



论文

预测 Au_{13-75} 团簇基态结构的启发式算法

许如初*, 倪海文, 黄文奇

华中科技大学计算机科学与技术学院, 武汉 430074

*联系人, E-mail: xrcy0315@sina.com

收稿日期: 2011-06-01; 接受日期: 2011-12-07; 网络出版日期: 2012-01-13

国家自然科学基金资助项目(批准号: 61070235)

摘要 针对具有 NP 难度的团簇结构预测问题, 提出启发式求解算法——TP-ISDO 作算法. 该算法包括两阶段局部搜索、内部操作、表面操作和扰动操作. 利用 TP-ISDO 算法预测了 Au_n ($13 \leq n \leq 75$) 团簇的基态结构, 其中 Au 团簇采用 Sutton-Chen 势能函数模型描述. 实验结果表明, 该算法能快速地得到 Au_n ($13 \leq n \leq 75$) 团簇的当前已知最低能量结构. 特别是对于 Au_{58} 团簇, 得到了两种新构型, 这两种构型都是 10 面体结构, 它们的势能值分别为 -15648.5689 和 -15648.8754 能量单位, 小于当前已知的最低势能值.

关键词 NP 难度, 团簇优化, 两阶段局部搜索, SC 势能模型

PACS: 02.70.-c, 31.15.-p, 36.40.-c, 36.40.Mr, 36.40.Qv

doi: 10.1360/132011-691

全局优化问题广泛存在于各个领域, 通过求解原子团簇势能函数最小值预测团簇的基态结构, 是有关物质结构的化学物理学领域中一个著名的全局优化问题. 原子团簇基态结构的确定是团簇研究的核心问题之一, 尽管团簇的势能函数模型是其真实模型的简化, 但该问题的求解仍然是 NP 难的^[1].

对于单原子团簇(即只有一种物质的原子团簇)优化问题, LJ(Lennard-Jones)团簇常被用作测试求解算法的性能. LJ 团簇的势能函数模型虽然简单, 但其求解仍具有极大的挑战性. 目前求解该模型的启发式算法包括 BH(Basin Hopping)算法及其变形^[2-4]、遗传算法^[5-7]、模拟退火算法^[8]、格点搜索算法^[9-11]以及两阶段(TP)局部搜索算法等^[12,13]. 利用这些算法, 人

们获得了原子数在 1610 以内所有 LJ 团簇的已知最优结构(见剑桥团簇数据库^[14]). 这些 LJ 团簇的最优构型多为基于 20 面体结构, 少数基于 10 面体和 8 面体结构.

近年来, 双原子团簇(即有两种物质的原子团簇)也被广泛关注, 如 BLJ 团簇^[15,16]、Li-Na 和 Na-K 团簇等^[17]. 与 LJ 团簇相比, 过渡金属团簇的研究偏少. 1998 年 Doye 和 Wales^[18]基于 Sutton-Chen 势能函数模型^[19]研究了原子数在 80 以内的 Au 团簇构型, 研究发现, 所得到的构型中 20 面体结构不再占多数, 出现了大量的 10 面体结构、8 面体结构和无规则构型. 随后, 1999 年 Michaelian 等人^[20]基于 Gupta 势能函数模型对 Au_n ($n=6, 7, 12, 14, 16, 19, 38, 55, 75$) 团簇进行

引用格式: 许如初, 倪海文, 黄文奇. 预测 Au_{13-75} 团簇基态结构的启发式算法. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 134–140

Xu R C, Ni H W, Huang W Q. Heuristic algorithm for predicting ground state structure of Au_{13-75} clusters (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 134–140, doi: 10.1360/132011-691

研究, 发现无规则构型在所得到的最好结构中确实存在. 2005 年 Sebetci 等人^[21]采用 Voter-Chen 势能函数模型和 BH 算法研究了原子数在 80 以内的过渡金属团簇构型. 2009 年 Bao 等人^[22]采用 RGL 势能函数模型和 Minima hopping 算法^[23]研究了原子数在 308 以内的 Au 团簇构型.

针对团簇结构预测问题, 本文提出了启发式算法 TP-ISDO. TP-ISDO 算法主要包括两阶段局部搜索 (TPLS: Two Phase Local Search)^[12,13]和 3 种全局优化操作, 利用 TP-ISDO 算法预测了 Au_n ($13 \leq n \leq 75$) 团簇的基态结构, 其中 Au 团簇用 Sutton-Chen 势能函数模型描述.

1 Sutton-Chen 势能函数模型

Sutton-Chen 势能函数具有如下形式:

$$E(X_1, \dots, X_N) = \varepsilon \sum_{i=1}^N [V_r(i) + V_d(i)], \quad (1)$$

$$V_r(i) = \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n, \quad (2)$$

$$V_d(i) = -c \sqrt{\sum_{j=1, j \neq i}^N \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m}, \quad (3)$$

其中 N 为原子数, $X_i \in R^3$ 为原子坐标, $V_r(i)$ 为对能, $V_d(i)$ 为内嵌势能, r_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的欧式距离, a 为距离控制参数, ε 为能量单位, c 为无量纲参数, n 和 m 为正整数且 $n > m$.

Sutton-Chen 势能函数常用于描述 Au, Ag, Cu 等过渡金属团簇. 对于 Au 团簇, 其相应的参数取值如下: $n=10$, $m=8$, $c=34.408$, $a=1$. 除此之外, 后文中提到的能量值均以 ε 为单位.

2 TP-ISDO 算法

TP-ISDO 算法包括极小化过程和 3 种全局优化操作. 极小化过程采用 TPLS 算法, 3 种全局优化操作分别为内部操作 (Interior-Operator, IO)、表面操作 (Surface-Operator, SO) 和扰动操作 (Disturb-Operator, DO). 这 3 种操作都是为了优化团簇的格局, 但它们各有其侧重. 内部操作用于由极小化得到的能量较低团簇的内部结构, 表面操作移动团簇的表面原子

到更合适的位置, 扰动操作对整个团簇结构进行邻域搜索.

2.1 TPLS 算法

团簇优化问题求解的困难在于其目标函数的极小值太多. 在局部搜索的过程中, 为了避免搜索计算落入局部极小值“陷阱”, Locatelli 和 Doye 等人^[12,13]提出了 TPLS 算法. 此算法使用了一种新的势能函数, 其形式为

$$E^{\text{new}}(X_1, X_2, \dots, X_N) = E(X_1, X_2, \dots, X_N) + \beta \sum_{i < j} \left(\max \left\{ 0, \|X_i - X_j\|_w^2 - D^2 \right\} \right)^2 + \mu \sum_{i < j} \|X_i - X_j\|, \quad (4)$$

$$\|X_i - X_j\|_w = \sqrt{\sum_{k=1}^3 w_k (X_i^k - X_j^k)^2}, \quad (5)$$

式中 μ , β 和 D 为正整数, w_1 , w_2 和 $w_3 \in [0, 1]$ 为加权系数. 新的势能函数在原势能函数的基础上增加了两项: 前一项的作用是在团簇中增加两两原子之间的吸引, 使原子相互之间相距不会太远; 后一项的作用是使团簇中两两原子之间的距离尽量不要超过阈值 D . 增加这两项的作用是使团簇结构更加紧凑.

TPLS 算法将极小化过程分为两步:

(i) 对于初始构型 $X = (X_1, X_2, \dots, X_N)$, 以新势能函数 $E^{\text{new}}(X)$ 为目标函数, 利用 L-BFGS^[24]进行极小化得到构型 $Y = (Y_1, Y_2, \dots, Y_N)$;

(ii) 对于构型 Y , 以原势能函数 $E(Y)$ 为目标函数, 再利用 L-BFGS 进行极小化得到构型 $Z = (Z_1, Z_2, \dots, Z_N)$.

2.2 内部操作

内部操作是移动团簇中能量最大的 I_m 个原子到团簇的几何中心附近, 由 Takeuchi^[25]提出并用于优化 LJ 团簇, 随后内部操作及其变形^[25,26]在团簇优化问题中得到成功的应用, 并已成为某些高效团簇优化算法的重要组成部分. 内部操作的有效性基于以下两种现象: (i) 团簇中某个原子附近聚集的原子越多, 那么该原子的能量往往越低; (ii) 团簇几何中心附近聚集的原子往往是最多的.

定义原子 i 的能量为

$$E_i = E(X_1, X_2, \dots, X_N) - E(X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_N). \quad (6)$$

本文提出了内部操作的一种变形:

(i) 计算当前团簇构型 X 中每个原子的能量, 选择能量最大的 I_m 个原子;

(ii) 将这 I_m 个原子随机地放到以团簇几何中心为球心、 $r(r=1)$ 为半径的球内, 得到构型 Y ;

(iii) 调用 TPLS 算法对构型 Y 进行极小化得到构型 Z , 若 $E(Z) < E(X)$, 则更新构型 X 为 Z , 否则构型 X 保持不变;

(iv) 若构型 X 连续 10 次没有更新, 则操作结束, 输出构型 X 及其能量值, 否则转(i).

本文提出的内部操作与 Takeuchi 提出的内部操作有两个区别: 第一, 选择 I_m 个能量最大的原子时, 本文仅依据单个原子的能量信息, 而 Takeuchi 通过组合选择出能量最大的 m 个原子. 虽然仅依靠单个原子能量信息选择出的 I_m 个原子不够准确, 但可以大大减少计算量; 第二, 格局极小化本文采用 TPLS 算法, 而 Takeuchi 直接利用 L-BFGS 对格局进行极小化.

2.3 表面操作

表面操作是移动团簇中能量最大的 m 个原子到团簇表面的位置上. 由于能量最大的原子通常位于团簇的表面, 因此表面操作的目的是使团簇的表面原子处于更恰当的位置. 表面操作原型由 Takeuchi^[25] 提出, 可以简略概括为

(i) 团簇初始格局为 X , 原子数为 N , 最大移动原子数为 S_m , 初始移动原子数 $m=1$;

(ii) 去除格局 X 中能量最大的 m 个原子, 剩余的 $(N-m)$ 个原子构成格局 X_{core} ;

(iii) 在格局 X_{core} 外表面寻找得到空位集合 V ;

(iv) 从集合 V 中选择最好的 m 个位置放入原子, 这 m 个原子与 X_{core} 构成新的团簇格局 Y , 对 Y 进行极小化得到格局 Z , 若 $E(Z) < E(X)$, 则令 $m=1$, 更新格局 X 为 Z , 转(ii), 否则转(v);

(v) 若 $m < S_m$, 则令 $m=m+1$, 转(ii), 否则, 操作结束, 输出构型 X 及其能量值.

在表面操作的具体实现时, 本文与 Takeuchi 采用方法的不同之处:

第一, Takeuchi 通过在格局 X_{core} 的外表面随机选择 $2N$ 个位置作为备选集合 C_S (Candidate-Set), 然后对集合 C_S 进行优化处理得到空位集 V . 这种作法的

缺点是空位集合 V 中的空位位置不均匀, 可能漏掉好的空位位置. 为了克服这一缺点, 本文通过在格局 X_{core} 外表面构造麦凯 20 面体的第 M_k 层结构作为备选集合 C_S , 再对集合 C_S 进行优化处理得到空位集合 V . 对于麦凯 20 面体, 其第 2, 3, 4 和 5 层结构的顶点数分别为 42, 92, 162 和 252, 可以根据需要选择合适的 M_k .

第二, 在表面操作的第(iv)步, 从空位集合 V 中选出 m 个位置的依据是在这 m 个位置放入原子与 X_{core} 构成格局 Y 的能量的大小, 格局 Y 的能量越小越好. 值得注意的是, 格局 Y 并未经过极小化. 考虑到稍差的格局经过极小化后有可能得到更好的格局^[27], Takeuchi 在从空位集合 V 中选 m 个位置时保存了能量在一定范围内的所有格局, 对这些格局进行极小化后从中选出最好的格局. 但是 Takeuchi 的方法中能量的范围并不好确定, 为此本文算法只保存能量最小的 5 个格局, 对这 5 个格局进行极小化后从中选出最好的格局.

第三, 本文算法对格局极小化采用 TPLS 算法, 而 Takeuchi 直接利用 L-BFGS 对格局进行极小化.

2.4 扰动操作

扰动操作用于对团簇的格局进行邻域搜索. 扰动操作具体过程如下:

(i) 以团簇格局 X 中的每个原子为球心, 作半径为 R (本文中 R 取为 0.3) 的小球, 每个原子在其自身的小球内随机运动到一个新位置, 得到新的团簇格局 Y ;

(ii) 若 $E(Y) < E(X)$, 则更新构型 X 为 Y , (i), 否则保持 X 不变;

(iii) 若构型 X 连续 8 次没有更新, 则操作结束, 输出构型 X 及其能量值, 否则转(i).

2.5 TP-IS DO 算法

TP-ISDO 算法的具体流程为:

(i) 在半径为 $0.35 \times N^{1/3}$ 的球内随机放入 N 个原子, 得到初始构型, 对初始构型进行极小化得到构型 X ;

(ii) 调用内部操作对构型 X 进行处理得到构型 X_i ;

(iii) 调用表面操作对构型 X_i 进行处理得到构型 X_S ;

(iv) 调用扰动操作对构型 X_S 进行处理得到构型 X_D ;

(v) 若构型 X_D 的能量值小于或等于已知最好能量值则输出构型 X_D 及能量值 $E(X_D)$, 则算法成功停止, 否则若算法运行时间超过 1 h, 则失败停机; 否则, 转(i).

3 实验及结果分析

为了测试 TP-ISDO 算法的性能, 本文用 C++ 实现了此算法, 并在 AMD Athlon 3G, 1.75G 内存计算机上运行, 用它预测了 Au_n ($13 \leq n \leq 75$) 团簇的构型. TP-ISDO 算法中参数见表 1, Au_n ($13 \leq n \leq 75$) 团簇已知的最优能量值来自于 Doye 和 Wales^[18] (团簇构型见剑桥团簇数据库^[14]). 算法共运行 10 次, 统计结果见图 1. 由图 1 可以看出, TP-ISDO 算法得到了 Au_n ($13 \leq n \leq 75$) 团簇的已知最好构型. 当原子数 $N < 49$ 时, 算法 10 次都成功得到了团簇的已知最好构型, 特别是 $N < 38$ 时, 算法每次运行时间不超过 100 s. 除 Au_{49} , Au_{56} ,

Au_{62} 和 Au_{63} 团簇外, 算法在 10 次运行中成功的次数都超过 5 次.

对于 Au_{58} 团簇, TP-ISDO 除了得到文献[18]中的构型外, 还得到了势能值更低的两种新构型. 图 2 为文献[18]中提供的构型, 其能量值 -15647.9269ϵ . 图 3 和 4 为本文算法得到的两种新构型, 能量值分别为 -15648.5689ϵ 和 -15648.8754ϵ . 图 2-4 中的构型都为 10 面体结构, 区别在于表面原子的分布不同.

TP-ISDO 算法采用了内部操作、表面操作、扰动操作 3 种操作. 图 5 描述了随机产生的 Au_{70} 团簇团簇经过这 3 种操作后能量的变化情况, 图 5 中纵坐标表示所得的格局能量 E 与 Au_{70} 团簇当前最优能量 $E(\text{best})$ 的差值 $\Delta E = E - E(\text{best})$, 横坐标表示内部操作、表面操作、扰动操作 3 种操作. 初始时 $\Delta E = 95.96\epsilon$, 经过内部操作的作用后 $\Delta E = 29.467\epsilon$, 再经过表面操作和扰动操作操作后 ΔE 分别为 23.89ϵ 和 19.57ϵ . 在 Au_{70} 团簇的优化过程中, 内部操作对格局的改进最大.

表 1 TP-ISDO 算法中参数^{a)}

Table 1 The parameters of TP-ISDO algorithm^{a)}

μ	β	D	$w=[w_1, w_2, w_3]$	I_m	S_m	M_k
0.15	0.3	$0.5 \times N^{1/3}$	从 $\{[1.0, 1.0, 1.0], [1.0, 0.75, 0.75], [1.0, 0.65, 0.5]\}$ 中随机选择	3	3	4

a) N 为原子数;

a) N is the number of atoms.

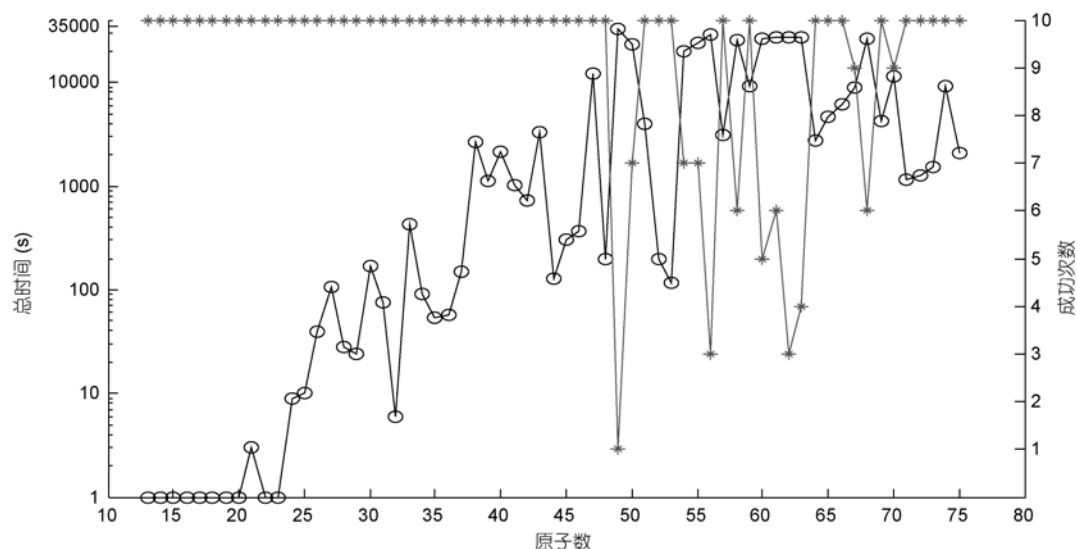


图 1 TP-ISDO 优化 Au_n ($13 \leq n \leq 75$) 团簇 10 次所用的总时间(圈线)和成功次数(星型线)

Figure 1 The total time used (circle line) and the number of successes (star line) for optimization Au_n ($13 \leq n \leq 75$) 10 times by TP-IS DO algorithm.

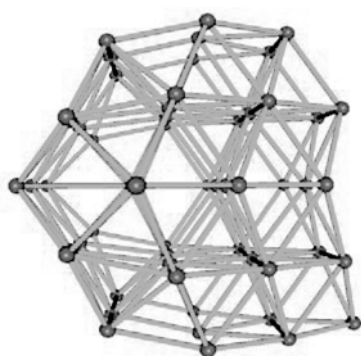


图 2 $\text{Au}_{58}(-15647.9269\varepsilon)$

Figure 2 $\text{Au}_{58}(-15647.9269\varepsilon)$.

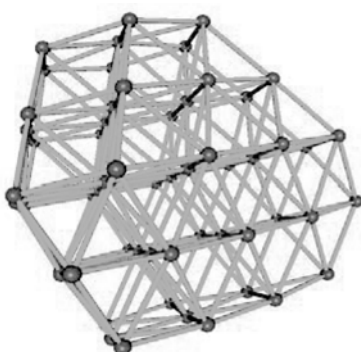


图 3 $\text{Au}_{58}(-15648.5689\varepsilon)$

Figure 3 $\text{Au}_{58}(-15648.5689\varepsilon)$.

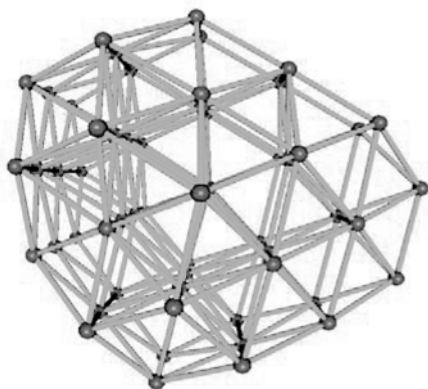


图 4 $\text{Au}_{58}(-15648.8754\varepsilon)$

Figure 4 $\text{Au}_{58}(-15648.8754\varepsilon)$.

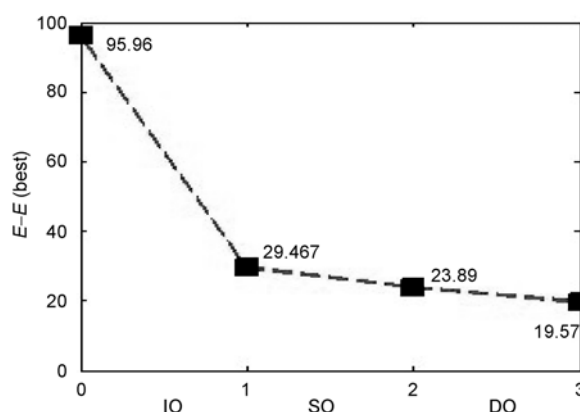


图 5 Au_{70} 团簇经过 3 种操作后能量的变化

Figure 5 After the three operations the change of the Au_{70} cluster's energy.

4 结论

针对团簇优化问题本文提出了一种启发式求解算法——TP-ISDO 算法. 该算法由 TPLS 算法和内部操作、表面操作、扰动操作 3 种全局操作构成. TPLS 算法用于极小化, 内部操作用于得到好的团簇内部结构, 表面操作用于调整团簇表面原子的位置, 扰动操作用于对内部操作和表面操作得到的团簇结构进行邻域搜索. 利用 TP-ISDO 算法快速得到了文献中已知 Au_n ($13 \leq n \leq 75$) 团簇的最好结构. 对于 Au_{58} 团簇, 得到了两种新构型, 这两种构型都是 10 面体结构, 它们的势能值分别为 -15648.5689ε 和 -15648.8754ε , 优于当前已知的最低势能值 -15647.9269ε . 所得到的 Au 团簇构型中, 出现了大量的 10 面体结构、8 面体结构和无规则构型, 特别是原子数大于 54 的团簇.

与此前的研究相比, Sutton-Chen 势能函数模型用以描述 Au 团簇原子间的相互作用比 Lennard-Jones 势能函数模型更精确. 采用 Sutton-Chen 势能函数模型, Wales 等人利用著名的 Basin Hopping 算法对 Au 团簇进行了大量优化计算, 本文算法 TP-IS DO 在很短的计算时间内能改进或重复有文献报道的最优结果, 表明了 TP-ISDO 算法的高效性.

参考文献

- 1 Wille L T, Vennik J. Computational complexity of the ground-state determination of atomic clusters. J Phys A-Math General, 1985, 18(8): 419-422

- 2 Wales D J, Doye J P K. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 Atoms. *J Phys Chem A*, 1997, 101(28): 5111–5116
- 3 Lai S K, Hsu P J, Wu K L, et al. Structures of metallic clusters: Mono- and polyvalent metals. *J Chem*, 2002, 117(23): 10715–10725
- 4 Zhan L, Chen J Z Y, Liu W K, et al. Asynchronous multicanonical basin hopping method and its application to cobalt nanoclusters. *J Chem Phys*, 2005, 122(24): 1–9
- 5 Daven D M, Tit N, Morris J R, et al. Structural optimization of Lennard-Jones clusters by a genetic algorithm. *Chem Phys Lett*, 1996, 256(1): 195–200
- 6 Barron C, Gomez S, Romero D. A genetic algorithm for Lennard-Jones atomic clusters. *Appl Math Lett*, 1999, 12(7): 85–90
- 7 Li T X, Yin S Y, Ji Y L, et al. A genetic algorithm study on the most stable disordered and ordered configurations of Au_{38-55} . *Phys Lett A*, 2000, 267(5): 403–407
- 8 Wille L T. Simulated annealing and the topology of the potential energy surface of Lennard-Jones clusters. *Comput Mater Sci*, 2000, 17(2): 551–554
- 9 Northby J A. Structure and binding of Lennard-Jones clusters: $13 \leq N \leq 147$. *J Chem Phys*, 1987, 87(10): 6166–6177
- 10 Xue G. Improvement on the Northby algorithm for molecular conformation: Better solutions. *J Global Optim*, 1994, 4(1): 425–440
- 11 Shao X G, Cheng L J, Cai W S. A dynamic lattice searching method for fast optimization of Lennard-Jones clusters. *J Comput Chemistry*, 2004, 25(24): 1693–1698
- 12 Locatelli M, Schoen F. Fast global optimization of difficult Lennard-Jones clusters. *Comput Optim Appl*, 2002, 21(1): 55–70
- 13 Doye J P K, Leary R H, Locatelli M, et al. Global optimization of Morse clusters by potential energy transformations. *Inform J Comput*, 2004, 16(4): 371–379
- 14 Wales D J, Doye J P K, Dullweber A. The Cambridge Cluster Database. <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>
- 15 Doye J P K, Meier L. Mapping the magic numbers in binary Lennard-Jones clusters. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(6): 063401
- 16 Ye T, Xu R C, Huang W Q. Global optimization of Binary-Jones clusters using three perturbation operators. *J Chem Inf Model*, 2011, 51(3): 572–577
- 17 Aguado A, Lopez J M. Structure determination in 55-atom Li-Na and Na-K nanoalloys. *J Chem Phys*, 2010, 133(9): 094302
- 18 Doye J P K, Wales D J. Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials. *New J Chem*, 1998, 22: 733–744
- 19 Sutton A P, Chen J. Long-range finnis-sinclair potentials. *Philos Mag Lett*, 1990, 61(3): 139–146
- 20 Michaelian K, Rendon N, Garzon I L. Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters. *Phys Rev B*, 1999, 60(3): 2000–2010
- 21 Sebetci A, Guven Z B. Global minima of Al_N , Au_N , and Pt_N , $N \leq 80$, clusters described by the Voter-Chen version of embedded-atom potentials. *Model Simul Mater Sci Eng*, 2005, 13: 683–698
- 22 Bao K, Goedecker S, Koga K, et al. Structure of large gold clusters obtained by global optimization using the minima hopping method. *Phys Rev B*, 2009, 79: 041405
- 23 Goedecker S. Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems. *J Chem Phys*, 2004, 120(21): 9911–9917
- 24 Dong C L, Jorge N. On the limited memory BFGS method for large scale optimization. *Math Program*, 1989, 45(3): 503–528
- 25 Takeuchi H. Clever and efficient method for searching optimal geometries of Lennard-Jones clusters. *J Chem Inf Model*, 2006, 46: 2066–2070
- 26 Shao X G, Yang X L, Cai W S. A dynamic lattice searching method with interior operation for unbiased optimization of large Lennard-Jones clusters. *J Comput Chem*, 2008, 29(11): 1772–1779
- 27 Xue G. Improvement on the Northby algorithm for molecular conformation: Better solutions. *J Global Optim*, 1994, 4(1): 425–444

Heuristic algorithm for predicting ground state structure of Au_{13-75} clusters

XU RuChu^{*}, NI HaiWen & HUANG WenQi

School of Computer Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Predicting the ground state structure of clusters is an NP-hard problem, TP-ISDO algorithm is proposed for this problem. TP-ISDO is a heuristic algorithm, which consists of Two-Phase-Local-Search, Inter-Operator, Surface-Operator and Disturb-Operator. The ground state structures of Au_n ($13 \leq n \leq 75$) were predicted with TP-ISDO algorithm. Sutton-Chen potential function is used to describe Au cluster. The known lowest energy structures of Au_n ($13 \leq n \leq 75$) were found very efficient with TP-ISDO. Especially for Au_{58} cluster, two new configurations were found. The two configurations are icosahedral, their potential energy are -15648.5689ϵ and -15648.8754ϵ , less than current known minimum potential energy -15647.9269ϵ .

NP-hard, cluster optimization, Two-Phase-Local-Search, SC potential model

PACS: 02.70.-c, 31.15.-p, 36.40.-c, 36.40.Mr, 36.40.Qv

doi: 10.1360/132011-691