

RNM近似一般化超球面探索法によるケイ素の結晶構造探索

¹和歌山大院システム工, ²和歌山大システム工, ³量子化学探索研究所, ⁴東北大院理
○箕土路祐希¹, 高田谷吉智¹, 山門英雄², 大野公一^{3, 4}

Crystal structure exploration of silicon using the generalized scaled hypersphere search method under the rapid nuclear motion approximation

○Yuuki Midoro¹, Yoshitomo Kodaya¹, Hideo Yamakado², Koichi Ohno^{3, 4}

¹ Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University, Japan

² Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, Japan

³ Institute for Quantum Chemical Exploration, Japan

⁴ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 The scaled hypersphere search (SHS) method developed for an automated reaction pathway search was generalized as the GSHS method to search minima and saddle points of a function of several variables. For a crystal there are $3N+3$ variables, where N is the number of atoms in a unit cell. To reduce the variables we used the rapid nuclear motion (RNM) approximation. Under the RNM approximation, nucleus positions are determined by optimization of an external routine (DFTB+), and the GSHS method can be used with only variables of a unit cell. The GSHS method and RNM approximation were applied to Si₄/unit crystals. Ten structures of Si were discovered by the GSHS method at the DFTB calculation level. Those structures were optimized using the VASP program, and duplicated structures were excluded based on the space group and the relative energy. Finally six essentially different Si allotropes were obtained.

【序】 化学反応経路自動探索のために超球面探索法 (SHS 法) [1]が開発され、様々な分子系に適用されている。SHS 法を多変数関数の極小点と鞍点を探索するよう一般的にしたものを一般化超球面探索法 (GSHS 法) という[2]。GSHS 法で結晶などの周期系を扱う際の変数の数は $3N+3$ となる。ここで RNM 近似[3]を用いると、原子核位置は常に力がかからない位置に保たれ、残りの変数はユニットセルの 6 変数のみになる。この RNM 近似を採用してユニットセルの 6 変数を GSHS で取り扱い、Si₄/unit の結晶構造探索を行った。変数の一部を常に勾配がゼロの位置に保つ方法は分子系では microiteration 法で行われており、microiteration 法は既に SHS 法と組み合わせられている (μ -ADDF 法) [4]。

【方法】 エネルギー計算は DFTB+ の SCC-DFTB 法、パラメーターは pbc-0-3 を用いた。並進ベクトルは a 軸 1 変数($ax, 0, 0$)、 b 軸 2 変数($bx, by, 0$)、 c 軸 3 変数(cx, cy, cz)として扱い、ヘシアンはこの 6 変数に対し微分して求めた。Microiteration 法・ μ -ADDF 法などで用いられている effective ヘシアンは今回使用しなかった。一般化超球面探索法と RNM 近似を用いて Si₄/unit の結晶構造探索を 6 変数で行い、得られた構造について VASP プログラム[5]を用いて再度構造最適化を行い、独立構造の判定を行った。VASP 計算は、汎関数に PBE を使い、エネルギーカットオフは 500 eV で行った。

【結果・考察】 RNM 近似 GSHS 法によって、初期構造 (EQ 0) を含め EQ 0 から EQ 9 までの 10 個の安定構造を得た。EQ 点を VASP で再度構造最適化し、空間群をもとに同一構造の重複を排除すると、6 種類の独立した構造 ($Fd\bar{3}m$, $P6_3/mmc$, $I4/mmm$, $Pmmm$, $Imma$, $Fmmm$) が得られた。6 種類の構造とその相対エネルギー値を Fig. 1 に示す。 $Fd\bar{3}m$ 相と $P6_3/mmc$ 相はともに 4 配位型の構造であり、それぞれがダイヤモンド相とロンズデーライト (六方晶ダイヤモンド) 相である。 $I4/mmm$ 相も 4 配位構造の body-centered-tetragonal (bct) 相で安定な相であることが計算により知られている [6]。 $Pmmm$ 構造は 6 配位構造で、空間群判定の閾値のため $Pmmm$ と判定されたが、この構造はほぼ単純立方構造になっている。 $Imma$ は 4 配位の構造、 $Fmmm$ は 5 配位構造であった。 $Fmmm$ 構造は既に報告されている構造である [7]。

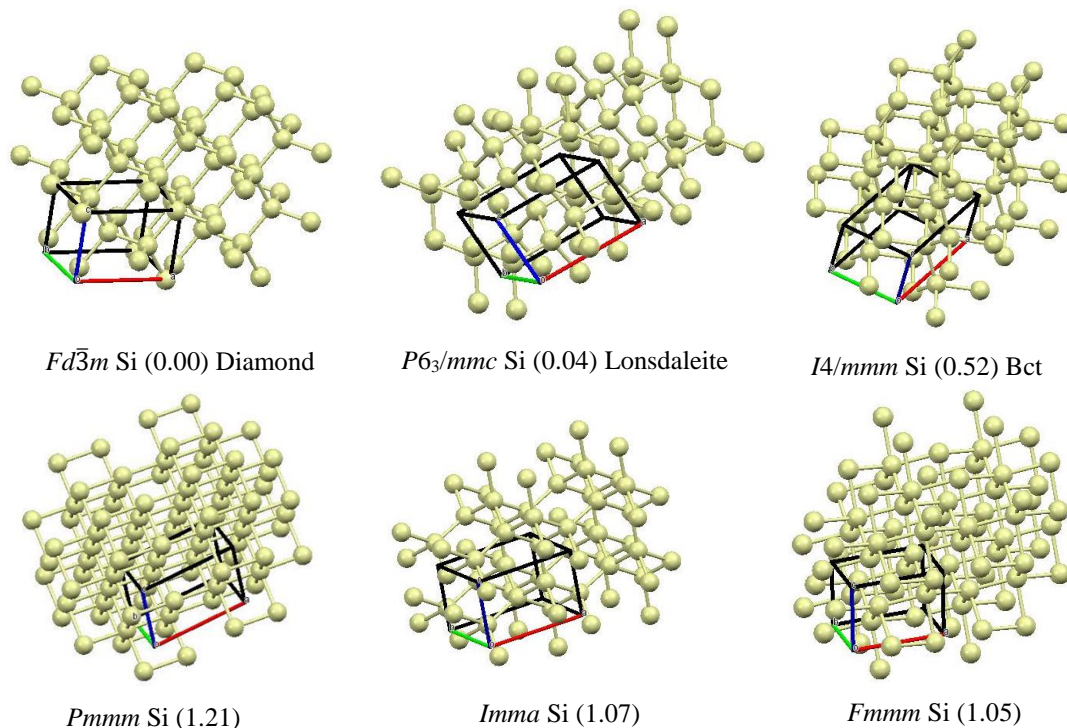


Fig. 1. Six Si allotropes were obtained by the GSHS method with the RNM approximation and re-optimization by VASP. Relative energies (eV) were shown in parentheses with respect to the most stable diamond-Si

【参考文献】

- [1] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004); S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5742 (2005); K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933 (2006).
- [2] 大野 公一, 長田 有人, 前田 理, 第4回分子科学討論会, 1E15 (2010).
- [3] K. J. Caspersen and E. A. Carter, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 6738 (2005).
- [4] S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 2734 (2009).
- [5] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169(1996).
- [6] Y. Fujimoto, T. Koretsune, S. Saito, T. Miyake and A. Oshiyama, *New J. Phys.* **10**, 083001 (2008).
- [7] V. I. Ivashchenko and P. E. A. Turchi, *Phys. Rev. B* **81**, 195213 (2010).