

課題名 (タイトル) :

**HaRiken Project: Search and Development of Clean Energy Materials**  
<http://www.iitaka.org/hariken09.html>

利用者氏名 : ○飯高敏晃, Alan Aspuru-Guzik, Mark Watson,  
 Kenta Hongo, Michael Stopa

所属 : 和光研究所 基幹研究所 戎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

環境・エネルギー問題の解決のために、化学、物理学、材料科学に基づいて安価な高効率太陽電池の探索と開発に大きな期待が寄せられている。分子結晶は高効率太陽電池の材料の一つとして注目されているが、その物理化学的性質は、比較的小さなエネルギーのオーダー (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、大きく変化する。そのため、この分子結晶が複数の相を持ち得るということ、すなわち結晶多形を調べることが、分子結晶の電子材料への応用において重要な課題となっている。

2. 具体的な利用内容、計算方法

本研究課題では、昨年度から実施している para-diiodobenzene(DIB)分子結晶に加えて、医薬品として重要なアスピリンの結晶多形安定性の計算を試みた。(i)代表的第一原理計算法である密度汎関数法(DFT)に加えて、より精密なエネルギー算定が可能な量子モンテカルロ法(QMC)により、対象分子結晶の異なる相の相対的安定性を検証した。(ii) DFT による格子力学計算を行い、熱力学的性質を議論した。(iii) DFT 計算では、電子波動関数を解析関数の線形結合で近似するので、計算精度は使用基底関数セットに依存する。通常、原子・分子に最適な基底を借用するが、本研究では独自に分子結晶用に最適な基底関数系を開発した。

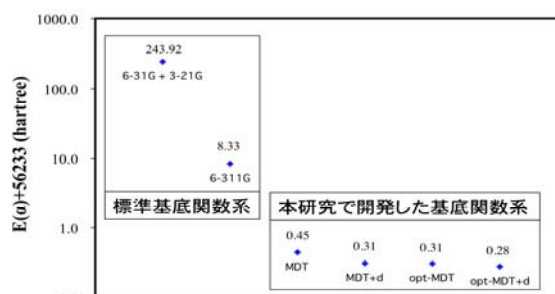
3. 結果

(i) QMC の統計蓄積計算 : DIB に関する成果論文ではエネルギー差が  $\Delta E = -46 \pm 37 \text{ meV}$  であった。実験的には  $\Delta E < 0$  であるが、この場合、統計学の理論により、 $\Delta E > 0$  となる確率が 21% となる。これまでの 2 倍量の計算を実施し、 $\Delta E =$

$-48 \pm 24 \text{ meV}$  まで統計誤差を減少させることで、 $\Delta E > 0$  となる確率を 4% まで減少させることが出来た。

(ii) DFT による格子力学計算 : DIB 系の相対的安定性における零点振動の寄与を考察したところ、代表的な DFT 法である LDA 計算では、電子エネルギーの寄与  $\Delta E_e = -73 \text{ meV}$  に対して、零点振動の寄与  $\Delta E_0 = 9 \text{ meV}$  であり、DIB では零点振動の寄与はそれほど大きくないことが分かった。

(iii) 分子結晶用基底関数の開発 : 基底関数中のパラメータを DIB 分子結晶のエネルギーに対して最適化した結果、DFT 計算における全エネルギーについて下図のように大きな改善が確認され



た。

4. まとめ

DIB の QMC 計算では満足のいく統計精度が得られた。DFT の枠組みでは代表的な手法である LDA による予備的な結果が得られた。アスピリンでは、QMC の統計蓄積計算を実施する前段計算で問題が生じており、計算資源を要する統計蓄積計算に至っていない (下記項目 6・7 参照)。

5. 今後の計画・展望

DIB では、LDA 計算で得られた知見をもとに、各種 DFT 法 (PW91, PBE, BLYP, B3LYP, B3LYP+D 等) を実施する。さらに、本研究成果に基づき、アスピリンの多形に挑戦する。また、電子間の多体効果を摂動として考慮することで分子間相互作用の記述を可能にする MP2 計算を実施し、DFT 計算および QMC 計算の結果との比較を試みる。

6. RICC の継続利用を希望の場合は、これまで利用した状況 (どの程度研究が進んだか、研究においてどこまで計算出来て、何が出来ていないか) や、継続して利用する際に行う具体的な内容  
アスピリンの QMC 計算では、前段計算 (ハーバード大側で実施) として必要な多電子試行波動関数の最適化を試みたところ、その最適化計算が数値的に収束困難な性質を持つことが明らかになった。この点を解決することが次の段階での重要な課題である。

7. 一般利用で演算時間を使い切れなかった理由

6 で説明したように、アスピリンの QMC 計算では、その前段計算である試行波動関数最適化計算に取り組んでいるところであり、統計蓄積計算のために計上した演算時間を全て使用するに至っていない。

平成 22 年度 RICC 利用研究成果リスト

**【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】**

K. Hongo, M.A. Watson, R.S. Sanchez-Carrera, T. Iitaka, and A. Aspuru-Guzik, “Failure of Density Functionals for the Prediction of Molecular Crystal Polymorphism: A Quantum Monte Carlo Study”, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 1789-1794 (2010).

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz100418p>

**【国際会議などの予稿集、proceeding】**

なし

**【国際会議、学会などでの口頭発表】**

A. Aspuru-Guzik, “Estimation of an-harmonic effects for molecular systems and prediction of molecular crystal stability using quantum Monte Carlo”, *Pacificchem2010*, 12/16/2010, Hawaii.

[http://pacificchem.abstractcentral.com/planner?NEXT\\_PAGE=ITINERARY\\_ABS\\_DET\\_POP&SESSION\\_ABSTRACT\\_ID=634291&ABSTRACT\\_ID=863306&SESSION\\_ID=61176&PROGRAM\\_ID=2612](http://pacificchem.abstractcentral.com/planner?NEXT_PAGE=ITINERARY_ABS_DET_POP&SESSION_ABSTRACT_ID=634291&ABSTRACT_ID=863306&SESSION_ID=61176&PROGRAM_ID=2612)

**【その他】**

(国際学会でのポスター発表)

K. Hongo, M.A. Watson, R.S. Sanchez-Carrera, T. Iitaka, and A. Aspuru-Guzik, “Benchmark quantum Monte Carlo study of molecular crystals”, *Pacificchem2010*, 12/17/2010, Hawaii.

[http://pacificchem.abstractcentral.com/planner?NEXT\\_PAGE=ITINERARY\\_ABS\\_DET\\_POP&SESSION\\_ABSTRACT\\_ID=632144&ABSTRACT\\_ID=854947&SESSION\\_ID=61782&PROGRAM\\_ID=2612](http://pacificchem.abstractcentral.com/planner?NEXT_PAGE=ITINERARY_ABS_DET_POP&SESSION_ABSTRACT_ID=632144&ABSTRACT_ID=854947&SESSION_ID=61782&PROGRAM_ID=2612)