

課題名 (タイトル) :

## 分子結晶の量子物質科学的計算

利用者氏名 : ○飯高 敏晃, 本郷 研太, 前園 涼

所属 : 和光研究所 基幹研究所 戒崎計算宇宙物理研究室

## 1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

近年の新興国の急速な経済成長にともない、地球温暖化を含む環境問題およびエネルギー問題に対する市民の関心が高まっている。そこで従来の産業の発展を支えてきた化学、物理学、材料学の研究において培ってきた知恵を安価で効率のよい太陽電池、人工光合成材料、熱電材料、エレクトロニクス材料、超伝導材料等の探索と開発に活用することに大きな期待が寄せられている。

分子結晶は、そのようなクリーンエネルギー材料の一つとして注目されている。分子結晶の特徴は、同じ分子から構成された結晶でも分子の立体配列の仕方の違い (結晶多形、Polymorphism) によって、物理化学的性質が大きく変化することである。この変化は、比較的小さなエネルギー (100 ~ 1000 K) で生じる構造相転移に伴う電子状態の変化によって誘起されることも多い。そのため、結晶多形の研究は分子結晶のクリーンエネルギー材料としての応用において重要な課題の一つである。そこでの課題は、共有結合などと比較して、1 ~ 2 桁程度小さい分子間相互作用 (非共有結合) を如何に精密に取り扱うかにある。

また、分子間相互作用は、分子結晶のみならず、生体分子においても、DNA, RNA, およびタンパク質の構造決定に重要な役割を果たしており、分子間相互作用の精密な再現が、第一原理電子状態計算の重要な課題となっている。

昨年度までに実施した para-diiodobenzene (DIB) 分子結晶の QMC 計算では、その試行節依存性と有限サイズ誤差の 2 つの問題について検証した。

試行節依存性については、局所密度近似 (LDA) 計算と一般化勾配近似 (GGA) 計算の 2 つの手法で得られた試行節の比較を行った。有限サイズ誤差については、QMC 計算セルとして、1x1x1 と 1x3x3 の 2 つのサイズで比較を行った。ただし、1x3x3

サイズの計算セルの場合には、十分な統計蓄積に至って居らず、従って、有限サイズ誤差についての結論を得るために、本年度では、統計蓄積計算を継続して実施する必要がある。

また、試行節依存性については、1x1x1 計算セルにおいて、LDA 試行節と GGA 試行節で定性的にも異なる QMC 計算結果が得られた : GGA 試行節の結果が実験に一致しなかった。現時点では、何故、このような不一致が生じたのか、原因は解明されておらず、また、物質系や分子間相互作用の種類に依存するのか、といった点については、全く分かっていない。この点を明確にするには、典型的な分子結晶に対して、種々の試行節を用いた QMC ベンチマーク計算を実施して、性能評価を行えるのに越したことはないが、計算コストの観点から、そのような計算は現実的ではない。そこで、固体周期系と比較して計算コストが大幅に抑えられる孤立分子系を対象として性能評価を行うことで、上述の問題に対して、ある程度の見通しが立つと予想される。このような事情から、本年度は、上記蓄積計算に加えて、新たに、孤立分子系を対象とした分子間相互作用の評価を行う。本研究で対象とする孤立分子系としては、Hobza らが分子間相互作用評価に適切な (生体) 分子対として提案した JSCH-2005 ベンチマークセット (124 分子対) の中でも、特に小さな分子からなるベンチマークセットである S22 (22 分子対) を用いる。本年度前期は、種々の第一原理計算によるベンチマーク計算を行い、後期において、前期で得られた QMC 試行節を用いた QMC 計算の実施を目指す。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

本研究の QMC 計算は、昨年度同様に、CASINO プログラムパッケージを用いて、統計蓄積計算を継続する。

## 平成 24 年度 RICC 利用報告書

本年度前期で新規に申請する課題である、S22 ベンチマークセットの第一原理計算は、RICC システムにインストールされている Gaussian09 量子化学プログラムパッケージを用いる。S22 セットに含まれる分子対構造は、

<http://www.rsc.org/suppdata/CP/b6/b600027/index.sht> から入手可能である。第一原理計算手法は、分子軌道法と密度汎関数法に大別されるが、本研究では、分子軌道法として、Hartree-Fock(HF)法、Coupled Cluster(CC) 法， second-order Moller-Plesset(MP2)法，密度汎関数法としては、LDA 法，GGA 法，Hybrid 法，経験的汎関数 M05/M06-2X 法を実施する。

本研究では、共有結合と比較してエネルギースケールの小さい分子間相互作用（水素結合， $\pi/\pi$ 相互作用，CH/ $\pi$ 相互作用など）を系統的に調べることで、分子結晶多形のみならず、気相・液相の物性、超分子や生体分子の分子認識や自己組織化など、分子間相互作用によって支配されている現象を理解する上でも多いに役立つと期待される。すなわち、分子間相互作用の解明は、生命科学やナノテクなど複数の分野への波及効果も大きいと期待される。

### 3. 結果

本研究課題では、分子間相互作用算出における QMC 法の性能評価を行った。本年度前期は、QMC 試行節を生成するための前段計算として、典型的な第一原理計算を S22 ベンチマークセットに対して実施した。本年度後期には、前年度の結果を元に、QMC 計算を実施して、分子間相互作用算出における性能評価を行う予定である。本テーマに関しては、計算時間を見積もるために、S22 ベンチマークセットに含まれている、アデニン-チミン分子対スタッキング(AT-AT)に対して、LDA 計算を行った。

### 4. まとめ

原理的に厳密なエネルギーを計算できる量子モンテカルロ法が、分子性結晶の多形の相対的安定性を研究するための有力な手段であることが明らかになった。その一方で、弱い相互作用をしている

大きな系を扱う際には、基底関数、擬ポテンシャルの選択に細心の注意が必要であることが明らかになった。

### 5. 今後の計画・展望

より広い範囲の分子性結晶に対して、量子モンテカルロ法の経験を積むことにより、その適用範囲を広げていく計画である。