

炭素結晶のグローバル相転移反応経路地図

¹北大院総化, ²北大院理

○高木牧人¹, 前田理²

Global Phase-transition Route Mapping of Carbon

○Makito Takagi¹, Satoshi Maeda²

¹Graduate school of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

²Department of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 We propose an approach to perform the global search for low-lying crystal structures and their phase-transition pathways from first principles, by combining the artificial force induced reaction (AFIR) method and the periodic boundary conditions (PBCs). The AFIR method has been applied extensively to molecular systems to elucidate the mechanism of chemical reactions such as homogeneous catalysis. The present PBC/AFIR approach found about 80 local minima and 124 transition states for the carbon crystal described by four carbon atoms in the unit-cell (C_4 /unit-cell). This global phase-transition network is shown in Fig.1. Nodes and edges correspond to crystal structures and phase-transition pathways, respectively. Colors of nodes and edges correspond to the energy of the structures. This network includes graphite, diamond, lonsdaleite (hexagonal diamond) and their phase-transition pathways. Even though such a small system, the network is complicated. Furthermore, network of C_8 /unit-cell will be discussed.

【序論】

材料の性質はその組成だけではなく、その結晶構にも依存する。そのため、最安定構造だけでなく準安定な結晶構造の予測も重要である。例えば、炭素原子は4つの価電子を持ち、様々な結合様式を取ることができる。実験からは、ダイヤモンドやグラファイト、フラーレンなど多くの構造が報告されている。また、理論計算では *M*-carbon や *Cco*- C_8 (*Z*-carbon) など様々な結晶構造が予測されており、炭素結晶の構造データベース SACADA^[1]には現在500種類以上の多形が登録されている。理論計算による結晶構造予測はポテンシャル曲面上の極小点を探索することに対応するが、その数は膨大であり、効率的な結晶構造探索法が望まれている。また、安定構造の予測だけでなく、構造間の相転移経路を求めることも重要な課題である。一方で、当研究室で開発を進めている反応経路自動探索法の1つである人工力誘起反応法(AFIR法)^[2]は、反応経路に沿った探索を行うことで効率的な反応経路探索が可能である。近年、我々はAFIR法を周期系へと拡張することで効率的な結晶構造探索を実現した^[3]。

本研究では結晶構造探索だけでなく、構造間の相転移経路も探索し、遷移状態を決定することで炭素結晶のグローバル相転移経路地図を作成した。

【計算手法】

AFIR法を分子内反応に拡張した単成分人工力誘起反応法(SC-AFIR法)では、与えられた構造に対してフラグメントを自動的に定義し、AFIR法を適用する。得られた構造に対してこの操作を繰り返し行うことで、入力構造から出発して様々な安定構造とそれらを結ぶ反応経路ネットワークを明らかにすることができる。結晶の記述には周期境界条件を用いた。ある結晶構造に対する単位格子の取り方には任意性があり、

探索では単位格子の取り方が異なる同じ結晶構造が複数得られる．探索の重複を避けるため，これらの構造のクラスタリングを行った．

反応経路探索には GRRM プログラム開発者版を用いた．エネルギーとエネルギー勾配の計算は DFTB+を用いた．遷移状態の決定の際に，単位格子に関する Hessian の計算にはエネルギーの数値微分を用いた． k 点サンプリングは $4 \times 4 \times 4$ とし，電子温度は 5 K とした．

【結果・考察】

ランダムに生成した 1 つの構造から AFIR 法による探索を行うことでグローバル地図の作成を行った．単位格子中に炭素原子が 4 個含まれている系 ($C_4/\text{unit cell}$) の探索では約 80 個の結晶構造とそれらを結ぶ 124 本の相転移経路が得られた．探索ではグラファイトやダイヤモンドなど一般的に知られている構造も得られている．得られたネットワークを Fig. 1 に示す．結晶構造 (ノード：図中の丸) とそれらを結ぶ相転移経路 (エッジ：図中の線) の色はエネルギーに対応する．最安定な結晶構造を MIN0 とし，以下安定な順に MIN n とした．この n を地図中のノードに示してある．グラファイトやダイヤモンド，ロンズデーライト (六方晶ダイヤモンド) 間の相転移経路も複数存在し， $C_4/\text{unit-cell}$ のような単純な系でも複雑なネットワークになっている．

このように周期系へ拡張した AFIR 法を用いて結晶構造探索だけではなく，これらの相転移経路ネットワークを得ることができた．当日は $C_8/\text{unit-cell}$ のネットワークについても報告する．

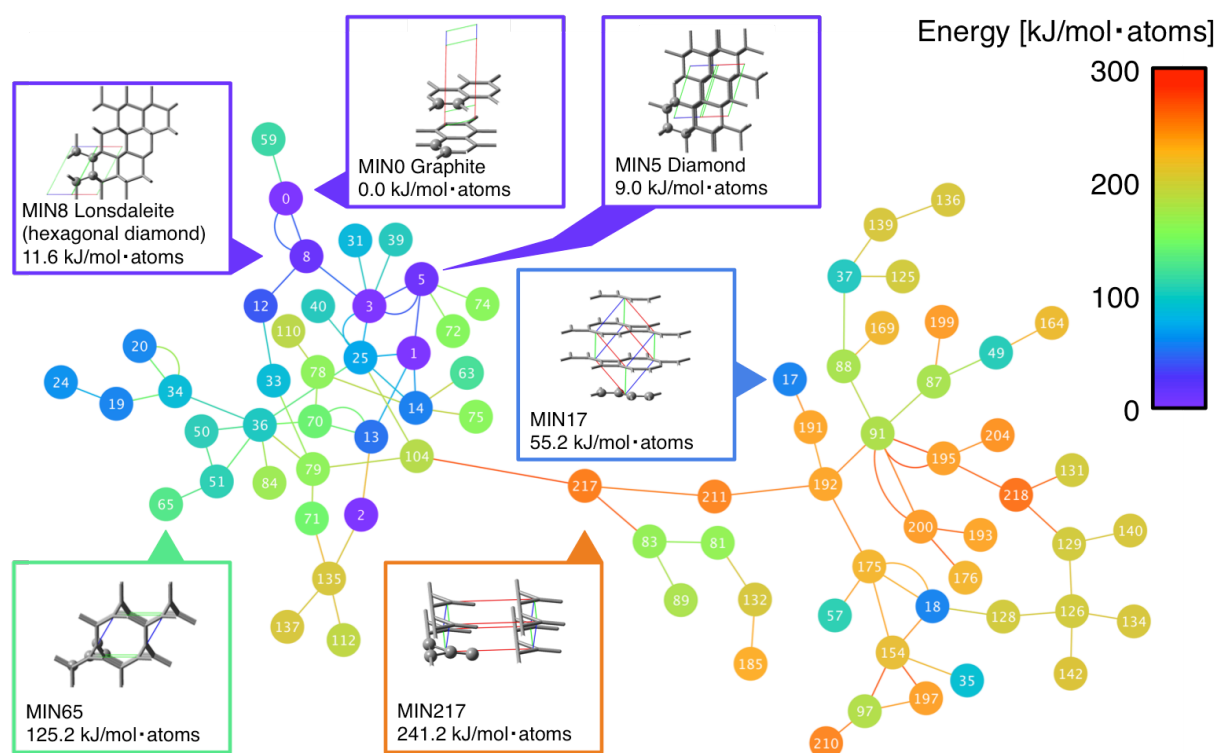


Fig. 1. Global Phase-transition Route Map of Carbon Crystal ($C_4/\text{unit-cell}$)

【参考文献】

- [1] Samara Carbon Allotrope Database (SACADA) <http://sacada.sctms.ru>
- [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Chem. Rec.* **16**, 2232 (2016).
- [3] M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, and S. Maeda, *Phys. Rev. B* **95**, 184110 (2017).