

『科學家在玩什麼』 2016 種子小老師訓練營  
7月04 ~ 7月08

# 第一原理隨機結構搜尋方法及其應用

邢正蓉

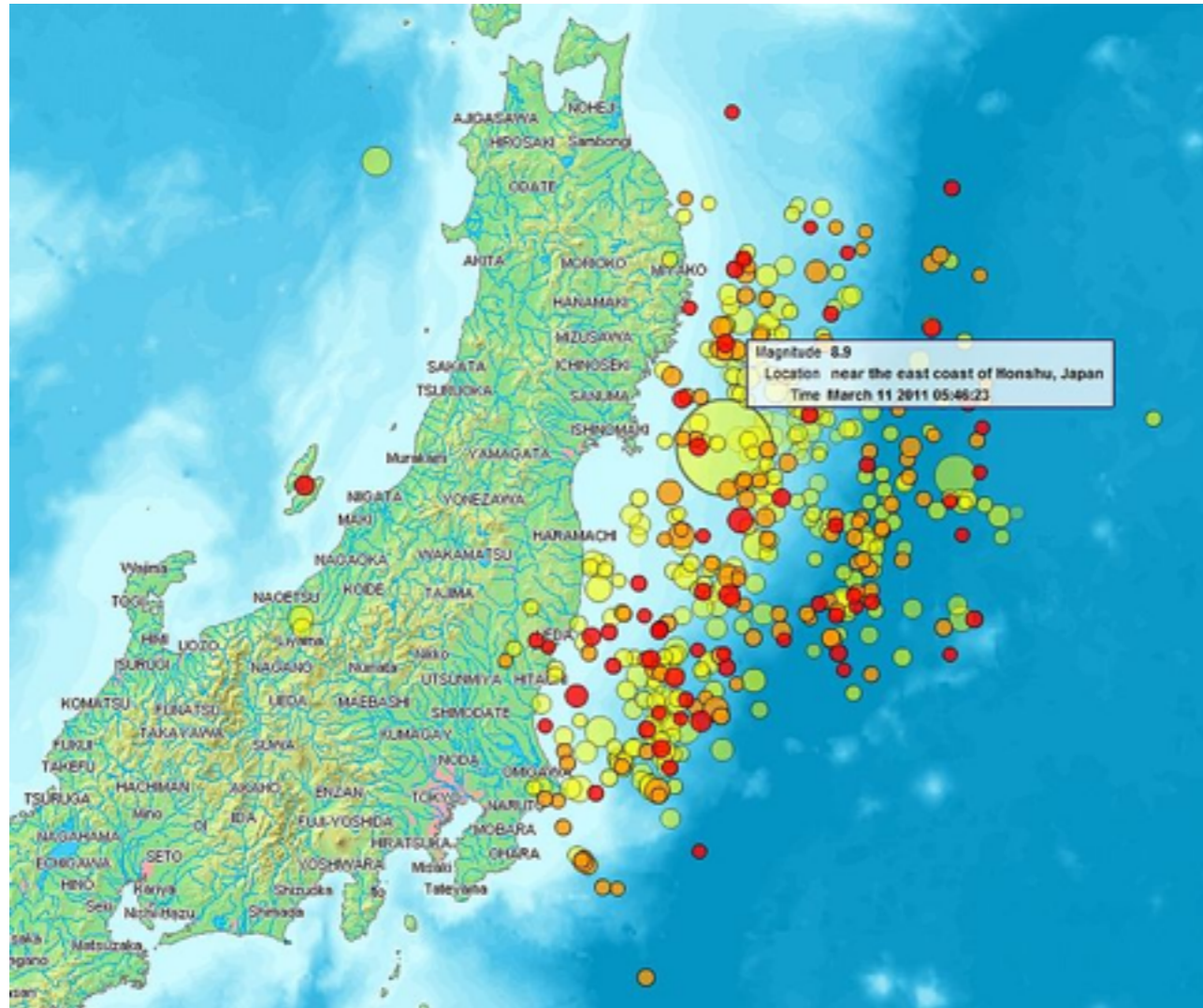
魏金明博士實驗室

2016/07/04

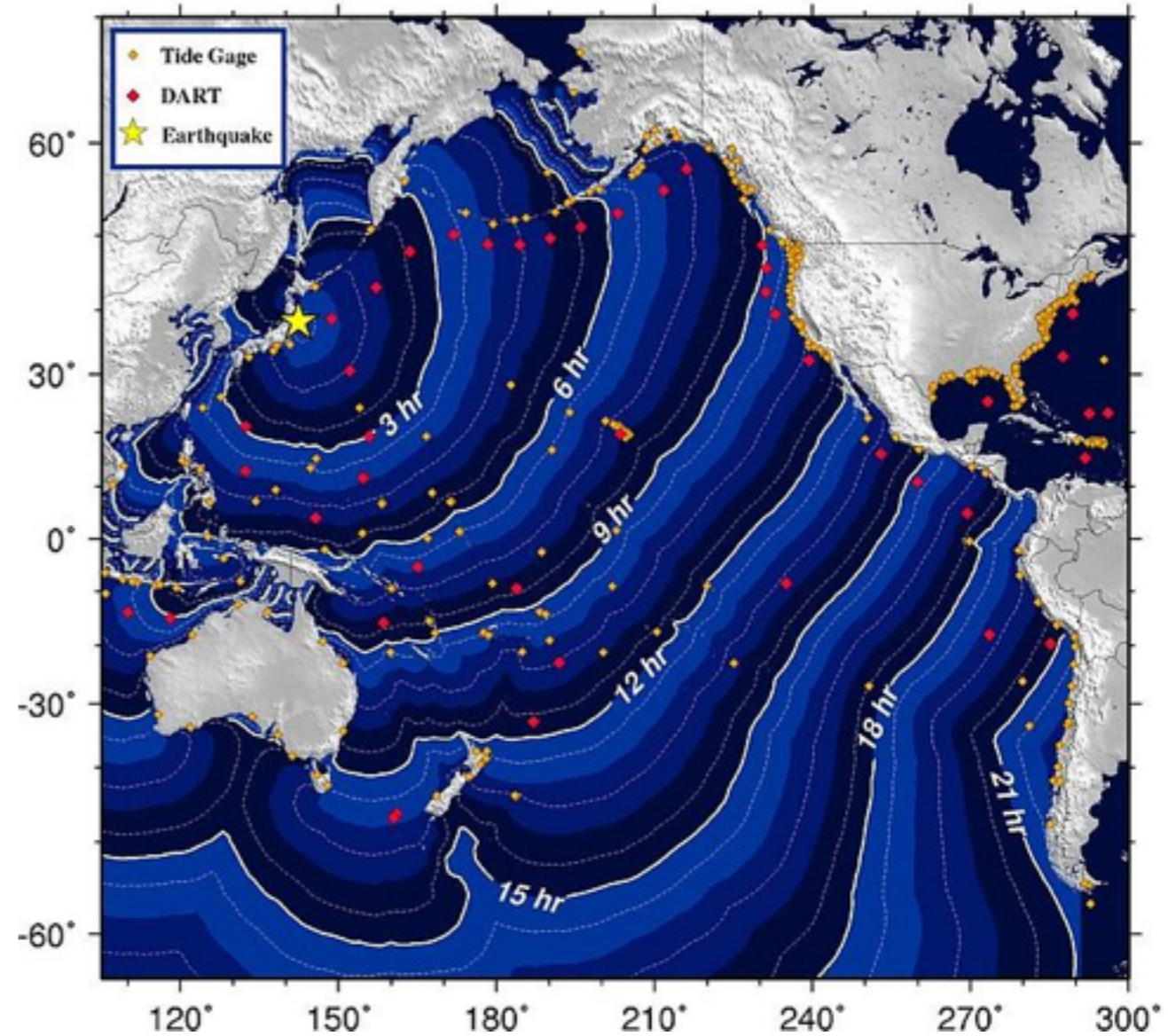
為何要使用電腦？

# 為什麼要用電腦? (天災)

2011.03.11 東日本大震災



太平洋沿岸地震及其餘震

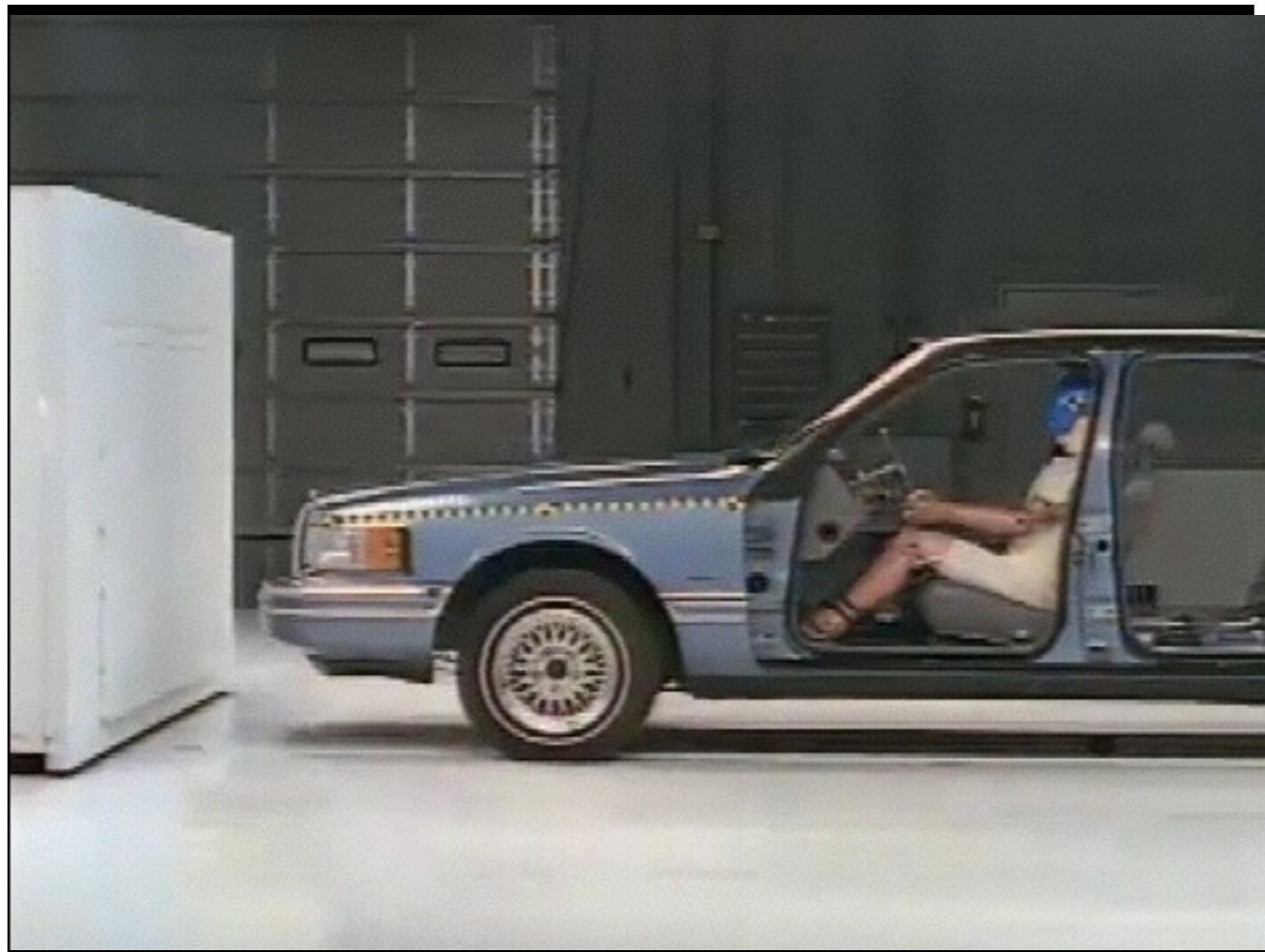


海嘯橫跨太平洋的預計抵達時間海岸

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/62/20110311Houshu.ogg>

# 為什麼要用電腦? (生活)

## 汽車撞擊實驗



Time = 0

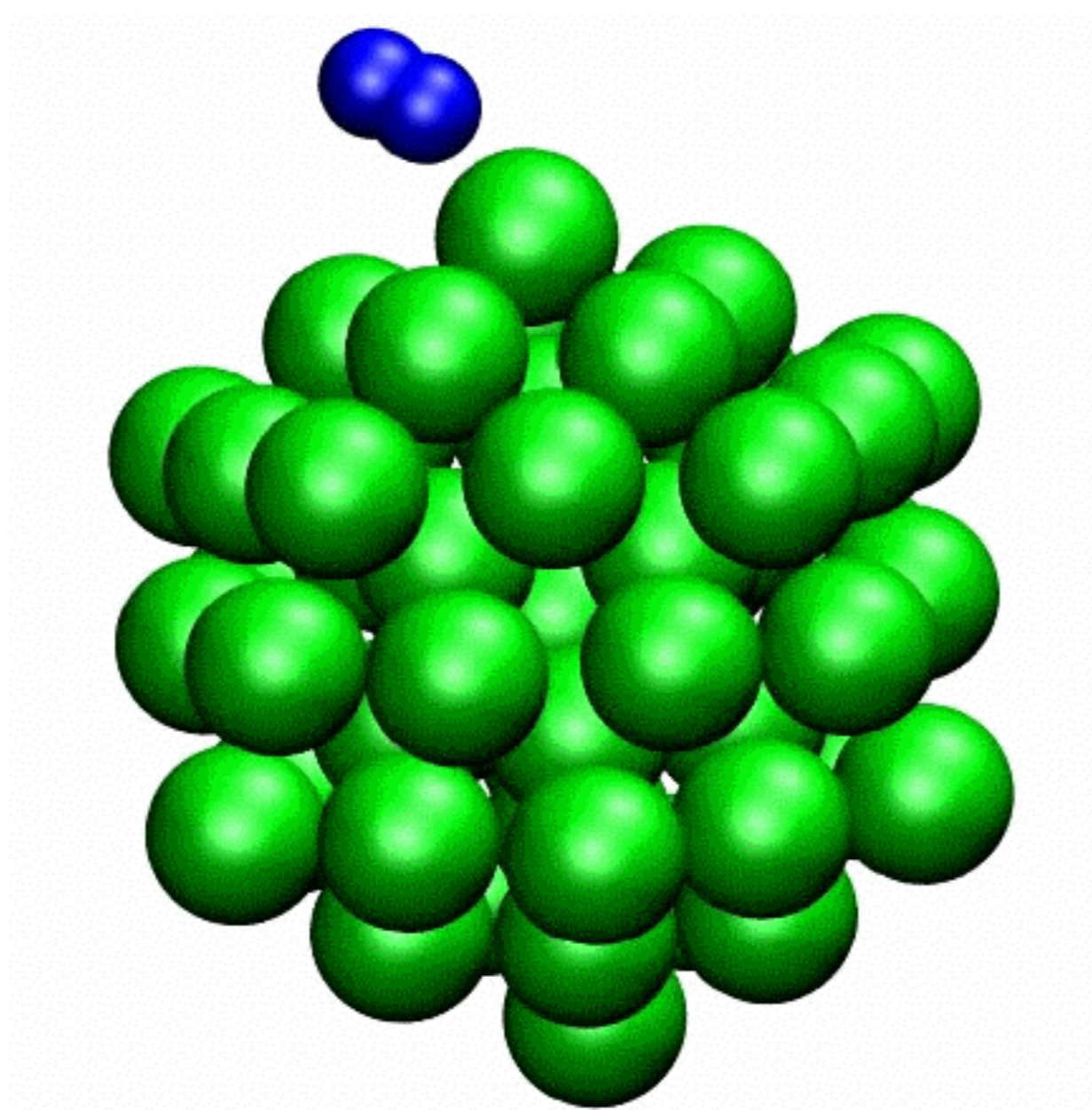


<http://www.youtube.com/watch?v=d7iYZPp2zYY>

(42sec)

<http://www.crash-analysis.com/>

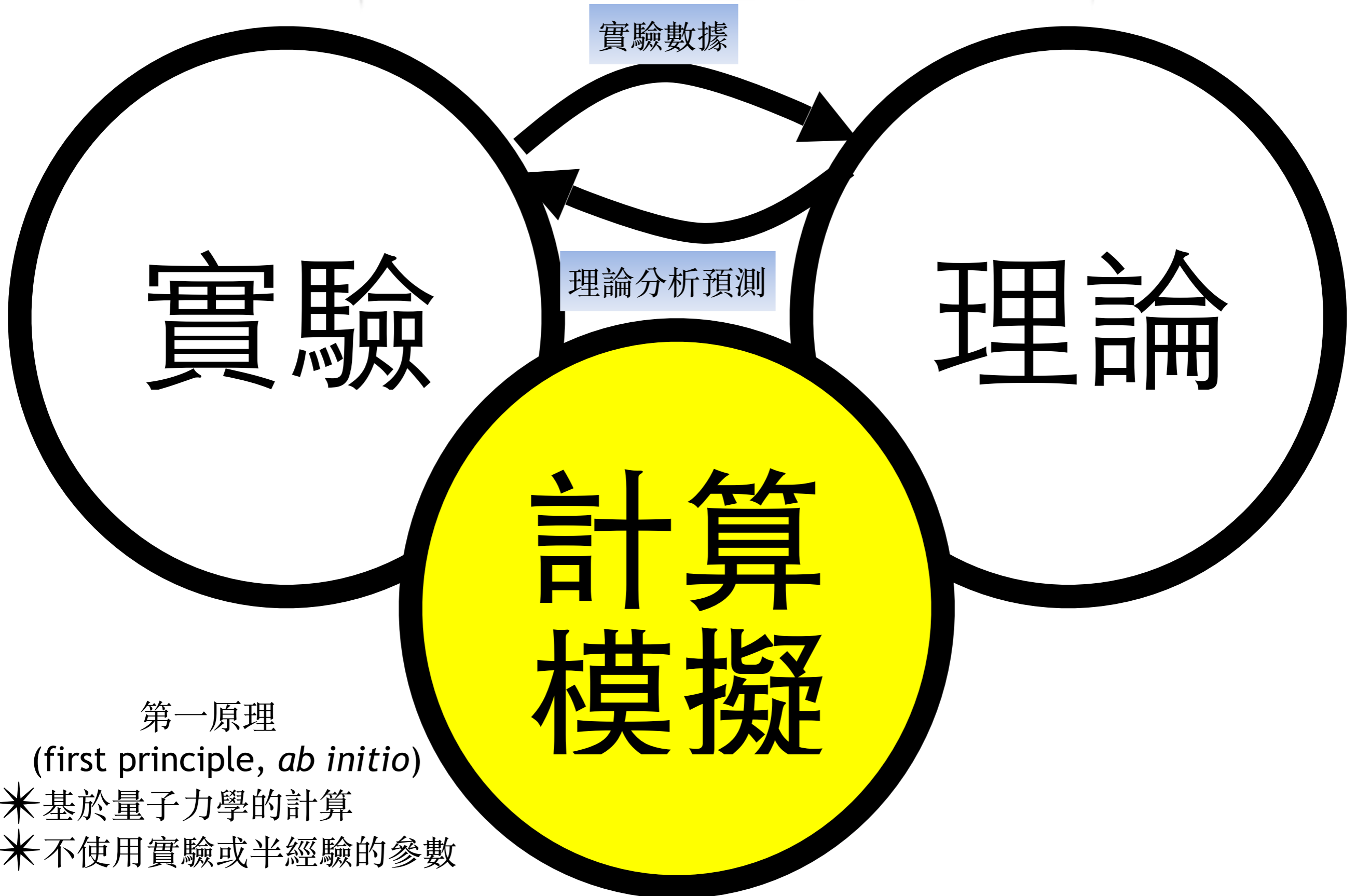
# 為什麼要用電腦？(科學研究)



氫分子在 鈹原子團簇上解離

來源:東華大學張俊明教授與李弘文博士

# 什麼是“第一原理”



第一原理

(first principle, *ab initio*)

\*基於量子力學的計算

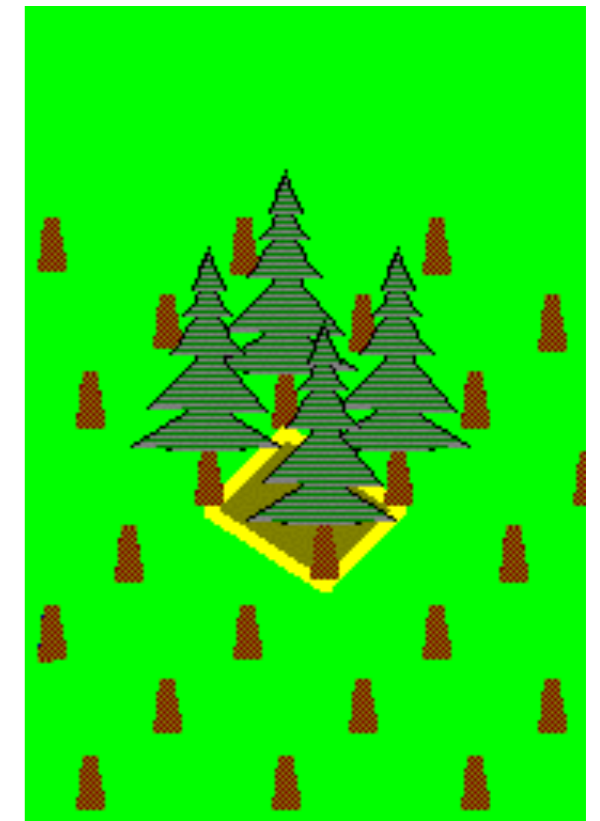
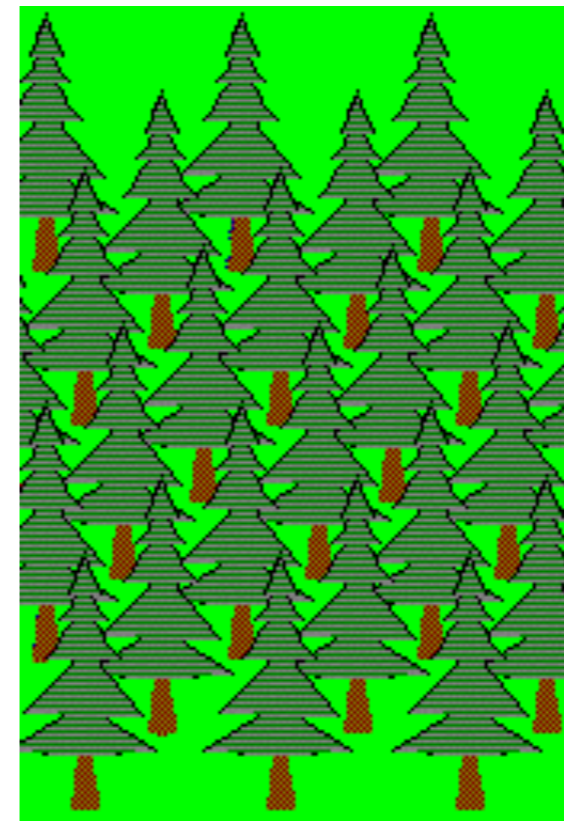
\*不使用實驗或半經驗的參數

# 晶體結構 - 材料在微觀尺度下原子的排列






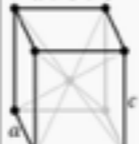

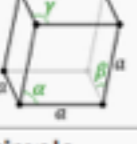



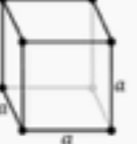
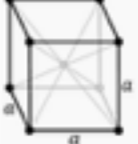
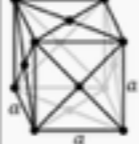
可分為七大類結構

科學家理解材料特性的基礎

晶體中的原子其排列有一定規則，並以單位晶胞為單元，週期出現相同之結構。



叢林的最小結構

The 7 lattice systems (From least to most symmetric)		The 14 Bravais Lattices			
1. triclinic (none)	三斜	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
2. monoclinic (1 diad)	單斜	simple	base-centered		
		$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		
3. orthorhombic (3 perpendicular diads)	正交	simple	base-centered	body-centered	face-centered
		$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 			
		4. rhombohedral (1 triad)	菱形		
5. tetragonal (1 tetrad)	四方	simple	body-centered		
		$a \neq c$ 	$a \neq c$ 		
6. hexagonal (1 hexad)	六方				
7. cubic (4 triads)	立方	simple (SC)	body-centered (bcc)	face-centered (fcc)	
					
		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			

# 研究材料的第一步驟：尋找其穩定結構

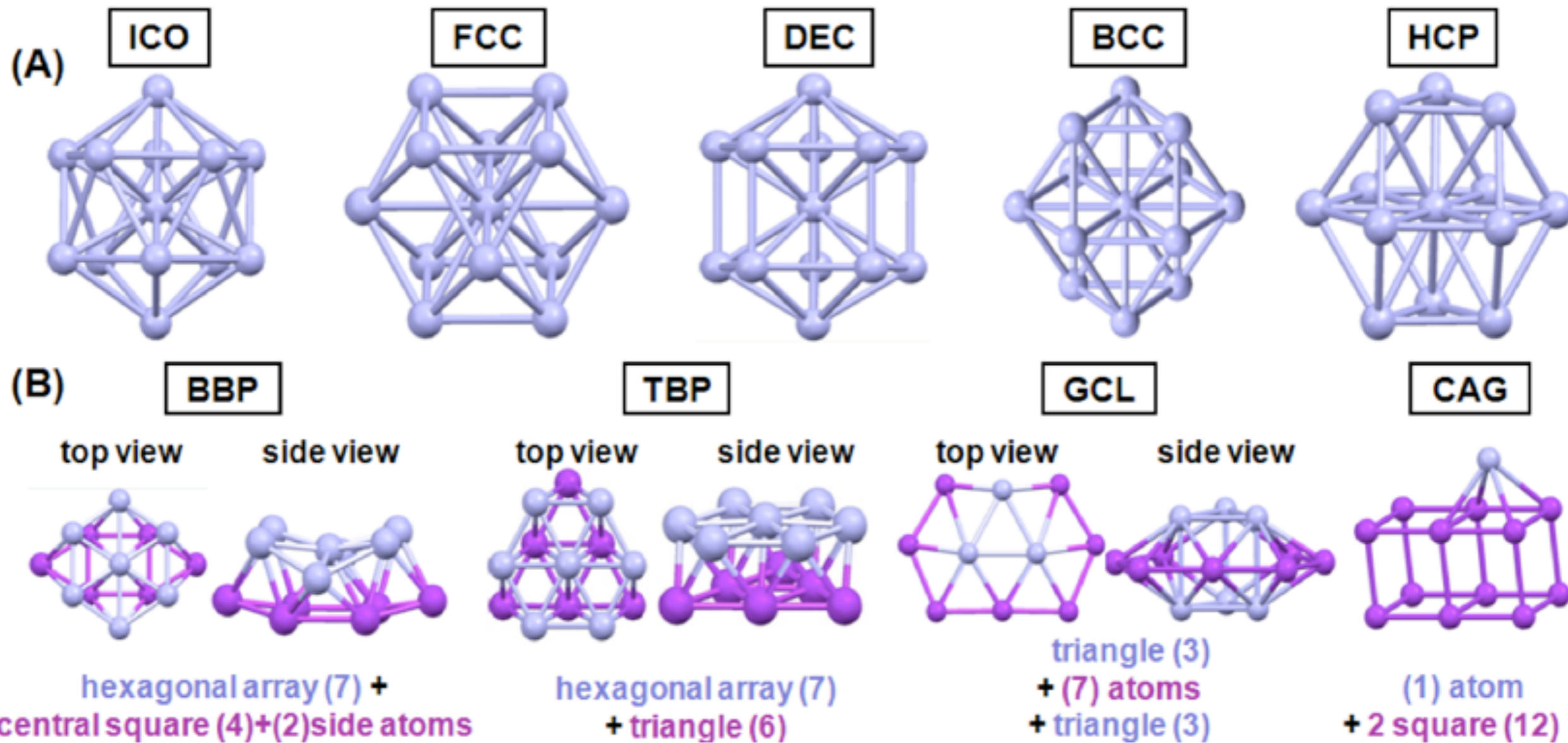


<http://stackoverflow.com/questions/9457116/in-regards-to-genetic-algorithms>

整個搜尋結構空間充滿了各式各樣的穩態結構，  
我們需要一個好的方法來減少搜尋時的偏差！



# 為何要做隨機結構搜尋？

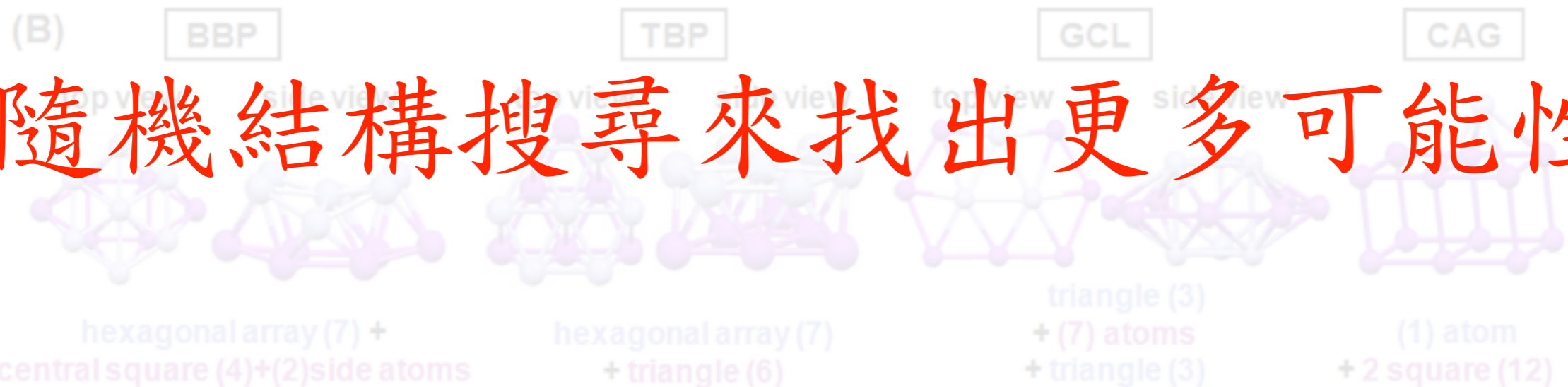


13個原子的原子團簇可能有的結構

# 為何要做隨機結構搜尋？



哪一個結構是最穩定的？

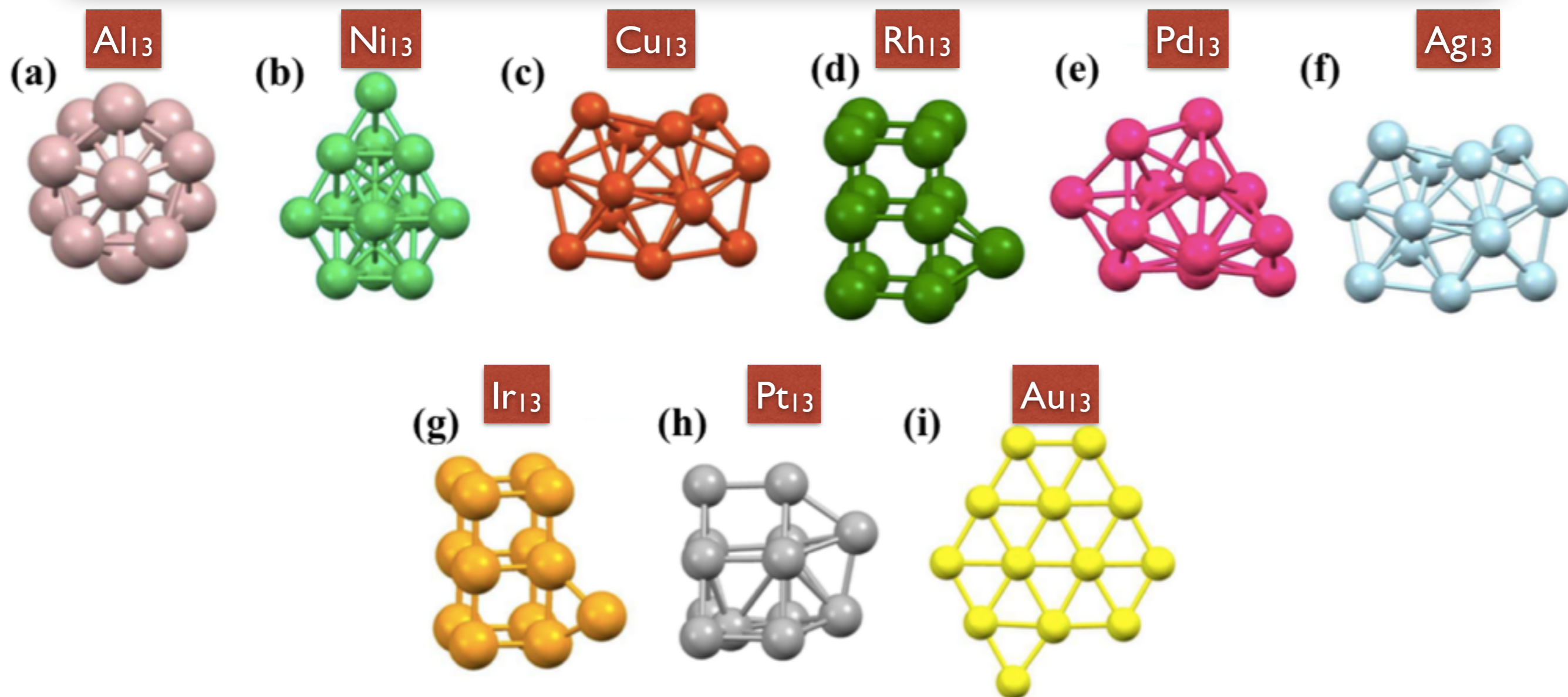


以隨機結構搜尋來找出更多可能性！

13個原子的原子團簇可能有的結構

# *Ab initio* random structure search for 13-atom clusters of fcc elements

J P Chou<sup>1</sup>, C R Hsing<sup>1</sup>, C M Wei<sup>1</sup>, C Cheng<sup>2</sup> and C M Chang<sup>3</sup>



# 第一原理隨機結構搜尋方法

## *Ab-initio* random structure searching method

### 1. 以亂數方法隨機產生不同的初始結構

(i) 準備一個有意義的晶格(盒子)

(ii) 隨機產生原子位置

必要條件為任兩顆原子間的距離須有一定限制，  
不符合即重新再一次亂數產生原子或分子位置

### 2. 再利用密度泛函理論找到系統最佳化結構

密度泛函理論為奠基於量子力學的一種研究多電子體系的方法，藉由搜尋自洽性的密度與總能量來得到最佳化之電子與原子結構。

# 1998 諾貝爾化學獎



The Nobel Prize in Chemistry 1998  
Walter Kohn, John Pople

The Nobel Prize in Chemistry 1998

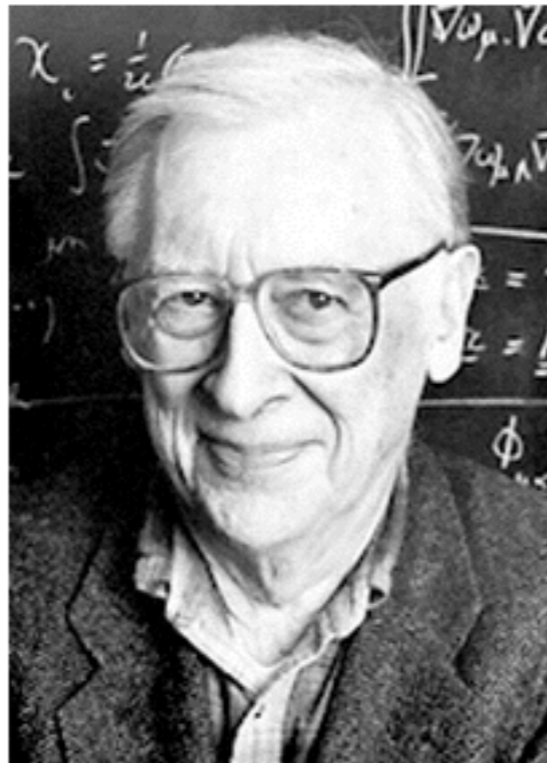
Nobel Prize Award Ceremony

Walter Kohn

John Pople



Walter Kohn



John A. Pople

## 密度泛函理論

1. 要瞭解一個系統的物理化學性質，傳統理論計算方法是要處理複雜的多體問題。
2. 密度泛函理論將其化簡為只要知道電荷密度即可預測許多系統的性質  
例如：結構、振動頻率、電導等

$$E[r_1, r_2, r_3 \dots r_N] \rightarrow E[n]$$

The Nobel Prize in Chemistry 1998 was divided equally between Walter Kohn "for his development of the density-functional theory" and John A. Pople "for his development of computational methods in quantum chemistry".

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1998](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998)

# 隨機結構搜尋方法的應用

- 原子團簇(clusters)的最穩定結構

- 地涵內，各種礦物在不同壓力下的結構

例如： $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ,  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  ... 等

- 冰在高壓下的結構

- 固態材料在不同高壓下的結構

- 表面吸附結構的搜尋

- 尋找最佳的儲氫材料

# 簡單舉例

如何以亂數方法隨機產生

原子團簇 (cluster) 結構

# 以亂數方法隨機產生原子團簇 (cluster) 結構

唯一條件為任兩顆原子間的距離須有一定限制，不符合即重新再一次亂數產生原子位置

## 方法1. 隨機產生原子位置

## 方法2. 隨機產生第一顆原子位置

以第一顆原子為基準，隨機角度距離產生第二顆原子  
以第二顆原子為基準，隨機角度距離產生第三顆原子

⋮

## 方法3. 隨機產生第一顆原子位置

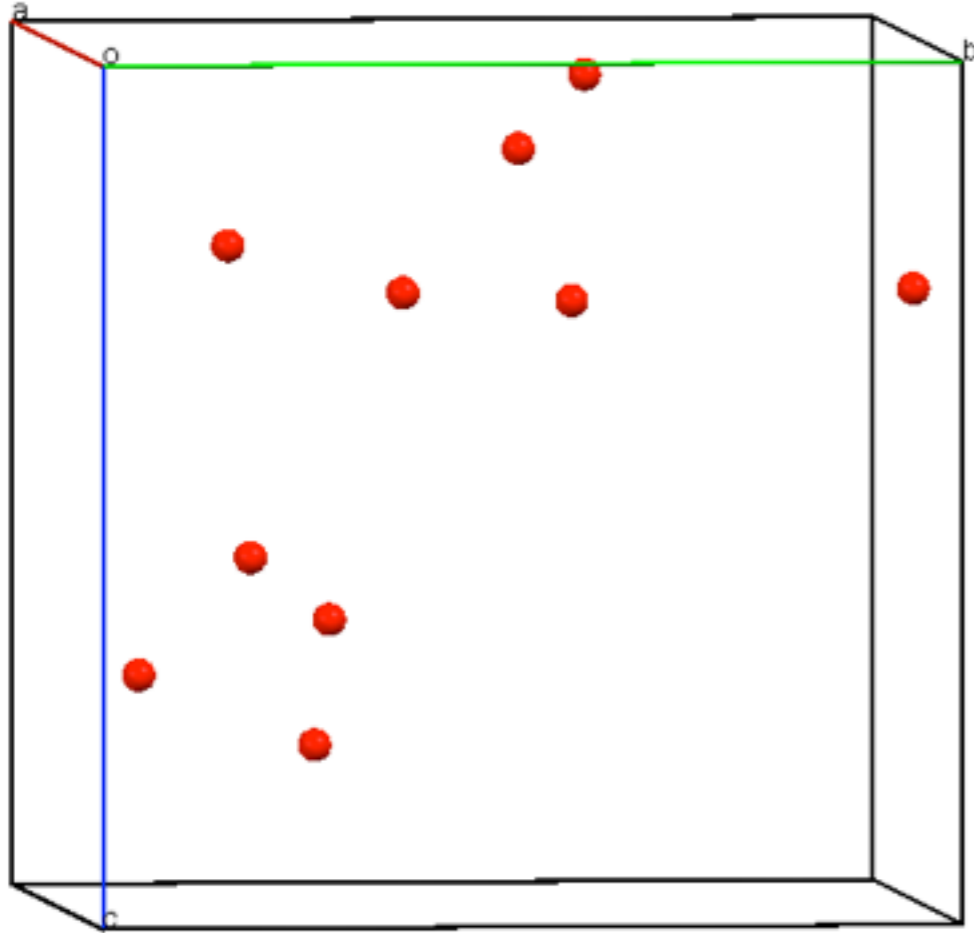
以第一顆原子為基準，隨機角度距離產生第二顆原子  
已產生原子中隨機挑選，以其為基準，隨機角度距離產生第三顆原子

⋮

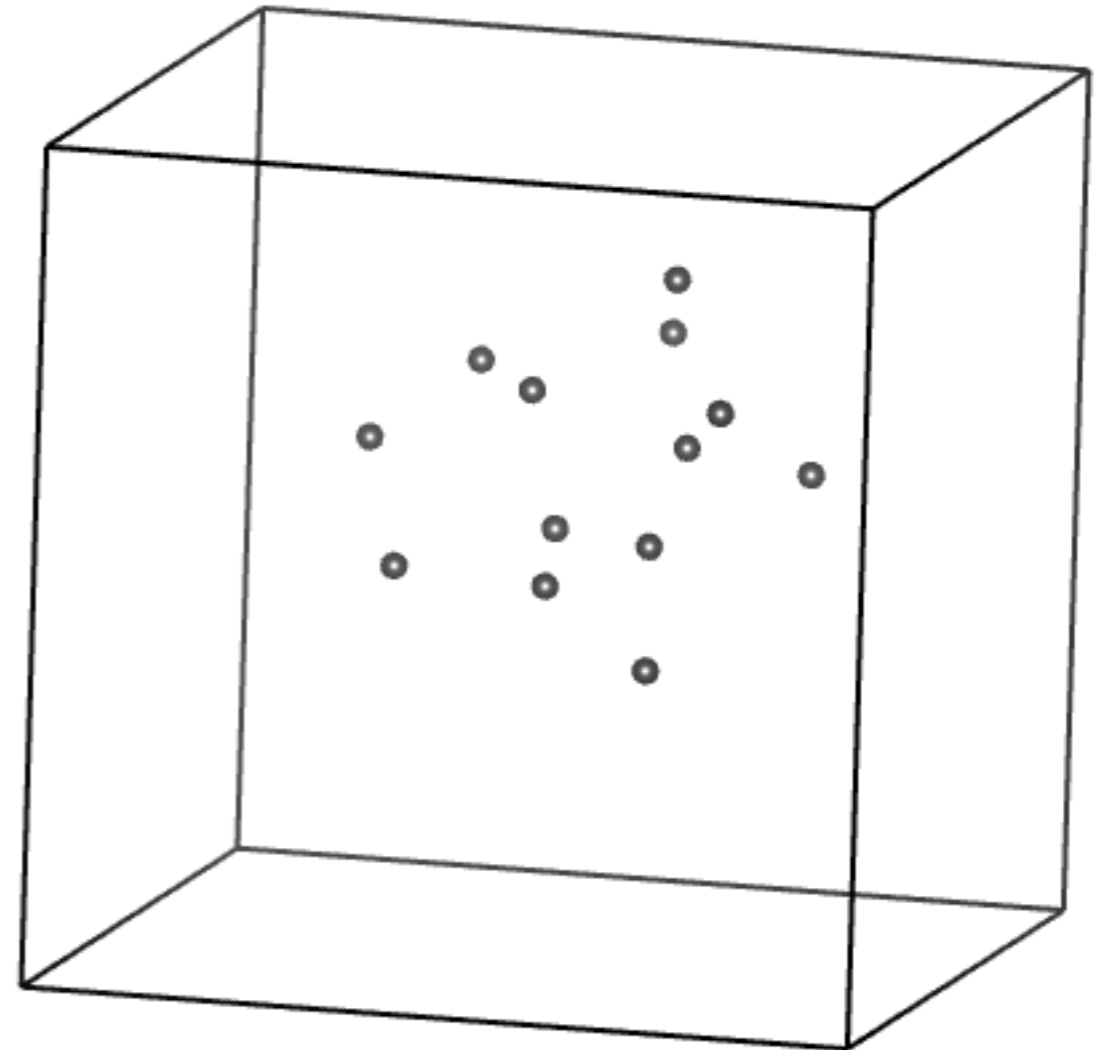


# 以亂數方法隨機產生原子團簇 (cluster) 結構

## 方法1. 隨機產生原子位置



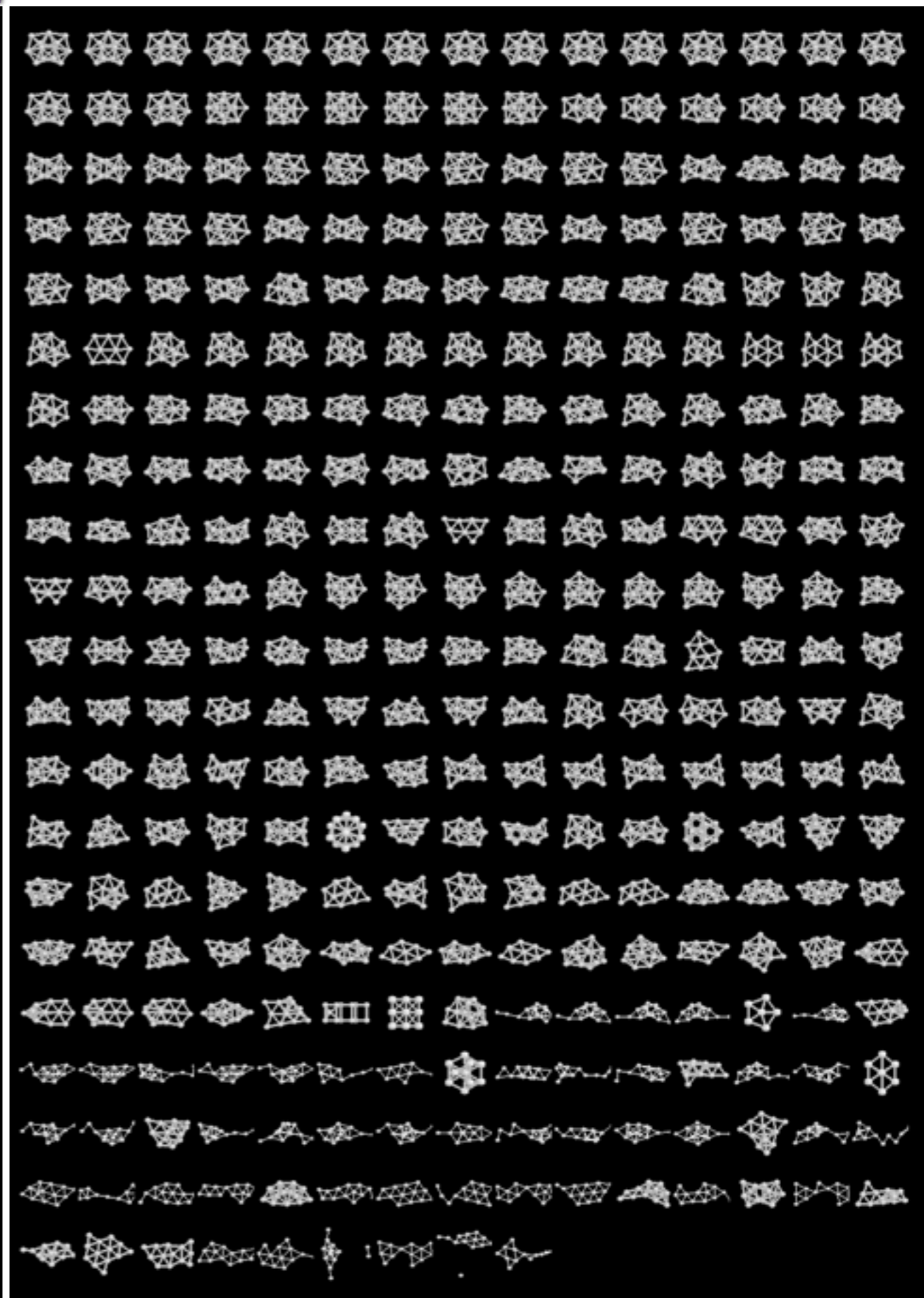
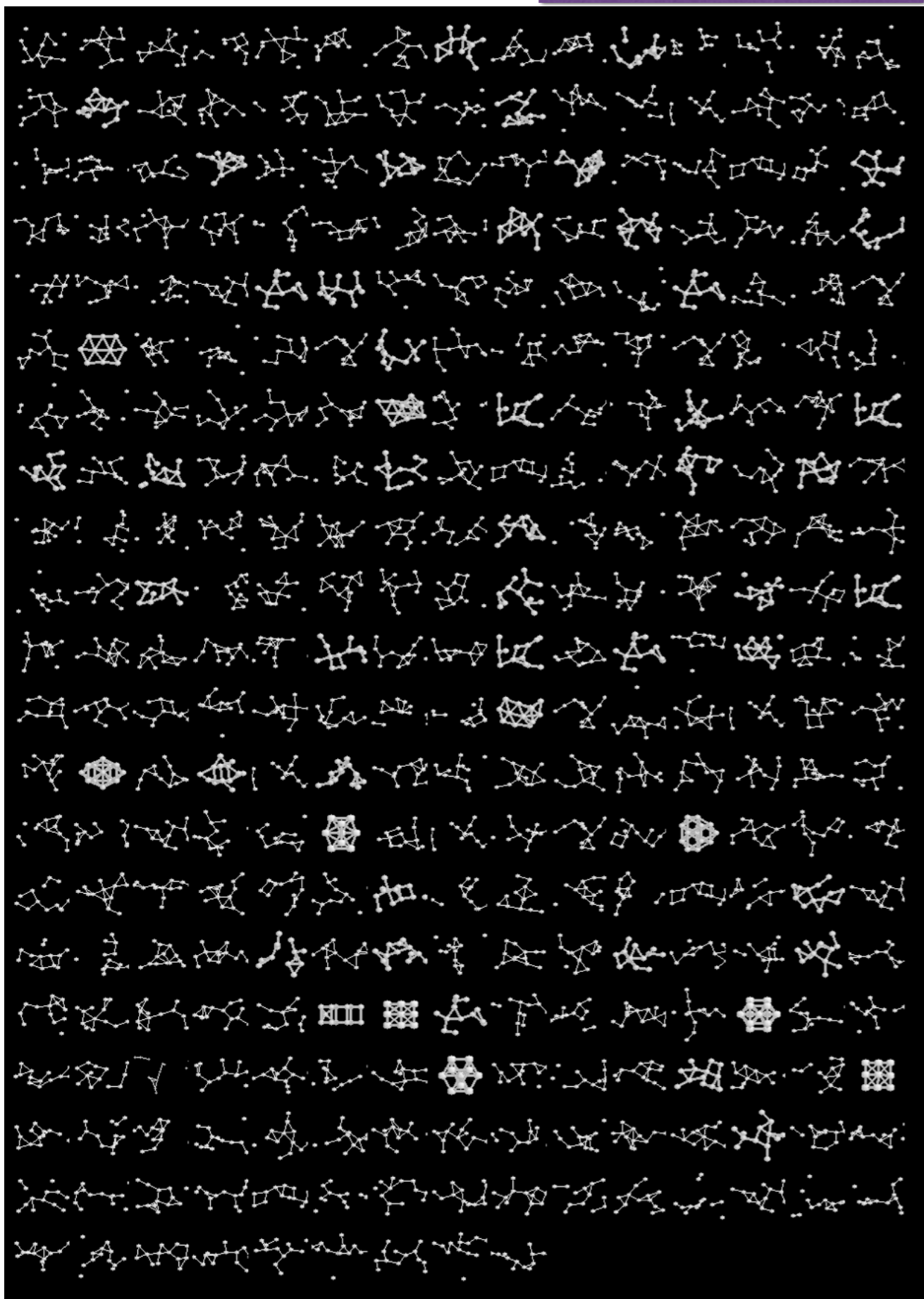
方法3. 隨機產生第一顆原子位置  
以第一顆原子為基準，隨機角度距離產生第二顆原子  
已產生原子中隨機挑選，以其為基準，隨機角度距離產生第三顆原子  
⋮



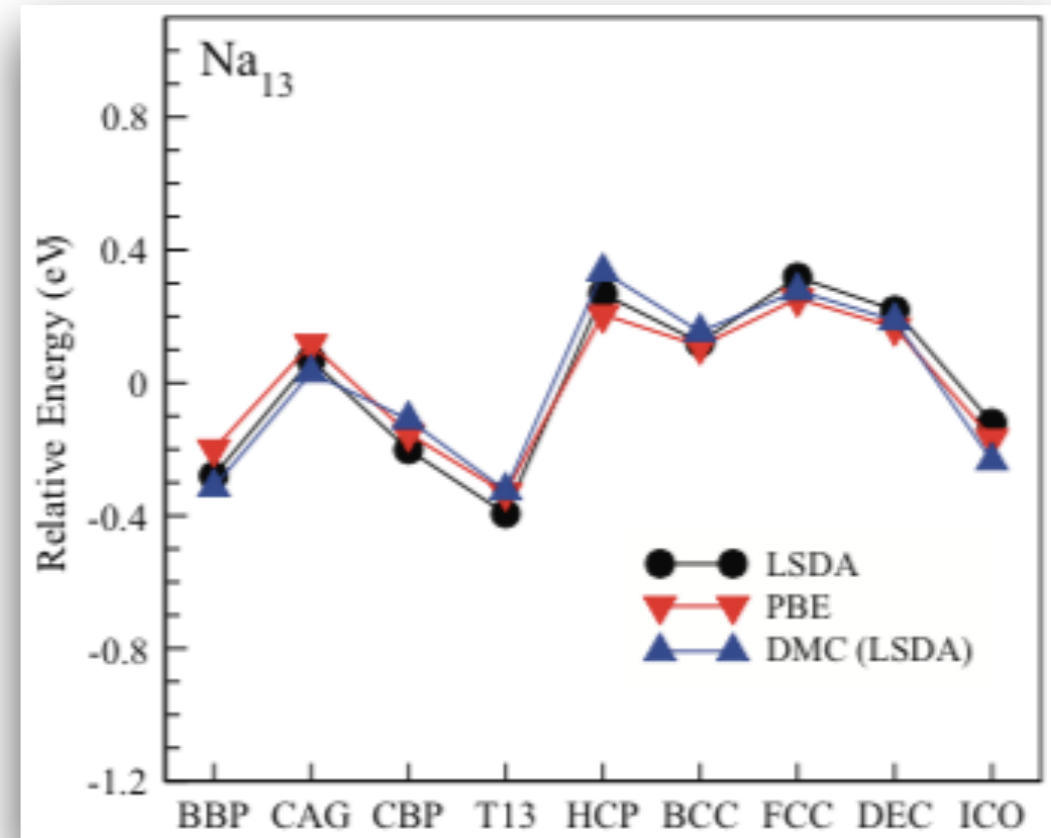
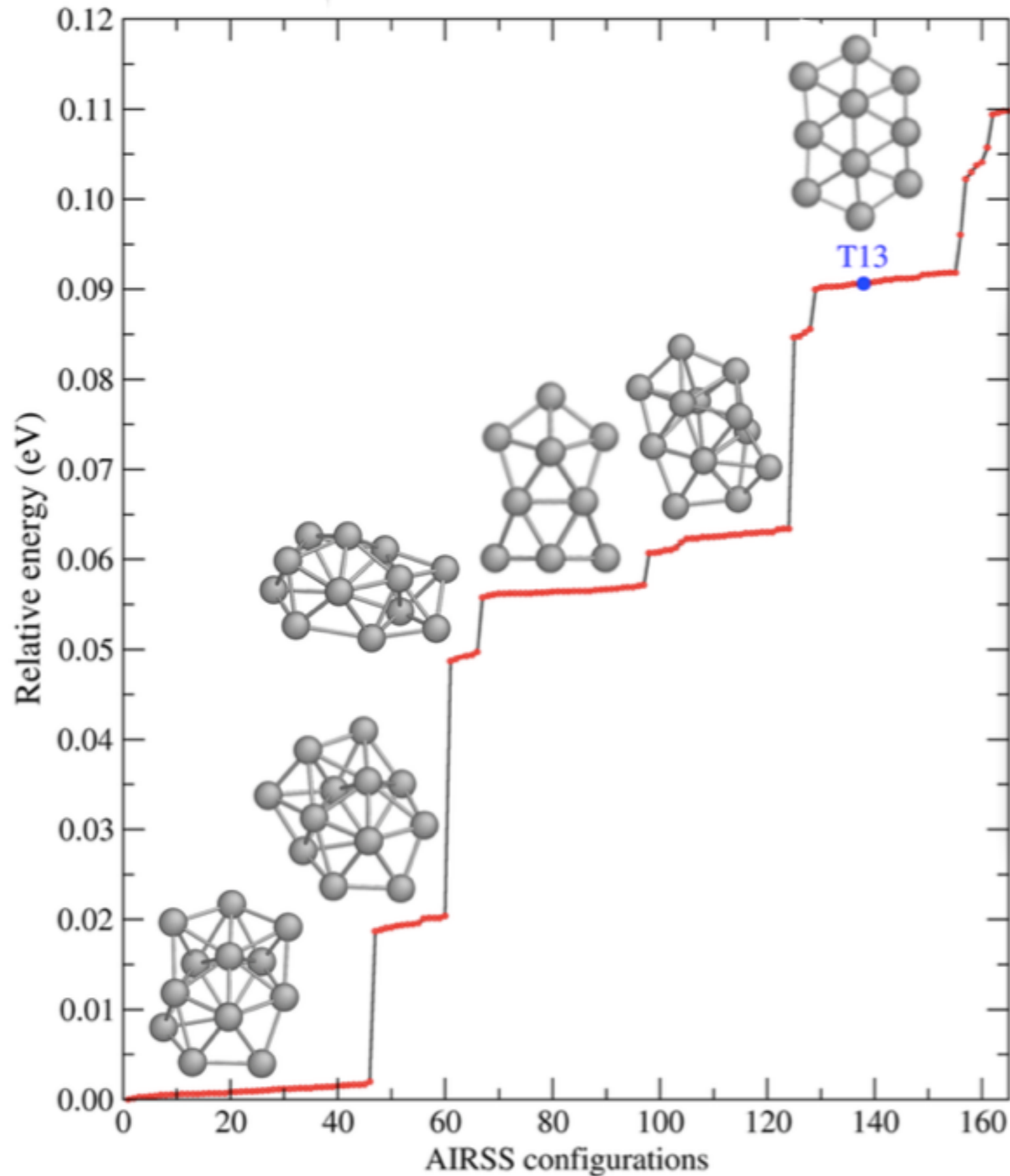
# 初始隨機結構

# Na<sub>13</sub> 原子團簇

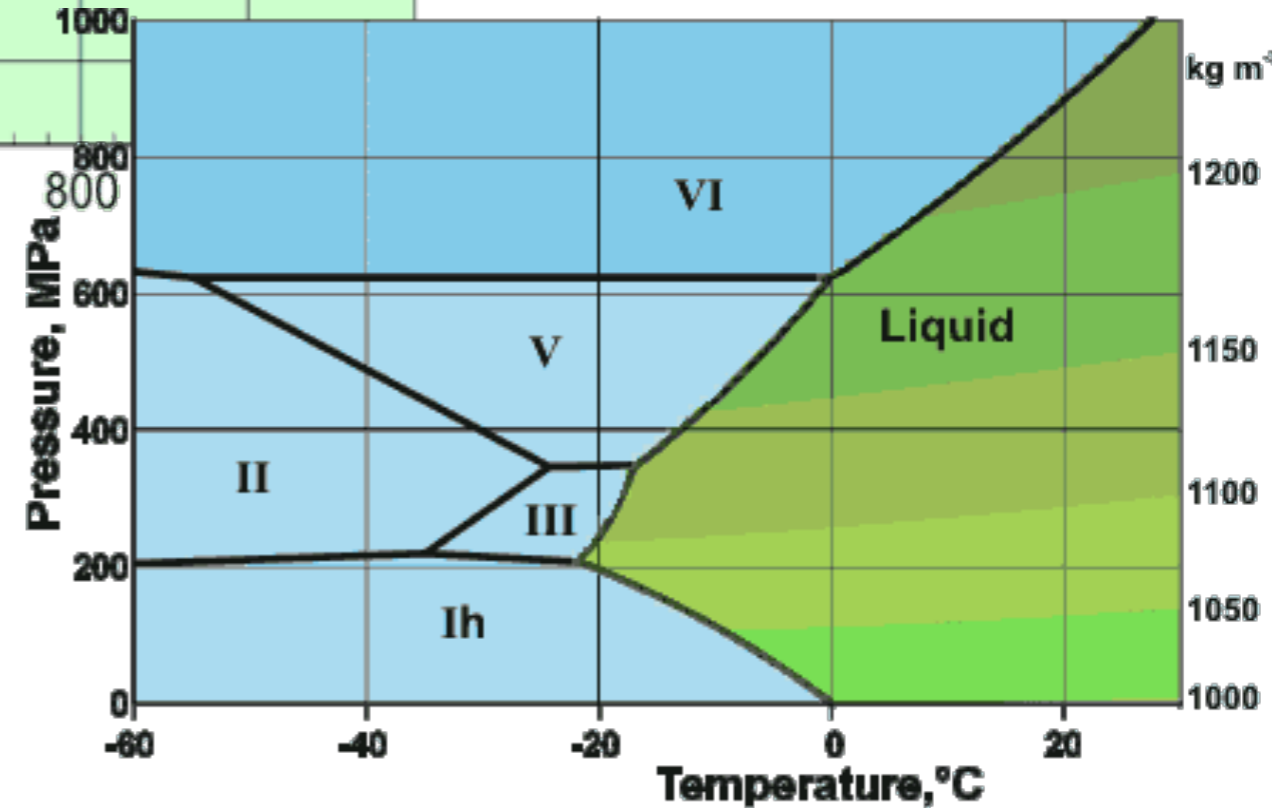
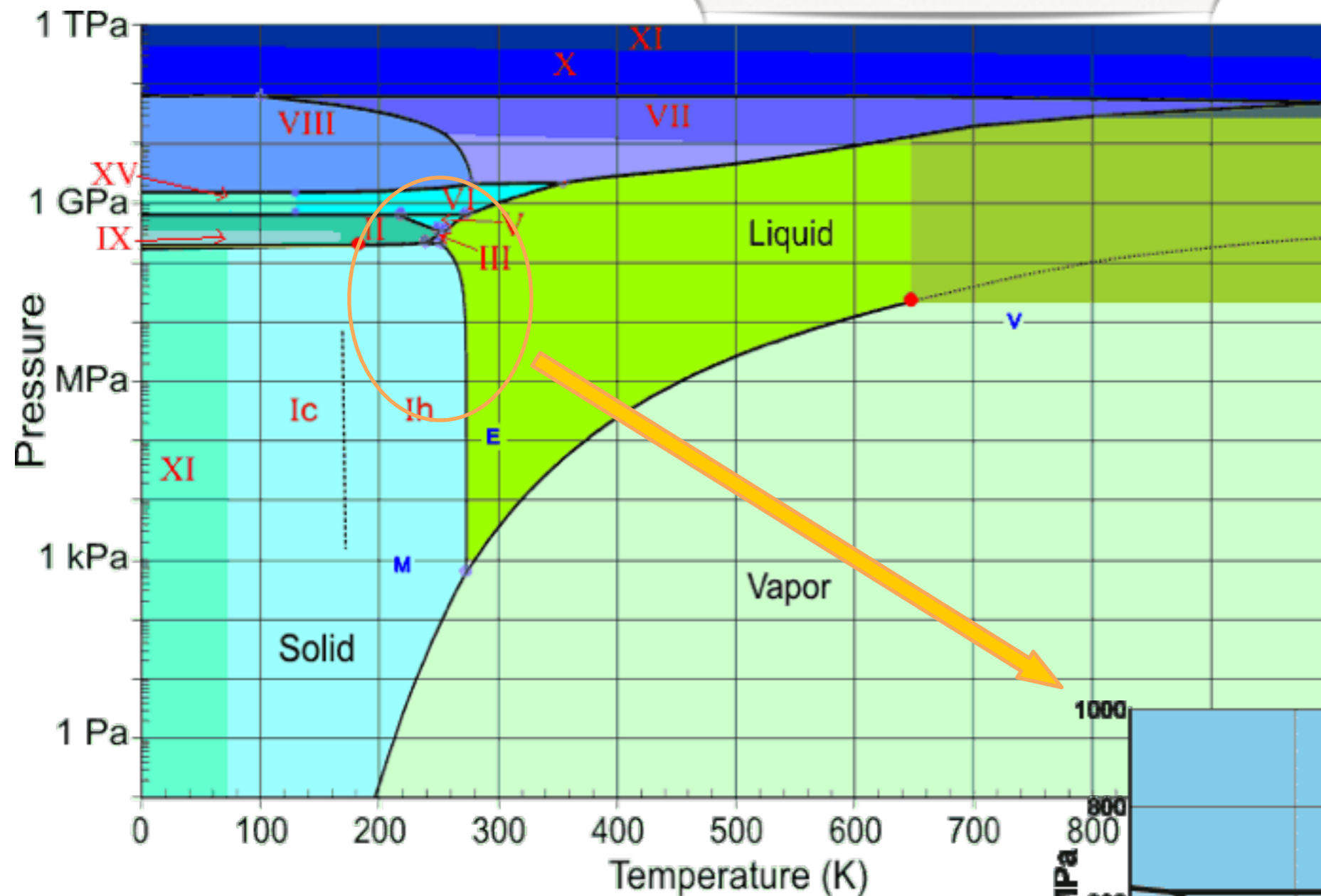
# 以密度泛函方法最佳化後結構



# Na<sub>13</sub> 原子團簇

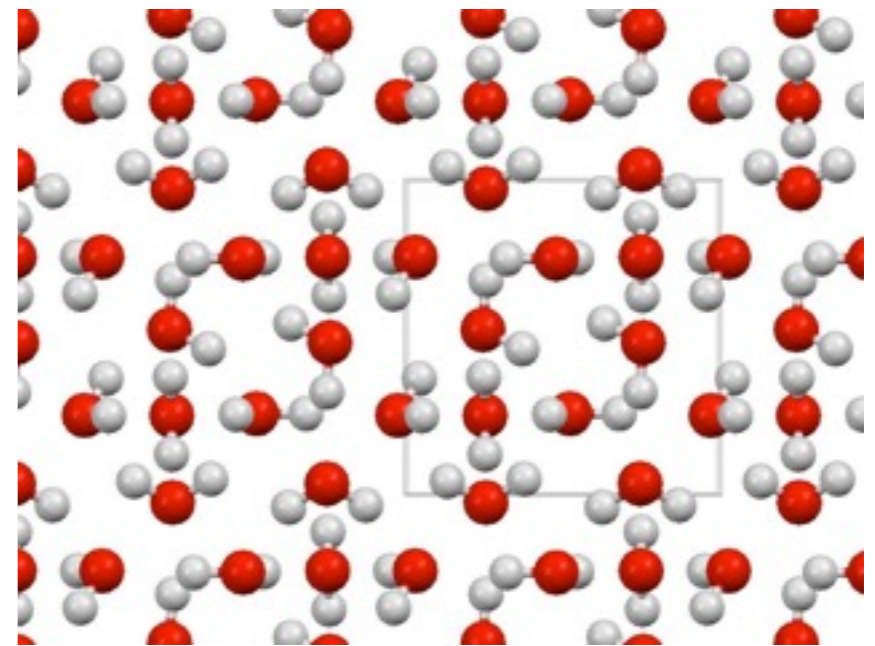
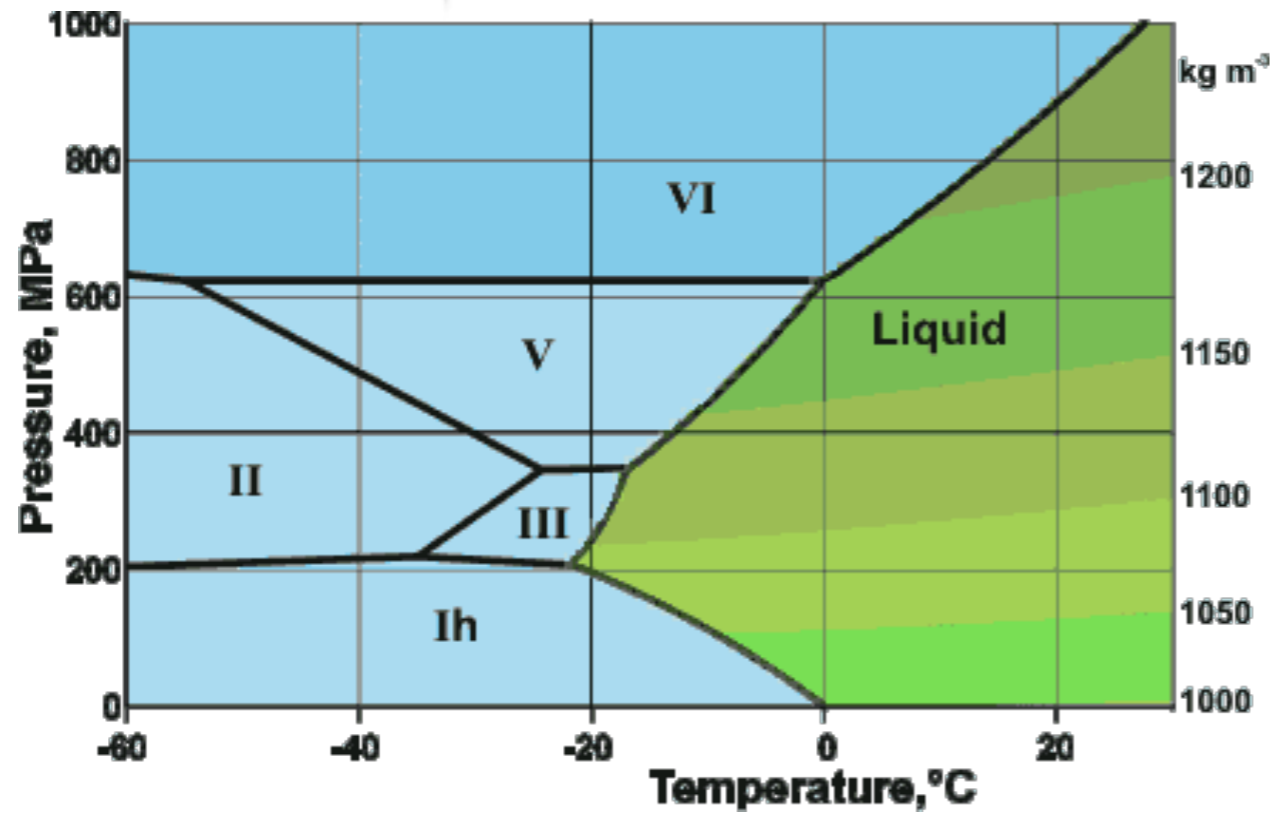


# 水的相圖



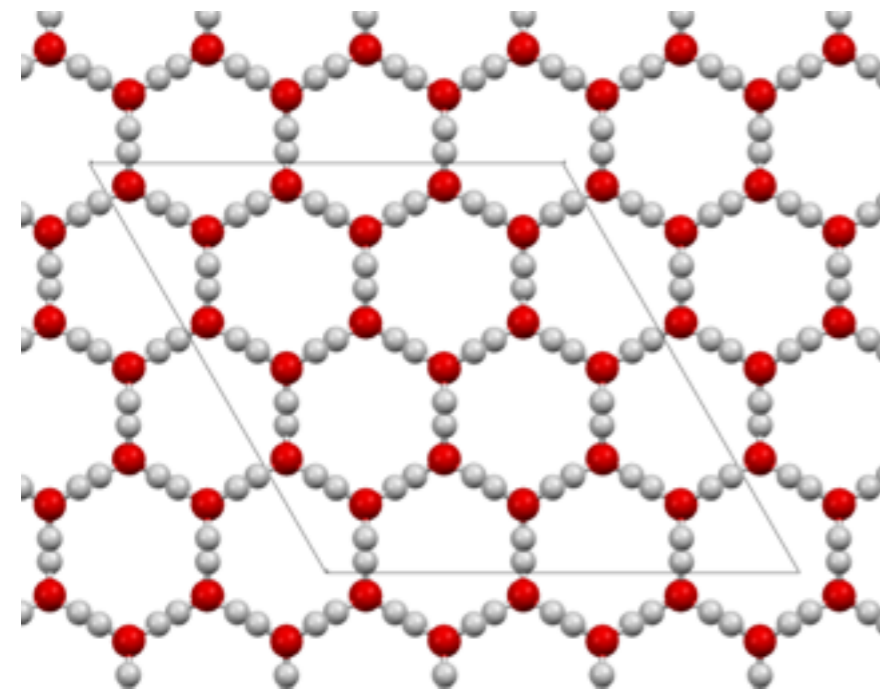
隨著壓力與溫度的改變，  
冰會有許多不同的狀態。

# 各種壓力溫度下冰的結構



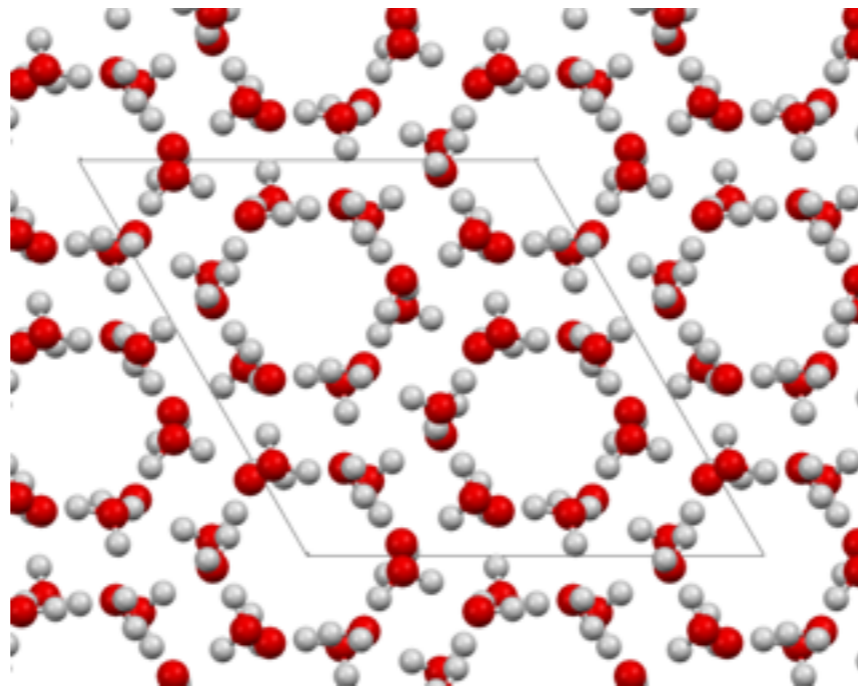
**VI**

tetragonal crystals  
(Space group  $P4_2/nmc$ )



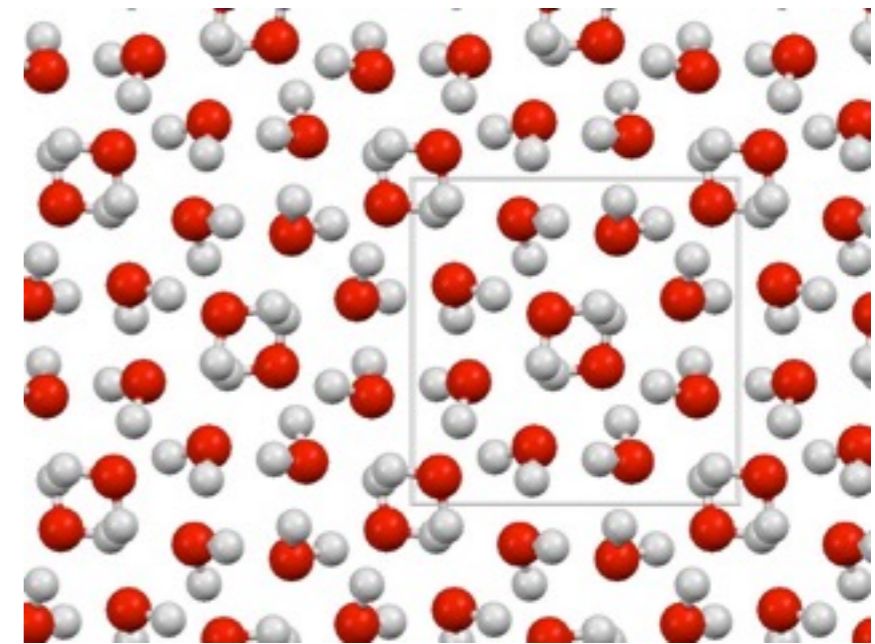
**Ih**

hexagonal ice  
( $P6_3/mmc$ , symmetry  $D_{6h}$ )



**II**

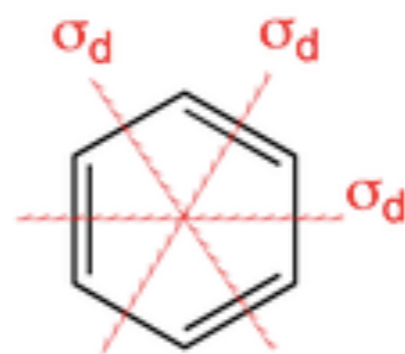
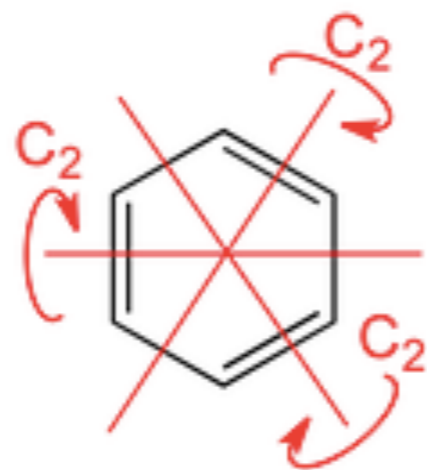
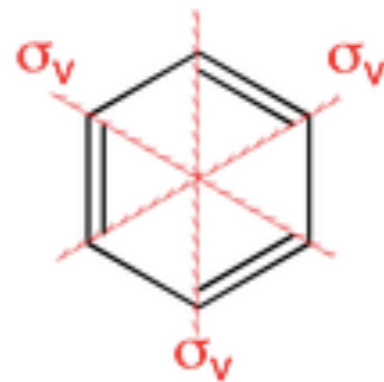
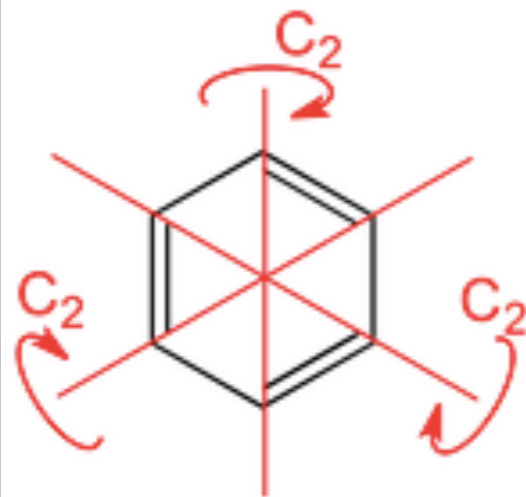
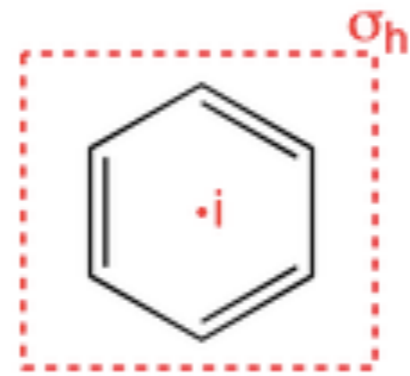
rhombohedral crystals  
( $R(-3)C$ , symmetry  $S_6$ )



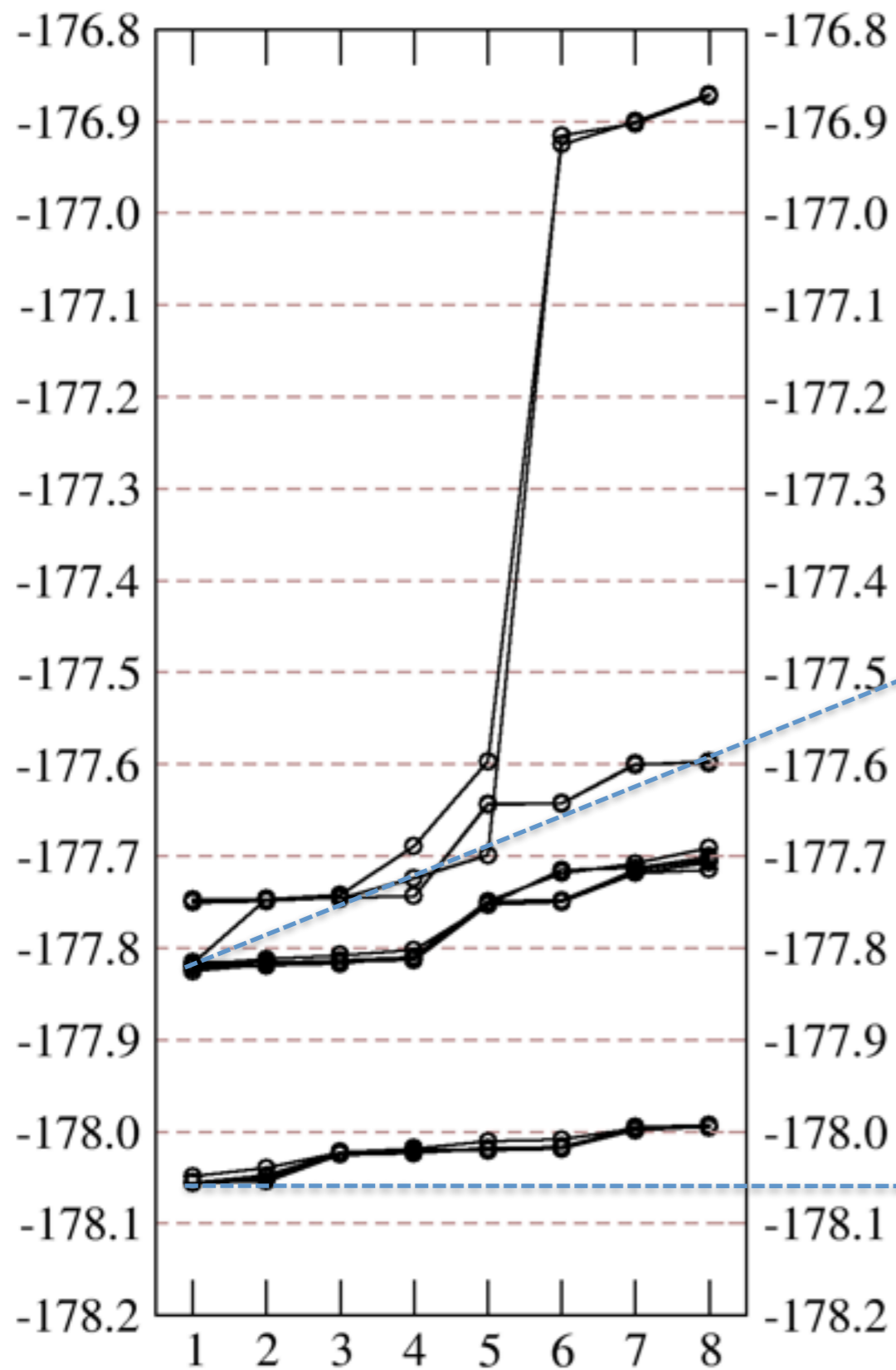
**III**

tetragonal crystals  
(Space group  $P4_12_12$ )

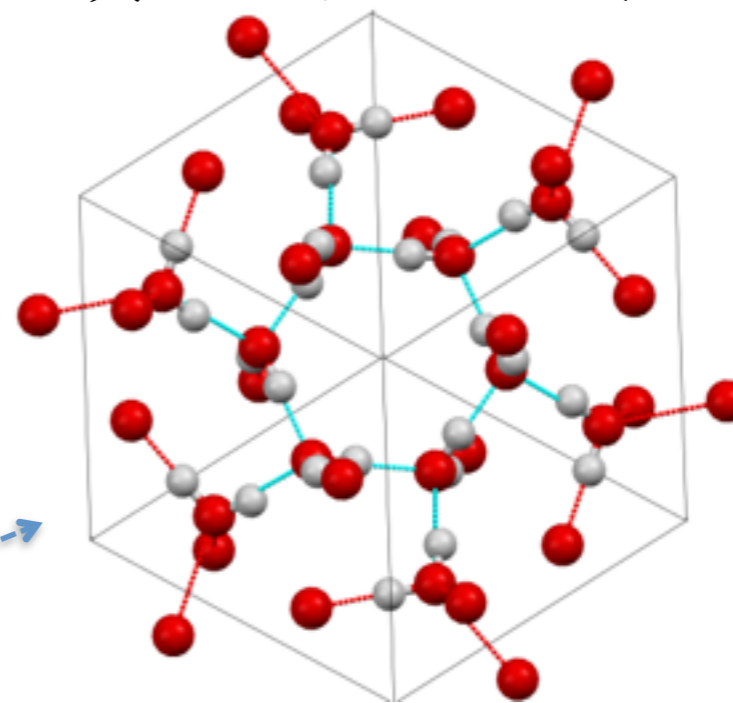
# Benzene $D_{6h}$



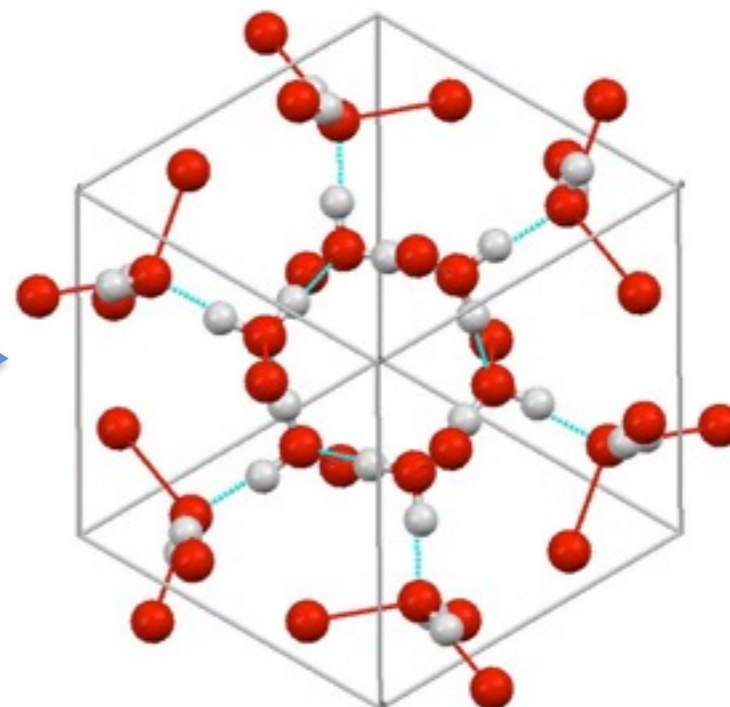
# ICE II - 由實驗結構當作初始條件



實驗得到結構



隨機計算得到結構



# 亂數 Random number

- 印製折價券或抽獎活動、樂透
- 遊戲洗牌、註冊認證碼
- 密碼
- 統計學、電腦模擬、基因演算法等

真正的亂數：擲錢幣、骰子、噪音.....

偽(pseudo)亂數：由一個固定、可重複的計算方法產生。不是真正地隨機，因為它們實際上是可以計算出來的。



# 用Excel 來做亂數產生練習

INT (8.9) 無條件捨去 8.9 至最接近的整數 (8)

	公式範例	範圍	備註
1	=RAND()	$0 \leq n < 1$	小數
2	=INT(RAND()*100)	$0 \leq n \leq 99$	整數
3	=INT(RAND()*100)+1	$1 \leq n \leq 100$	整數
4	=INT(RAND()*40)+60	$60 \leq n \leq 99$	整數
5	=INT(RAND()*200)-100	$-100 \leq n \leq 99$	整數
6	=INT(RAND()*201)-100	$-100 \leq n \leq 100$	整數
7	=RANDBETWEEN(-100,100)	$-100 \leq n \leq 100$	整數
8	=INT(RAND()*100)/10	$0 \leq n \leq 9.9$	小數1位

