2E02

Rigged QED のシミュレーション：原子核運動の寄与と近似法について

（京大院工）○市川 和秀，立花 明知
kazuhide@me.kyoto-u.ac.jp

Rigged QED(Quantum ElectroDynamics) [1] は電子・原子核の運動、またそれらと光子の相互作用を場の量子論的に統一的に取り扱う理論であるが、この枠組みで時間発展をシミュレートするための方法を議論する。特に原子核を表すシュレディンガー場の展開方法・生成消滅演算子の時間発展の式・電流への寄与を導出し、またそれらの近似方法を議論する。

電子陽電子を表すディラック場を $\hat{\psi}(ct,\vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D}\sum_{a=\pm}\hat{e}_{n^a}(t)\psi_{n^a}(\vec{r})$ のように電子の消滅演算子 $\hat{e}_{n^+}(t)$ と陽電子の生成演算子 $\hat{e}_{n^-}(t)$ で展開し、原子核を表すシュレディンガー場を $\hat{\chi}_N(ct,\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N'_D}\hat{c}_{Ni}(t)\chi_{Ni}(\vec{r})$ のように原子核 N の消滅演算子 $\hat{c}_{Ni}(t)$ で展開する。それぞれの生成消滅演算子を用いて excitation operators $\hat{\mathcal{E}}_{n^am^b} \equiv \hat{e}^\dagger_{n^a}\hat{e}_{m^b}$ と $\hat{\mathcal{C}}_{Nij} \equiv \hat{c}^\dagger_{Ni}\hat{c}_{Nj}$ を定義する。すると、これらの時間発展の方程式は、ディラック場演算子とシュレディンガー場演算子の時間発展の方程式より次のようになる。

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{d\hat{\mathcal{E}}_{n^am^b}}{dt} &= \sum_{r=1}^{N_D}\sum_{e=\pm}\left(-\hat{e}^\dagger_{r^e}\hat{I}_{r^en^a}\hat{e}_{m^b} + \hat{e}^\dagger_{n^a}\hat{I}_{m^br^e}\hat{e}_{r^e}\right), && (1)\\
\hat{I}_{n^am^b} &\equiv \hat{I}_{1n^am^b} + \hat{I}_{2n^am^b} + \hat{I}_{3n^am^b} + \hat{I}_{4n^am^b}, && (2)\\
\hat{I}_{1n^am^b} &= \int d^3\vec{r}\,\psi^\dagger_{n^a}(\vec{r})\alpha^i\left(-i\hbar c\nabla^i\right)\psi_{m^b}(\vec{r}), && (3)\\
\hat{I}_{2n^am^b} &= \int d^3\vec{r}\,\psi^\dagger_{n^a}(\vec{r})\alpha^i\left(-(Z_ee)\hat{A}^i(x)\right)\psi_{m^b}(\vec{r}), && (4)\\
\hat{I}_{3n^am^b} &= \int d^3\vec{r}\,\psi^\dagger_{n^a}(\vec{r})m_ec^2\beta\psi_{m^b}(\vec{r}), && (5)\\
\hat{I}_{4n^am^b} &= \int d^3\vec{r}\,\psi^\dagger_{n^a}(\vec{r})(Z_ee)\hat{A}_0(x)\psi_{m^b}(\vec{r}). && (6)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{d\hat{\mathcal{C}}_{Nij}}{dt} &= \sum_{k=1}^{N'_D}\left(-\hat{c}^\dagger_{Nk}\hat{I}_{Nki}\hat{c}_{Nj} + \hat{c}^\dagger_{Ni}\hat{I}_{Njk}\hat{c}_{Nk}\right), && (7)\\
\hat{I}_{Nij} &\equiv \hat{I}_{1Nij} + \hat{I}_{2Nij} + \hat{I}_{3Nij} + \hat{I}_{4Nij}, && (8)\\
\hat{I}_{1Nij} &= -\frac{\hbar^2}{2m_N}\int d^3\vec{r}\,\chi^*_{Ni}(\vec{r})\vec{\nabla}^2\chi_{Nj}(\vec{r}), && (9)\\
\hat{I}_{2Nij} &= \frac{i\hbar Z_Ne}{m_Nc}\int d^3\vec{r}\,\hat{\vec{A}}(\vec{r})\cdot\left(\chi^*_{Ni}(\vec{r})\vec{\nabla}\chi_{Nj}(\vec{r})\right), && (10)\\
\hat{I}_{3Nij} &= \frac{(Z_Ne)^2}{2m_Nc^2}\int d^3\vec{r}\,\hat{\vec{A}}(\vec{r})\cdot\hat{\vec{A}}(\vec{r})\chi^*_{Ni}(\vec{r})\chi_{Nj}(\vec{r}), && (11)\\
\hat{I}_{4Nij} &= (Z_Ne)\int d^3\vec{r}\,\hat{A}_0(\vec{r})\chi^*_{Ni}(\vec{r})\chi_{Nj}(\vec{r}). && (12)
\end{aligned}
$$

ここで、$Z_e = -1$ で Z_N は N 番目の原子核の電荷数。m_e、m_N はそれぞれ電子、原子核 N の質量である。光子場 $\hat{A}_\mu(x)$ については、クーロンゲージを用い、以下のようになる。スカラーポテンシャルは

$$\hat{A}_0(ct,\vec{r}) = \int d^3\vec{s}\,\frac{\hat{\rho}(ct,\vec{s})}{|\vec{r}-\vec{s}|}, \tag{13}$$

$$= Z_e e \sum_{p,q=1}^{N_D} \sum_{a,b=\pm} \psi^\dagger_{p^a}(\vec{r})\psi_{q^b}(\vec{r})\hat{\mathcal{E}}_{p^a q^b} + \sum_{N=1}^{N_N}\sum_{i,j=1}^{N'_D} Z_N e \chi^*_{Ni}(\vec{r})\chi_{Nj}(\vec{r})\hat{\mathcal{C}}_{Nij} \tag{14}$$

となる。ベクトルポテンシャルは $\hat{\vec{A}} = \hat{\vec{A}}_{\rm rad} + \hat{\vec{A}}_A$ としたとき、

$$\hat{A}^k_{\rm rad}(\vec{r}) = \frac{\sqrt{4\pi\hbar^2 c}}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \sum_{\sigma=\pm1} \int \frac{d^3\vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \Big[\hat{a}(\vec{p},\sigma)e^k(\vec{p},\sigma)e^{-icp^0t/\hbar}e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} + \hat{a}^\dagger(\vec{p},\sigma)e^{*k}(\vec{p},\sigma)e^{icp^0t/\hbar}e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\Big] \tag{15}$$

$$\hat{\vec{A}}_A(ct,\vec{r}) = \frac{1}{c}\int d^3\vec{s}\,\frac{\hat{\vec{j}}_T(cu,\vec{s})}{|\vec{r}-\vec{s}|}, \qquad u = t - \frac{|\vec{r}-\vec{s}|}{c} \tag{16}$$

で、$\hat{a}(\vec{p},\sigma)$ は光子の消滅演算子で e^k は偏極ベクトル、$\hat{\vec{j}}_T(\vec{r}) = \hat{\vec{j}}(\vec{r}) - \hat{\vec{j}}_L(\vec{r})$ で、

$$\hat{j}^k(x) = \sum_{p,q=1}^{N_D}\sum_{a,b=\pm} j^k_{p^a q^b}(\vec{r})\hat{\mathcal{E}}_{p^a q^b} + \sum_{N=1}^{N_N}\sum_{i,j=1}^{N'_D}\left\{ j^k_N(\vec{r})\hat{\mathcal{C}}_{Nij} - \frac{(Z_N e)^2}{m_N c} n_{Nij}(\vec{r})\left(\hat{A}^k_{\rm rad}\hat{\mathcal{C}}_{Nij} + \hat{c}^\dagger_{Ni}\hat{A}^k_A\hat{c}_{Nj}\right)\right\} \tag{17}$$

$$\hat{j}^k_L(x) = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial x^k}\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_0(x) \tag{18}$$

である。ここで、

$$j^k_{p^a q^b}(\vec{r}) = Z_e\, e\, c\left[\psi^\dagger_{p^a}(\vec{r})\gamma^0\gamma^k\psi_{q^b}(\vec{r})\right] \tag{19}$$

$$n_{Nij}(\vec{r}) = \chi^*_{Ni}(\vec{r})\chi_{Nj}(\vec{r}) \tag{20}$$

$$j^k_{Nij}(\vec{r}) = -Z_N e\frac{i\hbar}{2m_N}\left\{\chi^*_{Ni}(\vec{r})\nabla^k\chi_{Nj}(\vec{r}) - \left(\nabla^k\chi^*_{Ni}(\vec{r})\right)\chi_{Nj}(\vec{r})\right\} \tag{21}$$

である。

また、このような演算子の時間発展方程式を密度行列の方程式で近似する方法を議論する。

参考文献

[1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001); in *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, ed. by E. J. Brändas and E. S. Kryachko, (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003), Vol. 2, p. 211; J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).