

超球面探索法による 1 次元および 2 次元構造の自動探索

(和歌山大院・システム工¹, 和歌山大・システム工², 量子化学探索研究所³, 東北大院理⁴) ○澤田 裕¹, 山門 英雄², 大野 公一^{3,4}

【序】我々は超球面探索法(Scaled Hypersphere Search method: SHS 法)^[1]を結晶構造予測に適用し、炭素やフッ化リチウムにおいて最安定構造を含めた多形の構造が予測可能である事を示した^[2]。また炭素のように低次元構造を持つ物質が他にどのような構造を取り得るかを知らる事は、新規物質探索の観点からも意義深い。本研究では、一般化した超球面探索法^[3]を低次元構造に適用し、炭素とケイ素の 1 次元および 2 次元の構造探索を行い、本手法の効果を検証した。

【方法】周期構造の基本単位として、1 次元構造の探索では直線上に原子が 3,4,5 個配置した構造を、2 次元構造の探索では平面上に原子を 2,3,4 個配置した構造をそれぞれ用いて探索した。エネルギー値の計算は SCC-DFTB 法で、パラメータは pbc-3-0 を用いた。得られた 2 次元構造について、平面構造の制限を外し再度最適化計算した。また以下では、得られた平衡構造を EQ と呼び、得られたエネルギー値の安定な方から最安定のものを 0 番とし、通し番号を振った。

【結果と考察】1 次元構造の探索 (C_{3-5}/chain 、 Si_{3-5}/chain) で、ケイ素では均一な結合長を有する構造が見つかり、炭素 C_3/chain では均一な結合長を有する構造、 C_4/chain 交互に結合長が変化する構造が見つかった。炭素では 2 次元 C_2/sheet ではグラフェンが EQ0 で、現実の結果と一致している。また C_4/sheet では 8 員環-4 員環構造および 3 員環-9 員環構造^[4]といった、特徴的な炭素環で平面が敷き詰められた構造が見つかった。

Si_4/sheet の探索で 2 種類の構造を得た (図 1(a),(b))。EQ0 は炭素における最安定構造であるグラフェン様構造であり、EQ1 は格子状に原子が並ぶ構造であった。この 2 つの構造について原子の座標を平面に垂直な方向にも存在できるように構造最適化を行ったところ、歪んだ構造に収束した (図 1(c),(d))。EQ0 では六員環を維持しつつ、椅子型配座の歪みが生じ、EQ1 ではそれぞれの原子が 4 面体に近い構造を取っている。これは現実の結晶構造においても、ケイ素が同族の炭素のような層状構造を取らずにダイヤモンド構造を取る事と対応している。また歪んだ EQ0 は、過去に理論及び実験について報告がなされているシート状構造のシリセンである^[5]。一方で炭素の 8 員環-4 員環構造および 3 員環-9 員環構造についても同様の構造最適化を行ったところ、元の平面構造に収束した。これは炭素原子がグラフェンのように π 電子が非局在化し、平面を取り得る事と対応していると考えられる。

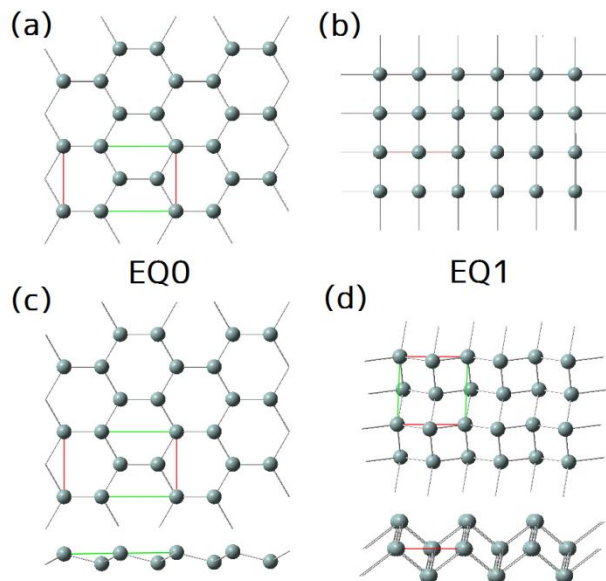


図 1 Si_4/sheet の探索における (a),(b);EQ0 及び EQ1 の 2 次元平面構造 (c),(d);平面に原子が存在する制限を外し最適化した構造

[1] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem.* **A109**, 5724(2005); K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem.* **A110**, 8933 (2006).

[2] 山門英雄, 時子山宏明, 前田理, 大野公一, 分子科学討論会 2009, 2P133; H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno, WATOC2011 (17-22 July 2011, Santiago de Compostela, Spain) PIII-065; Yu Sawada, Hiroaki Tokoyama, Hideo Yamakado, Satoshi Maeda, and Koichi Ohno, 14th ICQC (25-30 June, 2012, Boulder, Colorado, USA), IV.63 他

[3] 大野公一, 長田有人, 前田理, 分子科学討論会 2010, 1 E15

[4] 山門 英雄, 澤田 裕, 大野 公一, 分子科学討論会 2013, 1E18

[5] K. Takeda and K. Shiraiishi, *Phys. Rev.* **B50**, 14916(1994).; A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Y. Takamura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012).