

改进的自适应免疫优化算法用于 Pd-Pt 合金团簇结构快速优化

吴夏 刘启满 段仁燕 魏征

A modified adaptive immune optimization algorithm for geometrical optimization of Pd-Pt clusters

Wu Xia Liu Qi-Man Duan Ren-Yan Wei Zheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 210202 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.210202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.210202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

关联高斯与非高斯噪声激励的 FHN 神经元系统的稳态分析

Steady state characteristics in FHN neural system driven by correlated non-Gaussian noise and Gaussian noise

物理学报.2016, 65(12): 120501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.120501>

SN⁻ 分子离子的势能函数和光谱常数研究

Potential energy function and spectroscopic parameters of SN⁻ molecular ion

物理学报.2013, 62(11): 113102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.113102>

外场作用下蒽分子的激发特性研究

Effects of external electric field on the excitation properties of anthracene molecule

物理学报.2013, 62(7): 073104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.073104>

外电场作用下 Si₂O 分子的激发特性

Excitation of Si₂O molecule under external electric field

物理学报.2010, 59(11): 7756-7761 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.59.7756>

改进的自适应免疫优化算法用于Pd-Pt合金团簇结构快速优化*

吴夏^{1)2)†} 刘启满¹⁾ 段仁燕³⁾ 魏征¹⁾

1)(安庆师范大学化学化工学院, 安庆 246011)

2)(安庆师范大学, 光电磁功能材料安徽省重点实验室, 安庆 246011)

3)(安庆师范大学生命科学学院, 安庆 246011)

(2016年6月21日收到; 2016年7月28日收到修改稿)

Pd-Pt合金团簇在催化、光学和磁学等基础科学及应用领域吸引了广泛的研究兴趣, 优化不同元素序列组成的最稳定结构是探究其特殊性质的首要任务. 本文结合了启发式优化算法的优点及动态建模的思想, 提出了一种自适应免疫优化算法(AIOA)的改进算法, 称之为AIOA-BDLS-ILS算法, 用于合金团簇结构快速优化. 运用该算法优化标准的二元Lennard-Jones模型团簇结构以测试算法效率, 结果表明与BDLS-ILS算法相比该算法更为高效. 优化34原子Pd-Pt团簇时发现了12个能量更低的结构. 此外, 50及79原子Pd-Pt团簇中, 十面体及外层密堆积的十面体构型为主要构型, 还存在双面心立方结构及少量的不完整二十面体结构. 序列参数显示Pd-Pt团簇中Pd和Pt分层现象明显.

关键词: Pd-Pt团簇, Gupta函数, 免疫算法, 动态格点搜索

PACS: 02.70.Rr, 05.20.-y, 31.15.-p, 61.82.Bg

DOI: 10.7498/aps.65.210202

1 引言

由于在催化、光学、电磁学等领域存在着潜在应用, 合金团簇在基础科学及应用方面吸引了广泛的研究兴趣^[1-3]. Pd和Pt是两种常见的催化剂, 如用于消除CO, NO及芳香烃等汽车尾气的污染^[4]. 然而, 在芳烃催化加氢中, 对比纯Pd或Pt金属, Pd-Pt合金团簇具有更强的催化活性^[5]. 此外, Pd-Pt合金团簇的性质受到结构类型制约, 因此探究稳定结构成为热点问题. X射线吸收光谱及透射电镜表征显示Pd原子趋于分布在Pd-Pt团簇结构表面^[4]. 理论计算方面, 通过密度泛函理论计算38—201原子Pd-Pt团簇的面心立方(FCC)序列结构^[6], 结果证实了Pd原子分散在团簇表面的分布规律. 另外, 基于Gupta^[7-10]与Sutton-Chen^[11,12]等经验势函数的模拟研究也考察了Pd-Pt团簇的

结构及热力学性质. 运用Gupta势函数预测的34原子Pd-Pt团簇中存在着大量的十面体-密堆积(Dh-cp)混合结构^[7]. 在尺寸为98的Pd-Pt团簇中除了十面体(Dh), FCC结构外, 还存在Leary四面体构型^[8]. 对于更大尺寸的团簇, 量化修正的Sutton-Chen势函数趋于形成截角八面体结构^[12].

确定团簇最稳定结构是一项艰巨的任务. 已经提出了众多全局优化算法用以优化单一原子类型团簇结构, 如遗传算法(GA)^[13]、BH(basin-hopping)算法^[14]、快速退火算法^[15]、自适应免疫优化算法(AIOA)^[16]、动态格点搜索(DLS)算法^[17]等. 而与单一原子类型团簇相比, 二元或多元团簇中即使该团簇拥有相同的结构类型但是存在着由于不同类型原子相对位置上的差异产生的homotop异构问题. 因此, 用于二元团簇结构优化的算法需同时解决构型异构及homotop异构难题.

* 国家自然科学基金(批准号: 21203002, 31570417)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiawu@aqnu.edu.cn

为此, 常使用原子交换操作来解决 homotop 问题, 并改进了 GA, BH 算法 AIOA 用于二元团簇的结构优化^[18-20]. 例如, 应用改进的 AIOA 寻找到 36 个更优的 Ag-Au 合金团簇结构^[20].

二元 Lennard-Jones (BLJ) 势函数已被用于测试二元团簇结构优化算法效率的标准模型函数. 为了搜索最低能量结构已经开展了大量的计算模拟研究, 所获得的最优结构收录于剑桥团簇数据库中^[21]. 2005 年, Doye 和 Meyer^[22] 采用 BH 算法首次得到 100 原子数以内 BLJ 团簇的最稳定结构. 随后, 结合了两相局部搜索的 BH 方法寻找到 95 个能量更低的结构^[19]. 采用一种进化算法^[23] 优化二元尺寸比例为 1.05 团簇结构时发现一个能量更低且对称性为 T_d 的 38 原子结构. 2011 年, Huang 等^[24] 提出一种称为 3OP 的随机优化算法, 并搜索到 12 个更稳定的结构. 2013 年, BH 算法的一种改进算法又优化得到 29 个更低能量结构^[25]. 本课题组于 2014 年设计了基于二元动态格点搜索 (BDLS) 和局部迭代搜索 (ILS)^[26] 的 BDLS-ILS 算法^[27], 并运用于确定 BLJ 团簇及 79 原子 Au-Pd 合金团簇结构. 其中, 在 BDLS 操作中基于两种原子类型的存在构建了两种虚拟动态格点, 快速解决几何构型优化. 而 ILS 方法成功地解决了 homotop 同分异构难题.

本文结合了进化优化算法的优点及动态建模的思想, 于 AIOA 变异操作后的个体实施 BDLS 操作, 再采用 ILS 操作代替原子交换操作, 提出了一种 AIOA 的改进算法, 称之为 AIOA-BDLS-ILS 算法, 用于合金团簇结构快速优化. 将该算法运用于 BLJ 势函数团簇的结构优化, 用以测试算法效率. 此外, 与报道的 34 原子 Pd-Pt 团簇结构对比发现了 12 个能量更低的稳定结构. 并分别优化了原子数为 50 与 79 所有组分序列构成的 Pd-Pt 合金团簇稳定结构, 并分析了结构与能量变化规律.

2 计算原理与方法

2.1 Gupta 势函数

Gupta 势函数是描述合金团簇原子间相互作用常用的一种势能函数. 本研究采用 Gupta 势函数描述 Pd-Pt 团簇中 Pd-Pd, Pt-Pt 及 Pd-Pt 相互作用. 此势函数的形式可以分解为斥力项 $V^r(i)$ 和引力项 $V^m(i)$, 对于原子总数为 N 的 Gupta 势函数

V_N 表述为

$$V_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \{V^r(i) - V^m(i)\}, \quad (1a)$$

$$V^r(i) = \sum_{j=1(j \neq i)}^N A_{ij} \exp \left[-p_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^{(0)}} - 1 \right) \right], \quad (1b)$$

$$V^m(i) = \left\{ \sum_{j=1(j \neq i)}^N \xi_{ij}^2 \exp \left[-2q_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^{(0)}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}, \quad (1c)$$

其中, r_{ij} 代表原子 i 和 j 之间的距离; $r_{ij}^{(0)}$ 是最近邻距离; A_{ij} 是斥力项系数; ξ_{ij} 代表原子 i 和 j 之间的有效跳跃积分参数; p_{ij} 与 q_{ij} 分别描述为对斥力与引力作用的权重. Pd-Pt 团簇的 Gupta 势函数采用实验值拟合的参数, 引自文献^[7], 列于表 1 中.

表 1 Pd-Pt 合金团簇 Gupta 势函数参数

Table 1. Gupta potential parameters of Pd-Pt bimetallic clusters.

组成	A_{ij}/eV	ξ_{ij}/eV	p_{ij}	q_{ij}	$r_{ij}^{(0)}/\text{\AA}$
Pd-Pd	0.1746	1.718	10.867	3.742	2.7485
Pt-Pt	0.2975	2.695	10.612	4.004	2.7747
Pd-Pt	0.23	2.2	10.74	3.87	2.76

2.2 BDLS 程序及 ILS 操作

DLS 算法^[17] 是一种快速降低单一原子类型团簇势能量的高效全局优化方法, 成功优化了大尺寸的 Ag^[28], Al^[29] 等团簇的稳定结构. 算法起始于随机产生的初始结构, 然后重复动态格点构建与动态格点搜索操作以搜寻最优结构. 在动态格点搜索操作中, 首先在初始结构外围构建由 Mackay 二十面体最外层原子构成的初始格点 (N_{PL}) 再进行局部优化 (LM) 操作^[30], 合并相近邻的格点后就构成了动态格点. 然后, 将初始结构中能量最高的 N_{mov} 个原子也纳入动态格点. 动态格点搜索的目的是从这些动态格点中寻找能量较低的 N_{mov} 个原子组合. 采用单调下降策略的简单贪婪算法 (SGM), 从这些动态格点中随机选择 N_{mov} 个原子, 然后将其中能量最高的原子移动到能量低的空格点处, 通过不断重复此过程直至能量不再降低为止. 经过 N_{try} 次运行, 选择 N_{best} 个最佳 SGM 解来执行 LM 操作, 最后得到一个能量最低的结构. 如果该结构能量低于格点构建前的结构, 则重复格点构建及格点搜索操作直至能量不再降低.

用于合金团簇结构优化的BDLS程序采取了DLS算法的基本框架. 然而, 由于二元A-B团簇中A-A, B-B与A-B原子间作用不同, 故存在homotop同分异构问题. 因此, 设计BDLS算法时在动态格点构建环节分别构建了A和B两种类型动态格点. 相应地, 格点搜索操作中首先观察 N_{mov} 原子中A和B类型原子数目. 其次, 当移动其中能量最高的原子至能量最低的空格点处时, 如若最高能量原子类型为A(或B), 则其将被移至A(或B)空格点处. BDLS算法特点在于能够快速降低给定构型的能量.

Lai等^[26]提出了寻找 A_nB_{N-n} (n 为A类型原子数)二元团簇homotop最佳同分异构体结构的ILS方法, 实现了homotop难题的快速优化, ILS已被成功运用于BLJ团簇及Gupta势函数合金团簇. 其基本步骤由首要提升局部搜索操作与扰动操作两步构成. 其中, 首要提升局部搜索操作步骤如下: 1) 交换每一对不同类型的原子, 而其他原子类型保持不变, 将产生 $n \times (N - n)$ 个homotop候选结构; 2) 对这些候选结构进行能量排序; 3) 选择能量最低的 N 个结构作为当前解. 最后, 对这些结构做LM操作得到能量低的homotop异构体. 扰动操作的作用是随机交换几对不同类型原子得到新结构. 通过首要提升局部搜索和扰动操作迭代运行直至能量不再降低为止.

2.3 AIOA-BDLS-ILS算法

受生物免疫系统的启发提出了一种AIOA方法, 模拟了抗体的产生、克隆及变异等过程. AIOA-BDLS-ILS算法采纳了AIOA的基本框架, 流程如图1所示. 具体描述为: 1) 随机产生 N_{lib} 个初始团簇结构构成初始基因库, 并对这些结构进行LM操作, 此时迭代次数 $it = 0$; 2) 依据基因库中个体 v 的势函数能量值计算适应值 $fit(v)$, 并根据与基因库中所有个体相似性程度来计算个体 v 的密度 $C(v)$, 详见AIOA^[20]; 3) 根据公式 $e_v = fit(v)/C(v)$ 计算 v 的选择可能性概率 e_v , 以此为依据采取免疫选择程序从基因库中选择 N_{pop} 个体; 4) 对被选择的个体采取基于能量的变异操作, 变异操作中, 被变异的原子将被移动到团簇表层, 而原子的变异率与该原子的最近邻连接数成反比; 5) 对变异后的个体 v 采取BDLS操作得到新个体 w ; 6) 对个体 w 采取ILS操作, 以得到该个体最优的homotop同分异构体; 7) 执行更新基因库操作, 根据相似性检

测原则, 找出基因库中与ILS操作后的个体最为接近的个体, 比较能量, 保留能量更低的结构于基因库中; 8) 此时 it 增加一次, 如果达到设定的循环次数 $LOOP$, 输出结构即为本次运行的最优结构; 否则, 程序转到2). 表2列出了优化二元团簇的AIOA-BDLS-ILS程序运行参数.

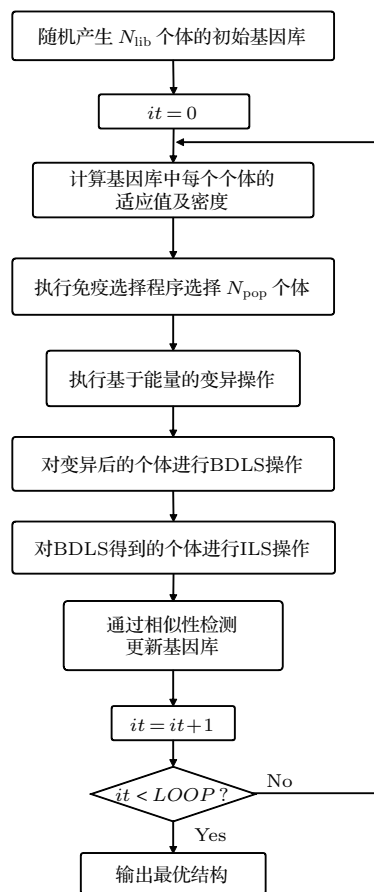


图1 AIOA-BDLS-ILS算法流程图

Fig. 1. The flow chart for the AIOA-BDLS-ILS method.

表2 AIOA-BDLS-ILS算法运行参数

Table 2. Parameters of AIOA-BDLS-ILS algorithm.

N	N_{mov}	N_{try}	N_{PL}	N_{best}	N_{lib}	N_{pop}	$LOOP$
13—49	10	30	92	3	8	8	10
50—100	12	50	162	3	10	10	15

3 结果与讨论

3.1 AIOA-BDLS-ILS算法的效率

以优化BLJ团簇为例来测试AIOA-BDLS-ILS算法效率. BLJ势函数是目前研究最为广泛的二元团簇势函数模型. 其由长程引力项与短程斥力项构

成, 具体形式表述为

$$E = 4\varepsilon \sum_{1 \leq i < j \leq N} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

其中, ε 为阱深, σ_{ij} 为团簇平衡距离. 对二元 A_nB_{N-n} 类型 BLJ 团簇, 在本研究中对 ε 做简化处理, 即 $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}, \varepsilon_{AB}$ 均为 1.0; σ_{ij} 值可由 $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$ 得到. 当固定 σ_{AA} 值为 1.0 时, 可通过改变 σ_{BB} 值来调节 A 与 B 原子间 σ_{AB} 相互作用.

图 2 显示了优化 $\sigma_{BB} = 1.10$ 时 $BLJ_N (N = 5-100)$ 团簇 2000 次运行的平均 CPU 时间. 对原子数 N 的 BLJ 团簇, 仅优化一个 A_nB_{N-n} 组成的结构, 而 n 值详见文献 [27]. 如图 2 所示, 对于所有团簇结构, 成功得到一次最稳定结构的时间均保持在 5000 s 以内, 且 1000 s 之内可以优化到大部分团簇的最优结构. 对比文献 [24] 中 3OP 算法提供的计算细节, 考虑到计算条件上的差异, 难以从数值上直接进行对比. 而研究证实了 BDLS-ILS 算法与 3OP 算法效率相当. 故本文保持与 BDLS-ILS 算法优化 BLJ 团簇时相同的计算环境, 计算结果显示该改进算法效率略高于 BDLS-ILS 方法. 由此可见, 该算法效率略高于 3OP 算法的效率. 此外, 还在相同环境下将 AIOA 方法用于 BLJ 团簇结构优化, 结果显示通过添加 BDLS 与 ILS 操作显著地提高了 AIOA 算法的效率.

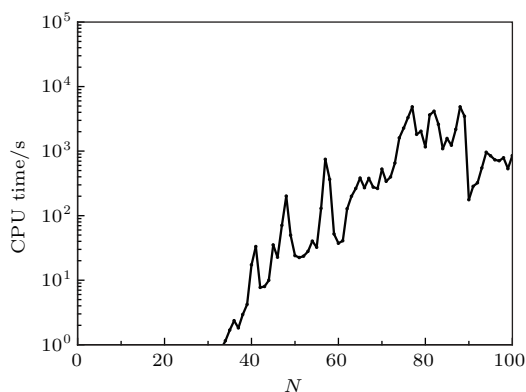


图 2 一次成功优化 $\sigma_{BB} = 1.10$ 时 $BLJ_N (N = 5-100)$ 团簇最优结构的平均时间

Fig. 2. Average CPU time for one hit of the global minima in the optimization of $BLJ_N (N = 5-100)$ clusters with $\sigma_{BB} = 1.10$.

3.2 34 原子 Pd-Pt 最稳定结构

采用 AIOA-BDLS-ILS 方法独立运行 50 次优化了 $Pd_nPt_{34-n} (n = 1-33)$ 团簇稳定结构.

表 3 列出了这 33 个稳定结构的势能量值. 与文献 [7] 中列出的能量值做比较. 结果显示该算法寻找到 12 个能量更低的结构, 在表 3 中做了标注, 并将结构图显示于图 3 中. 从能量值比较结果来看, 部分新得到的结构的能量明显低于文献值. 比如, $Pd_{16}Pt_{18}$ 的能量值低出 0.138486 eV. 这也进一步验证了改进算法的效率.

表 3 Pd_nPt_{34-n} 团簇最优结构的势能量 E
Table 3. Potential energies E of the global minima of Pd_nPt_{34-n} clusters.

n	E/eV	n	E/eV	n	E/eV
1	-176.481095	12*	-160.705050	23	-142.164285
2	-175.061020	13*	-159.081799	24	-140.434769
3	-173.652960	14	-157.511383	25*	-138.319897
4	-172.222597	15	-155.890715	26*	-136.337779
5	-170.783213	16*	-154.240194	27	-134.315159
6*	-169.353402	17	-152.560451	28	-132.302592
7*	-167.931258	18	-150.885159	29	-130.138409
8*	-166.511080	19	-149.179717	30	-127.968157
9*	-165.089096	20	-147.543196	31	-125.288139
10*	-163.627653	21	-145.922977	32	-122.470613
11*	-162.166278	22*	-144.072457	33	-119.702171

* 比文献 [7] 中报道的势能量更低的团簇

如图 3 所示, $Pd_nPt_{34-n} (n = 6-12)$ 团簇结构为部分二十面体, 而文献 [7] 给出的是十面体结构. $Pd_{13}Pt_{21}$ 与 $Pd_{16}Pt_{18}$ 均为十面体结构, 比不完全的六折叠多二十面体结构的能量更低. 此外, $Pd_{22}Pt_{12}$ 是一个中心为二十面体的五折叠多二十面体结构. 其二十面体内核的中心点被 Pd 原子占据, 而内核的外层被 12 个 Pt 原子占据. $Pd_{25}Pt_9$ 采取 Dh-cp 结构类型. $Pd_{26}Pt_8$ 可被看作由两个 19 原子双二十面体连接而成, 而非文献 [7] 中表述的截角八面体结构.

拥有 34 原子 Pd-Pt 团簇结构可被分为五类: 12 个 Dh 结构 ($n = 1-5, 13-17, 19$ 和 33), 3 个 Dh-cp 结构 ($n = 23-25$), 7 个不完全 Mackay 二十面体结构 ($n = 6-12$), 6 个多二十面体结构 ($n = 18, 20-22, 31$ 和 32), 5 个由两个 19 原子双二十面体连接而成的结构 ($n = 26-30$). 通过分类可知在 34 原子 Pd-Pt 团簇中存在着十面体与二十面体构型间的竞争. 由于十面体与二十面体间有着较深的能垒, 优化算法需要克服能垒寻找到最优结构 [22].

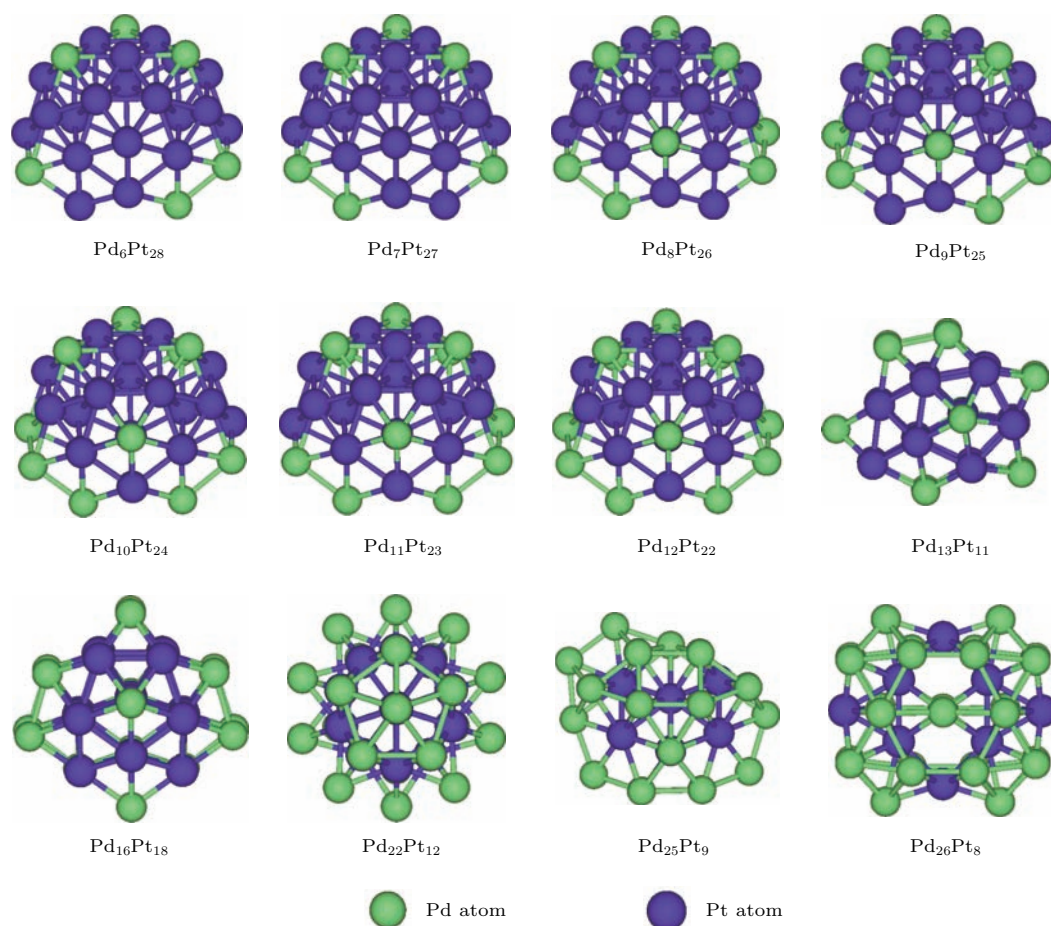


图3 (网刊彩色) 更低能量的34原子Pd-Pt团簇结构

Fig. 3. (color online) The stable structures of the 34-atom Pd-Pt clusters with lower energies.

3.3 50原子Pd-Pt团簇结构

首先采用AIOA优化了Pd₅₀与Pt₅₀团簇最优结构,均为D_{3h}点群对称性的双面心立方(Twin-FCC)结构. Pd-Pt合金纳米晶体实验也发现了此种类型的结构^[31]. 使用AIOA-BDLS-ILS方法优化了Pd_nPt_{50-n}(n = 1—49)团簇的结构. 图4(a)绘制了随着Pd原子数增加势能量变化曲线,图中使用不同的符号表示各种类型结构. 图4(a)显示了从Twin-FCC的Pt₅₀到相同结构的Pd₅₀的变化规律. 由图4(a)可知,优化结果包括4种类型结构,分别为11个Twin-FCC结构(n = 1, 2, 24和27—34)、4个Dh结构(n = 3, 7, 8和43)、31个Dh-cp结构(n = 4, 5, 9—23, 25, 26, 35, 36, 39—42及44—49)和3个部分二十面体结构(n = 6, 37和38). 可见,外层密堆积十面体是50原子Pd-Pt团簇的优势构型.

用序列参数(R)来描述团簇中原子分布规律,通过计算不同类型原子到团簇结构中心的距离来确定 R 值,具体形式如下:

$$R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}, \quad (3)$$

其中, x_i, y_i, z_i 为A类型原子坐标值. 序列参数值偏大或偏小分别说明该类型原子趋于分布在团簇表面或内部,中等数量的值则意味着形成了混合模式.

图4(b)绘制了Pd_nPt_{50-n}(n = 1—49)团簇的序列参数值. 如图4(b)所示,对于所有化学组成的团簇结构 R_{Pd} 值均大于 R_{Pt} 值. 因此, Pd-Pt团簇中Pd与Pt原子处于分离状态,即Pd原子趋于分布在结构表面,而Pt原子位于内层. Pd(125—131 mV·Å⁻²)与Pt(155—159 mV·Å⁻²)的表面能解释了这一现象^[32,33]. 因此,大部分Pd原子被分布在表面以最小化表面能.

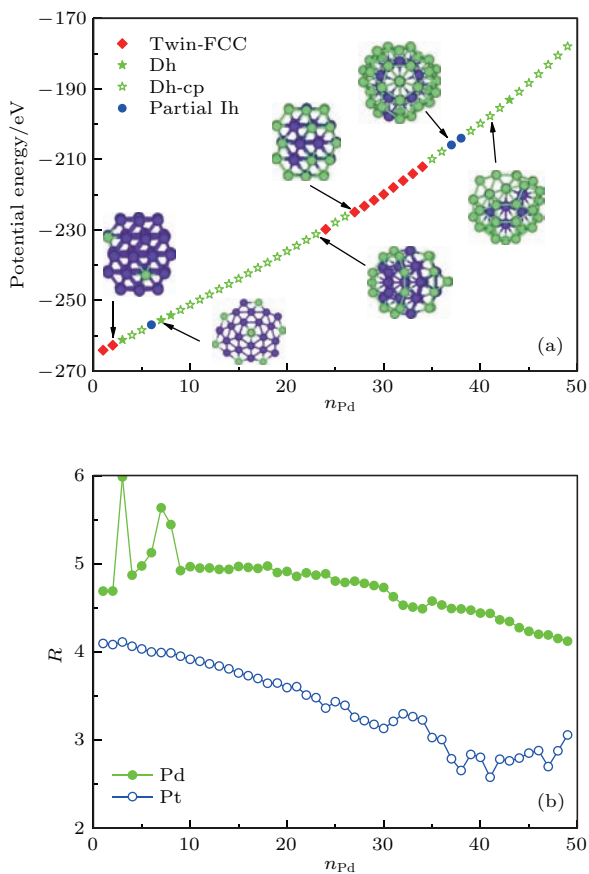


图4 (网刊彩色) (a) Pd_nPt_{50-n} 团簇势能量变化及结构分布, 各种符号表示不同结构类型; (b) Pd_nPt_{50-n} 团簇的序列参数变化规律

Fig. 4. (color online) (a) Variations of potential energies and corresponding structural distribution of Pd_nPt_{50-n} clusters; (b) the variations of the order parameters of Pd_nPt_{50-n} clusters.

3.4 79原子Pd-Pt团簇结构

应用AIOA首先优化了 Pd_{79} 与 Pt_{79} 团簇最优结构, 均为 D_{3h} 点群对称性的Twin-FCC结构. 图5(a)显示了随着Pd原子组分的变化 Pd_nPt_{79-n} ($n = 1-78$)团簇势能量值变化情况. 图中不同符号代表各种类型团簇结构, 部分团簇结构图形也绘制于图5(a)中. 与50原子Pd-Pt团簇结构类似, 79原子Pd-Pt团簇也被分为Twin-FCC, Dh, Dh-cp及部分Ih结构. 共存在5个Twin-FCC结构, 分别出现在 $n = 1, 25, 33, 73$ 和 78 . 还存在42个Dh结构($n = 2-24, 26-32, 57, 63, 64, 67, 69-72, 74-77$)以及30个Dh-cp结构($n = 34-56, 58-62, 65, 66$). 仅在尺寸为68时出现了不完全的二十面体. 可见, 79原子Pd-Pt团簇中Dh以及Dh-cp为主要构型.

图5(b)绘制了 Pd_nPt_{79-n} ($n = 1-78$)团簇的

序列参数值. 图中曲线变化规律与50原子的序列参数值变化规律基本一致, 均为 $R_{Pd} > R_{Pt}$. 这也进一步证实了Pd-Pt团簇中Pd, Pt原子分离的现象.

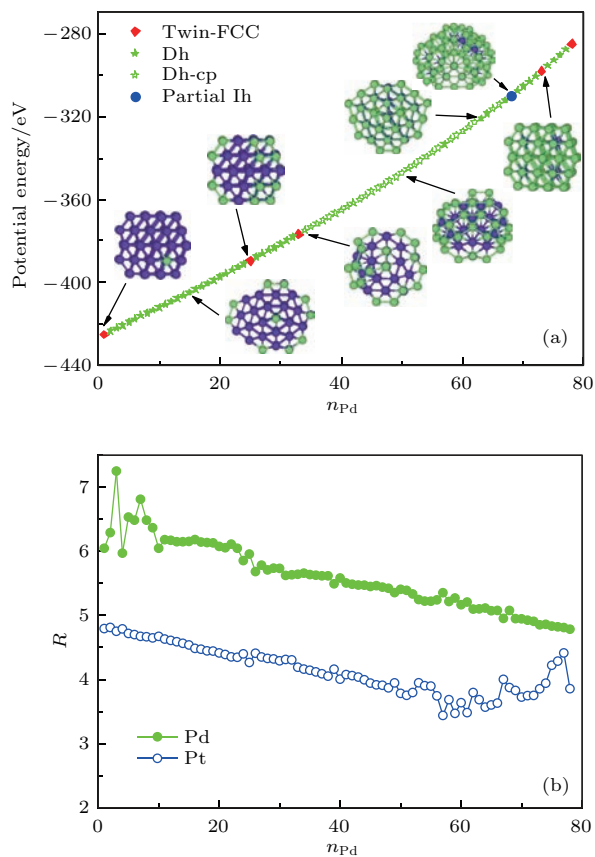


图5 (网刊彩色) (a) Pd_nPt_{79-n} 团簇势能量变化及结构分布, 各种符号表示不同结构类型; (b) Pd_nPt_{79-n} 团簇的序列参数变化规律

Fig. 5. (color online) (a) Variations of potential energies and corresponding structural distribution of Pd_nPt_{79-n} clusters; (b) variations of the order parameters of Pd_nPt_{79-n} clusters.

4 结论

结合启发式优化算法的优点及动态建模的思想, 改进了AIOA, 提出了一种称之为AIOA-BDLS-ILS的改进算法. 首先运用该算法优化标准BLJ模型团簇结构, 结果显示与同为本课题组开发的BDLS-ILS算法相比该算法更为高效. 当优化34原子Pd-Pt团簇时发现了12个能量更低的结构, 并总结了34原子Pd-Pt结构分布规律. 此外, 50及79原子Pd-Pt团簇中, 十面体及外层密堆积的十面体构型为主要构型. 除此之外, 还存在双面心立方结构及少量的不完整二十面体结构. 通过序列参数显示Pd-Pt团簇中Pd和Pt分层现象明显, 且Pd

趋于分布在结构表面, 而 Pt 原子占据内部结构.

参考文献

- [1] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L 2008 *Chem. Rev.* **108** 845
- [2] Baletto F, Mottet C, Ferrando R 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 135504
- [3] Brown J A, Mishin A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 195414
- [4] Bazin D, Guillaume D, Pichon C, Uzio D, Lopez S 2005 *Oil Gas Sci. Technol.* **60** 801
- [5] Stanislaus A, Cooper B H 1994 *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **36** 75
- [6] Barcaro G, Fortunelli A, Polak M, Rubinovitch L 2011 *Nano Lett.* **11** 1766
- [7] Paz-Borbón L O, Johnston R L, Barcaro G, Fortunelli A 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 2936
- [8] Paz-Borbón L O, Mortimer-Jones T V, Johnston R L, Posada-Amarillas A, Barcaro G, Fortunelli A 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 5202
- [9] Cheng D J, Huang S P, Wang W C 2006 *Chem. Phys.* **330** 423
- [10] Cheng D J, Cao D P 2008 *Chem. Phys. Lett.* **461** 71
- [11] Liu T D, Chen J R, Hong W P, Shao G F, Wang T N, Zheng J W, Wen Y H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 193601 (in Chinese) [刘墩东, 陈俊仁, 洪武鹏, 邵桂芳, 王婷娜, 郑骥文, 文玉华 2013 物理学报 **62** 193601]
- [12] Liu T D, Zheng J W, Shao G F, Fan T E, Wen Y H 2015 *Chin. Phys. B* **24** 033601
- [13] Deaven D M, Tit N, Morris J R, Ho K M 1996 *Chem. Phys. Lett.* **256** 195
- [14] Wales D J, Doye J P K 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 5111
- [15] Cai W S, Shao X G 2002 *J. Comput. Chem.* **23** 427
- [16] Shao X G, Cheng L J, Cai W S 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 11401
- [17] Shao X G, Cheng L J, Cai W S 2004 *J. Comput. Chem.* **25** 1693
- [18] Johnston R L 2003 *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **22** 4193
- [19] Cassioli A, Locatelli M, Schoen F 2009 *Optim. Methods Softw.* **24** 819
- [20] Wu X, Cai W S, Shao X G 2009 *J. Comput. Chem.* **30** 1992
- [21] The Cambridge Cluster Database <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html> (2016-6-20)
- [22] Doye J P K, Meyer L 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 063401
- [23] Marques J M C, Pereira F B 2010 *Chem. Phys. Lett.* **485** 211
- [24] Ye T, Xu R C, Huang W Q 2011 *J. Chem. Inf. Model.* **51** 572
- [25] Rondina G G, Da Silva J L F 2013 *J. Chem. Inf. Model.* **53** 2282
- [26] Lai X J, Xu R C, Huang W Q 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 164109
- [27] Wu X, Cheng W 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 124110
- [28] Shao X G, Yang X L, Cai W S 2008 *Chem. Phys. Lett.* **460** 315
- [29] Shao X G, Wu X, Cai W S 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 12813
- [30] Liu D C, Nocedal J 1989 *Math. Program.* **45** 503
- [31] Lim B, Wang J G, Camargo P H C, Cogley C M, Kim M J, Xia Y N 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 6304
- [32] Liu H B, Pal U, Medina A, Maldonado C, Ascencio J A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 075403
- [33] Pittaway F, Paz-Borbón L O, Johnston R L, Arslan H, Ferrando R, Mottet C, Barcaro G, Fortunelli A 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 9141

A modified adaptive immune optimization algorithm for geometrical optimization of Pd-Pt clusters*

Wu Xia^{1)2)†} Liu Qi-Man¹⁾ Duan Ren-Yan³⁾ Wei Zheng¹⁾

1) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246011, China)

2) (Anhui Key Laboratory of Functional Coordination Compounds, Anqing Normal University, Anqing 246011, China)

3) (School of Life Science, Anqing Normal University, Anqing 246011, China)

(Received 21 June 2016; revised manuscript received 28 July 2016)

Abstract

Bimetallic Pd-Pt clusters have attracted wide interest because of their special catalytic, optical, electronic, and magnetic properties. However, the geometrical optimization of Pd-Pt cluster has been a difficult task due to the homotopic problem, i.e., in some binary clusters, these clusters are identical in configuration, but different in relative arrangement of two types of atoms. For a fixed geometrical configuration the iterated local search (ILS) method is adopted to search the optimal homotop. By the combination of the merit of heuristic optimization algorithm and the idea of dynamic lattice searching (DLS), an adaptive immune optimization algorithm (AIOA) is modified, and the modified AIOA is called AIOA-BDLS-ILS method. To evaluate the efficiency of the improved method, the optimization of binary Lennard-Jones clusters up to 100 atoms is performed. The Results show that the CPU time for one hit of the global minima is less than 5000 s for all clusters and it is less than 1000 s for most clusters. Compared with previously reported BDLS-ILS method, the proposed method is very efficient. The method is thus proved to be efficient. It can be deduced that the method should be a universal algorithm for the fast optimization of binary or bimetallic clusters. Furthermore, the Gupta potential is used to describe the interatomic interactions in Pd-Pt clusters, which is based on the second moment approximation to tight binding theory, and the corresponding potential parameters are fitted to the experimental values of cohesive energy, lattice constant, and elastic constants for the face centered cubic crystal structure at 0 K. The structural optimizations of Pd-Pt clusters with 34, 50 and 79 atoms are performed by the AIOA-BDLS-ILS method. Results show that for optimizing the 34-atom Pd-Pt clusters, 12 new structures with lower energies are found. In 34-atom bimetallic Pd-Pt clusters, the motifs can be categorized into five classes, i.e., 12 decahedral structures, 3 decahedral structures with close packing anti-layers, 7 incomplete Mackay icosahedral structures, 6 poly-icosahedral structures, and 5 structures composed of two 19-atom double icosahedra. In 50- and 79-atom Pd-Pt clusters, the structural characteristics and the atomic distributions are analyzed. The results indicate that the decahedral and decahedral structures with close-packed configurations are dominant, and twin face centered cubic and partial icosahedral structures are also found. Moreover, the order parameter is adopted to analyze the distributions of different types of atoms in Pd-Pt clusters, which are calculated by the average distance of Pd or Pt atoms from the center of a cluster. The results show that there exists the segregation phenomenon of Pd and Pt atoms in Pd-Pt clusters, i.e., Pd atoms tend to occupy the surface sites, and Pt atoms prefer to occupy the inner core sites. This is explained by the lower surface energy of Pd ($125\text{--}131\text{ meV}\cdot\text{\AA}^{-2}$) than that of Pt ($155\text{--}159\text{ meV}\cdot\text{\AA}^{-2}$).

Keywords: Pd-Pt clusters, Gupta potential, immune algorithm, dynamic lattice searching

PACS: 02.70.Rr, 05.20.-y, 31.15.-p, 61.82.Bg

DOI: 10.7498/aps.65.210202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21203002, 31570417).

† Corresponding author. E-mail: xiawu@aqnu.edu.cn