

グローバル相転移反応経路地図に基づく 結晶構造の安定性予測：炭素結晶への適用

¹北大院総化, ²北大院理

○高木牧人¹, 前田理²

【序論】

材料の性質はその組成だけではなく、その結晶構造にも依存する。そのため理論計算による結晶構造予測が期待されている。理論計算による結晶構造予測はポテンシャル曲面上の極小点を探索することに対応するが、その数は膨大であり、効率的な結晶構造探索法が望まれている。また、効率的な材料開発には、予測した構造の速度論的安定性を議論する手法が求められている。速度論的安定性の議論には相転移経路の網羅的探索が必要であるが、固体系での反応経路の網羅探索は困難であった。

一方で、当研究室で開発を進めている反応経路自動探索法の1つである人工力誘起反応法(AFIR法)^[2]は、反応経路に沿った探索を行うことで効率的かつ網羅的な反応経路探索が可能である。近年、我々はAFIR法を周期系へと拡張することで効率的な結晶構造探索を実現した^[3]。

本研究では結晶構造探索だけでなく、構造間の相転移経路も探索し、遷移状態を決定することで炭素結晶のグローバル相転移経路地図を作成し、これに基づく結晶の安定性を議論した。

【計算手法】

反応経路探索にはGRRMプログラム開発者版を用いた。エネルギーとエネルギー勾配の計算はDFTB+を用いた。遷移状態の決定の際に、単位格子に関するHessianの計算にはエネルギーの数値微分を用いた。 k 点サンプリングは $4 \times 4 \times 4$ とし、電子温度は5 Kとした。

【結果・考察】

ランダムに生成した1つの構造からAFIR法による探索を行うことでグローバル地図の作成を行った。単位格子中に炭素原子が4個含まれている系(C_4 /unit cell)の探索では約80個の結晶構造とそれらを結ぶ124本の相転移経路が得られた。探索ではグラファイトやダイヤモンドなど一般的に知られている構造も得られている。得られたネットワークを図.1に示す。結晶構造(ノード: 図中の丸)とそれらを結ぶ相転移経路(エッジ: 図中の線)の色はエネルギーに対応する。最安定な結晶構造をMIN0として、以下安定な順にMIN n とした。この n を地図中のノードに示してある。グラファイトやダイヤモンド、ロンズデーライト(六方晶ダイヤモンド)間の相転移経路も複数存在し、 C_4 /unit-cellのような単純な系でも複雑なネットワークになっている。当日はネットワークを用いた結晶構造の安定性についても報告する。

【参考文献】

[1] Samara Carbon Allotrope Database (SACADA) <http://sacada.sctms.ru> [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Chem. Rec.* **16**, 2232 (2016). [3] M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, and S. Maeda, *Phys. Rev. B* **95**, 184110 (2017).

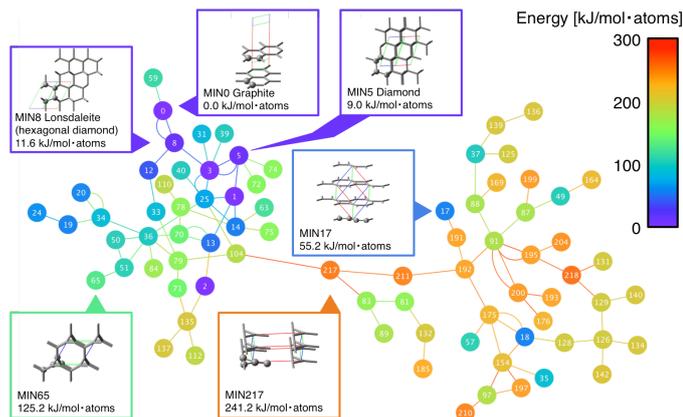


図 1. 炭素結晶のグローバル相転移反応経路地図(C_4 /unit-cell)