

乗数法による制約を課した RNM 近似下での GSHS 法によるケイ素の結晶構造の探索

○高田谷 吉智¹、箕土路 祐希¹、山門 英雄²、大野 公一^{3,4}

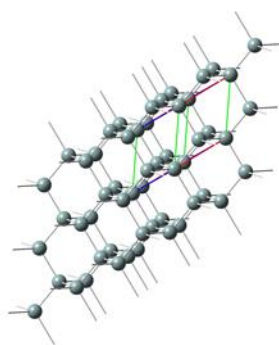
(¹和歌山大院システム工、²和歌山大システム工、³量子化学探索研究所、⁴東北大院理)

[序] 近年では結晶構造を予測するための方法が数多く提案されてきているが[1-4]、未だに難しい問題とされている。これまでに我々は、一般化超球面探索(GSHS)法[5]に乗数法[6]を用い分子形状を固定した分子の相対配置の探索や、RNM 近似[7]を用い GSHS 法に与える変数を格子ベクトルのみとした炭素の結晶多形の探索を行ってきており[8, 9]、計算時間の短縮化を試みてきた。本研究では、多形として実在する分子結晶の結晶構造を予測するための足掛かりとして、乗数法で原子間距離に制約を課し、RNM 近似下で GSHS 法を用いることにより、まずは既知であるケイ素の結晶多形を探索することを試みた。

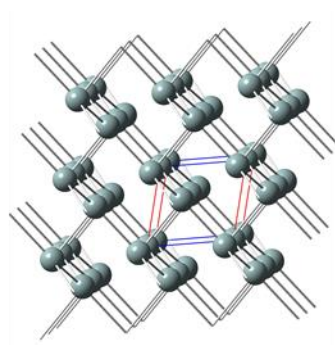
[計算方法] 一般化超球面探索法は、多変数関数の二次微分行列の固有値の平方根で二次関数の放物線と固有ベクトルをスケールし、その差である非調和下方歪みの大きい方向を優先的に追うことで極小点と鞍点を数多く自動的に探索することができる方法である。RNM は、結晶の格子ベクトルと原子座標の最適化を分けて行う方法である。今回、格子ベクトルである 6 変数を GSHS 法に与え、原子座標の最適化は、乗数法での制約を課した最急降下法により行った。乗数法は、拡張ラグランジュ関数 L を用いた方法であり、目的関数 f 、制約関数 g 、未定乗数 λ 、定数 σ で構成される。(1) 式に拡張ラグランジュ関数を示す。 $L = f + \sum_{i=1}^n \lambda_i g_i + \sigma/2 \sum_{i=1}^n g_i^2 \cdots$ (1) また、未定乗数には更新規則を設けており、 $\lambda_{k+1} = \lambda_k + \sigma g_i$ とした。目的関数は結晶の全エネルギーとし、DFTB+[10]で計算を実行した。最大 4 コアを DFTB+での計算に使用した。DFTB+で用いたパラメータは pbc-0-3 とした。ユニットセル内の Si-Si 間距離に対して、単結合相当の 2.364 Å の結合長の制約を設けた。初期構造は、ユニットセル内に 2 原子を置いたダイヤモンド構造に近い構造から始めた。

[計算結果] 全面探索を行ったところ、ダイヤモンド構造を含む 17 個の平衡構造(EQ)が探索されており、計算は継続中である。より正確な構造を求めるために、GSHS 法で得られた結晶構造に対して VASP[11]を用いて再度構造最適化を行った。大きく分けて 4 種類の結晶構造に分類でき、その構造を以下に示す。

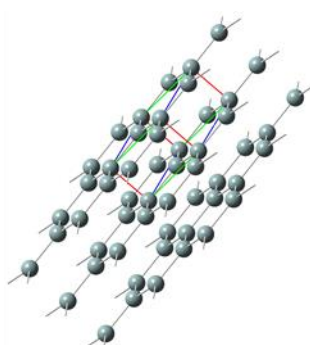
[結論] 乗数法で制約を課した RNM 近似下での一般化超球面探索法を用いたケイ素の結晶構造の探索を行った結果、複数の結晶多形が自動的に探索されることを確認した。炭素結晶の探索も進めており、詳しくは当日報告する予定である。



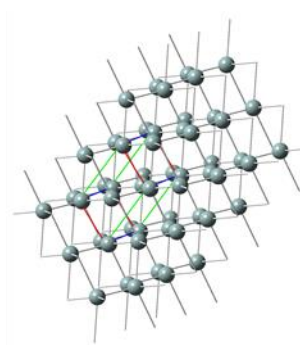
EQ0($Fd\bar{3}m$)
0.0kJ/(mol · atoms)



EQ2($I4/mmm$)
25.7kJ/(mol · atoms)



EQ3($I2/m$)
36.4kJ/(mol · atoms)



EQ4($Cmmm$)
25.4kJ/(mol · atoms)

[引用文献] [1] P. Raiteri, R. Martoňák, M. Parrinello, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 3769. [2] Q. Zhu, A. R. Oganov, C. W. Glass, H. T. Stokes, *Acta Cryst.*, 2012, **B68**, 215. [3] H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno, *Chem. Lett.*, 2016, **45**, 333. [4] M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, and S. Maeda, *Phys. Rev.*, 2017, **B95**, 184110. [5] 長田 有人、前田 理、大野 公一、第 4 回分子科学討論会 1E15. [6] M. R. Hestenes, *J. Opt. Theor. Appl.*, 1969, **4**, 303. [7] K. J. Caspersen and E. A. Carter, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 6738. [8] 高田谷 吉智、山門 英雄、大野 公一、第 10 回分子科学討論会 2G02. [9] 箕土路 祐希、山門 英雄、大野 公一、第 20 回理論化学討論会 P05. [10] B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 5678. [11] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169.