

4E03

量子モンテカルロ法によるシクロヘキサシランの分子間相互作用評価

(北陸先端科学技術大学院大学*) ○本郷研太*, 前園涼*

Molecular interactions of cyclohexasilane dimers: a quantum Monte Carlo study

(JAIST*) ○Kenta Hongo*, Ryo Maezono*

【緒言】

近年、半導体デバイス形成の新しい手法として、液体プロセス[1]が注目を集めている。フォトリソグラフィを用いた従来プロセスにおいては、真空プロセスや大掛かりな装置が必要であること、気体原料の扱いにくさ、原料の使用効率が悪く廃棄物が大量に発生すること等が問題とされる。液体プロセスは、真空プロセス不要で、材料の利用効率高く、機器の小型化・低コスト化を可能とする産業的利用価値の高いものであり、注目度の高い次世代のプロセス技術である。液体プロセスにおいては、液体シリコンと呼ばれるシクロペンタシラン、及び、シクロヘキサシランを前駆体液として、ナノ・インプリントされた基板上に塗布し、焼成することでデバイスが構成される。この際、前駆体液の基板への濡れ性制御がプロセスの重要な鍵となる。適正な濡れ性を損なうと、前駆体液は基板上に濡れ拡がらず、ナノ・インプリントに流れ込まないためデバイスを構成することが出来ない。濡れ性制御は現在、経験的・発見的な溶液調製に依存しているが、その微視的機構を解明し、指導指針を得る事は、液体プロセスを汎用化させ、資源効率を高める上でも重要な課題である。

液体の微視的状态を知るためには、密度汎関数法(DFT法)に基づく第一原理分子動力学法、または、経験的分子力場を用いた古典分子動力学法計算が必要となる。当該シミュレーションの正否は、当該分子間相互作用の大域的記述に優れた密度汎関数や力場の選択にかかっている。しかしながら、非共有結合型分子間相互作用の典型的な研究対象である、水分子やベンゼン分子などとは異なり、本研究で対象とする環状シリコン分子系については、先行研究事例に乏しく、分子間相互作用の大域的な様相については、殆ど知られていない。そのため、密度汎関数や力場の選択指針となるような、参照計算結果が必要となる。本研究では、そのような参照計算を実施するために、計算精度と計算コストの両面でバランスの取れた手法である、第一原理量子モンテカルロ(QMC)法[2]を採用する。QMC法は、分散力の取扱い信頼性の高い手法として知られており、最近では、生体分子系や分子結晶多形における分散力記述に成功している[3,4,5]。本研究では、いくつかの典型的な密度汎関数に対して、シクロヘキサシラン二量体のポテンシャルエネルギー曲線を求め、それらの結果をQMC計算による曲線と比較することで、第一原理分子動力学法計算に供する最良の密度汎関数を探索する。また、本研究では、QMC計算との精度比較として、MP2法、及び、CCSD(T)法についても、計算可能な基底レベルで計算を実施し、それらの complete basis set (CBS) 極限[6]を評価する。

【計算方法】

本研究は、液体状態の第一原理分子動力学法での使用を見据えた密度汎関数を見いだすことが目的である。液体中では無数の二量体配置が実現されているが、現実的な計算時間でエネルギー評価を行うために、本研究では、分子間相互作用の評価に関する先行研究で考慮されているような、典型的な二量体配置(図1)に対して、DMC法、DFT法、MP2法、及び、CCSD(T)法によりポテンシャルエネルギー曲線を評価する。本研究のDMC法ではCASINOプログラム[2]、DFT/MP2/CCSD(T)法ではGaussian09プログラム[7]を使用して計算を実施した。

本研究のDMC計算では、節固定近似[2]に供する試行節は、B3LYP計算で得られたコーン・シャム軌道から構築したスレーター行列式にジャストロー因子を乗じた試行関数を採用している。試行節生成のためのB3LYP計算では、Burkatuzki-Fillippi-Dolg(BFD)の擬ポテンシャルを利用し、それに随伴するガウス型基底としてVTZ基底関数を用いている[8]。本研究のジャストロー因子は、1体、2体、3体項までを含み、各項は8次の多項式として与えられている。このジャストロー因子に含まれる変分パラメータは、分散最小化法[2]により最適化されている。DMCの計算条件は次の通りである：目標ポピュレーション数は、1024である。平衡化ステップ数を1000ステップとして、統計蓄積

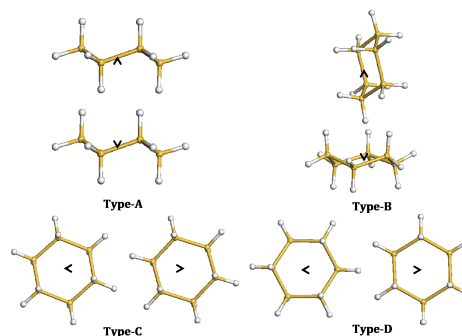


図1: 本研究で計算対象とするシクロヘキサシラン二量体配置

ステップ数は、 8×10^4 ステップとした。

本研究で実施した DFT 計算で性能評価対象とした交換相関汎関数は、SVWN (LDA)、PBE (GGA)、B3LYP といった標準的な汎関数に加えて、分散力用途に開発された汎関数である、M06-2X、及び、B3LYP-GD3 である。DMC 法との比較のために、BFD 擬ポテンシャル/VTZ 基底関数を用いており、basis set superposition error (BSSE) 補正[9]を全計算で考慮している。本研究で採用した VTZ 基底関数は、CBS 極限からの誤差として、ポテンシャルエネルギー曲線につき、最大で 0.2 kcal/mol 以下の誤差となっており、十分な計算精度を与えている。

本研究の MP2 計算では、cc-pVXZ (X = D,T)、及び、aug-cc-pVXZ (X = D,T) の基底レベルで計算を実施し、それぞれに対して CBS 補正[6]を行った。2つの基底系で、得られた CBS 補正の結果は非常に一致しており、MP2 に対する本研究の CBS 補正は十分な精度が得られていると考えられる。本研究の CCSD(T)計算では、計算コストの点から、cc-pVDZ 基底でのみ計算可能であったため、Hobza らによる経験的な CBS 補正スキーム[10]を採用している。

【結果と考察】

本研究の各種計算手法により、Type-A 二量体配置に対して得られたポテンシャルエネルギー曲線(二量体間距離依存性)を図2に示す。各種汎関数に関するパネル(左)から、B3LYP では結合状態が全く再現されていないことが分かる。それに対して、PBE と LDA では結合状態が見られるが、それらの平衡分子間距離と結合エネルギーは、B3LYP-GD3 や M06-2X と比較して大きく異なる。平衡位置での分子間距離とエネルギー値について、M06-2X と B3LYP-GD3 を比較すると、それほど大きな違いは見られないが、遠方でのポテンシャルエネルギー曲線の振る舞いが大きく異なる。パネル(中)において、B3LYP-GD3/M06-2X と MP2/CCSD(T)を比較すると、B3LYP-GD3 の方が MP2/CCSD(T)の結果に近いポテンシャルエネルギー曲線を与えている。ただし、本研究の CCSD(T)/CBS 計算では、Hobza らによる経験的な CBS 補正[10]を使用しており、計算精度の信頼性に疑問が残る。この点を確認するために CCSD(T)と DMC を比較したところ、両者は、化学的精度の範囲内で一致することが分かった(パネル(右))。以上の結果から、本研究で実施した B3LYP-GD3 は当該系における Type-A 二量体配置のポテンシャルエネルギー曲線を非常に良く再現することが分かり、今後は、第一原理分子動力学計算に供する汎関数として利用する予定である。Type-A 以外のその他の二量体配置に対して得られたポテンシャルエネルギー曲線、及び、CBS 補正に関する詳細については、当日に発表する。

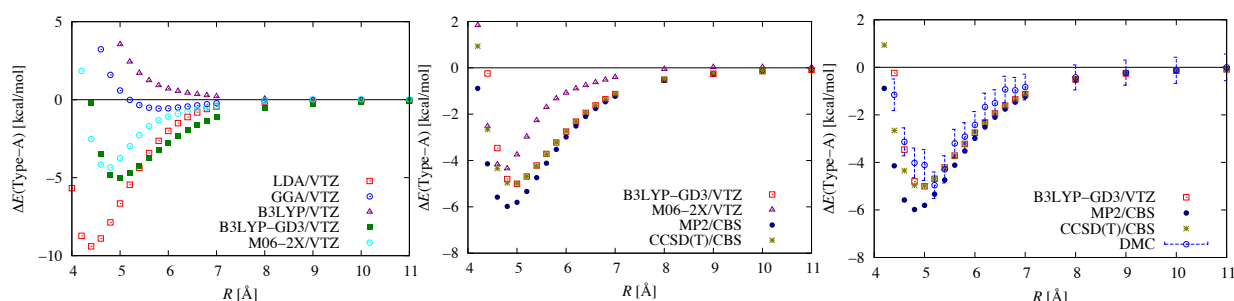


図2：(左) SVWN/PBE/B3LYP/B3LYP-GD3/M06-2X、(中) M06-2X/B3LYP-GD3/MP2/CCSD(T)、(右) B3LYP-GD3/MP2/CCSD(T)/DMC によるポテンシャルエネルギー曲線 (Type-A 配置)

【参考文献】

- [1] Shimoda, T, et al., *Nature*, **2002**, *440*, 783-786.
- [2] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, P. Lopez Rvos, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 023201.
- [3] Hongo, K.; Cuong, N. T.; Maezono, R. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1081-1086.
- [4] Hongo, K.; et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1789-1794.
- [5] Watson, M. A.; Hongo, K.; Iitaka, T.; Aspuru-Guzik, A. *Advances in Quantum Monte Carlo*; Chapter 10, pp 101-117.
- [6] Truhlar, D.G. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 45-48.
- [7] Frish, M.J.; et al., Gaussian 09 Revision A.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [8] Burkatzki, M.; Filippi, C.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 234105:1-8.
- [9] Jansen, H.B.; Ros, P.; *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 140-143; Boys, S.F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553-566.
- [10] Jurecka, P.; Hobza, P. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 89-94.