

反応速度定数の量子論的定式化：Wigner 表示

梅崎 馨章*・小田井 圭*

A quantum mechanical formulation of reaction rate constants :
Wigner representation

Keisho Umesaki* and Kei Odai*

Abstract: The reaction rate constant is defined as the rate at which a reactant annihilates or a product creates in a chemical reaction. The Hamiltonian of the reaction system describing elementary reactions has already been formulated by Miller et al. (*J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 99-112) In addition, the reaction coordinates representing the progress of the reaction are also formulated by Fukui. (*J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 4161-4163) In the present paper, on the basis of these two theories, we first formulated the reaction rate constants of elementary reactions using classical statistical mechanics. Then we rewrote the rate constants quantum-mechanically according to the method of Wigner representations. By this rewriting, a correction term representing the quantum effect of the reaction rate constant was naturally derived.

Key words: reaction coordinates, reaction rate constants, Wigner representation

1. はじめに

化学反応の反応速度は、生成物モル濃度の単位時間あたりの変化で定義される。微視的視点で化学反応を見ると、反応は、反応系（単分子反応だけでなく2分子反応でも2分子を1つの系と見なす）がエネルギー的に安定な構造（反応物）から、エネルギー障壁を超えて別の安定構造（生成物）へと変化する過程と見なせる。この過程で化学反応を理解するための重要な概念は、反応座標（Intrinsic Reaction Coordinate）である。これは、反応系の断熱ポテンシャル曲面上における反応物から生成物へ至る経路曲線であり、この曲線の長さは反応の進みを表すパラメータとして1970年代に福井謙一によって定式化された。[1], [2]

反応速度定数は、1930年代にEyringにより反応系の分子運動論に基づく考察によって定式化され、現在でもその考え方が継承されている。[3]一方、(古典)統計力学は系の代表点の運動を Γ 空間（位相空間）で記述し、系の熱的性質を演繹的に導出する理論体系である。分子運動論に基づく結果は、少なくとも熱平衡にある場合、統計力学から導くことができる。統計力学に基づいて反応速度定数を定式化する方法は2つある。このことは、カノニカル集団（体積と粒子数が一定で、温度 T の熱源と平衡状態にある系の集団）の分布関数表現が、2つあることに関係する。すなわち一つは、考える系を Γ 空間内の微小体積 $d\Gamma$ に見出す確率分布であり、系を古典力学で記述するときにより便利である。もう一つは、系のエネルギー状態密度を用いて表される確率分布であり、系を量子力学的に扱うときによく用いられる。

分子はミクロな対象なので、ミクروسケールで起こる化学反応は、量子力学によって記述されなければならない。著者らは3年ほど前から、二重鎖DNA内で起こる稀なプロトン移動に着目し、この移動を化学反応と見なして突然変異の原因を理論的に研究している。[4], [5]本論文を執筆する動機は、化学反応式に現れる反応速度定数の微視的導出をいろいろ調査した際、導出の仕方に一貫性が欠けている印象を受けたことにある。[6]そこで我々は、次の方針に従って反応速度定数を量子論的に定式化した。すなわち、(a) まず、化学反応を古典力学と古典統計力学を用いて定式化する。(b) 次に、(a) で得られた速度定数の表式を、演算子のウイグナー表示の方法を用いて量子論的に書き直す。この方針に従って速度定数を導出する利点は、量子効果がどのように入るかがはっきりすることである。現

* School of Science and Engineering, Kokushikan University,
Setagaya-ku, Tokyo 154-8515, Japan

在, 考える対象のIRCは, 密度汎関数法などにより高精度で求めることが可能になった。また, 反応座標を力学変数に含むハミルトニアンも, すでにMillerらによって定式化されている。[7]この論文の目的は, 反応速度定数の量子論的表式を上記の方針に従って定式化することである。

第2節では, まず, この研究で用いられるMillerらが定式化した反応ハミルトニアンを概観する。[7]次に, 反応系のアンサンブルを導入し, Γ 空間内の反応物領域から生成物領域へ移動する代表点の個数変化の方程式, すなわち反応速度方程式を導く。第3節では, 第2節で導かれた方程式に基づいて, 古典統計力学による反応速度定数の表式を求める。第4節では, まず古典論から量子論へ移行するために用いるWigner表示について概観する。[8]次に, 反応ハミルトニアンの量子論的形式に基づいて, Wigner分布関数を導く。第5節では, 第4節で求められたWigner分布関数を用いて, 反応速度定数の量子論的表式を導く。第6節はまとめと考察である。

2. 核運動ハミルトニアンと Γ 空間

2.1 反応ハミルトニアン

反応座標曲線上の座標 q とこれに共役な運動量 p を持つハミルトニアンがあると, 反応座標の運動はそのハミルトニアンから直接導かれる。いま反応系のIRCは決定されたとして, 化学反応を記述するためのハミルトニアンを作る。反応系の自由度は並進運動と回転運動が除去された $f-6$ とし(DNA二重らせん構造中の水素結合した塩基対を反応系としてイメージしているため), はじめに反応系の質量荷重座標とこれに共役な運動量で作られる $2(f-6)$ 次元の Γ 空間を考える。そして反応座標曲線の始点Rから終点Pまでを微小分割し, q 座標の分割点を (q_1, q_2, \dots, q_M) と表す。次に i 番目の分割点の質量荷重座標 $q(q_i)$ ($1 \leq i \leq M$)のまわりで(断熱)ポテンシャルを2次近似し, 基準座標を求める。さらに, 得られた基準座標を反応座標曲線に垂直になるように正準変換し, 変換後の変数を $\mathbf{Q} \equiv (Q_1(q), \dots, Q_{f-7}(q))$ そして共役な運動量を \mathbf{P} と表す。このような手続きによる正準変数を $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv (q, \mathbf{Q}, p, \mathbf{P})$ と表すと, 核運動ハミルトニアン(反応ハミルトニアン)は高次の項を無視して次のように表される:[7]

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \frac{\left[p - \sum_{k,k'}^{f-7} Q_k P_{k'} B_{kk'}(q) \right]^2}{\left[1 + \sum_k^{f-7} Q_k B_k(q) \right]^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{f-7} [P_k^2 + \omega_k^2(q) Q_k^2] + V(q), \quad (1)$$

$$B_k(q) \equiv \mathbf{t}(q) \cdot \frac{d\mathbf{l}_k(q)}{dq}, \quad B_{kk'}(q) = \mathbf{l}_k(q) \cdot \frac{d\mathbf{l}_{k'}(q)}{dq}. \quad (2)$$

ここに式(1)の $\omega_k(q)$ ($k=1, 2, \dots, f-7$)は, IRCの値が q のときの自由度 \mathbf{Q} に対する振動の角振動数を, $V(q)$ は反応経路に沿ったポテンシャルを表す。また式(2)のベクトル $\mathbf{t}(q)$ は, 質量荷重座標の空間におけるIRC曲線の単位接線ベクトルを, \mathbf{l}_k は k 番目の基準振動の固有ベクトルを表す。 $\mathbf{t}(q)$ と $\mathbf{l}_k(q)$ の内積は $\mathbf{t}(q) \cdot \mathbf{l}_k(q) = 0$ なので, $B_k(q)$ は次のようにも表される:

$$B_k(q) = -\frac{d\mathbf{t}(q)}{dq} \cdot \mathbf{l}_k(q). \quad (3)$$

式(3)は, IRC曲線の接線ベクトルの変化すなわち曲率が大きいところで, $B_k(q)$ は大きな値をもつことを表している。

いま $B_k, B_{kk'}$ が極めて小さい場合を考える。この近似が許される場合, ハミルトニアンは反応座標成分とそれ以外の座標成分に分離される(ただし, $B_{kq}, B_{kk'}$ は他の項と比べて極めて小さくとも, 反応系全体が熱平衡へ至るくらい大きさは存在すると考える):

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = h(\mathbf{q}, p) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{f-7} (P_k^2 + \omega_k^2(q) Q_k^2), \quad (4)$$

$$h(\mathbf{q}, p) = \frac{p^2}{2} + V(q). \quad (5)$$

この論文では, ポテンシャル $V(q)$ の形状は, 反応物領域において $q=q_R$ でエネルギー極小点を1つ持ち, 生成物領域においても $q=q_P$ でエネルギー極小点を1つ持つと仮定する。そして反応物と生成物の間で $V(q)$ は, $q=q_{TS}$ で上に凸の形状を成し(このときの反応系は遷移状態と呼ばれる), 活性化エネルギー(反応物状態と遷移状態との間のエネルギー差)は, 室温程度の熱エネルギーより大きいと仮定する。これらの仮定の下における化学反応のイメージは,

環境から熱エネルギーを吸収し、遷移状態を超えて反応物状態へ至る反応である。

2.2 Γ 空間における化学反応の記述

化学反応を Γ 空間で記述するために (q の直交座標空間を質量荷重座標空間, (\mathbf{q}, \mathbf{p}) の直交座標空間を Γ 空間と呼び, これらを区別する), この空間を反応物領域と生成物領域に分ける。分割面は, 遷移状態の座標 $q=q_{TS}$ に垂直な面とすると, 分割面の方程式は $q=q_{TS}$ である。そして $q < q_{TS}$ となる Γ 空間を反応物領域, $q > q_{TS}$ となる Γ 空間を生成物領域とする。反応系の代表点は, 古典力学的には, 式 (1) をハミルトニアンとした正準方程式に従って運動する。

1つの反応系は, 初期条件の下で一本のトラジェクトリを描く。次に, 同じハミルトニアンをもつ反応系を多数 ($N \gg 1$) 用意し (初期条件は同一である必要はない), 個々の反応系の代表点の運動を同一の Γ 空間で記述する。この集団を導入することにより, 代表点の数密度を Γ 空間において定義することができる。そして, 代表点の集合による流体をイメージすることができる。この流体を構成する代表点の数密度を $n(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ と表すと, $n(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ は次の連続方程式を満たす (Liouville 定理) :

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = 0, \quad (6)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \equiv n(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)\mathbf{p}. \quad (7)$$

ここに $\mathbf{j}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ は流体の流束密度 (フラックス) を表す。分割面と反応物領域を含む大きな閉曲面 S_R 内部で式 (6) を体積積分すると

$$\frac{d}{dt} N_R(t) = - \int_{S_R} \mathbf{j}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \cdot \mathbf{n} dS, \quad (8)$$

$$N_R(t) = \int_{\Gamma_R} n(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\Gamma \quad (9)$$

となる。ここに $N_R(t)$ は, 時刻 $t(>0)$ で反応物側にある代表点の個数を, \mathbf{n} は閉曲面 S_R 上の単位法線ベクトルを表す。 Γ_R は反応物領域を表す。式 (8) は, 代表点個数の単位時間当たりの変化は閉曲面 S_R を通して出入りする全流束に等しいことを表している。生成物側の代表点の個数 $N_P(t)$ は, $N_P(t) = N - N_R(t)$ なので $dN_R(t)/dt = -dN_P(t)/dt$ である。また体積とアボガドロ数をそれぞれ V , N_A とすると (体積は, 反応物領域の座標空間と生成物領域の座標空間を合わせたものである), $N_R(t)$ はモル濃度 $c_R(t)$ を用いて $N_R(t) = V N_A c_R(t)$ と表される (同様に $N_P(t) = V N_A c_P(t)$)。従って, 式 (8) をモル濃度で書き直すと次のようになる :

$$\frac{d}{dt} c_P(t) = \left[\int_{S_R} \frac{n_R(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{N_R(t)} \mathbf{p} \cdot \mathbf{n} dS \right] c_R(t). \quad (10)$$

ここに $n_R(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ は反応物領域内部における代表点の数密度を表す。式 (10) は, 生成物側の代表点の個数変化をモル濃度で記述した方程式であり, $c_P(t)$ の単位時間あたりの変化は, 反応物側のモル濃度 $c_R(t)$ に比例することを表している。

式 (10) で表される反応式は, 代表点が反応物側から生成物側へ移動する順方向成分と生成物側から反応物側へ移動する逆方向成分を含んでいる。そこで, 式 (10) の左辺をこれら二つの成分の和として書き直すために, まず式 (10) から順方向成分を抽出する。この方向の反応に寄与する条件は, 反応座標に沿った代表点の運動方向が正で, かつエネルギーがポテンシャル障壁より大きい必要がある。この条件を式で表すために, $\theta = \sqrt{2(V(q_{TS}) - V(q))}$ が正ならば値1, 負ならば0とする次のステップ関数を定義する :

$$\theta \left[p - \sqrt{2(V(q_{TS}) - V(q))} \right] \equiv \begin{cases} 0 & (p < \sqrt{2(V(q_{TS}) - V(q))}) \\ 1 & (p > \sqrt{2(V(q_{TS}) - V(q))}). \end{cases} \quad (11)$$

そして, このステップ関数を用いて次の運動量を定義する :

$$\mathbf{p}^{(+)} \equiv \mathbf{p}\theta \left[p - \sqrt{2(V(q_{TS}) - V(q))} \right]. \quad (12)$$

式 (10) の右辺の運動量 \mathbf{p} を $\mathbf{p}^{(+)}$ で置き換えると、反応座標方向の運動量が正であり、かつ遷移状態を超えるエネルギーを持つ反応系だけが反応にカウントされる。さらに面積分をデルタ関数を用いて体積積分に書き直すと、式 (10) は

$$\frac{d}{dt} c_P^{(+)}(t) = \left[\int_{\Gamma_R} p\theta(p)\delta(q - q_{TS}) \frac{n_R(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{N_R(t)} d\Gamma \right] c_R(t) \quad (13)$$

と書き直される。ここに $dc_P^{(+)}(t)/dt$ は反応物側から生成物側への位時間あたりの生成物モル濃度変化を表す。ここで $N_R(t)$ は、時刻 $t(> 0)$ に反応物領域に存在する代表点の個数を表し、 $n_R(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)d\Gamma$ は、時刻 $t(> 0)$ に $d\Gamma$ の状態にある代表点の個数であることに着目する。この場合、個数比 $n_R(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)d\Gamma/N_R(t)$ は、1個の代表点が $d\Gamma$ の状態にある確率を表す。反応系は温度 T の熱源と接触して熱平衡状態にあり、反応は熱平衡状態の下で起こると仮定すると、反応系の確率分布はカノニカル分布で表される。つまり、この個数比は $n_R(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)d\Gamma/N_R(t) \propto e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\Gamma/h^{f-6}$ と表される (h は Planck 定数を、 β は温度 T と Boltzmann 定数を用いて $\beta \equiv 1/kT$)。この関係を用いると、式 (13) は次のように書き直される：

$$\frac{d}{dt} c_P^{(+)}(t) = k_f c_R(t), \quad (14)$$

$$k_f \equiv \frac{1}{Z_R} \int_{\Gamma_R} p\theta(p)\delta(q - q_{TS}) e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \frac{d\Gamma}{h^{f-6}}. \quad (15)$$

ここに Z_R は確率の規格化因子 (分配関数) を表す：

$$Z_R = \int_{\Gamma_R} e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \frac{d\Gamma}{h^{f-6}}. \quad (16)$$

生成物側から反応物側への単位時間あたりのモル濃度変化は、式 (11) から式 (16) までと同様に定式化すると

$$\frac{d}{dt} c_R^{(-)}(t) = k_r c_P(t), \quad (17)$$

$$k_r \equiv \frac{1}{Z_P} \int_{\Gamma_P} p\theta(-p)\delta(q - q_{TS}) e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \frac{d\Gamma}{h^{f-6}}, \quad (18)$$

$$Z_P = \int_{\Gamma_P} e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \frac{d\Gamma}{h^{f-6}} \quad (19)$$

と表される。ここに $dc_R^{(-)}(t)/dt$ は、生成物側から反応物側への単位時間あたりの反応物モル濃度の変化を表す。式 (14) と式 (17) を用いると、式 (10) は次のように表される：

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} c_P(t) &= \frac{d}{dt} c_P^{(+)}(t) + \frac{d}{dt} c_R^{(-)}(t) \\ &= k_f c_R(t) + k_r c_P(t). \end{aligned} \quad (20)$$

式 (20) は温度 T にある反応系の反応速度式を表し、 k_f と k_r はそれぞれ順反応と逆反応の速度定数を表す。式 (20) は本論文の結論の一つである。

反応系の運動を Γ 空間で記述し、速度定数の古典論的表式を導く文献は、著者らが知る限りでは Trulhar らのものがある。[6]しかしこの文献では、理論展開における根拠が不明と思える点が幾つかある。例えば、速度定数は反応速度式を導いてから定義されるのが自然であるが、彼らの取り扱いではそのようになっていない。また、彼らの取り扱いでは力学記述の中で確率分布が突然現れ、確率が入る根拠が不明なのである。我々の取り扱いでは、反応系のアンサンブルを導入することにより、式 (13) に代表点の個数比 $n_R(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)d\Gamma/N_R(t)$ が現れた。この個数比は、1個の反応系が $d\Gamma$ の状態を取る確率に他ならない。

3 反応速度定数（古典論）

活性化エネルギーが熱エネルギーより十分大きい場合は、アンサンブルを構成する大多数の反応系は安定な反応物状態 $q = q_R$ まわりで揺らぎながら存在しているはずである。この場合、反応物を記述するハミルトニアンは、式 (5) のポテンシャル $V(q)$ を $q = q_R$ のまわりで二次近似した次の形と仮定して良いだろう：

$$\begin{aligned} H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &\approx h_R(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{f-7} (P_k^2 + \omega_k^2(q_R) Q_k^2) \\ &\equiv H_R(\mathbf{q}, \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (21)$$

$$h_R(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2} \omega_R^2 (q - q_R)^2 + V(q_R). \quad (22)$$

そして、式 (16) で表される分配関数 Z_R のハミルトニアンを $H_R(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ で置き換える。この場合、ボルツマン因子は正規分布の形なので、分配関数の積分領域を Γ 空間全体まで広げても生成物領域からの寄与は無視できるほど小さいと予想される：

$$Z_R = e^{-\beta V(q_R)} Z_R^{(0)}, \quad (23)$$

$$Z_R^{(0)} \equiv \int e^{-\beta(H_R(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - V(q_R))} \frac{d\Gamma}{h^{f-6}}. \quad (24)$$

ここに積分領域は Γ 空間全体である。順反応と同じように、逆反応の活性化エネルギーが熱エネルギーより十分大きいならば、生成物を記述するハミルトニアンも、 $V(q)$ を $q = q_P$ のまわりで二次近似した形で良く近似されるに違いない：

$$\begin{aligned} H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &\approx h_P(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{f-7} (P_k^2 + \omega_k^2(q_P) Q_k^2) \\ &\equiv H_P(\mathbf{q}, \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (25)$$

$$h_P(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2} \omega_P^2 (q - q_P)^2 + V(q_P). \quad (26)$$

式 (19) で表される分配関数 Z_P は、順反応の分配関数と同様に

$$Z_P = e^{-\beta V(q_P)} Z_P^{(0)}, \quad (27)$$

$$Z_P^{(0)} \equiv \int e^{-\beta(H_P(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - V(q_P))} \frac{d\Gamma}{h^{f-6}}. \quad (28)$$

式 (15) の右辺の積分は、デルタ関数とステップ関数があるので次のような形となる：

$$k_f = \frac{e^{\beta V(q_R)}}{Z_R^{(0)}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{Q} d\mathbf{P}}{h^{f-7}} \int_0^{\infty} \frac{dp}{h} p e^{-\beta H(q_{TS}, \mathbf{Q}, p, \mathbf{P})}. \quad (29)$$

ここに $H(q_{TS}, \mathbf{Q}, p, \mathbf{P})$ は遷移状態における反応ハミルトニアンであり

$$H(q_{TS}, \mathbf{Q}, p, \mathbf{P}) = h(q_{TS}, p) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{f-7} (P_k^2 + \omega_k^2(q_{TS}) Q_k^2), \quad (30)$$

$$h(q_{TS}, p) = \frac{p^2}{2} + V(q_{TS}). \quad (31)$$

式 (30), (31) を式 (29) へ代入し, p に関する積分を行うと, k_f は次のように表される:

$$k_f = \frac{1}{\beta h} \frac{Z_{TS}^\ddagger}{Z_R^{(0)}} e^{-\beta(V(q_{TS})-V(q_R))}, \quad (32)$$

$$Z_{TS}^\ddagger \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta}{2} \sum_{k=1}^{f-7} (P_k^2 + \omega_k^2(q_{TS}) Q_k^2) \right] \frac{dQdP}{h^{f-7}}. \quad (33)$$

ここに $V(q_{TS}) - V(q_R)$ は, 順反応の活性化エネルギーである。また逆反応の速度定数も k_f と同様に計算すると

$$k_r = \frac{1}{\beta h} \frac{Z_{TS}^\ddagger}{Z_P^{(0)}} e^{-\beta(V(q_{TS})-V(q_P))}. \quad (34)$$

$V(q_{TS}) - V(q_R)$ は, 逆反応の活性化エネルギーである。式 (33), (34) 形は, Eyring が求めた反応速度定数の形と同じである。[3]

4. Wigner 表示

4.1 Wigner 表示の概観

物理量演算子 \hat{A} の座標表示 $\langle q_1 | \hat{A} | q_2 \rangle$ に対して, q_1 と q_2 の重心座標と相対座標をそれぞれ次のように表す:

$$q \equiv \frac{1}{2}(q_1 + q_2), \quad r \equiv q_2 - q_1. \quad (35)$$

行列要素 $\langle q_1 | \hat{A} | q_2 \rangle$ は, この変数変換により $\langle q - r/2 | \hat{A} | q + r/2 \rangle$ と表される。次に変数変換後の行列要素を相対座標 r に関してフーリエ変換する:

$$A_W(q, p) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle q - \frac{r}{2} | \hat{A} | q + \frac{r}{2} \rangle e^{-ipr/\hbar} dr. \quad (36)$$

ここに p は q に共役な運動量を表す。式 (36) の逆変換は

$$\langle q_1 | \hat{A} | q_2 \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} A_W(q, p) e^{ipr/\hbar} dp \quad (37)$$

であり, $\langle q_1 | \hat{A} | q_2 \rangle$ と $A_W(q, p)$ はフーリエ変換を通して一対一に対応することを表す。このとき (q, p) を Γ 空間の座標と見なすと, $\langle q_1 | \hat{A} | q_2 \rangle$ に対して $A_W(q, p)$ が Γ 空間で定義される。このように定義された $A_W(q, p)$ は, 演算子 \hat{A} の Wigner 表示と呼ばれる。[8]

カノニカル集団における確率密度演算子は, 量子統計ではボルツマン演算子 $e^{-\beta\hat{H}}$ を規格化した密度演算子 $\hat{\rho} \equiv e^{-\beta\hat{H}}/Z$ で与えられる ($Z \equiv \text{Tr} e^{-\beta\hat{H}}$)。ここに \hat{H} は考える系の量子論的ハミルトニアンであり, 記号 Tr は対角和を表す。ボルツマン演算子の Wigner 表示は式 (36) により

$$\sigma_W(q, p) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle q - \frac{r}{2} | e^{-\beta\hat{H}} | q + \frac{r}{2} \rangle e^{-ipr/\hbar} dr \quad (38)$$

と表され, これを用いると密度演算子の Wigner 表示は

$$\rho_W(q, p) = \frac{1}{Z} \sigma_W(q, p) \quad (39)$$

と表される。この $\rho_W(q, p)$ は Wigner 分布関数と呼ばれている。物理量 A の量子統計的平均は, 密度演算子を用いて $\langle A \rangle = \text{Tr} (\hat{A}\hat{\rho})$ と表される。対角和は基底の任意性があるので, この性質を用いると $\langle A \rangle$ は

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle q_1 | \hat{A} | q_2 \rangle \langle q_2 | \hat{\rho} | q_1 \rangle dq_1 dq_2 \quad (40)$$

と表される。ここで式 (40) の右辺の2つの行列要素を Wigner 表示で表し、デルタ関数のフーリエ表示を用いると平均 $\langle A \rangle$ は

$$\langle A \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A_W(q, p) \rho_W(q, p) d\Gamma \quad (41)$$

となる。[8]式 (41) は、量子統計による物理量の平均と Wigner 表示を用いた Γ 空間での積分は、同じ結果を与えることを表している。なお多自由度の場合の Wigner 表示と Wigner 分布関数は、ともに多変数フーリエ変換を用いて1自由度を多自由度へ拡張すればよい。

4.2 速度定数の Wigner 表示

順反応の速度定数 k_f は式 (15) で表され、積分領域は $q < q_{TS}$ である反応物領域に限られている。しかし被積分関数にはデルタ関数があるので、積分領域を反応物領域から Γ 次空間全体へ広げても結果は積分結果は同じである。また、ボルツマン因子のハミルトニアン $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ を、ポテンシャル $V(q)$ を $q = q_{TS}$ の周りで二次近似したもので置き換えても、被積分関数にデルタ関数が入るので積分の結果は同じである：

$$k_f = \frac{1}{Z_R} \int R(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta H_{TS}(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \frac{d\Gamma}{h^{f-6}}, \quad (42)$$

$$R(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv p\theta(p)\delta(q - q_{TS}). \quad (43)$$

ここに $H_{TS}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ は、式 (15) で用いられたポテンシャル $V(q)$ を、 $q = q_{TS}$ の周りで二次近似したハミルトニアンを表す：

$$H_{TS}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = h_{TS}(q, p) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{f-7} (P_j^2 + \omega_j^2(q_{TS}) Q_j^2), \quad (44)$$

$$h_{TS}(q, p) = \frac{p^2}{2} - \frac{1}{2} \omega_{TS}^2 (\hat{q} - q_{TS})^2 + V(q_{TS}). \quad (45)$$

式 (45) のポテンシャルがマイナス符号なのは、遷移状態のポテンシャル形状が上に凸であることに起因する。

座標と運動量の量子力学的演算子を $(\hat{q}, \hat{p}) = (\hat{q}, \hat{Q}, \hat{p}, \hat{P})$ と表すと、 $R(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ と $H_{TS}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ の量子論的表現は、それぞれ次のように表されるだろう：

$$\hat{R} \equiv \hat{p}\theta(p)\delta(q - q_{TS}), \quad (46)$$

$$\hat{H}_{TS} = \hat{h}_{TS} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{f-7} (\hat{P}_k^2 + \omega_k^2(q_{TS}) \hat{Q}_k^2), \quad (47)$$

$$\hat{h}_{TS} = \frac{\hat{p}^2}{2} - \frac{1}{2} \omega_{TS}^2 (\hat{q} - q_{TS})^2 + V(q_{TS}). \quad (48)$$

古典力学に基づく速度定数 k_f は、式 (42) で表され、ボルツマン因子 $e^{-\beta H_{TS}(\mathbf{q}, \mathbf{p})}$ による $R(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ の統計平均の形式である。この場合、 k_f の量子論的形式は次のように表されるはずである：

$$k_{f(Q)} = \frac{1}{Z_{R(Q)}} \text{Tr} \left(\hat{R} e^{-\beta \hat{H}_{TS}} \right), \quad (49)$$

$$Z_{R(Q)} = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_R}. \quad (50)$$

ここで、式 (43) で表される演算子 \hat{R} とボルツマン演算子 $\hat{\sigma}_{TS} \equiv e^{-\beta \hat{H}_{TS}}$ の Wigner 表示を、それぞれ $R_W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, $\sigma_W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ と表す。式 (41) によると、物理量の量子統計平均は、Wigner 分布関数による Γ 空間での積分と等しい関係にある。この関係を用いると、速度定数 $k_{f(Q)}$ の Wigner 表示は次のように表される：

$$k_{f(Q)} = \frac{1}{Z_{R(Q)}} \int R_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \sigma_W(TS)(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\Gamma}{h^{f-6}}. \quad (51)$$

ここで、対角和 $\text{Tr}(\hat{R}e^{-\beta\hat{H}_{TS}})$ が直接計算出来るならば、 $k_f(Q)$ の形を求めることができる。しかし、ハミルトニアン \hat{h}_{TS} の固有値問題を解くことは極めて難しい(ポテンシャルが上に凸の形状のため)。Wigner表示を用いて対角和を求める理由は、この困難を避けるためである。

4.3 Wigner分布関数の導出

ボルツマン演算子 $\hat{\sigma}_{TS}$ は次の Bloch 方程式を満たす：[8]

$$\frac{\partial \hat{\sigma}_{TS}}{\partial \beta} = -\hat{H}_{TS}\hat{\sigma}_{TS} = -\hat{\sigma}_{TS}\hat{H}_{TS}. \quad (52)$$

この方程式の初期条件は、温度が無限大の極限 ($\beta \rightarrow 0$) では、すべての状態が等確率で実現する、という条件である。これを式で表すと、単位演算子を \hat{I} として

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \hat{\sigma}_{TS} = \hat{I}. \quad (53)$$

$\hat{\sigma}_{TS}$ の Wigner 表示である $\sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ の形を求めるために、方程式 (52) の Wigner 表示を導く。まず二つの演算子の積 $\hat{A}\hat{B}$ の Wigner 表示は一般に

$$\begin{aligned} (AB)_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= A_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \exp\left(\frac{\hbar}{2i}\Lambda\right) B_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \\ &= B_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \exp\left(-\frac{\hbar}{2i}\Lambda\right) A_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (54)$$

$$\Lambda = \sum_{j=1}^f \left(\overleftarrow{\partial}_{\partial p_j} \overrightarrow{\partial}_{\partial q_j} - \overleftarrow{\partial}_{\partial q_j} \overrightarrow{\partial}_{\partial p_j} \right) \quad (55)$$

と表されることに注意する(証明は付録 A を参照のこと)。ここに偏微分の矢印は作用する方向を表す。 \hat{H}_{TS} と $\hat{\sigma}_{TS}$ は可換なので、ハミルトニアンとボルツマン演算子の積 $\hat{H}_{TS}\hat{\sigma}_{TS}$ と $\hat{\sigma}_{TS}\hat{H}_{TS}$ は等しい。このことから、 $\hat{H}_{TS}\hat{\sigma}_{TS}$ の Wigner 表示は次のように表される：

$$\begin{aligned} (H_{TS}\hat{\sigma}_{TS})_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= H_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \exp\left(\frac{\hbar}{2i}\Lambda\right) \sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \\ &= \sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \exp\left(-\frac{\hbar}{2i}\Lambda\right) H_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \\ &= H_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \exp\left(-\frac{\hbar}{2i}\Lambda\right) \sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \end{aligned} \quad (56)$$

式 (56) を用いると、Bloch 方程式の Wigner 表示は次のように表される：[9]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial \beta} &= -\frac{1}{2} H_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \left[\exp\left(\frac{\hbar}{2i}\Lambda\right) + \exp\left(-\frac{\hbar}{2i}\Lambda\right) \right] \sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \\ &= -H_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \cos\left(\frac{\hbar}{2}\Lambda\right) \sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \end{aligned} \quad (57)$$

位置演算子 \hat{q}_i ($i = 1, 2, \dots, f-6$) の Wigner 表示は q_i 、そして運動量演算子 \hat{p}_i の Wigner 表示は p_i である(付録 B を参照のこと)。これらのことを用いると、 \hat{H}_{TS} の Wigner 表示は古典力学のハミルトニアンと同じになる：

$$H_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H_{TS}(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (58)$$

式 (58) を式 (57) へ代入すると、 $\sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ が従う方程式は次のようになる：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= \left[-h_{TS}(q, p) + \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2}{\partial q^2} - \omega_{TS}^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} \right) \right] \sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \\ &\quad + \sum_{j=1}^{f-7} \left[-\frac{1}{2} (P_j^2 + \omega_j^2(q_{TS}) Q_j^2) + \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \omega_j^2(q_{TS}) \frac{\partial^2}{\partial P_j^2} \right) \right] \sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \end{aligned} \quad (59)$$

ここで式 (59) の右辺において $\hbar \rightarrow 0$ という極限を取ると、方程式の形は古典統計の Bloch 方程式と同じになるので、 $\sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ はボルツマン因子と一致する。このことから、式 (59) の右辺の \hbar^2 項が量子効果を作り出すと考えられる。 $\hbar \rightarrow 0$ で $\sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ はボルツマン因子へ移行するので、 $\sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ もまた指数関数の形を持つと期待される。そこで次の形を仮定する：

$$\sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = e^{-A(\beta)\hbar_{TS}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + B(\beta)} \prod_{j=1}^{f-7} e^{-\frac{1}{2}A_j(\beta)(P_j^2 + \omega_j^2(q_{TS})Q_j^2) + B_j(\beta)}. \quad (60)$$

式 (60) を式 (59) へ代入し、微分方程式を解くと、 $A(\beta)$ 、 $B(\beta)$ は次のようになる（付録 C. を参照のこと）：

$$A(\beta) = \frac{2}{\hbar\omega_{TS}} \left| \tan \left(\frac{\hbar\omega_{TS}\beta}{2} \right) \right|, \quad (61)$$

$$B(\beta) = -\log \left| \cos \left(\frac{\beta\hbar\omega_{TS}}{2} \right) \right| + \frac{2V(q_{TS})}{\hbar\omega_{TS}} \left| \tan \left(\frac{\beta\hbar\omega_{TS}}{2} \right) \right| - \beta V(q_{TS}). \quad (62)$$

同様に $A_j(\beta)$ 、 $B_j(\beta)$ は次のようになる：

$$A_j(\beta) = \frac{2}{\hbar\omega_j(q_{TS})} \tanh \left(\frac{\beta\hbar\omega_j(q_{TS})}{2} \right), \quad (63)$$

$$B_j(\beta) = -\log \cosh \left(\frac{\beta\hbar\omega_j(q_{TS})}{2} \right) \quad (64)$$

式 (61) – (64) を式 (60) へ代入すると、 $\sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ は次のように表される：

$$\begin{aligned} \sigma_{W(TS)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= \frac{e^{-\beta V(q_{TS})}}{|\cos(\beta\hbar\omega_{TS}/2)|} \exp \left[-\frac{|\tan(\beta\hbar\omega_{TS}/2)|}{\hbar\omega_{TS}/2} \left(\frac{p^2}{2} - \frac{1}{2}\omega_{TS}^2(q - q_{TS})^2 \right) \right] \\ &\times \prod_{j=1}^{f-7} \frac{1}{\cosh(\beta\hbar\omega_j(q_{TS})/2)} \exp \left[-\frac{\tanh(\beta\hbar\omega_j(q_{TS})/2)}{\hbar\omega_j(q_{TS})/2} \left(\frac{P_j^2}{2} + \frac{1}{2}\omega_j^2(q_{TS})Q_j^2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (65)$$

5 速度定数の量子論的表式

運動量演算子の Wigner 表示は、古典力学による運動量と同じなので

$$R_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = R(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (66)$$

となる。式 (65)、(66) を式 (51) の右辺へ代入し、積分を実行すると、 $k_f(Q)$ は次のように表される：

$$k_f(Q) = \kappa(\beta) \frac{1}{\beta\hbar} \frac{Z_{TS(Q)}^\dagger}{Z_{R(Q)}^{(0)}} e^{-\beta(V(q_{TS}) - V(q_R))}. \quad (67)$$

ここに $Z_{TS(Q)}^\dagger$ と $\kappa(\beta)$ はそれぞれ

$$Z_{TS(Q)}^\dagger = \prod_{j=1}^{f-7} \frac{1/2}{\sinh(\beta\hbar\omega_j(q_{TS})/2)}, \quad (68)$$

$$\kappa(\beta) = \frac{\beta\hbar\omega_{TS}/2}{|\sin(\beta\hbar\omega_{TS}/2)|} \quad (69)$$

である。式 (69) の $\kappa(\beta)$ は Wigner が導いた形と同じである。[10] また $Z_{R(Q)}^{(0)}$ は

$$\begin{aligned} Z_{R(Q)}^{(0)} &\equiv \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_R - V(q_R))} \\ &= \frac{1/2}{\sinh(\beta\hbar\omega_R/2)} \prod_{j=1}^{f-7} \frac{1/2}{\sinh(\beta\hbar\omega_j(q_R)/2)}. \end{aligned} \quad (70)$$

同様に、生成物側から反応物側への反応速度定数 $k_{r(Q)}$ は

$$k_{r(Q)} = \kappa(\beta) \frac{1}{\beta h} \frac{Z_{TS(Q)}^\ddagger}{Z_{P(Q)}^{(0)}} e^{-\beta(V(q_{TS}) - V(q_P))}, \quad (71)$$

$$Z_{P(Q)}^{(0)} \equiv \frac{1/2}{\sinh(\beta \hbar \omega_P/2)} \prod_{j=1}^{f-7} \frac{1/2}{\sinh(\beta \hbar \omega_j(q_P)/2)} \quad (72)$$

と表される。速度定数の表式 (67), (71) は、この論文のもう一つの結論である。

6. まとめと考察

この論文では、まず、化学反応を起こす反応系の力学を Γ 空間で記述し、位相流体に関する Liouville 定理から反応速度方程式を導いた。得られた方程式は、生成物モル濃度の時間変化が反応物モル濃度と生成物モル濃度に比例する形であり、速度定数の形は Eyring が導いた古典論的表式と一致した。次に、得られた速度定数の古典的表式を、Wigner 表示を用いて量子論的に書き直した。これらの導出で得られたことは、古典統計では現れない式 (69) で表される因子 $\kappa(\beta)$ が導かれたことである。この因子は $\hbar \rightarrow 0$ の極限で $k_Q = k$ となるので $\kappa(\beta)$ は量子効果を表している。 $\beta \hbar \omega_{TS}$ が十分小さいとき $\kappa(\beta)$ は

$$\kappa(\beta) = 1 + \frac{1}{24} (\beta \hbar \omega_{TS})^2 \quad (73)$$

と表され、この形は速度定数に対する量子論的補正因子としてしばしば用いられている。[11], [12] しかし、遷移状態付近のポテンシャルの形状が鋭い凸形状をなす場合もあり、その場合には $\beta \hbar \omega_{TS}$ は必ずしも十分小さくない。特に、 $\beta \hbar \omega_{TS} \sim 2\pi$ のとき、 $\kappa(\beta)$ は極めて大きな値となる。一方、因子 $\kappa(\beta)$ はどのような量子効果を表しているかは、式の導出過程からは何も見えてこない。化学反応は、ポテンシャル曲面上の反応経路に沿った反応座標の運動と見なせる。このときの量子効果として、ポテンシャルを透過するトンネル効果が考えられる。この論文で用いられたポテンシャルは、上に凸の二次関数の形をしたものである。このポテンシャルによるトンネル透過率はすでに解かれているので、今後、因子 $\kappa(\beta)$ と透過率の関係を調べてゆく必要がある。

本論文で導かれた反応速度定数は、反応ハミルトニアンにおいて式 (2) の2つの項が無視されている。これら2つの項のうち、特に $B_k(q)$ は質量荷重座標空間における反応座標の曲率に関する項であり、この項がいつでも無視できるかは、はっきりしない。反応速度に対する、これら2つの項の寄与を調べることは今後の課題としたい。

References

- [1] Fukui, K. A formulation of the reaction coordinate. *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 4161-4163.
- [2] Fukui, K. The path of chemical reactions -the IRC approach. *Acc. Chem., Res.* **1981**, 14, 363-368.
- [3] Glastone, S.; Laidler, K.; Eyring, H. In *The Theory of Rate Processes*; McGraw-Hill: New York and London, 1941.
- [4] Umetsaki, K.; Odai, K. A Kinetic Approach to Double Proton Transfer in Watson-Crick DNA Base Pairs. *J. Phys. Chem. B.* **2020**, 124, 1715-1722.
- [5] Odai, K.; Umetsaki, K. Kinetic Study of Transition Mutations from G-C to A-T Base Pairs in Watson-Crick DNA Base Pairs: Double Proton Transfers. *J. Phys. Chem. A.*, **2021**.
- [6] Bao, J. L.; Truhlar, D. G. Variational transition state theory: theoretical framework and recent developments. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 7548-7596.
- [7] Miller, W. H.; Handy, N. H.; Adams, J. E. Reaction path Hamiltonian for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 99-112.
- [8] Feynman, R. P. In *Statistical Mechanics: A Set of Lectures*; Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [9] İmre, K.; Özizir, E. Wigner method in quantum mechanics. *J. Math. Phys.* **1967**, 8, 1097-1108.
- [10] Wigner, E. Über das überschreiten von potenshalschwellen bei chemischen Reaktionen. *Z. Phys. Chem. B.* **1932**, 19B, 203-216.
- [11] Brovarets, O. O.; Hovorun, D. M. Can tautomerization of the A-T Watson-Crick base pair via double proton transfer provoke point mutations during DNA replication? A comprehensive QM and QTAIM analysis. *J. Biomol. Struct. Dynam* **2014**, 32, 127-154.
- [12] Arabi, A. A.; Matta, C. F. Effects of intense electric fields on the double proton transfer in the Watson-Crick guanine-cytosine base pair. *J. Phys. Chem. B.* **2018**, 122, 8631-8641.

付録 A 式 (54) の証明

多自由度の場合の証明は、自由度が1の場合を拡張すればよいので、自由度が1の場合について証明する。証明の方針は参考文献 [9] とほぼ同じであるが、この文献ではフーリエ変換の定義が通常のものとは異っており、指数関数演算子の取り扱いも分かりづらい。そこで通常のフーリエ変換の定義と指数関数演算子のべき級数表現に基づいて改めて証明を行う。まず式 (36) の Wigner 表示 $A_W(q, p)$ のフーリエ変換を

$$a(\sigma, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A_W(q, p) e^{-i(\sigma q + \tau p)/\hbar} dq dp \quad (\text{A.1})$$

と表す。ここに $q = (q_1 + q_2)/2$, $r = q_2 - q_1$ である。この逆変換は

$$A_W(q, p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} a(\sigma, \tau) e^{i(\sigma q + \tau p)/\hbar} d\sigma d\tau \quad (\text{A.2})$$

である。式 (A.2) を式 (37) へ代入し、デルタ関数のフーリエ表示を用いると次式が得られる：

$$\langle q_1 | \hat{A} | q_2 \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} a(\sigma, r) e^{-i\sigma q} d\sigma. \quad (\text{A.3})$$

一方、二つの演算子の積 $\hat{A}\hat{B}$ の Wigner 表示は、定義式 (36) に従って

$$(\hat{A}\hat{B})_W(q, p) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle q_1 | \hat{A} | r' \rangle \langle r' | \hat{B} | q_2 \rangle e^{-i p r' / \hbar} dr' dr \quad (\text{A.4})$$

と表される。 $\langle q_1 | \hat{A} | r' \rangle$, $\langle r' | \hat{B} | q_2 \rangle$ は、それぞれ関係式 (A.3) を用いると

$$\langle q_1 | \hat{A} | r' \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} a(\sigma, r' - q_1) e^{-\frac{i}{2\hbar} \sigma (q_1 + r')} d\sigma, \quad (\text{A.5})$$

$$\langle r' | \hat{B} | q_2 \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} b(\sigma', q_2 - r') e^{-\frac{i}{2\hbar} \sigma' (q_2 + r')} d\sigma' \quad (\text{A.6})$$

と表される。式 (A.5), (A.6) を式 (A.4) へ代入し、 $\tau = r' - q_1 = r' - q + r/2$, $\tau' = q_2 - r' = q - r' + r/2$ と置くと次式が得られる：

$$(\hat{A}\hat{B})_W(q, p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^4} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} a(\sigma, \tau) \times e^{i(\sigma q + \tau p)} e^{\frac{i}{2\hbar} (\sigma' \tau - \sigma \tau')} e^{i(\sigma' q + \tau' p)} b(\sigma', \tau') d\sigma d\sigma' d\tau d\tau'. \quad (\text{A.7})$$

ここで被積分関数の指数関数部分を次のようにべき級数の形で書き直す：

$$e^{i(\sigma q + \tau p)} e^{\frac{i}{2\hbar} (\sigma' \tau - \sigma \tau')} e^{i(\sigma' q + \tau' p)} = e^{i(\sigma q + \tau p)} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\frac{i}{2\hbar} (\sigma' \tau - \sigma \tau') \right]^n \right\} e^{i(\sigma' q + \tau' p)}. \quad (\text{A.8})$$

そして次の微分演算子を定義する：

$$\Lambda = \overleftarrow{\frac{\partial}{\partial p}} \overrightarrow{\frac{\partial}{\partial q}} - \overleftarrow{\frac{\partial}{\partial q}} \overrightarrow{\frac{\partial}{\partial p}}. \quad (\text{A.9})$$

ここに矢印は、微分演算が作用する方向を表す。式 (A.9) の微分演算子を用いると式 (A.8) は

$$\begin{aligned} e^{i(\sigma q + \tau p)} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\frac{i}{2\hbar} (\sigma' \tau - \sigma \tau') \right]^n \right\} e^{i(\sigma' q + \tau' p)} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[e^{i(\sigma q + \tau p)} \left(\frac{\hbar}{2i} \Lambda \right)^n e^{i(\sigma' q + \tau' p)} \right] \\ &= e^{i(\sigma q + \tau p)} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\hbar}{2i} \Lambda \right)^n \right] e^{i(\sigma' q + \tau' p)} \\ &= e^{i(\sigma q + \tau p)} e^{\frac{\hbar}{2i} \Lambda} e^{i(\sigma' q + \tau' p)}. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

この関係を用いると式 (A.7) は

$$\begin{aligned} (AB)_W(q, p) &= \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} a(\sigma, \tau) e^{i(\sigma q + \tau p)} d\sigma d\tau \right] \\ &\quad \times e^{\frac{\hbar}{2i}\Lambda} \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} b(\sigma', \tau') e^{i(\sigma' q + \tau' p)} d\sigma' d\tau' \right] \\ &= A_W(q, p) e^{\frac{\hbar}{2i}\Lambda} B_W(q, p) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

となる。同様に、式 (A.8) の右辺を次のように書き換える：

$$e^{i(\sigma q + \tau p)} e^{\frac{\hbar}{2i}(\sigma'\tau - \sigma\tau')} e^{i(\sigma' q + \tau' p)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} e^{i(\sigma' q + \tau' p)} \left[-\frac{i}{2\hbar}(\sigma\tau' - \sigma'\tau) \right]^n e^{i(\sigma q + \tau p)}. \quad (\text{A.12})$$

この場合、式 (A.11) は次のようになる：

$$(AB)_W(q, p) = B_W(q, p) e^{-\frac{\hbar}{2i}\Lambda} A_W(q, p). \quad (\text{A.13})$$

付録B 運動量演算子と位置演算子のWigner表示は古典力学的形式と同じであることの証明

行列要素 $\langle \mathbf{q} - \mathbf{r}/2 | \hat{p}_i | \mathbf{q} + \mathbf{r}/2 \rangle$ を運動量固有ベクトル $|p_i\rangle (i = 1, 2, \dots, f)$ の完全性を使って次のように表す：

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q} - \frac{\mathbf{r}}{2} | \hat{p}_i | \mathbf{q} + \frac{\mathbf{r}}{2} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{q} - \frac{\mathbf{r}}{2} | p'_i \rangle \langle p'_i | \hat{p}_i | p''_i \rangle \langle p''_i | \mathbf{q} + \frac{\mathbf{r}}{2} \rangle dp'_i dp''_i \\ &= \delta(r_1) \cdots \delta(r_{i-1}) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle q_i - \frac{1}{2}r_i | p'_i \rangle \langle p'_i | \hat{p}_i | p''_i \rangle \langle p''_i | q_i + \frac{1}{2}r_i \rangle dp'_i dp''_i \\ &\quad \times \delta(r_{i+1}) \cdots \delta(r_f). \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

ここで $\langle p'_i | \hat{p}_i | p''_i \rangle = p'_i \delta(p' - p'')$, $\langle q | p \rangle = e^{iqp/\hbar} / \sqrt{2\pi\hbar}$ であることを用いると、式 (B.1) の右辺の積分は

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle q_i - \frac{1}{2}r_i | p'_i \rangle \langle p'_i | \hat{p}_i | p''_i \rangle \langle p''_i | q_i + \frac{1}{2}r_i \rangle dp'_i dp''_i &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} p''_i e^{-ir_i p''_i / \hbar} d_i p''_i \\ &= -i\hbar \frac{d}{dr_i} \delta(r_i) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

となる。 \hat{p}_i のWigner表示は部分積分を用いて

$$\begin{aligned} p_{iW}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ip_i r_i / \hbar} \frac{d}{dr_i} \delta(r_i) dr_i \\ &= p_i. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

なお位置演算子のWigner表示も同様に、固有値方程式 $\hat{q}_i |q_i\rangle = q_i |q_i\rangle$ を用いて

$$q_{iW}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = q_i \quad (\text{B.4})$$

と導くことができる。

付録C 式 (61) – (64) の証明

式 (59) を式 (58) へ代入すると次式が得られる：

$$h_{TS}(q, p) \left[1 - \frac{dA}{d\beta} + \left(\frac{\hbar\omega_{TS}}{2} \right)^2 A^2 \right] + \frac{dB}{d\beta} - V(q_{TS}) \left(\frac{\hbar\omega_{TS}}{2} \right)^2 A^2 - \left(\frac{\hbar\omega_{TS}}{2} \right)^2 A = 0, \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{1}{2} (P_j^2 + \omega_j^2(q_{TS}) Q_j^2) \left[1 - \frac{dA_j}{d\beta} - \left(\frac{\hbar\omega_j(q_{TS})}{2} \right)^2 A_j^2 \right] + \frac{dB_j}{d\beta} + \left(\frac{\hbar\omega_j(q_{TS})}{2} \right)^2 A_j = 0. \quad (\text{C.2})$$

式 (C.1) の形から、次の連立方程式を満たす $A(\beta), B(\beta)$ を探す：

$$\frac{dA}{d\beta} - \left(\frac{\hbar\omega_{TS}}{2}\right)^2 A^2 = 1, \quad (\text{C.3})$$

$$\frac{dB}{d\beta} - V(q_{TS}) \left(\frac{\hbar\omega_{TS}}{2}\right)^2 A^2 - \left(\frac{\hbar\omega_{TS}}{2}\right)^2 A = 0. \quad (\text{C.4})$$

まず式 (C.3) の微分方程式を解くと、 β の形は任意定数を C として

$$\beta = \frac{2}{\hbar\omega_{TS}} \tan^{-1} \left(\frac{\hbar\omega_{TS} A}{2} \right) + C \quad (\text{C.5})$$

となる。初期条件は $\beta = 0$ のとき、 $A(\beta) = 0$ なので、 $C = 0$ である。また $\beta, A \geq 0$ なので $A(\beta)$ は

$$A(\beta) = \frac{2}{\hbar\omega_{TS}} \left| \tan \left(\frac{\hbar\omega_{TS}\beta}{2} - n\pi \right) \right|, \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{C.6})$$

となる。ここで $n = 0, 1, 2, \dots$ に対して $|\tan(\hbar\omega_{TS}\beta/2 - n\pi)| = |\tan(\hbar\omega_{TS}\beta/2)|$ であることに注意すると、 $A(\beta)$ は

$$A(\beta) = \frac{2}{\hbar\omega_{TS}} \left| \tan \left(\frac{\hbar\omega_{TS}\beta}{2} \right) \right|. \quad (\text{C.7})$$

次に式 (C.3) は、 $\hbar\omega_{TS}\beta/2 = x$ とおくと $d\beta = (2/\hbar\omega_{TS})dx$ なので、次のようになる：

$$dB = \frac{2V(q_{TS})}{\hbar\omega_{TS}} \tan^2 x dx + |\tan x| dx. \quad (\text{C.8})$$

両辺を積分し、 $\beta = 0$ のとき $B = 0$ であることを考慮すると、 $B(\beta)$ は

$$B(\beta) = -\log \left| \cos \left(\frac{\beta\hbar\omega_{TS}}{2} \right) \right| + \frac{2V(q_{TS})}{\hbar\omega_{TS}} \left| \tan \left(\frac{\beta\hbar\omega_{TS}}{2} \right) \right| - \beta V(q_{TS}) \quad (\text{C.9})$$

となる。また式 (C.9) は、 $A(\beta), B(\beta)$ を求めた方法と同様な手続きにより

$$A_j(\beta) = \frac{2}{\hbar\omega_j(q_{TS})} \tanh \left(\frac{\beta\hbar\omega_j(q_{TS})}{2} \right), \quad (\text{C.10})$$

$$B_j(\beta) = -\log \cosh \left(\frac{\beta\hbar\omega_j(q_{TS})}{2} \right) \quad (\text{C.11})$$

となる。