

## 分子軌道法を用いた結晶構造の予測

(和歌山大システム工<sup>1</sup>、和歌山大院システム工<sup>2</sup>、豊田理研<sup>3</sup>)○山門英雄<sup>1</sup>、時子山宏明<sup>2</sup>、前田理<sup>3</sup>、大野公一<sup>3</sup>

【序】 与えられた原子や分子が、どのような結晶構造をとるのかを予測することは、未だに解決できていない科学上の大きな問題の一つとして残されている。この問題の解決の難しさは、

1. 原子や分子の間の相互作用ポテンシャルの正確なモデル化
2. 固体を構成する分子の変形や結合の組み換え(化学反応)を起しうることへの対応
3. 無数の局所的安定構造(local minimum)が存在しうることへの対応

を主に挙げるができる。

本研究は、**ab initio** 計算を用いることにより上記の問題 1.を、そして 2004 年に大野、前田によって開発された超球面探索法<sup>1</sup>(SHS 法: Scaled Hypersphere Search algorithm)を適用することで上記問題 2、3 を克服することにより、結晶構造予測という積年の問題を解決することを目指すものである。

【方法】 これまで分子やクラスター、最近では巨大分子に対しても適用されはじめている SHS 法は、反応座標中での平衡構造(EQ)や遷移構造(TS)を、非常に効率よく芋蔓式に探索していくことが可能な手法である。<sup>1)3)</sup> 本研究では、SHS 法を固体構成要素の原子座標に対してと同様に、結晶の格子ベクトルに対しても適用することにより、結晶全体としての平衡構造や遷移構造を探索することを実現している。なお、今回、系の種々の構造における単位格子あたりの全エネルギーの計算には、Gaussian03(周期的境界条件を適用可能)を使用した。

今回、結晶の 1 周期内に含まれる原子数が  $N$  の場合、SHS 法の参照調和関数として、 $(3(N+3)-6)$  個の基準座標とそれらの固有値を用いた。ここで差し引いている座標の数 6 は、 $N$  原子集団の並進及び結晶格子も含む系全体の回転に対応している。構造変化の追跡(IRC 追跡)や構造最適化計算においても同様な座標系を用いた。現在格子ベクトルをあたかも一つの原子のように扱って計算しているので、それに与える質量相当の値には任意性があり、これについては今後テストが必要である。

【結果】 初期状態として単位格子内にランダムに炭素原子 4 個を置き、そこから出発して本手法により平衡構造(EQ)、及び遷移構造(TS)を探索し、これまでに見つかった EQ と TS を図 1 に示す。見つかった順に、EQ0、EQ1、EQ2、EQ3、及び TS0、TS1、TS2 と番号を付してあり、横軸は反応座標(構造変化)、縦軸は単位格子あたりのエネルギーに対応する。図の EQ と TS については、求めた単位格子と 4 つの炭素原子の配置、及び EQ については周期性を考慮して原子を増やした図も併記している。EQ3 として見つかった構造は、実在する”グラファイト”に相当しており、注目に値する。

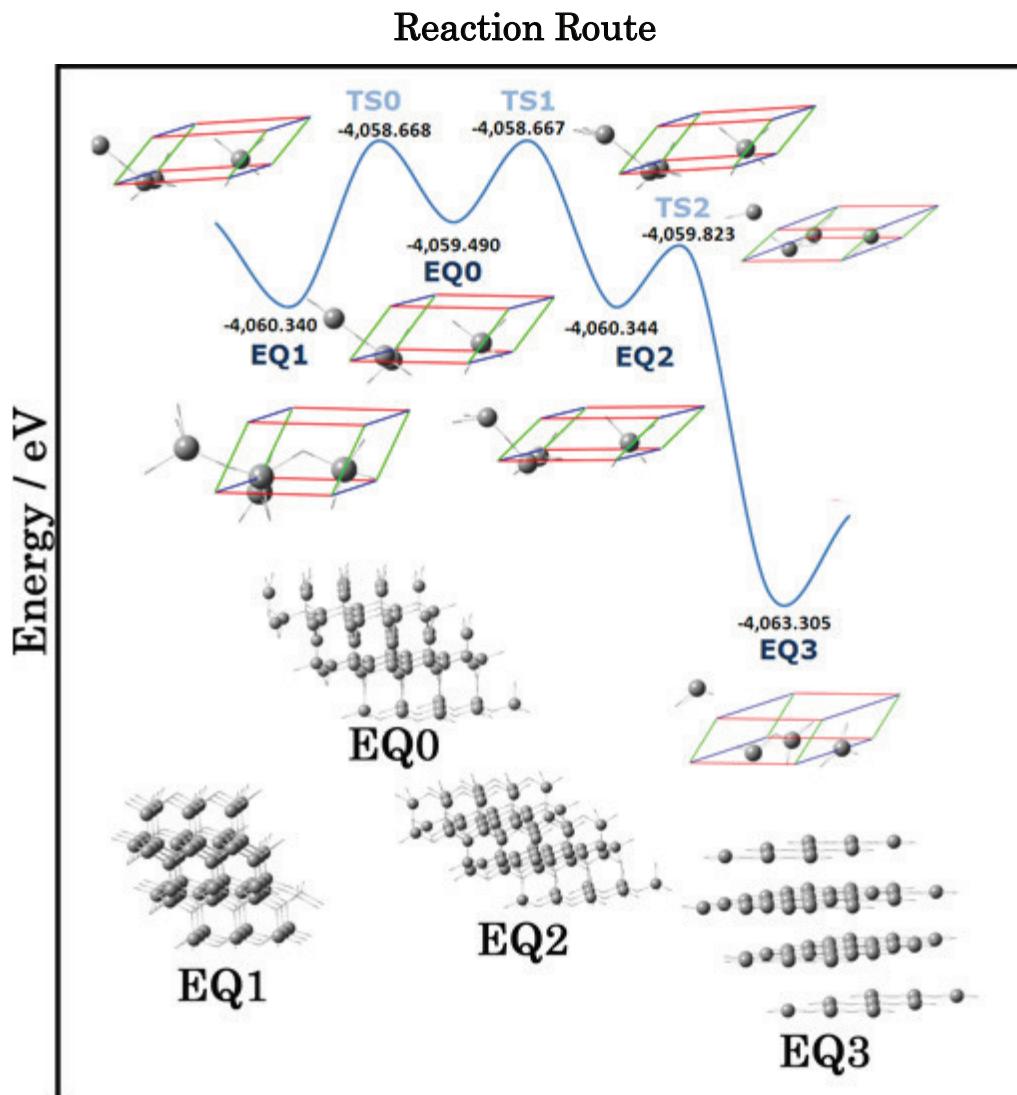


図1. 炭素原子の集団がつくる結晶構造の予測  
(4C/unit; EQ0~EQ3 と、TS0~TS2 について)

【結論】本研究では、結晶構造予測に超球面探索法を適用することを試み、その有効性を、現実に存在する物質を取り上げて初めて実証した。本結晶構造予測法は、相互作用ポテンシャルの見積りに *ab initio* 計算を用いているため原理的には広く任意の原子、分子、そして結合様式を持つ結晶を場合分けせず扱うことが可能であり、今後計算機の性能の向上とあいまって、多種の物質の多形を含めた構造予測に、威力を発揮することが期待される。

謝辞：本研究は、部分的に、自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センターの電子計算機を利用して行った。利用を認めていただいたことに感謝する。

- 1) K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett., 2004, 384, 277
- 2) S. Maeda and K. Ohno, J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 5742
- 3) K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. A, 2006, 110, 8933