

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05528

研究課題名(和文) 混合DFT法を越えた高精度計算によるMn錯体としてのCaMn405の電子状態解析

研究課題名(英文) Theoretical studies on CaMn405 clusters in PSII by high accuracy MO calculations

研究代表者

川上 貴資 (Kawakami, Takashi)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30321748

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：光合成システム(PSII)における太陽光を用いる水分解反応は、Mn錯体と高度にカップリングしており、それを触媒するのが「CaMn405クラスター」である。これは強相関電子系に属しており、電子物性・機能発現・反応性の解析には高精度量子化学計算が必須である。従来、DFT法が行なわれたが、水分解反応機構の解明には予見性を備えたアプローチが必須であり、その限界をこの研究を遂行することで突破した。Kokサイクル(S0, S1, S2, S3, S4)の各状態の高精度な解析を行うために、より大きい分子サイズでのUB3LYP計算と、強相関電子状態計算手法としてDLPNO-CCSD(T)法を実行した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水分解反応を触媒するCaMn404XYZWクラスターの分子構造は、実験により解明されている。しかし、実験では水素原子の位置は見えないため、このX, Y, Z, Wが水(H<sub>2</sub>O)とその酸化誘導体(OH<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>)の判別は不能である。そこで、分子軌道法(UB3LYP法)による構造最適化を行い、さらに高精度計算(DLPNO-CCSD(T)法)を実行し先験的に求めた。

Kokサイクル(S0, S1, S2, S3, S4状態)は状態間の遷移によりMnの酸化数が変化していく。それに伴い電子構造も変化し、水分解反応を触媒的に進行する。強相関電子系の理論計算スキームを推進し、DMRG-CASCI法の発展を行った。

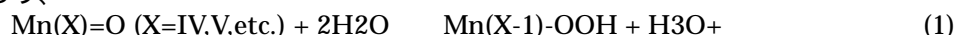
研究成果の概要(英文)：Photosystem (PSII) is highly coupled with Mn complexes, which are catalyzed by 'CaMn405 clusters'. It belongs to the strongly correlated electron system, and high accuracy MO calculations are required to study electronic properties. Though all the calculations by DFT methods was carried out, more intelligent approaches are essential for elucidating the mechanism of water splitting. We have overcome such limitations by carrying out this study. The UB3LYP calculation with a larger molecular size and the DLPNO-CCSD (T) method as a strongly correlated electronic state calculation technique were carried out in order to perform a highly accurate analysis of each state of the Kok cycle (S0, S1, S2, S3, S4).

研究分野：理論化学

キーワード：PSII CaMn405 hybrid-DFT LPNO-CC

## 1. 研究開始当初の背景

光合成システム(PSII)における太陽光を用いる水分解反応は、Mn 錯体と高度にカップリングしており、



それを触媒するのが「CaMn4O5 クラスタ」である。これは量子化学理論の視点からは電子間反発効果が無視出来ない電子系(「強相関電子系」:Strongly Correlated Electron System)を持つ物質群に属しており、その電子物性・機能発現・反応性の解析には高精度量子化学計算が必須であることは、種々の計算・実験結果から衆知の事実となっている。しかしながら、量子化学分野で高精度計算の王道と言われる結合クラスタ(CC)計算法や、多参照(MR)配置間相互作用(CI)の完全活性空間(CAS)計算法は、その適用範囲が比較的少数原子系に限定されており、このCaMn4O5 クラスタのように巨大分子系に適用することは、計算機資源や計算時間などの制約から極めて困難であった。

その理由で、電子間反発(電子相関)効果を交換相関汎関数に繰り込み、Broken-Symmetry(BS)アプローチを用いた BS DFT 法が、有効であると認知されている。更に pure DFT 法の欠点を補正するためハートレーフォック(HF)成分を加えた混合密度汎関数(Hybrid-DFT)法、特に BS UB3LYP 法による CaMn4O5 クラスタの計算が、現在までに数多く行なわれ、構造最適化に多大の寄与をして来た。交換相関汎関数に 20%の HF 成分を含むこの BS UB3LYP 法では相対エネルギー計算にはやや不十分なので、その成分を 15%に調節した BS UB3LYP\*法が光合成 CaMn4O5 クラスタの計算に適用されその有効性が強調されて来た。しかしながら、BS UB3LYP 法で HF 成分を順次変更すると、S3 状態で可能な Mn-hydroxide, (Mn-OH), Mn-oxo(Mn=O), Mn-peroxo(Mn-OO)などの中間体の相対安定性が大幅に変動し、どの構造が真の中間体であるかを結論出来なく、水分解反応機構の解明には予見性を備えた高精度計算が必須であると考えられる。

## 2. 研究の目的

申請者らは、強相関電子系の BS 解による理論計算スキームの開発を行なって来たが、BS 解からより近似を高めた手法に発展的に連結するために、UB3LYP 解の一次密度行列を対角化し自然軌道(UNO)とその占有数を求め、強相関系の定量的計算に必要な活性軌道空間内で Full CI を実行する手法(UNO CAS)も提案して来た。残念ながらこの CaMn4O5 クラスタでは CAS 空間が巨大となり、従来の手法ではその解を得る事が不可能であった(高々CAS[15,15]程度)。しかし、最近の密度行列繰り込み群(Density Matrix Renormalization Group: DMRG)手法の驚異的発展によりにより巨大 CI 行列の固有値を求めることが出来るように成った。また、量子モンテカルロ法を応用した手法(QMC)も有効であり、高い並列化効率を生かすことで、DMRG より大きな CAS 空間(CAS[50,50]程度)に拡張することができる。さらに、これらの静的電子相関に加えて、動的電子相関も取り込む手法である「CASPT2, NEVPT2」法や「MR-PDFT」法は、正しいポテンシャルカーブを求めるためには不可欠である。加えて、異なったアプローチである CC 計算法の一つである DLPNO-CCSD(T) 計算は、従来の手法ではその解を得る事が不可能であった巨大系の CC 計算も、実行可能となった。以上、これらの手法論を駆使して研究を遂行することを目的とした。

## 3. 研究の方法

現在までの XRD, SFX, EXAFS 実験では水素原子の位置は見えないので酸素原子の位置に H2O, OH-, O2-のいずれの配位子が存在するかは実験的には確定していない。従って、理論計算では X, Y, Z, W の位置に H2O, OH-, O2-のいずれかを仮定して UB3LYP 法による構造最適化を行い、得られた構造と XRD あるいは SFX 構造との比較検討により、妥当と思われる幾つかの構造を特定する必要がある。さらに、これまでの XRD, SFX 実験に使用した実験は高ドーズなので X 線により高原子価 Mn イオンが還元されている可能性も無視することは出来ない。従って、4 個の Mn の価数を III 価あるいは IV 価と仮定して種々の混合原子価状態も構築し UB3LYP 計算を実行し、その中から EXAFS 実験結果と整合する幾つかの配置の特定も行う必要がある。研究の最初の段階として、これらの分子構造に関して、先行研究による最適化構造の調査や、新たな UB3LYP 計算を実行することで、まず構造的な議論を深めた。

次の段階で、最適化構造に立脚した高精度量子化学計算を実行し、特定された構造間の相対安定性を解明した。Kok サイクルには、S0, S1, S2, S3, S4 の各状態が研究対象であるが、最も実験的に現象解明が進展している S1 状態の高精度計算から開始した。一方、S2, S3 状態の SFX 実験の

精度が著しく向上したので、これらの状態の高精度量子化学計算も実行した。そこで、S1 状態での二つの可能な構造間での相対エネルギーを定量的評価するために、高精度量子化学計算を三段階で行うことを計画した。つまり、

- 1) まず蛋白場の効果を無視した裸の計算
- 2) 蛋白場を連続体モデル(Conductor Polarized Continuum Model; CPCM;  $\epsilon=8.0$ )で考慮した計算

- 3) 分子サイズを拡大したモデルで構造最適化をやり直した最適構造を用いた計算

さらに、信頼出来る相対エネルギーを用いて、その値を再現できるように Hybrid-DFT 法、あるいは double H-DFT(DH-DFT)法での HF 成分の割合をデザインした。最適化 w を用いる H-DFT\*, DH-DFT\*は、水素結合ネットワークを含む大きいモデルクラス(400~500 原子)にも適用可能であるので、巨大 QM(量子力学)/MM(分子力学)計算への展開が可能となった。

次に、得られた UB3LYP 軌道を用いて、CC 計算による繰り返し計算はしないで(SCFCON=1)、CCSD エネルギーを求める(UB3LYP-SCFCON1-CCSD)を行った。つまり、開核遷移金属錯体の計算を UHF 計算から始めて CC 繰り返し計算に進んでも多くの場合収束しない、あるいは膨大な時間が必要となるので、まずは比較的容易に求まる UB3LYP 軌道を用いて CC 計算による定性的エネルギー差を求めた。次に、UB3LYP 軌道から局在軌道対軌道(LPNO, DLPNO)を求め CC 計算(UB3LYP-DLPNO-CCSD)実行した。この場合にも使用する LPNO の数を制限するため、(荒い)・(普通)・(微細)の3つのレベルの近似が可能であるが、まずは低レベルの近似計算から始めた。full CC 計算は現在の計算機資源では不可能であるが、DLPNO-CCSD(T)レベルの計算でも、今回の目的を達成出来た。

#### 4. 研究成果

太陽光を利用する水分解反応を触媒する CaMn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>XYZW クラスターの分子構造は、実験により解明されており、ここでの X, Y, Z, W はクラスターに配位している水(H<sub>2</sub>O)あるいはその酸化誘導体(OH-, O<sub>2</sub>-)などである。しかし、実験では水素原子の位置は見えないので酸素原子の位置に H<sub>2</sub>O, OH-, O<sub>2</sub>-のいずれの配位子が存在するかは実験的には確定していない。従って、理論計算では X,Y,Z,W の位置に H<sub>2</sub>O, OH-, O<sub>2</sub>-のいずれかを仮定して UB3LYP 法による構造最適化を行い、得られた構造で高精度計算を実行することで、詳細な物性データを得た。

1年目では、特に Kok サイクル(S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>)のスタートである S<sub>1</sub> 状態(暗所で最安定)の前後の、S<sub>0</sub> と S<sub>2</sub> 状態に関して解析を行った。高精度計算には、近年の発展が著しい LPNO-CC 法を実行した。これは、参照軌道として最適な UB3LYP 分子軌道から局在軌道対軌道解析を行うことで情報の縮約化を行い、高精度計算 CC 法に導入する手法である。

2年目では、特に Kok サイクル(S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>)の最高酸化状態である S<sub>3</sub> 状態の解析を行った。UB3LYP 法(および HF 成分を 15%, 10%に変化させた Hybrid-DFT)を構造最適化に用いて、複数の安定構造を決定した。加えて、高精度計算として DLPNO-CCSD(T)法を実行し、相対安定性を厳密に求めた。それらの結果、UB3LYP 法による構造最適化計算にて、L-open, R-open(およびその派生)という複数の安定構造が発見された。加えて、各酸素原子(O)の状態が O<sub>2</sub>-, OH-, H<sub>2</sub>O であるかを理論的に考察すると(実験測定で水素原子(H)は観測できないから)、さらにこれらの安定構造は複雑になることが判明した。特に S<sub>3</sub> 状態の分子構造は酸素発生の最終段階であり、続く化学反応経路を解析するために重要であると期待された。一方、DMRG-CAS, QMC-CAS 法を Mn 二核・Mn 三核錯体に適用して、その磁氣的相互作用の解析を進めた。

3年目では、Kok サイクル(S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>)の各状態の高精度な解析を行うために、より大きい分子サイズでの UB3LYP 計算と、強相関電子状態計算手法として DLPNO-CCSD(T)法を実行してきた。後者では、その近似レベルの系統的な解析のために、縮約する LPNO 数と計算精度の関係を調べた。Loose(荒い)・Normal(普通)・Tight(微細)の3つのレベルで計算することで、CC 計算での計算コストと精度のトレードオフ関係を詳細に吟味することができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計34件（うち査読付論文 34件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Miyagawa, T. Kawakami*, Y. Suzuki, H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, M. Okumura, T. Nakajima and K. Yamaguchi	4. 巻 405
2. 論文標題 Relative stability among intermediate structures in S2 state of CaMn4O5 cluster in PSII by using Hybrid-DFT and DLPNO-CC methods and evaluation of magnetic interactions between Mn ions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Photochem. Photobiol. A: Chem.	6. 最初と最後の頁 112923
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112923	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koichi Miyagawa, Hiroshi Isobe, Mitsuo Shoji*, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Kizashi Yamaguchi	4. 巻 405
2. 論文標題 A three states model for hydrogen abstraction reactions with the cytochrome P450 compound I is revisited. Isolobal and isospin analogy among Fe(IV)=O, O=O and O	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Photochem. Photobiol. A: Chem.	6. 最初と最後の頁 112902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112902	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kohei Tada,* Shusuke Yamanaka, Takashi Kawakami, Yasutaka Kitagawa, Mitsutaka Okumura, Kizashi Yamaguchi, and Shingo Tanaka	4. 巻 765
2. 論文標題 Estimation of spin contamination errors in DFT/plane-wave calculations of solid materials using approximate spin projection scheme	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 138291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.138291	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kohei Tada,* Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Mitsutaka Okumura, Shingo Tanaka	4. 巻 50
2. 論文標題 Electron Density-based Estimation of Diradical Character: An Easy Scheme for DFT/Plane-wave Calculations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 392-396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200741	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Hironori, Okita Taiki, Iwasaki Yoshiki, Kono Yohei, Hosokoshi Yuko, Kida Takanori, Matsuo Akira, Kawakami Takashi, Hagiwara Masayuki	4. 巻 90
2. 論文標題 Magnetic Properties of a Mixed Spin-(1/2,5/2) Chain in (4-Cl-o-MePy-V)FeCl4	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 064707 ~ 064707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/jpsj.90.064707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi, Akihide; Ato, Yoshinori; Yamamoto, Akira; Yoshida, Hisao; Yamanaka, Shusuke; Kawakami, Takashi; Okumura, Mitsutaka	4. 巻 50
2. 論文標題 Gibbs energy of hydrogen adsorption on Pt surface by machine learning potential and metadynamics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1329-1332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210137	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomohiro Maruyama, Jinta Ohnari, Kohei Tada, Yoyo Hinuma, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura	4. 巻 50
2. 論文標題 Extension of the linear response function of electron density to a plane-wave basis and the first application to periodic surface systems	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1801-1805
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210375	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohei Tada*, Hiroyuki Ozaki, Koji Fujimaru, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Mitsutaka Okumura	4. 巻 23
2. 論文標題 Can we enhance diradical character using interaction with stoichiometric surfaces of ionic oxides? A theoretical investigation by chemical indices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 25024-25028
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cp03439a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koichi Miyagawa, Mitsuo Shoji, Hiroshi Isobe, Takashi Kawakami, Takahito Nakajima, Kizashi Yamaguchi	4. 巻 790
2. 論文標題 Relative energies among proton-shifted S2 isomers in the photosystem II revealed by DLPNO coupled cluster and hybrid DFT calculations. Proton transfer coupled spin transitions of the CaMn4Ox cluster in OEC of PSII	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139357
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.139357	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koichi Miyagawa*, Mitsuo Shoji, Hiroshi Isobe, Takashi Kawakami*, Takahito Nakajima and Kizashi Yamaguchi*	4. 巻 793
2. 論文標題 Relative energies among S3 intermediates in the photosystem II revealed by DLPNO coupled cluster and hybrid DFT calculations. Possible pathways of water insertion in the S2 to S3 transition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139439
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.139439	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohei Tada, Hiroyuki Ozaki, Koji Fujimaru, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Mitsutaka Okumura	4. 巻 20
2. 論文標題 Diradical characters of s-indaceno [1, 2, 3-cd; 5, 6, 7-c'd'] diphenalene with and without interaction with MgO (001)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 e-J. Surf. Sci. Nanotechnol	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2022-011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kizashi Yamaguchi, Shusuke Yamanaka, Hiroshi Isobe, Mitsuo Shoji, Takashi Kawakami, Koichi Miyagawa	4. 巻 47
2. 論文標題 Mechanism of Water Oxidation in Photosynthesis Elucidated by Interplay Between Experiment and Theory	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Photosynthesis : Molecular Approaches to Solar Energy Conversion, Advances in Photosynthesis and Respiration	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.117/978-3-030-67407-6_2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kizashi Yamaguchi, Koichi Miyagawa, Hiroshi Isobe, Mitsuo Shoji, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka	4. 巻 84
2. 論文標題 Isolobal and isospin analogy between organic and inorganic open-shell molecules Application to oxygenation reactions by active oxygen and oxy-radicals and water oxidation in the native and artificial photosynthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advances in Quantum Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/bs.aiq.2021.10.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山口兆, 庄司光男, 磯部寛, 川上貴資, 宮川晃一, 中嶋隆人	4. 巻 74
2. 論文標題 化学反応における対称性の破れの理論(11): 開核分子種のアンソローバル及びアイソスピン類似に基づく酸化反応解析	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 豊田研究報告	6. 最初と最後の頁 132-152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山口兆, 宮川晃一, 庄司光男, 磯部寛, 川上貴資, 中嶋隆人	4. 巻 75
2. 論文標題 化学反応における対称性の破れの理論(12): 光合成水分解反応中間体の 結合クラスター(Coupled-Cluster)計算	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 豊田研究報告	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tada Kohei, Kawakami Takashi, Kitagawa Yasutaka, Okumura Mitsutaka, Yamaguchi Kizashi, Tanaka Shingo	4. 巻 49
2. 論文標題 Comparison of Effective Exchange Integrals of H-H and H-He-H Chains vs. Single Molecules: A Theoretical Study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 137 ~ 140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190806	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi K., Yamanaka S., Isobe H., Shoji M., Miyagawa K., Kawakami T.	4. 巻 118
2. 論文標題 Theory of chemical bonds in metalloenzymes XXIII fundamental principles for the photo-induced water oxidation in oxygen evolving complex of photosystem II	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Physics	6. 最初と最後の頁 1725168 ~ 1725168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00268976.2020.1725168	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyagawa Koichi, Shoji Mitsuo, Isobe Hiroshi, Yamanaka Shusuke, Kawakami Takashi, Okumura Mitsutaka, Yamaguchi Kizashi	4. 巻 746
2. 論文標題 UNO(ULO) active space for multireference calculations on classical and quantum computers. Revisit to the iron-sulfur complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137252 ~ 137252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137252	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tada Kohei, Kawakami Takashi, Tanaka Shingo, Okumura Mitsutaka, Yamaguchi Kizashi	4. 巻 3
2. 論文標題 Clarification of the Relationship between the Magnetic and Conductive Properties of Infinite Chains in Trioxotriangulene Radical Crystals by Spin Projected DFT/Plane Wave Calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Theory and Simulations	6. 最初と最後の頁 2000050 ~ 2000050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adts.202000050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Hironori, Okita Taiki, Iwasaki Yoshiki, Kono Yohei, Uemoto Nao, Hosokoshi Yuko, Kida Takanori, Kawakami Takashi, Matsuo Akira, Hagiwara Masayuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Experimental realization of Lieb-Mattis plateau in a quantum spin chain	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-66336-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



1. 著者名 Miyagawa Koichi, Shoji Mitsuo, Isobe Hiroshi, Yamanaka Shusuke, Kawakami Takashi, Okumura Mitsutaka, Yamaguchi Kizashi	4. 巻 118
2. 論文標題 Theory of chemical bonds in metalloenzymes XXIV electronic and spin structures of FeMoco and Fe-S clusters by classical and quantum computing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Physics	6. 最初と最後の頁 1760388 ~ 1760388
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00268976.2020.1760388	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwasaki Y., Okabe T., Uemoto N., Kono Y., Hosokoshi Y., Nakamura S., Kittaka S., Sakakibara T., Hagiwara M., Kawakami T., Yamaguchi H.	4. 巻 101
2. 論文標題 Magnetic properties of a spin-2 antiferromagnet with metal-radical hybrid spins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.174412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi Akihide, Ato Yoshinori, Tada Kohei, Koga Hiroaki, Kawakami Takashi, Yamanaka Shusuke, Okumura Mitsutaka	4. 巻 124
2. 論文標題 Theoretical Investigation of the Heterojunction Effect on the Catalytic Activity and Selectivity of an Au@NiO Core/Shell Catalyst in Aerobic Oxidation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17039 ~ 17047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c04443	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Kizashi, Isobe Hiroshi, Shoji Mitsuo, Miyagawa Koichi, Yamanaka Shusuke, Kawakami Takashi, Nakajima Takahito	4. 巻 402
2. 論文標題 Development of broken-symmetry (BS) methods in chemical reactions. A theoretical view of water oxidation in photosystem II and related systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112791 ~ 112791
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112791	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyagawa K., Yamanaka S., Isobe H., Shoji M., Kawakami T., Taniguchi M., Okumura M., Yamaguchi K.	4. 巻 22
2. 論文標題 Electronic and spin structures of CaMn40x clusters in the S0 state of the oxygen evolving complex of photosystem II. Domain-based local pair natural orbital (DLPNO) coupled-cluster (CC) calculations using optimized geometries and natural orbitals (UNO) by hybrid density functional theory (HDFT) calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 27191 ~ 27205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp04762g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山口兆, 庄司光男, 磯部寛, 川上貴資, 宮川晃一, 中嶋隆人	4. 巻 73
2. 論文標題 化学反応における対称性の破れの理論 (10) : 光合成水分解CaMn405クラスターのXFEL光を用いたSFX法によるS3中間体構造再訪	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 豊田研究報告	6. 最初と最後の頁 113 ~ 130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 TADA Kohei, OZAKI Hiroyuki, FUJIMARU Koji, KITAGAWA Yasutaka, KAWAKAMI Takashi, OKUMURA Mitsutaka, TANAKA Shingo	4. 巻 65
2. 論文標題 Methodology for Analysing Surface-immobilised Diradical Character and Theoretical Investigation of Surface Effects	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 394 ~ 399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.65.394	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Kizashi, Shoji Mitsuo, Isobe Hiroshi, Kawakami Takashi, Miyagawa Koichi, Suga Michihiro, Akita Fusamichi, Shen Jian-Ren	4. 巻 471
2. 論文標題 Geometric, electronic and spin structures of the CaMn405 catalyst for water oxidation in oxygen-evolving photosystem II. Interplay between experiments and theoretical computations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214742 ~ 214742
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214742	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Kizashi, Miyagawa Koichi, Shoji Mitsuo, Isobe Hiroshi, Kawakami Takashi	4. 巻 806
2. 論文標題 Elucidation of a multiple S3 intermediates model for water oxidation in the oxygen evolving complex of photosystem II. Calcium-assisted concerted O-O bond formation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 140042 ~ 140042
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.140042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi H., Furuya S. C., Morota S., Shimono S., Kawakami T., Kusanose Y., Shimura Y., Nakano K., Hosokoshi Y.	4. 巻 106
2. 論文標題 Observation of thermodynamics originating from a mixed-spin ferromagnetic chain	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.106.L100404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Torii Masato, Kawakami Takashi, Yamanaka Shusuke, Okumura Mitsutaka	4. 巻 52
2. 論文標題 Detailed Mechanical Characterization of LiCoO <sub>2</sub> and LiNi <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub> Cathode Materials Using DFT Calculations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 317 ~ 321
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230091	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Hironori, Takahashi Hiroki, Kawakami Takashi, Okamoto Kiyomi, Sakai Toru, Yajima Takeshi, Iwasaki Yoshiki	4. 巻 107
2. 論文標題 Spin-Peierls transition to a Haldane phase	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.107.L161111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Torii Masato, Kawakami Takashi, Yamanaka Shusuke, Okumura Mitsutaka	4. 巻 -
2. 論文標題 Ab-initio study of the strain tuning method for improving Li diffusion performance of the LiCoO <sub>2</sub> cathode material in lithium-ion batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230122	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Torii Masato, Kawakami Takashi, Yamanaka Shusuke, Okumura Mitsutaka	4. 巻 -
2. 論文標題 Improved mechanical characterization of the LiCoO <sub>2</sub> cathode material by ab-initio calculations using density functional theory	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20230038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 川上 貴資・土川 真理恵・鈴木 雄太・宮川 晃一・山中 秀介・奥村 光隆・中嶋 隆人・山口 兆
2. 発表標題 Mn三核錯体(YMn3O4)での電子状態と磁氣的相互作用に関するCASCI-DMRG, -QMC法による解析
3. 学会等名 分子科学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川上貴資、土川真理恵、鈴木雄太、宮川晃一、山中秀介、奥村光隆、中嶋隆人、山口兆
2. 発表標題 Mn三核錯体(YMn3O4)の競合する磁氣的相互作用経路に関するhybrid DFT法およびCASCI-DMRG法による解析
3. 学会等名 コンピュータ化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川上 貴資・土川 真理恵・鳥居 真人・宮川 晃一・山中 秀介・奥村 光隆・中嶋 隆人・山口 兆
2. 発表標題 高原子価Mn三核錯体([Mn <sub>3</sub> (IV) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>4+</sup> )の電子状態と磁氣的相互作用に関するCASCI-DMRG法による解析
3. 学会等名 第102日本化学会春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Kawakami, K. Miyagawa, Y. Suzuki, H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, M. Okumura, T. Nakajima, and K. Yamaguchi
2. 発表標題 Beyond-DFT Calculations by DMRG CAS methods for Effective Exchange Integrals in Binuclear Manganese Complex
3. 学会等名 ACMM (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川上貴資・鈴木雄太・土川真理恵・宮川晃一・山中秀介・奥村光隆・中嶋隆人・山口兆
2. 発表標題 Mn-O <sub>2</sub> -Mn構造での磁氣的相互作用に関するQMC-CASCI法による解析
3. 学会等名 第101回日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Kawakami, Masato Torii, Koichi Miyagawa, Hiroshi Isobe, Mitsuo Shoji, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura, Takahito Nakajima, Kizashi Yamaguchi
2. 発表標題 Theoretical calculations by hybrid-DFT and DMRG-CASCI methods for effective exchange integrals in binuclear manganese complex model for OEC PSII
3. 学会等名 ICPR(International Congress on Photosynthesis Research) 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川上 貴資・鳥居 真人・宮川 晃一・山中 秀介・奥村 光隆・中嶋 隆人・山口 兆
2. 発表標題 Mn三核錯体([Mn(IV) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>4+</sup> )の電子状態と磁氣的相互作用に関するCASCI解析
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takashi Kawakami, Masato Torii, Koichi Miyagawa, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura, Takahito Nakajima, Kizashi Yamaguchi
2. 発表標題 Theoretical studies on magnetic interactions in trinuclear manganese complexes by CASCI methods
3. 学会等名 International Conference on Molecular Spintronics Based on Coordination Compounds (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川上貴資
2. 発表標題 量子化学に基づく強電子相関系の分子物性の解析 -光合成酸素発生中心(PSII-OEC)へのアプローチ-
3. 学会等名 近畿化学協会コンピュータ化学部会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川上 貴資,鳥居 真人,宮川 晃一,山中 秀介,奥村 光隆,中嶋 隆人,山口 兆
2. 発表標題 Mn三核錯体(Mn(IV) <sub>3</sub> ,Mn(IV) <sub>2</sub> Mn(III))の電子状態と磁氣的相互作用に関するCAS法による解析
3. 学会等名 第103日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------