

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03419

研究課題名（和文）進化的アルゴリズムとガウス過程回帰による二次元物質の大域的構造探索

研究課題名（英文）Global structure search of two-dimensional materials based on evolutionary algorithms and gaussian process regression

研究代表者

濱本 雄治（Hamamoto, Yuji）

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30584734

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：機械学習に基づく構造探索手法GOFEEを用いて、実験的に決定困難な二次元物質や固体表面の非自明な構造を調べた。まずAg(111)表面上におけるシリセンの安定構造を決定し、これまで未解明であった低秩序相の起源を明らかにした。次にSr₃Ti₂O₇表面上におけるPdクラスターの安定構造を決定し、酸化したPdクラスターが焼結や基板への固溶に強い優れた自動車排ガス触媒であることを実証した。またグラフェンナノリボンの端におけるPt原子の安定な吸着構造を決定し、酸素還元反応条件下において先行研究より安定なPtの吸着構造を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、第一原理計算と機械学習に基づく構造探索手法を組み合わせることで、多様かつ非自明な構造を持つ二次元物質の安定構造を、実験結果からの推測を仮定することなく効率的に決定することができることを実証した。本研究で扱った二次元物質は、その特異な構造的・電子的特性により電子デバイスや触媒担体など様々な産業応用が期待されてきたが、未だほとんど実現していない。本研究の成果や、同様の手法で得られる二次元物質の安定構造の情報を活用することで、より効率的な電子デバイスや不均一触媒などの開発が可能になると期待できる。

研究成果の概要（英文）：We performed machine-learned searches for the nontrivial structures of two-dimensional materials and solid surfaces that are difficult to determine experimentally. We first determined the stable structures of silicene on the Ag(111) surface, clarifying the origin of less-ordered phases that have been unidentified so far. We next determined the stable structures of Pd clusters on the Sr₃Ti₂O₇ surfaces, demonstrating that Pd oxide clusters are superior automotive exhaust gas catalysts that are resistant to the solid solution to the substrate as well as sintering. We also determined the adsorption structures of Pt single atoms on the edges of graphene nanoribbons, discovering more stable adsorption structures under the condition of oxygen reduction reactions than those reported in prior studies.

研究分野：物性理論

キーワード：第一原理計算 機械学習 二次元物質 不均一触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2004年のグラフェンの単離以来、グラフェンの炭素をシリコンやゲルマニウムに置き換えたシリセンやゲルマネンなど、様々な元素が二次元物質を形成することが判明した。これらの二次元物質は特異な構造的・電子的性質により電子デバイスや触媒担体など様々な産業応用が期待されてきたが未だほとんど実現していない。その原因の1つとして、二次元物質特有の多様かつ非自明な構造の存在が挙げられる。第一原理計算は物質の安定構造を理論的に決定する代表的な手法であるが、安定構造の候補が多数ある場合、第一原理計算を適用する構造の網羅性と計算コストが問題になる。一方、近年、機械学習を初めとする情報科学的手法を物質科学に活かすマテリアルズ・インフォマティクスが台頭し、従来の物質科学研究の様相を一変させつつある。しかし、代表的な機械学習モデルであるニューラルネットワークは一般に膨大な学習データを必要とするため、第一原理計算を用いた学習データの収集とニューラルネットワークの訓練に要する計算コストが問題になる。本研究では、2020年に発表された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 (文献) を採用した。ガウス過程は機械学習モデルの1つであり、予測に不確かさを伴う反面、ニューラルネットワークより少ない学習データで訓練が可能という利点がある。さらに GOFEE ではベイズ最適化で予測の不確かさを最大限に活用することにより、安定構造の効率的な探索を実現する。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、進化的アルゴリズムとガウス過程回帰に基づく効率的な構造探索手法 GOFEE を用いて、二次元物質や表面・界面に現れる非自明な安定構造を決定し、その性質を理論的に明らかにすることである。以下では、3つの研究成果について述べる。

(1) シリセンはグラフェンと同様にシリコン原子が蜂の巣格子を組んだ構造で特徴づけられ、量子スピンホール系としてだけでなく、グラフェンより半導体テクノロジーに親和性が高い点からも注目されてきた。自立型のシリセンは隣接する原子が交互にバッキングすることが理論的に予言されているが、実験的にシリセンを形成する基板として主に用いられている Ag(111) 表面上では、非自明な超構造が多数現れることが判明した(文献)。走査型トンネル顕微鏡の観測結果では、これらの超構造はしばしば同時に観測され、さらに構造の不明確な領域も存在する。これまで第一原理計算は比較的明確な構造に対しては適用されてきたが不明確な構造への適用は限定的であった。本研究の目的は、GOFEE のベンチマークとして、銀(111)表面上のシリセンについて既知の安定構造の再現性を調査するとともに、未知の安定構造を決定することである。

(2) 酸化物表面に担持した金属ナノ粒子触媒において、強い金属-担体相互作用はナノ粒子の凝集を抑制する反面、ナノ粒子の金属イオンの酸化物担体への固溶を促進して触媒活性の低下を引き起こす。近年、金属-担体相互作用が強く固溶反応が起きにくい金属ナノ粒子触媒として、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 表面に担持した Pd ナノ粒子が高い NO 還元活性を示すことが実験的に観測されたが(文献)、その機構は未解明であった。本研究の目的は、GOFEE を用いて $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 表面に担持した Pd クラスターの安定構造を決定し、金属-担体相互作用の促進と固溶反応の抑制の機構を理論的に解明することである。

(3) グラフェンの有望な産業応用の1つとして、広い表面積を活用した金属クラスター触媒の担体が挙げられる。特にグラフェンに担持した Pt 単原子は、高価な Pt の使用量を削減し、かつ Pt 表面を増やして触媒活性を向上させるという点で重要である。走査型透過電子顕微鏡の観測結果によると、グラフェンの底面には多数のグラフェンナノフレイクが存在し、その端に Pt 原子が吸着する。グラフェンナノフレイクは一般に多様な形状を持つため、端は六員環だけでなく五員環や七員環も含む複雑な構造をとり、Pt の吸着構造も自明でない(文献)。先行研究において、我々はグラフェンナノフレイクの端をグラフェンナノリボンのジグザグおよびアームチエア端でモデル化し、多数の Pt 吸着構造の候補の安定性と原子・分子吸着を調べた(文献)。しかし、ここで考慮した Pt 吸着構造の中に真の最安定構造が含まれる保証はない点が課題として残った。本研究の目的は、GOFEE を用いてグラフェンの端における Pt 原子の安定な吸着構造を効率的に決定し、それらの触媒活性を理論的に解明することである。

3. 研究の方法

(1) シリセンと格子定数の不整合が小さい Ag(111)-(4×4)、 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ 、 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ 、 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ 単位胞を用いて、次の2つのステップでシリセンの安定構造を調べた。まず固定した Ag 単層スラブ上で Si 原子の配置を GOFEE によって最適化し、シリセンの安定構造を粗く見積もった。次にシリセン形成に伴う Ag 表面の緩和を考慮するために、Ag 単層スラブを Ag₃ 層スラブに置き換え、最下層以外は構造緩和させてシリセンの安定構造を決定した。Si の蒸着量に対するシリセンの安定構造の変化を調べるために、各構造のグラントポテンシャルを Si の化学ポテンシャルの関数としてプロットし、安定構造の相図を決定した。

(2) まず $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 表面に対する Pd ナノ粒子の固溶の可能性を調べるために、Pd ドープした

Sr₃Ti₂O₇ バルクおよび Sr₃Ti₂O₇ 表面のグラントポテンシャルを計算し、安定構造の相図を決定した。次に Sr₃Ti₂O₇ 表面上で Pd および O 原子の配置を GOFEE によって最適化することで、Pd あるいは Pd 酸化物クラスターの安定構造を調べた。酸化雰囲気の影響を調べるために、Pd と O の原子数を変えながらグラントポテンシャルを酸素の化学ポテンシャルの関数としてプロットし、Sr₃Ti₂O₇ 表面上における Pd あるいは Pd 酸化物クラスターの安定構造の相図を決定した。

(3)(1)と同様に、グラフェンのジグザグおよびアームチェア端を固定して、その近傍で C, H, Pt 原子の配置を GOFEE によって最適化することで、グラフェンの端に担持した Pt 原子の安定構造を調べた。Pt 近傍における五員環や七員環の導入を考慮するために、最適化する C 原子の数を変えながら安定構造を決定した。また燃料電池の空気極における酸素還元反応を想定して、最適化する H 原子の数を変えながらグラントポテンシャルを pH の関数としてプロットし、グラフェン端の安定な H 終端構造も決定した。さらに酸素還元反応に関するギブス自由エネルギーを計算し、グラフェン担持 Pt 単原子の触媒活性を評価した。

4. 研究成果

(1)3.(1)で触れた4つの単位胞を用いて安定構造を決定したところ、Siの化学ポテンシャルが低い領域では $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 相、高い領域では $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ 相、中間領域では 4×4 相が安定化し、先行研究の結果(文献)を定性的に再現できた。また前者の2つの相では、最安定構造だけでなくエネルギー的に近い準安定構造も得られた。 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 相では、単位胞にそれぞれ単量体、二量体、三量体状の突起を持つ準安定構造が現れ、これらの共存により先行研究で指摘されていた低秩序相(文献)の起源が説明できることを明らかにした(図1)。一方、 $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ 相はこれまで長周期の蜂の巣格子状の突起の内部に三量体状の突起が含まれた構造が最安定と考えられてきたが、我々の結果では三量体の代わりに単量体状の突起を含む対称性の低い構造がわずかにより安定となった。この結果は2つの構造が共存することを示唆しており、これらの構造を組み合わせることにより実験で観測されていた $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ 相に現れる線欠陥(文献)の起源を説明できることを明らかにした。さらに系に面内方向に引っ張り歪みや圧縮歪みを与えることで、相境界だけでなく準安定構造の相対的な安定性も制御できることを明らかにした。これらの研究成果は英文雑誌の Physical Review Materials で発表した。

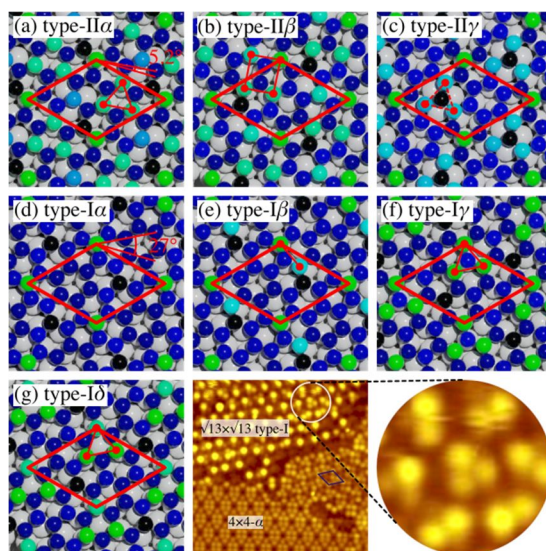


図1 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ type-II 相(a)-(c)と type-I 相(d)-(g)の模式図。Si 原子は高い順に緑、シアン、青、黒の球で表し、下地の Ag 原子は灰色の球で表す。(d)-(g)に現れる単量体、二量体、三量体上の突起の共存により低秩序相(右下)が説明される。

(2)Pd ドープした Sr₃Ti₂O₇ バルクおよび Sr₃Ti₂O₇ 表面の安定性を調べたところ、酸化雰囲気下で Pd は Sr₃Ti₂O₇ 表面に固溶する可能性があるが、バルク領域への浸透は SrO 岩塩層により抑制されることが分かった。次に Sr₃Ti₂O₇ 表面上における Pd あるいは Pd 酸化物クラスターの安定構造を調べたところ、O₂ の分圧の増加とともに Pd 酸化物が安定化することが分かった。これは酸化雰囲気下において Pd ナノ粒子と Sr₃Ti₂O₇ 表面の相互作用が増加し、凝集が抑制されて高い触媒活性が維持されることを示唆する(図2)。さらに強い金属-担体相互作用の起源が基板から Pd ナノ粒子への電荷移動で説明できることを明らかにした。これらの研究成果は英文雑誌 ACS Catalysis で発表した。

(3)C および H 原子の数を変化させながらグラフェンのジグザグおよびアームチェア端における Pt の安定な吸着構造を決定したところ、pH の低い領域では H 終端の詳細を除いて先行研究と同様の Pt 吸着構造が得られた。一方、先行研究では端の C 原子の H 終端数は一様に増加することを仮定したが(文献)、我々の構造探索の結果によると、pH の増加とともに H 原子が

端の C-C および Pt-C 結合の形成を抑制する振る舞いが観測され、特に酸素還元反応で重要な pH 領域では先行研究で考慮したものより複雑な Pt 吸着構造が安定構造として得られた。さらに酸素還元反応に関するギブス自由エネルギーの計算結果から、得られた Pt 吸着構造のうち幾つかでは Pt(111)表面と比較して酸素還元反応の過電圧が抑制できることが分かった。これらの研究成果は論文としてまとめて英文雑誌に投稿予定である。

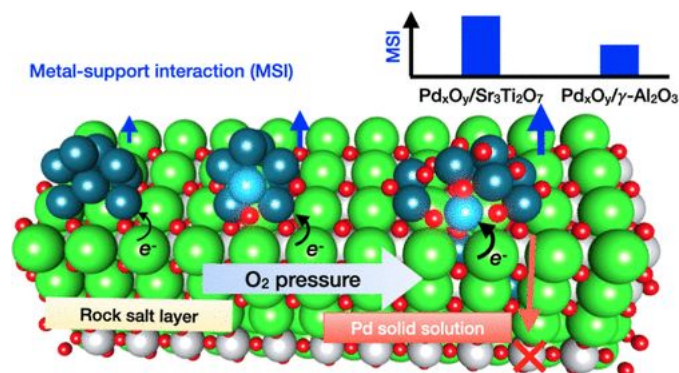


図2 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 表面に担持した Pd クラスター触媒の概念図。バルクへの Pd の固溶は SrO 岩塩層により抑制され、酸素雰囲気下で Pd 酸化物クラスターと $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 表面の相互作用が強まることで高い触媒活性が維持される。

< 引用文献 >

- M. K. Bisbo and B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 086102 (2020).
D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Tallarida, M. Fanciulli, and A. Molle, *Adv. Mater.* **24**, 5088 (2012).
K. Shingai, T. Tanabe, S. Hosokawa, H. Asakura, S. Naniwa, S. Iguchi, K. Tera-mura, and T. Tanaka, 2022 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2022).
K. Yamazaki, Y. Maehara, C.-C. Lee, J. Yoshinobu, T. Ozaki, and K. Gohara, *J. Phys. Chem. C* **122**, 27292 (2018).
S. A. Wella, Y. Hamamoto, Suprijadi, Y. Morikawa, and I. Hamada, *Nanoscale Adv.* **1**, 1165 (2019).
S. A. Wella, Y. Hamamoto, F. Iskandar, Suprijadi, Y. Morikawa, and I. Hamada, *J. Chem. Phys.* **152**, 104707 (2020).
P. Pflugradt, L. Matthes, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **89**, 035403 (2014).
Z.-L. Liu, M.-X. Wang, J.-P. Xu, J.-F. Ge, G. L. Lay, P. Vogt, D. Qian, C.-L. Gao, C. Liu, and J.-F. Jia, *New J. Phys.* **16**, 075006 (2014).
B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, and K. Wu, *Nano Lett.* **12**, 3507 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hamamoto Yuji, Sawada Hiroyuki, Wella Sasfan Arman, Inagaki Kouji, Hamada Ikutaro, Morikawa Yoshitada	4. 巻 126
2. 論文標題 Hybridization-Induced Image Potential States with Large Effective Mass in Lead Phthalocyanine Overlayers on Graphene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10855-10862
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c01652	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Hamamoto Yuji, Pham Thanh Ngoc, Bisbo Malthe K., Hammer Bjork, Morikawa Yoshitada	4. 巻 7
2. 論文標題 Machine-learned search for the stable structures of silicene on Ag(111)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 124002-1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.7.124002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Pham Thanh Ngoc, Andrea Choi Tan Beatriz, Hamamoto Yuji, Inagaki Kouji, Hamada Ikutaro, Morikawa Yoshitada	4. 巻 14
2. 論文標題 Stability of PdxOy Particles Supported on Strontium Titanate Perovskite under Three-Way Catalyst Operating Conditions: Implications for Sintering Resistance	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 1443-1458
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.3c05673	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 濱本雄治、Thanh Ngoc Pham、森川良忠
2. 発表標題 機械学習によるAg(111)表面上シリセンの大域的構造探索
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuji Hamamoto, Thanh Ngoc Pham, Yoshitada Morikawa
2. 発表標題 Machine-learned structure search for silicene on Ag(111)
3. 学会等名 36th European Conference on Surface Science (ECOSS36) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱本雄治, Thanh Ngoc Pham, 森川良忠
2. 発表標題 機械学習によるAg(111)表面上シリセンの低秩序相の理論的研究
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関