

量子電磁力学に基づく原子分子系における時間発展の計算方法の研究

市川和秀¹、福田将大、立花明知
京都大学工学研究科

量子電磁力学 (Quantum Electrodynamics, QED) に基づいて原子や分子系の時間発展をシミュレートする方法の定式化を行い、いくつかの近似のもとで水素原子と水素分子について数値計算を行った。その結果、電子電荷密度の時間変化に高速の振動が見られ、その周期は電子質量の2倍の逆数に対応するものであった。この振動は、仮想電子陽電子の対生成対消滅に起因すると考えられる。また、電子の自己エネルギープロセスを考慮するとこの振動の周期は減少することが見いだされた。

1 はじめに

QED に基づいて原子や分子系の時間発展をシミュレートするためには、摂動論によって散乱振幅を計算するいわゆる普通の QED では現れなかった状況が生じる。それは、(i) 原子核が存在する、(ii) 物質粒子が束縛状態にある、(iii) 系の発展を時々刻々追う (非平衡系を扱う)、というものである。これらの場の量子論的取り扱い、それぞれではある程度方法が確立されているが、三つの要素を同時に扱う方法はわれわれの知る限り行われていない。以下ではわれわれの試みを紹介する [1, 2]。 (i) については原子核場をシュレディンガー場として電子と光子の QED に追加することを試みているが、本稿では Born-Oppenheimer 近似を採用し、原子核の自由度は扱わないことにする。(ii) については平面波ではなく局在した関数で場の演算子を展開するという対処する。特に、電子場は外場存在下でのディラック方程式の解を展開関数にとる。(iii) については、ハイゼンベルク表示を用いて、場の方程式に従って時間発展を追うことにしている。

2 時間発展方程式

電子場を $\hat{\psi}(x)$ 、光子場を $\hat{A}_\mu(x)$ で表す。電子場はディラック場の方程式 $i\hbar\gamma^\mu\hat{D}_{e\mu}(x)\hat{\psi}(x) = m_e c\hat{\psi}(x)$ に従う。ここで、ゲージ共変微分は、 $\hat{D}_{e\mu}(x) = \partial_\mu + i\frac{Z_e e}{\hbar c}\hat{A}_\mu(x)$ ($Z_e = -1$) である。上で述べたように電子場を $\hat{\psi}(ct, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \hat{e}_{n^a}(t)\psi_{n^a}(\vec{r})$ のように展開する。ここで $\psi_{n^+}(\vec{r})$ と $\psi_{n^-}(\vec{r})$ は4成分ディラック-ハートリー-フォック (DHF) 方程式の n 番目のそれぞれ電子解と陽電子解で、 N_D はそれら展開関数の数である。これらは $\int d^3\vec{r}\psi_{n^a}^\dagger(\vec{r})\psi_{m^b}(\vec{r}) = \delta_{nm}\delta_{ab}$ のように正規直交している。この記法では \hat{e}_{n^+} が電子消滅演算子で、 \hat{e}_{n^-} が陽電子生成演算子である。この展開方法は Furry 表示 [3, 4] と呼ばれるものに類似しているが、われわれは生成消滅演算子の時間発展をエネルギー固有値で決めるということとはしない。これらは同時刻反交換関係 $\{\hat{e}_{n^a}(t), \hat{e}_{m^b}^\dagger(t)\} = \delta_{nm}\delta_{ab}$ に従い、場の方程式に従って時間変化するものとする。ディラック場の方程式に上の展開を代入して得られる生成消滅演算子の時間発展方程式は、

$$i\hbar\frac{\partial\hat{e}_{n^a}}{\partial t} = \sum_{m=1}^{N_D} \sum_{b=\pm} h_{n^a m^b} \hat{e}_{m^b} + \sum_{m,p,q=1}^{N_D} \sum_{b,c,d=\pm} (n^a m^b | p^c q^d) \hat{e}_{p^c}^\dagger \hat{e}_{q^d} \hat{e}_{m^b} - \frac{1}{c^2} \sum_{m=1}^{N_D} \sum_{b=\pm} \sum_{k=1}^3 \int d^3\vec{r} d^3\vec{s} j_{n^a m^b}^k(\vec{r}) \frac{\hat{j}_T^k(cu, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} \hat{e}_{m^b}$$

¹e-mail address: kazuhide@me.kyoto-u.ac.jp

$$\begin{aligned}
& - \frac{\sqrt{4\pi\hbar^2}}{\sqrt{c(2\pi\hbar)^3}} \sum_{m=1}^{N_D} \sum_{b=\pm} \sum_{k=1}^3 \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3\vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \left[F_{n^a m^b}^k(\vec{p}) e^k(\vec{p}, \sigma) e^{-icp^0 t/\hbar} \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \hat{e}_m^b \right. \\
& \quad \left. + F_{n^a m^b}^k(-\vec{p}) e^{*k}(\vec{p}, \sigma) e^{icp^0 t/\hbar} \hat{a}_{\vec{p}\sigma}^\dagger \hat{e}_m^b \right], \quad (1)
\end{aligned}$$

である。ここで、各種係数行列は以下のように定義されている。第1項目の $h_{n^a m^b} \equiv T_{n^a m^b} + M_{n^a m^b} + \sum_{a=1}^{N_n} (Z_a e) V_{n^a m^b}(\vec{R}_a)$ は、電子運動エネルギー積分 $T_{n^a m^b} \equiv -i\hbar c \int d^3\vec{r} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \nabla \psi_{m^b}(\vec{r})$ と電子質量エネルギー積分 $M_{n^a m^b} \equiv m_e c^2 \int d^3\vec{r} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \psi_{m^b}(\vec{r})$ と核引力積分（原子核のスカラーポテンシャルへの寄与） $V_{n^a m^b}(\vec{R}) \equiv (Z_e e) \int d^3\vec{s} \frac{\psi_{n^a}^\dagger(\vec{s}) \psi_{m^b}(\vec{s})}{|\vec{s}-\vec{R}|}$ の和である。第2項目は電子のスカラーポテンシャルへの寄与であるが、ここで二電子積分 ($n^a m^b | p^c q^d \rangle \equiv (Z_e e)^2 \int d^3\vec{r} d^3\vec{s} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \psi_{m^b}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{s}|} \psi_{p^c}^\dagger(\vec{s}) \psi_{q^d}(\vec{s})$) を定義した。第3項目は、 $\hat{A}_\mu(x)$ を Yang-Feldman 方程式 [5] のように自由輻射場と遅延ポテンシャルの項の和で書いた時の後者からの寄与であるが、本稿ではこれを無視する近似を行っているため、説明は [1, 2] に譲る。よって本稿で考慮する光子場のベクトルポテンシャルの寄与は自由輻射場 $\hat{A}_{\text{rad}}^k(ct, \vec{r}) = \frac{\sqrt{4\pi\hbar^2 c}}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3\vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \left[\hat{a}_{\vec{p}\sigma} e^k(\vec{p}, \sigma) e^{-icp^0 t/\hbar} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} + \hat{a}_{\vec{p}\sigma}^\dagger e^{*k}(\vec{p}, \sigma) e^{icp^0 t/\hbar} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \right]$ のみである。ここで、 $\hat{a}_{\vec{p}\sigma}$ は運動量 \vec{p} でヘリシティ σ の光子の消滅演算子で、 \vec{e} は偏極ベクトルである。われわれはクーロンゲージを採用している。ここにでてくる積分は電子電流の関数 $j_{n^a m^b}^k(\vec{r}) \equiv Z_e e c \left[\psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \gamma^k \psi_{m^b}(\vec{r}) \right]$ のフーリエ変換で、 $F_{n^a m^b}^k(\vec{p}) \equiv \int d^3\vec{r} j_{n^a m^b}^k(\vec{r}) e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$ という定義である。これらの積分は展開関数がガウス型関数の和で表されていれば、解析的に行うことができ、その表式はよく知られている。

われわれが計算したい物理量は電子電荷密度演算子 $\hat{\rho}_e(x) = Z_e e \hat{\psi}(x) \gamma^0 \hat{\psi}(x)$ の期待値である。これを生成消滅演算子で表すと、 $\hat{\rho}_e(x) = \sum_{n,m=1}^{N_D} \sum_{a,b=\pm} \rho_{n^a m^b}(\vec{r}) \hat{\mathcal{E}}_{n^a m^b}(t)$ と書け、ここで $\rho_{n^a m^b}(\vec{r}) \equiv (Z_e e) \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \psi_{m^b}(\vec{r})$ で、励起演算子 $\hat{\mathcal{E}}_{n^a m^b} \equiv \hat{e}_{n^a}^\dagger \hat{e}_{m^b}$ を定義した。必要なのは、励起演算子の期待値（これを密度行列と呼び、 $\mathcal{E}_{n^a m^b} \equiv \langle \Phi | \hat{\mathcal{E}}_{n^a m^b} | \Phi \rangle$ と表す）の時間発展である。（実際には $t=0$ での物理量の真空期待値がゼロになるように、 $\rho_e(x) = \sum_{n,m=1}^{N_D} \sum_{a,b=\pm} \rho_{n^a m^b}(\vec{r}) \left\{ \mathcal{E}_{n^a m^b}(t) - \mathcal{E}_{n^a m^b}^0(t=0) \right\}$ を計算している。ここで $\mathcal{E}_{n^a m^b}^0 \equiv \langle 0 | \hat{\mathcal{E}}_{n^a m^b} | 0 \rangle$ である。）密度行列の閉じた時間発展方程式を得るためには3次以上の演算子の項の期待値を因子分解するなどして近似的に密度行列で表すことが必要である。例えば、スカラーポテンシャルの電子からの寄与の項では $\langle \hat{e}_{n^a}^\dagger \hat{e}_{p^c}^\dagger \hat{e}_{q^d} \hat{e}_{r^e} \rangle \approx \mathcal{E}_{n^a r^e} \mathcal{E}_{p^c q^d} - \mathcal{E}_{n^a q^d} \mathcal{E}_{p^c r^e}$ とする。自由輻射場の項については、二種類の近似方法を考えている。一つ目は、 $\langle \hat{e}_{n^a}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \hat{e}_{r^e} \rangle \approx \langle \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \rangle \mathcal{E}_{n^a r^e}$ とするもので、初期光子状態がコヒーレント状態（光子消滅演算子の固有状態）である場合に有限の寄与を与える。この時、密度行列の時間発展は $\frac{\partial \mathcal{E}_{n^a m^b}}{\partial t} = \mathcal{O}_{n^a m^b}^\dagger + \mathcal{O}_{n^a m^b}$ で、

$$\begin{aligned}
i\hbar \mathcal{O}_{n^a m^b} & = \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} h_{m^b r^e} \mathcal{E}_{n^a r^e} + \sum_{r,p,q=1}^{N_D} \sum_{e,c,d=\pm} (m^b r^e | p^c q^d \rangle \left(\mathcal{E}_{n^a r^e} \mathcal{E}_{p^c q^d} - \mathcal{E}_{n^a q^d} \mathcal{E}_{p^c r^e} \right) \\
& - \frac{1}{\sqrt{2\pi^2 \hbar c}} \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} \sum_{k=1}^3 \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3\vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \left[\mathcal{F}_{m^b r^e \vec{p}\sigma}(t) \langle \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \rangle \mathcal{E}_{n^a r^e} + \mathcal{F}_{r^e m^b \vec{p}\sigma}^*(t) \langle \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \rangle^* \mathcal{E}_{n^a r^e} \right] \quad (2)
\end{aligned}$$

と表される。ここで $\mathcal{F}_{n^a m^b \vec{p}\sigma}(t) \equiv \sum_{k=1}^3 F_{n^a m^b}^k(\vec{p}) e^k(\vec{p}, \sigma) e^{-icp^0 t/\hbar}$ を定義した。もう一つの近似では、上の因子分解を行わずに、 $\mathcal{E}_{n^a \vec{p}\sigma m^b} \equiv \langle \Phi | \hat{e}_{n^a}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \hat{e}_{m^b} | \Phi \rangle$ の時間発展を密度行列のものと連立させて解くということを行う。この場合は、

$$\begin{aligned}
i\hbar \mathcal{O}_{n^a m^b} & = \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} h_{m^b r^e} \mathcal{E}_{n^a r^e} + \sum_{r,p,q=1}^{N_D} \sum_{e,c,d=\pm} (m^b r^e | p^c q^d \rangle \left(\mathcal{E}_{n^a r^e} \mathcal{E}_{p^c q^d} - \mathcal{E}_{n^a q^d} \mathcal{E}_{p^c r^e} \right) \\
& - \frac{1}{\sqrt{2\pi^2 \hbar c}} \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} \sum_{k=1}^3 \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3\vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \left[\mathcal{F}_{m^b r^e \vec{p}\sigma}(t) \mathcal{E}_{n^a \vec{p}\sigma r^e} + \mathcal{F}_{r^e m^b \vec{p}\sigma}^*(t) \mathcal{E}_{r^e \vec{p}\sigma n^a} \right], \quad (3)
\end{aligned}$$

を用いることとなり、これと $\frac{\partial \mathcal{E}_{n^a \vec{p}_\sigma m^b}}{\partial t} = Q_{m^b \vec{p}_\sigma n^a}^* + \mathcal{P}_{n^a \vec{p}_\sigma m^b}$ と連立させて解くことになる。ここで、

$$i\hbar \mathcal{P}_{n^a \vec{p}_\sigma m^b} = \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} h_{m^b r^e} \mathcal{E}_{n^a \vec{p}_\sigma r^e} - \frac{1}{\sqrt{2\pi^2 \hbar c}} \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} \frac{1}{\sqrt{2p^0}} \mathcal{F}_{r^e m^b \vec{p}_\sigma}^*(t) (n_{\vec{p}_\sigma} + 1) \mathcal{E}_{n^a r^e}, \quad (4)$$

$$i\hbar \mathcal{Q}_{n^a \vec{p}_\sigma m^b} = \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} h_{m^b r^e} \mathcal{E}_{r^e \vec{p}_\sigma n^a}^* - \frac{1}{\sqrt{2\pi^2 \hbar c}} \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} \frac{1}{\sqrt{2p^0}} \mathcal{F}_{m^b r^e \vec{p}_\sigma}(t) n_{\vec{p}_\sigma} \mathcal{E}_{n^a r^e}, \quad (5)$$

で、 $n_{\vec{p}_\sigma}$ はモード (\vec{p}, σ) の光子の占有数である。これを導くのに $\langle \hat{e}_{n^a}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}_\sigma} \hat{a}_{\vec{q}_r} \hat{e}_{r^e} \rangle \approx \langle \hat{a}_{\vec{p}_\sigma} \hat{a}_{\vec{q}_r} \rangle \langle \hat{e}_{n^a}^\dagger \hat{e}_{r^e} \rangle$ や $\langle \hat{e}_{n^a}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}_\sigma} \hat{a}_{\vec{q}_r}^\dagger \hat{e}_{r^e} \rangle \approx \langle \hat{a}_{\vec{p}_\sigma} \hat{a}_{\vec{q}_r}^\dagger \rangle \langle \hat{e}_{n^a}^\dagger \hat{e}_{r^e} \rangle$ のような因子分解を行った。二番目の方法では電子が光子を放出して再吸収するプロセスを考慮していることになり、電子の自己エネルギーの寄与が取り込まれると考えられる。

3 結果と展望

上では二つの近似方法を提案したが、それらに従って水素原子と水素分子について電子電荷密度の時間変化を数値計算した。電子場の展開関数は DIRAC コード [6] により DHF 法で基底関数 STO-3G を用いて計算したものを使用している。単位は原子単位系 ($m_e = e = \hbar = 1$ で $c = 137.035999679$) を使用している。初期状態は DHF 法で得られた基底状態としている。水素原子の原子核の位置は原点とし、水素分子の原子核の位置は $(x, y, z) = (0, 0, \pm 0.7)$ とした。

図1の左図に一番目の近似方法の結果を示す。水素原子の $(x, y, z) = (0, 0, 1)$ における電子電荷密度の時間発展を計算したものである。上パネルは初期状態に光子が無い場合で、周期が $2\pi/(2m_e c^2) = 1.67 \times 10^{-4}$ の高速の振動が見られ、これを電子陽電子振動と呼ぶことにする [2]。この振動は、仮想電子陽電子の対生成対消滅に起因すると考えられるものである。中と下パネルでは初期光子状態をコヒーレント状態にとった。ここではコヒーレント状態 $|\{\alpha\}\rangle$ の固有値を $\hat{a}_{\vec{p}_\sigma} |\{\alpha\}\rangle = \alpha(\vec{p}, \sigma) |\{\alpha\}\rangle$ のように書いた時、 $\alpha(\vec{p}, \sigma) = \alpha_j \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}_j) \delta_{\sigma, \sigma_j}$ のようにある単一モード (\vec{p}_j, σ_j) のまわりでデルタ関数的になっていることを仮定した。ここでは \vec{p}_j は x 軸正方向で、 $\sigma_j = +$ にとり、中パネルは $p^0 = 10$ 、下パネルは $p^0 = 20$ としたものである。このようなコヒーレント状態は、古典的な振動電磁場に対応していて、その周期が p^0 で $2\pi/(p^0 c)$ のように決まる。 $p^0 = 10, 20$ は $4.59 \times 10^{-3}, 2.29 \times 10^{-3}$ に対応し、そのような周期の振動で電子陽電子振動が変調されていることが図に現れている。

図1の右図に二番目の近似方法の結果が示されている。水素原子（上パネル）と水素分子（下パネル）の $(x, y, z) = (0, 0, 1)$ における電子電荷密度の時間発展を計算したもので、赤実線は自己エネルギープロセスを考慮しない場合で、緑破線が考慮した場合である。初期状態には光子が無い場合を考えるため、すべてのモードで $n_{\vec{p}_\sigma} = 0$ である。水素原子・分子いずれの場合も自己エネルギープロセスを考慮すると電子陽電子振動の周期が短くなっていることが見られる。この周期は電子質量の逆数で決まることを考えると、自己エネルギーによって質量が増加したように見え、自己エネルギーの効果として妥当な解釈ができる結果となった。なお、この効果が有限であることは、電子場の展開を有限個の離散スペクトルに限っているためであると考えられる。

今後の課題としては、ベクトルポテンシャルの中の遅延ポテンシャルの寄与を取り入れることがあるが、これは少なくとも二次元の数値積分が時間ステップごとに必要となるため、効率的な近似方法を考案する必要がある。また、自己エネルギーのプロセスを入れた場合のくりこみを行う必要があるが、われわれの設定でどのように行うべきかは未解決の問題である。

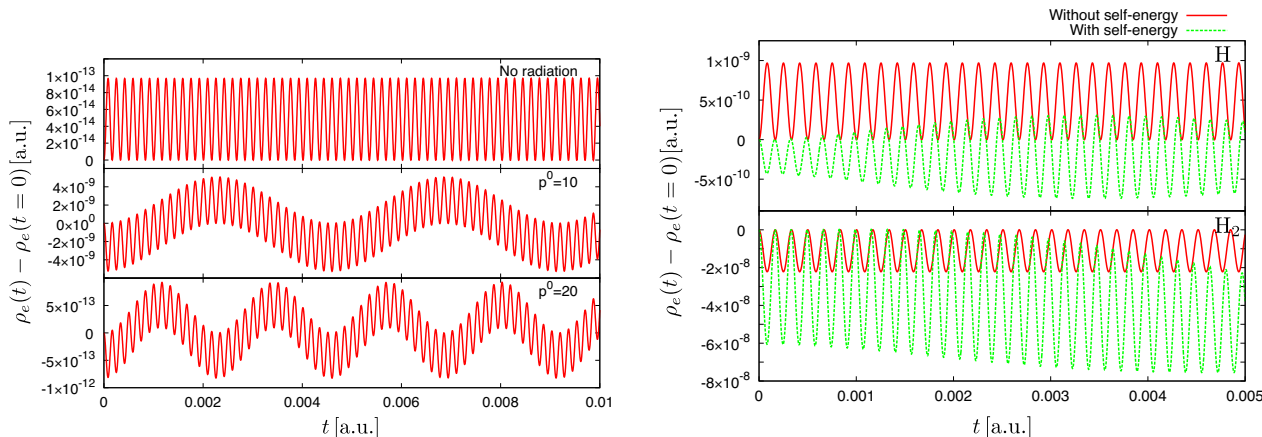


図 1: 左図は水素原子の $(x, y, z) = (0, 0, 1)$ における電子電荷密度の時間発展。上パネルは初期状態に光子が無い場合、中(下)パネルは初期光子状態を $p^0 = 10$ (20) で x 軸正の方向のモードのコヒーレント状態にとった場合を示す。右図は水素原子(上パネル)と水素分子(下パネル)の $(x, y, z) = (0, 0, 1)$ における電子電荷密度の時間発展を、自己エネルギープロセスを考慮しない場合(赤実線)と考慮する場合(緑破線)で比較したもの。見易さのため、考慮しない場合の値は、水素原子の場合と水素分子の場合でそれぞれ 10^4 倍と 10^2 倍されている。

参考文献

- [1] A. Tachibana, Field Energy Density In Chemical Reaction Systems. In *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, E. J. Brändas and E. S. Kryachko Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003), Vol. II, pp 211-239.
- [2] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, *Int. J. Quant. Chem.* **113**, 190 (2013)
- [3] W. H. Furry, *Phys. Rev.* **81**, 115 (1951).
- [4] E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, *Relativistic Quantum Theory Part 2*, Pergamon Press, Oxford, 1974.
- [5] C. N. Yang and D. Feldman, *Phys. Rev.* **79**, 972 (1950).
- [6] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC12 (2012), written by H. J. Aa. Jensen, R. Bast, T. Saue, and L. Visscher, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, C. V. Larsen, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, K. Ruud, P. Salek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://www.diracprogram.org>)