

1P131

人工力誘起反応法を用いた窒化ホウ素の結晶構造探索

(北大院総合化学¹, 北大院理², JST-CREST³)

○高木 牧人¹, 前田 理^{2,3}, 武次 徹也²

Exploration of Boron Nitride Crystal Structures by Artificial Force Induced Reaction Method

(Hokkaido Univ.¹, JST-CREST²)

○Makito Takagi¹, Satoshi Maeda^{1,2}, Tetsuya Taketsugu¹

【序論】 結晶はダイヤモンドやグラファイトに代表されるように、同じ組成であっても様々な多形を持ち、その構造に応じた特異な性質を持つ。BNは炭素と等電子構造を持ちダイヤモンド構造である*c*-BNやグラファイト状の*h*-BN、カーボンナノチューブと同様の構造のBNナノチューブなど多くの構造が知られている。

材料のスクリーニングを理論計算で行うことができれば、効率的な材料開発が実現できる。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、その構造数は膨大であり、効率的な結晶構造探索法が望まれている。また、近年はグラファイトやカーボンナノチューブなどの2次元または1次元の周期構造にも触媒や材料としての観点から注目が集まっており、低次元の周期構造についても探索の需要が高まっている。

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)^[1,2]は、反応機構が未知の系に対しても遷移状態構造を決定でき、有機反応の機構解析で顕著な成果を上げている。また、AFIR法を用いることで、反応経路で結ばれた安定構造を芋づる式に探索することも可能である。しかし、従来のAFIR法は分子系の反応経路探索へ向けて開発されており、結晶のような周期系に適用することはできなかった。

本研究ではAFIR法を周期境界条件に拡張することで、窒化ホウ素の結晶構造探索を行った。また、3次元結晶だけでなく、2次元結晶と1次元結晶についての探索も行った。

【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。

結晶の記述には通常、周期境界条件(PBC)が用いられるが結晶構造探索を実現するためには、単位格子の変形を考慮する必要がある。本研究では応力を変形することで単位格子にかかる力を得た。また、単位格子の取り方には任意性があるため、探索を行うと異なる単位格子で記述される同一の結晶構造が別々の構造として膨大に得られてしまう。AFIR法による探索では得られた構造から芋づる探索を行うため、同一の結晶構造の周りを重複して探索すること

になり、探索の効率が著しく低下する。これを解決するために周期構造の同一判定法を開発し実装した。

構造探索には 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及び応力の計算は SIESTA を用いた DFT 計算を行った(PBE + Grimme's dispersion^[3]/DZP)。探索の際には k 点サンプリングは $2 \times 2 \times 2$ とし、最終的に $4 \times 4 \times 4$ で構造最適化を行った。電子温度は 5 K とした。

【研究結果】 本手法を用いて窒化ホウ素の結晶構造探索を行った。まず B_2N_2 /単位格子について、ランダムに発生させた 1 つの構造から探索を行った。次に、 B_2N_2 /単位格子の探索で得られた構造を初期構造として B_4N_4 /単位格子の探索を行った。

3次元の結晶構造探索では、500 個程度の結晶構造を得た。図 1 に得られた構造の一部を示す。図中に示したエネルギーは最安定構造の *c*-BN を基準としたときの相対エネルギーである。また、B 原子と N 原子の位置が入れ替わった置換型欠陥を持つ構造も得られた(図 2)。



図 1. 探索で得られた構造

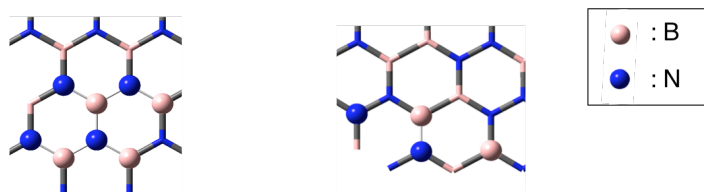


図 2. *h*-BN シート(左)と置換型欠陥を持つ構造(右)

これら以外にも多数の安定な新奇構造が得られた。さらに、2次元の結晶構造探索では *h*-BN や様々なシート状の新奇構造が得られた。同様に 1次元の構造探索では BN ナノリボンや BN ナノチューブなどを含む構造が得られた。詳細な結果については当日報告する。

【参考文献】

- [1] S. Maeda, T. Taketsugu and K. Morokuma, *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014).
- [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu and K. Morokuma, *Chem. Rec.*, in press.
DOI: 10.1002/tcr.201600043
- [3] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787, (2006).