

化学反応とドレスト光子

～ フリッツ ロンドンの先見とオフシエル電磁場の量子化 ～

坂野 齋

山梨大学工学部 *

(Dated: December 24, 2019)

超伝導理論の黎明期，1935年にロンドン兄弟は超伝導電流が反磁性電流であることを見抜き，磁場（本質的にベクトルポテンシャル）を原因，反磁性電流密度を結果とする因果関係をロンドン構成方程式として表しました [1, 2]。それは，1957年にBCS理論 [3, 4] が提案される10年以上前のことでした。

兄のフリッツ ロンドンは量子論を化学へ適用した先駆者の一人でもあり，水素分子の共有結合形成をハイトラーとともに量子論から初めて説明したこと（ハイトラー-ロンドンの理論）は有名です。彼の1950年の著書”Superfluids I” [1, 2] の序章の最後に，ベンゼンなどの芳香族分子の反磁性電流を引き合いに，次のような考えを述べています：低温の無機物質で実現するマクロな量子効果である超伝導の実験的・理論的研究は，生体内の高分子が複雑な構造にも拘わらず，全体としてひとつの量子効果を発現する仕組みの解明に役立つだろう。

ロンドンの考えを超伝導の特徴から次の2つの論点に分けてみます：

1. ベクトルポテンシャルを原因とし，ロンドン構成方程式により導かれる反磁性電流。
2. 格子振動に媒介される大域性。

ここでは，第1の論点について考えます¹。

微視的な観点からは，ロンドン構成方程式は，エネルギー非共鳴条件下の電磁応答に相当し [3, 5]，反磁性電流は原子から高分子・固体に至るまで，物質の電磁応答に遍く存在します。反磁性電流と化学反応の関わりを「ヘム」を例に考えてみましょう。

私たちの身体では，ヘモグロビンやミオグロビンといったヘムタンパク質の巨大分子の一部となっているヘムが酸素分子を吸着して運搬・貯蔵しています。ヘムは大きな π 電子共役系を構成するポルフィリンが鉄イオンに配位したもので，酸素分子はこの鉄イオンと化学結合し，必要なときに鉄イオンから解離します。

ここで鉄イオンが高スピン状態になったとしましょう。高スピン状態とは，内殻の3d電

*Electronic address: banno@yamanashi.ac.jp

¹ 第2の論点については，間接遷移型半導体から強強度の発光を実現したフォトンブリーディングデバイスを題材に将来の機会に述べたいと思います。

子のスピンをできるだけ揃えた状態で、フントのルールに従うので、鉄イオンが孤立して存在しているのに近い状態です。(つまり、鉄イオン- π 電子共役系の結合が弱くなった状態ですが、その実現には第2の論点の格子振動が関係していると考えられます。) 高スピン状態の鉄イオンは局所磁場=オフシエルのベクトルポテンシャルを作り、それを浴びる π 電子共役系には応答としてロンドン構成方程式に従う反磁性電流が流れるはずで、 π 電子系の運動エネルギーが大きくなることを犠牲にして、鉄イオンの高スピン由来の磁化電流密度と π 電子共役系の反磁性電流密度の電流密度-電流密度相互作用エネルギーによってヘム全体でエネルギー的に得をする仕組みと考えられます。この高スピンの鉄イオンが生むベクトルポテンシャルは反磁性電流による遮蔽によって、ヘムの外側からは見えなく、逆に、鉄イオン近傍では局所的に強い振幅と急峻な空間変化(強い磁場)を与えます。鉄イオン-酸素分子間の化学結合があるなら解離の中間体であるラジカルが安定化され、化学平衡が解離の方向に傾くと考えられます。実際、局所スピン近傍のベクトルポテンシャルや磁場を計算してみると有意な影響を与える大きさです。高スピン状態をとれる遷移金属を中心に π 電子共役系が取り巻くヘムを含むものは、ヘモグロビン、ミオグロビン、シトクローム P450をはじめ多数あり、それらが生体内で化学反応を制御して活躍することには共通の理由があるのだと思います。

ヘムに関する、いわば、電流密度-電流密度相互作用による化学反応駆動のシナリオは、局所スピン(磁化電流密度)とその周辺のキャリア電子・正孔の反磁性電流密度を対応付けできれば近接場光化学反応[6-8]やさらに、直接伝搬光と関わらないナノ構造近傍の触媒反応にも適用できるでしょう。

上で述べてきた局在化・潜在化したベクトルポテンシャルは、別の見方では、電流密度-電流密度相互作用を担う場; ドレスト光子です。しかし、このオフシェルベクトルポテンシャルは、非相対論的量子電磁力学において物質を抛り所に内在するという意味で同じ境遇にあるスカラーポテンシャルと同じようには扱われていません。

スカラーポテンシャルは、ポアソン方程式を解いて電荷密度演算子という量子場で表し、作用積分から消去され、電荷密度-電荷密度間の2体相互作用に転化されます。このことを辿るなら、オフシェルベクトルポテンシャルは、2体の電流密度-電流密度相互作用に転化されるのが、ドレスト光子の名称に相応しい扱い方だと思います。

ロンドンの先見的な考えは、オフシェル電磁場の量子化という根本的な問題と関係しています。

-
- [1] F. London. *Superfluids vol.1, Macroscopic Theory of Superconductivity*. Dover Publications, Inc., New York, 1950.
- [2] F. ロンドン and 井口家成 (訳) . 超伝導のマクロ理論. 講談社, 東京, 1974.
- [3] J. R. Schrieffer. *Theory of Superconductivity*. CRC Press, Boca Raton, 1999.
- [4] シュリーファー and 樺沢宇紀 (訳). 超伝導の理論. 丸善プラネット株式会社, 東京, 2010.
- [5] I. Banno. Theory of single susceptibility for near-field optics equally associated with scalar and vector potentials, 2018. <https://arxiv.org/abs/1807.10992v3>, (also in Off-shell archive, <http://offshell.rodrep.org>, DOI: 10.14939/1809O.002.v1).
- [6] T. Yatsui, K. Hirata, W. Nomura, Y. Tabata, and M. Ohtsu. Realization of an ultra-flat silica surface with angstrom-scale average roughness using nonadiabatic optical near-field etching. *Appl. Phys. B*, 93:55–57, 2008.
- [7] N. Tanjeem, T. Kawazoe, and T. Yatsui. CO₂ phonon mode renormalization using phonon-assisted energy up-conversion. *Scientific Reports*, 3:3341, 2013.
- [8] T. Yatsui, T. Tsuboi, M. Yamaguchi, K. Nobusada, S. Tojo, F. Stehlin, O. Soppera, and D. Bloch. Optically controlled magnetic-field etching on the nano-scale. *Light: Science and Applications*, 5:e16054, 2016.