



HAL
open science

Une preuve numérique d'optimalité pour le cluster de Lennard-Jones à cinq atomes

Charlie Vanaret, Jean-Baptiste Gotteland, Nicolas Durand, Jean-Marc Alliot

► **To cite this version:**

Charlie Vanaret, Jean-Baptiste Gotteland, Nicolas Durand, Jean-Marc Alliot. Une preuve numérique d'optimalité pour le cluster de Lennard-Jones à cinq atomes. 16e congrès annuel de la Société française de Recherche Opérationnelle et d'Aide à la Décision (ROADEF 2015), Société française de Recherche Opérationnelle et d'Aide à la Décision, Feb 2015, Marseille, France. hal-01293544

HAL Id: hal-01293544

<https://enac.hal.science/hal-01293544v1>

Submitted on 24 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Une preuve numérique d’optimalité pour le cluster de Lennard-Jones à cinq atomes

Charlie Vanaret¹, Jean-Baptiste Gotteland², Nicolas Durand², Jean-Marc Alliot¹

¹ Institut de Recherche en Informatique de Toulouse, Toulouse, France
charlie.vanaret@enseeiht.fr, jean-marc.alliot@irit.fr

² Ecole Nationale de l’Aviation Civile, Toulouse, France
{gottelan, durand}@recherche.enac.fr

Mots-clés : *cluster de Lennard-Jones, dynamique moléculaire, problème ouvert, optimisation globale fiable, méthodes d’intervalles, algorithmes évolutionnaires*

1 Motivation

1.1 Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones est un modèle relativement réaliste décrivant les interactions (répulsion à courte distance et attraction à grande distance) entre deux atomes sphériques au sein d’un gaz rare. Il est donné (en unités réduites) par :

$$V(d_{ij}) = 4 \left(\frac{1}{d_{ij}^{12}} - \frac{1}{d_{ij}^6} \right) \quad (1)$$

où d_{ij} est la distance (en ångströms) entre les centres des atomes i et j .

Déterminer la configuration la plus stable d’un cluster à N atomes revient à trouver les positions relatives des atomes qui minimisent l’énergie potentielle globale :

$$f_N(\mathbf{x}) = \sum_{i < j}^N V(d_{ij}) = 4 \sum_{i < j}^N \left(\frac{1}{d_{ij}^{12}} - \frac{1}{d_{ij}^6} \right) \quad (2)$$

Ce potentiel simplifié modélise les interactions de Van der Waals (terme attractif à la puissance 6) et joue donc un rôle crucial dans le problème de repliement de protéine ; celui-ci consiste à prédire la structure tridimensionnelle d’une protéine à partir de sa séquence d’acides aminés.

1.2 Un problème ouvert

En dépit de son apparente simplicité, le problème de cluster de Lennard-Jones est NP-difficile ; les tests numériques de [5] suggèrent que le nombre de minima locaux croît de manière exponentielle avec le nombre d’atomes N . Pour $N \leq 4$, les positions des atomes qui minimisent f_N correspondent aux sommets d’un tétraèdre régulier. En revanche, le problème de cluster de Lennard-Jones pour $N \geq 5$ demeure un *problème ouvert* qui n’a jamais été résolu par des méthodes globales fiables [11]. Nombre de configurations supposées optimales¹ ont été obtenues en utilisant un vaste panel de techniques de résolution [7, 3, 4, 12, 2]. La meilleure solution connue pour le cluster de Lennard-Jones à cinq atomes est une bipyramide à base triangulaire [8], d’évaluation -9.103852415708 .

1. Une liste des meilleures solutions connues est disponible sur <http://doye.chem.ox.ac.uk/jon/structures/LJ.html>

2 Optimisation globale fiable par arithmétique d'intervalles

L'analyse par intervalles [6] est une branche de l'analyse numérique dédiée au contrôle des erreurs d'arrondis dans les calculs numériques. Elle vise à borner de manière rigoureuse chaque étape d'un calcul numérique, même en présence d'arrondis. Chaque quantité réelle x est bornée par un intervalle compact $X = [\underline{X}, \overline{X}]$ à bornes flottantes. Les opérations sur les intervalles, arrondies vers l'extérieur, garantissent la conservativité des calculs. Le résultat exact, bien qu'inconnu, est alors rigoureusement borné.

L'arithmétique d'intervalles est un outil de choix pour l'optimisation globale de problèmes continus, et a été intégrée aux algorithmes de branch and bound dans les années 1970. Une *fonction d'inclusion* F d'une fonction réelle f permet en effet de construire de manière automatique un minorant et un majorant rigoureux de f sur un intervalle I : $f(I) = \{f(x) \mid x \in I\} \subset F(I)$. Cependant, les techniques d'intervalles produisent généralement une surestimation de l'image de la fonction en raison du problème de dépendance : les occurrences multiples des variables apparaissant dans l'expression analytique de f sont décorréées. Pour cette raison, les techniques d'intervalles sont en pratique peu compétitives par rapport aux méthodes non fiables, beaucoup plus rapides. Elles bénéficient néanmoins de techniques récentes de filtrage [1] issues de la communauté de programmation par contraintes.

Nous proposons de résoudre le problème de cluster à cinq atomes avec des méthodes d'intervalles : notre algorithme Charibde [10] est un solveur hybride combinant un algorithme déterministe de branch and bound par intervalles (enrichi de techniques de filtrage) et un algorithme stochastique à évolution différentielle [9]. L'algorithme évolutionnaire améliore le meilleur majorant connu du minimum global afin d'accélérer la réduction de l'espace de recherche. Les deux algorithmes, indépendants, sont exécutés en parallèle et échangent bornes et solutions par passage de messages.

3 La première preuve d'optimalité pour cinq atomes

3.1 Modèle spatial

L'atome i est caractérisé par ses coordonnées cartésiennes $(x_i, y_i, z_i) \in \mathbb{R}^3$. On note $\mathbf{x} = (x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$ le vecteur des $3N$ variables du cluster à N atomes. La distance interatomique $d_{ij} > 0$ entre les atomes i et j est alors :

$$d_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \quad (3)$$

Une technique usuelle permettant de réduire le nombre d'occurrences de d_{ij} dans l'Equation 1 consiste à compléter le carré :

$$V(d_{ij}) = 4 \left(\frac{1}{d_{ij}^6} - \frac{1}{2} \right)^2 - 1 \quad (4)$$

La fonction d'inclusion naturelle du potentiel de Lennard-Jones V est donc optimale par rapport aux occurrences de d_{ij} . L'expression de la fonction objectif (Equation 2) reste néanmoins sujette au problème de dépendance, car les coordonnées des atomes interviennent à plusieurs reprises dans les termes de distances d_{ij} :

$$f_N(\mathbf{x}) = 4 \sum_{i < j}^N \left[\left(\left((x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right)^{-3} - \frac{1}{2} \right)^2 - 1 \right] \quad (5)$$

L'Equation 5 ne faisant intervenir que des *distances* entre atomes, la solution optimale du problème de cluster est invariante par translation et rotation. Afin d'éliminer les symétries et de réduire considérablement l'espace de recherche, les coordonnées de certains atomes peuvent être fixées : le premier atome est fixé à l'origine du repère cartésien, le second atome sur la

demi-droite $x \geq 0$, le troisième atome sur le premier quadrant du plan $z = 0$ et le quatrième atome sur le premier octant. La taille du problème de cluster à cinq atomes est alors réduite de 15 à 9 variables.

3.2 Solution optimale certifiée

Charibde prouve l'optimalité de la meilleure solution connue avec une précision de 10^{-9} : $f_5^* = -9.103852415707552$. Les coordonnées spatiales correspondantes sont données dans le Tableau 1, pour un domaine initial $(x_i, y_i, z_i) \in [-1.2, 1.2]$. La configuration optimale est illustrée dans la Figure 1.

Atome	x	y	z
1	0	0	0
2	1.1240936	0	0
3	0.5620468	0.9734936	0
4	0.5620468	0.3244979	0.9129386
5	0.5620468	0.3244979	-0.9129385

TAB. 1 – Solution optimale du cluster à cinq atomes

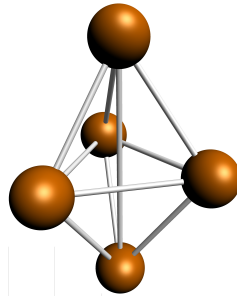


FIG. 1 – Configuration optimale en bipyramide à base triangulaire

Les temps de calcul et nombres d'évaluations (NE) de la fonction objectif et de son gradient sont donnés dans le tableau 2, en moyenne sur 100 exécutions. Charibde atteint l'optimum global f_5^* après 764 itérations (en un temps de 0.11s), mais un total de 1436s est nécessaire à la preuve d'optimalité.

Information	Valeur
Temps CPU moyen (s)	1436
Temps CPU maximal (s)	1800
NE de f_5	483642320
NE de sa fonction d'inclusion	132 + 7088758
NE de son gradient	78229737

TAB. 2 – Résultats moyens de Charibde sur 100 exécutions

3.3 Comparaison avec des solveurs de pointe

Les solveurs BARON et Couenne sont également basés sur des algorithmes de branch and bound spatial. Les minorants de la fonction objectif sur les sous-domaines sont calculés par des relaxations convexes qui peuvent être sujettes à des erreurs d'arrondis. Une comparaison entre BARON, Couenne, et Charibde (Tableau 3) suggère que les solveurs *non fiables* BARON et Couenne convergent beaucoup plus rapidement que les méthodes d'intervalles. Néanmoins, ils ne peuvent garantir de bornes sur la solution en raison d'erreurs numériques, contrairement

à Charibde. Ainsi, l'optimum *local* trouvé par BARON est incorrect à partir de la sixième décimale (pour une précision demandée de $\varepsilon = 10^{-9}$) et l'optimum global de Couenne l'est à partir de la cinquième décimale (les décimales incorrectes sont soulignées).

	BARON	Couenne	Charibde
Minimum	-9.10385346444055	-9.103870325603582	-9.103852415707552
Temps recherche (s)	0.23	39.21	0.11
Temps total (s)	0.23	57.65	1436
Statut indiqué	localement optimal	optimal	certifié ($\varepsilon = 10^{-9}$)

TAB. 3 – Comparaison de BARON, Couenne et Charibde

4 Conclusion

Nous avons prouvé que la meilleure solution connue pour cinq atomes est optimale, fermant ainsi le problème ouvert de cluster de Lennard-Jones pour $N = 5$. Les méthodes d'intervalles utilisées dans notre solveur fournissent une preuve d'optimalité numérique avec une précision de $\varepsilon = 10^{-9}$, même en présence d'arrondis. Notre modèle spatial élimine les symétries du problème et réduit la surestimation lors du calcul de minorants de la fonction objectif. Une comparaison de notre solveur avec les solveurs de pointe BARON et Couenne montre que ces derniers ne peuvent garantir d'encadrement rigoureux du minimum global et produisent des solutions entachées d'erreurs numériques.

Références

- [1] G. Chabert and L. Jaulin. Contractor programming. *Artificial Intelligence*, 173 :1079–1100, 2009.
- [2] Christodoulos A Floudas. *Deterministic global optimization*, volume 37. Springer, 1999.
- [3] M.R. Hoare and P. Pal. Physical cluster mechanics : Statics and energy surfaces for monatomic systems. *Advances in Physics*, 20(84) :161–196, 1971.
- [4] R.H. Leary. Global optima of lennard-jones clusters. *J. of Global Optimization*, 11(1) :35–53, 1997.
- [5] Marco Locatelli and Fabio Schoen. Efficient algorithms for large scale global optimization : Lennard-jones clusters. *Comput. Optim. Appl.*, 26(2) :173–190, 2003.
- [6] R. E. Moore. *Interval Analysis*. Prentice-Hall, 1966.
- [7] J. A. Northby. Structure and binding of lennard-jones clusters : $13 \leq n \leq 147$. *The Journal of Chemical Physics*, 87(10) :6166–6177, 1987.
- [8] N.J.A. Sloane, R.H. Hardin, T.D.S. Duff, and J.H. Conway. Minimal-energy clusters of hard spheres. *Discrete & Computational Geometry*, 14 :237–259, 1995.
- [9] R. Storn and K. Price. Differential evolution - a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of Global Optimization*, pages 341–359, 1997.
- [10] C. Vanaret, J-B. Gotteland, N. Durand, and J-M. Alliot. Preventing premature convergence and proving the optimality in evolutionary algorithms. In *Proceedings of the Biennial International Conference on Artificial Evolution*, LNCS 8752. Springer, 2013.
- [11] Stephen A. Vavasis. Open problems. *Journal of Global Optimization*, 4 :343–344, 1994.
- [12] David J. Wales and Jonathan P. K. Doye. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(28) :5111–5116, 1997.