いた。溶媒であるヘリウム原子(${}^4\text{He}$)はボーズ統計に従う。比較のため、ボルツマン統計に従う系に対する計算も行った。計算より硫化

カルボニル分子は、クラスター全体の重心付近に局在していることがわかった。またその分子の周りには発達した溶媒和殻が見られた（密度プロファイルを図に示す）。特に密度プロファイルの第一ピークはバルクのヘリウムの密度の二倍以上となる。図から見て取れるように、溶媒和殻の構造には統計の効果はあまり見られない。相互作用最小に対応する場所のピークが、ボーズクラスターの場合はボルツマンクラスターと比べてわずかに低くなる程度である。さらに分子の回転自由度のゆらぎをしらべるために、虚時間における双極子-双極子相関関数を計算した。この場合は溶媒の統計の効果は顕著にみられた。特にボーズ統計を考慮した場合の相関関数は自由回転子の表式を用いて良くフィッティングすることができた。またこれより評価した分子の有効慣性モーメントは、実験値と良い一致を示した。これより今回の計算が実験で見られた自由回転子様の振る舞いを再現できていることがわかる。溶媒和構造と有効慣性モーメントとの関係は当日議論する。また時間が許せば、クラスターのサイズとその超流動性の発現についても示したい。



図： 硫化カルボニル分子周りのヘリウムの密度プロファイル。分子の重心からの距離の関数として示してある。青線はボーズクラスター、赤線はボルツマンクラスターの結果を示す。

【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] R. A. Aziz et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1586 (1995).
- [4] J. M. M. Howson and J. M. Huston, *J. Chem. Phys.* **115**, 5059 (2001).