

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-2. ダイナミクス
小項目	1-2-3. 量子電磁力学

概要（200字以内）

原子核－電子間の化学的相互作用や物質と輻射場との物理的相互作用など一連の相互作用状態は、Rigged QED 理論という新しい量子電磁力学手法により統一的な取り扱いが可能となり、輻射場下における原子核－電子系複合ダイナミクスへの新たなアプローチが進んでいる。場と物質との統一的理論によって得られる相互作用の全く新しい局所的描像は物性解析のツールとしてさまざまな分野への応用が期待されている。

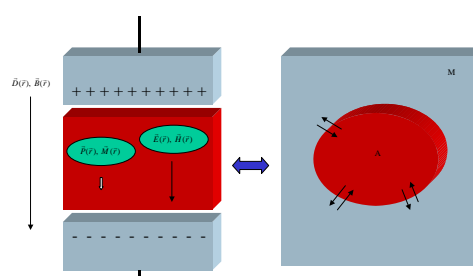


Figure. Parallel-plate capacitor filled with a dielectric: a phenomenological model of a chemical reaction system A embedded in an environmental background medium M.

現状と最前線

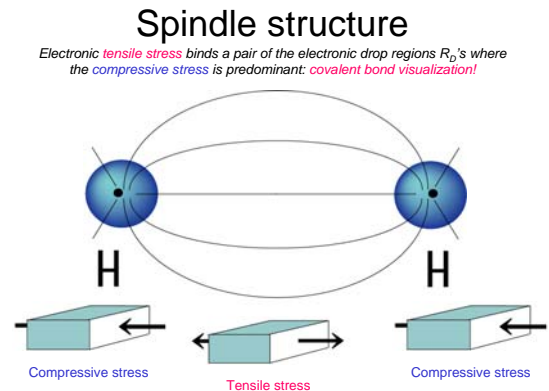
電子状態理論の発展や計算機技術の進化によって、現在では化学反応系のみならず大規模な凝縮系についても非経験的な電子状態計算（第一原理計算）が行われ、得られた電子状態を基にした系の物性やダイナミクスが議論されている。しかしながら、慣習的な第一原理分子動力学では、原子核のダイナミクスは電子状態計算によって得られた全系エネルギーの原子核変位微分に基づいて古典力学の立場で取り扱われ、正確な原子核－電子間の化学的相互作用は考慮されていない。系の粒子が量子力学の枠組みで振る舞う以上、原子核を起源とする波動関数から導かれる量子的効果は無視できない場合もあり、正確な原子核－電子間の化学的相互作用をどのように取り入れてダイナミクスを議論するかが大きな課題となっている。

輻射場下における正確な原子核－電子間の化学的相互作用を考慮するために導かれたハミルトニアンとして、Rigged QED (Quantum Electrodynamics) ハミルトニアン

$$\hat{H}_{\text{Rigged QED}}(\vec{r}) = \hat{H}_\gamma(\vec{r}) + \hat{H}_e(\vec{r}) + \hat{H}_{\text{atom}}(\vec{r})$$

が挙げられる。相対性理論のよりどころである近接作用の観点から導き出された Rigged QED ハミルトニアンは、非相対論極限においてすら全く新しい化学的相互作用描像を与えることができる。すなわち、全空間の積分値としてのエネルギーは従来の ab initio ハミルトニアンによるものと等しいが、化学的相互作用の局所的描像は従来の遠隔作用の観点から、相対性理論に基づく正しい近接作用の観点による描像にことごとく塗り替えられる。さらに、外場との物理的相互作用の取り扱いも統一的に可能である。

Rigged QED 理論にもとづき、荷電粒子の場の運動方程式を立てると、体積力としてのローレンツ力に加えて面積力としてのストレステンソルの寄与が自然に導かれる。両者が時空の各点において拮抗することにより量子力学的定常状態の電磁力学的描像が得られる。共有結合に寄与している電子がスピンドル構造と呼称される引っ張りストレス状態にあり、原子核上の電子が圧縮ストレス状態になっていることが世界で初めて見出されるなど、運動エネルギー密度やテンション密度、ストレステンソル密度は、よく知られている電子密度や軌道の概念だけでは理解できない化学結合における電子移動や量子エネルギー密度を視覚化する全く新しいツールとして大きく着目されている。



[1] A. Tachibana, in *Reviews in Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contribution of Robert Parr*, edited by K. D. Sen, Vol. 2, Chap. 45, (2002), 1327–1366, World Scientific.

[2] A. Tachibana, in *Fundamental World in Quantum Chemistry: A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, edited by E. Brändas and E. Kryachko, Vol. 2, (2003), 211–239, Kluwer.

将来予測と方向性

・ 将来予測

Rigged QED 理論に基づくシミュレーションは、ベクトルポテンシャルを収束させる繰り返し計算において電流密度の縦成分と横成分の分割やベクトルポテンシャルの更新に非常に大量の積分計算を行うため、現状では小規模な系しか適用されないが、計算機の進化や高効率な計算アルゴリズムの開発・改良によって計算の高速化が期待される。将来は、より大規模な系においても正確な相互作用に基づく輻射場下における原子核-電子系複合ダイナミクスシミュレーションが実行されるようになり、外場による領域化学ポテンシャル・エネルギー密度やストレステンソル密度の変化など、場と物質との統一的理論から導かれる量子的効果が物性にどのような影響を及ぼすかが解析され、その結果が化学反応やエレクトロニクス材料の設計・制御などさまざまな分野へ応用されることが望まれる。

・ 今後推進すべき課題

大規模系での時間発展シミュレーション

高効率な計算アルゴリズムの開発・改良

既存プログラムパッケージとの連携 など

キーワード

Rigged QED、領域化学ポテンシャル、エネルギー密度、ストレステンソル密度、スピンドル構造

(執筆: 中村 康一 ・ 立花 明知)