

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

(子計畫三)：奈米團簇的結構與材料性質之研究(1/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC94-2745-M-034-002-URD

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：中國文化大學物理學系

計畫主持人：鄒忠毅

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 5 月 30 日

中、英文摘要：

奈米團簇為數個至上千個由原子、分子所構成的小集團，它們的顆粒大小約在數至數十奈米(nanometer)左右。奈米團簇常具有特殊而獨特的物理及化學性質，這些性質又直接與組成的原子或分子的數量及團簇的幾何結構有關。在本計劃中，我們利用一個我們新發展出來的最佳化演算法“知識進化演算法”來找出團簇的最低能量結構，再以此來計算團簇的種種材料特性。

在計畫執行的第一階段，我們評估了數個演算法的效能，並改進了“知識進化演算法”的計算流程及效率。在本報告中，我們將報告初步的一些結果。

Nanocluster is composed of tens to thousands atoms or molecules, its grain diameter is about several to tens nanometer. Nanoclusters have many unique physical and chemical properties. And the properties strongly depend on the number of atoms or molecules and the structures of clusters. In this project, we apply our new effective optimization algorithm “the Knowledge-based Evolution Algorithm (KEA)” for finding the ground state structures of nanoclusters, and compute their material properties.

In the first processing stage of our project, we test several optimization algorithms and improve our KEA algorithm substantially and get some good results.

關鍵詞(keywords)：

最佳化演算法，原子團簇，知識進化演算法。

Optimization algorithm, atomic cluster, knowledge-based evolution algorithm。

奈米團簇的結構與材料性質之研究

一， 前言

本文為專題計畫“奈米團簇的結構與材料性質之研究”的期中精簡報告。我們在文中將介紹此研究計畫的目的、方法及初步結果。

二， 研究計畫之背景及目的。

本計畫希望尋找，計算原子團簇穩定結構的快速方法，並利用所得到的團簇結構來計算相關的材料特性。希望能將結果與實驗配合，並運用在奈米科學的相關研究上。計畫中所指的原子團簇(Atomic Cluster)，為數至數百個原子構成的小集團。它的尺寸介於單原子與塊材之間，而且它的結構的對稱性並不一定與晶體結構相同。所以在通常的情況下，它往往具有不同於單分子與晶體的特殊物理及化學性質。也因為如此，原子團簇的研究也就成為了近年來許多物理及化學研究者關心的項目。許多關於原子團簇的實驗與應用，也廣泛地出現在奈米科學的相關研究報導中^[9]。

由於原子團簇的特殊物理及化學性質常與它的結構有關，所以了解原子團簇的結構形成過程十分重要。由於從實驗上直接測量團簇的結構並不容易，所以理論物理研究者希望能直接由基本原理計算出團簇的可能結構，再由此結構計算相關的性質並與實驗比對。

三， 國內外有關本計畫之研究情況與重要參考文獻之評述

計算團簇結構的方法有很多。其中較基本的應是從頭算法(ab initio)及局域密度泛函(DLA)方法，但是這兩種方法都需要極為複雜的計算，所以受到計算量的限制。當團簇尺寸增加到 20 個原子以上時，這兩種方法就不適用了。

另外一大類的方法就有較大的應用了。在理論上，只要考慮原子的交互作用，研究者即可寫下某種形式的自由能或有效位能。而在自然環境中團簇的穩定結構，應該就具有最低的有效位能(effective potential)。所以研究者就可以利用某種最佳化演算法找出它的最低能量結構。但是這樣也就有了兩個相關的難題。第一個是，如何寫下一個正確的有效位能？第二個則是，如何把具有最低能量的團簇結構找出來？

首先考慮第一個問題，目前關於團簇結構研究所使用的有效位能，依照團簇的種類，大致上可分為幾大類^[5,6,7,8,9]：

第一是純理論模型：如 Lennard-Jones Clusters, Quantum Lennard-Jones Clusters, Morse Clusters, Dzugutov Clusters, Z1 and Z2 Clusters 等等。其中最受重視的是 Lennard-Jones Clusters，它幾乎已經成為各種從事團簇結構研究與最佳化問題研究工作者的標準測試問題。

第二是惰性氣體原子團簇：如 Ar_n 的 Aziz Potential, Ar_n^* 的 a Diatomics-in-Molecules

Potential, Ne_n Clusters 的 a Diatomics-in-Molecules Potential, Ar_nCl_2 的 a Diatomics-in-Molecules Potential, Ar_nNO 的 a Diatomics-in-Molecules Potential 等等, 另外 Lennard-Jones Clusters 也常被運用在惰性氣體團簇的研究上。

第三是金屬原子團簇：如 Sutton-Chen Clusters (用在 Ag, Rh, Ni, Cu, Pt 與 Au 上), Glue clusters (用在 Pb 與 Al), Gupta Clusters (用在 Zn, Cd 與 Pb)。

第四是分子團簇：如 C_{60} Clusters, Water Clusters, Fullerene/Ion Clusters。

第五是離子團簇：如 $(\text{NaCl})_n\text{Cl}^-$ 的 Coulomb/Born-Meyer 與 Welch Potentials, Binary Lennard-Jones Crystals 等等。

這些較常見的團簇模型, 有些是由理論推導而來的純理論模型, 大多數是與實際實驗配合而來的半經驗模型。隨著理論與實驗的發展, 這些模型也逐漸改進。

接下來, 考慮如何把最低能量結構找出來? 目前世界上關於團簇結構計算的研究, 做的最有成果的應該是 Cambridge 大學的 David Wales 的團隊。他們發展了一套高效率的團簇結構計算方法(basin hopping method), 並且成功地將它用在許多不同類型的團簇結構計算上。他們也架設了一個團簇結構的網站 (The Cambridge Cluster Database) [6]。

在文獻中可找到許多不同的方法來計算團簇結構, 從較早的 Mackey 方法, 遺傳算法, 分子動力學方法, 模擬退火法, 一直到目前最成功的 Basin hopping 方法等, 其中大部分的方法是所謂的最佳化問題演算法。另外, 我們在這幾年也發展出了一套稱為“知識進化演算法 (Knowledge-based evolution algorithm)”的新型態的最佳化演算法^[1,2,3,4]。這個方法嘗試模擬人類知識累積的過程, 並由此找尋問題的最佳解。這個方法的先前版本已經成功地應用在 X 光結晶學與蛋白質摺疊問題等問題上, 我們也預期它能成功地被應用在原子團簇問題上。

本計劃的主要目標是, 利用現有的各種演算法與新演算法, 配合高效能計算系統, 來求解團簇結構並計算相關的材料特性。我們的測試方向主要有二個, 第一階段預計利用較快建置完成的格網計算(grid computing)系統來求解一個較簡單的問題“Lennard Jones Cluster”, 由此評估各種演算法及計算系統的效能, 並依此再改進我們的演算法。第二階段, 等待高效能計算系統完全建置成功後, 預計利用新演算法的概念來進行真實材料的數值模擬。希望能大幅降低傳統算法所需的計算時間。當然, 在計畫執行時, 我們也將嘗試其他的最佳化問題。

本計劃的預期成果如下, 首先期望能在以上的最佳化問題求解上得到好成績, 並利用所得到的團簇結構來計算相關的材料特性, 希望能將結果與實驗配合, 進而將結果運用在奈米科學的相關研究上。其次預期能整理出一套新演算法的套裝軟體, 以供其他研究者使用。最後希望能培養出幾個熟悉最佳化演算法的學生。

四, 研究方法。

A. 挑選的團簇種類及有效位

我們先以 Lennard-Jones Clusters 為我們的測試問題。因為世界上已有了大量的關於這個

測試模型的研究結果。我們可以用此來檢驗並改進我們的計算方法。接下來，我們將發展出來的計算方法逐漸運用在其他幾個團簇模型上，如惰性氣體原子團簇、金屬原子團簇、分子團簇、離子團簇等等。

B. 測試現有方法

接下來，我們回顧現有的演算法。從中找出較好的幾個演算法，來配合我們發展出的知識進化演算法。目前初步計劃結合知識進化演算法與 Basin Hopping 法與最陡下降法。由於在我們的經驗中，知識進化演算法可以與許多局部搜尋方法結合，並大幅提高計算效率。我們希望，利用以上結合，可以再加快團簇結構的計算速度。

C. 新的演算法 —— 知識進化演算法

i. 知識進化演算法的基本精神

如前所述，“知識進化演算法”嘗試模擬知識累積的過程，並透過使用這些知識，找尋問題的最佳解。在演算程序中，前一代搜尋過程中以幾種不同的局部搜尋方法所得到的資訊，透過整理與分析後，成為有用的知識。我們把這個步驟稱為建立導引函數。有了前一代的知識（導引函數）後，我們就可以利用它來協助下一代的更有效率的搜尋。這也使得本法較易快速地找到整體的最小值。

這個演算法的關鍵，就是用前一代的有用知識，來幫助下一代搜尋。而我們可以將上一代所共有的有用資訊或知識，以一種函數形式來表現。我們就稱它為導引函數(guiding function)。導引函數的建立，通常必須透過對上一代成果的淘汰、歸納及分類等程序來完成。對於簡單的問題，當然可以用個別變數位置的分佈情況來作為導引函數。對於較複雜的問題，如果使用比變數本身更為複雜的有用資訊，常常可以加速計算。那什麼是更為複雜的有用資訊呢？對於物理系統，常常就是系統的某種對稱性或是某種的整體性質，或者說，就是系統的某種序參量 (order parameter)。隨著演算的進行，不但一個世代接著一個世代的搜尋結果越來越好，有用的知識(序參量)也隨著世代變化逐漸清晰。

ii. 知識進化演算法運用在團簇結構問題

在本計劃中，我們希望能將知識進化演算法運用在團簇結構問題上。在運用的時候，有幾個重點是必須注意的。

首先是用更好的導引函數來增加演算法的效率。由前述可知，新演算法的關鍵，就是如何建立有用知識（導引函數）及使用有用知識。而有用知識（導引函數）的型態，更是決定演算法的效率的重要因素。目前我們已經使用幾種導引函數。首先是較初級的導引函數，也就是變數的分布來進行計算。我們也使用團簇的幾何對稱性，作為較高階的導引函數來提高計算效率。但是如果我們的計算中能加入更高階的有用知識，應該可以再提高計算效率。我們目前已經

構思了幾種導引函數的形式及使用方法，正準備進行。

最後是考慮更多類型的局部搜尋方法，來提升演算法的效率。關於團簇結構問題，我們已經使用了模擬退火法及最陡下降方法為局部搜尋方法。但是還有其他的局部搜尋方法。我們希望，在計畫實行期間，能將更多的局部搜尋方法（如 Basin hopping 法）加到知識進化演算法中。

五， 五， 目前的結果

A. 計畫書中的進度預估。

第一階段預計利用較快建置完成的格網計算(grid computing)系統來求解一個較簡單的問題“Lennard Jones Cluster”，由此評估各種演算法及計算系統的效能，並依此再改進我們的演算法。

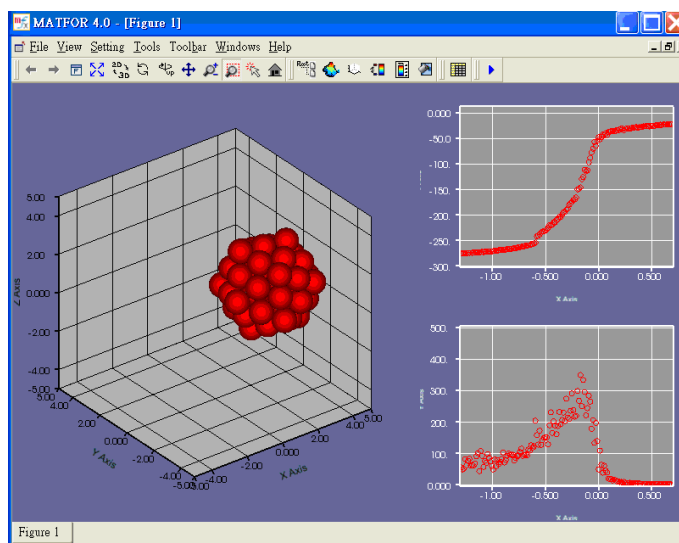
B. 執行進度重點說明

以下分兩部份敘述：

i. 關於 Lennard Jones 原子團簇求解部份：

在這部份，我們希望評估各種演算法及計算系統的效能。目前已完成以下幾項初步的成果。

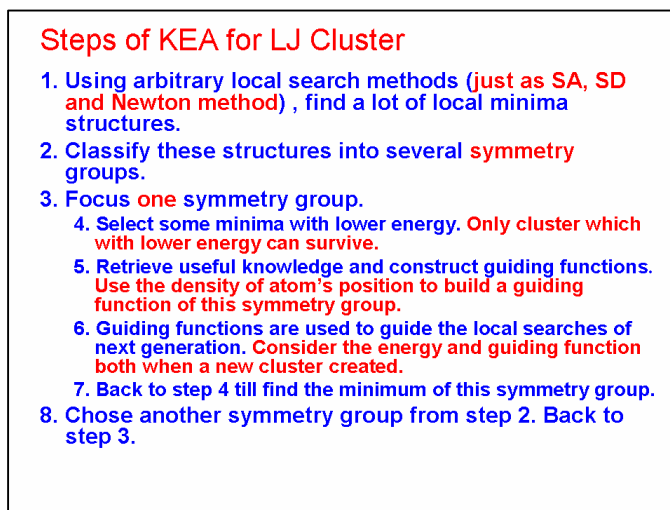
1. 利用 Monte Carlo 與 Simulated Annealing 方法模擬原子團簇凝聚的測試，並利用 3D 視算軟體，已完成了可動態展示的示範程式（如下圖，利用 Intel Fortran 編譯器及 Motfor 繪圖函式庫所編寫），此程式將有助於同學們及其他研究人員了解原子團簇的基本特性。



2. 利用遺傳算法、最陡下降算法等最佳化演算法，計算 Lennard Jones 原子團

簇結構。

3. 改進我們自行發展的“知識進化演算法”，並測試它與其他算法的效能比較。下圖是我們改良的計算步驟，如此能更有效地找出最低能量結構。



4. 我們也正將相關程式嘗試在不同系統（如 PC 單機及叢集，Windows 及 Linux 作業系統），及將程式作平行化運算。
5. 正在與學生們嘗試用其他最佳化演算法進行進一步的測試。同時也利用此段時間，加強參與計畫的同學們的物理背景知識與程式寫作能力。

ii. 關於格網計算部分：

研究小組正在充實有關格網計算的相關知識，並嘗試規劃，如何將程式移植到格網計算環境上。

六， 討論

在這個研究計畫的第一個階段，我們評估了幾種演算法及計算系統的效能，改良原先的演算法，加強它的計算效能，並做了些人員教育訓練等準備工作。接下來我們除了將繼續加強計算效率外，並將嘗試計算其他不同的原子團簇結構，並研究其性質。

參考資料：

- [1] 李世炳、鄒忠毅，“簡介導引模擬退火法及其應用”，物理雙月刊，24 卷 2 期 307-319（2002 年 4 月）
- [2] C. I. Chou（鄒忠毅） and T. K. Lee（李定國），“Guided simulated annealing method for

- crystallography”, *Acta Cryst. A* **58** (2002) 42-46.
- [3] C. I. Chou, R. S. Han, S. P. Li and T. K. Lee, “Guided simulated annealing method for optimization problems”, *Phys. Rev. E* **67**, 066704 (2003).
- [4] C.I. Chou, R. S. Han, T.K. Lee and S. P. Li, "A guided Monte Carlo approach to optimization problems", *LNCS* **2690**, 447 (2003).
- [5] D. J. Wales and H. A. Scheraga, “Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules”, *Science* **285** (1999) 1368-1372.
- [6] 參照 The Cambridge Cluster Database 網站：
<http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>
- [7] D.J. Wales and J.P.K. Doye,, “Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 Atoms”, *J. Phys. Chem. A*, 101, 5111-5116 (1997).
- [8] J.P.K. Doye, D.J. Wales, W. Branz and F. Calvo, “Modelling the structure of clusters of C60 molecules”, *Phys Rev. B* 64, 235409 (2001).
- [9] 王廣厚, “團簇物理學”, 上海科學技術出版社(2003)。