

# MedeA

## MedeA VASP による 分子結晶の安定性評価

MedeA は、第一原理計算や力場計算を基に材料の様々な物性を算出することができます。MedeA VASPには、van der Waals (vdW)相互作用を評価できる手法が搭載されており、分子結晶への適用が可能です。本稿では、MedeA VASPを用いたグリシン結晶の計算事例を紹介します。

### ■ 密度汎関数法とvdW相互作用

局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) や一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) といった一般的な密度汎関数法 (Density Functional Theory, DFT) は、動的相関の記述が不十分であることに起因して、van der Waals (vdW) 力が十分に考慮されません。従って、分子間の引力が過小評価されます。分子が凝集して結晶を構成する分子結晶では、水素結合やvdW力が構造を決める支配的な要因となるため、従来のDFT計算では十分な精度を得ることはできませんでした。

DFT以外の電子状態計算手法では、摂動論やクラスター変分法などのpost-HF法と呼ばれる手法でvdW力の考慮が可能です。計算に大変時間を要します。従って、実用ベースではDFTの改善が望まれます。

そうした弱点を克服するため、近年では様々なアプローチで補正を施したDFTベースの手法が開発されています。MedeA VASPに導入されているのは、1) 力場計算で用いられる分散項 (例えば、Lennard-Jonesポテンシャルの $r^{-6}$ 項) を用いる 2) 密度汎関数の長距離相関項を補正して分散力を考慮できる汎関数を用いる の2つの手法です。本稿では、前者をDFT+D (Density Functional Theory + Dispersion)、後者をvdW-DF (van der Waals-Density Functional) と記すこととします。

MedeA VASPでは、vdW相互作用を考慮した交換相関汎関数が多数実装されています。

・ DFT+D: Grimme D2, Grimme D3, Tkatchenko-Scheffler, DFT-dDsC など

・ vdW-DF: optB86b-vdW, optPBE-vdW, BEEF-vdW, rev-vdW-DF2, revPBE-vdW, SCAN+rVV10 など

評価対象となる系あるいは類似の系でテスト計算を行い、実験値との整合性や傾向などを検討・分析することで、こうした複数の選択肢から適切な方法を選択することが可能です。

### ■ 分子結晶へのバンド計算の適用

MedeA VASPをはじめとしたバンド計算ツールは、従来金属やセラミックスなど、無機固体を適用対象としてきました。前項で触れた改善もあり、現在ではバンド計算は有機半導体やグラファイトをはじめとした層状物質等さまざまな材料・用途の分子結晶に適用されています。電子状態計算のクオリティーで結晶の構造やエネルギーを評価できることが大きな利点です。

バンド計算の適用可能性は、いわゆる材料分野のみならず、医薬分子にも広がっています。例えば Neumannらは独自の分散項を用いたDFT+Dと parallel tempering 法を組み合わせ、Cambridge Crystallographic Data Centre 主催のCrystal Structure Prediction Blind Test<sup>1)</sup>でその予測能力の高さを示しており、この技術は結晶多形のランク付けにも用いられています<sup>2)</sup>。

本稿ではグリシンを例にGGA、DFT+D、vdW-DFTの3つの計算手法を用いた計算結果の比較を行い、その特長や実測値の再現性などについて評価を行います。

### ■ 適用事例: グリシン

グリシンには多数の結晶多形が存在します。その

うち、 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ 相の3つを比較した時には $\gamma$ 相が最も安定であり、 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相の順に安定であることが報告されています<sup>3)</sup>。グリシンは双性イオンであり、アミノ基、カルボキシル基共にイオン化した状態で結晶を構成しています。

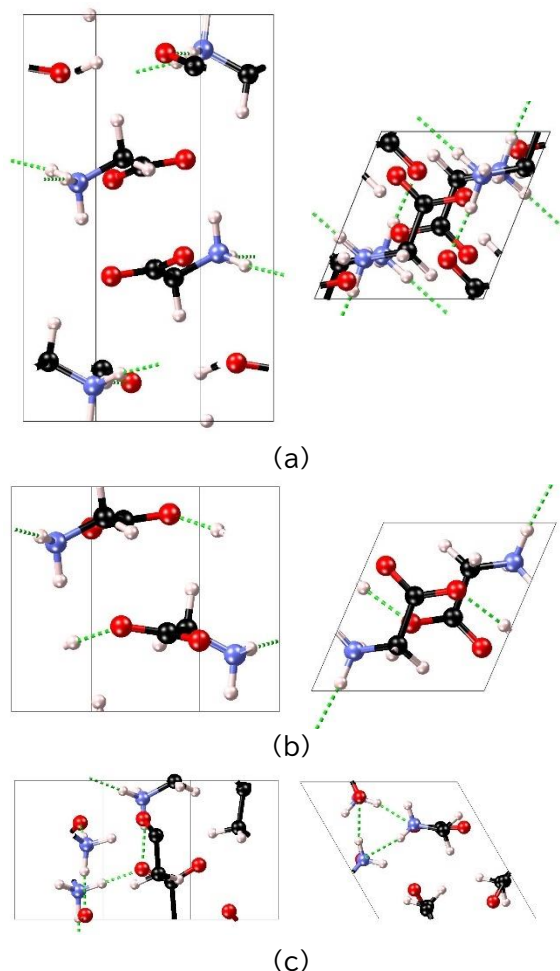


図1. グリシンの結晶構造モデル。(a)  $\alpha$ 相 (b)  $\beta$ 相 (c)  $\gamma$ 相。緑色の破線は水素結合を表す。

各相の結晶構造はMedeAに搭載されているInfoMaticAツールを用い、Crystallography Open Database<sup>4)</sup>に登録されている結晶構造からグリシンを検索、複数の中から格子定数の中間値に最も近い構造を選択し、構造モデルとしました。図1に各相の結晶構造モデルを示します。

MedeA VASPを用い、格子緩和を含めた構造最適化を実施しました。交換相関汎関数はGGAとしてPBE<sup>5)</sup>、DFT+DとしてPBE+Grimme D2<sup>6)</sup>、vdW-DFTとしてrev-vdW-DF2<sup>7)</sup>を選択しました。MedeA-VASPの計算条件は以下の通りです。

- ・平面波カットオフ値: 500 eV
- ・k-spacing: 0.3 Å<sup>-1</sup> odd grids (k-mesh:  $\alpha$  : 5×3×5,  $\beta$  : 5×5×5,  $\gamma$  :

5×5×5)

・エネルギー収束条件: 1.0E-8 eV

・構造最適化収束条件: 1.0E-3 eV/Å

表1. 計算された格子エネルギーの相対値(kJ/mol)

|          | GGA<br>PBE | DFT+D<br>Grimme D2 | vdW-DFT<br>rev-vdW-DF2 |
|----------|------------|--------------------|------------------------|
| $\alpha$ | 0.3        | 1.0                | 0.0                    |
| $\beta$  | 0.0        | 3.3                | 1.4                    |
| $\gamma$ | 0.3        | 0.0                | 0.0                    |

まず安定性評価の指標として、格子エネルギーの比較を行います。表1に、3つの手法で構造最適化されたグリシン各相の格子エネルギーの相対値を示します。PBEでは最も不安定とされる $\beta$ 相のエネルギーが最も安定となりました。 $\alpha$ 相と $\gamma$ 相のエネルギーはほぼ同じで、 $\beta$ 相より0.3 kJ/mol 不安定です。PBE では安定性の序列を再現できませんでした。

一方、PBE+Grimme D2ではエネルギーの序列は $\gamma < \alpha < \beta$ となり既報と一致します。rev-vdW-DF2では $\beta$ 相が $\alpha$ 、 $\gamma$ と比較して不安定であることを示していますが、 $\alpha$ 相と $\gamma$ 相がほぼ同じエネルギーを与える結果となりました。

表2. 構造最適化後および実測された格子定数(Å/degree)

|          | GGA<br>PBE | DFT+D<br>Grimme D2 | vdW-DFT<br>rev-vdW-DF2 | 実測値 <sup>8-10)</sup> |
|----------|------------|--------------------|------------------------|----------------------|
| a        |            |                    |                        |                      |
| $\alpha$ | 5.1904     | 5.0390             | 5.0736                 | 5.1008               |
| $\beta$  | 5.1436     | 5.0285             | 5.0562                 | 5.0907               |
| $\gamma$ | 7.1972     | 6.8859             | 6.9419                 | 7.0047               |
| b        |            |                    |                        |                      |
| $\alpha$ | 12.4588    | 11.6518            | 11.6353                | 11.9558              |
| $\beta$  | 6.5993     | 6.0290             | 6.0350                 | 6.25954              |
| $\gamma$ | 7.1972     | 6.8859             | 6.9419                 | 7.0047               |
| c        |            |                    |                        |                      |
| $\alpha$ | 5.4768     | 5.4551             | 5.4681                 | 5.4602               |
| $\beta$  | 5.4083     | 5.4054             | 5.4145                 | 5.3871               |
| $\gamma$ | 5.5144     | 5.4852             | 5.4847                 | 5.4772               |
| $\beta$  |            |                    |                        |                      |
| $\alpha$ | 110.024    | 113.350            | 112.397                | 111.772              |
| $\beta$  | 112.012    | 114.135            | 113.537                | 113.261              |
| $\gamma$ | 90.000     | 90.000             | 90.000                 | 90.000               |

続いて最適化構造を比較します。表2に、MedeA VASPで最適化された構造および実測値の格子定数を示します。PBEの最適化構造ではすべての格子長が過大評価されています。一方、PBE+Grimme D2およびrev-vdW-DF2の場合は共にほぼすべての格子長が過小評価されています。 $\alpha$ 相および $\beta$ 相における格子角 $\beta$ については、PBE は過小評価、PBE+Grimme D2およびrev-vdW-DF2は過大評価しています。実測値との差の絶対値はPBEが最も大きく、rev-vdW-DF2が最も小さくなっています。表中の格子定数の絶対誤差率の平均値はPBE: 1.5%、PBE+ Grimme D2: 1.4%、rev-vdW-DF2: 1.0%となり、最適化構造についてはrev-vdW-DF2 が最も実測値に近い結果を導き出したといえます。

以上、格子エネルギーと最適化構造の2つの指標についてGGAとDFT+D、vdW-DFTの比較を行いました。エネルギー、構造両者についてDFT+D、vdW-DFTともに従来のGGAと比較して改善された結果が得られることがわかりました。本結果は、ワークステーション1台での計算で1~2日で得ることができます。計算時間の面からも有用なツールとしてお使いいただくことができます。

1 ) <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/initiatives/CSPBlindTests/>

2) Neumann, M.A., van de Streek, J., Fabbiani, F.P.A., Hidber, P., Grassmann, O., *Nature Comm.* **2015**, 6, 7793.

3) Chisholm, J.A., Motherwell, S., Tulip, P.R., Parsons, S., Clark, S.J., *Crystal Growth & Design* **2005**, 5, 1437-1422.

4 ) Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N. R., Moeck, P., Downs, R. T., LeBail, A. *Nucleic Acids Res.* **2012**, 40, D420-D427.

5) Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.

6) Grimme, S., *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787-1799.

7) Hamada, I., *Phys. Rev. B* **2014**, 89, 121103.

8 ) Langan, P., Mason, S.A., Myles, D., Schoenborn, B.P., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2002**, 58, 728-728.

9) Bull, C.L., Flowitt-Hill, G., de Gironcoli, S., Küçükbenli, E., Parsons, S., Pham, C.H., Playford, H.Y. Tucker, M.G., *IUCrJ* **2017**, 4, 569-574.

10 ) Tarasevych, A.V., Sorochinsky, A.E., Kukhar, V.P., Toupet, L., Crassous, J., Guillemin, J-C., *CrystEngComm* **2015**, 17, 1513-1517.