1E14

超球面探索法を用いた結晶構造予測(3)

(和歌山大システム工[1]、和歌山大院システム工[2]、京大・福井研究センター[3]、豊田理研[4])
○山門英雄[1]、時子山宏明[2]、前田理[3]、大野公一[4]

【序】任意の原子や分子が、どのような結晶構造をとるかを、その結晶多形まで含めて一般的に予測することは結晶構造予測（Crystal Structure Prediction:CSP）問題と呼ばれ、今日でも完全な解決はなされていない。我々は昨年度[1)-4)]、この問題を解決するための道筋の一つとして、2004年に大野、前田によって開発された超球面探索法(SHS 法：Scaled Hypersphere Search algorithm)と ab initio 計算を適用することを提唱し、その有効性を提示した。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。今回、本手法を原子や分子の結晶構造に適用することについての研究の進展現状を報告する。

【方法】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。昨年報告したように[1)]、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ており、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。また構造変化の追跡(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ている。計算には部分的に、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使用している。

【結果】　図 1 に、単位格子内に初期構造として炭素原子を 4 個置いて出発することにより、これまでに見つけることのできた平衡構造(EQ0～EQ7)と遷移構造(TS0～TS6)を示す。この計算では、全エネルギーの計算に Gaussian03(周期的境界条件適用可能)を用いている。また、計算方法/基底関数としては、SVWN5/STO-3G を用いた。また求まった EQ 構造について、B3LYP/STO-3G を用いて単位格子当りのエネルギーの精密化を行った値を、括弧内に入れて示す。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 1 では、EQ と TS について、単位格子と 4 つの炭素原子の配置、及び EQ について周期性を考慮して原子を増やした図も参考のため併記している。平衡構造として、ダイヤモンド(EQ6)や実在するグラファイト(EQ7)が見つかっており、本手法の有効性が確認できよう。

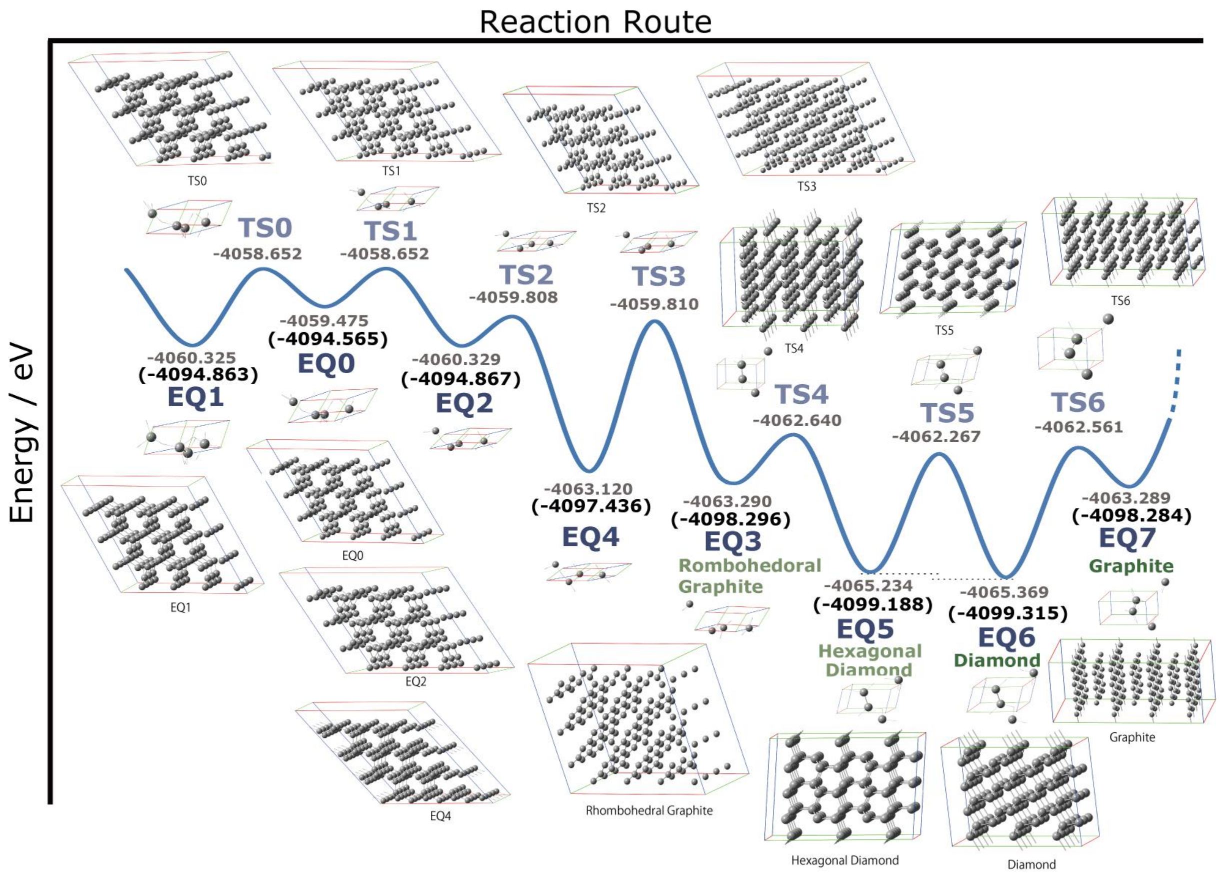

図１．炭素原子の集団がつくる結晶構造の予測

(4C/unit; EQ0～EQ7 と、TS0～TS6 について)

【結論】結晶構造予測問題解決へのアプローチとして、SHS 法が非常に有力な手法であることがわかった。改善すべき課題としては、現在上記の計算にかなりの時間(数ヶ月オーダー)を要しており、計算時間の短縮策を検討する必要がある。その方策としては、高性能大規模計算システムの利用、高速計算アルゴリズムの開発などが考えられる。現在は、多種の原子・分子の結晶に本手法を適用していくことを目的として、Gaussina03 で行っている計算部分を、DFTB^{+}[5]に置き換える作業を進めており、動作確認を行っている。講演当日には、その結果も含めて報告する。（また、本手法の窒化ホウ素の結晶構造への適用については、4P032(ポスター)での報告を予定している。）

[参考]

1) 山門、時子山、前田、大野、分子科学討論会 2009、2P133

2) 山門、時子山、前田、大野、化学反応経路探索シンポジウム('09.9.25、豊田理研)

3) H.Yamakado, H.Tokoyama, S.Maeda and K.Ohno, APCTCC-4(21-23 Dec. 2009, Port Dickson, Malaysia) abstract, PP54

4) 山門、時子山、前田、大野、日本化学会第 90 春季年会、2010 年、3E1-42

5) B.Aradi, B.Hourahine and Th.Frauenheim, *J. Phys.Chem.A*, 2007, 111(26),5678