

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学 号：23220141153355

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

BHMC 算法在合金团簇结构优化中的应用

Application of BHMC Algorithm in the Stable Structure

Optimaton of Alloy Clusters

季清爽

指导教师姓名：陶继平 副教授

专业名称：控制工程

论文提交日期：2017年 月 日

论文答辩时间：2017年 月 日

学位授予日期：2017年 月 日

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

201 年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

金属团簇由于其特殊性质，广泛地应用于物理、化学等众多领域。合金团簇充分地利用多种金属之间的协同效应实现了材料的多功能特性，而其稳定结构则是研究这些多功能特性的重要基础，因此备受关注。利用势能函数求解合金团簇稳定结构优化时，随着合金原子数的增加，合金团簇体系势能面上的局部极小值个数将会呈现指数倍数的增长，使得寻找高效的结构优化算法变得至关重要。传统的求解方法由于其求解的效率，难以获得较好质量的解，所以基于进化算法的团簇结构全局优化算法应运而生。

本文采用多体势 Gupta 势能函数来描述合金团簇原子之间的相互作用，以 Fe-Pt 二合金团簇为研究对象，结合合金团簇优化的不确定性，针对性地提出了基于改进的 Basin-Hopping Monte Carlo (BHMC) 算法和基于大数据框架 Spark 的并行改进 BHMC 算法来研究不同尺寸和不同比例下的 Fe-Pt 二合金团簇的结构稳定性。改进的 BHMC 算法，结合了单金属最优结构初始以提高初始解的质量，并针对合金团簇同分异构体问题，引入遗传局部优化算子以提高算法的全局寻优能力。基于 Spark 的并行改进 BHMC 算法，结合了大数据并行框架的优势，针对合金团簇稳定结构优化问题形成了适合的并行模型，并利用 Spark 本地模式下的多线程任务执行，成功实现了算法的并行化。

本文实验首先利用改进的 BHMC 算法成功地寻优到 $\text{Fe}_n\text{Pt}_{24-n}$ ($n=0-24$) 二合金团簇的最优稳定结构，并通过算法改进前后实验对比充分地验证了改进算法有效性和稳定性。然后利用基于 Spark 的并行改进 BHMC 算法也成功地寻优得到 $\text{Fe}_n\text{Pt}_{24-n}$ ($n=0-24$) 二合金团簇的最优稳定结构，由于并行算法只是对已有的 BHMC 算法实现并行化处理，并没有改变算法本身的寻优策略，所以并没有找到原子数更多的 Fe-Pt 二合金团簇稳定结构。在这种情况下，本文基于的 Spark 的并行算法主要侧重于对比串行算法和并行算法的实现效率。实验证明在现有的实验环境条件下，同等迭代步数时并行算法的最好加速比达到 6.44 倍，同等运行时间时并行算法相比串行算法得到的最优稳定结构更好。

关键词：合金团簇；稳定结构；Basin-Hopping Monte Carlo；大数据；Spark

ABSTRACT

Metallic clusters have great potentials in many fields such as physics and chemistry due to their unique property. Especially, the alloy clusters have received extensive attention because they can achieve bi-functional properties by the cooperative effect of different metals. For alloy clusters, the stable structure is extremely important for their multi-functional characteristics and applications. In theory, the structural optimization of alloy clusters based on potential functions is complicated, because the number of local minimum on the potential energy surface of the alloy cluster, will increase exponentially with the increase of atomic number. Therefore, it is critical to apply an effective algorithm for structural optimization of alloy clusters. So far, the traditional method is difficult to obtain satisfied solution because of their low efficiency, it is urgent to develop a global optimization algorithm based on evolutionary algorithm for structural optimization of alloy clusters.

In this paper, an improved basin-hopping Monte Carlo (BHMC) method is developed to investigate the stable structures of Fe-Pt alloys. Also, a parallel strategy based on Spark's big data frame is considered to search the structures of Fe-Pt alloys with different Fe/Pt compositions and cluster size. A many-body Gupta potential is applied for describing the atomic interaction in alloy cluster system. The improved BHMC algorithm combines the optimized structure of single metal to improve the initial solution, meanwhile, a genetic local optimization operator is introduced to optimize the isomers of alloys, which can improve the global optimization ability of BHMC algorithm. Furthermore, the improved BHMC algorithm forms a suitable parallel model for structural optimization of Fe-Pt alloys by the Big data parallel framework and successfully realizes the parallelization of the algorithm.

In this paper, the stable structures of the $\text{Fe}_n\text{Pt}_{24-n}$ ($n = 0-24$) bimetallic cluster have obtained by using improved BHMC algorithm, the effectiveness and stability of the

improved algorithm are verified by experimental comparison. Also, the Spark-based parallel BHMC algorithm searches the same stable structures for the $\text{Fe}_n\text{Pt}_{24-n}$ ($n = 0-24$) alloys. Because the parallel algorithm only parallel processing the existing BHMC algorithm, it doesn't change the optimization strategy of the algorithm itself, so it can't find the stable structures of Fe-Pt alloys with more atomic number. In this case, the Spark-based parallel BHMC algorithm is mainly focused on comparing the efficiency of serial and parallel algorithms. The experimental results show that the ratio of optimal speed for the parallel algorithm is 6.44 times than those with the same number of steps in the existing experimental environment, and the parallel algorithm is better than the serial algorithm with the same run time.

Keywords: Alloy cluster; Stable structure; Basin-Hopping Monte Carlo; Big data; Spark

目录

第一章 绪论	1
1.1 团簇研究的背景、意义和研究现状	1
1.1.1 引言	1
1.1.2 金属团簇研究背景和意义	1
1.1.3 团簇研究现状	3
1.2 基于势能函数的理论团簇研究方法	4
1.2.1 势能模型简介	4
1.2.2 Gupta 势能函数.....	6
1.2.3 优化方法	7
1.2.4 基于优化算法的改进	9
1.3 合金团簇结构研究的不确定性	10
1.4 论文的创新点	11
1.5 论文的主要工作及结构组织	12
第二章 相关技术	15
2.1 BHMC 算法的应用现状	15
2.1.1 算法简介	15
2.1.2 BHMC 算法实现流程图.....	19
2.2 Spark 大数据框架	20
2.2.1 Spark 的总体概况	21
2.2.2 Spark 的特点与优势	22
2.2.3 Spark 的关键技术-RDD	23
2.3 并行模型	25
2.4 本章小结	27
第三章 基于改进 BHMC 算法的团簇结构研究	29

3.1 算法实现总体流程图	29
3.2 算法改进思路	30
3.3 改进 BHMC 算法实现	32
3.4 实验结果分析	34
3.4.1 实验结果说明	34
3.4.2 实验稳定性分析	36
3.4.3 效率对比	37
3.5 本章小结	39
第四章 基于 Spark 的并行改进 BHMC 算法在团簇结构中应用	41
4.1 算法实现总体流程	41
4.2 Spark 平台搭建	42
4.3 并行模型的讨论	43
4.4 基于 Spark 的 BHMC 算法并行实现	44
4.4.1 算法并行原理	44
4.4.2 算法实现流程	45
4.5 实验环境和程序设置说明	49
4.6 实验结果及讨论	50
4.7 本章小结	52
第五章 总结与展望	53
5.1 总结	53
5.2 展望	54
参考文献	55
硕士期间科研成果	61
致谢	63

CONTENT

Chapter 1 Introduction.....1

1.1 Culsters Research Background,Significance and Research Status..... 1

 1.1.1 Introduction..... 1

 1.1.2 Culsters Research Background and Significance 1

 1.1.3 Research Status 3

1.2 Research on Theoretical Clusters Based on Potential Energy Model.....4

 1.2.1 Introduction to Potential Energy Model 4

 1.2.2 The Gupta Potential 6

 1.2.3 Optimization Methods 7

 1.2.4 Revised Optimizrtn Methods..... 9

1.3 Uncertainty in the study of alloy cluster structure 10

1.4 The Innovation Points 11

1.5 Paper Organization..... 12

Chapter 2 Related Knowledge 15

2.1 BHMC Algorithm 15

 2.1.1 Brief Introduction 15

 2.1.2 Algorithm Process..... 19

2.2 Spark Big Data Frame..... 20

 2.2.1 General Profile 21

 2.2.2 Characteristics and Advantages 22

 2.2.3 RDD 23

2.3 Parallel model..... 25

2.4 Brief Summary 27

Chapter 3 Research on Optimization of Clusters Structure Based on Revised BHMC Algorithm 29

3.1 Algorithm General Process	29
3.2 Revised Ideas	30
3.3 Revised BHMC Algorithm	32
3.4 Experiment and Result Analysis	34
3.4.1 Experiment Result.....	34
3.4.2 Stability Analyzation	36
3.4.3 Efficiency Analysis.....	37
3.5 Brief Summary	39
Chapter 4 Research on Optimization of Clusters Structure Based on Revised Parallel BHMC Algorithm on Spark	41
4.1 Algorithm General Process	41
4.2 Spark Calculation Platform.....	42
4.3 Parallel model.....	43
4.4 Revised BHMC Algorithm on Spark	44
4.4.1 Algorithm Parallelism.....	44
4.4.2 Algorithm Implementation Process	45
4.5 Experimental Environment And Program Setup Instructions	49
4.6 The Simulation Results And Discussion	50
4.7 Brief Summary	52
Chapter 5 Conclusions and Future Works.....	53
5.1 Conclusions.....	53
5.2 Future Works	54
References.....	55
Published and finished papers during the study period	61
Acknowledgements.....	63

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 团簇研究的背景、意义和研究现状

1.1.1 引言

分子原子团簇是指有限数目的原子或分子通过某种特殊的键结合方式构成的相对稳定的聚集体，可以简称为“团簇”^[1]。由于其特殊的键结合方式和原子数目的变化，使得团簇的形态各异，从而表现出既不同于单个原子或分子，也不同于稳定宏观物质（比如：固体、液体等）的特殊物理和化学性质^[2]。团簇就是这种介于单个原子、分子和稳定宏观物质之间的过渡层次，因此也被称作为“物质第五态”^[3, 4]。

在过去的几十年里，团簇的理论和实验研究如火如荼地进行着。国内而言，南京大学的王广厚教授^[4]从 1984 年起就展开了原子团簇物理学的理论和实验研究，并在团簇纳米结构制备和合金团簇结构研究方面取得了很高的成就，随后国内很多专家学者也展开了研究；国外而言，团簇最早的研究可以追溯到上世纪 5、60 年代，Becker 等人首先提出了产生团簇的实验方法^[5]。1995 年 Morris J R 等人成功应用遗传算法用于求解多原子分布的团簇势能稳定结构。目前英国剑桥大学化学系还设有专门的原子团簇研究机构，并利用全球相关研究人员最新成果建立起团簇最优结构数据库等等^[6]。基于大量的已有研究成果，本文也正是在此基础之上，以讨论合金团簇稳定结构的优化。

1.1.2 金属团簇研究背景和意义

由于金属原子团簇的结构空间大小一般在几到几百纳米之间，使其具有较大的表体比，使得金属原子团簇具有很强的结构和尺寸效应，而且结合不同的使用环境，这样便会使团簇具有很多特殊的性质。如：铁（Fe）团簇作为过渡金属，不仅具有磁性，而且与其他贵金属团簇一样，具有高反应性和催化活性，因此在

信息存储、能源化工和生物医学等领域中具有广阔的应用前景^[7, 8]；当金属钯(Pd)处于固态时其不具备磁性，而当其呈现出游离的团簇结构时将会展现出优良的磁性^[6]；部分金属团簇在处于超导临界状态时，其温度将急剧升高，与此同时很多不可见光的吸收率也会发生异常变化，所以科学家利用这一特性成功地研发了新型的超导材料和敏感元件^[9]。

单金属原子团簇由于其尺寸效应带来了很多特殊性质，而合金团簇则由于其尺寸和结构效应表现出更多不同物理化学性质。这样的合金纳米团簇可以充分利用两种或多种金属之间的电子结构与晶体结构的协同效应来实现材料的双功能特性，因此在化学和物理方面表现出优于单金属团簇的性质，并在化学催化、生物医学、新材料等领域具有广泛的应用^[10, 11]。此外，合金团簇的物理和化学性质可通过改变元素的比例、有序度和尺寸来调控团簇稳定结构，因而成了目前实验和理论研究的热点，其光学、磁学和催化性质得到了广泛的研究。如Fe与铂(Pt)、Pd和金(Au)等贵金属结合形成二元或多元合金，不仅可以显著提高铁团簇的催化活性，还能实现团簇的多功能特性^[12]；Pt和铱(Ir)或铼(Re)金属元素组成的双合金团簇在石油化学领域具有潜在的重要应用^[13]；包含Pt和Pd的双合金团簇或者三合金团簇在发动机催化转换中也表现出重要的应用^[13]；Sinfelt等人将Pt及其合金团簇，成功的应用于燃料电池的催化剂，并取得了较好的成果^[13, 14]。

综上所述，金属原子团簇在催化、生命科学、微电子、材料科学、量子化学和表面物理等众多领域表现出重要的研究意义^[13, 15]，并且已经取得了十分重要的研究成果，因而成为了国内外众多科研工作者的研究热点。对于在单金属团簇之上的合金团簇研究，由于其表现出比单金属更加优越的物理化学特性。可以预见，随着金属团簇研究地不断深入，越来越多的新现象和新规律地揭示，合金团簇的应用领域也将更加广泛和重要。因此对于合金团簇的研究将具有更加重要的实际意义。然而由于尺寸效应和结构效应，带来的合金团簇的这些催化性和电磁性等特殊的物理化学性质，使得研究合金团簇的稳定几何结构变得至关重要^[16]。

1.1.3 团簇研究现状

对于团簇研究而言,如何确定其稳定的几何结构其实是研究团簇性质的首要步骤^[16],在团簇研究的多年里一直被研究人员所重视。而期间对其稳定结构性质研究的方向最主要分为两个方面,分别是基于实验制备的实验研究和基于模拟仿真的理论研究。

基于实验制备的团簇研究方面,研究人员首先必须要通过物理或化学的制备方法得到相关团簇实验材料,然后通过各种物理或化学的检测仪器去实验中获取制备团簇材料的相关性质。物理制备法一般是采用激光蒸发、热蒸发和溅射等方法产生原子气,在对其进行冷凝得到团簇材料^[17]。化学制备方法较多,主要包括化学气相沉积法、化学还原法、冰解法等等^[18,19]。而用于检测原子团簇稳定结构的仪器有投射电子显微镜分析仪、扫描隧道显微镜分析仪、扫描电子显微镜分析仪、原子力显微镜分析仪、X 射线衍射分析仪和 X 射线光电子能谱分析仪等^[20,21]。然而这种利用实验制备研究方法,存在着很多重要缺陷,比如:(1)实验环境而言,制备很多相关的团簇材料需要在超高温与超高压等极端的外界环境,这就使得绝大部分的实验无法进行,将极大地限制研究对象的类别;(2)对部分可以在正常的实验环境下实现团簇材料地制备而言,由于种种原因保证实验结果的准确性和稳定性也将会是一个很大的挑战;(3)团簇材料的实验制备很大程度上需要依靠人工参与,由于团簇材料的特殊性(放射性等),将会存在对人的有害性问题等等。正是由于这些缺陷,使得基于模拟仿真的团簇理论研究成为了一个相对较为热门的研究部分。

基于模拟仿真的理论研究,研究人员需要通过计算机仿真得到较好的有针对性团簇稳定结构预测模型。其中最为关键的步骤就是如何准确地描述原子间的相互作用力,以便于计算机的数据抽象模拟。利用理论计算去预测团簇稳定结构有两种常用的方法,分别是基于量子力学(quantum mechanics, QM)基本原理的方法和基于势能函数的方法。(1)基于 QM 的基本原理的方法,其本质是用薛定谔方程来描述原子间的相互作用力,由于其计算量之大,使得其求解规模受到了极大地限制。不过由于商业软件的引入给量子力学的计算操作带来了极大的方

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库