

充填率の極大化による基本的結晶格子構造の探索

¹和歌山大院システム工, ²和歌山大システム工

○沖 卓人¹, 高田谷 吉智¹, 奥野 恒久², 山門 英雄²

【序論】超球面探索法(Scaled Hypersphere Search Method: SHS 法)¹は結晶構造予測に有望な計算手法の一つである。しかし、量子化学計算で求まる結晶のエネルギーに対してSHS法を直接用いた場合、全面探索には相当な計算コストがかかることも事実である。そこで、計算コストを軽くする工夫が必要である。

我々は自然界に存在する結晶の多くが充填率の高くなるような配列をとることに着目し、充填率の極大化による結晶構造探索を試みた。エネルギー計算に比べて充填率の算出は遥かに高速でできるため、このような探索によって得られる充填率の高い配列が自然界に存在する結晶構造をある程度よく表現できるなら、この手法は計算コストの軽い新しい結晶構造探索法へとつながる可能性がある。今回は単一種の原子の系について計算を行っているが、複数種の原子を含む系、分子を含む系にまでこの手法を拡張することを考えている。

【計算手法】剛体原子(半径=1.92 Å;Ar相当)を原点に置き、格子を作るベクトル $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 、 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 間を表すベクトル $\vec{d}, \vec{e}, \vec{f}$ を考える(図 1)。この系で原子は格子の各頂点に存在し、 $|\vec{d}| \sim |\vec{f}|$ は原子間の距離を表す。(格子の体積)-(原子の体積)で格子内の隙間の体積(充填率に対応)を求める関数を作り、この関数値が最小になるように $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ を最適化する。この時、格子が無限に縮まないよう、 $|\vec{d}| \sim |\vec{f}|$ が原子半径の2倍より小さくなると関数内のペナルティ項が急増するようにしてある。今回の探索には一般化超球面探索(GSHS)法²を用いている。最適化した構造に対してADD followingによる探索を行った。

【結果と考察】充填率の最適化によって最充填とされる面心立方格子に相当する構造が現れた(図 2)。 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ の長さが 3.843-3.844 Å となったことから原子同士がほぼ密着していることがわかる。充填率は 73.9%であった。この構造を出発点として全面探索したが、新たな構造は現れなかった。面心立方格子と同等な充填率である六方最密格子は1原子/unitでは表現できないため現れてこない。当日は、2原子/unitでの計算結果についても報告する。

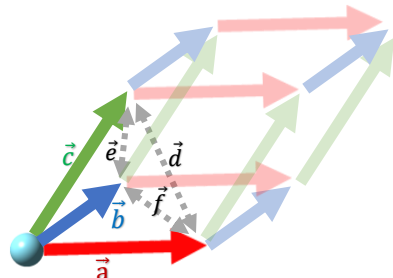


図 1 充填率の最適化 (1 原子の場合)

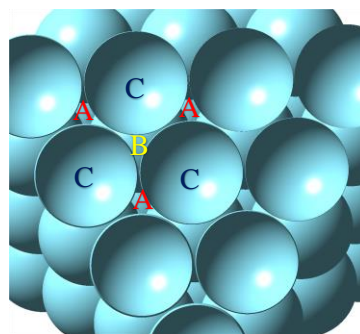


図 2 得られた面心立方格子(断面図)
3層分が異なる位相で重なっていることがわかる。

- 1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 277-282. ; S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 5742-5753. ; K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 8933-8941.
2) 大野公一、長田有人、前田理、分子科学討論会 **2010**, 1E15.