

氏 名 Tran Nguyen Lan

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1703 号

学位授与の日付 平成26年9月29日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻  
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Studies on molecular magnetic properties using *ab initio*  
quantum chemical methods

論文審査委員 主 査 教授 江原 正博  
准教授 柳井 毅  
教授 小杉 信博  
准教授 中村 敏和  
教授 波田 雅彦 首都大学東京

論文内容の要旨  
Summary of thesis contents

Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy is one of the most powerful tools for investigating electronic and structural features of systems containing unpaired electrons, for example, radicals or coordination compounds. There are two major parameters derived from EPR spectra: hyperfine coupling constants (HFCCs) and  $g$ -tensors. While the HFCCs describe the interaction between the electron spin and magnetic field created by a nuclear spin, the  $g$ -tensors parameterize the interaction between the electron spin and homogeneous external magnetic field. Thus, the HFCCs provide the information about the electron spin density in vicinity of the given nuclei. On the other hand, the  $g$ -tensors are the property of an entire molecule. Beside experimental measurements, theoretical interpretations are also quite important not only for explaining what governs the observed spectra, but also for predicting parameters that are not easy to measure in experiment.

This thesis begins with a general introduction in the Chapter 1 followed by the next four chapters, which are central in my doctoral research, focusing on the prediction of molecular HFCCs and  $g$ -tensors using *ab initio* quantum chemistry methods based on the density matrix renormalization group (DMRG). It is worth emphasizing that the major purpose of this study is not to practically calculate EPR parameters using available methods, but to develop and/or assess the new methods for prediction of EPR parameters.

In the Chapter 2, I have assessed the performance of *ab initio* DMRG in combination with complete active space (CAS) procedure, the CAS configuration interaction (CASCI), and the CAS self-consistent field (CASSCF) for prediction of HFCCs of light radicals: BO, CO<sup>+</sup>, CN, AIO, and C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>. I found that the DMRG-CASSCF calculation with sufficiently large active space could provide the HFCCs in good agreement with experimental values, especially in the case of AIO radical that seems to be formidable for conventional methods. In order to get insight into the accuracy of DMRG calculations, the orbital contributions to the total spin were analyzed at a given nucleus. I also assessed the performance of DMRG method by calculating HFCCs at various numbers of renormalized states  $M$ . I found that the DMRG calculations with  $M = 512$  were capable of giving the reliable HFCCs for my test cases.

In the Chapter 3, as a continuation of the Chapter 2, I have evaluated the HFCCs of radicals containing a heavy element using DMRG including scalar relativistic effect. The quasi-relativistic Douglas-Kroll-Hess (DKH) transformation has been applied to both Hamiltonian and hyperfine coupling (hfc) operator. The DKH hfc operator was derived up to third order (DKH3) using the direct transformation scheme recently proposed by Wolf and Reiher

(別紙様式 2)  
(Separate Form 2)

[J. Chem. Phys. **124**, 064102 (2006)]. To best my knowledge, this study is the first to present the HFCCs at the DKH3 level of scalar relativistic treatment, which was found crucial to obtain converged results. As test cases, I applied my DMRG-CASSCF/DKH3 implementation to evaluate HFCCs of 4*d* transition metals: Ag atom, Pd in PdH radical, and Rh in RhH<sub>2</sub> radical. My calculated values were in good agreement with experimental values.

In the Chapter 4, the molecular *g*-tensors were evaluated using CASSCF method. To this end, I employed two approaches. The first is the quasi-degenerate perturbation theory (QDPT). The second is the analytical response theory based on coupled-perturbed (CP) equation. I have made the comparison between the performance of CP- and QDPT-CASSCF approaches for some heavy doublet radicals. Although the CP-CASSCF approach can include all excited states expanded in active space, its limitation is to weak spin-orbit coupling (SOC) cases. The QDPT-CASSCF approach with truncated state expansion, however, can be applied for systems with strong SOC. Apart from perturbation approach, the SOC treatment is also important for the accuracy of *g*-tensor calculations. In this work, I employed the flexible nuclear screening spin-orbit (FNSSO) approximation, which has been very recently developed by Chalupský and Yanai [J. Chem. Phys. **139**, 204106 (2013)]. I also compared the performance of FNSSO with other SOC approximations, including screening nuclear spin-orbit (SNSO) and effective nuclear charge (ENC). The *g*-tensor calculations of a test set including 20 small light radicals were first performed. Next, I evaluated the *g*-tensor of 5 radicals including heavy atoms.

In the Chapter 5, a new approach for molecular *g*-tensors based on the analytical DMRG method, referred to as CP-DMRG, was implemented. The CP-DMRG method has been recently proposed by Dorando, Hachmann, and Chan [J. Chem. Phys. **130**, 184111 (2009)] for electric field related properties. In this chapter, I will provide my formulation for the case of *g*-tensors. The algorithm for implementation will be also provided.

In the Chapter 6, a mean-field (or one-particle) theory to represent electron correlation at the level of the second-order Møller-Plesset perturbation (MP2) theory has been formulated and implemented. Orbitals and associated energy levels are given as eigenfunctions and eigenvalues of the resulting one-body (or Fock-like) MP2 Hamiltonian, respectively. They are optimized in the presence of MP2-level correlation with the self-consistent field procedure and used to update the MP1 amplitudes including their denominators. Numerical performance was illustrated in molecular applications for computing reaction energies, applying Koopmans' theorem, and examining the effects of dynamic correlation on energy levels of metal complexes.

Finally, the general conclusion will be provided in Chapter 7.

Summary of the results of the doctoral thesis screening

電子スピン共鳴法(EPR)は、電子スピンが主役となる化学や物理を解析する重要な分光法である。その詳細な解析には、理論の情報が不可欠であるが、EPRで観測される物理量は、波動関数の精度を鋭敏に反映することから、精密な計算は困難であった。本論文では、これらの磁気的な物理量を極めて高精度に計算する新しい電子状態理論を開発し、計算プログラムに実装した。本理論は、密度行列繰り込み群(DMRG)法に基づいており、DMRG波動関数から物理量を評価する方法である。この理論を強い電子相関を示す開殻系分子に適用し、電子相関とスピン相関がこれらの物理量を評価する上で極めて重要であることを示し、DMRG法の磁気分光学における有用性を実証した。さらに、重原子を含む系に対する相対論的手法や、 $\Delta g$ -値を線形応答理論および擬縮重摂動理論に基づいて評価する方法の開発を行い、その性能を検証し、物性磁気化学的見地からも考察を行った。

第1章では、本博士研究の背景と目的を議論し、EPRパラメータである超微細結合定数および $\Delta g$ -値、それぞれに関する量子化学計算法の概論が記述されている。

第2章では、DMRG法の波動関数から超微細結合定数を評価する方法の開発を行っている。この物理量を再現するには動的相関や内殻軌道分極を正しく考慮することが不可欠である。そのためには通常では扱えないような大きな活性軌道空間が必要になり、それを解くにはDMRG法が適している。そこでDMRG法と完全活性空間(Complete Active Space: CAS)モデルを組み合わせる理論を開発した。小分子(BO, CO<sup>+</sup>, CN, AlO)に適用し、系統的な精度検証を行い、本手法が超微細結合定数を高い信頼性で計算できることを示した。特に、強相関効果が顕著であるAlO分子の場合には、従来法では精密な評価が困難であったが、本手法を用いて高精度計算が達成され、Al<sup>+</sup>O<sup>-</sup>とAl<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup>のイオン状態の競合が強相関状態の主要因であるという洞察に対して裏付けを与え、また、方法の有用性も実証された。

第3章では、前章で開発したDMRG法を遷移金属や重原子を含む分子に対しても適用できるように、相対論的手法を導入している。本理論では、重原子効果の中で、EPRで支配的となるスカラー相対論項を記述するために、Douglas-Kroll-Hess (DKH)変換を用いている。DKH変換を三次まで展開し、EPR観測演算子に生じる誤差を取り除く相対論的変換法を初めて導出した。この理論をベースとするDMRG法の開発を行い、4d 遷移金属を含む原子・分子系(Ag, PdH, RhH<sub>2</sub>)の計算を行った。高次の相対論効果が、超微細結合定数を評価する上で重要な因子であることを明確に示し、DKH変換を三次まで展開することにより、計算誤差を約2%程度に抑えられることを示した。

第4章では、CASSCF波動関数を用いて $\Delta g$ -値を評価する方法を開発している。本手法は、磁場に関する一次摂動を求める線形応答理論に基づいている。具体的には、外場摂動が純虚数である点に着目し、効率よく $\Delta g$ -値を計算する方法を開発した。本手法を様々な分子系に適用し、本手法が高精度かつ高効率に $\Delta g$ -値を算出することを示し、特に、遷移金属錯体にも有用であることを実証した。また、擬縮重摂動理論に基づく $\Delta g$ -値計算も試み、適用性および性能の違いを示した。本研究により、様々な磁気的物理量を計算するための方法論を確立したと言える。

第5章では、さらに大きな活性空間を扱うことを目的として、DMRG法の拡張に基づく $\Delta g$ -値の新しい計算法を開発している。線形応答理論をDMRG法に適応して、磁場を外場とする応答計算法を新しく開発し、それを前章の計算法に組み入れる定式化を行った。これにより、大規模・複雑系への展開が可能になった。

第6章では、二次摂動の電子相関を一電子ハミルトニアンに平均化する手法の開発を行った。

第7章では、全体の総括を述べている。

(別紙様式 3)

(Separate Form 3)

以上、本論文では、EPR パラメータである HFCC および  $\Delta g$ -値を高い信頼性で算出する新しい多参照理論を開発している。本手法は、大次元の電子配置空間をカバーできる DMRG 波動関数を利用する点で独自性が高く、相対論効果も適切に考慮することが可能であり、錯体化学や生物化学への応用の道筋を与える独創的な研究である。第 2 章および第 6 章の研究は、国際学術誌に 2 報の論文として既に発表されている。以上から、本論文は、博士(理学)の学位を与えるのにふさわしい学位論文であると審査委員全員一致で結論した。