

進化的アルゴリズムとガウス過程回帰による

Ag(111)表面上シリセンの構造探索

濱本 雄治

大阪大学 大学院工学研究科 物理学系専攻

1. はじめに

グラフェンが実験的に初めて単離された 2004 年以降、13~16 属元素からなる二次元物質の合成が相次いで報告されている。これらは特異な電子的・構造的性質を示すことから、エレクトロニクスなど様々な分野への応用が期待されている。特に Si 原子が蜂の巣格子状に並んだシリセンは量子スピン Hall 系の候補として基礎科学的観点からだけでなく、グラフェンより既存の半導体テクノロジーとの親和性が高いという応用的観点からも重要である。

密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算によると自立型シリセンの蜂の巣格子は交互にバククルした構造[1]を持つが、走査型トンネル顕微鏡 (STM) の観測結果によると基板上でエピタキシャル成長させたシリセンは非自明なバククル構造[2]を持つことが判明した。特に Ag(111) 基板上でシリセンは表面の単位胞に対して $4 \times 4, \sqrt{13} \times \sqrt{13}, 2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ 等の超構造を生じ、これらは STM 像の輝点の模様に応じてさらに複数の相に分類される。ただし STM 像では異なる複数の相の共存が頻繁に観測されており、Ag(111) 上シリセンの物性の解明には最安定構造だけでなく準安定構造も考慮する必要があることが示唆される。しかし、これまで DFT 計算による Ag(111) 上シリセンの構造的安定性は主に実験的によく調べられた相に限られてきた。これは可能なバククル構造の候補数が膨大になるため、計算コストの高い DFT 計算をすべての候補に適用することは困難だからである。

本研究では、DFT 計算による Ag(111) 上シリセンの網羅的な構造探索を実現するために、2020 年

にデンマーク・オーフス大学の Hammer グループで開発された GOFEE (Global Optimization with First-principles Energy Expression) アルゴリズム[3]を採用した。これまで GOFEE はグラフェン上の多環芳香族炭化水素[4]、Pt₃Sn(111)表面上の酸化超薄膜[5]、および CeO₂(111)表面に担持された PtO_x クラスタ[6]の構造探索に適用されてきた。以下では、GOFEE の動作原理を説明するとともに、SQUID で Ag(111) 上シリセンの構造探索に GOFEE を適用して得られた結果を報告する。

2. GOFEE アルゴリズム

GOFEE では Gauss 過程と進化的アルゴリズムを用いて物質の最安定構造を求める。Gauss 過程は一般にデータから関数形を予測する統計モデルであり、物質構造の探索では N 個の構造を記述する特徴ベクトルの組 $X = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)^T$ とエネルギーの組 $\mathbf{E} = (E(\mathbf{x}_1), \dots, E(\mathbf{x}_N))^T$ から、新しい構造に対するエネルギーを予測する。このとき Gauss 過程はエネルギーの期待値と共分散

$$\mu(\mathbf{x}) = \langle E(\mathbf{x}) \rangle,$$

$$k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \langle (E(\mathbf{x}) - \mu(\mathbf{x}))(E(\mathbf{x}') - \mu(\mathbf{x}')) \rangle$$

で特徴付けられ、新しい構造 \mathbf{x}_* に対するエネルギーの確率分布は期待値と共分散

$$E_{\text{sur}}(\mathbf{x}_*) = \mathbf{k}_*^T K^{-1} (\mathbf{E} - \boldsymbol{\mu}) + \mu(\mathbf{x}_*),$$

$$\{\sigma_{\text{sur}}(\mathbf{x}_*)\}^2 = k(\mathbf{x}_*, \mathbf{x}_*) - \mathbf{k}_*^T K^{-1} \mathbf{k}_*$$

を持つ代替模型で与えられる。ここで $\mathbf{k}_* = k(X, \mathbf{x}_*)$, $K = k(X, X)$, $\boldsymbol{\mu} = (\mu(\mathbf{x}_1), \dots, \mu(\mathbf{x}_N))^T$ とおいた。構造とエネルギーのデータが多いほど代替模型の予測精度は向上するが、エネルギーの評価に必要な DFT 計算の回数は抑えたい。Bayes 最適化では、データの追加と代替模型の更新を繰り返

すことにより、比較的小数のデータでの大域的最適化を可能にする。すなわち E_{sur} と σ_{sur} から最安定構造 \mathbf{x}_{N+1} を予測して $E(\mathbf{x}_{N+1})$ を評価し、このデータを X に追加すると E_{sur} と σ_{sur} が更新され、新しい最安定構造の予測 \mathbf{x}_{N+2} が得られる。真の最安定構造は代替模型の期待値 $E_{\text{sur}}(\mathbf{x})$ が小さい領域に存在しそうであるが、データが少ない標準偏差 $\sigma_{\text{sur}}(\mathbf{x})$ の大きな領域にも存在する可能性がある。GOFEE では最安定構造を予測する獲得関数として信頼性下限

$$f(\mathbf{x}) = E_{\text{sur}}(\mathbf{x}) - \kappa\sigma_{\text{sur}}(\mathbf{x})$$

を採用する。ここで $\kappa > 0$ は大域的最適化における探索 (exploration) と活用 (exploitation) のバランスを制御するパラメータである。

通常の Bayes 最適化では $f(\mathbf{x})$ を最小化するように最安定構造を探索するが、GOFEE では一般に \mathbf{x} は高次元のベクトルであるため空間全体を探索するのは困難である。そこで安定構造の候補から進化的アルゴリズムによって得られた複数の構造のうち、 $f(\mathbf{x})$ が最小のものを最安定構造の予測とする。これまでも進化的アルゴリズムは物質構造の探索に応用されてきたが、安定な構造が生成されるとは限らないため、高コストな DFT 計算で構造緩和させる必要があった。GOFEE では DFT 計算の代わりに Gauss 過程の代替模型の期待値 $E_{\text{sur}}(\mathbf{x})$ を用いて構造緩和を実行し、計算コストを削減する。得られた緩和構造のうち $f(\mathbf{x})$ が最小のものに対して DFT 一点計算によりエネルギーを評価し、データに追加することで代替模型を更新する。

以上のように、GOFEE ではガウス過程と進化的アルゴリズムを組み合わせることで大域的かつ効率的な構造探索を実現する。ガウス過程は深層学習と比較して少数のデータで訓練が可能のため、GOFEE による構造探索は小規模のプロジェクトに適している。ただし自由度の増加とともに安定構造に到達するまでの計算量が増加するため、より効率的な構造探索を実現するためには構造の自明な部分を固定して自由度を制限する必要がある。また構造探索の結果、準安定構造が

得られることもあるが、有限温度では最安定構造と共存すると考えられるため、現実の系の物性を解析するには有益である。

3. 計算手法

本研究の DFT 計算には GOFEE と同様に Python で実装された GPAW を採用した。交換相関エネルギーは Perdew-Burke-Ernzerhof 汎関数で近似し、スピン-軌道相互作用や van der Waals 相互作用は考慮しなかった。Ag(111)上シリセンの構造探索を効率化するため、以下の2段階で計算を実行した。

まず、GOFEE を用いて Ag(111)上シリセンの安定構造を効率的に見積もるために、波動関数は計算コストの小さい double-zeta polarized 基底で展開し、固定した Ag(111)単層スラブ上で複数の Si 原子の安定な配置を探索した。Si 原子を多数含む場合、自由度の増加によりシリセンの生成率が低下する可能性を考慮して、独立した GOFEE による構造探索を 50 回行った。

次に、GOFEE で生成された構造の安定性をより高精度に評価するために、波動関数をエネルギーカットオフが 400 eV の平面波基底で展開し、Ag(111)の単層スラブを三層スラブで置き換えて Ag の下一層を除いて系全体を構造緩和させた。三層スラブでは fcc-と hcp-hollow サイトの区別が生じるが、構造緩和の結果、両者のエネルギーの差は無視できるほど小さいことが分かった。

4. 計算結果

GOFEE を用いて Ag(111)上シリセンの構造探索を行った結果、最安定構造に加えて複数の準安定構造が得られた。ここでは先行研究で最もよく調べられている 4×4 超構造の計算結果について詳しく述べる。

4.1 GOFEE による構造探索の経過

図 1 に GOFEE を用いた構造探索の例を示す。初期構造として、Ag(111)単層スラブの 4×4 表面単位胞上に Si 原子 18 個をランダムに配置した状

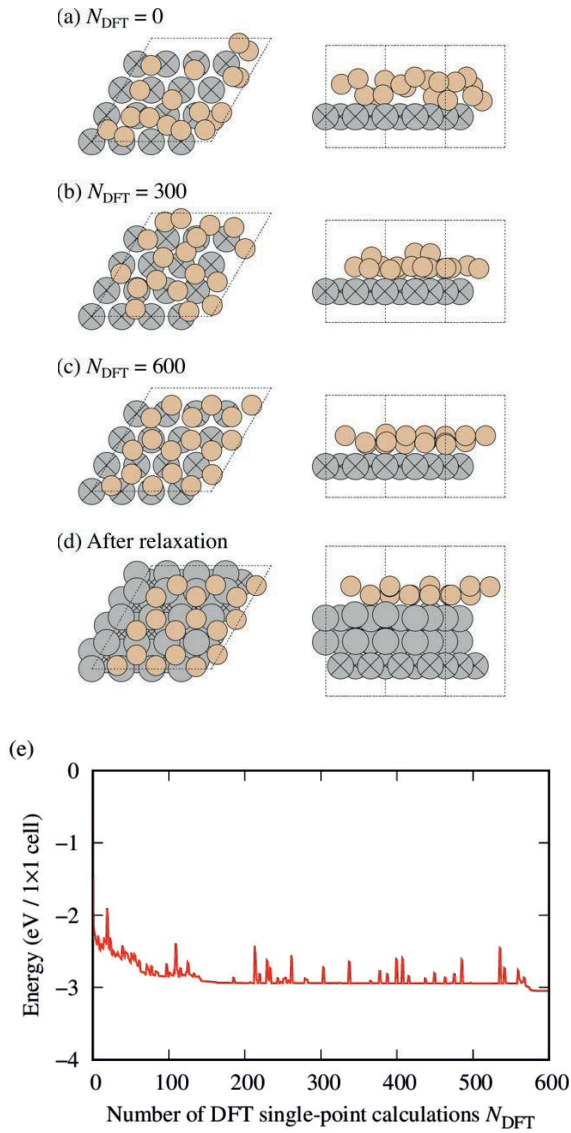


図 1: GOFEE による Ag(111) 上シリセン 4×4 超構造の探索例。(a) 初期構造、(b) DFT 一点計算を 300 回行った後の構造、(c) 600 回行った後の構造、(d) 緩和後の構造、(e) 初期構造からのエネルギー変化。

態から構造探索を開始した (図 1(a))。GOFEE で最も計算コストが大きいのは DFT 一点計算であるため、構造探索に要する計算量を DFT 一点計算の回数 N_{DFT} で表す。図 1(b) は、GOFEE の構造探索で DFT 一点計算を 300 回実行した後の構造である。図 1(a) と比較して、Ag(111) 表面上でシリセンが形成され始めている様子が確認できるが、六員環の他に五員環や七員環も含んでいる。DFT 一点計算をさらに 300 回実行すると (図 1(c))、蜂の巣格子の形成と共にシリセンに特徴的なバックル構造が確認できる。この間のエネルギー変

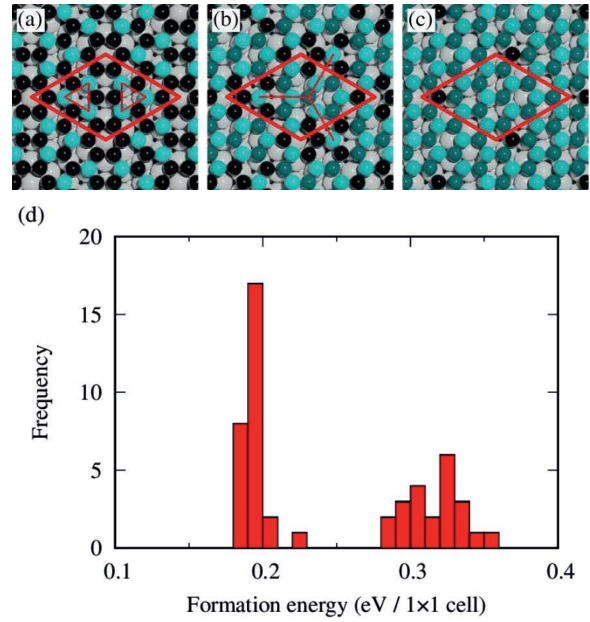


図 2: GOFEE で得られた Ag(111) 上シリセン 4×4 超構造。(a)-(c) バックル構造の模式図、(d) ヒストグラム。それぞれのバックル構造で、最も高い Si 原子をシアン、最も低い Si 原子を黒、その他の Si 原子を中間の色で表した。

化を図 1(e) に示す。初期構造と比較して $N_{\text{DFT}} = 200$ 付近で Ag(111)- 1×1 単位胞当たり 3 eV 安定化し、 $N_{\text{DFT}} = 550$ 付近までエネルギーが一定値をとるが、その後 $N_{\text{DFT}} = 580$ 付近でさらに 0.1 eV 安定化した。これは進化的アルゴリズムにより図 1(b) の極小点から抜け出して図 1(c) の安定構造に至ったことを示している。この安定構造を Ag(111) 三層スラブ上で緩和した結果を図 1(d) に示す。図 1(c) と比較して、シリセンは面内方向のより対称性の高い位置に変位し、バックル構造もわずかに変化した。

4.2 Ag(111) 上シリセン 4×4 超構造

図 2 に $0 \leq N_{\text{DFT}} \leq 600$ の範囲で得られた Ag(111) 上シリセンの 4×4 超構造とヒストグラムを示す。Ag(111) 上シリセンの形成エネルギーは

$$E_{\text{form}} = \frac{1}{N_{\text{Ag}}} (E_{\text{Si/Ag}} - N_{\text{Si}} E_{\text{Si}} - E_{\text{Ag}})$$

で定義される。ここで $E_{\text{Si/Ag}}$ と E_{Ag} はそれぞれ Ag(111) 上シリセンと Ag(111) 表面の全エネルギー、 E_{Si} はバルク Si の 1 原子当りの全エネルギー、

N_{Si} は単位胞当りの Si 原子数、 N_{Ag} は最表面の Ag 原子数である。図 2(a)のシリセンは単位胞の 2 つの三角形の突起で特徴付けられ、 $E_{\text{form}} = 0.187\text{--}0.188$ eV に分布する。一方、図 2(b)のシリセンはより複雑なバククル構造を持ち、 $E_{\text{form}} = 0.199\text{--}0.201$ eV に分布する。これらの構造は STM で観測[2,7]されており、それぞれ $4 \times 4\text{-}\alpha$ 相、 $4 \times 4\text{-}\beta$ 相と呼ばれる。文献[7]では $4 \times 4\text{-}\beta$ 相に DFT 計算の結果[8]を対応付けているが、突起の対称性は図 2(b)の方がよく再現している。

図 2(c)のシリセンは単位胞当り Si 1 原子を除いて交互にバククルし、自立型シリセンに近い構造を持つが、 $4 \times 4\text{-}\alpha$ および β 相より高いエネルギー $E_{\text{form}} = 0.228$ eV で見つかった。このようなシリセンのバンド構造はギャップの開いた Dirac コーンを持つと考えられ、実験的に存在の有無が盛んに議論されてきた Dirac コーン[2]との関連が示唆される。特に図 2(a)と(b)と比較して図 2(b)と(c)のエネルギー差の方が小さいため、 $4 \times 4\text{-}\beta$ 相が形成される条件の下で図 2(c)もわずかに形成される可能性がある。

図 2(d)のヒストグラムのうち、 $E_{\text{form}} = 0.288\text{--}0.352$ eV の範囲にも分布が見られるが、これらの構造は五員環や七員環を含む複雑な構造を持ち、図 1(b)の構造に対応する。いま $0 \leq N_{\text{DFT}} \leq 600$ で構造探索を行ったが、図 1(e)において五員環や七員環が $N_{\text{DFT}} = 550$ 付近で消失し蜂の巣格子が形成されたことを考慮すると、GOFEE による構造探索をより長く継続した場合、より多く蜂の巣格子が得られると予想される。

5. おわりに

本研究では、進化的アルゴリズムとガウス過程回帰に基づく構造探索手法 GOFEE を用いて Ag(111)表面上のシリセンの構造探索を行った。本稿では特に 4×4 超構造の探索結果を示し、GOFEE が最安定構造の再現だけでなく、準安定構造の生成も可能であることを実証した。ここで触れられなかった $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$, $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ および $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 超構造の結果は他の機会に報告する[8]。

参考文献

- (1) K. Takeda and K. Shiraishi, Phys. Rev. B **50**, 14916 (1994).
- (2) 例えば P. Vogt et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 155501 (2012).
- (3) M. Bisbo and B. Hammer, Phys. Rev. Lett. **124**, 086102 (2020).
- (4) Z. Tang and B. Hammer, J. Chem. Phys. **156**, 134703 (2022).
- (5) L. R. Merte et al., Angew. Chem. Int. Edit. **61**, e202204244 (2022).
- (6) J. E. Quinlivan Domínguez et al., J. Chem. Phys. **157**, 094709 (2022).
- (7) Z.-L. Liu et al., New. J. Phys. **16**, 075006 (2014).
- (8) Y. Hamamoto et al., in preparation.