

Primary Rigged QED 理論に基づいた数値計算の誘電応答に関する理論的研究

(京大院工) 築島 千馬, 瀬波 大土, 立花 明知

Theoretical study for dielectric property with computation based on Primary Rigged QED

(Kyoto University) Kazuma Tsukishima, Masato Senami, Akitomo Tachibana

Quantum Electrodynamics (量子電磁力学、QED) は場の量子論のひとつであり、ミクロの世界を正しく描像できる。例として電子の二重スリットの場合、電子の到達位置に関して量子力学は確率解釈でしか与えられないが、QED では時々刻々と予言できる。これが QED に基づく計算を行う動機である。我々は原子核場をシュレディンガー場として扱う Rigged QED 理論 [1–4] に基づく計算コード QEDynamics [5] の開発を進めており、本研究では波動関数の時間発展を計算できるようコードの拡張を行った。特に Primary Rigged QED [6] と呼ばれる電子を 2 成分スピノルとして記述する理論に基づくシミュレーションを行い、ポジトロニウムの誘電特性からハミルトニアン の時間依存性について議論を行う。

Primary Rigged QED 理論において、電子場、原子核場、光子場の演算子はそれぞれ以下のように定義される。

$$\hat{\Psi}(t, \vec{x}) = \sum_m \hat{e}_m(t, \vec{x}) \psi_m^e(\vec{x}) + \sum_m \hat{p}_m^\dagger(t, \vec{x}) \psi_m^p(\vec{x}), \quad (1)$$

$$\hat{\chi}_a = \sum_m \hat{f}_{am}(t, \vec{x}) \chi_{am}(\vec{x}), \quad (2)$$

$$\hat{A}^\mu(t, \vec{x}) = \hat{A}_{\text{rad}}^\mu(t, \vec{x}) + \hat{A}_A^\mu(t, \vec{x}) + \hat{A}_M^\mu(t, \vec{x}). \quad (3)$$

ここで \hat{e}_m は電子の消滅演算子、 \hat{p}_m^\dagger は陽電子の生成演算子、 \hat{f}_{am} は原子核の消滅演算子であり、 ψ_m^e 、 ψ_m^p 、 χ_{am} はそれぞれ各場の展開関数である。添え字の a は原子核の種類を意味している。(3) 式中第 1 項目の $\hat{A}_{\text{rad}}^\mu(t, \vec{x})$ は放射光子場を表し、2 項目と 3 項目はそれぞれ、対象とする系 A と A の周囲環境 M の相互作用を説明する光子場を表している。また場の運動方程式は以下のように定義される。原子核場について、パウリ項はスピン多重度が 0 でない場合にのみ存在する。

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\Psi}_e = \left[\frac{1}{2m_e} \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{Z_e e}{c} \hat{A} \right)^2 + Z_e e \hat{A}_0 + \frac{Z_e e}{2m_e c} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{A}) \right] \hat{\Psi}_e, \quad (4)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\Psi}_p = \left[\frac{-1}{2m_e} \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{Z_e e}{c} \hat{A} \right)^2 + Z_e e \hat{A}_0 - \frac{Z_e e}{2m_e c} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{A}) \right] \hat{\Psi}_p, \quad (5)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\chi}_a = \left[\frac{1}{2m_a} \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{Z_a e}{c} \hat{A} \right)^2 + Z_a e \hat{A}_0 + \frac{Z_a e}{2m_a c} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{A}) \right] \hat{\chi}_a. \quad (6)$$

以上から場の演算子の時間発展式が得られる。本研究ではハイゼンベルク描像を採用し、これらの式に基づき演算子の時間発展を計算する。

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{e}_m(t) = \sum_n \int d^3 \vec{x} \psi_m^e(\vec{x}) \times \left[\frac{1}{2m_e} \left(-i\hbar \partial_i - \frac{Z_e e}{c} \hat{A}^i \right)^2 + Z_e e \hat{A}_0 + \frac{Z_e e \hbar}{2m_e c} \vec{\sigma} \cdot (\nabla \times \hat{A}^i) \right] \psi_n^e(\vec{x}) \hat{e}_n(t), \quad (7)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{p}_m(t) = \sum_n \int d^3 \vec{x} \psi_m^p(\vec{x}) \times \left[\frac{1}{2m_e} \left(-i\hbar \partial_i - \frac{Z_e e}{c} \hat{A}^i \right)^2 + Z_e e \hat{A}_0 - \frac{Z_e e \hbar}{2m_e c} \vec{\sigma} \cdot (\nabla \times \hat{A}^i) \right] \psi_n^p(\vec{x}) \hat{p}_n(t), \quad (8)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{f}_{am}(t) = \sum_n \int d^3\vec{x} \chi_{am}^\dagger(\vec{x}) \times \left[\frac{1}{2m_a} \left(-i\hbar \partial_i - \frac{Z_a e}{c} \hat{A}^i \right)^2 + Z_a e \hat{A}_0 + \frac{Z_a e \hbar}{2m_a c} \vec{\sigma} \cdot (\nabla \times \hat{A}^i) \right] \chi_{an}(\vec{x}) \hat{f}_{an}(t). \quad (9)$$

本研究ではコードの開発により波動関数の時間発展を計算できるようになっている。波動関数は以下の時間発展式に従って計算される。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi^X = \sum H_{XY} \Phi^Y, \quad (10)$$

$$X, Y = 1_m 1_n 0, 1_m 1_n 1_l, 1_m 1_n 2_{l_1 l_2}, \quad (11)$$

$$H_{XY} = \langle X | \hat{H} | Y \rangle, \quad (12)$$

$$|X, Y\rangle = |1_{e_m^-} 1_{e_n^+} 0_\gamma\rangle, |1_{e_m^-} 1_{e_n^+} 1_\gamma l\rangle, |1_{e_m^-} 1_{e_n^+} 2_\gamma l_1 l_2\rangle. \quad (13)$$

ここで X, Y は状態, H_{XY} はハミルトニアン, Ψ は波動関数を表す。状態ベクトルに関して、計算コストを抑えるために計算上の近似により粒子数を制限した取り扱いを行っており、電子・陽電子の粒子数がそれぞれ 1, 光子の粒子数が 0 ~ 2 の状態をとっている。

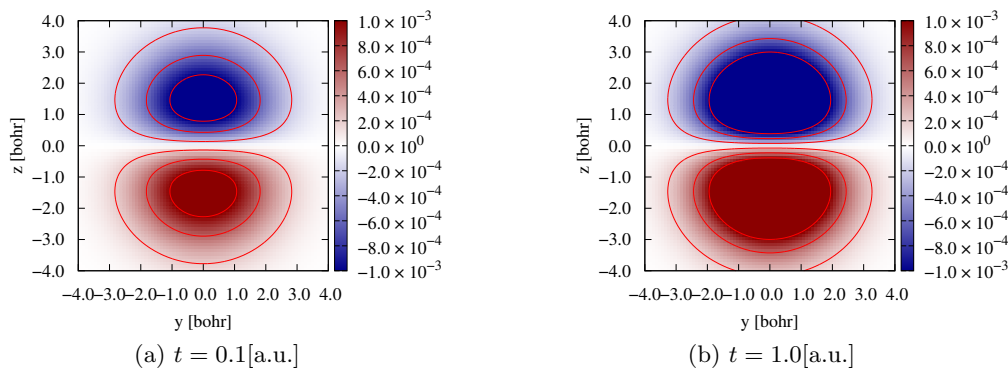


図 1: 外部電場の周波数 $\omega = 2\pi$ [a.u.] における経過ステップごとの z 軸上のポジトロニウムの電子密度の差分分布。ただし thermalization として 10000 ステップ (1 [a.u.] に相当) 計算している。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. 115, 3497 (2001).
- [2] A. Tachibana, In Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin, E. J. Brändas, E. S. Krachko, Eds, Kluwer Academic: Dordrecht, Vol. 2, p. 211(2003).
- [3] A. Tachibana, J. Mol. Modeling 11, 301 (2005).
- [4] A. Tachibana, J. Mol. Struct.: THEOCHEM 943, 138 (2010).
- [5] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [6] A. Tachibana, "Electronic Stress with Spin Vorticity", Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity (Atoms, Molecules, and Clusters); Eds. by S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj; Taylor & Francis / CRC Press, Chapter 12, pp. 235-251 (2013).