

1P040

DMRG CAS・CAS-DFT・LPNO-CC法による光合成水分解クラスターの  
Mn hydroxideとoxoモデルでの相対安定性の解析

<sup>1</sup>理研AICS, <sup>2</sup>阪大院理, <sup>3</sup>筑大院

川上 貴資<sup>1,2</sup>, 宮川 晃一<sup>2</sup>, 庄司 光男<sup>3</sup>, 山田 悟<sup>2</sup>,  
山中 秀介<sup>2</sup>, 奥村 光隆<sup>2</sup>, 中嶋 隆人<sup>1</sup>, 山口 兆<sup>1,2</sup>

Relative stability between the manganese hydroxide- and oxo-models for  
water oxidation by DMRG CAS, CAS-DFT, LPNO-CC methods

Takashi Kawakami<sup>1,2</sup>, Koichi Miyagawa<sup>2</sup>, Mitsuo Shoji<sup>3</sup>, Satoru Yamada<sup>2</sup>,  
Shusuke Yamanaka<sup>2</sup>, Mitsutaka Okumura<sup>2</sup>, Takahito Nakajima<sup>1</sup>,  
Kizashi Yamaguchi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>RIKEN R-CCS

<sup>2</sup>Graduate School of Science, Osaka Univ.

<sup>3</sup>Center of Computational Science, Univ. Tsukuba Univ.

**【Abstract】** Relative stability between manganese hydroxide  $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4\text{Mn(IV)-OH}$  (**1**) and manganese oxo  $(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3\text{Mn(IV)=O}$  (**2**) species were investigated by coupled cluster (CC) SD and SD(T), DMRG CASCI, CASSCF, CASPT2 and CASDFT methods. The DMRG CASCI and DMRG CASSCF based on thirteen active orbitals and thirteen active electrons [13, 13] CAS space indicted the greater stability of **2** than **1**. On the other hand, the relative stability between **1** and **2** was reversed by UCC SD, DLPNO-UCC SD, CASPT2 and CAS-DFT, indicating an important role of dynamical electron correlation corrections. Implications of present results are discussed to elucidate scope and applicability of hybrid DFT (HDFT) methods for **1** and **2**.

**【序】** 光合成水分解  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターの理論的解析を進めるために、その Mn hydroxide と oxo モデル(図1)の相対安定性を議論することは、Kok サイクルの S3 状態での反応を理解するために重要である。このような金属錯体の相対安定性を理論計算で取り扱うためには、従来の Hybrid-DFT 手法が有用であったが、より厳密な解析には、高度な電子相関手法の実行が必要である。そのために、金属錯体の電子相関を高精度に考慮することが出来る post-HF 計算手法を駆使して解析した。従来より Coupled Cluster 法は、高精度な解を求めることができるために非常に強力であったが、やはりその計算コストが大きな問題であった。しかし近年の理論発展により、LPNO-CC 法などが提案され、その有効性が証明されている。一方、特に、d 軌道電子が縮重する金属錯体では、静的電子相関の議論が不可欠であり、CASCI 法の実行が切望される。しかし、従来の CASCI 法などは、活性空間に含める軌道の数に厳しい制限があり、計算の実効性に問題があった。しかし近年の理論発展により、大きな活性空間の CASCI 計算で

も、DMRG法やQMC法を用いることで計算可能となった。更に、CAS-DFT法を実行することで、静的電子相関や動的電子相関のそれぞれの役割を理解することができる。以上より、本研究では、これら LPNO-CC, DMRG CAS, CAS-DFT 法を活用して、Mn hydroxyde と oxo モデルの相対安定性を、溶媒効果も含めて議論した。

【計算】 溶媒効果を考慮しない理論計算の結果を図2に示した。現在において最も多く用いられる UB3LYP 法では、hydroxide 安定である。さらに DLPNO-UCCSD(T)法では、hydroxide 安定であった。この計算コストは小さく、従来の UCCSD(T)法と対照的である。DMRG CASCI, CASSCF 法では、CAS空間が小さい時([3,3] ~ [9,9])では hydroxide 安定であるが、大きなCAS空間([11,11]以上)で oxo 安定となった。CAS-tBLYP法では、動的電子相関により CAS 法での傾向が反転して、hydroxide 安定となった。

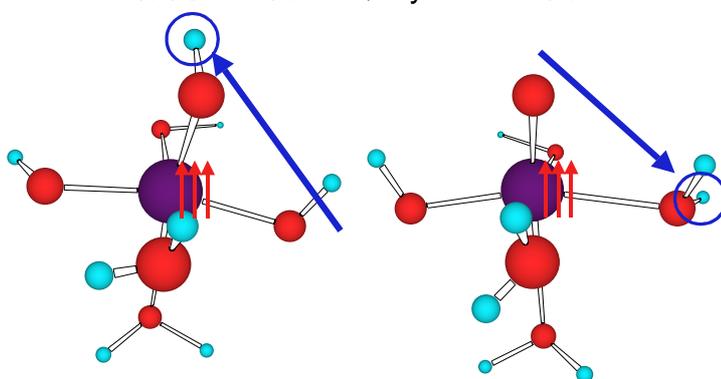


図1 光合成水分解  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターの Mn hydroxide(1)と oxo モデル(2)

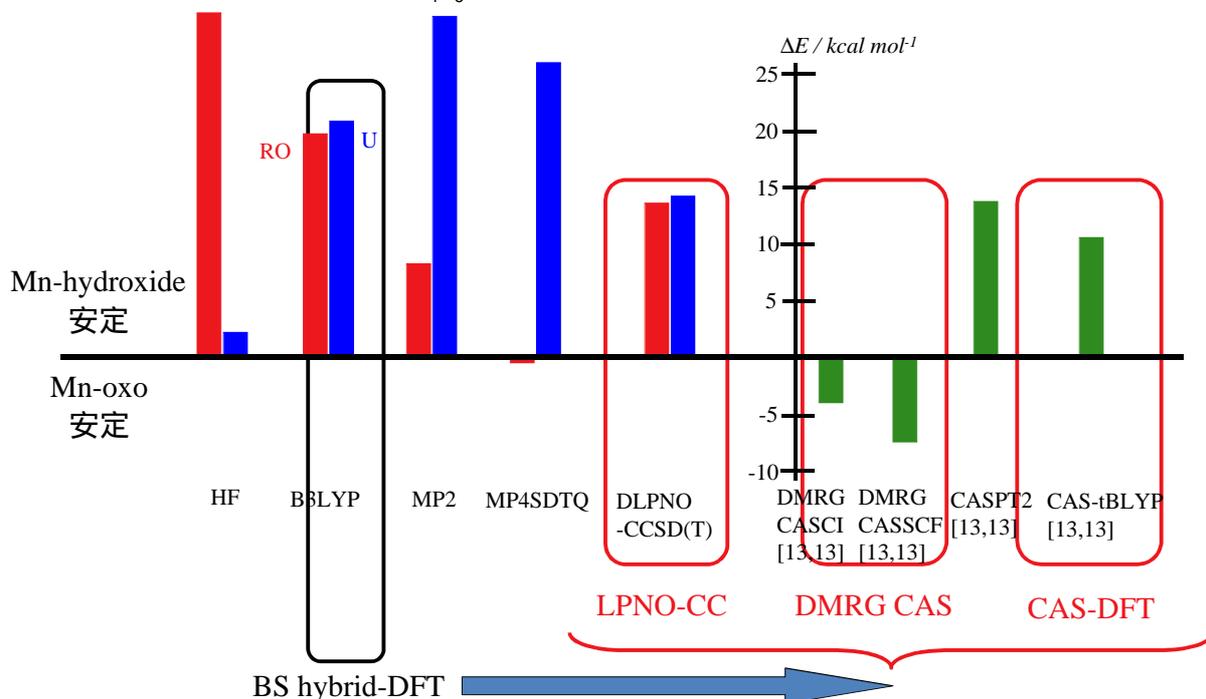


図2 Hybrid-DFT と post-HF(LPNO-CC, DMRG CAS, CAS-DFT) 計算手法での結果

- [1] T. Kawakami et. al., Mol. Phys., 115, 2154-2167 (2017)
- [2] T. Kawakami et. al., Mol. Phys., 115, 2267-2284 (2017)
- [3] T. Kawakami et. al., Chem. Phys. Lett., 705, 85-91 (2018)
- [4] T. Kawakami et. al., J. Comp. Chem., in press