

AFIR 法を用いた結晶構造探索:

炭素の結晶構造探索への適用

○高木 牧人¹, 前田 理^{2,3}, 武次 徹也²

¹ 北大院総合化学, ² 北大院理, ³ JST-CREST

m.takagi@mail.sci.hokudai.ac.jp

【序論】 結晶は様々な多形を持ち、その構造に応じた特異な性質を持つ。理論科学では、結晶構造を予測するということが重要な課題となっている^[1]。当研究室で開発中の反応経路自動探索法の1つである人工力誘起反応法(Artificial Force Induced Reaction: AFIR)法^[2,3]はこれまで主に有機反応などの解析に使われてきており、結晶のような周期系に適用することはできない。本研究では AFIR 法を周期境界条件(Periodic boundary Condition: PBC)に拡張することで結晶構造探索を可能とし、適用例として炭素の結晶構造探索を行った。

【計算手法】 結晶構造の記述には周期境界条件を用いた。単位格子は平行六面体であり、3つの Transition Vector (TV)で記述できる。1つの TV は(x,y,z)の座標で記述できるので、原子数が N 個のとき 3次元の PBC が課された場合は $3N+3$ 個の自由度を持つことになる。ポテンシャルエネルギーの TV に関する微分は応力テンソルを変換することで得た。同様に 2次元結晶では $3N$, 1次元結晶では $3N-3$ 次元の空間の探索を行う。本研究では 2次元や 1次元結晶のみの構造探索も行った。また、単位格子の取り方には任意性があるため、周期系に対する同一判定法を開発し、実装した。本計算には GRRM プログラム開発者版を利用し、エネルギーとエネルギー勾配、応力テンソルは SIESTA プログラムを用いた DFT 計算により求めた。汎関数は PBE を使用し、基底関数は DZP を用いた。また、Grimme の dispersion^[4]を用いパラメータは $R_0=2.904 \text{ \AA}$, C6 はグラファイトの層間距離が実験値を再現するように調整し、 $4.0 \text{ kJ \AA}^6 \text{ mol}^{-1}$ とした。

【結果】 まず、3次元結晶について1つのランダムに生成した構造から探索を行い、 C_4 /単位格子の結晶構造探索を行った。ここで得られた構造を初期構造として、 C_8 /単位格子の探索を行った。この結果、ダイヤモンドやグラファイトなど先行研究で報告されている安定な構造(図1)を探索した上で、新奇な安定構造を発見した。2次元結晶と1次元結晶についても当日報告する。

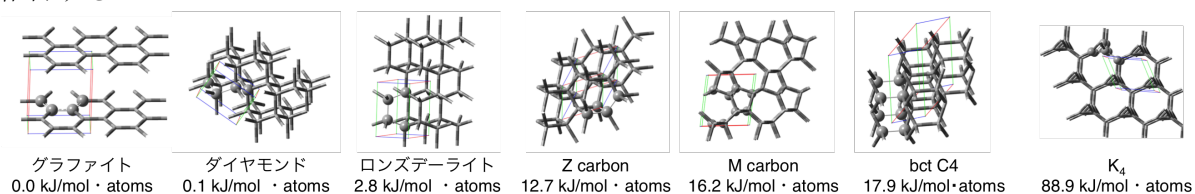


図 1. 探索で見つかった先行研究で報告されている安定な構造

[1] A. R. Oganov, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 064210, (2008), [2] S. Maeda, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683 (2013), [3] S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014), [4] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787, (2006)