Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 48, No. 6, pp. 493~498, 2011.

http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2011.48.6.493

Prediction of Atomic Configuration in Binary Nanoparticles by Genetic Algorithm

Jung Soo Oh, Wonryong Ryou*, Seung-Cheol Lee, and Jung-Hae Choi†

Computational Science Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
*Seoul Science High School, Seoul 110-530, Korea

(Received October 3, 2011; Revised Noverber 9, 2011; Accepted Noverber 11, 2011)

유전알고리즘을 이용한 이원계 나노입자의 원자배열 예측

오정수 · 류원룡* · 이승철 · 최정혜†

한국과학기술연구원 계산과학연구센터
*서울과학고등학교

(2011년 10월 3일 접수 ; 2011년 11월 9일 수정 ; 2011년 11월 11일 채택)

ABSTRACT

Optimal atomic configurations in a nanoparticle were predicted by genetic algorithm. A truncated octahedron with a fixed composition of 1 : 1 was investigated as a model system. A Python code for genetic algorithm linked with a molecular dynamics method was developed. Various operators were implemented to accelerate the optimization of atomic configuration for a given composition and a given morphology of a nanoparticle. The combination of random mix as a crossover operator and total_inversion as a mutation operator showed the most stable structure within the shortest calculation time. Pt-Ag core-shell structure was predicted as the most stable structure for a nanoparticle of approximately 4 nm in diameter. The calculation results in this study led to successful prediction of the atomic configuration of nanoparticle, the size of which is comparable to that of practical nanoparticls for the application to the nanocatalyst.

Key words : Atomic configuration, Binary nanoparticle, Computer simulation, Genetic algorithm, Molecular dynamics

1. 서 론

나노입자의 물성은 형상 (morphology)과 조성 (composition), 그리고 원자배열 (atomic configuration) 등에 의존하며, 벌크와 다른 물성을 보이는 경우가 많다. 나노구조의 신물질 개발을 위해서는 벌크와는 상이한 나노입자의 물성 고찰이 필수적이고 이를 위해서는 나노입자의 구조 예측이 선행되어야 한다. 나노입자의 구조는 형상과 조성, 원자배열 등을 동시에 고려해야 하기 때문에 벌크의 결정상이나 일반 화학적 성질로부터 유추하는 방법으로는 예측하기 어렵다. 이와 같은 나노재료의 물성이나 구조를 고찰하기 위하여 최근 계산과학적 연구가 활발히 수행되고 있다.[1-5)]

나노입자의 구조 예측과 같이 수많은 후보들 중에서 최적점을 찾아내는 문제의 경우에는 Monte Carlo (MC) 기법이나 유전알고리즘 (genetic algorithm; GA) 등과 같은 휴리스틱스 방법이 시도되어 왔다.[6-9)] 일반적인 MC 기법은 시작 지점에서 가장 가까운 지역최적점을 전역최적점으로 오판하기 쉽고 계산시간이 오래 소요되는 단점이 있다. 반면, 유전알고리즘은 주요 진화 연산자를 이용하여 지역최적점으로의 잘못된 수렴에서부터 빠져 나와 전역최적점을 탐색할 수 있기 때문에 전역최적점을 탐색하는 능력이 더 우수한 것으로 알려져 있다.[10,11)]

유전알고리즘은 진화론에 바탕을 둔 진화 연산 (evolutionary computation)의 한 기법으로, 주어진 문제의 모든 후보해를 포함하는 공간상에서 최적의 해를 찾아가는 통계적인 탐색법이다. 자연선택 (natural selection)에 기초한 진화 현상을 모방하여, 해의 진화를 통해 문제 공간을 탐색한다. 이를 위하여 문제 공간의 모든 해를 염색체 (chromosome)로 표현하고, 해의 우수성을 평가할 수 있는 적합도 (fitness) 함수를 정의한다. 대개 초기 해집단 (population)은 임의의 해들로 구성된다. 해집단은 복수개의 해로 이루어진 군단으로, 해집단에 포함된 모든 해는 각자의 적합도를 평가 (evaluation) 받는다. 해집단에서 두 개의 해가 선택 (selection)되어 부모의 역할을 하게 되고, 이 부모해 (parent)로부터 자손해 (offspring)가 생성된다. 선택 연산의 종류에는 룰렛휠 (roulette wheel), 토너먼트 (tournament), 무작위선택 등이 있으며, 자연선택을 반영하여 높은 적합도를 갖는 우수해들이 낮은

†Corresponding author : Jung-Hae Choi
E-mail : choijh@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5488 Fax : +82-2-958-6658

적합도를 갖는 열성해보다 많이 선택되게 된다. 자손해는 부모해 간의 교배 (crossover)를 통해 형질을 물려받고, 때로는 변이 (mutation)가 일어나 부모해에서는 찾아볼 수 없던 형질을 갖게 되기도 한다. 특히, 교배와 변이 연산은 문제 공간의 특성을 고려하여 설계되어야 탐색 성능을 높일 수 있다. 충분한 자손해들이 생성되면, 우수한 자손해들로 구성된 자손해집단으로의 세대교체가 이루어지고, 이제 부모해집단이 된 자손해들은 다시 선택, 교배, 변이의 과정을 거치면서 그들의 자손해를 만들어 간다. 해집단은 세대교체를 이루면서 계속 진화하고, 최종 종료 조건에 다다르면 가장 우수한 해가 문제 공간에서의 최적해가 된다.

나노입자의 최적 구조를 얻기 위하여 유전알고리즘을 이용한 potential energy surface (PES) 탐색이 시도되었다.[12] 나노입자의 PES는 나노입자의 여러 가지 구조에 대한 계의 총 에너지 값으로 이루어진 공간이며, Fig. 1[13]는 PES의 개념을 단순화하여 설명한다. PES상의 지역최소점 (local minimum)은 준안정 (metastable) 구조, 전역최소점 (global minimum)은 최적 안정 (stable) 구조를 의미한다. 나노입자의 PES는 복잡도가 매우 높아서 55개의 단일원자로 이루어진 Lennard-Jones 클러스터의 경우에 PES 상에서 10^{12}개의 지역최소점을 갖는다.[14] 한편, Johnston 등은 수십 개 원자로 이루어진 작은 규모의 나노 클러스터 PES탐색을 위하여 유전알고리즘 기법을 도입하였지만,[15] 이보다 큰 규모에 대한 나노구조 예측 연구는 아직 미진하다.[16,17]

본 논문에서는 자체 개발한 유전알고리즘 코드를 이용하여 형상과 조성을 고정한 직경 약 4 nm의 Pt-Ag 이성분계 나노입자의 최적 원자배열을 PES상에서 탐색하였다. 이 크기는 현재까지의 유전알고리즘을 사용하여 보고된 입자보다 큰 규모이며, 실제로 연료 전지 등에 사용되는 나노촉매의 입자 크기에 상응한다. 한편 Pt-Ag 계는 고가의 Pt 나노촉매를 대체할 후보 물질군의 하나이다. 본 계산연구를 통하여 공학적으로 의미 있는 크기의 나노입자의 다양한 형상과 조성에 대한 안정상 예측 연구가 가능하게 되었다.

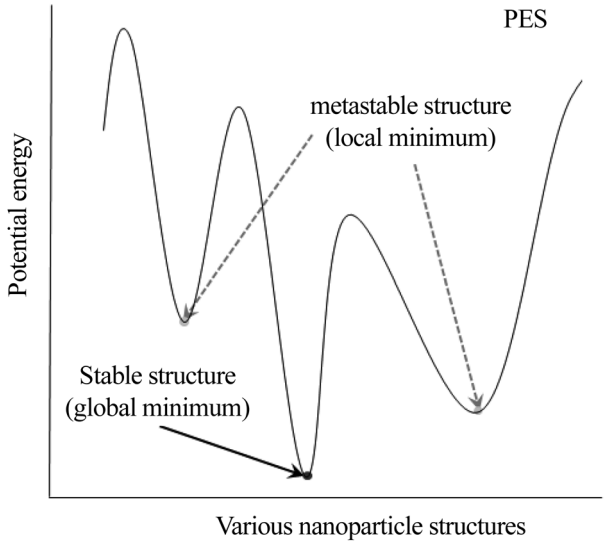

Fig. 1. Schematics of 2-Dimensional PES for the various nanoparticle structures.[13]

2. 실험 방법

나노입자의 통합적인 구조 예측은 형상, 조성, 원자배열과 같은 다양한 인자들을 모두 고려해야 하기 때문에 현재의 계산 기법이나 컴퓨팅 수준으로는 연구가 거의 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 형상이 고정된 이원계 입자의 최적 원자배열 탐색을 위한 유전알고리즘을 구현하였다. 염색체, 즉 해의 표현을 위해 각 원자 종류에 '1' 과 '2' 의 정수 이름값을 부여하여 12121122***와 같은 문자열로 결정변수 (decision parameter)를 표현하였다. Fig. 2는 본 연구를 위한 유전알고리즘을 단순화하여 그 개념을 설명하고 있다. 유전알고리즘의 프로그램 개발에는 파이썬 (Python)[18] 언어를 채택하였다. 파이썬 언어는 문자열과 같은 리스트 구조에 대한 내장 함수를 많이 지원하므로 리스트 형태로 표현되는 유전알고리즘의 염색체를 다루기에 편리하다.

유전알고리즘의 선택, 교배, 변이 연산을 위해서 다음과 같은 방법을 택하였다. 선택 연산은 대표적 연산자인 룰렛 휠 방법을 도입하여 자연선택이 반영되도록 하였다. 교배 연산은 Fig. 3에 도식화한 바와 같이12121122***로 표현되는 해의 진화과정을 잘 모사하기 위하여 표현 특징을 고려한 도치 (inversion), 무작위 혼합 (random mix), 이동 (shift, offset)의 3개 교배 연산자[19]를 도입하였다. 이 3개의 교배 연산자는 선택된 두 개의 부모해를 비교해 각 유전자가 서로 불일치하는 위치에 대해서만 적용된다. 따라서 부모의 형질 대부분이 자손에게 유전되는 반면, 교란의 정도는 상대적으로 낮다. 변이 연산에서는 교배 연산에서 부족했던

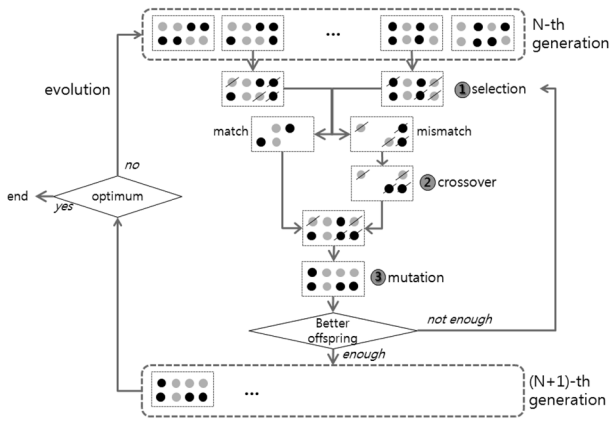

Fig. 2. Concept of the genetic algorithm for searching the optimal atomic configuration in binary nanoparticles with fixed composition (1 : 1) and fixed atomic position.

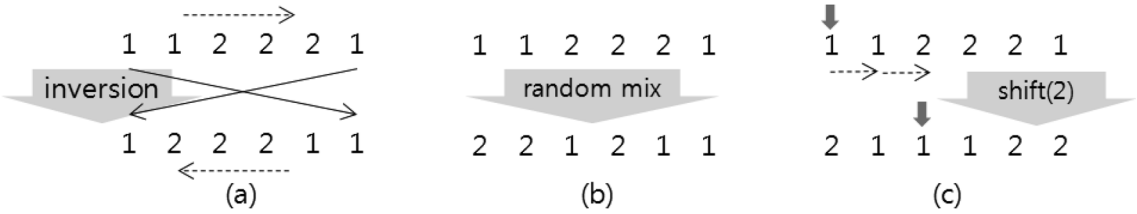

Fig. 3. Crossover operators; (a) inversion, (b) random mix, and (c) shift (offset:2).

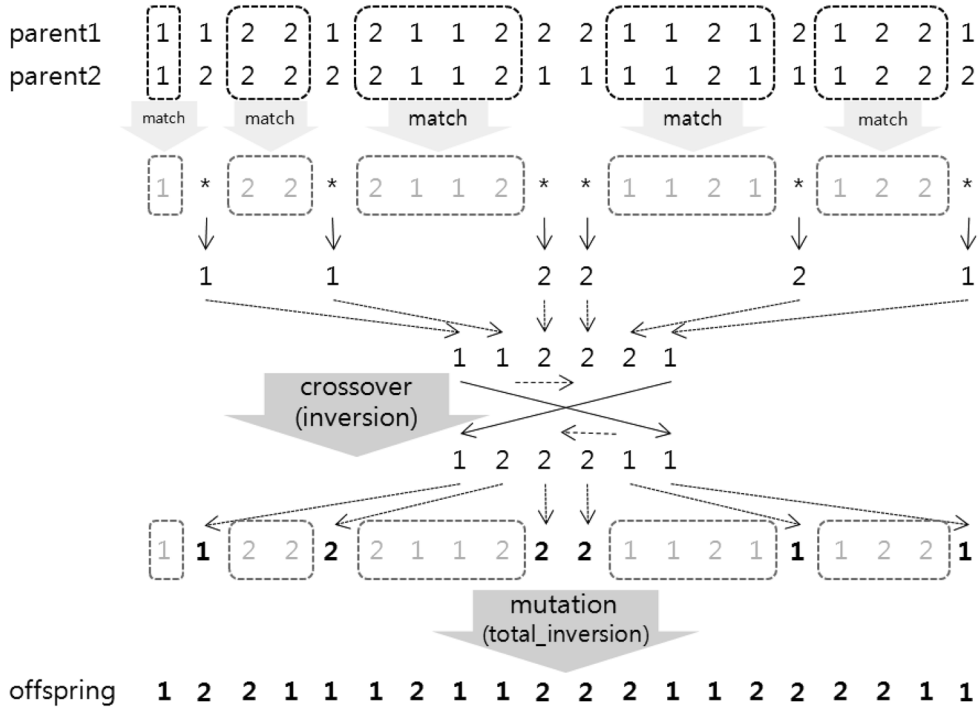

Fig. 4. Conceptual flows to obtain the final offspring produced by crossover and mutation.

교란의 효과를 보강하고자 교배의 결과로 얻어진 자식해에 대하여 해를 전체이동 (total_shift), 전체도치 (total_inversion) 또는 전체무작위 재배열 (total_shuffle)하는 변이 연산을 도입하였다. 이와 같이 교배와 변이를 거친 최종 자식해는 부모해와 동일한 조성을 유지하여 별도의 수선 (repair) 과정 없이 PES 공간 내에 위치할 수 있다. 결과적으로, 교배를 통해 부모의 형질을 대부분 이어받는 동시에 변이를 통해서는 해의 다양성을 증대시킬 수 있게 된다. Fig. 4는 교배와 변이를 거친 자손해의 예이다. 세대교체 과정에는 엘리티즘 (elitism)을 적용하여, 부모해집단 중 상위 10%의 우수해들을 자손해집단에 그대로 물려주었다. 이는 설익은 수렴과 너무 낮은 수렴성을 모두 배제하여 적절한 수렴성을 유지하도록 하고, 또한 해집단의 다양성을 지켜준다. 종료에 이르기까지 최소 200세대 이상은 반드시 진화하도록 하였으며, 200세대의 진화 이후에는 해당 세대의 최우수해와 200세대 이전의 최우수해를 비교하여, 그 에너지 차이가 0.005% 이내에 머물면 탐색을 마친다.

유전알고리즘을 이용하여 Pt-Ag 이원계 나노입자 원자배열의 최적화를 구현하고자 직경 약 4 nm의 truncated octahedron (TOh) 형상을 생성하고, 이 형상은 고정하였다. 이 TOh 구조는 중심원자 주위에 FCC 배열로 이루어진 5겹의 층을 가지고 있고, 1,654개의 원자로 이루어진 구조이다. Pt : Ag 조성은 1 : 1로 고정하였다. 임의 혼합한 원자배열 100개로 구성된 초기 해집단으로부터 유전알고리즘의 탐색을 수행하였다. 해의 적합도로는 0 K에서의 총 에너지 값을 택하였고, 이는 embedded atom model (EAM) 포텐셜과[20] 원자의 full relaxation이 추가된 XMD[21] 프로그램을 사용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 5(a)는 임의 혼합한 대표 원자배열에 대해, 표면 구조와 중심부를 포함하여 자른 단면도이다. 원자배열의 탐색을 위해 다양한 교배-변이 연산을 조합하여 유전알고리즘을

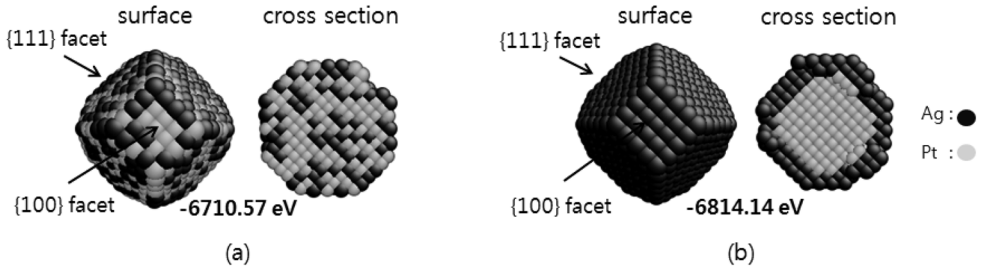

Fig. 5. Atomic configurations of Pt-Ag TOh nanoparticles; (a) representative configuration in the initial population, and (b) predicted optimal configuration by genetic algorithm.

수행하였다. 교배 연산자로 도치, 무작위 혼합, 이동의 3가지와 변이 연산자로 전체이동(염색체 길이의 1% 이내 offset), 전체도치, 전체무작위 재배열의 3가지를 도입하였다. 이로부터 총 9개의 교배-변이 연산 조합을 구성하였다. 선택연산자로 룰렛휠만 사용하였고, 수선과정은 필요가 없으므로 9개 교배-변이 조합의 원자배열 탐색 성능은 교배와 변이 연산의 개별 성능과 직결된다. 임의 혼합한 대표 원자배열의 총 에너지 값과 예측한 최적 원자배열의 총 에너지 값 비교를 중심으로, Table 1에 9개 교배-변이 연산 조합의 전반적인 탐색 성능을 정리하였다. 이 중 무작위 혼합 교배와 전체도치 변이의 조합을 사용하였을 때 최적의 원자배열을 최단시간 내에 예측할 수 있었다. 변이 연산자 중 전체이동 변이는 너무 적은 교란을 야기하는 수준에 머물고, 전체무작위 재배열 변이는 교란이 지나쳐 부모해로부터 물려받은 형질을 잃게 되는 경향이 높은 것으로 나타났다. 반면, 무작위 혼합 교배된 자손해에 대해 전체도치 변이를 수행하면 교배의 낮은 교란 수준을 전체도치 변이가 보완하게 되어 적당한 교란의 수준을 유지한 것으로 사료된다.

최종 예측된 가장 안정화된 원자배열은 약 71,000 해의 탐색을 거쳐 예측되었고, 이 해의 총 에너지 값은 초기 해집단의 평균적인 총 에너지 값에 비하여 약 100 eV 낮았다. 한편, Fig. 5(b)에서와 같이 유전알고리즘을 통하여 얻어진 최적화된 나노입자는 Ag가 표면에 드러나 있고, Pt가 입자 내부에 존재하는 코어-쉘 (core-shell) 구조임을 알 수 있었다. 150~200개 원자로 구성된 작은 규모의 Pt-Ag 나노입자에 대해 분자동력학 연구와 제일원리 연구를 통해 Pt-Ag 코어-쉘 구조가 보고된 바 있으며,[22,23] 본 연구의 탐색을 통해 1,000개 이상의 원자로 이루어진 규모에서도 여전히 코어-쉘 구조가 안정함을 예측할 수 있었다.

Table 2에 Pt와 Ag 두 원자의 크기, 표면에너지 (surface energy)와 응집에너지 (cohesive energy) 를 정리하였다. 두 원자의 크기가 거의 유사하므로 원자 크기가 안정한 원자배열에 미치는 영향은 미미할 것이라고 사료된다. 반면, Ag의 표면에너지가 Pt 표면에너지의 50% 수준에 머물고,[20] Ag의 응집에너지 역시 Pt 응집에너지의 50% 임을 고려하면[24] Ag가 표면에 위치하려는 경향이 강하고, 내부에는 Pt가 많이 분포할 것임을 예상할 수 있다. 그러나 표면과 내부 경계 부분 및 코어의 조밀도, 코어-쉘의 수준 등 상세 구조에 대한 구체적인 예측은 유전알고리즘을 이용한 탐색을

Table 2. Atomic Radius, Surface Energy, Cohesive Energy of Pt and Ag

	Pt	Ag
Atomic radius [pm][24]	139	144
Surface energy [erg/cm^2][20]	2480	1250
Cohesive energy [eV][24]	-5.84	-2.95

Table 1. Comparison with Searching Performance Between Combinations of Several Crossover and Mutation Operators (CPU clock : 2.2 GHz)

crossover	mutation	relative total energy w.r.t. initial configuration [eV]	number of chromosomes calculated	computational time [d/h/m]
inversion	total_shift	-98.44	204,600	3 d/15 h/07 m
random mix	total_shift	-100.33	141,200	2 d/03 h/19 m
shift	total_shift	-102.65	299,000	4 d/10 h/23 m
inversion	total_inversion	-100.45	70,800	1 d/02 h/03 m
random mix	total_inversion	-103.57	71,000	23 h/21 m
shift	total_inversion	-102.20	70,400	23 h/23 m
inversion	total_shuffle	-96.73	123,000	1 d/21 h/08 m
random mix	total_shuffle	-99.80	102,600	1 d/13 h/29 m
shift	total_shuffle	-101.73	251,000	3 d/14 h/17 m

통해 비로소 가능하게 되었다. 특히 예측 결과에 대한 가시화 작업을 통해 안정상 구조에 대한 직접적인 이해의 폭을 높일 수가 있다.

1,654개 원자로 이루어진 TOh 형상과 조성(1 : 1)이 고정된 구조의 최적 원자배열을 예측하는 문제 공간은 형상의 대칭성을 고려하지 않았을 경우 1654!/(827! × 827!) 개의 ($> 10^{496}$) 원자배열들과 그에 대응되는 총 에너지 값으로 구성된 PES이다. 이처럼 거대한 공간의 최적점을 예측하기 위하여 유전알고리즘을 도입하고 적합한 염색체 표현법와 연산자들을 구현하여 비교함으로써 효과적인 탐색 방향 (path)을 이용한 예측 결과를 얻었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pt : Ag 1 : 1 조성의 TOh 구조를 가진 직경 약 4 nm의 나노입자에 대한 최적 원자배열을 예측하였다. 이를 위하여 파이썬 언어를 이용하여 유전알고리즘을 직접 구현하고 활용하였다. 특히, 원자배열 최적화 문제에 특화된 다양한 교배와 변이 연산자를 설계하였는데, 무작위 혼합 교배와 전체도치 변이 연산을 이용한 탐색에서 가장 안정한 구조의 Pt-Ag 코어-쉘 구조가 예측되었다. 이 예측 결과는 실험적인 검증을 거쳐 공학적 응용을 위한 물성 자료로 활용될 수 있으며, 신물질 설계를 위한 가이드라인으로도 제안될 수 있다. 촉매적 성질과 같은 나노입자의 물성이 발현되는 3 nm~5 nm 크기에 대한 실질적 원자배열 예측에 성공함으로써 이를 바탕으로 다양한 형상과 조성에 대한 안정상 예측 연구가 가능하게 되었으며, 재료 연구와 유전알고리즘의 접목이라는 새로운 융합 연구 분야가 개척되었다.

Acknowledgment

본 연구는 교육과학기술부의 지원을 받은 KIST 미래원천연구사업 (2E22121)과 교육과학기술부 나노원천기술개발사업 (미래기반기술-나노분야; 과제번호 2011-0019162)의 연구비 지원으로 수행되었으며, KIST-서울과학고등학교의 '고교생 인턴쉽 프로그램'을 활용하였습니다.

REFERENCES

1. S.-J. Kim, J.-H. Choi, S.-C. Lee, B.-K. Cheong, D. S. Jeong, and C. Park, "First-principles Calculations on the Energetics of Nitrogen-doped Hexagonal $Ge_2Sb_2Te_5$," *J. Appl. Phys.,* **107** 103522 (2010).
2. J. Lee, K. D. Na, S.-C. Lee, C. S. Hwang, and J.-H. Choi, "Effects of Magnitude and Direction of the Biaxial Compressive Strain on the Formation and Migration of a Vacancy in Ge by using Density Functional Theory," *J. Appl. Phys.,* **110** 033504 (2011).
3. A. K. Sharma, K. H. Son, B. Y. Han, and K.-S. Sohn, "Simultaneous Optimization of Luminance and Color Chromaticity of Phosphors Using a Non-dominated Sorting Genetic Algorithm," *Adv. Funct. Mater.,* **20** [11] 1750-55 (2010).
4. T.-S. Kwak and W.-S. Seo, "Simulation of Ceramic Powder Molding Process to Clarify the Change of Sintering Shrinkage Depending on Flow Direction", *J. Kor. Ceram. Soc*., **46** [3] 229-33 (2009).
5. Y.-C. Jeong, D.-H. Kim, B.-K. Kim, and Y.-C. Kim, "Effect of Volume Variation on Energy Barrier for Proton Conduction in $BaZrO_3$," *J. Kor. Ceram. Soc*., **47** [5] 474-78 (2010).
6. D. Cheng, S. Huang, and W. Wang, "Structures of Small Pd-Pt Bimetallic Clusters by Monte Carlo Simulation", *Chem. Phys*., **330** 423-30 (2006).
7. A. K. Sharma, C. Kulshreshtha, and K.-S. Sohn, "Discovery of New Green phosphors and Minimization of Experimental Inconsistency Using a Multi-objective Genetic Algorithm-Assisted Combinatorial Method," *Adv. Funct. Mater*., **19** 1705-12 (2009).
8. K.-S. Sohn, J. M. Lee, and N. Shin, "A Search for New Red Phosphors Using a Computational Evolutionary Optimization Process," *Adv. Mater.*, **15** [22] 2081-84 (2003).
9. L. Deng, W. Hu, H. Deng, and S. Xiao, "Surface Segregation and Structural Features of Bimetallic Au-Pt Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, **114** 11026-32 (2010).
10. B.-R. Moon, "Genetic Algorithm", 2nd Ed. Doo Yang Sa, pp. 1-14, 103-6, 224-27, Seoul, 2005.
11. N. Dugan and S. Erkoc, "Genetic algorithm-Monte Carlo Hybrid Geometry Optimization Method for Atomic Clusters", *Comp. Mat. Sci*., **45** 127-32 (2009).
12. G. Rossi and R. Ferrando, "Searching for Low-energy Structures of Nanoparticles: a Comparison of Different Methods and Algorithms," *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** 084208 (2009).
13. J. S. Oh, J.-H. Choi, and S.-C. Lee, "Research Trend on the Genetic Algorithm for the Structure Prediction of Nanoparticles(*in Korean*)," *Trends Met. Mater. Engineering*, **24** [1] 52-9 (2011).
14. R. Ferrando, A. Fortunelli, and R. L. Johnston, "Searching for the Optimum Structures of Alloy Nanoclusters," *Phys. Chem. Chem. Phys*., **10** 640-49 (2008).
15. R. L. Johnston, "Evolving Better Nanoparticles: Genetic Algorithms for Optimizing Cluster Geometries," *Dalton Trans*., **22** 4193-207 (2003).
16. D. M. Deaven, N. Tit, J. R. Morris, and K. M. Ho, "Structural Optimization of Lennard-Jones Clusters by a Genetic Algorithm", *Chem. Phys. Lett*., **256** 195-200 (1996).
17. Lauro Oliver Paz-Borbon, Thomas V. Mortimer-Jones, Roy L. Johnston, Alvaro Posada-Amarillas, Giovanni Barcaro, and Alessandro Fortunelli, "Structures and Energetic of 98 Atom Pd-Pt Nanoalloys: Potential Stability of the Leary Tetrahedron for Bimetallic Nanoparticles", *Phys. Chem. Chem. Phys*., **9** 5202-208 (2007).
18. http://www.python.org
19. R. W. Smith, "Energy Minimization in Binary Alloy Models Via Genetic Algorithm," *Comput. Phys. Commun*., **71** 134-46 (1992).
20. J. Cai and Y. Y. Ye, "Simple Analytical Embedded-atom-potential Model Including a Long-range Force for Fcc Metals and Their Alloys," *Phys. Rev. B*, **54** [12] 8398-410 (1996).

21. http://sourceforge.net/projects/xmd
22. J. W. Park, J. S. Lee, C. H. Min, H. S. Lee, J. H. Ryu, D. H. Seo, and H. M. Lee, "Molecular Dynamics Simulations of the Diffusion of Bimetallic Nanoclusters Supported on Graphite (*in Korean*)," *J. Kor. Inst. Met. & Mater*., **47** [8] 461-65 (2009).
23. J. H. Ryu, H. Y. Kim, D. H. Kim, S. K. Choi, and H. M. Lee, "Segregation and Internal Structures in the Bimetallic Clusters: Density Functional Theory and Molecular Dynamics Simulation," *J. Nanosci. Nanotechnol*., **9** [4] 2553-57 (2009).
24. A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, Al. Fortunelli, B. C. Curley, L. D. Lloyd, G. M. Tarbuck, and R. L. Johnston, "Global Optimization of Bimetallic Cluster Structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu Systems," *J. Chem. Phys*., **122** 194308 (2005).