4P097

4成分 Rigged QED における遅延ポテンシャル項の数値積分について

（京大院工）○内藤 健人，福田 将大，市川 和秀，立花 明知

Study of numerical integration method of retarded potential term in 4-component rigged quantum electrodynamics

(Kyoto University) ○ Kento Naito, Masahiro Fukuda, Kazuhide Ichikawa, Akitomo Tachibana

われわれは原子・分子系の時間発展シミュレーションを 4 成分 Rigged QED(Quantum Electrodynamics, 量子電磁力学) に基づいて行っている。Rigged QED [1] は電子・光子・原子核を全て量子場として扱う理論である。QED に基づいて場の量子論としての計算を行うためには QED ハミルトニアンの準備が必要となり、われわれはこの準備を thermalization と呼んでいる。そのひとつに、遅延ポテンシャルを考慮するということがある。その際、遅延ポテンシャルに起因する項の数値積分を計算する必要がある。遅延ポテンシャルとは、電磁気力の伝播速度 (光速) が有限である効果を表わし、過去の履歴が積算されている。そのため、この数値積分は遅延時間を含み、６重積分という大きな次元の積分になっている。そこで本研究では、後述の式に示すように遅延時間を積分の中に現れない形にし、分子積分の公式を用いることによって効率的な積分を行う手法を提案する。そして、積分値の振る舞いを示すことにする。

時間発展シミュレーション [2–4] に際して、ハイゼンベルク描像のもとで以下のような定式化を行った。光子場についてはクーロンゲージでの正準量子化を採用する。原子核場については BO 近似を適用する。電子のディラック場は $\hat{\psi}(ct,\vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D}\sum_{a=\pm}\hat{e}_{n^a}(t)\psi_{n^a}(\vec{r})$ として、外場中での Dirac 方程式の解 $\psi_{n^a}(\vec{r})$（$a=+,-$ はそれぞれ n 番目の電子・陽電子軌道を表す）で展開し、電子の消滅演算子 $\hat{e}_{n^+}(t)$ と陽電子の生成演算子 $\hat{e}_{n^-}(t)$ を定義する。これらを用いて電子の励起演算子 $\hat{\mathcal{E}}_{p^cq^d} \equiv \hat{e}^\dagger_{p^c}\hat{e}_{q^d}$ を定義し、$\hat{\mathcal{E}}_{p^cq^d}$ の初期状態 $|\Phi\rangle$ での期待値 $\mathcal{E}_{p^cq^d}(t) \equiv \langle\Phi| : \hat{\mathcal{E}}_{p^cq^d}(t) : |\Phi\rangle$ を密度行列として定義する。いくつかの近似の下で導いた電子密度行列の時間発展方程式を解くことで、物理量演算子の期待値の時間発展が計算される。時間発展方程式を以下に示す。

$$
\begin{aligned}
\frac{d\mathcal{E}_{n^am^b}}{dt} =& \mathcal{O}_{n^am^b} + \mathcal{O}^\dagger_{n^am^b} \\
i\hbar\mathcal{O}_{n^am^b} =& \sum_{r=1}^{N_D}\sum_{e=\pm} h_{m^br^e}\mathcal{E}_{n^ar^e} + \sum_{r,p,q=1}^{N_D}\sum_{e,c,d=\pm}(m^br^e|p^cq^d)\left(\mathcal{E}_{n^ar^e}\mathcal{E}_{p^cq^d} - \mathcal{E}_{n^aq^d}\mathcal{E}_{p^cr^e}\right) \\
&+ \sum_{r=1}^{N_D}\sum_{e=\pm} I_{j_T\, m^br^e}(t)\mathcal{E}_{n^ar^e} \\
&+ [\text{ 自由輻射場による寄与 }]
\end{aligned}
$$

ここで、

$$h_{n^am^b} = T_{n^am^b} + M_{n^am^b} + \sum_{a=1}^{N_n}(Z_ae)V_{n^am^b}(\vec{R}_a) \qquad \text{(1 電子積分)}$$

$$T_{n^am^b} = -i\hbar c\int d^3\vec{r}\,\psi^\dagger_{n^a}(\vec{r})\gamma^0\gamma^i\partial_i\psi_{m^b}(\vec{r}), \quad M_{n^am^b} = m_ec^2\int d^3\vec{r}\,\psi^\dagger_{n^a}(\vec{r})\gamma^0\psi_{m^b}(\vec{r})$$

(運動エネルギー積分, 質量エネルギー積分)

$$V_{n^am^b}(\vec{R}) = (Z_ee)\int d^3\vec{s}\,\frac{\psi^\dagger_{n^a}(\vec{s})\psi_{m^b}(\vec{s})}{|\vec{s}-\vec{R}|} \qquad \text{(核引力積分)}$$

$$(n^am^b|p^cq^d) = (Z_ee)^2\int d^3\vec{r}\,d^3\vec{s}\,\psi^\dagger_{n^a}(\vec{r})\psi_{m^b}(\vec{r})\frac{1}{|\vec{r}-\vec{s}|}\psi^\dagger_{p^c}(\vec{s})\psi_{q^d}(\vec{s}) \qquad \text{(2 電子積分)}$$

$$I_{j_T\, m^b r^e}(t) = -\frac{1}{c^3\pi}\sum_{p,q=1}^{N_D}\sum_{c,d=\pm}\int_0^t du\int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \exp\left(i\alpha(t-u)^2\right)$$
$$\times\left\{I_{jj,m^b r^e p^c q^d}\mathcal{E}_{p^c q^d}(u) + I_{jE,m^b r^e p^c q^d}\frac{d\mathcal{E}_{p^c q^d}}{dt}(u)\right\}$$

(遅延ポテンシャルに起因する積分。遅延時間 $u \equiv t - |\vec{r}-\vec{s}|/c$)

$$I_{jj,m^b r^e p^c q^d} = \sum_{k=1}^{3}\int d^3\vec{r}\, d^3\vec{s}\, j^k_{m^b r^e}(\vec{r}) j^k_{p^c q^d}(\vec{s}) \exp\left(-i\alpha\frac{(\vec{r}-\vec{s})^2}{c^2}\right)$$

$$I_{jE,m^b r^e p^c q^d} = \sum_{k=1}^{3}\int d^3\vec{r}\, d^3\vec{s}\, j^k_{m^b r^e}(\vec{r}) E^k_{p^c q^d}(\vec{s}) \exp\left(-i\alpha\frac{(\vec{r}-\vec{s})^2}{c^2}\right)$$

$$j^k_{p^a q^b}(\vec{r}) = Z_e\, e\, c\left[\psi^\dagger_{p^a}(\vec{r})\gamma^0\gamma^k\psi_{q^b}(\vec{r})\right] \text{ (電子電流密度)}, \quad E^k_{p^c q^d}(\vec{s}) = -\frac{Z_e e}{4\pi}\int d^3\vec{t}\,\psi^\dagger_{p^c}(\vec{t})\psi_{q^d}(\vec{t})\frac{(\vec{t}-\vec{s})^k}{|\vec{t}-\vec{s}|^3}$$

である。ここで新たに、

$$K_{jj,m^b r^e p^c q^d}(t-u) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \exp\left(i\alpha(t-u)^2\right) I_{jj,m^b r^e p^c q^d}(\alpha)$$
$$= \int_0^{\infty} d\alpha \exp\left(i\alpha(t-u)^2\right) I_{jj,m^b r^e p^c q^d}(\alpha) + \int_0^{\infty} d\alpha \exp\left(-i\alpha(t-u)^2\right) I_{jj,m^b r^e p^c q^d}(-\alpha)$$
$$= \int_0^{\infty} d\alpha \left\{\exp\left(i\alpha(t-u)^2\right) I_{jj,m^b r^e p^c q^d}(\alpha) + \exp\left(-i\alpha(t-u)^2\right)\left[I_{jj,r^e m^b q^d p^c}(\alpha)\right]^*\right\}$$

を定義する。本研究では、I_{jj} と K_{jj} を計算し、その値の振る舞いを見る。I_{jj} を計算するためには、以下の 4 中心積分が計算できれば良い。

$$\int d^3\vec{r}\, d^3\vec{s}\, g_i(\vec{r}) g_j(\vec{r}) g_k(\vec{s}) g_l(\vec{s}) \exp\left(-i\alpha\frac{(\vec{r}-\vec{s})^2}{c^2}\right)$$

($g_i(\vec{r})$〜$g_l(\vec{r})$ は軌道指数 α_i〜α_l、中心 $\vec{R}_i$〜$\vec{R}_l$ のガウス型関数)

$g_i(\vec{r})$〜$g_l(\vec{r})$ が全て s 型ガウス関数であれば上式は以下のように計算できる。

$$\int d^3\vec{r}\, d^3\vec{s}\, g_i(\vec{r}) g_j(\vec{r}) g_k(\vec{s}) g_l(\vec{s}) \exp\left(-i\alpha\frac{(\vec{r}-\vec{s})^2}{c^2}\right) = \pi^3 B^{-3/2}\exp(-\frac{C}{B}|\vec{D}|^2)$$

$$\vec{P} = \frac{\alpha_i\vec{R}_i + \alpha_j\vec{R}_j}{\alpha_i+\alpha_j},\ \vec{Q} = \frac{\alpha_k\vec{R}_k + \alpha_l\vec{R}_l}{\alpha_k+\alpha_l},\ \vec{D} = \vec{P} - \vec{Q}$$

$$\alpha_p = \alpha_i + \alpha_j,\ \alpha_q = \alpha_k + \alpha_l$$

$$A = \frac{i\alpha}{c^2},\ B = A(\alpha_p+\alpha_q) + \alpha_p\alpha_q,\ C = \alpha_p\alpha_q A$$

s 型以外のガウス関数についてはこの公式をパラメータ微分することで得られる [3]。得られた積分公式を用いて I_{jj} を計算し、K_{jj} を数値積分する。なお、I_{jE} の計算に必要となる 4 中心積分についても同様にして積分公式を得ることができる。

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; J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).

[2] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013)

[3] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem., published online, DOI: 10.1002/qua.24726.

[4] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana
`http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html`