

# 経路と波動と量子位相

東京大学大学院総合文化研究科 高塚和夫

「経路」という語は、科学では普遍的であるがゆえに多義的に使われる。我々が知っている例では、例えば、巡回セールスマン問題、タンパクの折れたたみ、Percolation（とくり込み群）、Network の問題（Neural network, Small world network, Smart city の設計）などに見られる。

「反応経路」は広く化学者に共有される学術用語だが、例えば反応機構学と素過程を扱う理論化学では意味が異なる。同じ理論化学でも、静的な量子化学と化学動力学とでは、考え方が若干異なるようである。この二つの考え方をつなぐ概念として、Fukui と Marcus による「反応座標」は重要である。

本講演では、化学動力学理論の素過程（古典論、量子論）の立場から「経路」という語がはらむ興味深さと問題点を議論するため、以下では、私自身が関わっている研究から三つの話題を提供したい。

1) 反応座標と古典経路と遷移状態概念： 原子クラスターの構造転移反応を例として Born-Oppenheimer 近似が成立していて、ポテンシャル超曲面 1 枚が与えられていると仮定する。我々にとって重要な量は、ポテンシャル面上の局所安定点（盆地領域）と、いわゆる「遷移状態」、それらを結ぶ「反応座標」である。これが定性的な反応のありうべき「形」を表わし、遷移状態理論等によって「反応速度」が評価できる。

しかし、原子クラスターの構造転移反応のように、サイズが大きくなるとも、遷移状態や反応座標が意味を失ってしまう普遍的な化学ダイナミクスが存在する。背景となる古典動力学がカオス状態になっており、それゆえ、強い統計性が出現し始めるからである。しかし、それでいて、これらのダイナミクスでも、別の化学的法則性が顕れてくるのであって、複雑性から単純性へと生み出されてくる場合がある。その具体的な例を示しつつ、基本的な話題を提供したい。[1]

一方、反応座標に沿ったハミルトニアンを書き下し、それに基づいて反応動力学を記述する美しい理論が存在する（S. Kato, W.H. Miller らによる）。この講演では、反応座標に沿った変分統計理論を使うと、サプライザル理論が再現できることを示す。[2] 線形サプライザル理論は、実験事実を再現する温度パラメータが多数出てくることで知られている。しかし、サプライザル現象の発見者である Levine らが、その理論的根拠を Maximum Entropy Principle に求めたため、それ以上の化学動力学的思考を停止する役割を果たしてしまった。

## 2) 量子論における経路と波動概念： 線形性と非線形性

古典論から量子論に接近すると、「経路」の概念が急激に怪しくなる（ぼやけてくる）。その一つの現れ方が、「特定の経路概念にこだわると理論の線形性が破れてくる」というものである。量子論特有の非局所性の扱い方が、「経路」に押し込められようとすると、線形性と衝突するらしい。こういう観点から、Feynman の経路積分、Nelson の確率量子化、Bohm の量子ポテンシャルの方法、WKB 理論、と比較しつつ、筆者らが提案している Action Decomposed Function (ADF) の理論を紹介する。[3, 4] 基本的に古典軌道を量子化するものであるが、Hamilton-Jacobi 理論には存在しない「横波」と、それに伴う「量子位相」が表現される。また、その量子位相を生み出す内在的なダイナミクスも明らかになっている。それらの化学動力学への発現にも言及したい。

## 3) 分岐する経路： 非断熱電子動力学における原子核と電子の座標の量子 entanglement

Born-Oppenheimer 近似が破綻する領域では、複数のポテンシャル面が動力学に関与してきて、真に興味深い化学現象が発現する。その領域でポテンシャル面が相互に擬縮重 (avoid cross) したり完全に縮重 (conical intersection) したりする。そこでは、電子の波動関数と原子核運動の波動関数がそれぞれ分岐し混じり合い、coherence が破られるまではそれらが entangle した状態が作られる。さらに加えて、強いレーザーによる電磁場誘導の非断熱遷移をカップルさせると、分子は普段見せない顔を見せるようになる。私たちは、このような興味深い現象をいくつか発見してきた。

ところで、このように波束が分波してしまう状況下では、原子核波束の極限的近似として考えられてきた「軌道」や「経路」をどのように扱えばよいのだろうか。現在は「断熱ポテンシャル面間を surface hop すればよい」という考え方（考えることを止めてしまう方法）が支配的である。この講演では、分岐する波動関数の coherence に関する Truhlar らの考え方や Pechukas の経路積分に基づく理論等を踏まえたうえで、筆者らが提案した「分岐する波束を表現する分岐軌道」(Path-branching representation) の概念を紹介したい。[5]

[1] K. Takatsuka, Adv. Chem. Phys. **130**, 25-85 (2005).

[2] K. Takatsuka, Chem. Phys. Lett. **345**, 453-460 (2001).

[3] S. Takahashi and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **89**, 012108 (13 pages) (2014).

[4] K. Takatsuka and S. Takahashi, Phys. Rev. A **89**, 012109 (12 pages) (2014).

[5] T. Yonehara, K. Hanasaki, K. Takatsuka, Chem. Rev. **112**, 499-542 (2012).