



| | |
|--------------|--|
| Title | The development of the ab initio molecular orbital calculation method of magnetizabilities for molecular systems using gauge invariant atomic orbitals |
| Author(s) | 桐林, 伸治 |
| Citation | 大阪大学, 2001, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/42492 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について ご参照ください 。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

| | |
|---------------|--|
| 氏 名 | 桐 林 伸 治 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (理 学) |
| 学 位 記 番 号 | 第 1 5 9 6 2 号 |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 13 年 3 月 23 日 |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻 |
| 学 位 論 文 名 | The development of the ab initio molecular orbital calculation method of magnetizabilities for molecular systems using gauge invariant atomic orbitals (ゲージ不変原子軌道を用いた第一原理分子軌道法による磁化率計算プログラムの開発) |
| 論 文 審 査 委 員 | (主査) 教 授 山 口 兆 (副査) 教 授 徂 徠 道 夫 教 授 鈴 木 直 |

論 文 内 容 の 要 旨

原子、分子および分子集合体の構造、電子状態、反応性などの種々の化学的性質を解明するための理論的な研究は量子化学の分野で発展している。計算機技術の発達により、従来では計算量が多く不可能であった複雑多体系を扱うことが可能となり、一方では、物質の性質を研究するために必要な理論などの発展により、様々な物理量が計算可能となり研究出来るようになりつつある。これら物理量を検討することにより、新しい物性を持った物質の設計などに応用できると期待される。最近、磁場に関する物質の応答量が注目されている。しかし、磁場に関する物理量は有限の基底関数を使うと座標に依存したものとなる。そのような非物理的な依存性を取り除くためにゲージ不変原子軌道(GIAO)が提唱されている。

本研究では、磁場に対する分子の応答量を求めるために必要となる、基礎理論の開発、その理論を応用した計算機プログラムの開発、そしてそのプログラムの物質への応用を行った。第一に、GIAOを用いての磁場に対する応答量(磁化率)の導出を行い、その磁化率を算出する際に必要となる積分要素の計算式の導出を行った。磁化率の算出には第二量子化表現を用いた系統的な方法を用いた。一方、積分要素の計算式の導出には小原積分を応用して本研究で新たに導出した積分公式を使用した。

第二に、導出された理論式(磁化率と積分公式)を計算機に適した形式に変換するための変換の方法とそのプログラムの開発、そしてそれらを用いて磁化率を算出するための直接化や並列化された高効率のプログラムの開発を行った。第二量子化表現を用いた磁化率とその方程式は計算機に適合した形式ではないので、それらを計算機に最適化した式に自動的に変換するプログラムの開発を行った。本研究で導出された積分要素の公式も計算機に適合した形式ではないので、この公式を元に計算機に最適化した式に変形し単純化し数値計算を行うプログラムも開発した。これらのプログラムにあわせて、少しでも大きな系の計算を可能とするために使用メモリを少なくするために直接化法の技術を取り込み、さらに計算時間を短縮するために並列化法を取り入れた。

最後に、これらのプログラムとその効率性の検証を行い有効性を議論し、10電子系への応用し実験事実と比較検討を行った。水素分子の系に対して、GIAOを使う場合と使わない場合、そのそれぞれでの様々な基底関数での計算を比較し、プログラムの有効性を検討した。GIAOを用いて算出される磁化率は少ない計算量でも適切な値を示し、またプログラムの計算機的な側面では、本プログラムの直接化法、並列化法は共に効果的にその性能を発揮していた。このプログラムを用いて、CH₄、NH₃そしてH₂Oの分子の磁化率を様々な基底関数で求めた。得られた結果はパス

カルの付加則と比較して実験事実をよく再現していることが分かった。

論文審査の結果の要旨

桐林伸治君の研究は以下の2つから構成されている。(1)分子積分の理論的な定式化と計算アルゴリズムの開発に関する研究、(2)先の研究を応用し、磁化率を計算するプログラムの開発とその有機分子への適用である。(1)の研究については、量子化学の根幹に関わる重要な研究である。具体的には、同君の開発したプログラムは巨大分子系の計算を視野に入れた直接計算及び並列計算の技法を取り入れたプログラムである。それらの最新の技法を応答量の計算に適用した例はない。この成果は量子化学の面から見て意義が大きい。(2)の研究は有機分子への応用が行われており、その結果は実験事実をよく再現している。今後の理論的な分子磁性研究に大きく寄与するものと期待される。

上記のことより、本研究は博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認める。