

エネルギー値に充填率を掛けての窒化ホウ素結晶多形の構造探索

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

高田谷 吉智¹、沖 卓人¹、○山門 英雄²、時子山 宏明³、大野 公一^{3,4}

【序論】反応経路自動探索(GRRM)プログラムを用いることで、炭素結晶や窒化ホウ素結晶などの結晶多形の予測[1-3]が行われてきた。超球面探索(SHS)法[4]を用いた場合でも、複数の結晶多形が予測されている。[1,3]しかし、炭素結晶であれば黒鉛、窒化ホウ素結晶であれば六方晶型の構造を平衡構造として見つけると、二次元シート構造のみを見つけ出す傾向があった。そこでこの問題を解決するために、一般化超球面探索(GSHS)法[5]を用いて量子化学計算で求まるエネルギー値に対し充填率を掛けた値を新たな目的関数値とすることにより、窒化ホウ素の結晶多形の探索を行った。

【計算方法】GSHS法は、GOPTプログラムに実装されている。変数に原子座標と格子ベクトルをGOPTに与え、構造最適化とGSHS法を実行した。GOPTに指定したオプションは、LADD=3、skipirc、EQOnlyである。量子化学計算はDFTB+を用い、パラメータはmatsci-0-3とした。本研究ではユニットセルの体積の逆数を掛けた値を目的関数値とした。GSHS法により求めた構造は、体積の逆数を掛けて求めた構造であるため、再度VASPにより構造最適化を行った。本研究では、ユニットセル内にホウ素原子と窒素原子を2~4個ずつ入れた場合について報告する。

【結果と考察】VASPによる構造最適化で、独立構造が B_2N_2 で29種類、 B_3N_3 で13種類、 B_4N_4 で4種類求めた。得られた構造は、1次元から3次元のものが存在していた。図1に各探索で求めた9個の3次元構造を示す。その内 B_4N_4 のEQ3はX線結晶構造解析で報告されている閃亜鉛構造であった。 B_2N_2 の探索では六方晶構造やBNチェーン構造、 B_3N_3 の探索では理論計算により構造が報告されている $Imm2$ 構造[6]も見つかっていた。各構造に対しバンド計算を行ったところ、バンドギャップは六方晶構造で4.04 eVであり、同様の先行研究の計算では4.01 eV[7]と見積もられている。最もバンドギャップが大きい構造は、 B_2N_2 の $P\bar{1}$ 構造で4.87 eVであった。

【結論】量子化学計算により求まるエネルギー値に対して、ユニットセルの体積の逆数を掛けた値を目的関数値としGSHS法により窒化ホウ素の結晶多形の探索を行った。その結果、従来生じていた二次元シート構造のみが見つかる現象が無くなった。X線結晶構造解析で報告されている構造だけでなく、複数の新規構造が得られた。

[1] H. Yamakado, H. Tokoyama, S. Maeda, K. Ohno, APATCC-4, Port Dickson, Malaysia, 2009, pp54. [2] M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, and S. Maeda, *Phys. Rev. B*, 2017, **95**, 184110. [3] H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno, *Chem. Lett.*, 2016, **45**, 333. [4] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **384**, 277; S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 5742; K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 8933. [5] K. Ohno, Y. Osada, S. Maeda, *Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science*, 2010, 1E15. [6] G. Yang, B. F. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **598**, 54. [7] X. Jiang, J. Zhao and R. Ahuja, *J. Phys. Condens. Matter*, 2013, **25**, 122204.

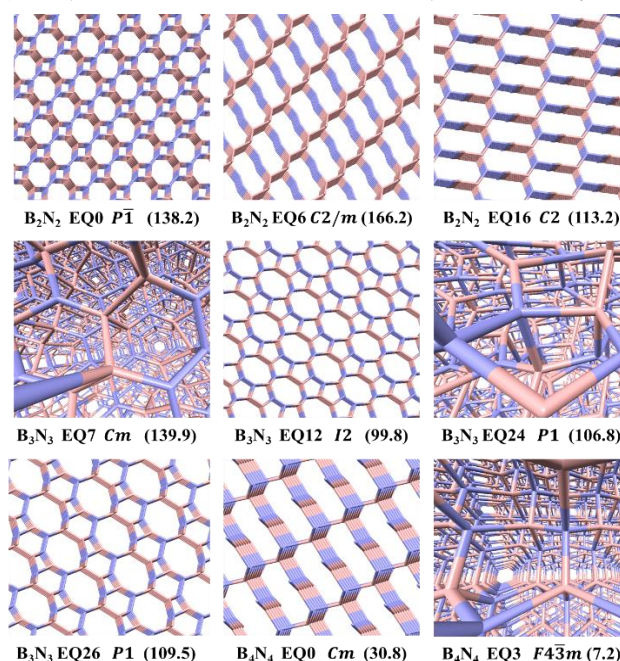


図1. 本研究で求めた窒化ホウ素の結晶構造。括弧内は六方晶窒化ホウ素を基準にとった相対エネルギー値であり、単位はkJ/mol·atom。赤色がホウ素原子、青色が窒素原子である。