

充填率に着目した一般化超球面探索法によるCsClの結晶構造予測

¹和歌山大システム工, ²和歌山大院システム工
○上田祥輝¹, 箕土路祐希², 沖卓人², 山門英雄^{1,2}

【序】 2004年に大野、前田により開発された超球面探索法(Scaled Hypersphere Search Method: SHS 法)[1]は結晶構造探索に有用な方法の一つである。

しかし、ポテンシャルエネルギー面の構築のために必要な量子化学計算は計算コストが高く全面探索に時間がかかる。そこで、実際の自然界では結晶の充填率が高くなるように原子や分子が配列される場合が多いことに着目し、充填率やその逆数を探索に用いる目的関数に用いることで初期構造候補を高速で探索することが試みられている。[2]

今回は CsCl/Unit Cell についてイオン半径が異なる剛体球の組み合わせと仮定して充填率関数を適用し、一般化超球面探索法[3]で探索を行った。

【方法】 充填率の逆数を目的関数として一般化超球面探索法により探索を行った。目的関数 F はユニットセルの体積項である $Volume$ とペナルティ項である $Penalty$ からなり、以下のように表現できる。

$$F = Volume + Penalty$$

体積項とペナルティ項については以下のように設定した。

$$Volume = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \quad Penalty = \begin{cases} \sum \left(A \frac{r-d}{r} \right)^n & (r \geq d \text{ の場合}) \\ 0 & (r < d \text{ の場合}) \end{cases}$$

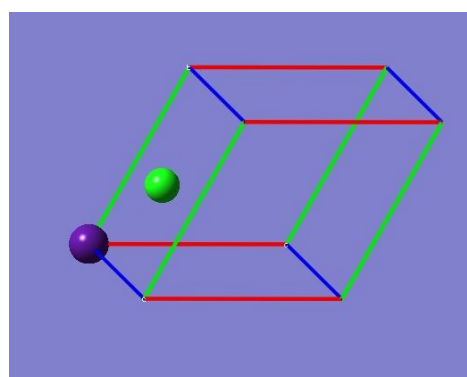
ここで、 A, n は任意の正の定数、 r は Cs^+ と Cl^- のイオン半径の合計で、 d は Cs^+ と Cl^- の核間距離である。(ここでは Cs^+ は 2.65 \AA 、 Cl^- は 0.97 \AA と仮定して計算を行った)

上記ペナルティ項はユニットセルの縮退を防ぐ 13 箇所および、ユニットセル内原子とユニットセルの八隅にある原子との距離に対して制約を掛けている。この目的関数 F が最小となるように一般化超球面探索法を用いて探索を行った。本探索では $A=5$, $n=2$ として探索を行った。

【結果・考察】 ランダムに与えたある CsCl の初期構造から最適化を行い、求めた構造(MIN1)より充填率関数を用いて一般化超球面探索法により探索を行った結果、独立した MIN 構造は 1 点、SP 構造は 1 点探索された。

探索された MIN 構造について Spglib[4]を用いて空間群を分析したところ $R3m$ の 1 種類の空間群に分類された。探索された構造は岩塩型構造($Fm\bar{3}m$)に近い構造であった。

Fig.1 に MIN 構造の原子配列を示す。



MIN1($R3m$)

Fig. 1. A Searched minimum Structure of CsCl by using the GSHS method

【参考文献】

- [1] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 277-282.
- [2] Y. Midoro, T. Oki, Y. Kodaya, H. Yamakado, *Chem. Lett.* **2021**, Vol.50, No.8, 1559-1561.
- [3] 大野公一, 長田有人, 前田理, 分子科学討論会, 1E15 (2010); K. Ohno, *Chem. Rec.* **2016**, 16, 2198-2218.
- [4] <https://spglib.readthedocs.io/en/latest/index.html>