

知識天地

物件式隨機結構搜尋方法：預測與解析未知的材料結構

魏金明特聘研究員、邢正蓉博士後研究 (原子與分子科學研究所)

對於探討各種先進材料其物理和化學性質最重要的第一步是能瞭解材料微觀下的幾何結構，因為原子的排列及組成方式會決定其基本的性質。但是誠如眾所周知，大部份材料的結構組成都相當的複雜，經由實驗方法，譬如利用X-ray晶體繞射方法、穿透式電子顯微鏡(TEM)、掃描穿隧式電子顯微鏡(STM) 等方法解析材料內部的原子排列組成通常都非常困難，即使對於具有較高對稱性晶體結構的材料，往往只能獲得少部分的結構資訊，或甚至只能獲得其化學組成的成分；因此如何利用正確可靠的理論計算方法來解釋或印證實驗的量測數據，已經成為研究各種複雜材料無法或不可避免的重要步驟。舉例而言，奈米尺度的原子團簇 (cluster) 具有不同於塊材(bulk)的獨特性質，其物理化學特性會隨著不同尺度的大小而改變，也因此其原子結構在過去多年來一直是學界非常有興趣的研究主題之一。然而在如此小的尺度下，實驗往往無法提供正確的結構訊息；另一方面，對於材料表面吸附的研究，實驗上通常利用掃描穿隧式電子顯微鏡來量測材料的表面結構，但是除少數具有高對稱性的系統外，許多材料的表面吸附結構仍須藉由理論計算來分析及確認其正確的原子排列方式；對於固態材料，最常用的方法是以X-ray繞射實驗量測來分析其晶格常數與其內部之原子結構。但是大部份的晶體結構相當地複雜，尤其是在高壓條件下的繞射實驗更是不容易及困難重重。以上所述的例子，均顯示了使用理論計算方法來分析及預測材料內部之原子結構的重要性。

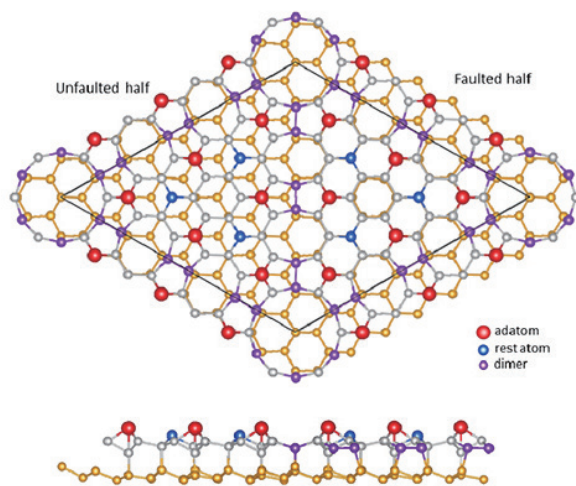
理論方法預測材料結構近況

蒙地卡羅演算法(Monte Carlo method)、模擬退火法(simulated annealing)、分子動力學方法、遺傳演算法(genetic algorithm)、粒子群優化法 (particle swarm optimization) 和隨機結構搜尋方法 (random structure searching method) 等，這些局部(local)或是全域(global)的搜尋方法是目前廣為被學界應用於搜尋各種先進材料之最佳化的最低能量結構。然而對於不同的系統，例如：原子團簇 (cluster)、表面吸附結構、高壓相變結構...等，其搜尋狀況及限制條件也不全然相同，如何在減少搜尋偏差的情況下，提出實際可應用的技術及方法來有效即快速地預測材料的穩定幾何結構，是從事理論工作的學者在進行材料性質研究的重要主題之一。

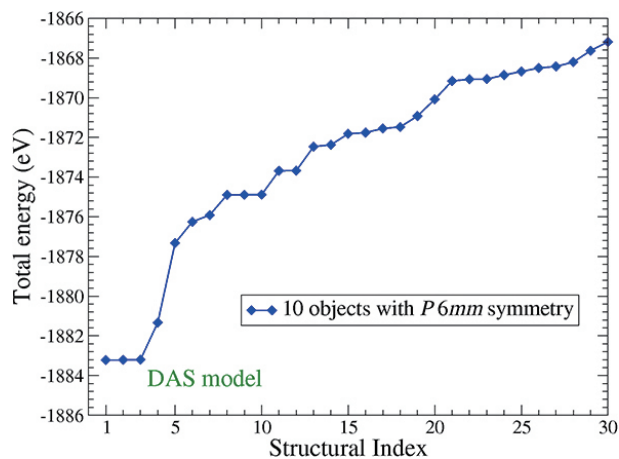
近年來，隨著現代電腦的快速發展，利用以量子力學為基礎的密度泛函理論(Density Functional Theory, Walter Kohn 教授以發展此密度泛函理論和John A. Pople教授在量子化學計算方法上的貢獻共同獲得1998年諾貝爾化學獎)，結合各種初始結構搜尋方法來找尋及預測最低能量晶體結構逐漸成為學界主要的研究進行方向；英國劍橋大學 Chris J. Pickard 教授和Richard J. Needs 教授帶領的研究群提出的第一原理隨機結構搜尋方法(Ab Initio Random Structure Searching) [1]，其概念非常的簡單，主要是利用亂數方法隨機產生初始的晶格常數與原子位置，再將這些初始結構配合運用密度泛函理論的計算，根據每一原子受到的作用力移動原子，以降低系統的總能量，直到系統中每一原子受到的作用力均趨近於零，以得到系統的穩定性結構，這時候系統的總能量在結構位能面(potential energy surface)是一個極小值。這表示經由此方法搜尋得到的許多結構都是穩定存在的，並可經由實驗來驗證。此方法最重要的部分之一是如何藉由限制原子間的距離、結構對稱性、及材料組成中之可能物件...等初始條件來有效率的產生初始結構；以週期性材料舉例來說，單位晶格內包含的變量為 $6+3*(N-1)$ 個，其中 6 代表晶格常數 (a, b, c) 和單位向量間之角度 (α, β, γ) 等六個變量；N代表總原子數。隨著原子個數增加，整個結構位能空間變得非常的複雜，並且充滿各式各樣的局域穩定態結構，利用亂數方式加上設定適當及合理的限制條件來隨機產生晶格常數與原子位置，能減少結構搜尋時的偏差並且有效率的產生初始結構。第一原理隨機結構方法已被成功應用於預測不同材料在高壓下的相變結構，例如：高壓態的氫[2]、一氧化碳[3]和氧氣[4]等，其中部分預測的結構也陸續在實驗上被發現，這充分顯示相關理論方法的正確性。

除了以上所述，由英國之Pickard和Needs兩位教授發展的「第一原理隨機結構搜尋方法」之外；近年來，美國紐約州立大學A. R. Oganov 教授[USPEX, 5]和中國吉林大學 Y.-M. Ma 教授[CALYPSO, 6]的研究群分別發展的最佳化結構搜尋軟體比較為受到學界的關注；依據目前發表的相關文獻及後續的實驗論證可知，對於部分固體材料在不同高壓下的結構預測相當準確。例如：A. R. Oganov 教授研究群提出了氯化鈉在不同壓力下的新結構，他們發現這些新結構會以 Na_3Cl 、 Na_2Cl 、 Na_3Cl_2 、 NaCl_3 和 NaCl_7 等方式組成晶體結構[7]，而實驗也證實了其存在的可能性；另外，法國的Mauri教授、中國吉林大學 Y.-M. Ma 教授和英國的Pickard和Needs兩位教授近期也合作探討高壓下的硫化氫結構，他們發現當外加壓力超過200Gpa(即200萬倍大氣壓)時，會以 H_3S 鍵結方式組成晶體結構，同時其超導溫度會達到190 kelven[8]，這個氫化物超導體結構隨後也被實驗學家證實[9]。不同於Pickard和Needs兩位教授的方式，A. R. Oganov 教授和Y.-M. Ma 教授發展的最佳化結構方法主要是利用「機器學習」(machine learning) 的概念，先產生一些初始結構及利用密度泛函理論得到最佳化結構，再根據簡易的遺傳演算法(Oganov 研究群)或粒子群優化法(Ma 研究群)讓電腦篩選出下一次的初始結構，依此步驟反覆進行，直到找到最穩態結構。

有鑑於Chris Pickard教授和Richard Needs教授並沒有公開他們「第一原理隨機結構搜尋」的程式，因此過去幾年我們陸續學習並開始撰寫隨機結構搜尋程式。從我們的計算經驗中發現，當此方法應用於探討高壓下的固態結構時，隨著晶格內原子數目的增加，利用一次產生一個原子位置以達成設定全部原子之隨機初始結構方法，在計算上需要越來越多的時間，甚至當獨立的原子數目超過10個以上時，已經幾乎無法產生合理的初始結構；除此之外，利用這些初始結構進行計算，亦不容易找到系統最穩定結構，這是由於所產生的初始結構在多維的結構空間中偏離系統之最穩定結構太過於遙遠的緣故。由於大部份的固態高壓結構均是由不同的分子所組成，譬如，對於 FeCO_3 而言，C與O原子總是鍵結在一起，並在晶格內形成諸如 CO_2 、 CO_3 、 CO_4 、 C_2O_5 的可能物件，因此若是以具有鍵結形成物件(object)的概念加上使用位置的對稱性來產生初始結構，不僅可以縮小晶格內獨立原子或物件的數目，使得產生初始結構變得相對容易，更重要的是由於產生初始結構的物件已經是穩定結構的組成要件，因此利用這些初始結構進行計算，可以比較容易找到系統的最穩定結構。基於以上這個「物件」的概念，近兩年我們已發展出一個完整的結構預測軟體(RSSWO [10], Random Structure Searching With Object)，並成功地將其應用於研究不同的材料系統，例如： $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ 的重構表面相當複雜(總共包含了102個Si原子)，Takayanagi 等人[11]在1985年利用穿透式電子衍射實驗提出其著名的DAS (dimer-adiatom stacking faulted) 模型(如圖一所示)，然而，在實驗學家提出此模型之後，學者們花了一段長時間才確認其最穩定的重構表面原子結構。應用我們的RSSWO軟體，根據此DAS模型，選定其重構表面 $P6mm$ 的對稱性與10個不同的物件，從初始的160個隨機結構中，我們成功地找到3個DAS模型(如圖二所示，成功率為1.875%)，這顯示了



圖一 $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ DAS模型的俯視與側面圖



圖二 以RSSWO軟體搜尋 $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ 表面重構結構的計算結果。這裡只顯示總能量最低的前30個結構。

即使對於這樣複雜的系統，只要小心的選取適合的初始物件，我們依然可以快速地找到最穩定結構。我們也將RSSWO方法應用於搜尋固態甲醇的高壓結構[12]及各種表面吸附結構[13, 14]等。結果發現，我們所預測的表面吸附結構與實驗的STM和ARPES(角分辨光電子能譜)測量結果相吻合；而對於固態甲醇的高壓結構，我們也找到了新的晶體組成方式。

結語

結合日新月異進步神速的電腦資源，與使用精確的密度泛函理論進行相關計算，我們開發完成的物件式隨機結構搜尋軟體及技術可以快速地對數百個或甚至千個以上的初始結構進行最佳化計算，進一步找到系統的最穩定結構。然而，對於複雜未知的晶體結構系統，如何有效地運用「物件」的概念產生其初始結構，並迅速收斂至最低的能量結構，成為我們未來在發展相關技術時必須要面對的一個重要議題及進展方向。

參考文獻

- [1] C. J. Pickard and R. J. Needs, *APL Mater.* 4, 053210 (2016).
- [2] C. J. Pickard and R. J. Needs, *Natur Physics* 3, 473 (2007).
- [3] J. Sun, D. D. Klug, C. J. Pickard and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* 106, 145502 (2011).
- [4] J. Sun, M. Martinez-Canales, D. D. Klug, C. J. Pickard and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* 108, 045503 (2012).
- [5] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, Q. Zhu, *Comp. Phys. Commun.* 184, 1172 (2013).
- [6] H. Wang, Y. Wang, J. Lv, Q. Li, L. Zhang, Y. M. Ma, *Comp. Mater. Sci.* 112, 406 (2016).
- [7] W. W. Zhang, A. R. Oganov, A. F. Goncharov, Q. Zhu, S. E. Boulfelfel, A. O. Lyakhov, E. Stavrou, M. Somayazulu, V. B. Prakapenka and Z. Konopkova, *Science* 342, 1502 (2013).
- [8] I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. Nelson, R. J. Needs, Y. W. Li, H. Liu, Y. W. Zhang, Y. M. Ma, and F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* 114, 157004 (2015).
- [9] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov and S. I. Shylin, *Nature* 525, 73 (2015).
- [10] Shu-Wei Wang, Cheng-Rong Hsing, Ching-Ming Wei (submitted to *J. Chem. Phys.*) .
- [11] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol.* A3, 1502 (1985).
- [12] T. J. Lin, C. R. Hsing, C. M. Wei and J. L. Kuo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 2736 (2015).
- [13] D. V. Gruznev, L. V. Bondarenko, A. V. Matetskiy, A. Y. Tupchaya, A. A. Alekseev, C. R. Hsing, C. M. Wei, S. V. Eremeev, A. V. Zotov, A. A. Saranin, *Phys. Rev. B* 91, 035421 (2015)
- [14] D. V. Gruznev, L. V. Bondarenko, A. V. Matetskiy, A. Y. Tupchaya, O. A. Utas, A. N. Mihalyuk, S. V. Eremeev, C. R. Hsing, J. P. Chou, C. M. Wei, A. V. Zotov and A. A. Saranin. *Scientific Reports*, 6, 19446 (2016).