

超球面探索法を用いた窒化ホウ素の結晶構造予測

(和歌山大院システム工¹, 和歌山大システム工², 京大・福井研究センター³, 豊田理研⁴)

○時子山 宏明¹, 山門 英雄², 前田 理³, 大野 公一⁴

【序】

結晶構造予測は、1980年代に明示的に問題提起されているものの、今日まで長らく完全には解決されていない。結晶構造を予測する事は、いくつかの難しい点がある。多数の局所安定構造が存在する事、結晶を構成する分子の変形や結合の組み替えを起こしうる事、正確な原子・分子間ポテンシャルの与え方等がある。我々は *ab initio* 計算(周期的境界条件)と、2004年に大野、前田によって開発された超球面探索(SHS: scaled hypersphere search)法¹⁾⁻³⁾を用いて、炭素についての結晶構造探索(ダイヤモンド、グラファイト等)を昨年報告した。^{4, 5)}SHS法は非調和的下方歪(ADD)に従うことで固有反応座標(IRC)に沿って平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)を自動的に探索する事ができる。本研究では、窒化ホウ素(BN)に対してSHS法を適用し、これまでに得られた幾つかの構造について報告する。

【方法】

SHS法を用いて、結晶構造探索を原子座標に対してだけでなく、格子ベクトルに対しても適用し行った。各々の構造の単位格子あたりの全エネルギーは Gaussian03 (周期的境界条件(PBC))を用いて計算し、計算レベルと基底関数は SVWN5/STO-3G を用いた。1個の単位格子中には2個の窒素原子と2個のホウ素原子を置いた。

【結果と考察】

ランダムな初期構造から開始し、これまでに自動的に4個のEQと4個のTSを見つけることができた。(図1)今回、EQ0からTS2を経由して、EQ1が見つかり、EQ0としてhBN、EQ1として5hBNという実在する構造が見つかった。

BNには複数の結晶形が知られている。例えば、低圧相ではグラファイトと同様の結晶構造である六方晶(hexagonal, hBN)や菱面体晶(rhombohedral, rBN)、高圧相では閃亜鉛鉱型(wurtzitic, wBN)や立方晶(cubic, cBN:別名はzBN)という多形が知られている。また、この他にhBNの層の重なり方の乱れた乱層構造(turbostratic, tBN)や5層周期の5hBNが知られている。5hBNは窒素及びホウ素原子からなるベンゼン骨格で1層目と等価な6層目が間の4層を挟みこんだ構造である。

5hBNに相当するEQ1よりも不安定な構造であるEQ2及びEQ3は5hBNと似た構造を有しており、間にある4層の積層順序が変化した構造である。他の結晶形に関して、現在計算を継続中である。また、計算速度を上げるため、エネルギーの計算を

Gaussian03 の代わりに DFTB+(density functional-based tight binding)⁶⁾を用いることも、現在検討している。

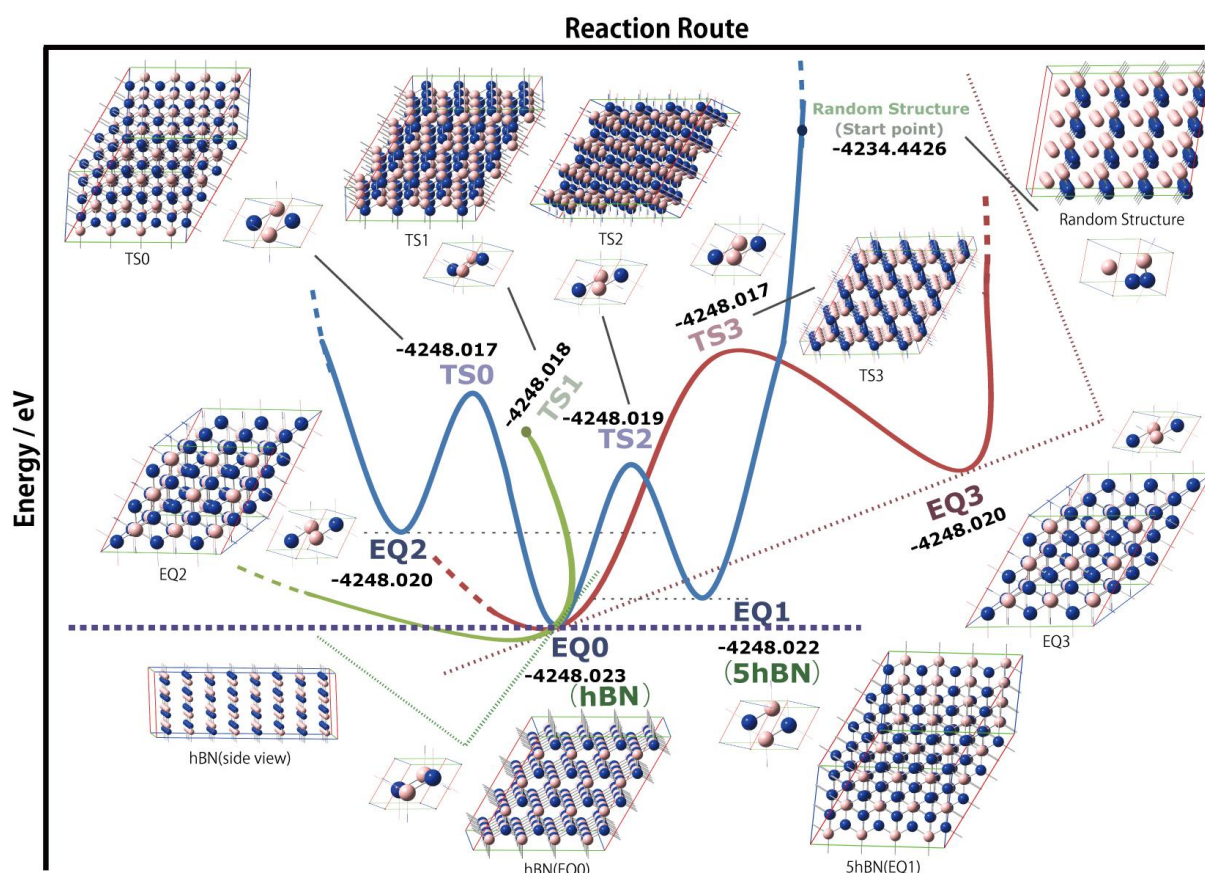


図 1 BN の作る結晶構造の予測

(2B2N / unit; EQ0~EQ3, TS0~TS3)

EQ0 から EQ2 まで (TS0 又は TS2 を経由) の反応座標を青点線で示している。また、EQ0 から TS3 を通り EQ3 への反応座標を赤点線で示しており、その軸を回転させて描いている。同様に、EQ0 から TS1 への反応座標も回転させて描いている。

謝辞：本計算では 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あり、感謝する。

参考文献：

- 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
- 4) 山門、時子山、前田、大野、第 3 回分子科学討論会 **2009**、2P133
- 5) 山門、時子山、前田、大野、日本化学会第 90 春季年会、**2010**、3E1-42
- 6) B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(26), 5678