

## 超球面探索法を用いた結晶構造予測

— イオン結晶、AlN、Si —

(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>、京大福井謙一研究セ<sup>3</sup>、豊田理研<sup>4</sup>)○山門英雄<sup>1</sup>、時子山宏明<sup>2</sup>、澤田裕<sup>1</sup>、前田理<sup>3</sup>、大野公一<sup>4</sup>

**【序】** 結晶構造予測 (Crystal Structure Prediction: CSP) とは、任意の原子や分子が、どのような結晶構造をとるかを、その結晶多形までを含めて非経験的に予測することで、今日でも完全に一般的な解決はなされていない。我々は一昨年度<sup>1)4)</sup>、この問題を解決するための方法の一つとして、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)を本問題に適用することを提唱し、その有効性を提示した。SHS法は、反応座標中での多数の平衡構造(EQ)や遷移構造(TS)を、効率よく探索していくことが可能な手法であり、エネルギー曲面を十分高速に与えることができれば、現実的な時間での結晶構造予測が可能となると考えられる。今回は、この手法をイオン結晶やAlN(窒化アルミニウム)、Si(シリコン)に適用した結果について報告する。

**【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。一昨年に報告したように<sup>1)</sup>、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おり、エネルギー計算は、非経験的なDFT法(Gaussian09プログラム)もしくは半経験的なDFTB法(DFTB+プログラム<sup>5)</sup>)によって行った。

**【結果】** シリコン原子を単位格子に4個、もしくは8個置いた計算(エネルギーの計算にはSVWN5/STO-3G、若しくはDFTBを使用)では、実在する構造(ダイヤモンド型)が求まるが、今のところ他の構造は見つかっていない。また、窒化アルミニウム(AlN)について、Al<sub>4</sub>N<sub>4</sub>/unitでの計算(エネルギーはSVWN5/STO-3Gで評価)において、同様に実在する構造に収束している。

図1に、イオン結晶の多形の間関係を検討することを目的として、K. Dollらが報告しているフッ化リチウム(LiF)の構造(LiF(I)~(III))<sup>6)</sup>を初期構造として用いて、TSや新たなEQの探索を開始した図を示す。(エネルギーは、SVWN5/STO-3Gを用いて評価) これまでに、新たなTSの候補としてTS1、TS2、また最安定構造の候補として、現実に存在する岩塩構造が自動的に得られている。図1の横軸は反応座標(構造変化)、縦軸は単位格子あたりのエネルギーの相対値に対応し、EQとTSについて、単位格子とLi、F原子の配置、及びその周期性を考慮して原子を増やした図を参考のため併記している。

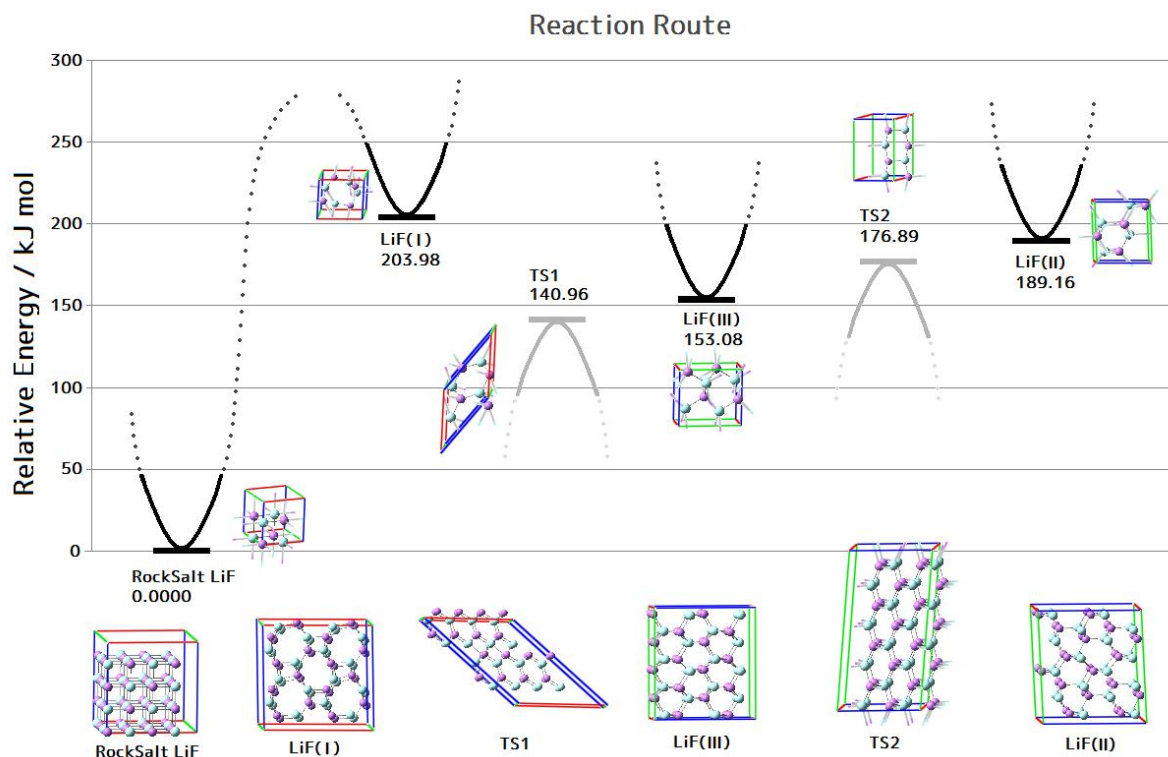


図1. LiFの結晶構造の探索 ([LiF(I)~LiF(III)]<sup>7</sup>から出発)  
(Li<sub>4</sub>F<sub>4</sub>/unit; これまでに自動的に岩塩構造(Rock Salt)と TS1,TS2 に到達)

【結論】 上記の結果より、本手法はイオン結晶についても、ある EQ から出発して他の EQ へと辿りながら探索していくことが可能であると言える。今後解決すべき課題としては、計算時間の一層の短縮が挙げられる。計算時間の短縮のため、*ab initio* 計算部分を DFTB に置き換えることはこれまでに達成しているが<sup>6)</sup>、一層の高速化のためには、高性能大規模計算システムの利用や高速計算アルゴリズムの開発などが必要であろう。

(なお、本手法と DFTB 法との連結の詳細については、2E17 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), 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
- 6) H.Tokoyama, H.Yamakado, S.Maeda and K.Ohno, WATOC2011 (17-22 Jul. 2011, Santiago De Compostela, Spain), PIII-065
- 7) K.Doll, J.C.Schön and M.Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 6128