

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 (理研), 本郷 研太 (統計数理研), 前園 涼 (北陸先端大),  
Alan Aspuru-Guzik (Harvard Univ), 圓谷 貴夫 (理研)  
理研での所属研究室名 : 和光研究所 基幹研究所 戎崎計算宇宙物理研究室

### 報告内容

#### 1. 研究の背景・目的

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 (100~1000K) 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。

1. 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

本研究課題は, QMC 法を用いた, para-diodobenzene (DIB) 分子結晶の結晶多形問題 (異なる 2 つの結晶構造の相対的安定性) に取り組んでいる。本年度後期は, これまでの計算結果から判明した課題として, QMC 計算における試行節依存性および有限サイズ誤差の 2 つの問題に取り組んだ。QMC 試行節生成の前段計算として密度汎関数理論 (DFT) 計算を行う必要があるが, 本研究では, 平面波基底を用いた DFT 計算を行うことの出来る ABINIT プログラムパッケージを使用した。本研究の QMC 計算では CASINO プログラムパッケージを使用した。本研究で考慮した試行節は, 局所密度近似 (LDA) 計算および一般化勾配近似 (GGA) 計算によって得られた一電子軌道から構成されるスレーター行列式である。LDA と GGA の 2 つの試行節を用いた QMC 計算を実施して, 試行節依存性を調べた。これらの QMC 計算では,  $1 \times 1 \times 1$  サイズの計算セルについて考察した。次に, GGA 試行節を対象として, シミュレーションセルのサイズを  $1 \times 3 \times 3$  とした QMC 計算を行い, 有限サイズ誤差の影響を検証した。

## 3. 結果

表 1 に DFT および QMC 計算による各種エネルギー値を示す。ここで,  $E(\alpha)$  および  $E(\beta)$  はそれぞれ, DIB 分子結晶の  $\alpha$  相および  $\beta$  相の全エネルギーであり, その単位は Hartree である。また,  $\Delta E$  は,  $\alpha$  相と  $\beta$  相のエネルギー差  $[E(\alpha) - E(\beta)]$  であり, その単位は meV である。実験によれば, 絶対零度において,  $\alpha$  相の方が安定であり,  $\Delta E < 0$  である。

表 1 より, DFT レベルでは, LDA とは異なり, GGA は実験結果を再現できていない。次に, QMC 計算における試行節依存性を検証するために,  $1 \times 1 \times 1$  計算セルの LDA-QMC と GGA-QMC を比較すると, LDA-QMC は  $\Delta E < 0$  であるのに対して, GGA-QMC では実験に反して,  $\Delta E > 0$  であった。次に, 有限サイズ誤差について考察すると,  $1 \times 1 \times 1$  から  $1 \times 3 \times 3$  へ計算セルを大きくして, 有限サイズ誤差を取り除くことで, エネルギー差の符号が正しく再現されることが分かった。

## 4. まとめ

今期の RICC 計算システムの利用により, DIB 分子結晶の QMC 計算において, 試行節依存性を確認することができた。また, GGA-QMC 計算において,  $1 \times 1 \times 1$  から  $1 \times 3 \times 3$  へと計算セルを大きくし, 有限サイズ誤差を取り除くことで, エネルギー差が正しい符号へと反転する可能性があることがわかった。ただし, 現状の  $1 \times 3 \times 3$  の計算結果では, エラーバーが大きいので,  $\Delta E$  値の符号が反転して,  $1 \times 1 \times 1$  の結果と同じになる可能性も残されており, さらなる蓄積計算が必要である。

## 「5. 今後の計画・展望」に関するコメント:

上記の結果を勘案して, 有限サイズ誤差の影響について結論を得るためには,  $1 \times 3 \times 3$  計算セルで蓄積計算が必要となる。

## 「6. 継続利用/7. 演算時間を使い切れなかった理由」に関するコメント:

$1 \times 3 \times 3$  計算セルの計算では, 1 コアあたりに必要となるメモリ量が規定値を超えてしまうため, 例えば, 128cpu コア並列計算をするのに, 実際には, 必要なメモリを確保するために, 256cpu コア分の計算資源が必要となり, 計算がなかなか入り辛い。

## # 今回の計算結果についてのコメント

・DFT 計算は ABINIT で行ったが, JPCL 論文の Crystal09 (全電子・ガウス型基底) によるエネルギー差の結果と比較して, 定性的には符号は一致するが, 値自体が大分違っており, この点が気になる。ただ, 現時点で, 原因は不明。

平成 23 年度 RICC 利用報告書

Method	cell size	$E(\alpha)$ / Ha	$E(\beta)$ / Ha	$\Delta E$ / meV
GGA-DFT	1x1x1	-237.4075	-237.4126	139
GGA-DFT	1x3x3	-237.3866	-237.3907	113
LDA-DFT	1x1x1	-236.5518	-236.5517	-2
GGA-QMC	1x1x1	-237.1643(4)	-237.1656(5)	34(18)
GGA-QMC	1x3x3	-237.0352(18)	-237.0337(16)	-41(65)
LDA-QMC	1x1x1	-237.1685(5)	-237.1616(6)	-188(22)

表 1. DFT および QMC 計算によるエネルギー値.  
QMC 計算における末尾の括弧は統計誤差を示す.

平成 23 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】**

M. A. Watson, K. Hongo, T. Iitaka, and A. Aspuru-Guzik,

“A Benchmark Quantum Monte Carlo Study of Molecular Crystal Polymorphism: A Challenging Case for Density-Functional Theory” in *Advances in Quantum Monte Carlo*, ACS Symposium Series, Vol. 1094, ed. by S. Tanaka, R.S. Rothstein, W.A. Lester, Jr., Chapter 9, pp. 101-117, 2012

DOI: 10.1021/bk-2012-1094.ch009

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2012-1094.ch009>

**【国際会議、学会などでの口頭発表】**

**【ポスター発表】**

K. Hongo,

“Quantum Monte Carlo Study of Molecular Crystals”,  
The Sixth General Meeting of ACCMS-V0, PS-40,  
Sendai, Japan, Mar. 10-12, 2012.

<http://www-lab.imr.edu/~accmsvo6/List-Poster.pdf>