

超球面探索法を用いた結晶構造予測の DFTB+ を用いた高速化

(和歌山大院・システム工¹, 和歌山大・システム工², 京大福井謙一研究セ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

結晶構造予測にはいくつかの困難があり、例えば、多数の局所安定構造が存在する事、結晶を構成する分子が変形や結合の組み替えを起こし得る事等が挙げられる。我々は、周期的境界条件 (PBC) を用いた *ab initio* 計算と、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 (Diamond, Graphite 等)^{4, 5)} や窒化ホウ素等についての結晶構造探索を以前報告した。ここで、超球面探索法とは、非調和的下方歪 (ADD) を辿ることで、固有反応座標 (IRC) 上の平衡構造 (EQ) と遷移構造 (TS) を自動的に探索する事ができる方法である。しかし、超球面探索法では非常に多くの勾配計算を行うため、*ab initio* 計算と組み合わせた場合には莫大な計算時間 (炭素の場合で約 1 年間、窒化ホウ素で約半年間) がかかってしまう。

そこで、本研究では *ab initio* 計算の代わりに、半経験的計算法である Density functional based tight-binding (DFTB)⁶⁾⁻⁸⁾ を用いた。これにより、短期間 (炭素の場合、約 1 年間かかっていた計算が約 2 ヶ月間) で以前報告した 8 点の EQ を得ることができた。更に、計算時間の大幅な短縮によって探索範囲を限定する必要がなくなったため、以前の限定探索では見落とされていた新しい構造までも見つける事ができた。

【方法】

PBC を課した系への超球面探索法の応用では、原子座標だけでなく、格子ベクトルも含んだ $3(N + 3) - 6$ 次元空間を探索の対象とする。このとき、 N はユニットセル内の原子数である。本研究では、1 個の単位格子中に 4 個の炭素原子を置いた。また、DFTB 計算では Self Consistent Charge (SCC) オプションを使用した (SCC-DFTB)。SCC-DFTB 計算を用いた自動探索で得た各 EQ は、非経験的な DFT 計算に基づく構造最適化を行い、SCC-DFTB 計算が妥当な EQ を与えていることを確認した。DFT 計算において用いた汎関数と基底関数はそれぞれ M06L および STO-3G である。SCC-DFTB 計算は DFTB+ プログラムで、DFT 計算は Gaussian09 プログラムを用いてそれぞれ行った。

【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 11 個の EQ と 9 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 EQ3 が見付き、TS0 又は TS1 を経由して EQ1 又は EQ2 が見つかっている。更に TS3 を経由して EQ7 として Rhombohedral Graphite、続いて EQ6 として Diamond や EQ8 として Hexagonal Diamond という実在する構造が見つかった。また、それ以外にも新しい構造が得られている。(EQ10 を除く全ての EQ は、M06L/STO-3G 計算でも EQ として構造最適化される事を確認している。)

以前、*ab initio* 計算と超球面探索法を組み合わせる際には、計算時間の問題から、探索範囲をエネルギーの低い領域に限定せざるを得なかった。今回、半経験的な DFTB 計算を用いた大幅な高速化により探索範囲の限定を解除する事ができ、新しい構造をも見つける事ができた。今後はユニットセル内の原子数を増やした計算も行う予定でいる。

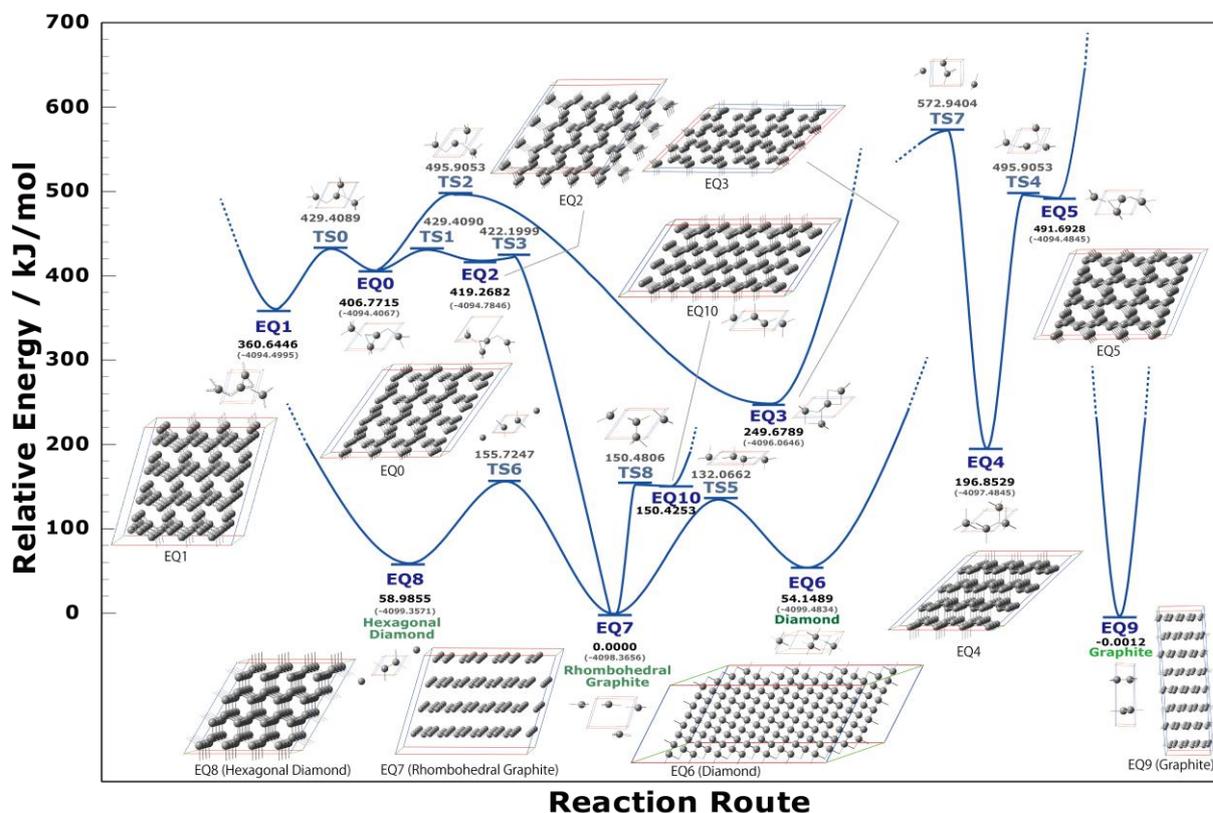


図 1 炭素原子が作る結晶構造の予測
(4C / unit; EQ0~EQ10, TS0~TS8)

縦軸は Rhombohedral Graphite を 0kJ/mol とした相対エネルギーで、横軸は反応座標 (構造変化) に対応する。また、EQ や TS について、炭素 4 原子の単位格子および周期性を考慮して a,b,c 軸に 3 倍原子を増やした図も参考のため併記している。

謝辞：本計算で、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
- 7) M. Elstner, T. Frauenheim, S. Suhai, and M. Karplus, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7260
- 8) M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai and E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 5149