1P072　波動関数の感度解析 －拘束条件付き時間依存変分法における測地線偏差－

（室蘭工大）　太田 勝久

[1] 序：
波動関数を拘束条件付き時間依存変分法 (CTDVP) により時間発展させるため、TDVP パラメータでの擬古典運動方程式を用いる [1]。ここでは、外部断熱パラメータの変動に対する波動関数の応答を解析するため、CTDVP における測地線偏差方程式としての感度方程式を導出する [2]。感度方程式は測地線偏差を求めるヤコビ方程式を、外部断熱パラメータ変動にも拡張した形となっている。さらに、感度方程式に対する拘束条件とその整合性条件を導出する。具体例として、定常点近傍での感度関数を解析的に求め、波動関数の動的安定性と静的安定性の関連を解析する。

[2] 時間依存変分パラメータ EOM：
TDVP パラメータ $\{z_i(t,\alpha)\}_{i=1,M}$ について解析的な試行関数を考える。

$$\Psi(t,r,\alpha) \;=\; \Psi\left(z_1(t,\alpha), z_2(t,\alpha), \cdots, z_M(t,\alpha), r, \alpha\right)$$

ここで α は、実の外部断熱パラメータである。第 1 類拘束条件としての規格化条件 $g_0 = 0$ と第 2 類拘束条件 $\{g_j = 0\}_{j=1,2L}$ を考慮したハミルトニアンは

$$K \;=\; <\Psi|\hat{H}|\Psi> + \sum_{j=0}^{2L} \lambda_j\, g_j \;=\; <\Psi|\hat{H}'|\Psi> + \lambda_0\, g_0 \;=\; H' + \lambda_0\, g_0$$

停留作用原理から導かれる EOM としての TDVP-Euler 方程式は

$$\dot{z}_i \;=\; \frac{1}{i\hbar}\sum_{j=1}^{M} (\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}\, \frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_j^*}, \qquad (i = 1, \cdots, M)$$

$\boldsymbol{C}$ は局所基底関数の重なり積分 $(\boldsymbol{C})_{ij} = \left\langle \frac{\partial\Psi}{\partial z_i} \middle| \frac{\partial\Psi}{\partial z_j} \right\rangle$。また、未定乗数 $\{\lambda_j\}_{j=1,2L}$ は拘束条件の整合性条件により、λ_0 はゲージ固定条件により決定される。

[3] 感度方程式：
実の外部断熱パラメータ α に対する波動関数の応答として、感度関数 $\gamma_i(t,\alpha) = \frac{\partial z_i(t,\alpha)}{\partial \alpha}$ を定義する。EOM を外部断熱パラメータ α で直接微分することにより、次の感度方程式 (変係数非同次線型方程式) が得られる。

$$\begin{aligned}
\dot{\gamma}_i \;=\; & \frac{1}{i\hbar}\sum_{l=1}^{M}\left(\gamma_l \left\{\sum_{j=1}^{M}\left[\frac{\partial(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}}{\partial z_l}\,\frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_j^*} + (\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}\left(\frac{\partial^2 K(z^*,z)}{\partial z_l \partial z_j^*}\right)\right]\right\}\right. \\
& \left. + \gamma_l^* \left\{\sum_{j=1}^{M}\left[\frac{\partial(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}}{\partial z_l^*}\,\frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_j^*} + (\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}\left(\frac{\partial^2 K(z^*,z)}{\partial z_l^* \partial z_j^*}\right)\right]\right\}\right) \\
& + \frac{1}{i\hbar}\sum_{j=1}^{M}\left[\frac{\partial(\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}}{\partial \alpha}\frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_j^*} + (\boldsymbol{C}^{-1})_{ij}\,\frac{\partial^2 K(z^*,z)}{\partial \alpha \partial z_j^*}\right], \qquad (i = 1, \cdots, M)
\end{aligned}$$

ここで、右辺第３項の非同次項は、外部断熱パラメータ α が測地線偏差を直接誘起する駆動項である。また、感度関数 γ_i への拘束条件は

$$\left.\frac{\partial g_i(z^*,z,\alpha)}{\partial\alpha}\right|_t \;=\; \sum_{j=1}^{M}\left[\frac{\partial g_i}{\partial z_j}\,\gamma_j(t,\alpha)+\frac{\partial g_i}{\partial z_j^*}\,\gamma_j^*(t,\alpha)\right]+\left.\frac{\partial g_i}{\partial\alpha}\right|_{z^*,z} \;=\; 0$$

となる。しかしながら、この拘束条件の整合性条件

$$\left.\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\left.\frac{\partial g_i(z^*,z,\alpha)}{\partial t}\right|_\alpha\right)\right|_t \;=\; \left.\frac{\partial}{\partial t}\left(\left.\frac{\partial g_i(z^*,z,\alpha)}{\partial\alpha}\right|_t\right)\right|_\alpha \;=\; 0$$

は自動的に満たされるので、感度関数 γ_i への拘束条件は初期条件のみで処理できる。

[4] 定常状態周りでの波動関数ゆらぎ：
今、定常状態 $\dot{z}_i=\dot{z}_i^*=0$ を考える。$|\boldsymbol{C}^{-1}|\neq 0$ として EOM より

$$\frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_i} \;=\; \frac{\partial K(z^*,z)}{\partial z_i^*} \;=\; 0, \qquad (i=1,\cdots,M)$$

第１類規格化条件のゲージとして $\lambda_0=-\frac{<\Psi|\hat{H}|\Psi>}{<\Psi|\Psi>}$ を設定すると、$K=\frac{<\Psi|\hat{H}|\Psi>}{<\Psi|\Psi>}=\mathcal{E}$ となり、上式は通常の定常状態変分法におけるエネルギー極値条件に一致する。この時、感度方程式は定係数非同次線型方程式となり、定常点周りでの波動関数ゆらぎを表す。行列表示で

$$\begin{pmatrix}\dot{\boldsymbol{\gamma}}\\ \dot{\boldsymbol{\gamma}}^*\end{pmatrix} \;=\; \frac{1}{i\hbar}\begin{pmatrix}\tilde{\boldsymbol{A}} & \tilde{\boldsymbol{B}}\\ -\tilde{\boldsymbol{B}}^* & -\tilde{\boldsymbol{A}}^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{\gamma}\\ \boldsymbol{\gamma}^*\end{pmatrix}+\frac{1}{i\hbar}\begin{pmatrix}\tilde{\boldsymbol{D}}\\ -\tilde{\boldsymbol{D}}^*\end{pmatrix}$$

この感度方程式の振動解は次式となる。

$$\gamma_i(t) \;=\; \sum_{n=1}^{M}\frac{1}{\omega_n}\left[X_{in}\left(e^{\frac{1}{i\hbar}\omega_n(t-t_0)}-1\right)P_n+Y_{in}^*\left(e^{-\frac{1}{i\hbar}\omega_n(t-t_0)}-1\right)P_n^*\right]$$

ここで $P_n=\sum_{j=1}^{M}\left[X_{jn}^*D_j+Y_{jn}^*D_j^*\right]$、また (X_{in},Y_{in}) は ω_n を固有値とする、次の固有値方程式の固有ベクトルである。

$$\boldsymbol{\mathcal{M}V} \;=\; \boldsymbol{\mathcal{C}}^{-1}\boldsymbol{\mathcal{S}V} \;=\; \boldsymbol{V\Omega}$$

$\boldsymbol{\mathcal{M}}$ は感度方程式の Dynamical matrix $\begin{pmatrix}\tilde{\boldsymbol{A}} & \tilde{\boldsymbol{B}}\\ -\tilde{\boldsymbol{B}}^* & -\tilde{\boldsymbol{A}}^*\end{pmatrix}$、$\boldsymbol{\mathcal{S}}$ は定常状態変分法における Stability matrix $\begin{pmatrix}\frac{\partial^2\mathcal{E}}{\partial z_i^*\partial z_j} & \frac{\partial^2\mathcal{E}}{\partial z_i^*\partial z_j^*}\\ \frac{\partial^2\mathcal{E}}{\partial z_i\partial z_j} & \frac{\partial^2\mathcal{E}}{\partial z_i\partial z_j^*}\end{pmatrix}$ である。従って、この固有値方程式により、γ_i 振動解の動的安定性と定常状態波動関数の静的安定性が対応付けられる。すなわち、ω_n が複素固有値ならば静的安定性は必ずしも達成されず、また ω_n が非零な実値ならば、静的安定性の十分条件となる。

[1] K.Ohta, Chem.Phys.Lett. **329**, 248 (2000).
[2] K.Ohta, Phys.Rev. **A70**, 022503 (2004), **A73**, 044502 (2006)