

演 題	量子化学計算における数式処理の利用	
発 表 者 (所 属)	森 和英 (WCSC), 後藤 真史 (WCSC), 中野 隆 (東工大院), ○大江 親臣 (WCSC), 香川 浩 (日本医大)	
連 絡 先	〒211-0063 川崎市中原区小杉町 2-297-2 日本医科大学・新丸子校舎・物理学教室 香川 浩 TEL: 044-733-3394 FAX: 044-722-1231 E-mail: kagawa@nms.ac.jp	
キーワード	量子化学, 第2量子化, 数式処理言語, REDUCE, 行列要素	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど	第2量子化言語で表現された行列要素の具体的表式を求める TD-ETMCSCF 理論における行列要素の計算 量子化学の領域での理論開発を簡単にする 複雑な数式処理が非常に簡単に行われる	
環 境	適 応 機 種 名	Windows または Linux が動くパソコン
	O S 名	Windows, Linux
	ソ ー ス 言 語	REDUCE 3.7
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い)	・日本コンピュータ化学会の無償利用 ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス, 出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 ○未定	具 体 的 方 法

第2量子化言語で表現された行列要素の具体的表式を求めるため, 数式処理言語 REDUCE 3.7 による計算法を提出し, Time-Dependent Exponential Transformation Multi-Configuration SCF (TD-ETMCSCF)理論における行列要素の場合にそれを適用する。

このプログラムは適当な消去条件において行列要素の表現から電子の生成演算子と消滅演算子 (a^\dagger と a) が完全になくなるまで, 交換関係を用いて, 直接的に求める。電子の生成演算子と消滅演算子に加えてユニタリー変換の一重項生成演算子 (ユニタリー演算子) を用いた改良法も提示する。この改良は計算に必要な時間とメモリを減少させる。これらの方法は量子化学の領域でのプログラミングを非常に簡単にするものである。

以下に, この手法の正しさを検証するために, 開殻構造, 特に二重項状態の場合の TDHF 理論に適用する。ここで, 結果のいくつかを示す。

二重項状態の関数を次のように定義する:

$$|\Phi\rangle = a_{p\beta} |\Phi_0\rangle, \quad p \in OS.$$

次のように表記した行列要素について

$$A_{\mu,\nu} = \langle \Phi | [\hat{q}_\mu, \hat{H}, \hat{q}_\nu^\dagger] | \Phi \rangle$$

$$B_{\mu,\nu} = \langle \Phi | [\hat{q}_\mu, \hat{H}, \hat{q}_\nu] | \Phi \rangle$$

ここで、励起・脱励起演算子，すなわち，下記の軌道ミキシング演算子 $\{\hat{q}_\mu^\dagger, \hat{q}_\mu\}$ を用いた：

$$\begin{cases} \hat{q}_\mu = \hat{q}_{rs} = E_{sr} \\ \hat{q}_\mu^\dagger = \hat{q}_{rs}^\dagger = E_{rs}, \end{cases} \quad r > s,$$

ここで， μ は軌道 r, s の対を表す。通常のHartree-Fock-Roothaan型の手続きにおいて，軌道のすべての可能なミキシングが考慮されていて， r は占有されていない， s は占有されていて，または， r と s はともに占有されているけれど異なったFock演算子準空間に属しているものとする。したがって，我々が必要とする行列 \mathbf{A} と \mathbf{B} のすべての要素はそのような可約な表現で記述されている行列に作用する要素である。

学会では，CI行列要素の計算やTD-ETMCSCF法の行列要素の計算のデモンストレーションを，ノートパソコンを使って行う。

表 REDUCE を用いた \mathbf{A} と \mathbf{B} の行列要素の計算例 ($k, l, p \in OS$; $a, b \in VS$)

$$\begin{aligned} A_{kp,lp} &= \delta_{kl} F_{pp} - F_{kl} \\ A_{ka,lp} &= (3\delta_{kl} F_{ap} - \delta_{kl} V_{app} - 2V_{aklp} + 4V_{alpk}) / 2 \\ A_{ka,lb} &= -2\delta_{ab} F_{kl} - \delta_{ab} V_{klpp} + 2\delta_{ab} V_{kppl} + 2\delta_{kl} F_{ab} + \delta_{kl} V_{abpp} - 2\delta_{kl} V_{appb} + 4V_{ablk} - 2V_{aklb} \\ A_{pa,kp} &= V_{akpp} \\ A_{pa,kb} &= (-3\delta_{ab} F_{kp} + 2\delta_{ab} V_{kppp} + 4V_{abkp} - 2V_{akpb}) / 2 \\ A_{pa,pb} &= -\delta_{ab} F_{pp} + \delta_{ab} V_{pppp} + F_{ab} + V_{abpp} - 2V_{appb} \\ B_{kp,lp} &= 0 \\ B_{ka,lp} &= V_{akpl} - 2V_{alpk} \\ B_{ka,lb} &= 2(V_{abkl} - 2V_{ablk}) \\ B_{pa,kp} &= -3V_{akpp} / 2 \\ B_{pa,kb} &= -2V_{abkp} + V_{abpk} \\ B_{pa,pb} &= 0 \end{aligned}$$

参考文献

1. Gotoh, M., Mori, K., Itoh, R. Method of Computer Algebraic Calculation of the Matrix Elements in the Second Quantization Language. *Int. J. Quant. Chem.* **56** (1995) 163 – 173.