

3F06

## 古典動力学における時間階層性と非断熱過程：隷従原理と隷従者の反乱

京大福井センター

高塚和夫

### **Classical analog of quantum nonadiabatic transitions in molecular systems; The slaving principle and uprising by the slaved.**

Kazuo Takatsuka

*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan*

**【Abstract】** Abstract in English (ca. 150 words).

Nonadiabatic dynamics arising from the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation, which in principle separates the fast electronic motion from slow nuclear motion coexisting in a molecule, gives birth to various characteristic chemical reactions. We here study a classical analog of nonadiabatic dynamics. The notion of adiabatic elimination gives a basic principle frequently adopted in nonlinear physics, in which the mechanisms of generation of slow and large amplitude modes (or order parameters in statistical mechanics) are sought for. The slaving principle of Haken also rests on the adiabatic elimination methodology. It presents a scenario for slow modes to be evolved in time, eventually dominating the entire system and letting the many fast modes follow "faithfully". The slaving principle sets a theoretical foundation of many of natural and even social sciences. We here shed light on the characteristic roles of the fast modes that can result as a nonlinear recoil from the system regularity (order) formed by the slow modes and can trigger reorganization of the whole system dynamics, which may look like uprising by the slaved.

**【序】** 分子の中では、原子核と電子の運動の圧倒的なタイムスケールの違いによって、量子論的な運動の階層性が生まれているとみなすことができる。この階層性は、断熱性とその破れ（非断熱性）で特徴づけられる[1]。同様に、タンパクや、内部に時間変化するクラスター構造を持つ液体などには、速い運動モードと遅いモードを同時に内包しているものがあり、特徴的な現象を示すことがある[2]。このように、古典動力学にも、動力的階層性の形成とその破れが起きることがある。このような階層性動力学の特徴的な現象として、安定に推移しているように見える遅い運動モードが、突然大きな質的あるいは構造的変化を遂げる事が挙げられる。本講演では、時間的階層性に関して、次の二点を議論したい。(1) 古典系に於ける「断熱的動力学」と「非断熱的遷移」を記述する運動方程式について。(2) その運動方程式から予想される現象の一般論。

**【理論】** 統計力学、非線形力学などでは、時間スケールの異なる部分系からなる全体集合において、遅いモードの成長と、それによって支配される全系のダイナミクス

の特徴の抽出の一般論やその応用研究が広く行われてきている。著名なものは、Hakenによる隷従原理で、何段階かによる力学的不安定化を経て、系の中に遅い不安定モードが成長し、安定で素早く対応することができる速いモードが、それに追従（隷従）することによって、系全体の特徴が遅い運動モードによって支配されていく（隷従原理）というシナリオである。速いモードが断熱的に消去されていくプロセスは、一般に「断熱消去」の方法によることが多く[3]、Hakenも隷従原理を断熱消去法によって再定式化することを試みている[4]。

断熱消去法は、強力な一般論だが、遅いモードの成長とその結果の系全体での秩序形成に主眼を置くため、速いモードが系全体に及ぼす影響を「遅いモードに働く平均場」の形成程度に捉えがちである。

本講演では、古典力学の位相空間分布関数のための Liouville 方程式から出発して、量子力学的非断熱遷移理論のアナログを「運動方程式」として取り出すことを試みる。その結果、速いモードが、一方的に遅いモードに追従するわけではなく、条件が整えば、「反乱」を起こし、系全体の運動形態の転覆（大転換）の引き金を引くことが有り得ることを示す。

古典系では、電子と原子核の運動のような量子力学的 entanglement が存在しないので、馴染みの Born-Huang 展開はできない。そのため、速いモードと遅いモードを区別するために、古典位相空間分布関数  $\Gamma$  を、条件付き確率分布の形で表現する。

$$\Gamma(\mathbf{q}^{(f)}, \mathbf{p}^{(f)}, \mathbf{q}^{(s)}, \mathbf{p}^{(s)}, t) = \Gamma_{fs}(\mathbf{q}^{(f)}, \mathbf{p}^{(f)}; \mathbf{q}^{(s)}, \mathbf{p}^{(s)}, t) \Gamma_s(\mathbf{q}^{(s)}, \mathbf{p}^{(s)}, t)$$

ここで、位置  $\mathbf{q}$  と運動量  $\mathbf{p}$  の方の添え字  $f$  と  $s$  は速いモードと遅いモードを表し、 $\Gamma_s(\mathbf{q}^{(s)}, \mathbf{p}^{(s)}, t)$  は遅いモードの分布関数とする。ここから出発して得られる運動方程式とその意味、簡単な応用例を講演で示す。

## 【参考文献】

[1] 分子の非断熱過遷移の理論は、通常、ポテンシャル面の乗り移り現象として、その遷移確率と便宜的なホッピングモデルで議論されることが多い。我々は、電子波束動力学の立場から「非断熱電子動力学理論」の提案と応用を行っている。

“Fundamental approaches to nonadiabaticity: Towards a chemical theory beyond the Born-Oppenheimer paradigm.” T. Yonehara, K. Hanasaki, K. Takatsuka, Chemical Reviews, **112**, 499 (2012).

“Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm”, K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, Y. Arasaki, (World Scientific, 2015).

また、本討論会（2017）での以下の講演を参考にさせていただきたい：

2D03, 山本健太郎, 高塚, “生物系から着想を得た単純な系における衝突誘起の逐次的な電子移動; 非断熱の電子波束による研究”

3A05, 松岡貴英, 高塚, “高強度レーザー中の非断熱電子波束の対称性の破れについて”

[2] I. Ohmine and S. Saito, Acc. Chem. Res. **32**, 741 (1999)

[3] C. W. Gardiner, Phys. Rev. A **29**, 2814 (1984).

[4] A. Wunderlin and H. Haken, Z. Phys. B, **44**, 135 (1981).