

エネルギー計算に充填率を考慮した超球面探索法を用いた炭素結晶の構造探索

¹高田谷 吉智,¹沖 卓人,²山門 英雄,^{3,4}大野 公一

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

【序論】これまでに我々は結晶多形の探索の方法に対して超球面探索法を、結晶のエネルギー計算は量子化学計算を用いることで、炭素結晶を含めた様々な結晶構造予測を行ってきた。炭素結晶の結晶多形の探索を超球面探索法で行った際、ひとたびグラファイト構造に辿り着くと、非調和下方歪み追跡(ADD following)法ではグラフェン層の炭素原子の六員環が1つ分ずれた類似構造のみが探索されるようになり、その他の平衡構造(EQ)に辿り着けなくなる問題があった。ダイヤモンド構造はグラファイト構造と比較して単位胞の体積が小さい。また、結晶は充填率の大きいものが常温常圧下で存在することが一般的に知られている。そこで今回、結晶の体積(充填率)に注目し[1]、結晶のエネルギーが負に小さい構造かつ単位胞の体積が小さい構造を優先的に探索するため、結晶のエネルギーに対してその単位胞の体積の逆数を掛けた値を目的関数値とし、グラファイト構造にトラップされない炭素結晶の構造探索をADD following法により試みた。

【方法】今回結晶多形の探索の方法は一般化超球面探索(GSHS)法[2]を、エネルギーの計算は密度汎関数強束縛近似(DFTB)法を用いることにより、C4/unitの結晶多形の探索を試みた。一般化超球面探索法は、多変数関数の二階微分行列の固有値の平方根で固有ベクトルをスケールし、調和ポテンシャルと実ポテンシャルの差である非調和下方歪み(ADD)の大きい経路を優先的に追うことで、ポテンシャルエネルギー表面上の極小点や鞍点を自動的に探索することができる方法である。GSHS法に与えた変数は、結晶の格子ベクトルと原点に置いた原子以外の3原子の座標とし、計15変数での探索となる。エネルギー計算で用いたプログラムであるDFTB+[3]で設定したSlater-Kosterパラメータはpbc-0-3を用いた。初期構造は、一辺が5.0Åの立方体の結晶格子内で原子座標に対して乱数を用いることで発生させた。ADDの大きい経路をいくつまで辿るかの指定である限定探索オプションLADDは3に指定した。

【結果】初期構造から構造最適化を行った構造をEQ0とする。EQ0を初期構造としlarge-ADD following法による限定探索を行ったところ、現在では13個の独立な構造が自動的に探索されており、現在も計算継続中である。得られた構造に対して再度DFTB+単独で構造最適化を行ったところ4種類の独立な構造に絞られた。GSHS法で探索された構造および再度DFTB+で構造最適化を行って得た独立な4種類の炭素結晶の構造を図1に示す。

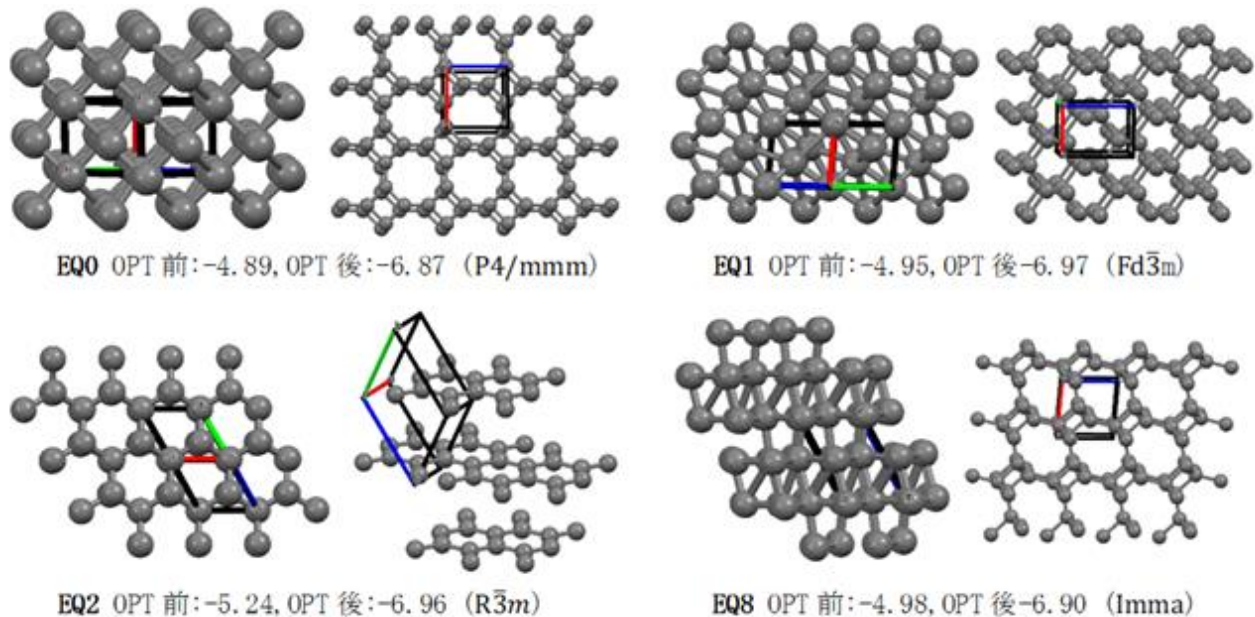


図1 GSHS法で探索されたC4/unitの結晶構造(エネルギーの単位は原子単位、括弧内はOPT後の空間群)

【結論】GSHS法を用い、エネルギー値に対して体積の逆数を掛けた値を目的関数値としC4/unitの結晶構造探索を行ったところ、二次元のグラファイト様構造にトラップされることなくADD following法により様々な構造が探索された。また、得られた構造に対して再度構造最適化を行うことにより、ダイヤモンドやグラファイト様構造のみならず4員環と8員環を持つ構造なども探索された。本研究は、初期構造の推定に役立つと考えている。

[1] 沖 卓人, 高田谷 吉智, 奥野 恒久, 山門 英雄, SRPS 2018, P9. [2] 大野 公一, 長田 有人, 前田 理, 分子科学討論会 2010, 1E15. [3] B. Aradi, B. Hourahine and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 5678.