

基于小生境差分进化算法的铁团簇结构优化研究

郑骥文¹, 范天娥¹, 邵桂芳¹, 刘瞰东¹, 文玉华²

(1. 厦门大学自动化系, 厦门 361005;

2. 厦门大学物理学系, 厦门 361005)

摘要: 铁团簇的磁性和催化活性在很大程度上依赖于其结构, 因此铁团簇的结构研究对其应用具有重要的作用。理论上讲, 铁团簇的最稳结构就是势能面上能量最小值对应的结构。寻找能量面上的最小值本质上是一个全局优化问题。由于能量面上的局部极小值随团簇尺寸增加呈指数增长趋势, 因此这个全局优化问题也是一个 NP 难问题。本文采用一种基于小生境差分进化算法来研究铁团簇的最低能量结构。该算法包含团簇池和差分进化算法实例两部分。团簇池主要负责小生境子种群的生成, 差分进化算法实例负责种群的进化。同时, 针对团簇优化问题采用了多种变异策略和平面切的交叉方式, 并在传统差分进化算法的基础上添加了调整策略, 使算法更适合团簇结构的优化。最后, 通过实验分析了团簇池大小对算法收敛速度和结构多样性上的影响, 并从能量变化和结构演变的角度验证了算法的有效性。最后, 将该算法用于铁团簇结构优化, 得到了原子数在 3-80 以内团簇的最稳定结构; 并分析了铁团簇稳定结构的变化规律, 结果显示: 铁团簇稳定结构中存在二十面体环; 随着原子数的增加, 团簇中包含的二十面环也随着增长。

关键词: 铁团簇; 结构优化; 小生境差分进化; 团簇池。

中图分类号: O469

Structural optimization of Fe nanoclusters based on niche differential evolution algorithm

Zheng Ji-Wen¹, Fan Tian-E¹, Shao Gui-Fang¹, Liu Tun-Dong¹, Wen Yu-Hua²

(1. Department of Automation, Xiamen University, Xiamen 361005;

2. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract: Structural optimization of Fe nanoclusters is of importance to their applications since their magnetic and catalytic properties are strongly dependent on their structures. Essentially, the task of determining the structure of Fe cluster is a global optimization problem that consists in finding the global minimum of the potential energy surface. The global optimization problem is often nondeterministic polynomial-time (Structural optimization of Fe nanoclusters based on the niche differential evolution algorithm NP) hard and the number of local minima grows exponentially with the clustersize. In this paper, a niche differential evolution algorithm has been employed to search the globally steady structure of Fe nanoclusters. The algorithm combines the cluster pool and the differential evolution algorithm instance. The cluster pool is responsible for generation the niche sub populations. The differential evolutionary algorithm instance is for the evolution of the population. Meanwhile, for the structural optimization of clusters, a variety of mutation strategies have been applied in the algorithm instance. Moreover, the crossover operator of plane cut cross and the adjustment strategy make the algorithm more suitable for structure optimization of clusters. Furthermore, the performance of the algorithm has been analyzed by discussing the pool size effect on the convergence speed and structural diversity. The accuracy and effectiveness of our algorithm have been verified from the points of energy and structural evolution. Additionally, the structural optimization of Fe clusters with the increasing cluster size has been predicted by optimizing their structures containing up to 80 atoms, that is, the lowest-energy structure of Fe clusters contains many icosahedra, and the number of the icosahedral rings increases with the cluster size.

Keywords: Fe cluster; structural optimization; niche differential evolution; cluster pool.

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20130121110012)

作者简介: 郑骥文, 1990 年-, 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 智能计算方法与技术

通信联系人: 文玉华, 1973 年-, 男, 教授, 博导, 主要研究方向: 计算物理, 计算材料学. E-mail: yhw@xmu.edu.cn

0 引言

50 铁纳米团簇因在物理、化学、生物等多领域具有广泛的应用前景而备受关注^[1-4]。铁团簇除了具备普通金属团簇的基本效应之外，还具有特殊的磁性，如超顺磁性、高矫顽力、低居里温度和高磁化率等磁学性质。这些特性使得它在巨磁电阻，磁记录，磁制冷和磁探测器等方面应用广泛^[5]。另一方面，铁作为一种廉价的金属催化剂，广泛地用于煤和天然气中CO和H₂反应生成烃的费托反应，亦在氨合成过程中起着重要作用，并可作为燃料电池的阴极催化剂^[6]。铁团簇的物理和化学性质依赖于其结构，因此有必要研究铁团簇的结构特性。

本质上，团簇的结构优化是典型的全局优化，其衡量的指标是团簇的能量^[7]。探索铁团簇的稳态结构就是寻找最低的能量值。势能函数实际上是多维空间的势能面，其构造复杂，搜索耗时巨大。此外，势能面上存在大量的代表团簇亚稳结构的局部极小值，这些极小值的个数随团簇原子数的增长呈指数增长趋势^[8]。目前，启发式算法和近似算法等全局优化方法在团簇结构优化领域应用十分重要。根据算法搜索的个体数来分，可将算法分为单个体搜索算法，单种群搜索算法和多种群搜索算法三大类。第一类是单个体算法，如蒙特卡罗算法^[9]，盆地跳算法^[10,11]，模拟退火算法^[12]等。这类算法搜索流程简单，但搜索效率较低，存在重复搜索的问题。第二类为单种群算法，这类算法有遗传算法^[13,14]，粒子群算法^[15,16]，人工免疫算法^[17,18]等。由于种群间的个体存在互相交换信息，因此这类算法的性能优于第一类算法；但这类算法容易陷入局部最优，发生“早熟”收敛现象。第三类为多种群算法，常见的有公共池^[19]，拓扑结构^[20]和小生境^[21]。这种算法不仅提高了种群的多样性，而且有效地解决了单种群算法容易“早熟”的问题，提高了算法的全局搜索能力。

65 本文在多种群算法的基础上，结合团簇结构聚类的小生境技术，提出了一种适合金属团簇结构优化的小生境差分进化算法。本文首先分析了团簇池大小对算法收敛速度和结构多样性的影响；接着通过实验验证了算法的有效性；随后将该算法用于优化Fe团簇，得到了原子数在3-80以内团簇的最稳结构；并在此基础上分析了铁团簇稳定结构的演化规律。

1 研究方法

1.1 原子间的相互作用

1.1.1 Finnis-Sinclair 势函数

75 在有关团簇的理论计算中，计算的结果依赖于原子间的相互作用。因此，准确地描述原子之间的作用力以及相互作用能量十分重要。本文采用广泛用于描述Fe的势能函数—F-S型势能函数。该势函数由Finnis和Sinclair于1984年提出，已被证实能准确地描述Fe原子间的相互作用。在F-S势函数中，由N个原子组成的系统的总能量可以表示如下^[22]：

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N V_{ij}(r_{ij}) - A \sum_{i=1}^N \sqrt{\rho_i}, \quad (1)$$

80 其中 r_{ij} 表示第*i*个原子与第*j*个原子间的距离， ρ_i 表示*i*原子所在位置的总电荷密度，其表达式为：

$$\rho_i = \sum_{j=1, i \neq j}^N \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (2)$$

原子j对i原子的电荷密度的贡献 Φ 可表示为:

$$\Phi(r) = \begin{cases} (r-d)^2 r \leq d \\ 0 & r > d \end{cases} \quad (3)$$

85 其中, d 是一个可任意指定大小的参数, 它指定了函数 Φ 的截断距离, 此处将它定在第二和第三近邻之间, 即 $a < d < \sqrt{2}a$, a 是晶格常数。对于金属Cr和Fe, 上式被修改为

$$\Phi(r) = (r-d)^2 + \frac{\beta}{d}(r-d)^3 \quad (4)$$

90 其中, 参数的选择原则是使函数 Φ 在第一近邻距离内达到一个最大值, 即要求: 如果 $d = a$, 则取 $\beta < 4.975$; 如果 $d = \sqrt{2}a$, 则取 $\beta < 1.7199$ 。代表排斥作用的对势函数V的形式如下:

$$V(r) = \begin{cases} (r-c)^2(c_0 + c_1r + c_2r^2)r \leq c \\ 0 & r > c \end{cases} \quad (5)$$

式中, c 如同前式的 d 一样, 是个截断距离参数, 而参数 c_0, c_1, c_2 则通过拟合具体材料的实验值获得。表1列出了有关Fe的势函数参数^[23]:

表 1 Fe 的 F-S 势函数参数

参数	$d[\text{\AA}]$	$A[\text{eV}]$	β	$c[\text{\AA}]$	c_0	c_1	c_2
Fe	3.569745	1.828905	1.8	3.40	1.2371147	-0.3592185	-0.0385607

95 **1.1.2 势能面的转化**

实际上, 势能函数在多维空间上是一个复杂的势能面。势能面描述了团簇的能量与团簇内各个原子的相对位置关系。计算团簇的稳态结构, 就是搜索这个势能面上能量最低的点。但由于势能面十分复杂, 即使在原子数较少的系统里, 也很难直接搜索到势能面上的能量最低值。因此, 本文将通过对结构进行局部优化, 实现势能面的转化, 从而大大缩减搜索空间, 降低搜索难度。

100 由于势能面是多维曲面, 无法直接绘制, 本文描述了势能面在二维平面的转化示意图, 如图1所示。通过引入局部优化, 把原本凹凸不平的势能面, 转化成阶梯状的形式, 不仅去掉了势能面上不稳定的过度态, 而且降低了能量壁垒, 使得体系可以自由地在势能各个平台边界上通过, 从而简化寻优过程。

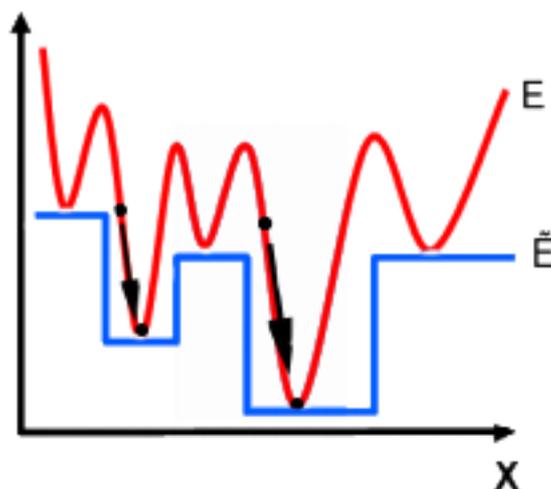


图 1 势能面的转化示意图

105

1.2 基于结构聚类的小生境差分进化算法

1.2.1 团簇结构优化问题

110 团簇结构优化问题可以抽象描述如下：对于一个具有 N 个原子的团簇，其中各原子间存在相互作用力，原子的能量与原子间的距离有关，所有原子的总能称为团簇的势能。当即团簇的能量达到最低值时，团簇中 N 个原子所处的三维空间的坐标即为最终的搜索目标。

目标函数如下

$$\min f = \min E_{tot}(R) \quad (6)$$

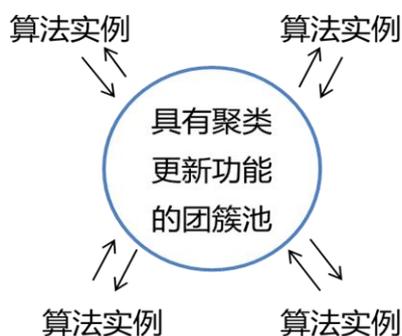
其中， R 表示原子的距离矩阵，

$$115 \quad R = \begin{bmatrix} r_{11} & \cdots & r_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{N1} & \cdots & r_{NN} \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (8)$$

式中， E_{tot} 为势能函数， x_i, y_i, z_i 表示第 i 个原子三维空间坐标值。由于原子间距离是相对的，即 $r_{ij} = r_{ji}$ ，因此距离矩阵 R 为对称矩阵。而且矩阵对角线上的值为0，因为原子到自身的距离为0。

120 为了使原始的多种群差分进化算法更加有效地解决铁团簇结构的优化问题，本文在原始算法^[24,25]的基础上，结合了团簇的结构特性和小生境技术，设计了一种更适合团簇结构优化的算法，即基于结构聚类的小生境差分进化算法。该算法由团簇池和差分进化算法实例组成。其示意图如图2所示。



125 图2 基于结构聚类的小生境差分进化算法

1.2.2 团簇池

130 团簇池的本质是一个具有多个不同团簇个体的集合。其目的在于针对团簇结构优化问题提出一个既能保持团簇个体的多样性又能很好的对团簇进行聚类和区别的解决方案。它在整个算法过程中起着十分重要的作用，主要体现在团簇池的初始化，团簇池的聚类和团簇池的更新三个部分，下面详细介绍这三个部分的实现过程：

团簇池的初始化：团簇中的原子处在三维空间中，其空间坐标由 x, y, z 三个坐标值组成。于是，一个拥有 N 个原子的团簇个体需要用 $3N$ 个实数来表示：

$$X_{j,p}^0 = [x_{1,j,p}, x_{2,j,p}, \dots, x_{3N,j,p}], \quad (9)$$

135 其中0代表第一代的个体， $j = 1, \dots, N_p$ 表示第 p 个种群中的第 j 个个体， N_p 为第 p 个种群的最大个体数。 $p = 1, \dots, P$ 表示第 p 个种群， P 为最大种群数。

在种群个体初始化的过程中, 本文采用两种初始方法。第一种是随机初始化, 即所有个体的 x, y, z 坐标值都是随机产生的。为了不产生结构差异度很大的个体, 设置随机产生的区域为 $[0, r^0 \cdot N^{1/3}]$ 。公式如下所示:

$$x_{i,j,p} = \text{rand}[0,1) \times r^0 \times N^{1/3}, \quad (10)$$

140 其中 r^0 为原子最近邻距离, N 为原子数。原子数越大, 最近邻距离越大则随机区域也越大。另一种策略增长初始化策略, 使用该策略的种群小部分个体由增长法生成, 大部分仍然由随机产生。这是为了保证初始种群的多样性, 避免全部由增长法得到的个体相似度太高而导致过早收敛的问题。增长法的基本流程描述如下: 以 $N - 1$ 个原子团簇的最优结构为基础, 随机增加一个原子, 生成一个 N 个原子的团簇。这个随机增加的原子坐标同样需要在
145 $[0, r_{ij}^0 \cdot N^{1/3}]$ 范围内。这样利用已经得到的最优结构来构造下一个团簇的初始结构, 可以缩小搜索空间, 有利于算法快速搜索。

团簇池的聚类: 团簇池的聚类是团簇池的一个重要功能。根据团簇独有的结构特性, 使团簇聚类依据团簇结构的差异进行分类, 而不是依据团簇个体的坐标值或者团簇个体的势能值的差异进行分类。依据团簇的结构差异分类是指根据团簇在势能面的远近程度, 将势能面上邻近的团簇个体聚在一起, 从而使团簇池中所有个体分成一个个的小生境, 每个小生境中的个体都有相似的结构。本文用K-means算法^[26]来生成小生境, 算法中聚类个数和初始中心的选取这两个参数的选择十分重要。对于聚类个数的选择, 在算法的前期, 由于多样性较强, 因此选择较大的聚类个数; 当算法不断进化, 劣质的团簇被淘汰, 团簇的分布会越来越集中, 这时将选择较小的聚类个数。而对于初始中心的选择, 一般选择团簇池中能量较低的团簇个体。
155

团簇池的更新: 团簇池的更新采用同类的末尾淘汰机制。当某个算法实例运行结束时, 将得到一批新的种群个体。对于这些新个体, 首先根据其结构相似性判断它属于哪一个类, 然后对该类的个体按照势能值从小到大排序, 淘汰势能值最高的个体。末尾淘汰机制不仅保持了基因池的总量保持不变, 而且保证了基因池中的个体质量的提升。

160 1.2.3 差分进化算法实例

差分进化算法实例主要包含变异, 交叉, 调整 and 选择四部分。即在原始多种群差分进化算法的基础上, 增加了部分改进策略, 具体操作如下:

种群的选择: 算法实例的初始种群采用两种策略。第一种策略是算法每次迭代的初始种群都来自于同一个小生境, 目标是寻找该小生境中的团簇个体所围区域内的势能最低值。小生境中每个团簇个体被选择的几率与其势能值有关系, 势能值越低则被选择到的概率则越高, 即采用轮盘赌或是竞标赛的方式选择。第二种策略是算法每次迭代的初始种群中一部分来源于同一个小生境, 而另部分来源于其他的小生境。这种策略的目的是, 如果每个小生境代表不同的势能区域, 那么这种种群搭配有助于寻找到不同能量区域之间能级低点或是新的能量区域。
165

170 变异算子: 不同的算法实例, 将采用不同的变异策略。常见的变异策略有三种, 即随机变异策略 (Rand/1), 最优变异策略 (Best/1) 和随机最优变异策略 (Rand To Best/1), 它们的形式分别如下所示:

随机变异策略 (Rand/1):

$$V_{j,p}^t = X_{r3,p}^t + F(X_{r1,p}^t - X_{r2,p}^t), \quad (11)$$

175 最优变异策略 (Best/1) :

$$V_{j,p}^t = X_{best,p}^t + F(X_{r1,p}^t - X_{r2,p}^t), \quad (12)$$

随机最优变异策略 (Rand To Best/1) :

$$V_{j,p}^t = X_{r3,p}^t + F(X_{best,p}^t - X_{r3,p}^t) + F(X_{r1,p}^t - X_{r2,p}^t), \quad (13)$$

180 其中 $j = 1, \dots, N_p$, $r1, r2, r3$ 从 $[1, \dots, N_p]$ 随机选择, 需满足 $r1 \neq r2 \neq r3 \neq j$, F 为缩放因子, 取值范围为 $[0,2]$ 。不同的变异策略有不同的优势。随机变异策略有助于增强全局搜索能力。但是, 其收敛速度相对较慢。最优变异策略具有收敛较快的优势, 但会导致种群更容易陷入局部最优区域。第三种随机最优变异策略则结合前两种变异策略的优势, 平衡了全局搜索能力和局部搜索能力。

185 交叉算子和选择策略: 本文采用平面切交叉方法, 这种交叉方法具有强大的搜索能力。在面切交叉方法中, 首先, 将父团簇 $X_{i,p}$ 和扰动团簇 $V_{i,p}$ 的质心移动到原点, 然后随机选择一个经过原点的平面。这个平面将两个团簇各切成两部分, 如果被切成的两部分分别拥有 L 和 $N - L$ 个原子, 则互相交换两个拥有相同原子个数的部分, 接着将其与另一个部分拼接成新的团簇。如果原子数不相同, 则对这个平面进行旋转, 直到将两个父代团簇切出部分具有相同的原子数。图3为面切交叉方法的示意图。交叉算子的交叉概率为 C_r , 最后拼接的新团簇
190 都需要进行局部优化。

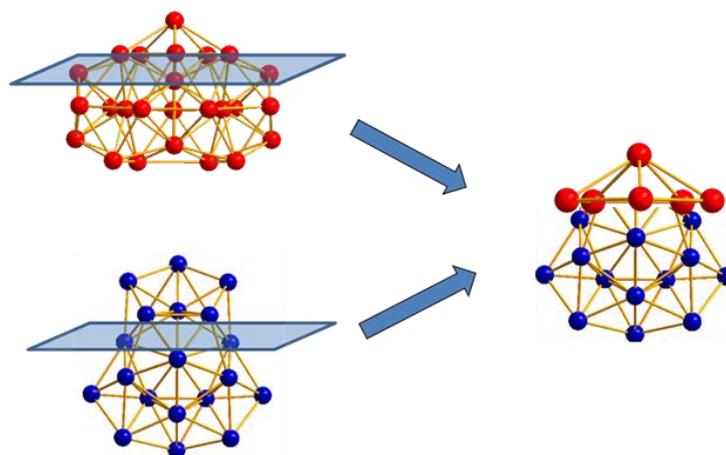


图3 面切交叉法示意图

选择策略采用贪婪的选择策略, 以团簇的势能函数作为适应值函数, 团簇的势能越低, 团簇越优异。选择策略公式如下:

195

$$X_{i,g+1} = \begin{cases} U_{i,g} & \text{if } E(U_{i,g}) \leq E(X_{i,g}) \\ X_{i,g} & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (14)$$

当 $U_{i,g}$ 的势能小于 $X_{i,g}$ 的势能, 则 $U_{i,g}$ 存活到下一代。

200 调整策略: 调整策略是针对于团簇优化问题增加的步骤, 目的是修复存在逃逸原子的结构和邻域寻优。由于交叉步骤是对两个部分结构的拼接, 有可能产生逃逸的原子, 即脱离团簇整体的原子, 该原子由于距离太远, 原子间已经没有相互作用力将其拉回, 因此需要将其调整到团簇内部。

1.2.4 算法的流程

基于结构聚类的小生境差分进化算法的主要步骤可以归纳为: 团簇池的初始化, 团簇池的聚类, 种群的生成, 差分进化算法运算 (变异, 交叉, 选择), 团簇池的更新。算法的主

要步骤如下:

205 步骤 1: 团簇池的初始化。团簇池中的每个团簇个体按照随机初始化或者增长法产生初始个体。每一个初始化得到的个体都进行局部优化。

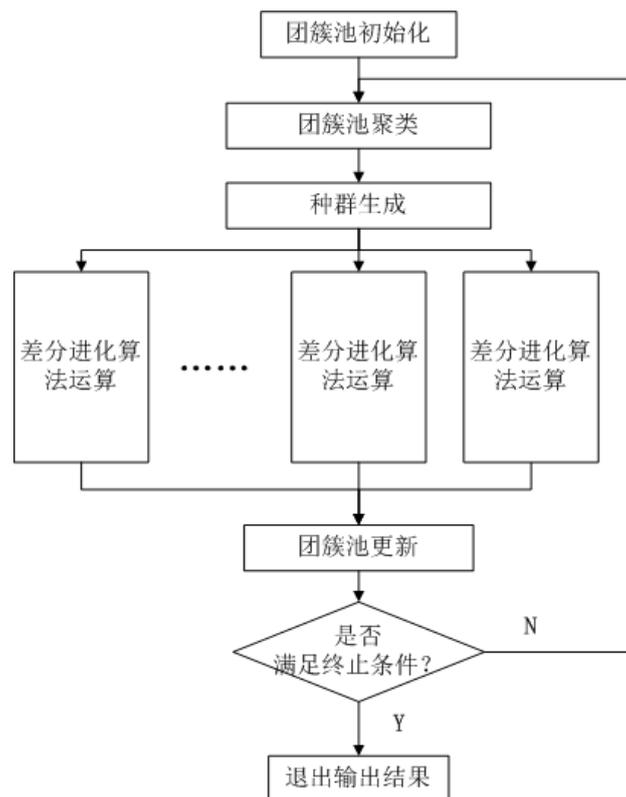
步骤 2: 团簇池的聚类。使用K-means聚类算法, 对于团簇池中的每个个体依据结构相似性进行聚类, 每个类别代表一个小生境。聚类中心选择能量较低的团簇。

210 步骤 3: 算法实例的种群生成。每个差分进化算法实例在运算前需要选择种群, 种群按照同类竞争和不同类混合两种策略。同类竞争是指在同一个小生境里根据势能值进行选择。不同类混合策略是指种群中的个体来自于不同的小生境。

步骤 4: 差分进化算法运算。每个算法实例进行一次变异, 交叉和选择操作。经过变异和交叉操作后得到的新个体需要进行局部优化, 通过选择得到的新种群传递给团簇池进行处理。

215 步骤 5: 团簇池的更新。团簇池接收到算法实例发送来的新种群, 将采用同类的末尾淘汰机制进行更新操作。首先判断新种群中是否存在团簇池中的新个体, 如果存在则按照原有的分类判断它属于哪一类, 接着淘汰掉该类中能量较低的个体。

步骤 6: 算法终止。判断算法是否满足结束条件, 在本算法中, 最大的迭代次数作为结束条件。如果所有算法实例都达到最大迭代次数, 则终止程序。如果没有, 则转至步骤2。



220

图 4 基于结构聚类的小生境差分进化算法流程图

2 结果和讨论

2.1 团簇池大小对算法性能的影响

225 在基于结构聚类的小生境差分进化算法中, 团簇池大小的设置对算法的性能起着十分重要的作用, 它在很大程度上会影响团簇的结构多样性和算法的收敛性能。本文将团簇池的大

小分别设为10, 20, 40, 60和80, 以原子数为30和60的Fe团簇为研究对象, 分析团簇池的大小对算法收敛性的影响。每一组不同参数和原子数进行10次独立重复实验。为了更好的突出团簇池的影响, 算法的初始策略选用随机初始化方法产生初始个体, 而不是增长法。因为增长法初始个体会大大提高最优个体的质量, 使得算法在迭代次数较小时就能得到最优解, 不便于在图中观察和比较。

230

图5为算法在五种不同团簇池大小情况下的平均进化曲线。从图中我们可以看到, 随着团簇池的增大, 算法的收敛速度越来越慢。这是由于随着团簇池中个体数目的增大, 团簇池内的劣质个体会增多, 算法实例选择到劣质个体的概率会随着增大, 因而算法的收敛速度减慢。虽然算法在团簇池较小时会有较快的收敛速度, 但是会导致结构多样性的下降, 使算法很容易陷入局部最优而过早收敛。当团簇池中团簇的个数较大时, 结构多样性会随着提高, 但是收敛速度也会变慢。因此, 在选择团簇池大小时, 应综合考虑算法的收敛速度和结构多样性, 从而设置最佳的团簇池大小。

235

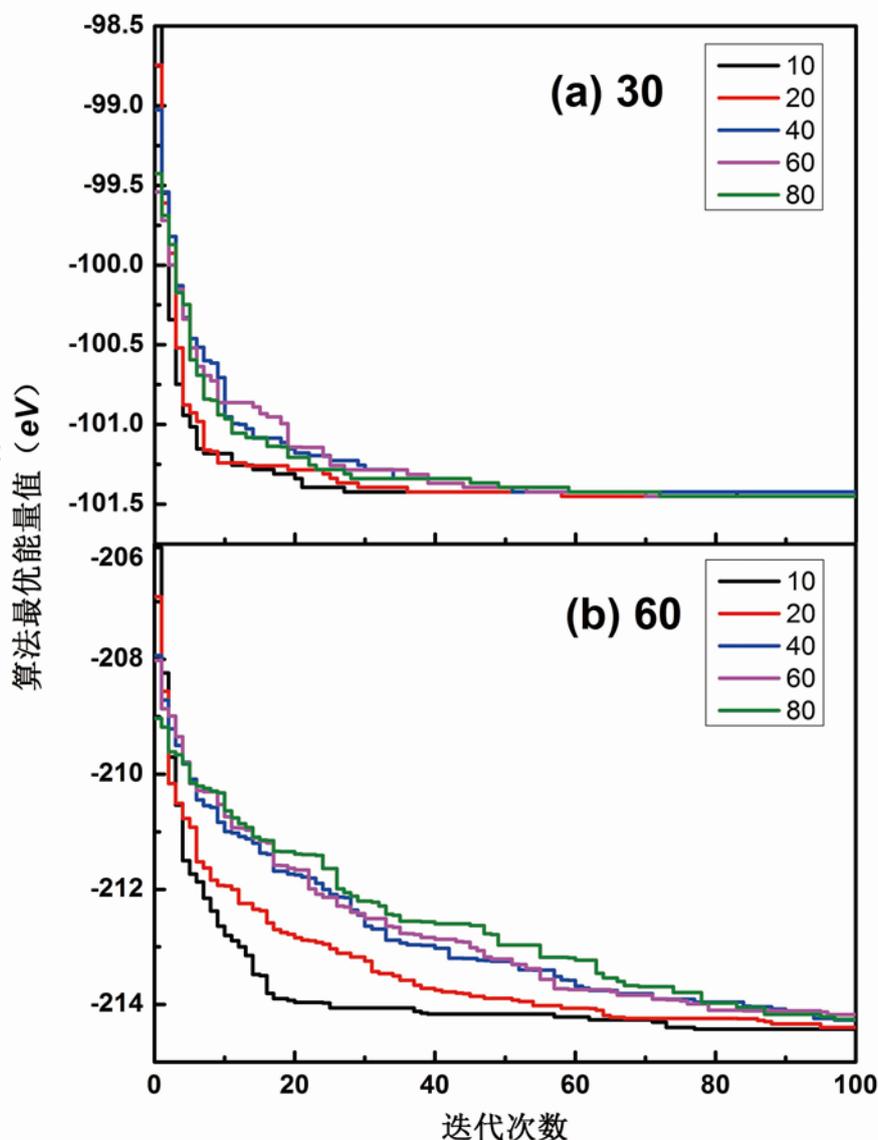


图 5 不同团簇池大小的Fe团簇进化曲线: (a) 30个原子的团簇 (b) 60个原子的团簇

240 2.2 算法有效性分析

为了验证算法的有效性，这里同样以原子数为30和60的Fe团簇为研究对象，分析团簇池内最低能量随着迭代次数的变化情况，如图6 所示。从图中可以看到初始的团簇能量值很高，团簇结构十分混乱，没有任何的有序性和对称性。随着算法迭代次数的增加，团簇的势能值不断下降。并且我们可以看到，团簇的能量曲线并不是连续变化的，而是以跳变的阶梯状变化。说明团簇的不同亚稳态结构之间存在着很大的能量差，算法在不同亚稳态之间跳跃搜索，而不是沿着结构的势能面连续搜索，因此能量曲线表现为阶梯状。另一方面，随着迭代次数的增加，算法逐渐向最优解靠近，团簇的结构也逐步呈现出有序性和对称性。

245

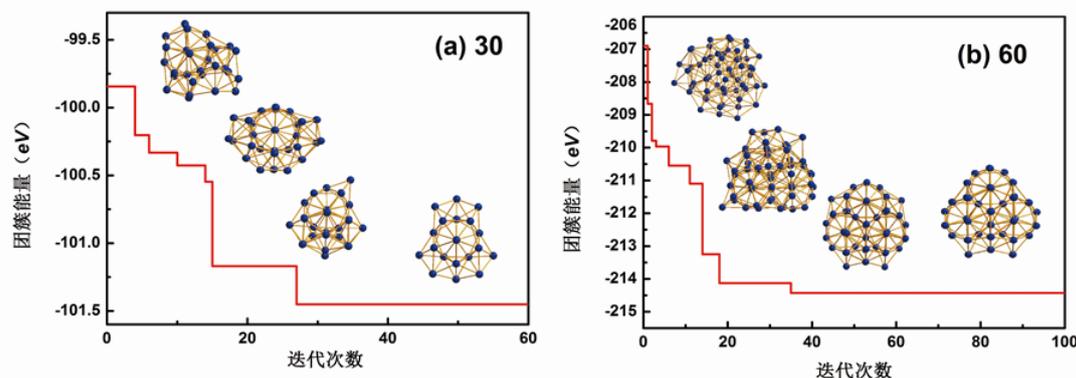


图6 团簇的能量进化曲线：(a) 原子数为30 (b) 原子数为60

为了进一步了解团簇的结构随着能量曲线的演变情况，我们以原子数为60的铁团簇为例，画出了团簇在不同进化过程中的指纹向量图^[27]，如图7所示。图中的四个团簇分别对应图6中进化曲线的不同阶段。从图中我们可以看到在进化的初始阶段，结构的指纹向量往往存在许多峰，但峰值并不大，此时原子分布是无序的。随着算法迭代次数的增加，有些峰会消失或者合并，还有些大峰会分裂成两个或多个峰。在进化的最后阶段，其指纹向量图表现为较少且尖锐的峰，这些峰比较集中，只分布在三个区域。因此，随着迭代次数的增加，团簇的能量不断降低，且团簇的结构也变得逐渐有序。

255

由以上分析可知，本算法能有效的将随机分布的团簇结构优化成有序且对称的结构。从团簇的变化可以看出，团簇结构越有序，越对称，其势能函数值就越低，结构越稳定。团簇结构的有序程度在其指纹向量图上也能够表现出来，无序的团簇结构其指纹向量图多峰且矮小，而有序的结构其指纹向量图峰少且尖锐。

260

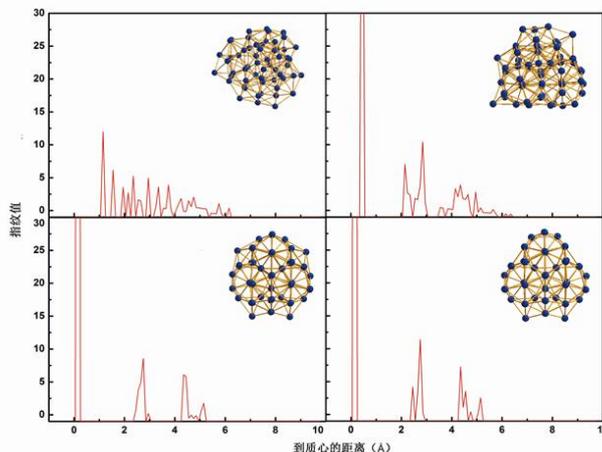


图7 原子数为60的Fe团簇结构的指纹向量演变

2.3 Fe 团簇结构优化

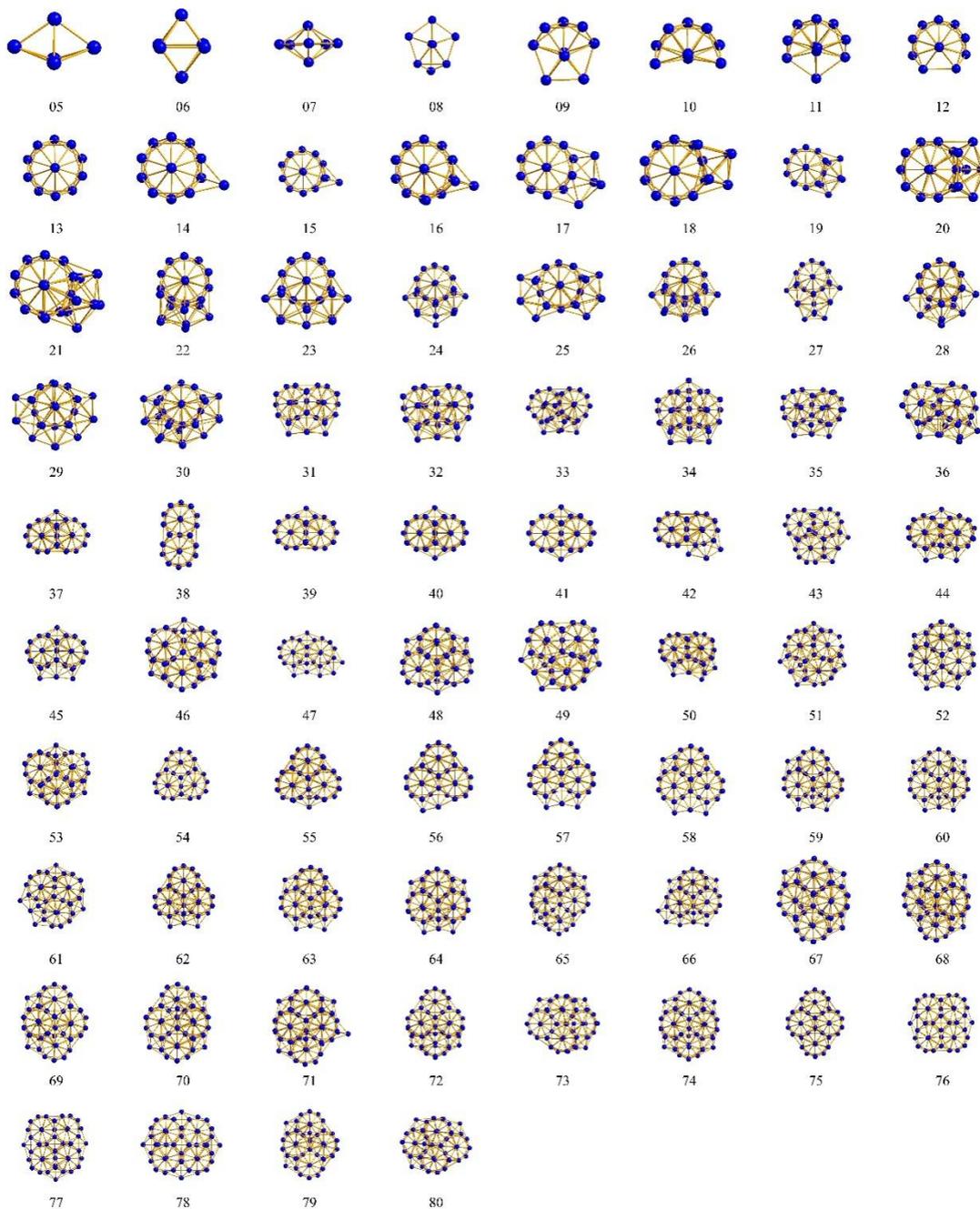
265 本文以Fe团簇为研究对象，用基于结构聚类的小生境差分进化算法优化Fe团簇的结构。在F-S势函数模型下，我们得到了铁团簇原子数在3-80范围内的最优结构。这些铁团簇最优结构的全局能量最小值和点群对称性如表2所示。从表中的点群对称性可以看出，大部分团簇的结构在能量最低时具有很好的对称性。合理地说明了团簇的结构越对称和有序，其稳定性越好。考虑到算法在高维势能面上的搜索复杂度，本文只计算原子数在80以内的团簇的最低能量和稳定结构。

270 表 2 Fe_n (n=3-80) 团簇的最低能量值和点群对称性

原子数	势能值	对称性	原子数	势能值	对称性	原子数	势能值	对称性
3	-5.3985	D _{3h}	29	-97.9671	D _{3h}	55	-194.6868	C _s
4	-8.7233	T _d	30	-101.4513	C _{2v}	56	-198.7520	C _{1v}
5	-11.8598	D _{3h}	31	-104.9369	C _s	57	-202.9373	T _d
6	-14.9990	O _h	32	-108.8106	C _{2v}	58	-206.8059	C _{3v}
7	-18.5493	D _{5h}	33	-112.2849	C _s	59	-210.6376	C _{2v}
8	-21.5183	C _s	34	-116.0135	D _{5h}	60	-214.4278	C _{3v}
9	-25.0658	C _{2v}	35	-119.5971	C ₂	61	-218.1707	T _d
10	-28.5357	C _{3v}	36	-123.1219	C _s	62	-221.5913	C _s
11	-31.9849	C _{2v}	37	-126.8454	C _s	63	-225.3541	C _s
12	-35.8818	C _{5v}	38	-130.9645	D _{6h}	64	-229.0662	C _{3v}
13	-40.2985	I _h	39	-134.8397	C _{6v}	65	-232.5331	C _{2v}
14	-43.1772	C _{3v}	40	-138.5112	D _{6h}	66	-236.2673	C _s
15	-46.6375	C _{2v}	41	-141.8420	C _s	67	-240.0078	C ₁
16	-50.0240	C _s	42	-145.5473	C _s	68	-243.8329	C _s
17	-53.4553	C _s	43	-149.4047	C _s	69	-247.5954	C _s
18	-57.2367	C _s	44	-153.1767	C _{2v}	70	-251.3606	C _s
19	-61.5615	D _{5h}	45	-156.6997	C _s	71	-254.9198	C _s
20	-64.8385	C _{2v}	46	-160.3679	C _s	72	-259.0745	C _s
21	-68.1871	C ₁	47	-164.1621	C _s	73	-262.9092	C ₁
22	-71.8589	C _s	48	-168.1839	C _{3v}	74	-266.6987	C _s
23	-76.0972	D _{3h}	49	-171.8014	C _s	75	-270.7753	C _s
24	-79.3414	C _{2v}	50	-175.4720	C ₁	76	-274.9962	D _{6h}
25	-82.9402	C _{2v}	51	-179.2199	C _s	77	-278.9273	C _{6v}
26	-87.0660	T _d	52	-183.1521	C _s	78	-282.8276	D _{6h}
27	-90.5422	C _{2v}	53	-187.0497	C _s	79	-286.4929	C _s
28	-93.9368	C _s	54	-190.9403	D _{3h}	80	-290.2863	C ₂

275

本文优化得到的铁团簇稳定结构如图8所示。从图中可以看到：在原子数较小时 ($N < 13$)，团簇构型具有极高的对称性；当原子数为13时，团簇结构呈现出一个完整的二十面体构型，并且随着原子数的增长，二十面体构型数目逐渐增多。例如，当 $N=38$ 时，铁团簇构型呈现出两个二十面体环；当 $N=54$ 时，有构型中有三个二十面体环；当 $N=75$ 时，团簇构型中有四个二十面体环。当原子数继续增大时，团簇的最低能量结构中包含的二十面体环也会随着增加。因此根据图8中团簇结构的变化，我们可以得出规律：铁团簇的稳定结构中存在二十面体环，并且随着原子数的增加，铁团簇的最低能量结构（稳定结构）中包含的二十面体环也会随着增长。



280

图8 铁团簇 ($N=5\sim 80$) 在最低能量下的稳定构型

3 结论

本文根据Fe团簇结构的特点,采用Finnis-Sinclair势来描述原子间的相互作用,将结构聚类和小生境技术结合提出一种适合铁团簇结构优化的差分进化算法。通过对势能面的转换,简化了问题的搜索难度,并通过引入指纹向量来表示团簇的结构特性,采用了K均值聚类算法,根据团簇结构的差异性对结构进行聚类。本文详细介绍了基于结构聚类的小生境差分进化算法的原理和步骤,讨论了团簇池大小对算法性能的影响,并且通过多组实验验证了该算法对于Fe团簇结构优化的有效性。最后,将该算法用于Fe团簇结构优化,成功得到了原子数在3-80以内团簇的最稳结构;并分析了铁团簇稳定结构的变化规律,即铁团簇中存在二十面体环,并且随着原子数的增加,稳定结构中包含的二十面体环也会随着增长。本文提出的算法具有一定的扩展性,可以将优化单晶团簇对象扩展到更复杂的二元、三元合金甚至多元合金团簇结构的优化中。

[参考文献] (References)

- [1] Castleman A W, Jena P. Clusters: A bridge across the disciplines of environment, materials science, and biology [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103(28): 10554-10559.
- [2] Bansmann J, Baker S H, Binns C, et al. Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters [J]. Surface Science Reports, 2005, 56(6): 189-275.
- [3] Li J, Li X, Zhai H J, et al. Au₂₀: a tetrahedral cluster [J]. Science, 2003, 299(5608): 864-867.
- [4] Lopez N, Janssens T V W, Clausen B S, et al. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation [J]. Journal of Catalysis, 2004, 223(1): 232-235.
- [5] Huber D L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles [J]. Small, 2005, 1(5): 482-501.
- [6] Douglass D C, Cox A J, Bucher J P, et al. Magnetic properties of free cobalt and gadolinium clusters [J]. Physical Review B, 1993, 47(19): 12874.
- [7] Elliott J A, Shibuta Y, Wales D J. Global minima of transition metal clusters described by Finnis-Sinclair potentials: a comparison with semi-empirical molecular orbital theory [J]. Philosophical Magazine, 2009, 89(34-36): 3311-3332.
- [8] Finnis M W, Sinclair J E. A simple empirical N-body potential for transition metals [J]. Philosophical Magazine A, 1984, 50(1): 45-55.
- [9] Li Z, Scheraga H A. Monte Carlo-minimization approach to the multiple-minima problem in protein folding [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1987, 84(19): 6611-6615.
- [10] Doye J P K, Wales D J. Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials [J]. New Journal of Chemistry, 1998, 22(7): 733-744.
- [11] Leary R H. Global optimization on funneling landscapes[J]. Journal of Global Optimization, 2000, 18(4): 367-383.
- [12] Cai W, Shao X. A fast annealing evolutionary algorithm for global optimization [J]. Journal of Computational Chemistry, 2002, 23(4): 427-435.
- [13] Hartke B. Global geometry optimization of clusters using genetic algorithms [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(39): 9973-9976.
- [14] Zeiri Y. Prediction of the lowest energy structure of clusters using a genetic algorithm[J]. Physical Review E, 1995, 51(4): R2769.
- [15] Call S T, Zubarev D Y, Boldyrev A I. Global minimum structure searches via particle swarm optimization [J]. Journal of Computational Chemistry, 2007, 28(7): 1177-1186.
- [16] Luo X, Yang J, Liu H, et al. Predicting two-dimensional boron-carbon compounds by the global optimization method [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(40): 16285-16290.
- [17] Shao X, Cheng L, Cai W. An adaptive immune optimization algorithm for energy minimization problems [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(24): 11401-11406.
- [18] Cheng L, Cai W, Shao X. A connectivity table for cluster similarity checking in the evolutionary optimization method [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 389(4): 309-314.
- [19] Shayeghi A, Güz D, Davis J B A, et al. Pool-BCGA: a parallelised generation-free genetic algorithm for the ab initio global optimisation of nanoalloy clusters [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(3): 2104-2112.
- [20] Chen Z, Jiang X, Li J, et al. PDECO: Parallel differential evolution for clusters optimization [J]. Journal of Computational Chemistry, 2013, 34(12): 1046-1059.
- [21] 孙红艳, 王英博. 一种改进的小生境遗传聚类算法[J]. 计算机系统应用, 2010, 19(2).
- [22] Elliott J A, Shibuta Y, Wales D J. Global minima of transition metal clusters described by Finnis-Sinclair potentials: a comparison with semi-empirical molecular orbital theory[J]. Philosophical Magazine, 2009, 89(34-36):

3311-3332.

[23] Cai W, Jiang H, Shao X. Global optimization of Lennard-Jones clusters by a parallel fast annealing evolutionary algorithm [J]. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 2002, 42(5): 1099-1103.

340

[24] 宁桂英, 周永权. 基于双种群的小生境差分进化算法[J]. *计算机应用与软件*, 2009, 26(3): 29-31.

[25] 邓泽喜, 刘晓冀. 基于小生境的混沌变异差分进化算法[J]. *计算机工程与应用*, 2010, 46(25): 31-33.

[26] 陈平生. K-means 和 ISODATA 聚类算法的比较研究[J]. *江西理工大学学报*, 2012, 33(1): 78-82.

[27] Oganov A R, Valle M. How to quantify energy landscapes of solids [J]. *The Journal of chemical physics*, 2009, 130(10): 104504.

345