

結晶構造予測法の

氷科学、地球惑星科学、高压物質科学への応用

飯高敏晃

戎崎計算宇宙物理研究室

<http://www.iitaka.org/>

1. はじめに

物質は与えられた温度と圧力のもとでその自由エネルギーを最小にするような構造をとる。たとえば、1気圧のもとで水を冷やすと0℃で氷になり熱すると100℃で水蒸気なる。そして構造の変化は物質の物理的・化学的性質を大きく変化させる。いったん物質構造が実験測定により決定されると、その物質の各種物性を量子物質科学計算により計算し、実験や観測結果と比較して議論することができるようになる。温度を制御する実験は古くから行われてきたが、近年の高压実験技術の進歩により圧力を制御する実験も広く行われるようになってきた。

高压実験における結晶構造決定には、Spring-8に代表されるX線回折が非常に大きな役割を果たしてきた。中性子線回折はX線回折に比べて水素などの軽元素の検出に優れているなどの特長を持ち、氷・水素化物・含水鉱物の測定に活躍が期待される。ラマン散乱や赤外線・テラヘルツ光吸収スペクトルは、分子振動・格子振動の測定を通して、結晶対称性、相転移に関する間接的情報を与える。いずれの方法においても、結晶中の原子位置を完全に決定できるわけではないので、理論計算を含めた各手法から得られる情報を総合的に考慮する必要がある。とくに実験そのものが困難である極端条件下では理論計算による結晶構造予測が不可欠である。

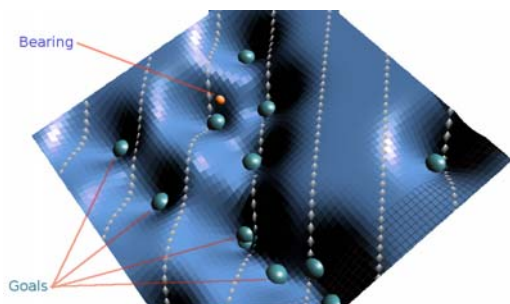
与えられた温度・圧力条件および化学組成のみを入力データとして結晶構造を予測する、「第一原理結晶構造予測法」のアイデアは長い歴史を持っているが、結晶構造の探索空間の膨大さと計算機能力の限界からその実用的予測能力は疑問視されることが多かった[J. Maddox, Nature 335, 201 (1988)]。しかしこの数年になって、並列計算機能力の向上と各種アルゴリズムの改良により、比較

的単純な系 ($T=0K$ における単元素系など) においては、かなり信頼できる結果が得られるようになってきた。講演では氷科学、地球惑星科学、高压物質科学への応用例とともに第一原理結晶構造予測法を概説する。

2. 結晶構造予測法とは

原子位置の関数として自由エネルギーが与えられたとき、評価関数としての自由エネルギーを最小 (極小) にする原子位置を先入観なしに求める大局的最適化問題である。ただし、原子は或る周期境界条件を満たす結晶構造をとると仮定する。

評価関数：自由エネルギー $F(s, \{n_i\}, P, T; a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, \{\langle r_j \rangle\})$



図：自由エネルギー・ランドスケープ

探索空間：

粒子の種類： s

粒子数： n_i ($i=1, \dots, s$)

単位胞： 格子定数 a, b, c と格子ベクトル間の角度 α, β, γ

粒子座標： r_j ($j=1, \dots, N$), 全粒子数 $N = \sum n_i$

初期ランダム構造の生成：

非物理的な高エネルギー構造の排除による探索効率化

- 最小原子間距離の制限
- 結晶対称性 (空間群) の援用

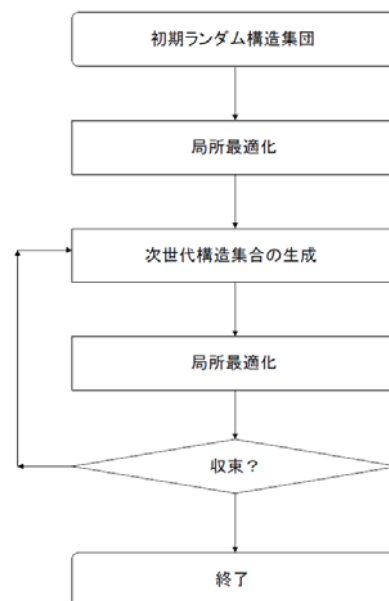
局所最適化：

自由エネルギーが極小になる結晶構造を求める。一般の密度汎関数法電子状態計算パッケージを利用できる。

- 構造最適化 ($T = 0 \text{ K}$)
- 定温定圧分子動力学 ($T > 0 \text{ K}$)
- 古典分子動力学の援用 (エネルギー精度マルチスケール法)

大局的最適化：

- ランダムサンプリング法：「ランダム構造生成」と「局所最適化」のみを多数回行い最良の構造を選ぶ。次世代の構造を生成しない。
- GA (Genetic Algorithm)：構造の「交配」、「変異」等を通じて次世代の構造を生成し、最適構造を探索する。
- PSO (Particle Swarm Optimization)：構造の「群れ」の運動方程式から次世代の構造を生成し、最適構造を探索する。
- Simulated Annealing、拡張アンサンブル法 (マルチカノニカル法など)、メタダイナミクス：この3方法は、定温定圧分子動力学の拡張版であり、最適構造が初期構造の近くにあるときに特に有効である。局所最適化と大局的最適化の中間的性格を持つ。



結晶の力学的安定性：

収束した構造について力学的安定性を検証する。

フォノン振動数 $\omega(q) > 0$ (全て波数 q に対して)

弾性定数 C_{ij} について Cauchy の安定性条件

なぜ、「高圧下」か。

- 高圧を利用した新材料合成は工業的に重要である。圧力をパラメータとして自由エネルギー・ランドスケープを制御することにより新物質を合成できる。
- 高圧下では、自由エネルギーのエントロピー項を無視できてポテンシャルエネルギーだけを考えれば良い ($T=0$ と近似) ことが多い。
- 高圧下では、原子間距離が短くポテンシャルエネルギーに占める分散力

の効果が小さい。⇒LDA/GGA 近似が有効である。

有限温度効果

有限温度への拡張には、まずフォノン計算（線形応答、基準振動）を用いた準調和近似を用いる。準調和近似の利点は、比較的簡単に広い温度範囲の自由エネルギーを評価できるほか、温度効果のみならず零点エネルギーによる核量子効果も自動的に考慮される点である。さらに高温では、温度一定分子動力学などによる熱力学的積分を利用して非調和効果も含めた自由エネルギーを評価する。また、たんぱく質の構造予測でよく使われるマルチカノニカル法、レプリカ交換法などを結晶構造予測に適用する可能性について検討する。

古典近似

結晶構造予測で重要なのは最適化構造のみであり、最適化の途中の計算は必ずしも正確である必要はない。したがって、最適化の初期の段階では第一原理的に計算されたポテンシャルエネルギーの近似として、経験的古典ポテンシャルを用いて計算を加速することができる。

3. 応用例

結晶構造予測法および関連した手法の応用例として、高圧下でのメタン分子の安定性、シラン・水素複合体、氷の結晶多形、メタンハイドレート、水素ハイドレートおよびマグマの構造計算などを紹介する。

参考 URL

理研八十八年史、大型放射光 ～物質・生命科学の担い手～

<http://www.riken.go.jp/r-world/info/release/riken88/book/riken88-02-02.pdf>

新学術領域研究「高温高圧中性子実験で拓く地球の物質科学」:

<http://yagi.issp.u-tokyo.ac.jp/shingakujutsu/index.html>

計算班:

<http://www.iitaka.org/~neutron/theory.html>

「Hydrogen gas: Under pressure」:

<http://www.rikenresearch.riken.jp/eng/research/6495>

「世界最小のマグマをスパコンのなかに創る」:

<http://yagi.issp.u-tokyo.ac.jp/shingakujutsu/images/newsletter4-1.pdf#page=18>