

機関番号：13301

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

研究成果の概要（和文）：分子をドーピングしたヘリウムクラスタの量子シミュレーションを実施し、クラスタサイズの増大とともに分子の回転ゆらぎが質的に変化し、クラスタが超流動性を発現することを示した。また中規模程度のサイズ領域に見られる回転定数のサイズ依存性の振動が見られることが実験示されていたが、この振動を計算により理論的に実現した。一方で大自由度系の厳密基底状態計算が可能な変分経路積分分子動力学法の開発もあわせて行った。

研究成果の概要（英文）： Path integral hybrid Monte Carlo calculations have been performed for doped helium clusters. It was demonstrated that the rotational fluctuation of the dopant shows qualitative change with increasing the size of the cluster, which is associated with the onset of the superfluidity. We also computationally realized the oscillatory behavior in the size dependence of the rotational constant in the medium size range,  $20 < N < 70$ . On the other hand, a novel quantum simulation method has been developed to calculate the exact ground state of many-body systems. This is called the variational path integral molecular dynamics method. This is a promising method for large-scale quantum simulations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：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、ヘリウム液滴、超流動、経路積分法

## 1. 研究開始当初の背景

近年、極低温下における量子凝縮系で生起す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。研究開始当初は、このようなプロセスの理論的な解明が待たれていた。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、この超流動液滴（およびクラスター）内での分子過程の微視的な描像を確立するために、分子をドーブしたヘリウムクラスターのシミュレーションを実施することを目的とした。また、大規模計算を可能とするために新規な量子シミュレーション手法の開発を目指した。

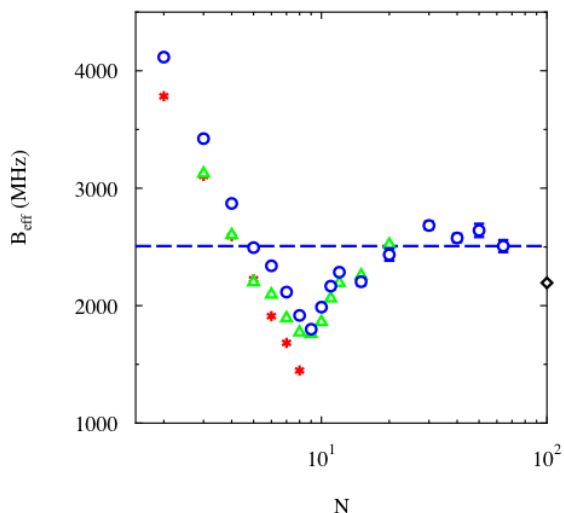
## 3. 研究の方法

量子シミュレーションには、研究代表者が開発した経路積分ハイブリットモンテカルロ法を用いた。この手法は、ヘリウム原子系が従うボーズ統計を満足するために原子間の“交換”を熱浴法に基づく手法で行い、粒子の経路のサンプリングを分子動力学法に基づき行う、複合アルゴリズムである。またドーブした分子は剛体モデルであるが、この取扱いも研究代表者が開発したルジャンドルポテンシャル法を用いた。

一方で大規模計算を可能とするための新規な量子シミュレーション手法の開発も行った。この方法は、多粒子系の基底状態の精密を可能とするものであるが、詳細は研究成果の節で述べる。

## 4. 研究成果

硫化カルボニル分子をドーブしたヘリウムクラスターをサイズを変えて、クラスターの超流動性とその中での分子の回転ゆらぎの相関について量子シミュレーション法を用いることにより理論的に調べた。計算は、当グループで開発している経路積分ハイブリットモンテカルロ法を用いた。実験で得られている回転定数のサイズ依存性を解析した。計算からヘリウム原子数が少ない時は、分子とヘリウム原子の複合体的な振る舞いを示すが、その原子数が10を越えると量子力学的な溶媒和状態にうつり、回転ゆらぎの特性が変わる。それがクラスターにおける超流動性の発現と関わっていることを示した。特に経路積分法で表したときのヘリウム原子が特徴的な配位をとると、“自由回転様”の振る舞いを引き起こすことがわかった。これはヘリウム原子がボーズ統計に従っていることの直接の帰結であるが、仮想的にヘリウム原子がボルツマン統計に従っているク



ラスターの計算も併せて実行することにより、その事実を明確に示した。図にドーブした分子の回転定数のサイズ依存性を示す。青丸が本シミュレーション、赤い星は実験、緑三角は別の基底状態に特化したシミュレーションの結果、黒ダイヤはナノ液滴の実験結果を示している。回転定数は有効慣性モーメントの逆数に比例するが、サイズが小さい領域ではサイズの増大と共に慣性モーメントが大きくなり、10個程度で反転して逆小さくなることを意味している。これはクラスターが超流動性を発現して、分子の回転運動と溶媒のゆらぎのデカップルが進行していることに由来する。またごく新しい実験では、回転定数のサイズ依存性に非自明な振動があることが明らかになってきた。ヘリウム原子数  $N$  が  $20 < N < 70$  程度の領域である。この領域では、ドーブされた分子の第一溶媒和殻が既に閉じており、第二溶媒和殻が段々と成長してくるところである。従来のナイーブな描像では、回転ゆらぎを特徴づけている有効慣性モーメントは第一溶媒和殻にいるヘリウム原子が主に寄与していると考えられていたので、予想外の結果であった。研究代表者は、さらにこのサイズ領域での計算を増やし、実験でみられる振動は確かに理論的にも実現できることを示した。またナノ液滴の実験は、ヘリウム原子数が数千程度であるが、上述の実験は原子数が70個程度では、まだナノ液滴の極限に達していないことが示された。つまり原子数が100から1000個程度の領域で何らかの質的な転移があることが示唆されている。このような大規模系のシミュレーションを可能とするためには新しい手法の開発が必要となってきた。この問題は現時点でもまだ未解決である。当グループではまず手法の開発を実施することにした。

当グループはこれまでに関連のあるボーズ粒子系に対する経路積分ハイブリットモンテカルロ法を開発してきた。この方法は小、

中規模のボーズクラスターの物性を高精度に計算することができる。しかしながら、実験でしばしば用いられているナノ液滴クラスの大きさ（千から数千原子程度）になると幾つかの数値的な問題点を孕んでくる。特に、系のボーズ対称性を満足させるための置換サンプリングはクラスターのサイズと共に著しく困難になる。この問題を克服するために新しい量子シミュレーションの方法を開発した。変分分子動力学法と変分経路積分分子動力学法という方法である。両者の方法とも多粒子系の基底状態を精密に計算するように設計された方法である。前者の方法は、粒子間の相関を考慮した試行関数に対する確率分布を拡張系の方法に基づく分子動力学法により計算するものである。試行関数のパラメータを変えて計算を実行することにより、波動関数の最適化を行うことができる。後者の方法は、試行関数を出発点として、射影演算子を作用させ自動的に基底状態を取り出す方法である。この射影演算子を経路積分で表すために、変分経路積分法と呼ばれる。本研究では、分子動力学法でこの計算を実現する手法の開発をした。分子動力学法を用いるために高並列化が可能となり、超並列計算機に適した手法と言えよう。

変分経路積分法の特筆すべき点は、(特にボーズ粒子系は)数値的な厳密解を得ることができることにある。ベンチマークとして、簡単な調和振動子の系に適用し、解析的な解とシミュレーションの結果を系統的に比較すると共に、変分経路積分分子動力学法から得られた数値解が厳密解と一致することを示した。さらに現実的な系として、超流動状態にある液体ヘリウムに適用し、その物性を高精度で計算できることを示した。この手法は、上述の置換サンプリングに関する問題を含まないために、大規模系にも適用可能である。

さらに変分経路積分分子動力学法を固体ヘリウムに適用し、その物性を高精度で計算できることを示した。これは、用いた試行関数は、系の並進対称性を破らないものであるが、このような貧弱な試行関数でも対称性の破れた正しい答えを自動的に取り出せることを意味している。これは、固体・液体状態が共存するような量子クラスター／液体のような場合でも、有効な方法であることを示しており、類似の拡散モンテカルロ法にはない特徴である。

実在の系に適用する一方で、方法の更なる効率化を施した。射影演算子の経路積分表示を得るためには通常はプリミティブ近似というものが用いられている。計算効率を高めるためにこの近似よりも高次の近似を採用し、変分経路積分分子動力学法およびハイブリットモンテカルロ法を構築した。液体ヘリウ

ムに対するベンチマーク計算より、特にハイブリットモンテカルロ法を用いると飛躍的に効率が向上することが示された。

本課題で洗練を受けた変分経路積分分子動力学法はヘリウムナノ液滴のような大規模計算に有効に働くことが期待される。また、手法の開発途上で分子集合体の量子振動状態の計算にもこの手法が極めて有効に働くことが明らかになってきた。今後は量子クラスターはもとより分子系の精密な計算に大いに役立つことが期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(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 5 件)

- ①. S. Miura, “A variational path integral molecular dynamics method applied to molecular vibrational fluctuations”, Mol. Simu. in press, 査読有
- ②. S. Miura, “A variational path integral molecular dynamics study of a solid helium-4”, Comp. Phys. Commu. vol. 182, 274-276, 2011, 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
- ④. S. Miura, “Quantum fluctuations of an OCS molecule in superfluid helium-4 clusters”, AIP Conf. Proc., vol. 1046, 11-14, 2008, 査読有
- ⑤. 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

[学会発表] (計 21 件)

- ①. S. Miura, “Variational path integral molecular dynamics method applied to molecular vibrational fluctuations”, International Symposium on Computational Science 2011, February 16, 2011, Kanazawa, Japan.
- ②. S. Miura, “Molecular dynamics and hybrid Monte Carlo algorithms for the variational path integral with a fourth-order propagator”, Pacificchem 2010, December 15, 2010, Honolulu, USA.
- ③. 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.
- ④. 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.

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし