

## Rigged QED の数値シミュレーション方法の研究

(京大院工) 福田 将大, 市川 和秀, 立花 明知

m.fukuda@at2.ecs.kyoto-u.ac.jp

Rigged QED(Quantum ElectroDynamics) [1] は場の量子論的に原子と光子の相互作用を扱うために提案され、原子核の運動を考慮した理論である。Rigged QED に基づいて原子と光子のダイナミクスを数値シミュレーションすることによって、将来的には単一量子システムのダイナミクスの解明し、また分子のキラリティーに関して場の量子論に基づいた計算を行える。今回はその第一原理計算による物理量の時間発展を記述するための式とその近似法について議論する。

ディラック場と U(1) ゲージ場の量子論では、場の演算子の方程式 [2] は、

$$i\hbar\gamma^\mu \hat{D}_{e\mu}(x)\hat{\psi}(x) = m_e c \hat{\psi}(x) \quad (1)$$

$$\hat{D}_{e\mu}(x) = \partial_\mu + i \frac{Z_e e}{\hbar c} \hat{A}_\mu(x), \quad Z_e = -1, \quad (2)$$

と書ける。原子・分子を計算対象としているため、通常の QED とは異なり、ディラック場を原子核ポテンシャル中のディラック方程式の解と電子・陽電子の生成消滅演算子で展開する方法  $\hat{\psi}(ct, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \hat{e}_{n^a}(t) \psi_{n^a}(\vec{r})$  を採用する [3]。ここで、 $\psi_{n^+}(\vec{r})$  と  $\psi_{n^-}(\vec{r})$  はそれぞれ外場中でのディラック方程式の規格化された電子、陽電子解 (n 番目の分子軌道) である。 $\hat{e}_{n^+}(t)$  は電子の消滅演算子で、 $\hat{e}_{n^-}(t)$  は陽電子の生成演算子を表す。場の演算子の方程式に代入することで以下の生成消滅演算子の時間発展の式が得られる。

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \hat{e}_{n^a}}{\partial t} &= \sum_{m=1}^{N_D} \sum_{b=\pm} h_{n^a m^b} \hat{e}_{m^b} + (Z_e e)^2 \sum_{m,p,q=1}^{N_D} \sum_{b,c,d=\pm} (n^a m^b | p^c q^d) \hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d} \hat{e}_{m^b} \\ &- \frac{1}{c^2} \sum_{m=1}^{N_D} \sum_{b=\pm} \sum_{k=1}^3 \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{s} j_{n^a m^b}^k(\vec{r}) \frac{\hat{j}_T^k(cu, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} \hat{e}_{m^b} \\ &- \frac{\sqrt{4\pi\hbar^2}}{\sqrt{c(2\pi\hbar)^3}} \sum_{m=1}^{N_D} \sum_{b=\pm} \sum_{k=1}^3 \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3 \vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \times \\ &\left[ F_{n^a m^b}^k(\vec{p}) e^k(\vec{p}, \sigma) e^{-icp^0 t/\hbar} \hat{a}(\vec{p}, \sigma) \hat{e}_{m^b} + F_{n^a m^b}^k(-\vec{p}) e^{*k}(\vec{p}, \sigma) e^{icp^0 t/\hbar} \hat{a}^\dagger(\vec{p}, \sigma) \hat{e}_{m^b} \right] \quad (3) \end{aligned}$$

ここで、

$$\hat{\mathcal{E}}_{p^a q^b} \equiv \hat{e}_{p^a}^\dagger \hat{e}_{q^b}, \quad (4)$$

$$h_{n^a m^b} \equiv T_{n^a m^b} + M_{n^a m^b} + Z_e e^2 \sum_{A=1}^{N_A} Z_A V_{n^a m^b}(\vec{R}_A), \quad (5)$$

$$T_{n^a m^b} \equiv -i\hbar c \int d^3\vec{r} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \gamma^i \partial_i \psi_{m^b}(\vec{r}), \quad (6)$$

$$M_{n^a m^b} \equiv m_e c^2 \int d^3\vec{r} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \psi_{m^b}(\vec{r}), \quad (7)$$

$$(n^a m^b | p^c q^d) \equiv (Z_e e)^2 \int d^3\vec{r} d^3\vec{s} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \psi_{m^b}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{s}|} \psi_{p^c}^\dagger(\vec{s}) \psi_{q^d}(\vec{s}), \quad (8)$$

$$u = t - \frac{|\vec{r} - \vec{s}|}{c}, \quad (9)$$

$$\hat{j}_T^k(cu, \vec{s}) = \sum_{p,q=1}^{N_D} \sum_{c,d=\pm} \left\{ j_{p^c q^d}^k(\vec{s}) \hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}(u) + E_{p^c q^d}^k(\vec{s}) \frac{d\hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}(u)}{dt} \right\}, \quad (10)$$

$$E_{n^a m^b}^k(\vec{R}) \equiv -\frac{Z_e e}{4\pi} \int d^3\vec{s} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{s}) \psi_{m^b}(\vec{s}) \frac{(\vec{s} - \vec{R})^k}{|\vec{s} - \vec{R}|^3}, \quad (11)$$

$$F_{n^a m^b}^k(\vec{p}) \equiv \int d^3\vec{r} j_{n^a m^b}^k(\vec{r}) e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \quad (12)$$

である。

ここでは、計算過程においてクーロンゲージを採用し、Born-Oppenheimer 近似を適用している。右辺第 1 項は 1 電子積分を表し、これは運動エネルギー積分の寄与と質量エネルギー積分の寄与、そして核引力積分の寄与を含む。また、右辺第 2 項は 2 電子積分を表す。これらは波動関数をガウス型基底関数で展開することで解析的に積分できる。生成消滅演算子の時間微分の右辺第 3 項、第 4 項は電流密度とベクトルポテンシャルの相互作用を表し、解析的に積分できないため数値的に積分する必要がある。この式から差分法を用いることで数値計算を行うことができる。

物理量は演算子を初期状態の Heisenberg 表示のブラケットではさみ正規積にした期待値をとることで得られる。生成消滅演算子に関する非可換な代数計算の困難を解消するため、式 (3) 中の  $\hat{\mathcal{E}}_{p^a q^b}$  を各時間ステップにおいて Heisenberg 表示のブラケットではさみ正規積にした期待値をとったもので置き換えることで近似する。

以上に基づいて物理量の時間発展を計算し、その結果について発表する。

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, 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.
- [2] A. Tachibana, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **943**, 138 (2010).
- [3] W. H. Furry, *Phys. Rev.* **81**, 115 (1951).