

## 3E12

### ヘリウムクラスター内の分子の回転運動と超流動性

(分子研) ○三浦 伸一

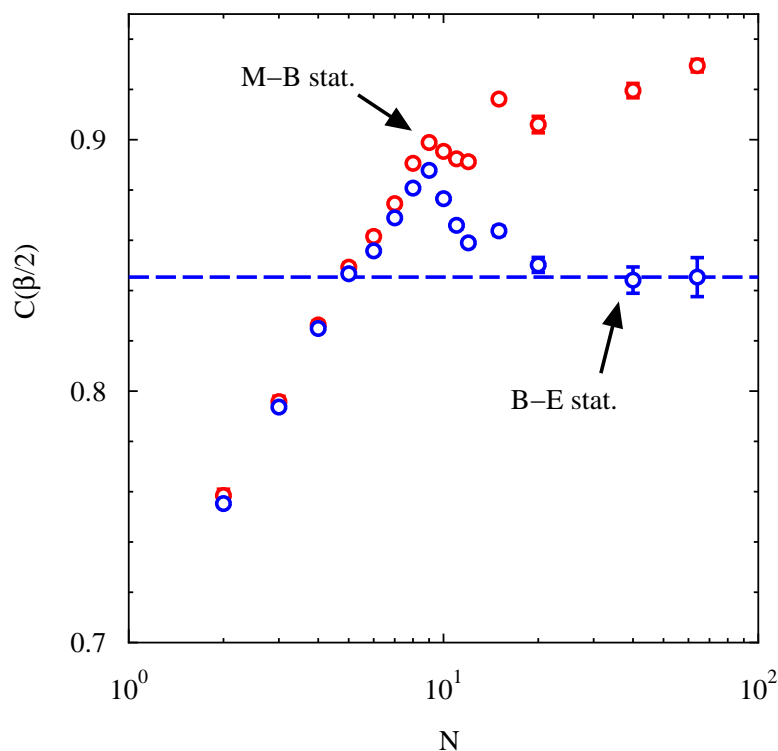
miura@ims.ac.jp

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[1]。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、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が明らかになってきた。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超流動性が分子のダイナミクスに劇的な変化を与えることを示している。昨年度の討論会で硫化カルボニル分子をドープしたヘリウムクラスター（ヘリウム原子数  $N=64$ ）に対して講演者の開発した経路積分ハイブリットモンテカルロ法[2,3]を適用した結果を示した。計算より虚時間の双極子-双極子相関関数は自由回転子様の振る舞いをしめし、評価した有効慣性モーメントは液滴に対する実験値と良い一致を示した[3]。

さて、有効慣性モーメントは硫化カルボニル分子が周りのヘリウム原子と相互作用することにより気相の値よりも大きくなることが知られている。最近、実験的に有効慣性モーメントを、 $N$  が 1 ~ 8 個までのクラスターに対してそれぞれ決定することに成功した[4]。有効慣性モーメントは粒子数が増えると単調に増大し、 $N=5$  のクラスターで液滴での実験値に到達する。さらに粒子数が増えると、 $N=8$  まで単調に増大することがわかった。この実験が示唆することは、もしさらに粒子数を増やすことができれば量子論的溶媒和の効果があらわれ、有効慣性モーメントは減少しはじめ、最終的には液滴での値に収束するはずである。つまり  $N$  の小さなヘリウム-硫化カルボニル分子の複合体として振る舞っている領域から、超流動ヘリウムによる溶媒和状態への遷移が見られるだろう。本研究では、実験で得られている数個のクラスターと液滴の実験とのギャップを埋めるために、経路積分ハイブリットモンテカルロ法を用い、分子の回転の量子力学的なゆらぎをヘリウム原子数の関数として系統的に検討した。計算はヘリウム原子がボーズ統計に従うとして行った。さらに比較のためボルツマン統計に従う系に対しても計算を行った。

まず密度プロファイルの原子数依存性について調べた。粒子数が少ないところ ( $N=5$  まで) では、ヘリウム-OCS 分子間の相互作用が最小となる炭素原子周りに原子が局在し、分子軸に垂直な方向にドーナツ型の密度分布を示す。さらに粒子数が増えるとその他の酸素あるいは硫黄原子付近の相互作用極小にも分布するようになり、およそ  $N=20$  くらいで第一溶媒和殻がヘリウム原子で完全に満たされる。この傾向はボーズおよびボルツマンクラスターに共通である。次に虚時

間での双極子-双極子相関関数の特徴的な値 ( $\tau=\beta/2$ ) をヘリウム原子数の関数として右図に示す。まず、原子数が少ないところからおよそ  $N=8$  程度まではボーズ統計の効果はあまり顕著ではないことが見てとれる。さらに原子数が増えると、ボルツマンクラスターでは平均として単調に増大するのに対して、ボーズクラスターでの値は大きく反転し減少を始め、 $N=20$  程度でより大きなクラスターでの値にほぼ収束する。ボーズクラスターとボルツマンクラスターとの間で大きな変化が現れ始めるところを詳細に解析すると ( $N=10$ )、異なる極小にあるヘリウム原子間でボーズ統計に由来する交換が起こり、分子軸を含む平面内で分子全体を包むような“交換経路”が出現することがわかった。



図： 双極子-双極子相関関数  $C(\tau)$  の  $\tau=\beta/2$  での値をヘリウム原子数  $N$  の関数として示す。青丸はボーズクラスター、赤丸はボルツマンクラスターでの計算結果。波線は  $N=64$  での値を示す。

さらに超流動密度の粒子数依存性を調べると、この変化があらわれるサイズでクラスターの超流動密度の割合が急速な増大を始め、 $N=20$  で系の 80% 程度のヘリウムが超流動成分として振る舞うことがわかった。これは上述のヘリウムの交換経路の幾何的な配位の帰結である。また第一溶媒和圏が満たされれば超流動液滴で見られた自由回転子様の振る舞いが実現されることがわかった。

### 【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] S. Miura, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S3259 (2005).
- [4] J. Tang *et al.*, *Science* **297**, 2030 (2002).