

量子統計力学的分子動力学シミュレーションによる液体水素の集団励起の予言とその検証および発展

○衣川健一(奈良女子大・理), F.J. Bermejo (Consejo Superior de Investigaciones Cientificas),
長尾秀実(金沢大・理), 太田浩二(産総研), 芦田尚子(奈良女子大・院・人間文化)

【緒言】 経路積分セントロイド分子動力学(セントロイドMDまたはCMD)法によって1998年に予言した液体パラ水素の集団励起の様相[1]が、その後、1999–2001年の欧州における中性子散乱実験[2-3]によって観測・確認されたことについて述べる。CMDはその名称の通り、一種の半古典近似に基づく量子統計力学的なシミュレーションであるが、温度の定義されうる多自由度の系($N \sim 10^2$ - 10^3)に対して実際容易にその実時間量子ダイナミクス、すなわち観測量としての実時間相関関数が計算される。一方、液体パラ水素は代表的な量子液体で、水素分子の de Broglie 熱的波長は分子間距離の程度に及び、古典論による取り扱いができない。実験的にも、そのダイナミクス、とりわけ集団運動について満足な知見が得られてきたとは言い難かった。液体水素に対する講演者のCMD(1998年)計算以前には、1973年に Carneiro らが行った中性子非弾性散乱実験[4]による動的構造因子 $S(Q, \omega)$ のやや不満足なスペクトルが、この物質中の分子の集団運動に関する唯一の知見であった。筆者は CMD シミュレーションによって液体パラ水素の動的構造因子を計算したが[1]、その結果とこの Carneiro との実験結果との比較は、後者のデータの不完全さゆえあまり興味をそそるものではなかったかもしれない。しかし、その後、欧州の中性子実験グループが相次いで、非弾性散乱実験の結果がこのCMDの計算結果と一致することを報告した。一つは、Bermejo らの干渉性非弾性散乱実験(1999年)[2]で、彼らは広 Q 範囲にわたってCMDの結果と少なくとも半定量的に一致する結果を報告した。もう一つは最近の Zoppi らによる非干渉性散乱実験である[3]。両者ともに、古典極限によるMDでは実験結果を全く再現しないことが示されている。本研究では、CMDの計算結果と Bermejo らの中性子実験結果を比較した[5]。併せて、古典極限でのMDシミュレーションから計算された動的構造因子との比較も行い、集団励起に対する量子効果を明らかにした。

【比較と考察】 水素分子間相互作用として仮定した Silvera-Goldman ポテンシャルに対する Grüneisen のパラメーター(非調和性パラメーター) γ_G は 2.76 であり、熔融塩一般に対する値よりも希ガスArに対する値に近い。従って、液体パラ水素ではこのパラメーターで見ると、希ガス液体同様、集団励起はあまり明瞭には現れないと予想される。しかし、実験結果とCMDの計算結果からは、上述の予想とは異なり、明瞭な集団励起モード(縦音響様モード)が動的構造因子に現れた。一方、古典MDの結果では顕なピークが現れていない。これは、分子間相互作用の非調和性のために密度揺らぎの過減衰が起こったためであると考えられる(すなわち、Grüneisen のパラメーターによる予測が成立している)。非調和系ではCMDから計算される時間相関関数には低温ほど(すなわち古典極限からずれるほど)、明確な振動が現れるということを最近 Berne らが述べているが[6]、本研究の比較はそれに対する初めての証拠を与えている。動的構造因子のスペクトルを過減衰振動のスペクトル型にフィットさせた際のパラメーターを Q に対してプロットした図から、励起振動数、減衰定数、位相速度のどのパラメーターも中性子実験と CMD の結果は、特に低 Q 領域で驚くほど一致がよいことがわかった。一方、古典 MD では実験結果と全く異なっており、集団励起に対する量子効果がわかった。またわれわれは最近、液体水素の輸送係数(熱伝導率、粘性係数)の計算も行った。(以上、液体水素についての話題: 衣川、Bermejo、芦田)

【展望と方法の発展】 時間が許せば、われわれがボーズ統計・フェルミ統計に拡張した CMD の方法論についても述べたい[7-8]。(この話題: 衣川、長尾、太田)

文献: [1] K. Kinugawa, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 454 (1998). [2] F.J. Bermejo et al., *Phys. Rev. B* **60** 15154 (1999). [3] M. Zoppi, D. Colognesi, and M. Celli, *Europhys. Lett.* **53**, 34 (2001). [4] K. Carneiro et al. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 481 (1973). [5] F.J. Bermejo, K. Kinugawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5359 (2000). [6] G. Krilov et al., *J. Chem. Phys.* **111**, 9140 (1999). [7] K. Kinugawa, H. Nagao, and K. Ohta, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 187 (1999). [8] *ibid.*, *J. Chem. Phys.* **114**, 1454 (2001).