

ボルツマン統計に従うヘリウム4ガラスの量子ポリアモルフィズム

衣川 健一 (奈良女子大学研究院自然科学系 kinugawa@cc.nara-wu.ac.jp)

物質は、原子が波動性を帯びると謎めいた状態挙動を示すものであるらしい。一般に、物質の温度を下げると原子の波動性が増大する。原子の波動性が物性に及ぼす影響は、ドブロイ熱波長が最近接原子間距離ほど長くなるような低温においては無視できないといわれている。例えば——希ガス元素やメタンのような無極性物質の液体に対しては、熱力学的性質や輸送係数の対応状態原理が成り立つが、 H_2 , He, Neは無極性物質ではあるが原子の量子効果のためにそれから逸脱する(これらを量子系という)——と教科書に書かれている。しかし、これで物質における原子の量子効果を理解したという気にはならない。

ガラスは乱れた原子配列を持つ準安定固体状態で、例えば、液体を融点以下に急速冷却、または急速圧縮することによって生成される。量子系のガラスはその温度を下げれば、量子ゆらぎが促進され、原子は乱れた構造の中を移動できるようになると予想される。これは古典系とは逆の傾向であり、温度低下は準安定の量子系ガラスの「融解」を促進するかもしれない。では量子系ガラスを絶対零度に向けて冷却すると、ガラスはいつかは融解して液体になってしまうのだろうか？

近年、液体やガラスのような構造の乱れた状態において、熱力学的性質や構造が区別される複数の状態が存在する、**ポリアモルフィズム**が注目されている。量子系においても、液体 ^4He に通常液体相と λ 転移点以下の超流動相の2相が存在することは、液体のポリアモルフィズムの一例である。この ^4He の超流動は原子の波動性とボーズ統計の粒子置換効果の二つの要因によって引き起こされる。では粒子置換効果のないボルツマン統計極限で、原子の核の波動性のみによって、量子系 ^4He にポリアモルフィズムは存在しうるのだろうか？

この究明には計算機シミュレーションが

有力な手段となる。ファインマン経路積分を使えば、ボルツマン統計に従う ^4He のような量子系は、ある種の古典閉環高分子(ネックレス)系と等価であることがわかる。これを**量子古典同型対応**といい、この考えにもとづいて量子系のシミュレーションが可能になる。ネックレスの直径(量子波長)が ^4He 原子の波動の広がりを表す。

この枠組みの経路積分シミュレーションによって筆者らが3–25 Kの ^4He の流体を急速に等温圧縮してみると、確かに ^4He のガラスが生成した。ところが、このガラスにさらに加圧するか、または定圧冷却すると、ネックレスが爆発的に膨張し、原子波動が顕著に広がった別のガラス状態に転移してしまった。この転移後の状態では相当の割合で原子がトンネリングをしていた。そこで、転移前後の状態をそれぞれ「低・高量子分散アモルファス固体」、これら2つのガラス状態の存在を「量子ポリアモルフィズム」と呼ぶことにした。

驚くことに、高量子分散アモルファスは、等温で圧力をかけるほど、または定圧で温度を下げるほど、原子の拡散性が促進された。これは、この量子ガラス状態が上で予想したような「冷却融解」の傾向を持っていることを示唆している。また、これは実在 ^4He で常流動相より低温側に超流動相が存在することと関係があるのかもしれない。

^4He 原子のネックレスの伸長を伴う2状態間のこのような転移は、古典高分子系の**コイル・グロビュール転移**に似ている。また一方で、低量子分散状態から高量子分散状態へのトンネリングを伴う転移は、量子アニーリングにおけるエネルギーミニマム探索機構を想起させる。筆者らのこの研究は、量子系一般のポリアモルフィズムと古典高分子系の相転移とを統一的に理解し、あるいはまた、実在 ^4He 液体のポリアモルフィズムを原子論的に再考するきっかけになると思われる。

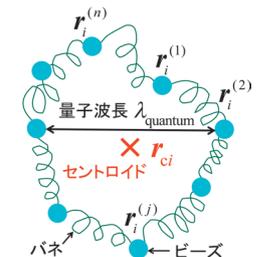
用語解説

ポリアモルフィズム:

ポリアモルフィズムは、乱れた構造を持つ液体やガラスにおいて構造や熱力学的性質の差異によって区別される状態が複数存在することをいう。2状態間の転移が1次相転移である場合もある。結晶相において複数の結晶構造が存在することを指すポリアモルフィズム(多形)のアナロジーである。古典系のポリアモルフィズムとして、水のガラス・過冷却液体状態や液体リンがよく知られている。

量子古典同型対応:

N 個の量子粒子から成る量子系は、バネでビーズ(粒子が存在する点)を多数個環状に連結したネックレス(閉環高分子) N 個の古典系と統計熱力学的に等価である(下図)。ネックレスの重心をセントロイドという。セントロイドには粒子は存在しない。ネックレスの直径は原子の波動の広がりを表す尺度であり、これを量子波長と呼ぶ。



量子古典同型対応のネックレスの概念図。

コイル・グロビュール転移:

古典直鎖高分子の収縮した状態(グロビュール)から伸長した状態(コイル)に、温度または圧力を変えることによって誘起される可逆的な転移である。直鎖でなく閉環高分子でも収縮・伸長の転移を起こす。