

平成 22年 4月 7日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2010

課題番号：19550026

研究課題名（和文） 量子ナノ液滴内の分子過程に関する理論的研究

研究課題名（英文） Theoretical study on molecular processes in quantum nanodroplets

研究代表者

三浦 伸一（MIURA SHINICHI）

金沢大学・数物科学系・准教授

研究者番号：10282865

研究代表者の専門分野：理論化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：量子クラスター、ヘリウム液滴、超流動、経路積分法

## 1. 研究計画の概要

近年、極低温下における量子凝縮系で生じる化学的なプロセスへの関心が高まっている。超流動状態にあるナノサイズの液滴ヘリウムを舞台として、その内部（あるいは表面）に捕捉された分子系が分光学的に測定可能となってきたことによりその興味は加速されている。媒体である超流動ヘリウムはその名が示すように粘性率がゼロで特徴づけられる量子力学的な液体状態である。このような特異な環境下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？ナノ液滴を用いた実験技術の進歩によりこの問いに鋭く迫ることが可能になってきた。これまでの分光実験から、液滴内の化学的なダイナミクスは様々な“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。液滴に捕捉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。本研究課題では、この超流動クラスター内での分子過程の微視的な描像を確立するために、新規量子シミュレーション手法の開発も含めて理論的に研究を行う。

## 2. 研究の進捗状況

当グループでは、線形分子をドーブしたヘリウムクラスターを比較的小さなサイズから中程度のサイズ領域まで量子シミュレーション法を用いて調べてきた。計算からクラスターのヘリウム原子が10個程度になると超流動性を発現し、内部に閉じ込められた分子の回転ダイナミクスに大きな影響を与えることを明らかにした。また、これには分子のまわりに存在するヘリウム原子間のボーズ統計に由来する量子力学的な効果が重

要な役割を果たすことを示した。

これらのシミュレーションでは、ヘリウムの粒子数は、60個程度まで調べられている。これまでは、溶媒和した分子のダイナミクスは、この程度の大きさでナノ液滴（ヘリウム原子数千個程度）での振る舞いに収束すると考えられてきた。しかしながら、ごく最近の分光実験の結果から、ナノ液滴へ向かって、分子の分光定数がサイズに関する予期しなかった振動的な振る舞いを示し、60個程度では、まだナノ液滴の極限に到達していないことが明らかになってきた。

本研究課題では、ナノ液滴の量子シミュレーションを可能とするために、新規な手法の開発を行っている。60個程度のクラスターのシミュレーションは、有限温度の経路積分法に基づく方法で行ってきた。この手法は、クラスターのサイズが増大するにつれて、ボーズ統計を満足するためのサンプリングの部分が極端に遅くなることにより、ナノ液滴の計算に適用はできない。そこで本研究では、特にクラスターの基底状態に着目し、その計算を精密に実行できる変分経路積分法に基づくシミュレーション手法の開発を行っている。この手法は、上述の問題がないために大規模系への適用が可能である。ベンチマークとして、この手法を液体および固体ヘリウムに適用し、その性能を確認した。

## 3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。

（理由）

研究代表者は、分子をドーブした超流動ヘリウムクラスターを実施し、溶媒和した分子

が、“自由回転”していることを示した。現在までに中程度のクラスターサイズ領域までを計算でカバーできている。また、ナノ液滴を念頭におきた大規模計算を可能とする新しい手法のベンチマークはほぼ終了したため、おおむね順調に進展していると言えるであろう。

#### 4. 今後の研究の推進方策

まず、2009年度までに開発した新規量子シミュレーション法を、大規模系の計算のための更なる改良を施す。これは高次の近似をモンテカルロ法的に取り込むものであるが、方法的には現在までの手法の自然な拡張である。その後、この方法をヘリウムナノ液滴へ適用していく予定である。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

1. S. Miura, “Quantum rotational fluctuation of a linear molecule doped in superfluid helium clusters” J. Phys.: Condens. Matter, vol. 20, 494205-494208, 2008, 査読有
2. S. Miura, “Quantum fluctuations of an OCS molecule in superfluid helium-4 clusters”, AIP Conf. Proc., vol. 1046, 11-14, 2008, 査読有
3. S. Miura, “Molecular dynamics algorithms for quantum Monte Carlo methods”, Chem. Phys. Lett. vol. 482, 165-170, 2009, 査読有

[学会発表](計11件)

1. S. Miura, “Path integral hybrid Monte Carlo study of an OCS molecule doped in the superfluid helium clusters”, 7th Liquid Matter Conference, June 27, 2008, Lund, Sweden.
2. S. Miura, “Molecular dynamics algorithms for quantum Monte Carlo methods”, The 69th Okazaki Conference on “New Frontier in Quantum Chemical Dynamics”, February 23, 2010, Okazaki, Japan.