

超球面探索法における計算コスト削減と結晶構造予測への適用

令和3年9月

和歌山大学大学院システム工学研究科

箕土路 祐希

Computational cost reduction in calculations using the
scaled hypersphere search method and its application to
crystal structure prediction

September 2021
Graduate School of Systems Engineering
Wakayama University
Yuuki MIDORO

概要

物質の固体状態での結晶構造は、化学的・物理的性質に大きく寄与することから、材料設計の観点から非常に重要である。本研究ではすでに結晶構造の予測において一定の成果を上げている超球面探索法と、種々の計算高速化の手法を組み合わせることで、計算コストを削減しつつ結晶の構造の予測を行う。今回は大きく分けて RNM 近似・PDrCA 法・充填率関数の 3 つの方法を超球面探索法と組み合わせている。

まず、すでにリチウム結晶の遷移構造決定において成果を上げている、Rapid-Nuclear-Motion 近似 (RNM 近似) を、超球面探索法に取り入れ、シリコンの構造探索を行うことで、6 種類の結晶構造を得ることが出来た。得られた 6 種類の構造は、ダイヤモンド構造・ロンズレーライト構造、単純立方構造など様々な配位数を持ち、相対エネルギーや密度の観点からも多様な構造を得ることに成功している。RNM 近似下では、格子定数の 6 変数のみを超球面探索法の探索対象としているが、このような場合でも格子の歪だけでなく結合の解離や生成を伴うような相転移をトレースすることが出来た。

つぎに、結晶構造予測にかかるコストは、ポテンシャルエネルギー曲面の計算が多くを占めること、実際の結晶はたいいていの場合充填率の高い構造をとることから、超球面探索法における極小点・1 次鞍点の探索をポテンシャルエネルギー曲面上ではなく、充填率を参考に作成した関数の上で行うことを試みた。充填率関数は極小点で局所的に密な構造を与えるような関数を設計した。単体の系では、六方最密充填構造と面心立方構造を得ることに成功した。また分子性結晶の系 (本研究ではエタン) では、実際の結晶構造から充填率関数最適化を行う方法、ランダムな構造から超球面探索法で密構造を探索する方法、両方で実際の X 線結晶構造解析の結果に近い構造が得られている。このことから少なくとも無極性分子の系では充填率関数は実際の結晶構造を再現するのに有効であるといえる。

最後は PDrCA 法である。前述のエタンでは分子形状は固定していないが、当然分子形状を固定した方が、変数が少なくよりリーズナブルな計算ができる。ただしそのためには、その分子が取りうる立体配座を知っておく必要がある。小さな分子では通常の超球面探索法で配座探索ができるが、大きな分子では膨大な計算時間がかかる。PDrCA 法では、巨大分子の構造最適化に適用される microiteration 法を、化学結合でつながらない複数の原子を反応中心としてピックアップする。本研究ではこの方法で、グリシン分子の配座探索を行い、採用した計算方法と基底関数で再現できるすべての配座を再現することが出来た。

これらの方法は、今まで計算時間の観点から、不可能であったタンパク質のフォールディング問題やユニットセルに非常に多くの分子を含むような結晶の構造予測を現実的な計算時間で行えるようにできる可能性がある。

Abstract

The crystal structure of a solid-state material is critical from the viewpoint of the material design, because it greatly contributes to its chemical and physical properties. In this study, I combined the scaled hypersphere search (SHS) method, which has already achieved some success in the crystal structure prediction, with various methods tailored for computational cost reduction to predict crystal structures. In particular, I combined the rapid-nuclear-motion (RNM) approximation, the PDrCA method, and the packing rate function with the SHS method.

First, the RNM approximation, which has already been used to determine the transition state of solid-state lithium with the NEB method, was incorporated into the SHS method to search for the structure of silicon, and six different crystal structures were obtained. The six allotropes have a wide variety in the term of density and relative energies. In the RNM approximation, only the six variables of the lattice parameter are used for the SHS method. Even in such a case, phase transitions involving not only lattice distortion but also bond dissociation and formation can be traced.

Next, given that the calculation of the potential energy surface accounts for most of the cost of crystal structure prediction, and given that actual crystals usually have a structure with a dense packing, I searched for minima and first-order saddle points not on the potential energy surface, but on a packing rate function. The packing rate function was designed to render a locally dense structure at the minima. In the simple substance system, I succeeded in obtaining a hexagonal close-packed structure and a face-centered cubic structure. In the case of a molecular crystal system (ethane in this study), I obtained structures close to those obtained by X-ray diffraction, both by optimizing the packing rate function from the actual crystal structure and by searching for dense structures from a random structure using the SHS method. This indicates that the packing rate function is effective to reproduce the actual crystal structure, at least for systems of nonpolar molecules.

The last method is the PDrCA method. In the case of ethane (search on a packing rate function), the molecular shape is not fixed. Evidently, if the molecular shape is fixed, there are fewer variables, and more reasonable calculations can be performed. However, in that case, it is necessary to know the possible conformations of the molecule. In the PDrCA method, the microiteration method (which is usually employed for structural optimizations of large molecules) is applied such that atoms that are not connected by chemical bonds act as reaction centers. In this study, I used this method to search for conformations of the glycine molecule, and were able to reproduce all the conformations that can be reproduced by the adopted calculation level and basis sets.

These methods have the potential to make it possible to predict the structure of protein folding and crystals that contain a very large number of molecules in a unit cell, which has not been possible in terms of computational time.

目次

1	序論	1
2	計算方法	6
2.1	NEB法	6
2.2	GRRM法	7
2.3	SHS法	8
2.4	microiteration法	15
2.5	PAW法	18
2.6	自由エネルギー	19
3	結晶における座標	20
3.1	分率座標	20
3.2	カーテシアン座標	20
4	ゼロ点振動エネルギーの取り扱い	21
5	RNM近似とGSHS法によるシリコン結晶の探索	22
5.1	概説	22
5.2	計算方法	22
5.3	計算結果	22
5.4	まとめ	37
6	充填率探索	38
6.1	概説	38
6.2	計算方法	38
6.2.1	目的関数	38
6.3	計算結果	39
6.3.1	単体（単一原子系）	39
6.3.2	化合物（分子性結晶）	41
6.4	まとめ	46
7	グリシンの探索	47
7.1	概説	47
7.2	計算方法	47
7.3	計算結果	48
7.4	まとめ	54
8	結論	55
9	引用文献	56
10	謝辞	58

11	本論文に関連する学術論文.....	59
12	本論文に関する学会発表.....	60
13	Supporting Information.....	61
13.1	DFTB+計算レベル.....	61
13.2	VASP 構造最適化計算レベル.....	66
13.3	VASP バンド計算レベル.....	67
13.4	エタン結晶の座標.....	80
13.5	グリシン探索結果のサマリー.....	82

1 序論

固体の化学物質は、規則性のないアモルファスか、規則性のある結晶に分類できる。結晶の場合、その原子の並び方（パッキング）によって異なる物理的性質を示す。例えば炭素であれば、ハニカム構造のシートが累積した形のグラファイトであればへき開性を示し、ダイヤモンドであれば高い硬度を示す。また電気的特性の面からもグラファイトは導電性を示すが、ダイヤモンドは絶縁性を示す。つまり化学物質はその組成とパッキングから物理的・化学的性質が決定されるといえる。通常、合成する化合物や分子がどのようなパッキングをとるかはわからない。もし、合成前に目的物質の結晶構造がわかれば、目的の物性を持つ化合物や分子を、めどをつけて開発することができ、効率的な材料開発が可能となる。

近年量子化学計算の理論の発展と、コンピューターの高性能化により、結晶構造から物理的性質を理論的に導くことが容易になってきている。つまりインプットとなる結晶構造さえわかれば、目的物質の物性を計算によって前もって予測できる。化学的組成や分子構造から結晶構造を求めることは「結晶構造予測」「Crystal Structure Prediction (CSP)」と呼ばれ長年研究されている。

物質は安定な構造をとろうとする性質があるため、現実の結晶構造はポテンシャルエネルギーが極小となる点（安定構造・平衡構造）となる。つまり計算科学における結晶構造予測は数学的には原子の位置、繰返し周期の単位（ユニットセル）の形状を変数としたポテンシャルエネルギー関数の極小点探しになる。

これらの方法は多数提案されており、例をいかに列挙する。

- 焼きなまし法（Simulated Annealing : SA） [1]
- ミニマホッピング法（Minima Hopping : MH） [2]
- 盆地ホッピング法（Basin Hopping） [3]
- メタダイナミクス法（Meta Dynamics） [4]
- 遺伝的アルゴリズム [5]
- 粒子群最適化法（Particle Swarm Optimization : PSO） [6]

いずれの方法ももっともエネルギーの低い（最も安定な）結晶構造を見逃さないように設計されている。これはもっともエネルギーの低い構造が最も安定であり、現実表れやすいからである。その際安定構造を見つけるため、ほとんどの結晶構造予測方法は 2 番目以降にエネルギーの低い構造を見つけてストップしないような工夫がなされており、たいがい多数の構造を予測する。

遺伝的アルゴリズムは Oganov らによって USPEX [7] というプログラムとして提供されており、最も有力な結晶構造予測ツールの一つである。これは、まずランダムな構

造を生成し（第一世代と呼ばれる）、エネルギー的に有利な結晶構造同士を組み合わせたり（交差）、またはランダムな構造変化を与える（突然変異）することで新たな世代を作成する。これにより世代を経るごとに有力な結晶構造が残り、最終的にエネルギー的に有利な結晶構造を得ることができる。

メタダイナミクスは、分子動力学(MD)に基づく方法であり、MDトラジェクトリが通過したポテンシャルエネルギー上のくぼ地を随時、フィッティング関数を足しこむことで、埋めてゆきながら、既存のくぼ地にとらわれず、新しいくぼ地を探す方法である。

ミニマホッピング法は、構造最適化によってエネルギーのローカルミニマムに落ち込んだ構造を、分子動力学によってそのミニマムの領域から脱出させる。構造最適化とMDを繰り返すことで、新しいミニマムを次々と見つけて最終的にグローバルミニマムを見つけることができる。

これらの方法はいずれも、すべてのローカルミニマム（安定構造）を見つけることができるかと保証されていない。

また安定な結晶構造と同様に、ポテンシャルエネルギーの1次鞍点に相当する点（遷移構造）もまた重要である。結晶は熱や圧力によって別の安定な結晶構造に遷移する（構造相転移）。そのような場合1次鞍点を通る場合が最もエネルギーの障壁が少なく済むからである。遷移構造から求められる最急降下の軌跡は固有反応座標(IRC)と呼ばれ、計算上の化学反応経路を与える。遷移構造を求める方法としては以下がある。

- Linear Synchronus Transit : LST
- ドラッグ法 (Drag)
- Elastic Band : EB
- Locally Update Plane : LUP
- Nudged Elastic Band : NEB

NEB法はもっとも有力な遷移構造決定のアルゴリズムである、NEB法は反応経路をばねに見立て最も合理的な反応経路に収束させる方法であり、仮想的なばね定数を設定して計算を行う。NEB法は様々な工夫によってばね定数の大きさの違いによる反応経路のずれが出ないようにしている。またNEB法はすでに結晶に適応した改良法（SSNEB [8], G-SSNEB [9]）などが開発されている。上記の方法はすべてすでに反応物と生成物がわかっている場合にしか適用できない。

1次鞍点は2次元で表すと次のような図1になり、数学的には2次微分行列の固有値が1つだけマイナスで、勾配が0の点である。

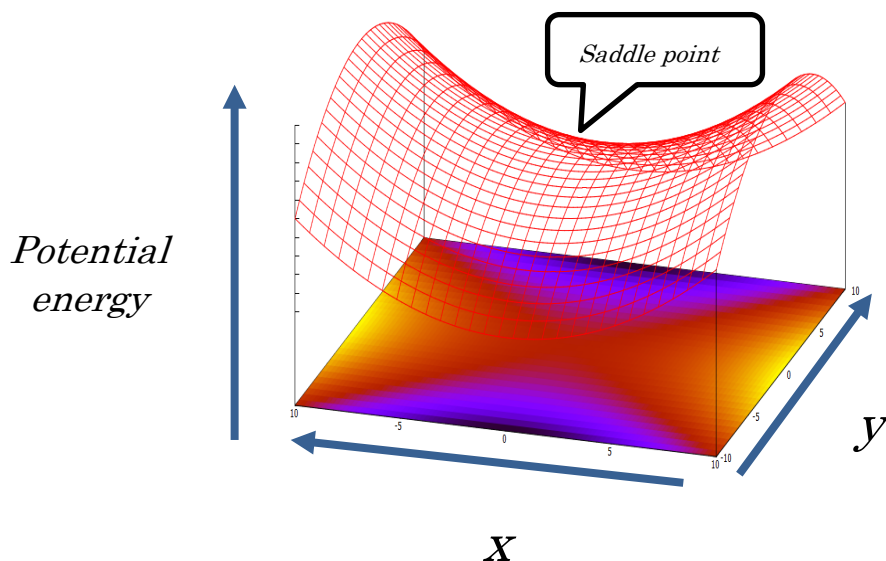


図 1 2次元における 1次鞍点の概略図。xy 平面のカラーはポテンシャルエネルギーを表す。Gnu plot を用いて描画。

IRC は、この固有値がマイナスの方向に勾配に沿って少しずつ構造を変化させて得られるパスのことである。基本的に 1つの IRC は安定構造 1-遷移構造-安定構造 2をつなぐことになり、このような 1つの遷移構造を持つ化学反応は「素反応」と呼ばれる。この際、安定構造から遷移構造へ至るポテンシャルエネルギーは「活性化エネルギー」と呼ばれ、反応を起こすのに必要なエネルギーとなる。このエネルギーが大きいと反応はほとんど起こらないといえるので、そのような場合「速度論的に安定」といわれる。安定構造 1と安定構造 2のエネルギーで、安定構造 1のエネルギーが非常に低いときは「熱力学的に安定」という。ただし活性化エネルギーが小さい場合「熱力学的に安定」でも、「速度論的に安定」とはならない。

また IRC に沿って遷移構造から変化していく際に、2方向にエネルギーの溝が現れる場合がある。このような反応は「bifurcation」「反応分岐」と呼ばれ非常に興味を持たれている題材であるが、今回の研究では取り扱わないこととする。また同様に光反応についても今回の研究では取り扱わない。

ここで安定な結晶構造は繰返しの周期が短く、原子数の少ないユニットセルで表現できる場合が多いが、構造相転移では安定構造 A 中の一部に安定構造 B をとる小さな領域が発生したり、線状の断層ができることが知られており、計算上でもそのほうがエネルギー障壁が低いことが報告されている[9]。よって結晶の安定構造の予測に比べ遷移構造の予測は、ユニットセルに含まれる原子数の多さにより、変数が多くなり、電子

状態計算と結晶構造予測に時間がかかるので難しい。

変数の多さに起因する計算コストの大きさは、分子でも存在する。そこで単一分子では化学反応にかかわる重要な部分を量子科学計算(QM)・それ以外の部分を分子力学(MM)で計算する QM/MM 法とより一般的な ONIOM 法[10]が発明されている。またそれに伴って、重要な部分に着目した構造最適化方法も考案されている。

例えば Microiteration 法[11]は QM/MM のために開発された構造最適化手法である。Microiteration 法では構造最適化をマクロイタレーションとマイクロイタレーションの 2 つの手順に分解する。マクロイタレーションでは主要部分（主に QM 部分）の構造最適化をマイクロイタレーションでは周辺部分（主に MM 部分）の構造最適化を行う。マクロイタレーションの構造最適化ステップ 1 回ごとにマイクロイタレーションで周辺部分構造最適化を行う。周辺部分の最適化を多く行うことで、中心部分のコストのかかる QM 計算を少なくすることが出来る。

同様な近似が周期系（結晶）でも存在する。Rapid-Nuclear-Motion(RNM)近似[8]と呼ばれる方法は、周期系の変位（ユニットセルの変形）に対して、原子位置の変位が十分早いとする近似である。この近似を用いると、原子位置は常に現在のユニットセルに対して最も安定な位置に存在することになる。RNM 近似は NEB 法を結晶に適用する際に導入された方法であり、その方法を SS-NEB という。

現在の結晶構造予測や、タンパク質の構造予測などで、多数の方法が提案されており、アルゴリズム的には多数の安定構造を見つけることが出来るので、有用である。ただし、原子数の増大による、変数の増加や電子状態計算にかかる時間の増大など、計算時間に関する制約はいまだ存在する。つまり、これらの計算時間を削減できれば、より大きな系に対して、結晶構造予測や分子の異性体予測ができる。

今回、RNM 近似を使うことで、超球面探索法(SHS 法)によって結晶構造探索が可能であるかを確認する。結晶のユニットセルの自由度は 6 なので、この方法では、ユニットセル内の原子数にかかわらず、SHS 法による探索空間は 6 次元となり、大幅な探索空間の次元の削減を行うことが可能である。SHS 法はポテンシャルエネルギー上の極小点と 1 次鞍点、両方を探ることが出来る方法である。SHS 法の原理については後述する。SHS 法を採用する理由は従来の方法に比べ次のような特徴を持つからである。

- 1 つの安定構造から化学反応経路を網羅することができる
- すべての反応経路を追跡するので、反応経路でつながった異性体はすべて見つけることができる

また、現実の結晶構造が、ほとんど充填率の高い構造であることに着目して、充填

率の極大値を SHS 法で求め、得られた構造が現実の結晶構造に近い構造であるかを検討する。今までの結晶構造探索はほぼすべて、ポテンシャルエネルギー曲面上で行われており、この計算にかなりの時間がかかっている。仮に充填率で、現実の結晶構造に近い構造が得られるとすれば大幅な時間削減につながる。この方法で得られる計算上の結晶構造が既知の結晶構造に対してよい精度で一致すれば、未知の系に演繹することで、今まで計算コストの観点から、予測が難しかった巨大分子の結晶構造予測などを行うことができると考えている。

充填率に着目する方法は、先行研究が少しあり、高田谷らによるポテンシャルエネルギーに体積の逆数をかけたものを目的関数とする方法[12]がある。また分子を詰めるという観点に着目した方法として、Molecular Dynamics for Crystal Packing (MDCP)法[13]などがある。

2 計算方法

2.1 NEB 法

Nudged Elastic Band 法は生成物、反応物の配置空間上の 2 点を多数の中間構造（しばしば image とよばれる）で補完した仮想的な反応パスを徐々に最適な反応経路に近づけることで遷移構造を求める手法である。初期パスは任意に決定でき、もっとも単純な場合は生成物・反応物間を線形補間して経路上に均等に中間構造を配置することで表現できる線形パスである。

初期パスは最適な経路に比べると高い障壁エネルギーをもつので、最適な反応パスに近づけるために、パス上の各構造をエネルギーの低い構造に近づける必要がある。つまり反応パスの更新ステップで各構造をエネルギー勾配の逆方向に少しだけ動かす。ただしこの方法では均等に分配したパス上の構造がエネルギーの低い生成物や反応物側に集まり遷移構造付近のサンプリング密度が低下する。そのため隣接する構造を仮想のばねでつなぎ、各ステップでばねの力とエネルギー勾配に由来する力を合成してパス上の構造の更新を行う。

ただしばね定数の大きさによって最終的に得られるパスが大きく違うという問題が起こる。つまり、ばね定数が小さいときは、ばねの力が弱く構造間の距離を保つことが出来ない(Sliding Down)。逆にばね定数が大きい場合は、エネルギー勾配に比べてばねの力が十分大きいのでばねによるポテンシャルエネルギーを最小化するようにパスが線形に近くなってしまふ(Corner Cutting)。

このため Nudged Elastic Band 法では勾配による力はパスに垂直な成分のみを取り出し、パスに沿って各構造が生成物や反応物側に滑り落ちることを防ぐ (Sliding Down の解決)。そしてばねによる力はパスに水平な成分のみ取り出し、曲がったパスが直線になろうとする力を排除する(Corner Cutting の解決)。

この方法の特徴としては次のようなものが挙げられる。

- インプットとして 2 種類の構造が必要
- 着目した構造間の反応経路のみを発見する

2.2 GRRM 法

GRRM は Global Reaction Route Mapping (or Map)の略であり、全体反応経路地図またはその地図を作ること指す。SHS 法以前は全反応経路を探索する方法がなかったため、SHS 法を指して GRRM 法と呼ばれていた。ほかにも SHS 法を実装したプログラムパッケージが GRRM1.22, GRRM11 と呼ばれており、SHS 法実行のキーワードも GRRM であり、SHS 法=GRRM 法と認識されていた。

しかしその後、もう一つの全反応経路である人工力誘起反応法(AFIR 法)が開発された。そのため SHS 法の基本アイデアである ADDF 法と AFIR 法を合わせて GRRM strategy と総称されることとなった(図 2)。

また SHS 法は ADDF 法を実行するための方法の一つととらえることができる (現状では ADDF 実行できる方法は SHS 法のみ)。

この方法は NEB 法と比べた際に次のような有利な特徴がある。

- インプットとして1つの安定な構造が必要
- すべての反応経路を網羅できる



図 2 GRRM 法の概要。GRRM 法は ADDF 法と AFIR 法の 2 種類からなる。

2.3 SHS 法

今回の研究で採用した SHS 法[14][16]について解説する。ここでポテンシャルエネルギー上の極小点を平衡構造(Equilibrium Structure : EQ)と呼ぶ。ある平衡構造(EQ)から遷移構造(Transition Structure : TS)を経由して、別の EQ' もしくは解離構造(Dissociation Channel : DC)に至る場合のエネルギープロファイルの典型例を図 3 に示す。DC に向かう場合はレナードジョーンズポテンシャルやモースポテンシャルのようにポテンシャルが平たんに近づいてゆく。EQ' へ向かう場合はポテンシャル曲線が滑らかにつながるように EQ・EQ' まわりの 2 つの放物線のクロスが回避される傾向があると知られている。つまり図に示すように物質がある反応経路をたどるときそのエネルギープロファイルは EQ 点での 2 次関数近似(調和ポテンシャルと呼ぶ)から下側にずれる傾向がある。これを非調和下方歪み(Anharmonic Downward Distortion : ADD)とよび、これをたどって遷移構造を探すことを ADD-following(ADDF)と呼ぶ。ADD は次の式で定義される。

$$\text{ADD} = \text{調和ポテンシャル} - \text{実ポテンシャル}$$

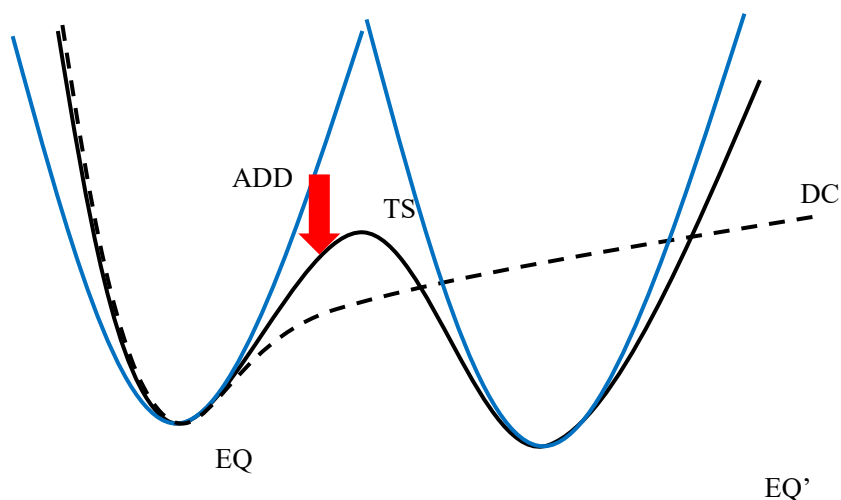


図 3 化学反応における典型的なエネルギープロファイル。破線が DC に至る経路、実線がもう一つの EQ に至る経路である。どちらの場合も調和ポテンシャル(青の実線)より下側にひずんでいる(ADD: 赤い線で示している)。

どの方向に ADD が大きいかを判定するためには、調和ポテンシャルが同じ値になる場所の実ポテンシャルの極小点を探すこととなる。EQ 周りでの調和ポテンシャル(放物面近似)は Hessian の固有ベクトル方向によって曲率の程度が異なるため、Hessian の固有値で対応する固有ベクトルをスケールすることによって調和ポテンシャルの等エネルギー面は半径が一定の超球面となる。この超球面上でのポテンシャルエネルギーの最適化を行うことで ADD の極大点を探す、ADD は極小点におけるポテンシャルのテイラー展開の 3 次項以降に由来するが、超球面上で最適化を行うことで 3 次以上の微分計

算を避けることができ、計算コストが削減できる。

$$E(x) = E(x_0) + \frac{1}{1!} \frac{\partial E}{\partial x} (x - x_0) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} (x - x_0) + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 E}{\partial x^3} (x - x_0) + \dots (1)$$

上式は EQ の位置 x_0 におけるテイラー展開の式である。ここで、EQ では勾配が 0 となるので 1 次の項は常に 0 となる。そして調和ポテンシャルは、

$$E_p(x) = E(x_0) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} (x - x_0) (2)$$

で表せるので、調和ポテンシャルと実ポテンシャルの差である ADD は以下の式で表すことができ、テイラー展開の 3 次項以降に由来することがわかる。

$$ADD = E_p(x) - E(x) = \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 E}{\partial x^3} (x - x_0) + \dots (3)$$

超球面を広げながら ADD 極大点を計算することで得られる一連の点を SHS パスといい擬似的な反応経路となる。この手順を超球面探索法(SHS 法)といい、質量荷重座標を使用しない場合は一般化超球面探索法(GSHS 法)という。

最後に SHS パスの極大点を最適化して、遷移構造と固有反応座標 IRC を求めることで、ある平衡構造からつながる反応経路を知ることが出来る。

超球面上において、すべての ADD 極大点を探し出すため初期は超球面上をサンプリングしてスプライン補間によって超球面上のポテンシャルエネルギー極小点(ADD 極大点)を判定していた。しかしこの方法では次元が大きくなるにつれてサンプリング点の数が膨大になるという問題があった。この問題の解決のために逐次最適化消去法 (Iterative Optimization Elimination 法 : IOE 法)が開発された。IOE 法では超球面上で 1 度見つけた極小点(ADD 極大点)を $\text{Acos}^3\theta$ の関数で穴埋めすることにより、超球面上からとりのぞくことができる。つまり超球面上における構造最適化と IOE の繰り返りで超球面上のすべての ADD 極大点を検出できる。

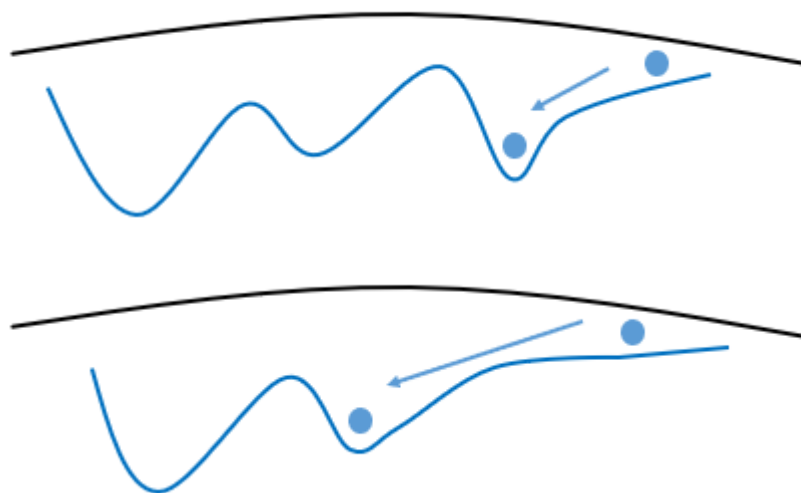


図 4 超球面上でのポテンシャルエネルギーの概略図(箕土路：修論より引用)。黒線が調和ポテンシャルで青線が実ポテンシャル。一度発見した超球面上の極小点を穴埋めすることで、同じ出発点から構造最適化を行っても別の極小点(ADD 極大点)を検出することができる。これを繰り返すことで黒線と青線がほぼ重なりすべての ADD を検出したことを判定できる。

SHS 法には様々なバリエーションがある。

- すべて(Full)の ADD を検出する「*f*-ADDF」法。[14]
- 大きな(Large)ADD のみ追跡する「*l*-ADDF」法。[17]
- Microiteration 法と組み合わせた hybrid 法である「 μ -ADDF」法。[18]
- 2 点間(double-end)の ADDF を行う「*d*-ADDF」法

l-ADDF 法では追跡する反応経路の数を n とすると超球面上で $3n$ 個の ADD 極大点を検出する。そのうち ADD の値が大きい $2n$ 個のみ反応経路の追跡を行い、先着 n 個の反応経路が見つかった時点で、残りの n 個の追跡を中止する。

μ -ADDF 法では基本的に、ADDF の各構造最適化ステップの合間に、反応外部の最適化 (マイクロイタレーション) を行う。ただし、反応中心の最適化において、分子全体の Hessian (2 次微分行列) を計算して、それを、反応中心の Hessian に修正する。これによって SHS 開始時の基準座標のスケールに、反応外部の情報も取り込むことが出来、より効率的な反応経路探索ができる。Microiteration 法の詳細については次章で詳しく解説する。

d-ADDF 法では 2 種類の入力構造から、2 点間の反応経路上に存在する EQ, TS を見つける方法である。EQ を見つける方法は SCW, TS を見つける方法は 2PSHS と呼ばれている。

ADDF 法は GRRM プログラムと GOPT プログラムに実装されている。GRRM プログラムは複数バージョンが出ており基本的に新しいバージョンが、それより古いバージョンの上位互換となる。

- GRRM 1.22
- GRRM 11
- GRRM 17
- GRRM 20

また、GOPT は分子に限らず一般の問題を解決できるようにプログラムされている。そのため、IODATA というファイルをインターフェースとして、関数値の受け渡しをする必要があり、関数計算プログラムはユーザー側で用意する必要がある(図 5)。

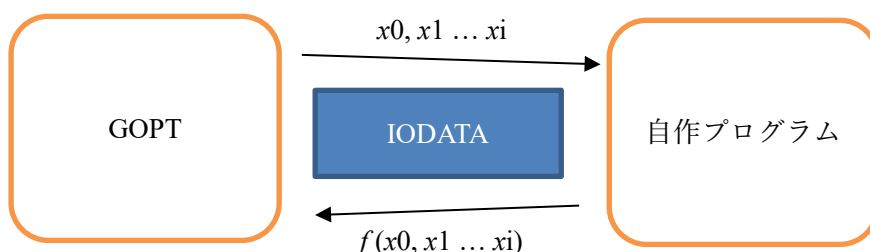


図 5 GOPT と自作プログラム間の動作概略図

初期の GOPT はインターフェースが 1 種類しかないため、GRRM のような並列計算を行うことはできなかった。そこでインターフェースのファイル名を IODATA_Px(x は 0 からの連番)とすることで同時に複数の ADDF を行うことを今回の研究で可能とした。並列化はマルチスレッドではなく、マルチプロセスで行っている。スレッドとプロセスの違いは下記のように、メモリを共有しているか・していないかの違いである(図 6)。

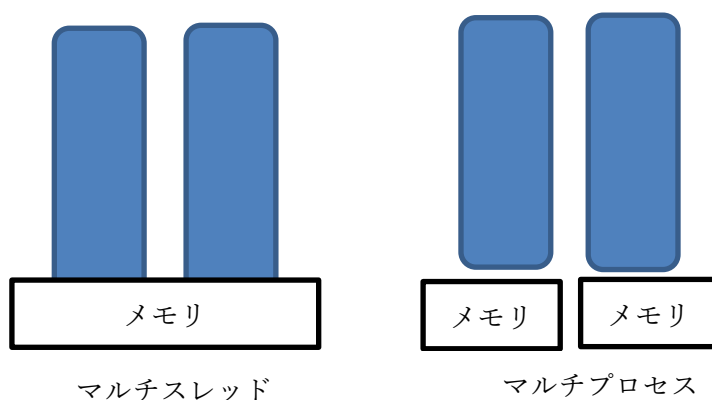


図 6 マルチプロセスとマルチスレッドの違いのイメージ図

マルチプロセスの実現には MPI という規格を用いている。マルチスレッド計算はメモリを共有するため基本的に 1つの PC 内でしか計算ができないが、マルチプロセスの場合は複数の PC にまたがった計算が可能である。つまり下記のような機構で GOPT の MPI 並列計算は動くことになる(図 7)。

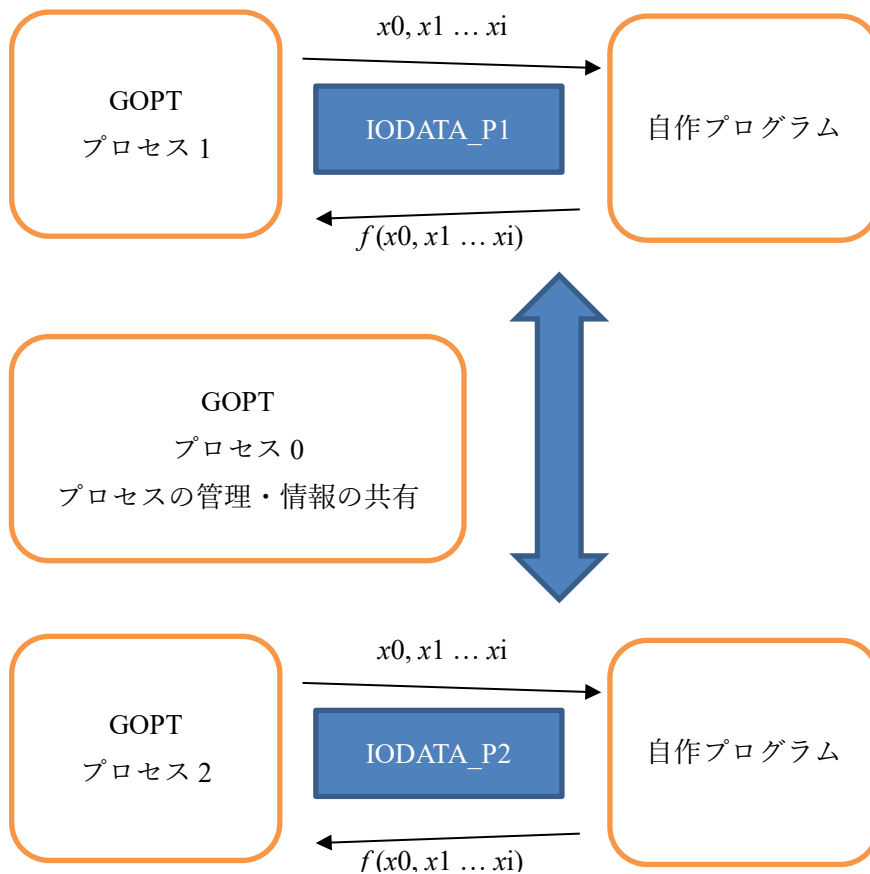


図 7 マルチプロセス化した GOPT の動作イメージ図。

また、microiteration 法を行うため、主要な変数 x 以外にも y を IODATA 経由で与えることが出来るようにした。その場合は与えられた変数 x, y に対して自作プログラムのほうで x を固定して y の最適化(microiteration)を行う必要がある。与える関数値も microiteration 後のものを渡す必要がある(図 8)。

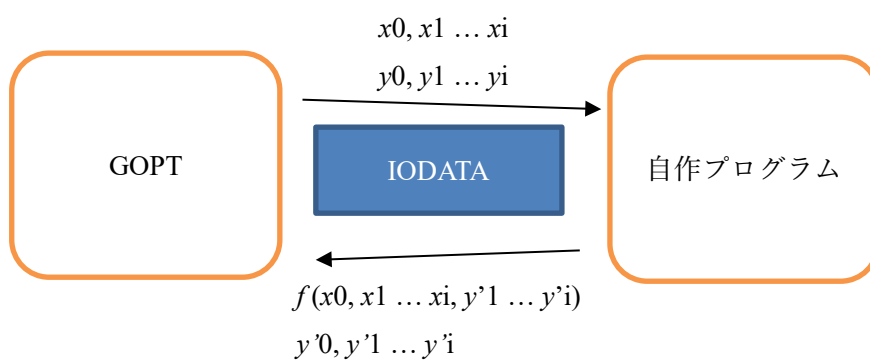


図 8 microiteration 法に対応させた GOPT のイメージ図

2.4 microiteration 法

microiteration 法は構造最適化の方法の 1 種類であり、非常に変数の多い巨大分子などの計算に用いられる。通常最適化は下のフローのようなアルゴリズムから成り立っている。構造変化の際のアルゴリズムは、方法によってさまざまだが、基本的に勾配の方向そのまま、もしくは勾配とヘシアンの情報から計算した 2 次近似放物面の極小方向に、構造を変化させる。構造変化の大きさは小さなステップを踏むか、探索方向に対して極小値になるまで大きく進む方法がある(図 9)。

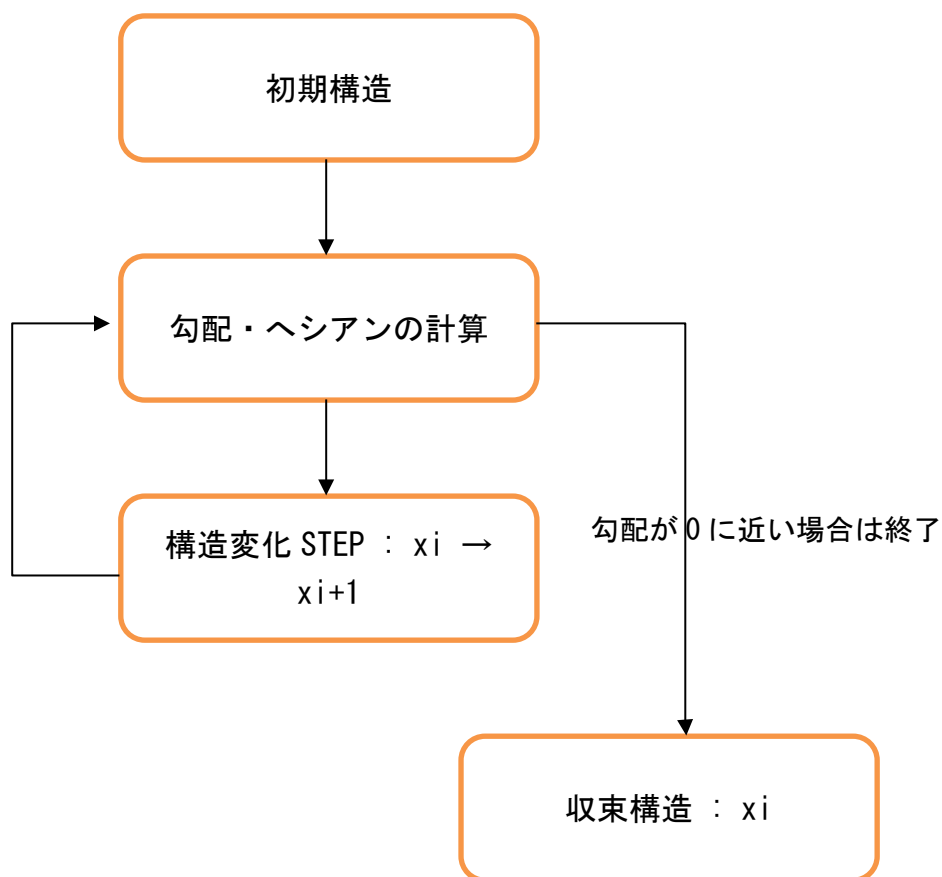


図 9 通常の構造最適化のサイクル図

Microiteration 法では分子を重要な部分とそうでない部分に分けて、構造最適化の繰り返し周期で別々の取り扱いを行う。重要な部分は通常の構造最適化のルーチンで扱い、そうでない部分は常に極小値に落とし込む。通常の構造最適化ルーチンが Macroiteration と呼ばれ、その繰り返し周囲に挿入された、最適化ルーチンのループを Microiteration と呼ぶ。場合によっては構造変化 STEP で分子全体を構造変化の対象とする場合もある(図 10)。

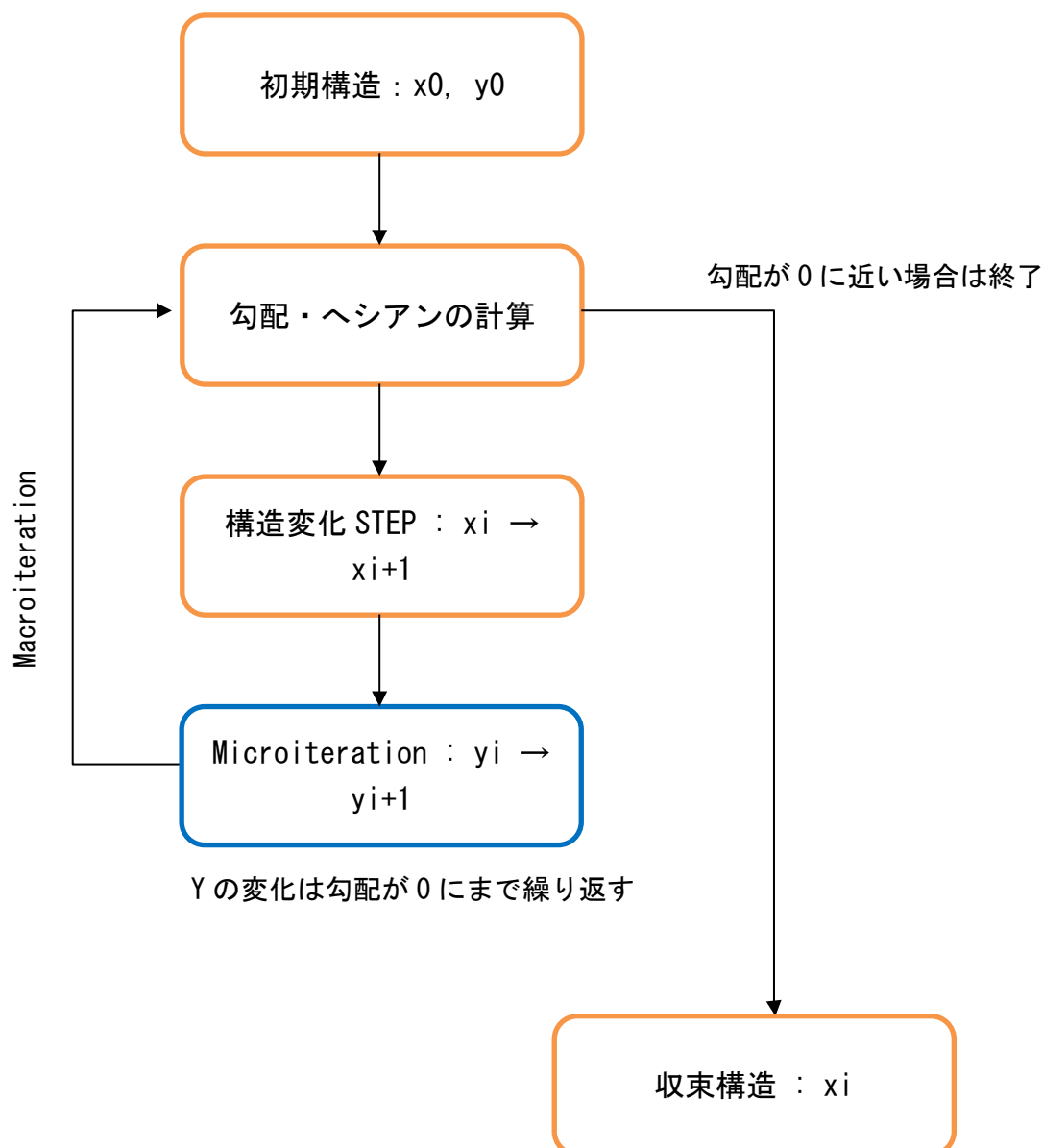


図 10 microiteration 法を導入した構造最適化のサイクル

また Microiteration で扱われる部分を分子力場 MM、Macroiteration の行われる部分を量子化学計算 QM で計算することによって、計算コストの多い MM 計算を多く行い、代わりに計算コストの重い QM 計算を少なくすることで全体の計算コストを下げることが出来る。

2.5 PAW 法

分子や結晶の安定性を知るためには、その系が持つエネルギーを知る必要がある。結晶の計算では、PAW 法と呼ばれる方法が第一原理の計算方法として広く使用されており、ここで説明する。

第一原理の密度汎関数法において、平面波基底によって波動関数を展開する方法が行われている。しかしこの方法では内殻付近に局在した波動関数を表すために多くの波が必要である。そこで内殻付近の波動関数がある一定の半径内（マフィンティン半径）において補強した平面波で取り扱う APW 法が開発された。また内殻付近の波動関数に対する別のアプローチとして擬ポテンシャル法がある。擬ポテンシャル法では内殻付近のノード（節）の多い波動関数をノードなしの擬波動関数となるようにしている。この擬ポテンシャル法と前述の APW 法の改良である線形化 APW 法(LAPW 法) [19]を組み合わせる形で、Blöchl によって PAW 法[20]が開発された。

今回の固体の計算では、最終的にこの PAW 法を用いた電子状態計算によって、正確なエネルギーと安定構造を求めている。

基本的に PAW 法では、どこまで節の多い（エネルギーの高い）平面波で電子状態を表現するかという問題がある。電子状態計算に使用する平面波のエネルギー上限をカットオフエネルギーといい、このエネルギーが高いほど、精度の高い計算となる。

2.6 自由エネルギー

今回の研究では自由エネルギーやトータルエネルギーなど複数のエネルギーが出てくるため、この説で簡単に概要を説明する。

まず Gibbs の自由エネルギーは次の式のようになる。

$$G = H + PV = U - TS + PV \quad (4)$$

ここで H はエンタルピー、 U は内部エネルギー、 T は温度、 S はエントロピーである。

SHS 法で探索するエネルギーは、電子エネルギー E_{el} であり、内部エネルギーの一部である。内部エネルギーは、電子エネルギー（分子の場合重力のポテンシャルエネルギーへの寄与は電磁力に比べて小さいので、ポテンシャルエネルギー=電子エネルギーとなる）と原子核間反発エネルギー、並進運動エネルギー、振動エネルギー、回転エネルギーの和からなる。

$$U = E_{el} + E_{rep} + E_{tr} + E_{vib} + E_{rot} \quad (5)$$

またここで、電子エネルギー E_{el} と反発エネルギー E_{rep} の和をトータルエネルギーという。ただし核間反発まで含めたエネルギーを電子エネルギーということもある。

またこのトータルエネルギーに電子由来のエントロピーのみを補正したものを Mermin 自由エネルギーという。

$$M = E_{total} - TS_{el} \quad (6)$$

3 結晶における座標

結晶における座標を取り扱う際には 2 種類の取り扱い方がある。分率座標とカーテシアン座標である。

3.1 分率座標

原子の座標を格子ベクトルを基底ベクトルとしてあらわす方法。例えばユニットセルの真ん中に原子がある場合は(1/2, 1/2, 1/2)となる。この方法の利点は、ユニットセルをそのまま拡大した場合も空間群が保たれ、岩塩構造なら岩塩構造のままになる点である。ユニットセルの体積を変化させながら最適なエネルギーを探すことに特化している。

3.2 カーテシアン座標

原子の座標をÅ単位で表現する。例えばユニットセルが1辺2.0Åの立方体であれば、その中心に位置する原子は(1.0, 1.0, 1.0)と表せる。

4 ゼロ点振動エネルギーの取り扱い

固体・分子にかかわらず、絶対温度が 0K の場合も量子力学の観点から、原子は振動を行っている。そのためポテンシャルエネルギーだけでは正確に安定性の議論はできない。ただし今回は充填率探索の場合はそのような制約がないので考えなくてよい。また、グリシン・シリコンの探索の場合も、微妙なエネルギーの差異は反応速度には影響するが、安定構造と遷移構造のエネルギー順位が入れ替わることはほとんどないので、今回の探索では考慮していない。

正確には並進移動・回転運動のエネルギーも量子化されているが、そのエネルギー幅はほとんど小さく、エネルギー値は連続であると仮定してよい。そのため探索の際は温度を 0K としてこれらの効果を見逃している。

5 RNM 近似と GSHS 法によるシリコン結晶の探索

5.1 概説

シリコンはその元素の豊富さや半導体としての有用性から実験・理論の両面から研究されている。そこで RNM 近似と SHS 法の組み合わせをシリコンに適用することとした。シリコンの先行研究は minima hopping 法によるもの[21]等のほか、幾何学的なアプローチ（ケルビン問題）に基づくものがある[22]。これは、空間を埋め尽くす、多面体の組み合わせの解を、多面体の角に原子を、辺に結合を置くことで、結晶構造を作成するアプローチである。

5.2 計算方法

電子状態計算は DFTB(Density Functional Tight Binding)法、SCC-DFTB(Self Consistent Charge - Density Functional Tight Binding)法が実装されている DFTB+プログラム[23]を探索に使用した。計算方法は SCC-DFTB 法[24]を用いた、電荷の収束は 1×10^{-8} a.u.（電子 1 つ分の電荷が 1 a.u.）とした。SCC-DFTB 法は半経験的な電子状態の計算方法であり、電子状態計算において時間のかかる積分計算をパラメーターで置き換えるため計算が速く、計算量の多い今回の GSHS 探索に向いている。パラメーターは pbc-0-3 を使用した、これは結晶用のパラメーターである。

RNM 近似のための原子位置の最適化は DFTB+に実装されている方法を用いた、収束条件は 1×10^{-6} a.u. とした。得られた極小構造は、VASP[25]を用いて再度構造最適化してからバンド計算を実行した。

GSHS 探索は microiteration 法導入前の GOPT を使用し、原子座標は外部ファイルで管理した。

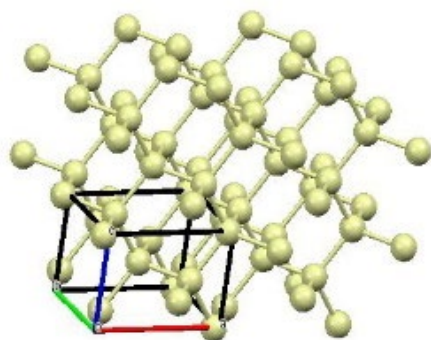
5.3 計算結果

探索の結果 6 種類のシリコンの多型が得られた。結晶構造の同一性は VASP の構造最適化した後のエネルギーと空間群から判定した。6 種類の構造と空間群、相対エネルギー、ユニットセルの体積を図に示す（ただしエネルギーは後述するバンド計算の条件のものである）。結晶構造の描画は、結晶構造の情報格納によく用いられている Crystal Information File (cif) ファイルを開くことのできる MERCURY プログラム[26]を用いた。

構造の精密化は次の条件で行った。

- 使用プログラム：VASP
- 汎関数：PBE
- エネルギーカットオフ：500 eV
- 自己無撞着エネルギーの収束判定： 10^{-8} eV

- k-points : Monkhorst-Pack 12×12×12
- 構造最適化収束判定 : 10^{-6} eV



名称 : ダイヤモンド構造

空間群 : $Fd\bar{3}m$

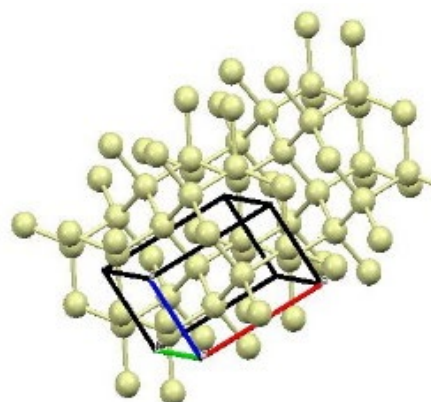
配位数 : 4

相対(Mermin)自由エネルギー : 0.00000 eV

相対トータルエネルギー : 0.00063 eV

ユニットセル体積 : 79.2 \AA^3

図 11 得られた構造 (ダイヤモンド構造) の結晶構造の図とその性質。



名称 : ロンズデーライト構造

空間群 : $P6_3/mmc$

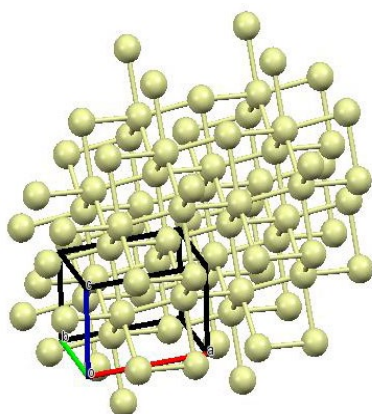
配位数 : 4

相対(Mermin)自由エネルギー : 5.90313 eV

相対トータルエネルギー : 5.91383 eV

ユニットセル体積 : 79.2 \AA^3

図 12 得られた構造 (ロンズデーライト構造) の結晶構造の図とその性質。



名称 : なし

空間群 : $Fmmm$

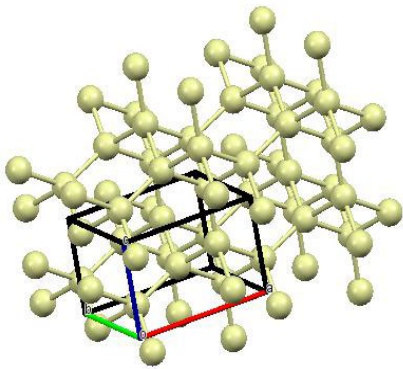
配位数 : 5

相対(Mermin)自由エネルギー : 0.93284 eV

相対トータルエネルギー : 0.95875 eV

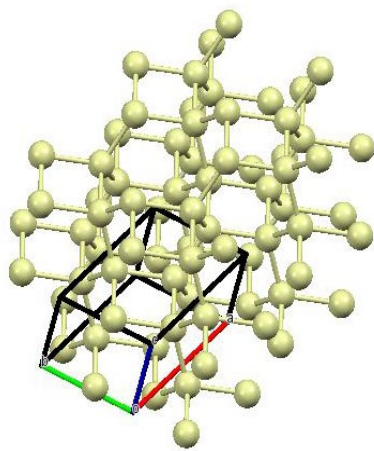
ユニットセル体積 : 68.6 \AA^3

図 13 得られた構造 (空間群 $Fmmm$ 構造) の結晶構造の図とその性質。



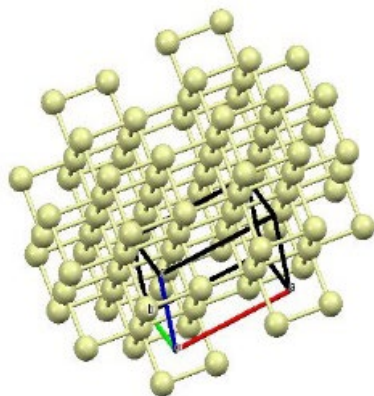
名称：なし
 空間群：*Imma*
 配位数：4
 相対(Mermin)自由エネルギー：2.80316 eV
 相対トータルエネルギー：2.80320 eV
 ユニットセル体積：93.7 Å³

図 14 得られた構造（空間群 *Imma* 構造）の結晶構造の図とその性質。



名称：body-centered-tetragonal (bct)
 空間群：*I4/mmm*
 配位数：4
 相対(Mermin)自由エネルギー：1.93457 eV
 相対トータルエネルギー：1.93457 eV
 ユニットセル体積：84.0 Å³

図 15 得られた構造（Bct 構造）の結晶構造の図とその性質。



名称：単純立方構造 simple cubic (SC)
 空間群：*Pmmm*（空間群判定のしきい値により
Pm $\bar{3}$ m と判定されなかったと思われる）
 配位数：6
 相対(Mermin)自由エネルギー：10.94590 eV
 相対トータルエネルギー：11.17123 eV
 ユニットセル体積：63.6 Å³

図 16 得られた構造（単純立方構造）の結晶構造の図とその性質。

ここで、原子の持つ結合の数（配位数）で、各構造を分類することが出来、4 配位構造は（ロンズデーライト構造をのぞき）ほかの構造に比べ、エネルギー的に安定であることがわかる。また、単純立方構造は自然界では α -ポロニウムにのみ見られる構造で、空間群は *Pm $\bar{3}$ m* である。今回空間群が *Pm $\bar{3}$ m* とならなかったのは、結合長の微妙な違い

によるものと考えている。また、5配位の $Fm\bar{3}m$ 構造は、シリコンの実験的に見つかった $Im\bar{3}m$ 構造に似ており、本質的に同じものであると考えている。 $Fm\bar{3}m$ と判定された理由は空間群判定の閾値によるものと考えている。

バンド計算は次の条件で行った。

- 使用プログラム：VASP
- 汎関数：PBE
- エネルギーカットオフ：500 eV
- 自己無撞着エネルギーの収束判定： 10^{-8} eV
- k-point：A-Flow プログラム[27]で生成

得られた、バンド分散の図を以下に列挙する（図 17～図 22）。バンド図の表示には p4VASP プログラム[28]を用いた。図中に書き込んだ横軸の記号は逆格子空間上の特殊点である。X と W は特殊点 X から特殊点 W をつなぐ逆格子空間上の直線におけるエネルギー準位の変化を表している。

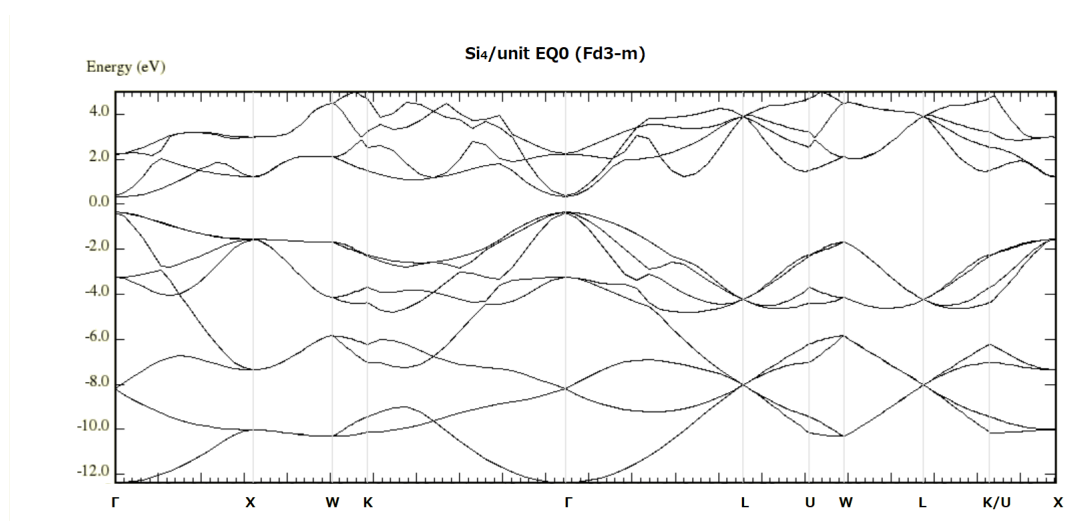


図 17 ダイヤモンド構造のバンド分散図。

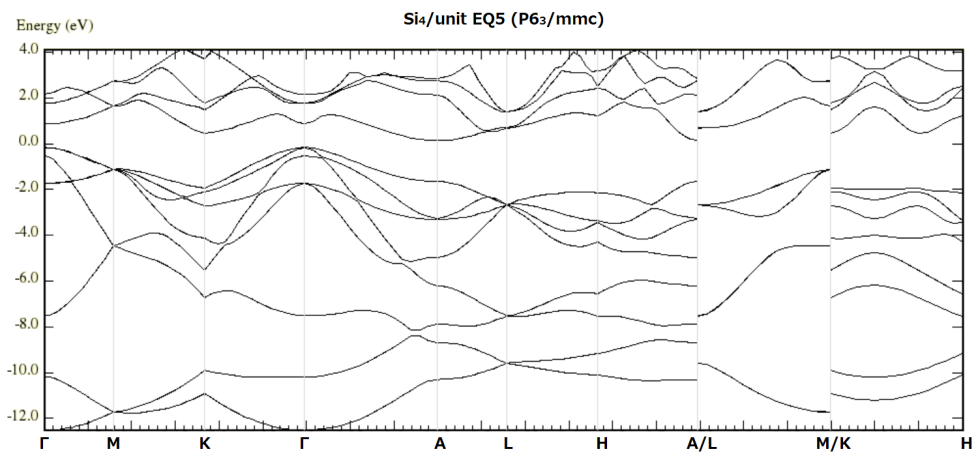


図 18 ロンズデーライト構造のバンド分散図。A/L, M/K で特殊点が連続していないためバンドの線が切れているように見える。

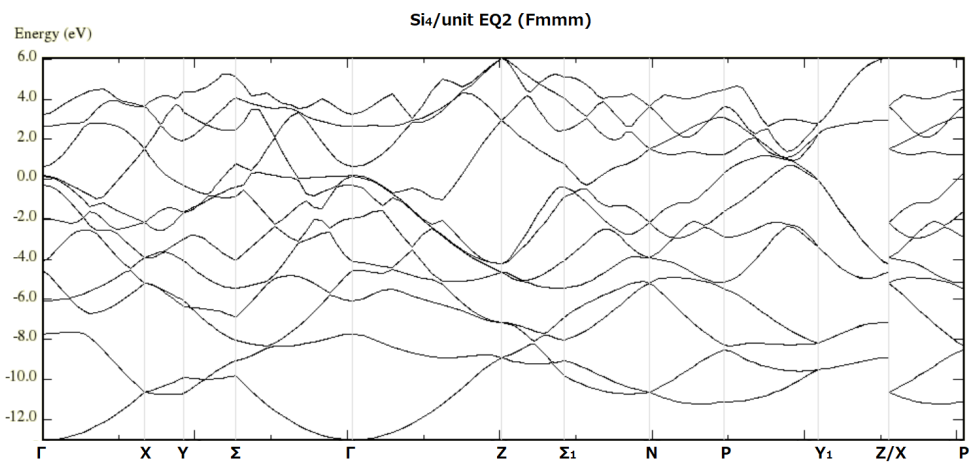


図 19 *Fmmm* 構造のバンド分散図。バンドギャップがなく金属的である。Z/X で特殊点が連続していないためバンドの線が不連続に見える。

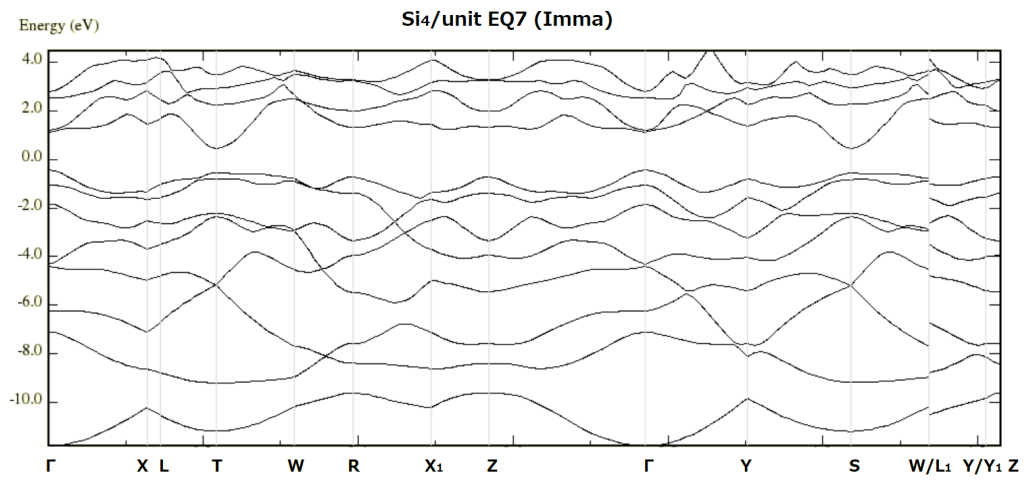


図 20 *Imma* 構造のバンド分散図。

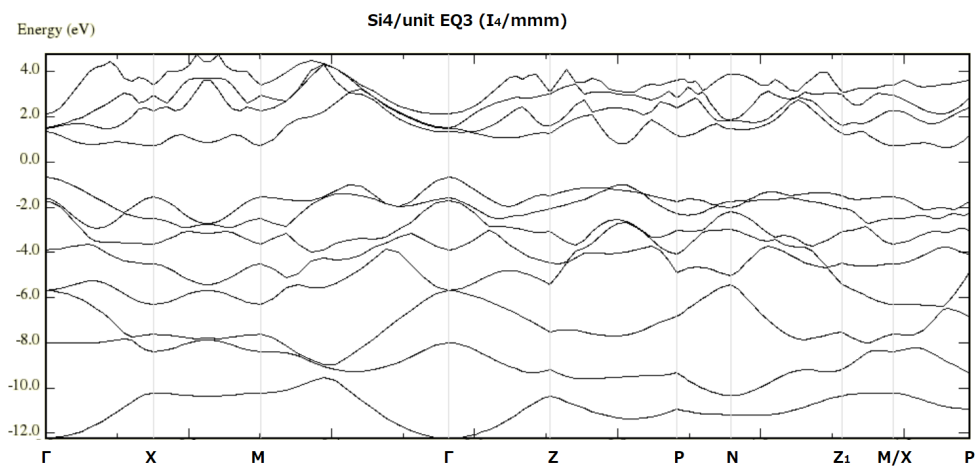


図 21 *Bct* 構造のバンド分散図。

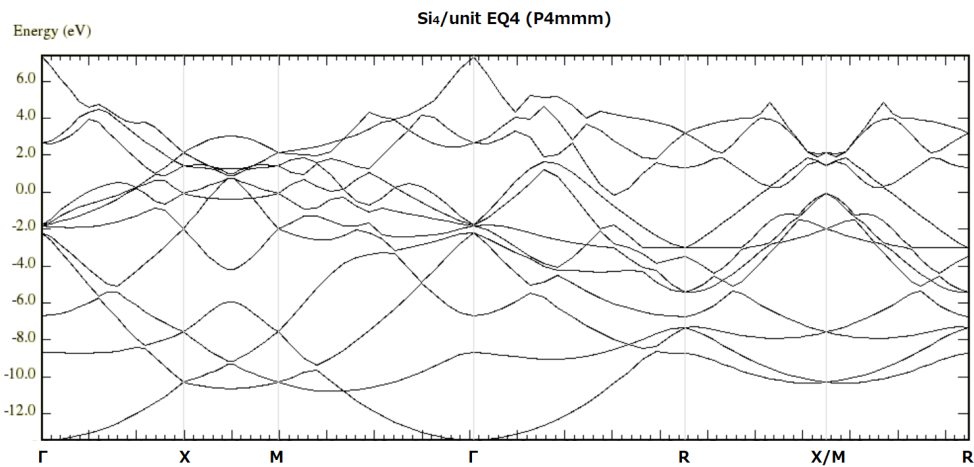


図 22 $P4mmm$ 構造 (SC 構造) のバンド分散図。こちらにもバンドギャップがなく金属的である。キャプションは $P4/mmm$ となっているが、この構造は空間群判定が難しく、プログラムや閾値によって違う値が出てしまう。

ダイヤモンド構造は、およそ 0.68 eV の直接バンドギャップを持つ。ただし一般にシリコンのバンドギャップは 1.1 eV 程度とされている。これは、密度汎関数法(DFT)ではよく見られる傾向で、バンドギャップが過小評価される。またこの中では、 $Fmmm$ 構造と SC 構造はバンドギャップを持たない導電体である。

今回の計算では、新規のシリコン構造は見つかっていない。すべて実験的に観測されているか、計算上で安定構造であると予測されている。

つぎに RNM/GSHS 法によって得られる遷移構造について述べる。DFTB+の計算レベルで得られた、遷移構造は図 23 に示す 1 つのみである。

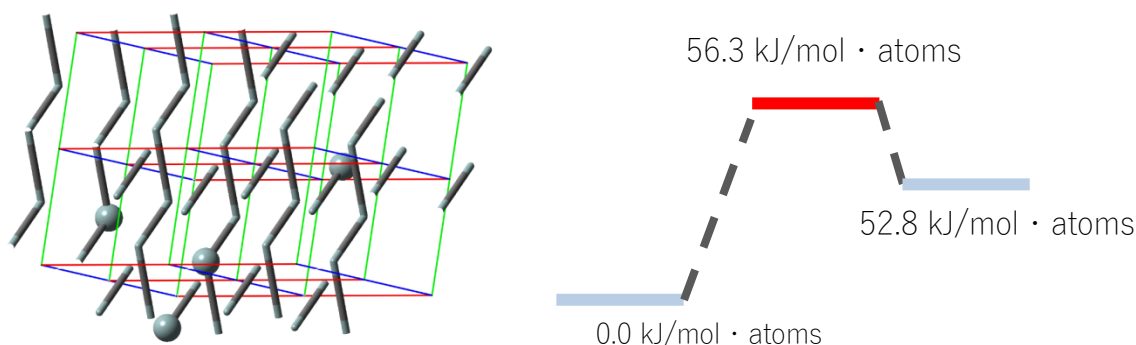


図 23 ダイヤモンド構造と $Fmmm$ 構造の間の遷移構造 (DFTB+の計算レベル)。

RNM/GSHS 法では遷移構造がほとんど見つからなかった。遷移構造の見落としは、後述の PDrCA 法でも確認されているので、1 部の変数を常に極小値に落とし込んでいくことが原因であると考えられる。

GRRM プログラムでは ADDF 時のログが残るため、ADDF 時のパス(SHS パス)の極大点を初期構造として、RNM 近似なしで遷移構造への最適化を行うことで 5 つの遷移構造を得ることができた。

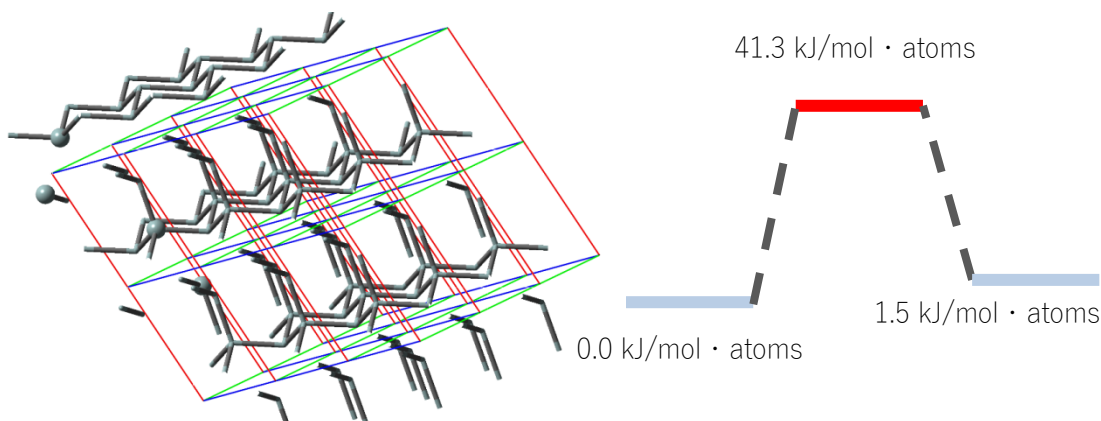


図 24 ダイヤモンド-ロンズデーライト間の遷移構造 (DFTB+の計算レベル)。相対エネルギーはダイヤモンドを基準、原子 1mol あたりのエネルギーを表示。

図 24 より a 軸方向 (赤線方向) の結合が切れかかっていることがわかる。4 配位の結合の 1 つが切れることで、3 配位からなる非平面グラファイト構造に近づいている。ダイヤモンド構造は椅子型シクロヘキサン構造が連結したような、非平面グラファイトが ABCABC スタックしたものと解釈でき、ロンズデーライト構造は ABAB スタックし

たものと解釈できる。つまりこの遷移構造は、ダイヤモンドの ABCABC スタックから
 ロンズデーライト構造の ABAB スタックに至るものである。

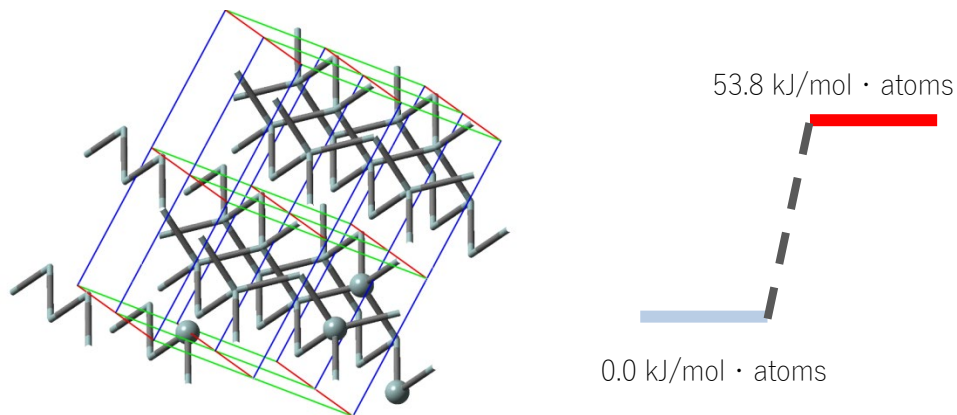


図 25 ダイヤモンド-ダイヤモンド間の遷移構造 (DFTB+の計算レベル)。相対エネルギー
 はダイヤモンドを基準、原子 1mol あたりのエネルギーを表示。

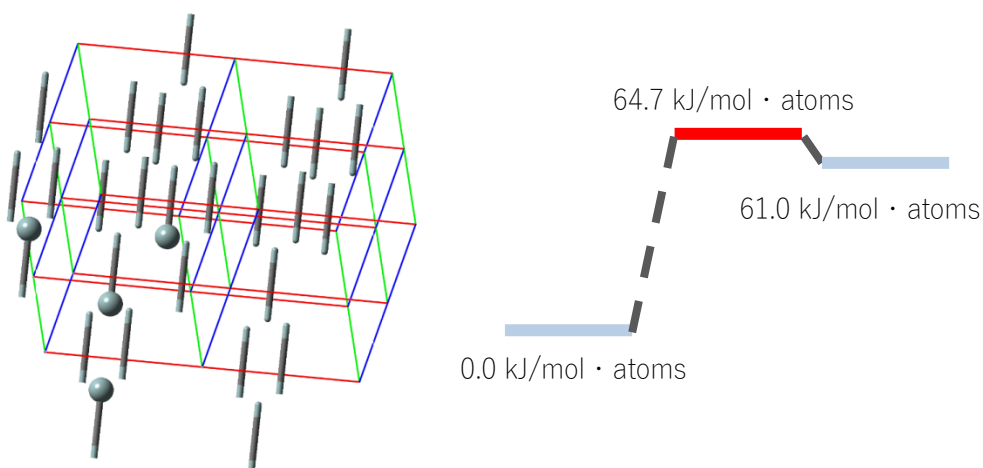


図 26 ダイヤモンド-*Pmmm* 間の遷移構造 (DFTB+の計算レベル)。相対エネルギーはダ
 イヤモンドを基準、原子 1mol あたりのエネルギーを表示。

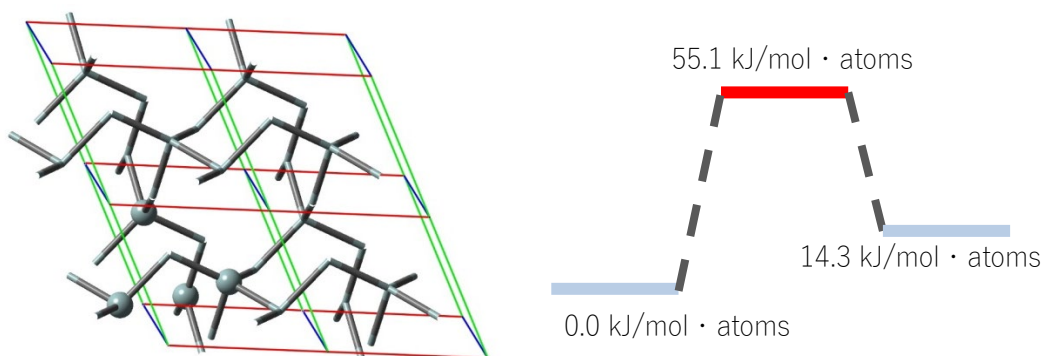


図 27 ダイヤモンド- $I4/mmm$ 構造間の遷移構造 (DFTB+の計算レベル)。相対エネルギーはダイヤモンドを基準、原子 1mol あたりのエネルギーを表示。

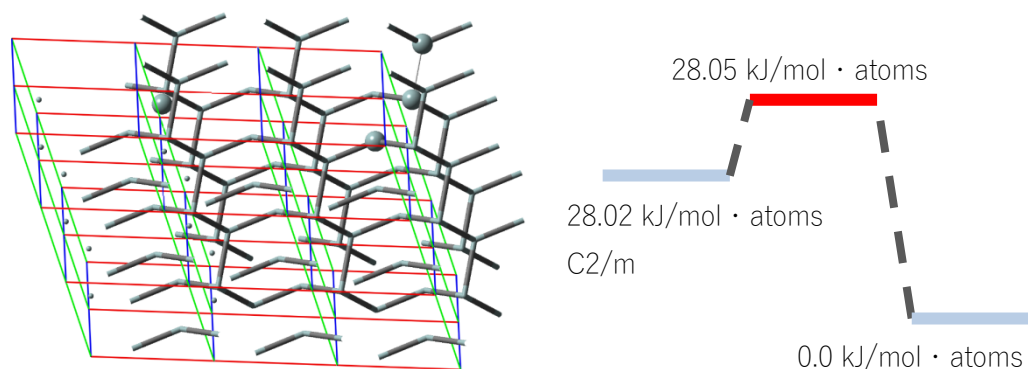


図 28 $C2/m$ - $Imma$ 構造間の遷移構造 (DFTB+の計算レベル)。相対エネルギーは $Imma$ を基準、原子 1mol あたりのエネルギーを表示。

図 23～図 28 までの遷移構造のうち、 $C2/m$ だけがダイヤモンド構造とつながっていない。ダイヤモンド構造を中心とした超球面探索で得られた SHS パスから最適化を行ったが、RNM 近似なしの IRC 計算を行うと $C2/m$ に到達した。

前述の安定構造のみでは熱力学的な安定性のみしか議論できなかったが、遷移構造を求めることで速度論的安定性を議論することができる。例えば図 28 では $C2/m$ 構造は遷移構造と約 0.03 kJ/mol の差しかないため、容易に $Imma$ 構造に至ると考えられる。

SHS パスからの最適化で遷移構造に到達したということは SHS パスの極大点は遷移構造に近いといえる。仮に最適化に失敗しても、 d -ADDF や NEB 法などは始点・終点の構造情報があれば、反応経路を計算することができるので、RNM/GSHS 法による探索の際の遷移構造の取りこぼしは、従来の方法を援用することで十分解決可能である。

3次元結晶だけでなく2次元結晶についてもシリコンのRNM/GSHS探索を行っており、その結果について報告する。

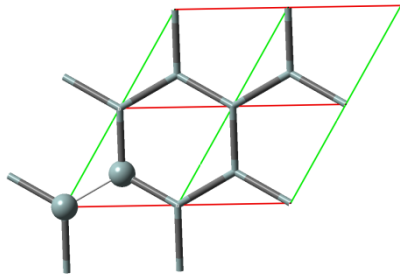
電子状態計算はDFTB+のSCC-DFTB法を用いた。電子の分布を決定する電子温度は0 Kとした。パラメーターは個体用のpbc-0-3。計算は2次元結晶について行うため、距離が20 Åのスラブモデルを用いた。

こちらのGSHS探索では、microiteration法/マルチプロセス対応型のGOPTを用いた。

スラブモデルとは、固体表面の計算を行う際などに表面同士相互作用をなくすため、距離を離して作るモデルである。



図 29 スラブモデルの概要図。縦方向には大きく距離を離すことで原子の相互作用を小さくして擬似的に2次元を表現する



Initial structure $C2/m$
 Buckled hexa-silicene
 0.0 kJ/mol • atoms

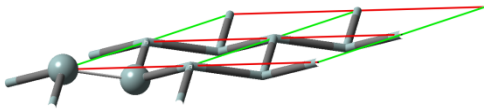
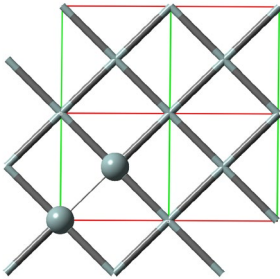


図 30 探索の初期構造であるシリセン。



Stable 2 $P4/mmm$
 Planar tetra-silicene
 34.5 kJ/mol • atoms

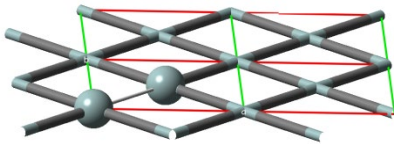
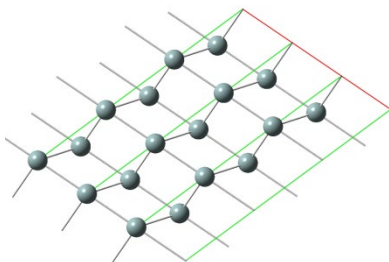


図 31 テトラシリセン



Stable 3 P1
 Tetra-silicene
 4.5 kJ/mol • atoms

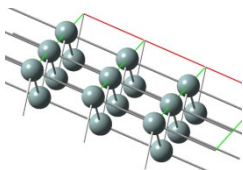
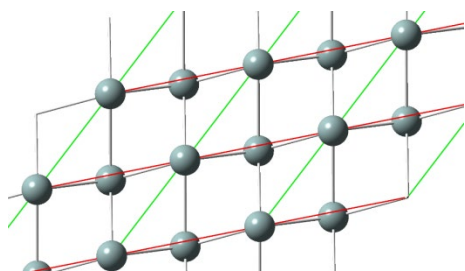


図 32 非平面テトラシリセン



Stable 4 $P2/c$
 Tetra-silicene
 27.6 kJ/mol • atoms

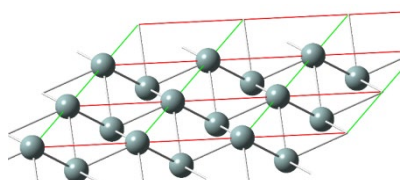
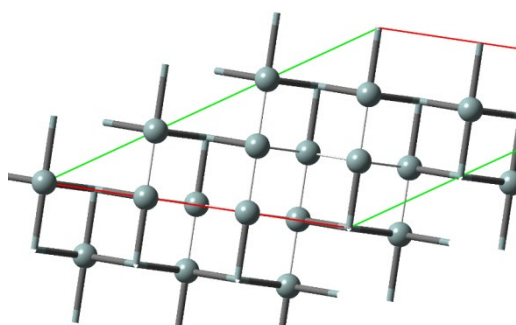


図 33 非平面テトラシリセン



Stable 5 $Pmma$
 Tetra-silicene
 -16.2 kJ/mol • atoms

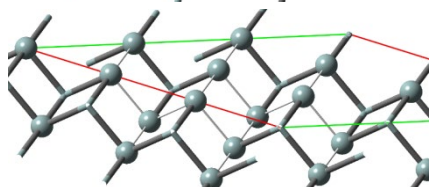
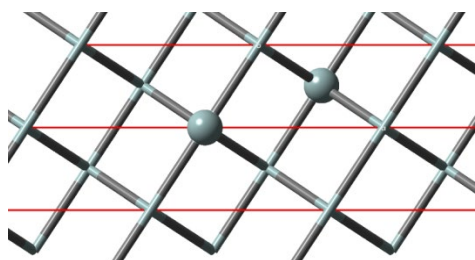


図 34 非平面テトラシリセン



Stable 6 $Pmma$
 Tetra-silicene
 1.1 kJ/mol • atoms

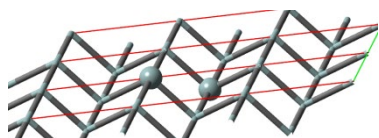


図 35 非平面テトラシリセン

今回の計算は2次微分計算を通常の Hessian と常に極小値に落とし込んでいる変数(今回は RNM 近似なので原子の変数)の影響を考慮した Effective Hessian の2種類で計算を行った。その結果を表1に示す。今回の計算では通常の Hessian を使用したほうが良い結果が得られたが、通常は Effective Hessian を使用したほうが良い結果が得られている。

表1 RNM/GSHS 法における2次元 Si₂/unit の探索。Hessian/Effective hessina による計算結果の違い。見つけた ADD の数は、初期構造の周りで見つかった ADD の数である。Effective Hessian の計算では、図30から出発して図31のみが見つまっている。

	Hessian	Effective Hessian
ADD の数	11	3
MIN の数	5	1
勾配計算回数	4413	2531
Hessian 計算回数	122	66
固有値 0	0.0639725	0.0462261
固有値 1	0.2445750	0.1124995
固有値 2	0.3214525	0.2081319

また、遷移構造も得られている。遷移構造と IRC を図 36 に示す。RNM 近似なしの IRC はパスの長さが短い。これは、原子の移動の分がパスの長さに含まれないためである。

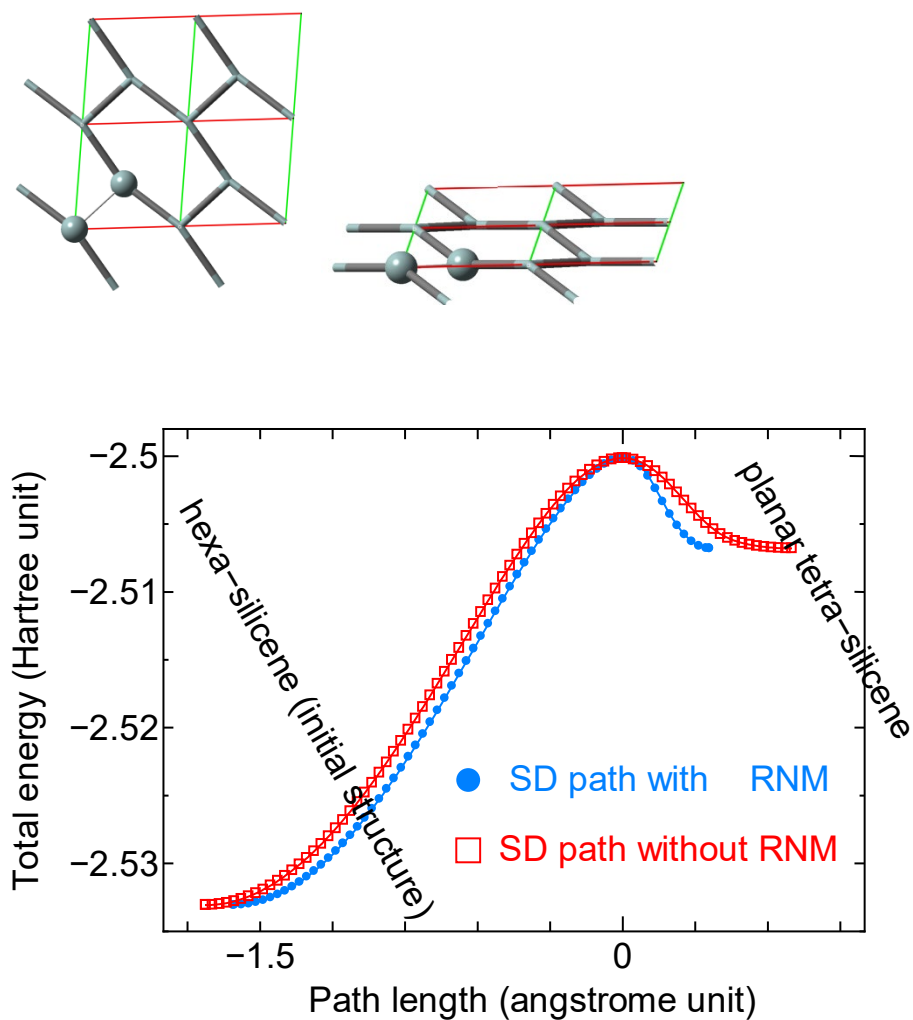


図 36 遷移構造からの IRC とエネルギープロファイル。横軸は反応経路の長さ。

5.4 まとめ

RNM 近似を用いて、ユニットセルのみを変数としても SHS 法によって、結合のリアレンジがあるような相転移経路を通ることが分かった。RNM 近似下でも NEB 法のような 2 点間法では結合のリアレンジが起こる相転移経路を見つけることが出来ることは既知であったが、1 点から探索を始める SHS 法においてもそのような経路をたどれると分かったのは新たな知見である。

また、遷移構造を見落とす場合があるがその場合も SHS パスから RNM 近似なしで最適化することで、遷移構造を見つけることができる。また *d*-ADDF 法や NEB 法などを使用することもできると考えられる。

6 充填率探索

6.1 概説

現実に観測される化学物質の構造は、密度の低いものは少なく、密度（充填率）が高いものが多いことが経験的に知られている[31]。そこで充填率の高い構造を SHS 法で探索して、充填率の極大点に相当する構造が SHS 法で追跡可能か、現実の結晶構造と対応するかを確かめた。実際の結晶構造探索は QM 計算によって構築される PES 上で行われることが多く、ここに多くの計算時間がかかる。充填率で探索が行うことが出来れば結晶構造探索の大幅なスピードアップが見込まれる。

6.2 計算方法

6.2.1 目的関数

目的関数は次のような特徴を持つように設計された。

SHS 法での探索のために、極小点に対応する構造が局所的にもっとも密であること関数上を滑らかに探索するため、関数と 1 次微分が連続であること次に、充填率関数設計のフローを紹介する。

まず充填率は次の式で表される。

$$\text{充填率} = \frac{\text{単位格子中の原子の占有する体積}}{\text{単位格子の体積}} \quad (7)$$

ここで単体の場合原子同士のめり込みがないとすると、充填率は単位格子を小さくするほど高くなる（分子の場合も、結合箇所以外の原子同士がめり込まなければ分子の占有体積は一定である）。そこでまず、目的関数 F を次のように置く。

$$F = \text{Volume} = \begin{vmatrix} a_x & 0 & 0 \\ b_x & b_y & 0 \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} \quad (8)$$

ここで Volume はユニットセルの体積であり、 a 軸、 b 軸、 c 軸の成分を並べた上記の行列式で表すことが出来る（ただし変数削減のため a 軸は x 軸上、 b 軸は xy 平面上固定）。これで関数が小さいときに充填率が高くなる特徴を持つこととなる。ただし、前項で原子同士がめり込まないという仮定を置いたので、この過程を実現するための項が必要になる。そこで次のようなペナルティ項を与える。

$$\text{Penalty} = \begin{cases} \sum \left(A \frac{R_i + R_j - d}{R_i + R_j} \right)^n & (R_i + R_j \geq d) \\ 0 & (d > R_i + R_j) \end{cases} \quad (9)$$

ここで、 A, n は任意に設定できる定数（ただし正の値）、 R_i は i 番目の原子の van der Waals 半径（vdW 半径）である。また、 d は原子間距離である。ここで各原子の vdW 半径の合計が、原子間距離より大きいときペナルティ項が加算されることとなる。これに

よって極小点において原子同士がめり込む状況を回避する。 i と j のペアはユニットセルの頂点の原子同士、ユニットセルの頂点とユニットセル内の原子、ユニットセル内の原子同士（第一近接セルまで考慮）について考えることとする。結局、

$$F = Volume + Penalty (10) \text{となる。}$$

6.3 計算結果

6.3.1 単体（単一原子系）

まず単体の系について当目的関数による探索を行った。探索には GOPT プログラム [32]の一般化超球面探索法を用いた。探索の対象の系はアルゴン(Ar)であり、もろもろのパラメーターは後述のものを用いた。ユニットセル中に 2 原子を含んでおり、1 つ目の原子は原点に固定されている。

$$A = 30$$

$$n = 2$$

$$r = 3.84 \text{ (Ar の vdW 半径の和)}$$

また単一原子では、ユニットセルが平面に縮退しやすいため追加のペナルティ関数を付ける。

$$Penalty4 = \begin{cases} \{A(\cos\theta - \cos30^\circ)\}^n (\theta \leq 30^\circ) \\ 0 (\theta > 30^\circ) \end{cases} \quad (11)$$

$$Penalty5 = \begin{cases} \{A(\cos\varphi - \cos30^\circ)\}^n (\varphi \leq 30^\circ) \\ 0 (\varphi > 30^\circ) \end{cases} \quad (12)$$

ここで θ は a 軸、c 軸間の角度、 φ は a 軸、c 軸の合成ベクトルと b 軸間の角度である。

単一原子の系で得られた結果を表 2、図 37 に示す。六方最密構造(Heagonal Closed Packing : HCP)構造と面心立方構造(Face Centered Cubic : FCC)が得られている。ただし空間群判定のしきい値によって空間群が本来と違うものがある。体心立方構造(Body Centered Cubic : BCC)は得られなかった。

表 2 2Ar/unit の探索で得られた構造。

構造	空間群	充填率
HCP 的	$I4/mmm$	75.86 %
HCP	$P6_3/mmc$	75.48 %
FCC	$Fm\bar{3}m$	75.48 %
FCC 的	$Fmmm$	76.82 %

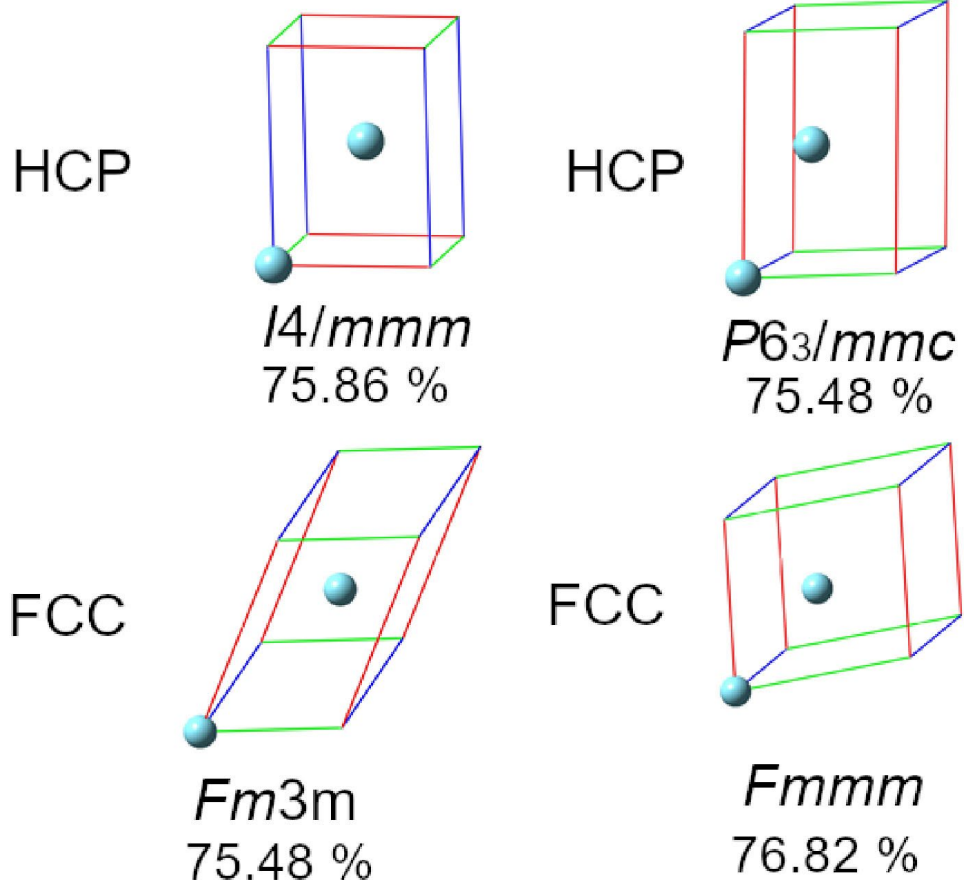


図 37 Ar₂/unit の計算で得られた 4 つの独立な構造。I4/mmm, P6₃/mmc, Fm3m, Fmmm の構造が得られている。

6.3.2 化合物（分子性結晶）

つぎに分子性結晶について当目的関数による探索を行った。探索の対象の系はエタン (C₂H₆)である。関数に設定するパラメーターは次のものを用いた。

$$A = 30$$

$$n = 2$$

$$r = 1.54 \text{ (C-C)}, 1.10 \text{ (C-H)}, \text{ Alvarez の値 [29] (vdW 半径)}$$

また結合のある原子ペアについては、以下のペナルティ式を用いる。これは結合の距離を保つため、近づいた場合でも離れた場合でも復元力を働かせる必要があるためである。ここで b は結合長、 d は原子間距離である。

$$P = \sum \left(A \frac{|b-d|}{b} \right)^n \quad (13)$$

初期構造はランダムな構造を最適化したものを用いた。結果として 10 個の構造が得られた。各構造の平均二乗偏差 RMSD と格子パラメーターを表 3 に示す。表から MIN-10 において、実測構造に近い値が得られていることがわかる。また、初期構造(MIN-0)と実測に近い構造(MIN-10)はかなり違う構造であることがわかる (図 38 左) MIN-0。右) MIN-10。エタン同士の C-C 間距離は近い値を持つが分子同士の相対配置はかなり違うことがわかる。)

また、ランダムな構造から探索を初めて実測に近い構造を得られたことから、充填率関数上でも実測構造へ続くパス（反応経路のようなもの）が存在することがわかる。このことから充填率関数では反応経路や遷移構造も発見できる可能性がある。

表 3 エタン結晶の探索結果、実験構造[30]との差異。RMSD は MERCURY で計算した。

	空間群	RMSD / Å	a	b	c	α	β	γ
実験	$P2_1/c$	0.000	4.226	5.623	5.845	90.0	90.41	90.0
MIN-0	$P1$	0.888	+1.665	-1.457	-0.124	+0.99	-21.64	+6.78
MIN-1	$P2_1/c$	0.841	+1.396	-1.515	-0.007	-0.04	-20.04	-0.01
MIN-2	$P2_1/c$	0.993	+1.449	-1.188	-0.248	-0.03	-24.18	+0.03
MIN-3	$P2_1/c$	2.406	+2.225	-1.590	-0.578	-0.02	-24.27	+0.03
MIN-4	$P2_1/c$	0.971	+1.353	-1.776	+0.701	0	-21.27	+0.04
MIN-5	$C2/c$	1.027	+3.349	-1.591	-0.543	+12.39	-33.13	+15.47
MIN-6	$P2_1/c$	0.816	+1.555	-1.492	-0.232	-0.02	-19.43	0
MIN-7	$P1$	0.888	+1.662	-1.458	-0.121	-0.01	-21.64	-6.68
MIN-8	$P1$	0.999	+1.274	-1.774	+0.771	-0.87	-21.50	-4.21
MIN-9	$P1$	1.000	+1.276	-1.775	+0.765	-0.06	-21.59	-4.18
MIN-10	$P2_1/c$	0.324	-0.405	+0.110	-0.093	-0.02	+1.44	0

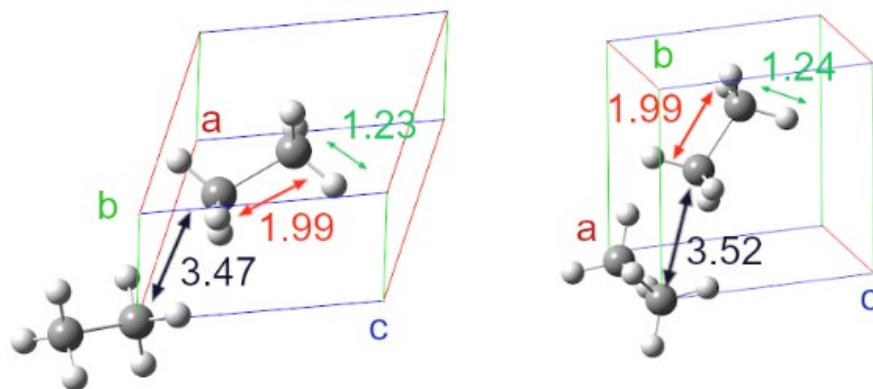


図 38 左) MIN-0。右) MIN-10。エタン同士の C-C 間距離は近い値を持つが分子同士の相対配置はかなり違うことがわかる。

MIN0-MIN10 までのすべての構造を図示する。図は沖氏の修士論文より引用[33]。

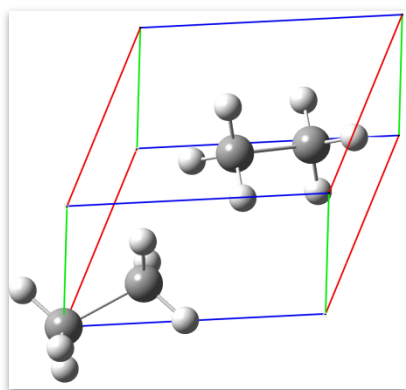


図 39 MIN-0

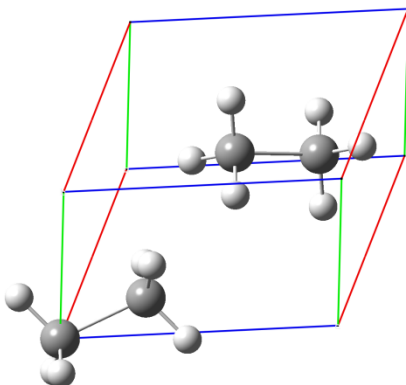


図 40 MIN-1

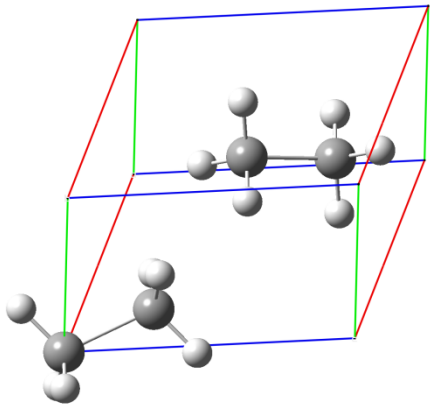


图 41 MIN-2

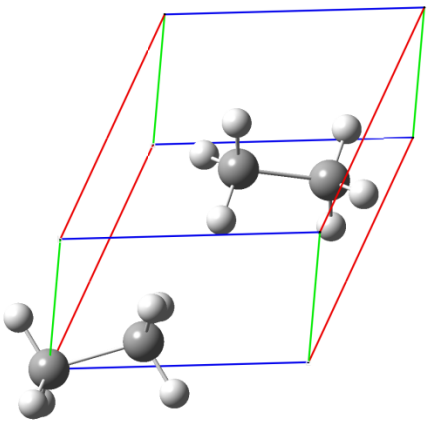


图 42 MIN-3

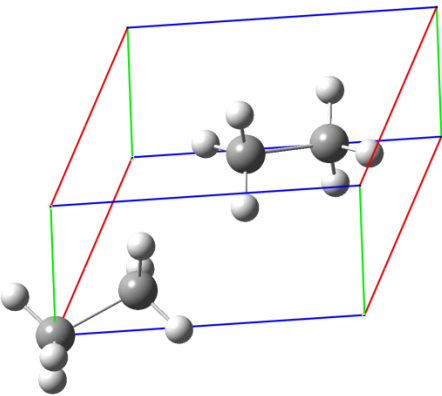


图 43 MIN-4

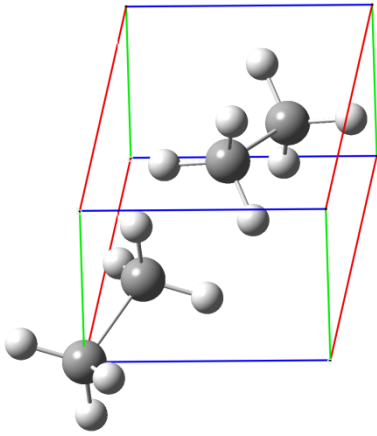


图 44 MIN-5

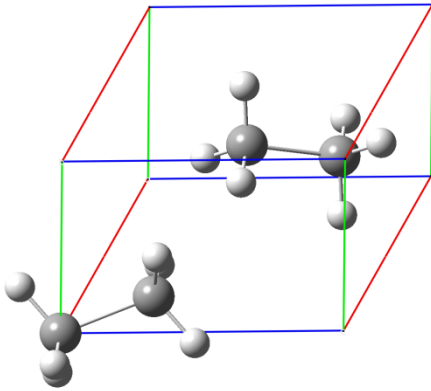


图 45 MIN-6

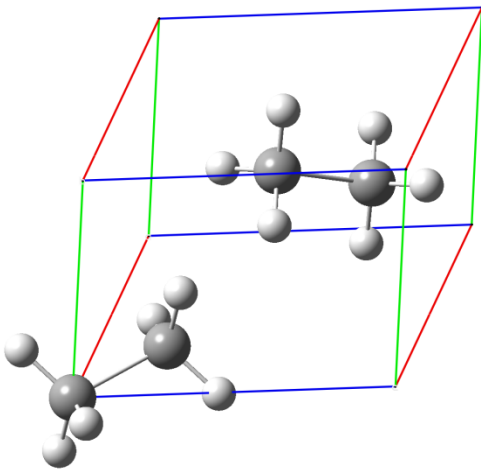


图 46 MIN-7

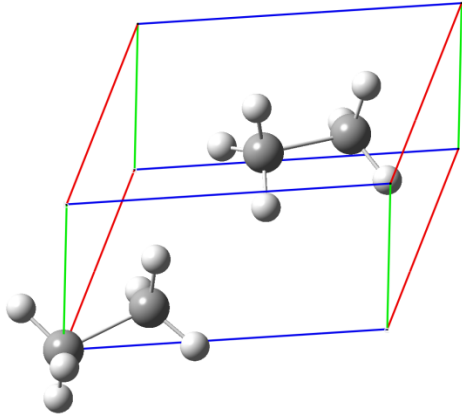


图 47 MIN-8

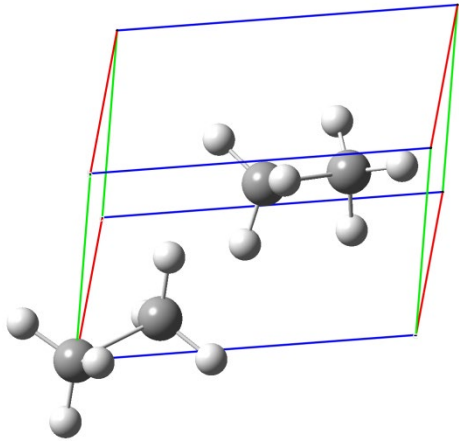


图 48 MIN-9

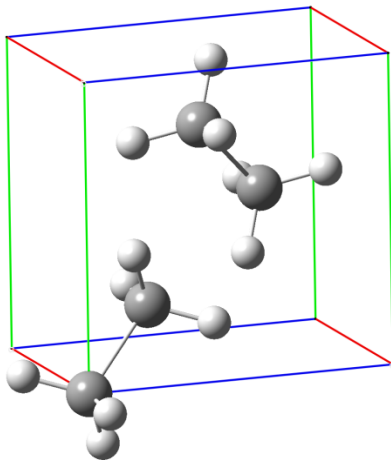


图 49 MIN-10

6.4 まとめ

充填率を参考にした目的関数によって実測構造からかなり遠い構造からも、エタン結晶の実測構造に到達することが分かった。このことから当目的関数の極小点の実測構造と対応しているだけでなく、それらが充填率における 1 次鞍点でつながっていることがわかる。このことから、当目的関数は最適化だけでなく SHS よる探索にも対応しているといえる。また、充填率における 1 次鞍点は、充填率の極小構造同士を結んでいる。充填率の極小構造が実測構造に対応していればそれをつなぐ 1 次鞍点は遷移構造に対応している可能性がある。

結合長は、C-C間が 1.99 Å, C-H間が 1.24 Å で実際の結合長から離れているが、これはペナルティ関数の係数を大きくすることで改善できる。ただし、数値がドラスティックに変化すると、微分値が大きくなりすぎる。そのため探索の間は、小さめの係数で探索を行った。また結合長は、電子状態計算によって改善できるため、充填率関数により探索では相対配置がわかれば十分である。

7 グリシンの探索

7.1 概説

タンパク質などの巨大分子のフォールディング問題は理論化学における最も重要な課題の一つである。通常タンパク質などの巨大分子の安定配座計算は *microiteration* 法 [11] という方法で行われる。*Microiteration* 法では分子を反応中心と反応外部に分ける、反応中心部分の構造最適化の各ステップ (マクロイタレーション) の間に反応外部の構造最適化 (マイクロイタレーション) を行う方法である。この方法は既に SHS 法に組み込まれており、 μ -ADDF 法 [18] と名付けられている。通常反応中心は化学結合で結ばれた原子団を選ぶ。ただしこの方法では、反応外部の配座の多様性は配慮されない。そこで我々は、化学結合でつながらない原子を分子全体からとびとびにピックアップする方法 (Picking up Discrete reaction Center Atoms 法: PDrCA 法と称する) を用いて、分子の配座探索が可能であるかを試みた。反応外部を考慮する方法としては既に *multi-structural microiteration* (MSM) 法 [34] がある。この方法ではあらかじめ反応外部の配座を網羅しておきそのエネルギーを、反応中心の探索時のエネルギーに存在確率で重みづけして足しこむ。またグリシンの配座異性体探索の研究はこれが初めてではなく、例えば GRRM プログラムを用いた研究がある。[35 - 36]

7.2 計算方法

PDrCA 法の実施に当たっては、 μ -ADDF 法の実行に GRRM17 プログラム [37] を用いた。エネルギー計算は Gaussian 09 を用いて、計算レベルは 2 次の Møller-Plesset 法 [39] で基底系は 6-31G [40] とした (MP2/6-31G)。今回は QM/MM 法は採用していない、これは原子をバラバラに選んだので QM/MM におけるモデル分子が実際の分子をうまく反映しないと考えたからである。計算の対象は中性で 1 重項状態のグリシン 1 分子である。反応中心としてはアミノ基-NH₂、-CH₂、水酸基-OH の 3 か所から 1 つずつ水素原子を選択した (図 50)。

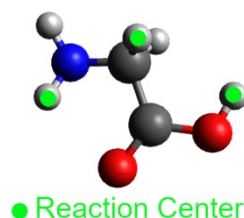


図 50 探索の初期構造のグリシン分子。緑で示した部分を反応中心として指定した。

7.3 計算結果

計算の結果 18 個の EQ が得られた。相対エネルギーと構造をもとに同じ構造を除くと独立な 7 つの構造が得られた (図 51)。先行研究では 8 つの配座異性体が報告されている [41], 先行研究で Gly-7 とラベルされるその構造は今回の計算レベル(MP2/6-31G)では存在しない。これは Gly-7 に近い構造から構造最適化しても Gly-7 に収束しなかったこと、GRRM17 で実行した *l*-ADDF 探索・SC-AFIR 探索 [42] (いずれも No Bond Rearrange オプションを付けた。すべての異性体を見つけることのできる方法) でも 7 つの配座異性体が見つかったことから確かめた。今回の計算レベルは先行研究よりも低いため、Gly-7 が見つからなかったと考えられる。

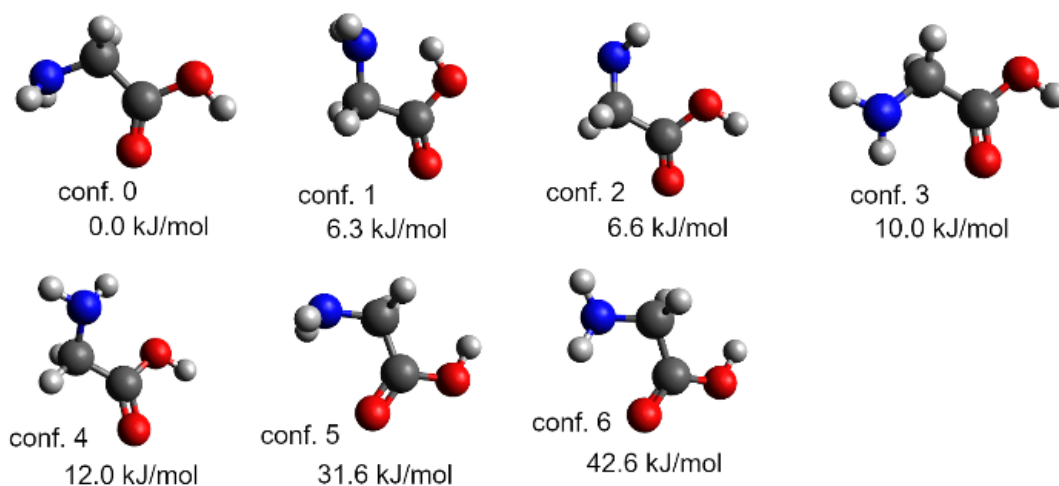


図 51 PDrCA 法で得られた 7 つのグリシンの配座異性体。

次に各方法でかかった計算コストについて表 4 にまとめた。ここから勾配計算は PDrCA 法が一番小さい。ヘシアン計算は 743 回で 2 番目に多い。

表 4 各方法における計算コスト。

方法	勾配計算	ヘシアン計算	マイクロイタレーション
PDrCA	8222	743	109119
<i>l</i> -ADDF	11904	466	0
No Bond Rearrange, LADD = 6			
SC-AFIR	8976	1237	0
No Bond Rearrange $\gamma = 250.0$ kJ/mol			

また SHS 法では EQ 間の TS も得ることができる。今回の計算では 21 個の TS が得られている。相対エネルギーをもとに同一構造を排除すると 8 つの遷移構造が得られた。得られた EQ と TS から得られた反応経路マップを図に示す。

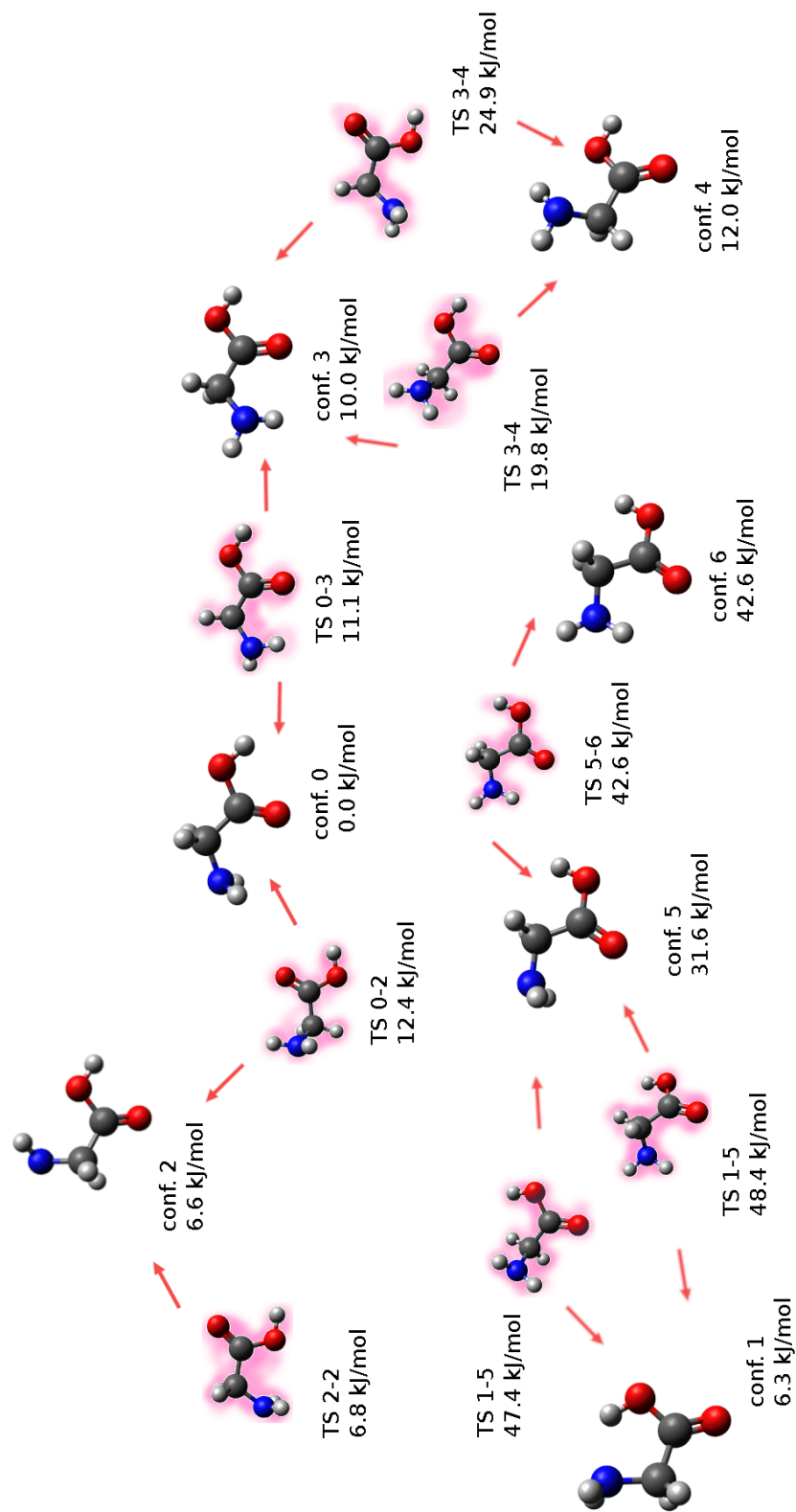


図 52 計算で得られた EQ と TS からなる反応マップ。図中の TS の後の数値はどの EQ 間の TS であるかを示す。また TS の構造は赤くハイライトしている。

図 52 からわかるようにコンフォーマー1, 5, 6 とコンフォーマー0, 2, 3, 4 のグループは TS によってつながっていない。これは、**microiteration** 法によって、反応中心以外の部分が常に安定点に落とし込まれていることが原因だと考えられる。例えば、反応物 A から反応物 B に移る際に、反応中心以外の部分の配座が大きく変わる場合（仮に配座 a, b とする）、TS 付近で配座 a より b がエネルギー的に有利になった際に **microiteration** 法で一気に配座が a から b に移ることになる。この仮説が正しいとすると、今回の計算で得られた TS は反応中心以外の部分の配座の変化が小さい反応過程における TS だとみなすことができる。

またすべての TS を得たい場合は SHS 法のログから、どの EQ からどの EQ を見つけることができたかを参照すれば、その 2 点間に NEB 法や 2 点間 SHS 法(*d*-ADDF 法)を適用することで後から TS を求めることができる。

次に、反応中心の選び方による計算結果の依存性について述べる。反応中心を水素以外の原子からも選んだ場合の、探索で得られた配座異性体を示す。図 53 からみられる特徴として、反応中心原子同士の距離が近いときは、見つかる異性体は少ない（図中左カラム）と考えられる。

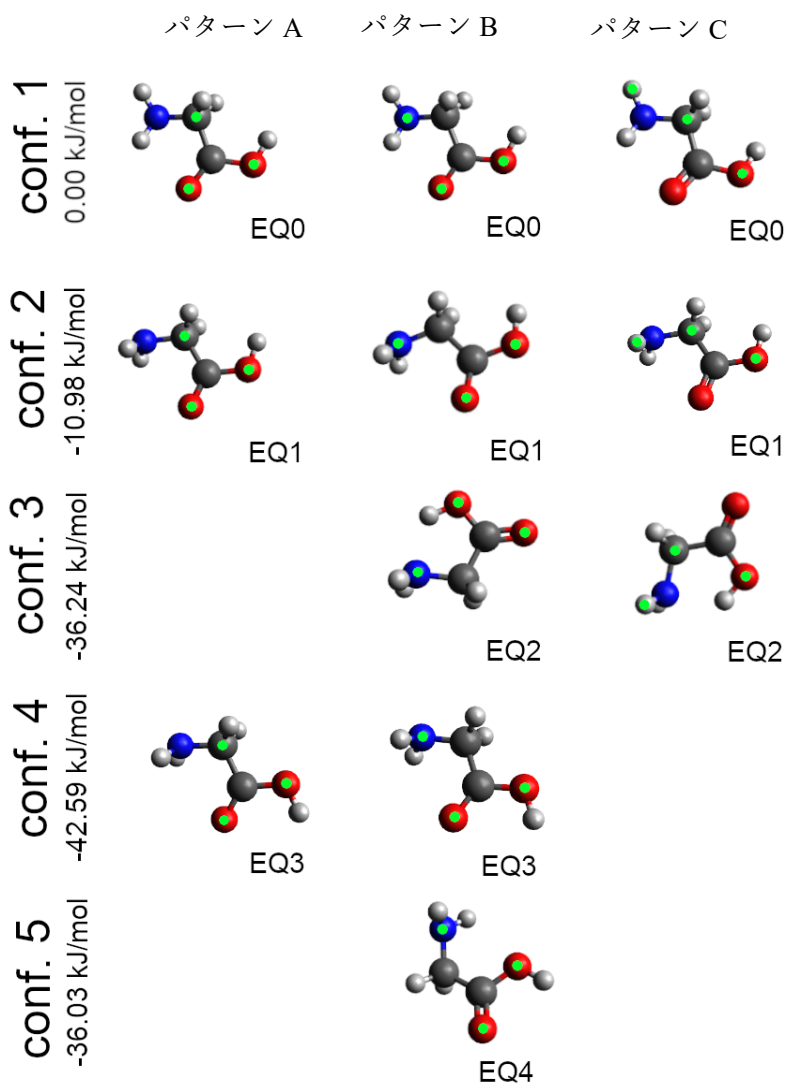


図 53 PDrCA 法により得られる配座異性体の反応中心依存性。反応中心は緑のドットで示している。EQ ナンバーは同一構造に同じナンバーを振りなおしている。また conf. の配座異性体ナンバーも図 51、図 52 とは一致していない（EQ の番号の若い順につけている）。

また上記3パターンについて、見つかったEQの数、勾配・ヘシアン計算回数について表にまとめた。表からわかるように、パターンBが最も多くの配座異性体を発見できていることから、パターンBが最も配座探索に適した反応中心の選び方だといえる。逆に構造異性体を探したい場合は、パターンAが最も良い方法といえる。

表5 図53の各パターンにおけるEQ数、配座異性体の種類(見つかった配座異性体の数ではない)と計算コストのサマリー。

パターン	EQ数	ユニークな配座異性体数	構造異性体の数	勾配計算回数	ヘシアン計算回数	Microiteration計算回数
左カラム(A)	8	3	5	6904	682	133448
中カラム(B)	6	5	1	3798	316	61949
右カラム(C)	4	3	1	1746	86	30363

次に各パターンにおける計算効率に着目すると、パターンCが最もEQ構造1つを発見するのに要するコストが少ないことがわかる。逆にパターンAは見つかる配座異性体の数が少なく、EQ構造1つ当たりの計算コストももっとも大きいなど、配座探索に最も向かないパターンであることがわかる。

表6 図53の各パターンにおけるEQ当たりの計算コスト。

パターン	EQ数	勾配計算回数/EQ数	ヘシアン計算回数/EQ数	Microiteration計算回数/EQ数
左カラム(A)	8	863	85.25	16681
中カラム(B)	6	633	52.66	10324.833
右カラム(C)	4	436.5	21.5	7590.75

これらのことより、配座探索においては、PDrCA法で選ぶ原子はできる限り各原子間距離が大きくなるものを選ぶほうが有利であるとわかる。

7.4 まとめ

PDrCA 法で、すべてのグリシン異性体を得ることが出来た。ただしこの方法は反応中心の選び方に強く依存することに留意する必要がある。今回の結果より反応中心はできる限り外側を選んだほうが良いことがわかる。また見つかる配座異性体の数だけでなく、EQ1 つを見つけるのに要する計算コストも反応中心の選び方に強く依存することがわかった。今回のように小さな分子では、PDrCA による計算コストの有利な点は表れていないが、タンパク質の構造最適化などでは *microiteration* 法がよくつかわれるため、タンパク質並みの原子数では計算コストの削減効果を得ることが出来ると考えている。

8 結論

まず第 3 章では、RNM 近似を、1 点回りからの探索方法である SHS 法で採用した場合でも結合の解離・生成が起こるような相転移経路を得て、結晶構造（多形）を探索することが出来た。通常ユニットセル中の原子数に応じて探索する変数の数（次元は） $3N+3$ でほぼ線形に増えてゆく。ただし RNM 近似を用いた方法では SHS 法の探索次元は 6 で固定できるので、ベンゼンなどの分子性結晶においても、次元が増えすぎて探索時間が膨大になることを回避できる。もちろん、分子の変数は microiteration 処理で扱われるので、原子数の増大によって microiteration 実行における次元が増える。ただし、microiteration 法は SHS 法と違い、落とし込みの方法で、SHS 法が多数の方向に探索するのに対して、1 つの方向（勾配の方向）にのみ探索を行うので同じ次元でもコストは小さい。よって原子の変数を SHS 法でなく microiteration 法に任せる RNM/SHS 法はコスト的に有利であると考えている。ただし今回はユニットセル中に原子が 4 つしかない計算なので、もう少し原子数を多く含む系で計算時間を図る必要がある。

RNM 近似はすでに NEB 法で成功している方法であるが今回 GSHS 法と組み合わせることができたので、RNM 近似で遷移構造だけでなく多数の安定構造を探すことができる。

この方法によって、ユニットセル内に多数の原子を含む分子製結晶などの構造探索を効率的に行える可能性がある。

第 4 章の、充填率関数による探索ではアルゴン、エタンの結晶において現実の構造に近い結晶構造を得ることが出来た。充填率関数による探索は電子状態計算を伴わないので、金属などを含む系にも十分適用できる可能性がある。得られた結晶構造はさらにハイレベルな電子状態計算を用いて精密化することもできる。

いままではポテンシャルエネルギー計算には QM や MM が使われてきた。巨大分子は計算コストの観点から MM が使われてきたが、経験的なポテンシャルのため、適用できる系は限定される。今回の充填率は特定の系に関するパラメーターを含まないため MM の代わりに充填率を使って安定構造の計算が広範囲に行える可能性がある。

次に第 5 章のグリシンについては非常に少ない反応中心原子数ですべての配座異性を網羅することが出来た。第 4 章のエタンの計算において、原子の変数は直接扱っていたが、PDrCA 法で配座の候補を決定し、分子形状を固定すればエタン分子の変数を $3N-6 = 18$ から並進・回転の 6 変数に減らすことが可能である。

この方法は小さな分子ではコストの低下が確認できないが、たんぱく質など大きな計ではコストを減らしつつ、配座探索が現実的な時間で可能になると考えている。

9 引用文献

- [1] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt Jr., and M. P. Vecchi, *Science* **220**, 671 (1983).
- [2] S. Gödecke, *J. Chem. Phys.* **120**, 9911 (2004).
- [3] D. J. Wales and J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5111 (1997).
- [4] A. Laio, and M. Parrinello, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 12562 (2002).
- [5] T. S. Bush, C. R. A. Catlow, and P. D. Battle, *J. Matter. Chem.* **5**, 1269 (1995).
- [6] R. Eberhart and J. Kennedy, MHS'95. Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science 1995.
- [7] A.R. Oganov, C. W. Glass, and S. Ono, *Earth Planet. Sci. Lett.* **241**, 95 (2006); A.R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006); C. W. Glass, A. R. Oganov, and N. Hansen, *Comput. Phys. Comm.* **175**, 713 (2006).
- [8] K. J. Caspersen and E. A. Carter, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 6738 (2005).
- [9] D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. D. Johnson, and G. Henkelman, *J. Chem. Phys.* **136**, 074103 (2012).
- [10] S. Dapprich, I. Komaromi, K. Suzie Byun K. Morokuma, and M. J. Frisch, *J. Mol. Str. THEOCHEM* **461**, 1 (1999).
- [11] T. Vreken, M. J. Frisch, K. N. Kudin, H. B. Schlegel, and K. Morokuma, *Mol. Phys.* **104**, 701 (2006).
- [12] Y. Kodaya, T. Oki, H. Yamakado, H. Tokoyama, and K. Ohno, *Chem. Lett.* **48**, 1288 (2019).
- [13] N. Tajima and T. Hirano, *Reactivity in Molecular Crystal*, edited by Y. Ohashi, Kodansha, Tokyo, 1993, pp. 9-23.
- [14] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).
- [15] S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5742 (2005).
- [16] K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933 (2006).
- [17] S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **111**, 4527 (2007).
- [18] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 2734 (2009).
- [19] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [20] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [21] M. Amsler, S. Botti, M. A. L. Marques, T. J. Lenosky, and S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **92**, 014101 (2015).
- [22] H.-Y. Zhao, J. Wang, Q.-M. Ma, and Y. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 17619 (2013).
- [23] B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5678 (2007).
- [24] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995); G. Seifert, D. Porezag, and T. Frauenheim, *J. Quant. Chem.* **58**, 185, 131 (1996); M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).

- [25] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993); G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994); G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996); G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev.* **59**, 1758 (1999).
- [26] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van de Streek, and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **41**, 466 (2008).
- [27] W. Setyawan and S. Curtarolo, *Comput. Mater. Sci.* **49**, 299 (2010).
- [28] <http://www.p4vasp.at/#/>
- [29] S. Albertz, *Dalton Trans*, 2013, 42, 8617.
- [30] G. J. H. van Nes and A. Vos, *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, B34, 1947-1956.
- [31] V. K. Belsky, P. M. Zorkii, *Acta Cryst.* **A33**, 1004 (1977).
- [32] K. Ohno, *Chem. Rec.* **2016**, 16, 2198.
- [33] T. Oki, M. S. Thesis, Wakayama University, Wakayama, Japan.
- [34] K. Suzuki, K. Morokuma, S. Maeda, *J. Comput. Chem.* **2015**, 38, 2213.
- [35] N. Kishimoto, *Chem. Phys. Lett.* **667**, 172 (2017).
- [36] K. Ohno, N. Kishimoto, T. Iwamoto, S. Satoh and H. Watanabe, *J. Comput. Chem* **42**, 192 (2021).
- [37] a) S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Sumiya, M. Takagi, K. Suzuki, M. Hatanaka, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, K. Ohno, GRRM17, see http://iqce.jp/GRRM/index_e.shtml (accessed date 3 March, 2020). b) S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 3683.
- [38] Gaussian 09 Revision D. 01, M. J. Frisch et al. Wallingford CT, 2013.
- [39] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [40] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 724.
- [41] H. Kayi, R. I. Kaiser, J. D. Head, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 15774 (2011).
- [42] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **2014**, 35, 166; S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Chem. Rec.* **2016**, 16, 2232.

10 謝辞

本研究遂行にあたり、超球面探索法に関して数々のご助言と指摘をいただいた山門英雄准教授と東北大学の野公一名誉教授に感謝いたします。また、4、5章の研究では沖卓人氏、高田谷吉智博士との共同研究であり感謝いたします。6章の研究は沖氏、高田谷氏に加え向井徳氏との共同研究であり感謝申し上げます。また研究室のサーバー環境構築をしていただいた時子山宏明博士に感謝申し上げます。本論文の執筆にあたり橋本正人教授、木田浩嗣教授にご指導いただき感謝いたします。

11 本論文に関連する学術論文

(主に第5章：シリコン探索に関して)

Searching the crystal structure of silicon using the generalized scaled hypersphere search method with the rapid nuclear motion approximation

Yuuki Midoro, Yoshitomo Kodaya, Hideo Yamakado, and Koichi Ohno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59** 035503 (2020).

(主に第6章：充填率関数を利用した探索について)

Search for Crystal Structure Candidates by Applying the Generalized Scaled Hypersphere Search Method to Volume of Unit Cell Containing Quasi Rigid Body Approximated Atoms and Molecules

Yuuki Midoro, Takuto Oki, Yoshitomo Kodaya, and Hideo Yamakado, *Chem. Lett.* **50**, 1559 (2021).

(主に第7章：グリシン探索について)

Conformation Search of Glycine by Applying the Scaled Hypersphere Search Method to Discrete Atoms in the Molecule

Yuuki Midoro, Yoshitomo Kodaya, Takuto Oki, Akira Mukai, Hideo Yamakado, and Koichi Ohno, *Chem. Lett.* **49**, 826 (2020).

12 本論文に関する学会発表

○の印がついているものが登壇者を示している。

(主に第4章：シリコン探索に関して)

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

○箕土路祐希、高田谷吉智、山門英雄、大野公一
分子科学討論会 (2018/09)、3P112.

一般化超球面探索法と RNM 近似を用いたシリコン結晶の遷移構造の探索

○箕土路祐希、高田谷吉智、山門英雄、大野公一
日本化学会第99春季年会 (2019/03) 2PA-202.

○箕土路祐希、高田谷吉智、山門英雄、大野公一
第35回化学反応討論会 (国際学会) (2P5) (2019).

(主に第5章：充填率関数を利用した探索について)

充填率関数を用いた ADDF 法による結晶構造候補の探索

○沖卓人、高田谷吉智、箕土路祐希、山門英雄
日本化学会第100春季年会 (2020/03) 2PC-165.

(主に第6章：グリシン探索について)

離散原子に超球面探索法を適用したグリシンとペプチド類の構造探索

○箕土路祐希、高田谷吉智、沖卓人、向井徳、山門英雄、大野公一
日本化学会第100春季年会(2020/03) 1E2-36.

13 Supporting Information

13.1 DFTB+計算レベル

シリコン探索時の DFTB+による電子状態計算の設定は次の通りである。

```
Hamiltonian = DFTB {  
    SCC = Yes  
    SCCTolerance = 1e-8  
    MaxSCCIterations = 500  
    MaxAngularMomentum = {  
        Si = "p"  
    }  
    SlaterKosterFiles = Type2FileNames{  
        Prefix = "/home/dftb/parameters/pbc-0-3/"  
        Separator = "-"  
        Suffix = ".skf"  
        LowerCaseTypename = No  
    }  
    KPointsAndWeights = SupercellFolding {  
        8 0 0  
        0 8 0  
        0 0 8  
        0.5 0.5 0.5  
    }  
    Dispersion = LennardJones {  
        Parameters = UFFParameters }  
}
```

また、計算で得られた DFTB+レベルでの構造は次の通りである。

[EQ0]

Si -0.12564972 0.25524932 -0.14088883
Si 2.63243467 2.20537027 1.80925735
Si 1.25339544 2.20537078 3.75938379
Si 4.01148335 0.25524982 1.80923761
Tv 5.51617510 0.00000000 0.00000000
Tv -0.00000490 3.90024300 0.00000000
Tv -0.00000000 -0.00000140 3.90025490

[EQ1]

Si -0.87174320 0.55135619 -0.06175400
Si 2.50580921 1.56979135 1.60136920
Si 1.37998943 1.90926320 3.68024892
Si 4.75760893 0.89082813 2.01712566
Tv 6.75517230 0.00000000 0.00000000
Tv 1.12552900 3.73436870 0.00000000
Tv -1.12559870 -1.69750220 3.32624650

[EQ2]

Si -0.54390899 -0.02427280 -0.34804837
Si 1.94291454 1.50764088 1.59003768
Si 1.94294591 2.48489226 3.96654326
Si 4.42971294 0.95297858 2.02845721
Tv 4.97358130 0.00000000 0.00000000
Tv 0.00000720 3.98384180 0.00000000
Tv 0.00003910 -0.92004250 3.87617960

[EQ3]

Si 1.19545896 0.28413689 -0.48921284
Si 1.19547536 3.46733546 0.72594676
Si 1.11574934 0.35295875 4.10770905
Si 4.26498073 0.81680773 2.89254698
Tv 5.12966060 0.00000000 0.00000000
Tv -0.74745260 5.07490190 0.00000000
Tv 1.49489570 -1.29085140 3.38176400

[EQ4]

Si 2.52280986 -2.01570864 0.49106374
Si 3.72798553 4.27743995 1.36950509
Si -1.00513742 2.70682435 3.12743112
Si 2.52600662 -0.04731664 2.24899013
Tv 5.90235390 0.00000000 0.00000000
Tv -1.16604100 3.53900370 0.00000000
Tv 1.17242760 0.39777650 3.51585960

[EQ5]

Si -0.06716396 -2.17539440 1.52835178
Si 7.16021569 3.66300018 0.40474976
Si -2.46180152 1.71688774 1.52836655
Si 3.14041448 1.71674547 3.77552218
Tv 6.41452680 0.00000000 0.00000000
Tv 0.00038160 3.89232640 0.00000000
Tv 0.00008790 1.94602570 3.37078630

[EQ6]

Si 0.96787033 -1.69496950 1.11972155
Si 4.86807895 4.15558895 -0.25928116
Si -0.98228081 2.20540275 2.49877363
Si 2.91799636 0.25521655 3.87777634
Tv 3.90025100 0.00000000 0.00000000
Tv -0.00002560 3.90037220 0.00000000
Tv 0.00001660 -0.00000000 5.51610600

[EQ7]

Si -1.31782234 -0.62965126 0.91626767
Si 9.50129210 3.75157333 -0.73919906
Si -1.23040349 1.56397987 1.89554896
Si 0.81859879 0.23533687 5.16437266
Tv 5.32966390 0.00000000 0.00000000
Tv -1.50174230 3.70836200 0.00000000
Tv 0.38749580 -2.00150060 4.92428870

[EQ8]

Si -1.95757113 -0.83827142 0.83419558
Si 5.84338102 6.05693980 -1.11591877
Si -0.00731830 1.91980608 2.78430338
Si 3.89317352 -2.21723540 4.73440987
Tv 3.90048210 0.00000000 0.00000000
Tv -0.00000360 5.51613730 0.00000000
Tv 0.00001910 0.00001780 3.90022060

[EQ9]

Si -6.90612399 -0.24586290 0.49054116
Si 8.39105145 8.40366493 -1.26773424
Si 1.35856545 0.93685466 3.12795291
Si 4.92817209 -4.17341763 4.88623030
Tv 5.90088640 0.00000000 0.00000000
Tv 1.16411930 3.53925990 0.00000000
Tv -1.17020190 0.39722150 3.51655520

[TS0] EQ2-EQ1

Si -0.53023823 0.04743103 -0.31195931
Si 2.07194870 1.51516101 1.59083950
Si 1.80604301 2.41318841 3.93045422
Si 4.42391089 0.94545848 2.02765541
Tv 5.22005430 0.00000000 0.00000000
Tv 0.23055110 3.93641410 0.00000000
Tv -0.24623800 -1.00092980 3.80559260

[TS1] EQ2-EQ6

Si 0.74251849 -1.50688001 1.47334851
Si 5.54414532 4.33323459 0.05159305
Si -1.65834099 2.01109258 2.14514618
Si 3.14334204 0.08379159 3.56690259
Tv 4.80167100 0.00000000 0.00000000
Tv -0.00002440 3.91280880 0.00000000
Tv 0.00000770 -0.73144140 4.18712310

原子座標はカーテシアン座標で示している。また探索変数削減のため a 軸は x 軸固定のため y 成分、z 成分が 0 である。B 軸は xy 平面に固定したため、z 成分が 0 となっている。

13.2 VASP 構造最適化計算レベル

また VASP を用いた構造最適化時の Ab initio 計算時の設定は次の通りである。

[INCAR]

ENCUT = 500

ISPIN = 1

ISIF = 3

IBRION = 1

EDIFF = 1e-8

NELM = 100

EDIFFG = 1e-6

NSW = 2000

LREAL = .FALSE.

GGA = PE

LHFALC = .TRUE.

HFSCREEN = 0.2

LVDW = .TRUE.

NCORE = 2

ISYM = 0

#ISM EAR = 0

[KPOINTS]

Automatic generation

0

Monkhost-pack

12 12 12

0. 0. 0.

13.3 VASP バンド計算レベル

また VASP を用いたバンド計算時の KPOINTS は A-FLOW で生成しており 1 つずつ違うファイルを用いているので設定ファイルを列挙する。

[INCAR] : 共通

ENCUT = 500

ISPIN = 1

ISIF = 3

IBRION = 1

EDIFF = 1e-8

NELM = 100

EDIFFG = 1e-6

NSW = 2000

LREAL = .FALSE.

GGA = PE

LHFALC = .TRUE.

HFSCREEN = 0.2

LVDW = .TRUE.

NCORE = 2

ISYM = 0

ISMear = 0

```

[KPOINTS] : EQ0 ダイヤモンド
FCC (face-centered cubic) G-X-W-K-G-L-U-W-L-K U-X
16 ! 16 grids
Line-mode
reciprocal
  0.000 0.000 0.000 ! \Gamma
  0.500 0.000 0.500 ! X

  0.500 0.000 0.500 ! X
  0.500 0.250 0.750 ! W

  0.500 0.250 0.750 ! W
  0.375 0.375 0.750 ! K

  0.375 0.375 0.750 ! K
  0.000 0.000 0.000 ! \Gamma

  0.000 0.000 0.000 ! \Gamma
  0.500 0.500 0.500 ! L

  0.500 0.500 0.500 ! L
  0.625 0.250 0.625 ! U

  0.625 0.250 0.625 ! U
  0.500 0.250 0.750 ! W

  0.500 0.250 0.750 ! W
  0.500 0.500 0.500 ! L

  0.500 0.500 0.500 ! L
  0.375 0.375 0.750 ! K

  0.625 0.250 0.625 ! U
  0.500 0.000 0.500 ! X

```

[CONTCAR]

Title

1.0000000000000000

5.4112283056195940 0.0000000263082928 -0.0000026537122062

-0.0000023226044369 3.8267670342578732 0.0000030838095892

-0.0000005255359637 0.0000017100789392 3.8267734039576982

Si

4

Direct

0.9772218435402493 0.0654444737616586 0.9638789620357855

0.4772218434862125 0.5654444735296380 0.4638801546637978

0.2272218861748172 0.5654447797171329 0.9638796210751863

0.7272218863237327 0.0654447795159498 0.4638784284612427

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

[KPOINTS] : EQ5 ロンズデーライト
 HEX (hexagonal) G-M-K-G-A-L-H-A L-M K-H
 16 ! 16 grids
 Line-mode
 reciprocal
 0.000 0.000 0.000 ! \Gamma
 0.500 0.000 0.000 ! M

 0.500 0.000 0.000 ! M
 0.3333 0.3333 0.000 ! K

 0.3333 0.3333 0.000 ! K
 0.000 0.000 0.000 ! \Gamma

 0.000 0.000 0.000 ! \Gamma
 0.000 0.000 0.500 ! A

 0.000 0.000 0.500 ! A
 0.500 0.000 0.500 ! L

 0.500 0.000 0.500 ! L
 0.3333 0.3333 0.500 ! H

 0.3333 0.3333 0.500 ! H
 0.000 0.000 0.500 ! A

 0.500 0.000 0.500 ! L
 0.500 0.000 0.000 ! M

 0.3333 0.3333 0.000 ! K
 0.3333 0.3333 0.500 ! H

[CONTCAR]

Title

1.000000000000000

6.2977754545566205 -0.0001714063083117 -0.0000159757748886

0.0001072886072114 3.8102909510911784 0.0002459110095665

0.0000587262331885 1.9052852623832350 3.2997273277041281

Si

4

Direct

0.9898634614762472 0.2143821221680753 0.4533920907726952

0.1159024317357833 0.8810841732615557 0.1200948130163511

0.6159024327838907 0.2143818374631437 0.4533924124922279

0.4898634599731437 0.8810846130810788 0.1200946017890772

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

```

[KPOINTS] : EQ2 Fmmm
BCT2 (body-centered tetragonal a < c) G-X-Y-Sg-G-Z-Sg1-N-P-Y1-Z X-P
16 ! 16 grids
Line-mode
reciprocal
  0.000 0.000 0.000 !\Gamma
  0.000 0.000 0.500 !X

  0.000 0.000 0.500 !X
-0.15391 0.15391 0.500 !Y

-0.15391 0.15391 0.500 !Y
-0.326955 0.326955 0.326955 !\Sigma

-0.326955 0.326955 0.326955 !\Sigma
  0.000 0.000 0.000 !\Gamma

  0.000 0.000 0.000 !\Gamma
  0.500 0.500 -0.500 !Z

  0.500 0.500 -0.500 !Z
0.326955 0.673045 -0.326955 !\Sigma_1

0.326955 0.673045 -0.326955 !\Sigma_1
  0.000 0.500 0.000 !N

  0.000 0.500 0.000 !N
  0.250 0.250 0.250 !P

  0.250 0.250 0.250 !P
  0.500 0.500 -0.15391 !Y_1

  0.500 0.500 -0.15391 !Y_1
  0.500 0.500 -0.500 !Z

  0.000 0.000 0.500 !X

```

0.250 0.250 0.250 !P

[CONTCAR]

Title

1.0000000000000000

4.7499125195133720 -0.0000008336866610 -0.0000157460284468

0.0000005107399929 3.8545722451151052 -0.0112512537899751

0.0000177919922317 -0.9011340910870175 3.7477740669405848

Si

4

Direct

0.8906431169458529 0.9737924433382901 0.9095895516280024

0.3906432886464586 0.4737931283940213 0.4095895726036716

0.3906427637275556 0.8594480771553208 0.0239314055448148

0.8906429354562775 0.3594473921729460 0.5239313844861755

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

```

[KPOINTS] : EQ7 Imma
ORCI (body-centered orthorhombc a < b < c) G-X-L-T-W-R-X1-Z-G-Y-S-W L1-Y Y1-Z
16 !16 grids
Line-mode
reciprocal
  0.000 0.000 0.000 !\Gamma
-0.316521 0.316521 0.316521 !X

-0.316521 0.316521 0.316521 !X
-0.256454 0.256454 0.376587 !L

-0.256454 0.256454 0.376587 !L
  0.000 0.000 0.500 !T

  0.000 0.000 0.500 !T
  0.250 0.250 0.250 !W

  0.250 0.250 0.250 !W
  0.000 0.500 0.000 !R

  0.000 0.500 0.000 !R
0.316521 0.683479 -0.316521 !X_1

0.316521 0.683479 -0.316521 !X_1
  0.500 0.500 -0.500 !Z

  0.500 0.500 -0.500 !Z
  0.000 0.000 0.000 !\Gamma

  0.000 0.000 0.000 !\Gamma
0.439933 -0.439933 0.439933 !Y

0.439933 -0.439933 0.439933 !Y
  0.500 0.000 0.000 !S

  0.500 0.000 0.000 !S

```


0.250 0.250 0.250 !W

0.256454 -0.256454 0.623413 !L_1

0.439933 -0.439933 0.439933 !Y

0.560067 0.439933 -0.439933 !Y_1

0.500 0.500 -0.500 !Z

[CONTCAR]

Title

1.0000000000000000

5.3130560205804054 0.0732062529592875 -0.1424554045277490

-1.4461481525262534 3.5711319154489161 0.0000773673866001

0.2271656274661006 -1.9864515599571755 4.9250953538826243

Si

4

Direct

0.7219676973939926 0.9259900834616062 0.1744839810482830

0.0442624205116289 0.9259886501005994 0.8521883244976891

0.9301209929821539 0.6341487090839735 0.3826382071288563

0.2524186922010117 0.6341477526147585 0.0603413843771605

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

```

[KPOINTS] : EQ3 I4/mmm(BCT)
BCT1 (body-centered tetragonal c < a) G-X-M-G-Z-P-N-Z1-M X-P
16 ! 16 grids
Line-mode
reciprocal
  0.000 0.000 0.000 ! \Gamma
  0.000 0.000 0.500 ! X

  0.000 0.000 0.500 ! X
-0.500 0.500 0.500 ! M

-0.500 0.500 0.500 ! M
  0.000 0.000 0.000 ! \Gamma

  0.000 0.000 0.000 ! \Gamma
0.333677 0.333677 -0.333677 ! Z

0.333677 0.333677 -0.333677 ! Z
  0.250 0.250 0.250 ! P

  0.250 0.250 0.250 ! P
  0.000 0.500 0.000 ! N

  0.000 0.500 0.000 ! N
-0.333677 0.666323 0.333677 ! Z_1

-0.333677 0.666323 0.333677 ! Z_1
-0.500 0.500 0.500 ! M

  0.000 0.000 0.500 ! X
  0.250 0.250 0.250 ! P

```

[CONTCAR]

Title

1.000000000000000

5.0607354607194424 0.0060356413840252 -0.0157947113473009

-0.7314386212177986 5.0076013740139143 0.0157971283695260

1.4628703961786180 -1.2631973236770455 3.3092361634076055

Si

4

Direct

0.2780038167836594 0.0200246210904211 0.8557563263589643

0.2780040723464197 0.7370015383223034 0.2142459806170152

0.9195148166988787 0.3785127884138291 0.2142461114273786

0.6364930177281494 0.3785132837831782 0.8557560139066140

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

Pmmm 構造は A-Flow で生成した KPOINTS ファイルでは、Simple Cubic：単純立方構造となっており、判定基準の問題で Pmmm と判定されていたと分かる。

```
[KPOINTS] : EQ4 Pmmm
```

```
CUB (simple cubic) G-X-M-G-R-X M-R
```

```
16 !16 grids
```

```
Line-mode
```

```
reciprocal
```

```
0.000 0.000 0.000 !\Gamma
```

```
0.000 0.500 0.000 !X
```

```
0.000 0.500 0.000 !X
```

```
0.500 0.500 0.000 !M
```

```
0.500 0.500 0.000 !M
```

```
0.000 0.000 0.000 !\Gamma
```

```
0.000 0.000 0.000 !\Gamma
```

```
0.500 0.500 0.500 !R
```

```
0.500 0.500 0.500 !R
```

```
0.000 0.500 0.000 !X
```

```
0.500 0.500 0.000 !M
```

```
0.500 0.500 0.500 !R
```

[CONTCAR]

Title

1.0000000000000000

5.6112355524991209 -0.0177002779706231 0.0168973107964681

-1.1212269749216992 3.3798627349196608 -0.0070007212273287

1.1229797678523081 0.3729587667506187 3.3586476566496848

Si

4

Direct

0.2842073496427204 0.4148020830023640 0.1395974369855608

0.7842140856217270 0.1648048457570965 0.3895946959607954

0.7842140856019739 0.6648048458120783 0.8895946958996177

0.2842073496870299 0.9148020831353065 0.6395974369448538

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

13.4 エタン結晶の座標

グリシン探索の MIN-0, MIN-10 は見易さのため格子の軸を取り直している。以下に MIN-0, MIN-10 の座標を示す。

[MIN-0]

C	2.49084150	2.05926540	1.24959090
C	3.66327089	2.75200520	2.69613960
H	3.66896305	3.99046535	2.61071110
H	3.20558289	2.38733878	3.77906547
H	4.78672158	2.29614732	2.48083591
H	2.94560356	2.41674507	0.18024745
H	1.36612421	2.51484700	1.46852474
H	2.47982837	0.81959028	1.34330851
C	-1.31957380	0.52227260	-1.37960210
C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
H	-2.43603020	0.35092890	-0.88055430
H	1.11771610	0.17050320	-0.49630190
H	-1.16916120	1.71922860	-1.64046030
H	-0.14939980	-1.19806860	0.25728600
H	-1.12651190	-0.19357560	-2.36972900
H	-0.19541270	0.71475980	0.99050380
Tv	5.89124610	0.00000000	0.00000000
Tv	-0.49172280	4.13642730	0.00000000
Tv	2.07110450	0.14703350	5.33061880

[MIN-10]

C	1.33578270	2.86983590	1.54743040
C	1.81986209	4.27105898	2.87479231
H	1.35662718	5.31935287	2.45571041
H	1.35158508	3.93503171	3.96787769
H	3.05527869	4.35836658	2.96140850
H	1.79807491	3.19984185	0.46771746
H	0.09816213	2.77992172	1.46705199
H	1.79515842	1.82059834	1.97299730
C	-0.48656800	1.40329390	-1.32118510
C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
H	-1.72168630	1.49129290	-1.40739580
H	1.23514980	-0.08839640	0.08641260
H	-0.02424730	2.45146100	-0.90063740
H	-0.46370070	-1.04890590	-0.41826940
H	-0.01669270	1.07158040	-2.41469680
H	-0.46820360	0.33470090	1.09296620
Tv	3.82196420	0.00000000	0.00000000
Tv	0.00009140	5.73387340	0.00000000
Tv	-0.18546270	0.00214460	5.74911710

13.5 グリシン探索結果のサマリー

グリシン探索の全 EQ と全 TS の相対エネルギー値、どの構造が同一で本文中のどの構造に対応するかを表にまとめた。

表 7 グリシンの探索で得られた全 EQ の相対エネルギーと、本文中での配座異性体番号 (conf. *n*) との対応。

EQ 番号	電子エネルギー (Hartree)	相対エネルギー (kJ/mol)	Conf.
EQ0	-283.216883108215	42.58756828	6
EQ1	-283.221064382903	31.60963159	5
EQ2	-283.230688048727	6.342696967	1
EQ3	-283.221064376562	31.60964824	5
EQ4	-283.233103852425	4.35833E-06	0
EQ5	-283.229279349761	10.0412361	3
EQ6	-283.229279347143	10.04124298	3
EQ7	-283.230606011785	6.558084959	2
EQ8	-283.228542443837	11.97598261	4
EQ9	-283.233103855056	-2.54936E-06	0
EQ10	-283.229279349321	10.04123726	3
EQ11	-283.229279346981	10.0412434	3
EQ12	-283.230606010041	6.558089538	2
EQ13	-283.230606008081	6.558094684	2
EQ14	-283.228542443243	11.97598417	4
EQ15	-283.216883105513	42.58757538	6
EQ16	-283.230688047742	6.342699554	1
EQ17	-283.216883110273	42.58756288	6

表 8 グリシンの探索で得られた全 TS の相対エネルギーと、IRC の接続先 (EQ 番号と本文中での配座異性体番号(conf. *n*)との対応)。また相対エネルギー値から同一構造を排除したのちのユニークな構造には「*」を付している。「*」の構造が本文中で図示した構造である。

TS 番号	エネルギー	相対エネルギー	IRC でつながる				
	(Hartree)	(kJ/mol)	EQ の番号		Conf.	Conf.	
0	-283.2168577	42.64612113	0	1 *	5	6	
1	-283.2146613	48.41162538	2	0 *	1	5	
2	-283.215061	47.36241247	2	3 *	1	5	
3	-283.2288827	11.08048267	4	5 *	0	3	
4	-283.2288827	11.08048486	6	4			
5	-283.2283885	12.37784695	7	4 *	2	0	
6	-283.2288827	11.08047869	10	9			
7	-283.2236088	24.92448299	6	8 *	3	4	
8	-283.2288827	11.080479	9	11			
9	-283.2283885	12.37784148	9	12			
10	-283.2283885	12.37784456	13	9			
11	-283.2305086	6.812419772	12	13 *	2	2	
12	-283.2255721	19.77092998	8	5 *	4	3	
13	-283.2255721	19.77093481	14	10			
14	-283.2236088	24.92448577	14	11			
15	-283.215061	47.36241814	2	3			
16	-283.2168577	42.64607944	1	15			
17	-283.215061	47.36240818	16	1			
18	-283.2146613	48.41163581	17	16			
19	-283.2168577	42.64612147	17	3			
20	-283.2146613	48.41163593	2	??			