3P105

定常状態変分法におけるDiracの拘束系ハミルトニアン

（室蘭工大） ○太田勝久

Dirac's constrained Hamiltonian in the variational principle for stationary states

（Muroran Institute of Tech.） ○Katsuhisa Ohta

[1] 序 先に我々は拘束条件付きの時間依存変分法 (Time-dependent variational principle: TDVP) の理論[1,2] を展開し、量子力学系においても古典力学拘束系と同様に、拘束運動自由度を第１類と第２類に symplectic metric を用いて分類[3] できることを示した。本研究では、さらに定常状態変分法 (Variational principle for stationary states: VPSS) においても Hermitian metric に基づいて、拘束条件を VPSS 第１類と VPSS 第２類に分類できることを示す。

[2] 定常状態変分法における Dirac の拘束系ハミルトニアン

拘束条件として波動関数 Ψ の規格化条件、さらにエルミート演算子列 $\{\hat{g}_i\}_{i=1,M}$ と適当な実定数値列 $\{g_i^0\}_{i=1,M}$ を用いた $\hat{G}_i \equiv (\hat{g}_i - g_i^0)$ の期待値拘束条件として $\left\langle\Psi\middle|\Psi\right\rangle - 1 = 0$, $\left\langle\Psi\middle|\hat{G}_i\middle|\Psi\right\rangle = \left\langle\Psi\middle|(\hat{g}_i - g_i^0)\middle|\Psi\right\rangle = 0$ を導入する。実の Lagrange 未定乗数列 λ_0, $\{\lambda_i\}_{i=1,M}$ を用いた定常状態変分汎関数 $L[\Psi^*,\Psi] \equiv \left\langle\Psi\middle|\hat{H}\middle|\Psi\right\rangle - \lambda_0\left(\left\langle\Psi\middle|\Psi\right\rangle - 1\right) - \sum_{i=1}^M \lambda_i\left\langle\Psi\middle|\hat{G}_i\middle|\Psi\right\rangle$ より、停留値必要条件としての Euler 方程式は $\hat{H}|\Psi\rangle - \lambda_0|\Psi\rangle - \sum_{i=1}^M \lambda_i\hat{G}_i|\Psi\rangle$. これより $\lambda_0 = \left\langle\Psi\middle|\hat{H}\middle|\Psi\right\rangle$. また $\left\langle\Psi\middle|\hat{G}_j\hat{H}\middle|\Psi\right\rangle - \sum_{i=1}^M \left\langle\Psi\middle|\hat{G}_j\hat{G}_i\middle|\Psi\right\rangle\lambda_i = 0$. 後者の未定乗数決定方程式は、行列表示で

$$\boldsymbol{h} - \boldsymbol{S}\boldsymbol{\lambda} = \boldsymbol{0}. \tag{1}$$

Eq.(1) を未定乗数について陽に解くと $\lambda_i = \sum_{j=1}^M (\boldsymbol{S}^{-1})_{ij}\left\langle\Psi\middle|\hat{G}_j\hat{H}\middle|\Psi\right\rangle$. これより Euler 方程式中の未定乗数を消去する。その結果、定常状態変分法における Dirac の拘束系ハミルトニアン

$$\hat{H}_D(\Psi) \equiv \hat{H} - \sum_{i=1}^M\sum_{j=1}^M \hat{G}_i\,(\boldsymbol{S}^{-1})_{ij}\left\langle\Psi|\hat{G}_j\hat{H}|\Psi\right\rangle. \tag{2}$$

を定義・導入すると、Euler 方程式は $\left\{\hat{H}_D(\Psi) - \lambda_0\right\}\left|\Psi\right\rangle = 0$ となる。

[3] 定常状態変分法における拘束条件の VPSS 第１類と VPSS 第２類への分類

今 crude な拘束演算子系 $\{\hat{G}_i\}_{i=1,M}$ を generator とした基底系 $\left\{\left|\hat{G}_i\Psi\right\rangle\right\}_{i=1,M}$ を生成した時、一般には特異性を未だ含有していたとする。以下では、その時点での非同次連立方程式系 Eq.(1) の係数行列 $\boldsymbol{S}$ の正則性を吟味する。半正定値エルミート行列 $\boldsymbol{S}$ の対角化により Eq.(1) は

$$\begin{pmatrix} \left\langle\hat{G}_1^{(2)}\Psi\middle|\hat{H}\Psi\right\rangle \\ \vdots \\ \left\langle\hat{G}_{M^{(2)}}^{(2)}\Psi\middle|\hat{H}\Psi\right\rangle \\ \hline 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} - \left(\begin{array}{ccc|ccc} d_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 0 & \cdots & d_{M^{(2)}} & 0 & \cdots & 0 \\ \hline 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \end{array}\right)\begin{pmatrix} \lambda_1^{(2)} \\ \vdots \\ \lambda_{M^{(2)}}^{(2)} \\ \hline \lambda_1^{(1)} \\ \vdots \\ \lambda_{M-M^{(2)}}^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3}$$

と $rank = M^{(2)}$ で正則解を持つ。さらに Eq.(3) で、係数行列 $\boldsymbol{S}$ の特異性の起因となっているゼロ固有値 $\left\langle \hat{G}_b^{(1)}\Psi \middle| \hat{G}_b^{(1)}\Psi \right\rangle = 0$ から、その固有ベクトルは、

$$\left| \hat{G}_b^{(1)}\Psi \right\rangle \;=\; 0, \qquad\qquad (b = 1, \cdots, M - M^{(2)})\,. \tag{4}$$

とゼロ・ベクトルなる (VPSS 第 1 類)。また非同次項は、常に $\left\langle \hat{G}_b^{(1)}\Psi \middle| \hat{H}\Psi \right\rangle = 0$ となるので TDVP とは異なり VPSS では第 2 次拘束 (secondary constraints) は発生しない。Eq.(3) により固有基底系が $\left\{ \left\{ \left| \hat{G}_a^{(2)}\Psi \right\rangle \right\}_{a=1,M^{(2)}} , \left\{ \left| \hat{G}_b^{(1)}\Psi \right\rangle \right\}_{b=1,M-M^{(2)}} \right\}$ に分類され、$\hat{G}_a^{(2)}$ に対しては未定乗数が

$$\lambda_a^{(2)} \;=\; \frac{\left\langle \hat{G}_a^{(2)}\Psi \middle| \hat{H}\Psi \right\rangle}{d_a}, \qquad\qquad (a = 1, \cdots, M^{(2)})\,. \tag{5}$$

と確定値を持つ (VPSS 第 2 類)。一方、VPSS 第 1 類のゼロ・ベクトル Eq.(4) に対する未定乗数群 $\left\{ \lambda_b^{(1)} \right\}_{b=1,M-M^{(2)}}$ は任意不定な自由度となる。

以上、エルミート演算子 $\hat{G}_i$ を generator とする非直交系 $\left\{ \left| \hat{G}_i\Psi \right\rangle \right\}_{i=1,M}$ から直交系 $\left\{ \left\{ \left| \hat{G}_a^{(2)}\Psi \right\rangle \right\}_{a=1,M^{(2)}} , \left\{ \left| \hat{G}_b^{(1)}\Psi \right\rangle \right\}_{b=1,M-M^{(2)}} \right\}$ を生成した。新たな generator $\hat{G}_a^{(2)}$, $\hat{G}_b^{(1)}$ は、一般には元の crude なエルミート演算子 $\hat{G}_i$ のユニタリ変換で構成される。しかしここでは変換された拘束演算子 $\hat{G}_a^{(2)}$, $\hat{G}_b^{(1)}$ のエルミート演算子性を要請し、それら $\hat{G}_a^{(2)}$, $\hat{G}_b^{(1)}$ の期待値実数性を保証する。すると、一般にはエルミート行列である $\boldsymbol{S}$ も、直交変換自由度内で対角化される行列としてその実対称性、および $\boldsymbol{h}$ の実性が要請される。すなわち

$$\left\langle \hat{G}_i\Psi \middle| \hat{G}_j\Psi \right\rangle = \left\langle \hat{G}_j\Psi \middle| \hat{G}_i\Psi \right\rangle \iff \left\langle \Psi \middle| \left[\hat{G}_i, \hat{G}_j \right] \middle| \Psi \right\rangle = 0\,. \tag{6}$$

$$\left\langle \hat{G}_i\Psi \middle| \hat{H}\Psi \right\rangle = \left\langle \hat{H}\Psi \middle| \hat{G}_i\Psi \right\rangle \iff \left\langle \Psi \middle| \left[\hat{G}_i, \hat{H} \right] \middle| \Psi \right\rangle = 0\,. \tag{7}$$

以上により、定常状態変分法における未定乗数の実数性が保証される。なお、Eq.(6), Eq.(7) の右辺は、$\left\{ \hat{G}_i \right\}_{i=1,M}$ の TDVP における第 1 類性 [1,2] そのものであり、TDVP における “定常状態” として VPSS は整合的に位置付けられる。

また、演算子レベルでの trivial な従属性を除いて、VPSS 第 1 類演算子 $\hat{G}_b^{(1)}$ に由来する特異性の除去は、試行関数 $\left| \Psi \right\rangle$ の変分自由度を $\hat{g}_b^{(1)}$ の固有空間内に予め限定しておく事に対応する。従ってその期待値は定常状態変分計算の過程では不変である。すなわち VPSS 第 1 類量は、TDVP 第 1 類量が *constants of motion* であるのに対し *constants of variation* に対応する。しかしながら、試行関数 $\left| \Psi \right\rangle$ における変分自由度が表現基底として incomplete な場合は、TDVP の場合 [2] と同様に、本来 VPSS 第 1 類である拘束条件が VPSS 第 2 類拘束条件に改変する (擬第 2 類化)。

[1] K. Ohta, Chem. Phys. Lett. **329**, 248 (2000).

[2] K. Ohta, Phys. Rev. **A70**, 022503 (2004), **A73**, 044502 (2006).

[3] K. Ohta, Int. J. Quantum Chem. **113**, 161 (2013).