

基于盆地跳和极小值跳算法的兰纳-琼斯簇 全局优化对比研究

姚成¹, 姚懿², 何山³, 赵晋陵⁴

(1. 安徽财贸职业学院电子信息系, 安徽合肥 230601;

2. Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC 27599, USA;

3. 中科院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116000; 4. 安徽大学计算智能与信号处理教育部重点实验室, 安徽合肥 230039)

摘要:为探索寻找经典模型兰纳-琼斯簇的全局最优构型的更优算法, 选取盆地跳和极小值跳算法, 计算了13粒子、38粒子以及60粒子的兰纳-琼斯簇最优构型. 结果表明:这两种算法都可以成功找到最优构型, 其中极小值跳方法相比较而言有较快的搜索速度, 它的搜索步数约比盆地跳算法少至少一个数量级.

关键词:全局最优化; 盆地跳算法; 极小值跳算法; 兰纳-琼斯簇

中图分类号: TQ015.9; TP391.9; O6-39 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2015.05.005

引用格式: Yao Cheng, Yao Yi, He Shan, et al. Comparative study of basin-hopping and the minima-hopping global optimization methods: A case study on Lennard-Jones clusters [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2015, 45(5): 373-378.

姚成, 姚懿, 何山, 等. 基于盆地跳和极小值跳算法的兰纳-琼斯簇全局优化对比研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(5): 373-378.

Comparative study of basin-hopping and the minima-hopping global optimization methods: A case study on Lennard-Jones clusters

YAO Cheng¹, YAO Yi², HE Shan³, ZHAO Jinling⁴

(1. Department of Electronic Information, Anhui Finance & Trade Vocational College, Hefei 230601, China;

2. Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC 27599, USA;

3. Dalian Institute of Chemical Physics of Chinese Academy of Sciences, Dalian 116000, China;

4. Key Laboratory of Intelligent Computing & Signal Processing, Ministry of Education, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: In order to find a better algorithm for global optimization of Lennard-Jones cluster, two algorithms, basin-hopping and minima-hopping, were used to optimize the structures of 13 particles, 38 particles, and 60 particles Lennard-Jones clusters. Both algorithms find global minima, while the minima-hopping method yields a faster search speed which is at least one order faster than the basin-hopping method.

Key words: global optimization; basin-hopping method; minima-hopping method; Lennard-Jones cluster

收稿日期: 2015-03-24; 修回日期: 2015-05-12

基金项目: 安徽省高等教育振兴计划专业带头人培养资助项目(皖教秘人[2013]189号), 安徽省自然科学基金(1408085QF126)资助.

作者简介: 姚成(通讯作者), 男, 1964年生, 副教授. 研究方向: 算法研究. E-mail: yao234@163.com

0 引言

全局最优化问题是目前科学技术研究的重点问题之一. 它的应用非常广泛, 例如经济学中的旅行推销员问题, 生物化学中的蛋白质最优构型问题, 数学中的任意函数的非线性最小二乘拟合问题等. 为了解决全局最优化问题, 人们提出了许多方法, 代表性的算法包括基于随机数的模拟退火算法^[1], 基于热力学原理的并行退火算法^[2], 基于仿生学原理的基因算法^[3]以及粒子群优化算法^[4]等. 这些算法主要分为退火算法和进化算法两类. 退火算法是利用自由能面较之势能面相对平滑, 逐渐降低模拟温度使搜索的自由能面逐渐接近于势能面, 不过退火算法一般收敛速度比较慢, 同时对选择的参数较为敏感. 进化算法是借鉴进化生物学而来, 因为要对比较大量的样本同时计算, 因此通常效率较低, 同时, 它对于找到较优解的效果好于找到最优解.

在原子模拟领域, 寻找结构的最优化构型是一个重要的研究课题^[5]. 对于兰纳-琼斯簇(Lennard-Jones clusters)最优构型的研究已有很多年的历史, 它作为一个经典模型经常被人们关注. 例如 Gregor 等^[6]利用量子优化对这个问题进行研究, 发现量子算法可以比经典算法更加有效. 相玉红等利用对兰纳-琼斯簇的理解, 使用几何方法优化这个问题, 并且得到了最大 1 610 粒子的最优解^[7-8]. 然而该方法是有偏优化方法, 只能用在特定的体系上, 无法应用于更一般的体系. 此外, 相玉红在其博士学位论文中对于兰纳-琼斯簇结构优化算法有较系统的总结^[9].

基于蒙特卡洛法在势能面上直接搜索的全局最小化方法对于最优化构型问题有一定的应用. Wales 等^[10]利用盆地跳算法计算了 3~110 粒子兰纳-琼斯簇的最优构型; Goedecker 等^[11]在计算表面结构时, 提出了极小值跳算法, 但是没有用来解决寻找兰纳-琼斯簇的全局最优构型问题. 虽然, 这两种方法都是对于局域进行搜索, 通过采用不改变全局最小值势能面变换或者利用随机行走来跳出局域极小值, 让搜索直接在势能面上进行, 但是两者的算法原理却不一样. 因此, 本文选取盆地跳和极小值跳这两个比较有代表性的算法来进行比较研究, 以期找出更优的解决经典模型兰纳-琼斯簇的全局最优构型问题的算法.

1 兰纳-琼斯簇及全局最优化问题

兰纳-琼斯簇描述的是总能量如式(1)所示的体系. 其表示的是一定数量的粒子, 它们两两之间的作用势是兰纳-琼斯势.

$$E = 4\epsilon \sum_{i < j} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中, i, j 表示粒子序号, ϵ 和 σ 是兰纳-琼斯势的参数, 分别表示兰纳-琼斯势的阱深和势能为零时的两粒子距离. 本研究中使用的是约化单位, 也就是 ϵ 和 σ 均为 1.

目前, 对于兰纳-琼斯簇的研究主要应用在稀有气体聚集的模拟^[12]. 同时, 作为一种描述简单的体系, 其也经常被作为一些新的全局最优化方法的测试体系. 寻找兰纳-琼斯簇的全局最优解的主要困难在于, 局域极小值的数量是随着体系中的粒子数量增长而呈现指数增长的. 对于较大体系的兰纳-琼斯簇全局最优构型的寻找需要大量的计算资源以及高效的全局最优化计算方法. 本研究选用兰纳-琼斯簇作为测试体系, 评价盆地跳和极小值跳两种算法求取全局最小值的搜索速度.

2 盆地跳和极小值跳算法

解决全局最优化的问题通常使用的是搜索策略. 而搜索中所面对的困难是如何从一个极小值中出来跨越一些能垒到达另外的一些极小值点. 盆地跳以及极小值跳就是两种解决此问题的方法.

2.1 盆地跳算法

在研究全局最优化问题时, 盆地跳方法设计时是针对总能量这个目标函数的. 在通常的势能面上, 各个极小值点之间存在着较大的能垒, 而盆地跳方法是对目标函数做一定的变换, 这种变换在不改变全局最小值以及各个局域极小值之间能量差的情况下减小各个极小值之间的能垒. 具体的变换方法如下公式:

$$\tilde{E}(\mathbf{X}) = \min E(\mathbf{X}) \quad (2)$$

这里 \mathbf{X} 代表的是 $3N$ 维度的所有粒子的空间坐标, 而 \min 代表的是以 \mathbf{X} 为初始值的局域极小值. 因此, 在搜索空间中的能量就不再是此 \mathbf{X} 的能量, 而是 \mathbf{X} 所在位置通过局域最小化方法求得的解. 这样我们的搜索空间中的相邻极小值之间的能垒就只是它们的差. 这个关系的示意图如图 1 所示.

这是一个一维的能量曲线. 实线部分所代表的

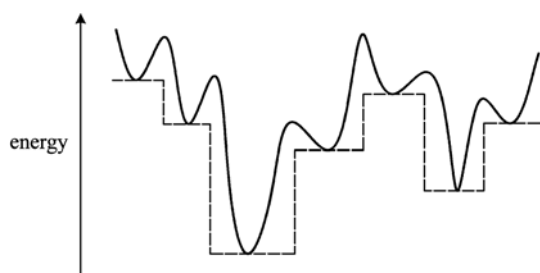


图 1 搜索空间中相邻极小值之间的能垒示意图

Fig. 1 A schematic diagram for the potential energy surface of the searching space

是能量,而虚线部分所代表的是经过变换之后的能量.从图 1 中可以看出,经过变换之后的能量曲线是一个阶梯函数,而在每个阶梯上的所有点的能量都等于这个阶梯上的能量极小值.这些阶梯就是所谓的盆地,也就是指可以被局域最小化到同一个局域极小值的范围.

在盆地跳方法中,通常使用蒙特卡洛模拟的方法对变换后的函数空间进行搜索.在每一步的蒙特卡洛中,所有的粒子坐标都被移动一个处于 $[-1, 1]$ 范围内的随机数和步长的乘积.在对于分子簇结构全局优化的应用中步长大约为 0.4,这样可以得到蒙特卡洛法的接受比例大约为 0.5.总之,盆地跳方法是一种在变换函数上的蒙特卡洛方法.

2.2 极小值跳算法

在极小值跳方法中,使用的跨越能垒的策略不同于盆地跳方法.极小值跳方法并没有对势能面做变换,它是通过一些随机过程让搜索的结构从一个极小值跳到另一个极小值.在本文中这个随机过程是通过使用分子动力学模拟方法实现的.具体来说,极小值跳方法分为两层,内层是从一个极小值跳到另一个极小值的步骤,而外层是判断是否要接受获得的这个新的极小值.在这里,判断接受这个新的极小值与否是通过简单的能量阈值实现的.如果新得到的极小值能量 E_{new} 与原来的极小值 E_{old} 的差 $E_{new} - E_{old} < E_{diff}$,那么我们就接受这个新的极小值.这个 E_{diff} 是在模拟进行中不断变化的,变化的标准是使接受的跳动的比率大约为 50%.这里阈值的作用是使每次有向能量低的地方跳动的趋势.但同时阈值的不断调整又保证了在经历一定次数的拒绝后,比较大的能量提升也是可以接受的.

同时,另一个在盆地跳方法中无法解决的问题也可以在极小值跳方法中解决.就是在盆地跳方法

中,已经搜索过的极小值点仍然可能被再次搜索到.而在极小值跳方法中,我们人为地建立一个历史列表,如果某个极小值已经被搜索过,则下次再找到这个极小值时,我们就拒绝这个极小值.

下面,具体解释内层模拟的过程.内层模拟是通过分子动力学模拟实现的.在分子动力学模拟中,每个粒子都会有一定的速度,这里用粒子总的动能 $E_{kinetic}$ 来描述粒子的速度大小.具体而言,就是所有粒子的速度分布是在总动能一定情况下的玻尔兹曼分布.动能越大,粒子就有更大的可能性到达另一个极小值点,如果动能比较小的话,就有很大可能在内层模拟后,获得的极小值点与原先的一样.在一定时间的分子动力学模拟后,再用一定的局域极小化方法来得到极小值点.

为了更清楚地说明极小值跳方法,使用伪代码来说明计算过程.伪代码如下:

开始结构处于一个局域极小值,命名这个结构为 $M_{current}$.

MDstart(开始分子动力学模拟)

以现在所处的极小值为起点,以 $E_{kinetic}$ 为动能做分子动力学模拟,经过一定步数的分子动力学模拟后停止模拟,然后对这个构型做局域极小值计算得到一个局域极小值,命名这个结构为 M .

```

If (  $M = M_{current}$  ) then
     $E_{kinetic} = E_{kinetic} * beta1$  (  $beta1 > 1$  )
    Goto MDstart
Else if (  $M$  存在于历史列表中 ) then
     $E_{kinetic} = E_{kinetic} * beta2$  (  $beta2 > 1$  )
    Goto MDstart
Else if (  $M$  是一个新的极小值 ) then
     $E_{kinetic} = E_{kinetic} * beta3$  (  $beta3 < 1$  )
Endif
If (  $E(M) - E(M_{current}) < E_{diff}$  ) then
    接受新的极小值
     $M_{current} = M$ 
     $E_{diff} = E_{diff} * alpha1$  (  $alpha1 < 1$  )
Else
    拒绝新的极小值
     $E_{diff} = E_{diff} * alpha2$  (  $alpha2 > 1$  )
Endif
Goto MDstart

```

在这段伪代码中,我们引入了 5 个参数 $beta1$, $beta2$, $beta3$, $alpha1$, $alpha2$. 在模拟中 $beta1 = beta2 = 1/beta3 > 1$, $alpha1 = 1/alpha2 < 1$. 它们就是前文

提到的用以提升动能以及调整接受比率的参数。

2.3 数值仿真方法

本文基于丹麦技术大学开发的 ASE 原子模拟平台来进行这些计算^[13]。ASE 平台是一个用 Python 语言开发的用于原子模拟的程序库。在盆地跳和极小值跳中都要用到局域极小值化方法, 统一选择使用 BFGS 方法^[14]。对于 60 粒子兰纳-琼斯簇, 由于计算量比较大, 我们在 ASE 中调用 Lammmps 程序包^[15]进行局域极小值计算。Lammmps 是一个分子动力学模拟程序包, 使用 c 语言作为编程语言, 速度较快。在盆地跳方法中, 使用 100 K 的蒙特卡洛模拟温度, 而选择 0.5 作为最长的步长。在极小值跳方法中, 使用 1 000 K 作为初始的动能所对应的温度, 1.0 fs 为分子动力学模拟所选择的步长。另外几个参数 $\beta_1 = \beta_2 = 1/\beta_3 = 1.1$, $\alpha_1 = 1/\alpha_2 = 0.98$ 。模拟体系选择 13 粒子、38 粒子和 60 粒子的兰纳-琼斯簇。

3 结果与讨论

首先, 我们得到了各兰纳-琼斯簇的最小能量构型。13 粒子兰纳-琼斯簇的全局最优解是一个典型的二十面体构型(图 2)。38 粒子兰纳-琼斯簇的全局最优解是一个典型的非基于二十面体结构的截角八面体(图 3)。60 粒子兰纳-琼斯簇的全局最优解没有明显的对称性存在, 如图 4 所示。通过与已知结果对比发现, 本文所找到的最优构型与能量都与剑桥数据库^[16]中的数据相一致。

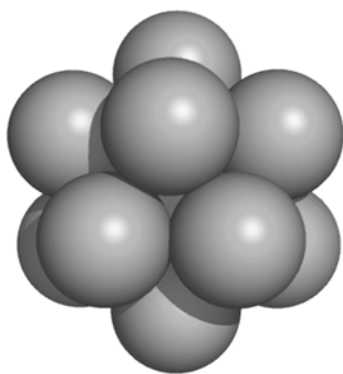


图 2 13 粒子兰纳-琼斯簇最优构型 (能量 -44.326 801)
Fig. 2 The minimum energy structure for 13 particles Lennard-Jones cluster (Energy -44.326 801)

再具体分析最优化过程。图 5~图 7 分别为 13, 38, 60 粒子兰纳-琼斯簇盆地跳方法优化过程, 和极小值跳方法优化过程中的全局最小值与步数关系,

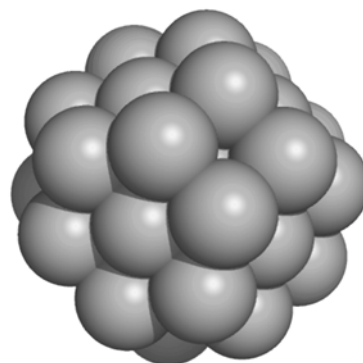


图 3 38 粒子兰纳-琼斯簇最优构型 (能量 -173.928 427)
Fig. 3 The minimum energy structure for 38 particles Lennard-Jones cluster (Energy -173.928 427)

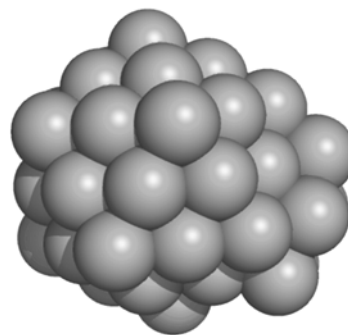


图 4 60 粒子兰纳-琼斯簇最优构型 (能量 -305.875 476)
Fig. 4 The minimum energy structure for 60 particles Lennard-Jones cluster (Energy -305.875 476)

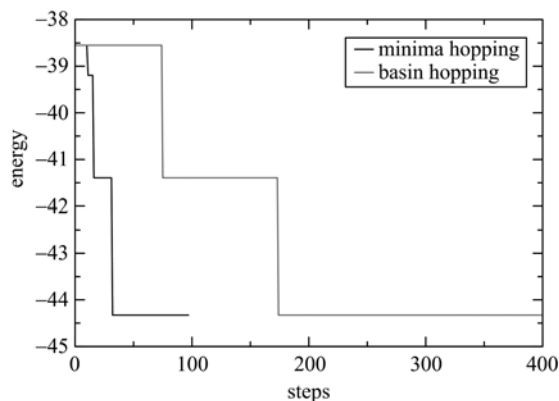


图 5 13 粒子兰纳-琼斯簇极小值跳和盆地跳方法优化过程
Fig. 5 Minima hopping and basin hopping process for 13 particles Lennard-Jones cluster

图中横坐标为步数, 纵坐标为当前步数找到的全局最小值能量, 黑线为极小值跳的数据, 而灰线为盆地跳的数据。各体系使用两种方法找到最小能量的数值和全局最优解的步数如表 1 所示。

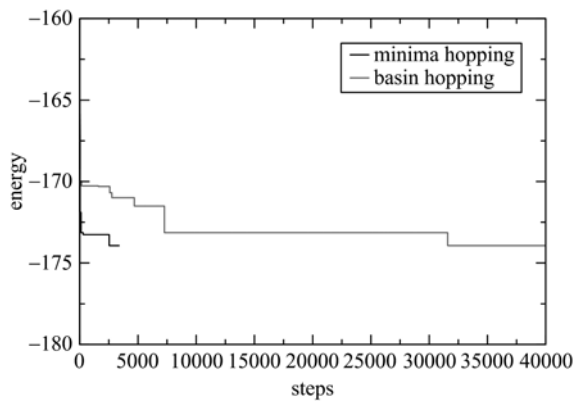


图 6 38 粒子兰纳-琼斯簇极小值跳和盆地跳方法优化过程
Fig. 6 Minima hopping and basin hopping process for 38 particles Lennard-Jones cluster

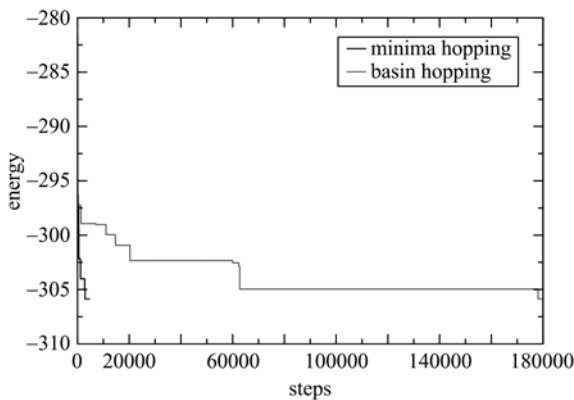


图 7 60 粒子兰纳-琼斯簇极小值跳和盆地跳方法优化过程
Fig. 7 Minima hopping and basin hopping process for 60 particles Lennard-Jones cluster

表 1 不同大小兰纳-琼斯簇两种方法找到最小能量的数值和全局最优解步数

Tab. 1 The global minima energy and minimization steps for finding the global minimum for Lennard-Jones clusters in three different sizes with basin hopping and minima hopping methods

体系大小	最小能量	极小值跳步数	盆地跳步数
13 粒子	-44.326 801	26	187
38 粒子	-173.928 427	2 534	32 009
60 粒子	-305.875 476	2 900	178 077

比较不同粒子数,可以看到对于粒子数大的,两种方法都需要更多的步数.比较不同的方法,发现极小值跳方法比盆地跳方法需要的步数少很多,大约少至少一个数量级.不过,由于在这两种方法中都有随机过程的参与,以上结论可能是由于随机误差导致.为了验证我们结论的可靠性,我们重复进行了 6 组 13 粒子以及 38 粒子的计算,具体结果如表 2 和表 3 所示.

表 2 13 粒子兰纳-琼斯簇采用两种方法找到最小能量数值时的全局最优解步数

Tab. 2 The global minimization steps for finding the global minimum for 13 particles Lennard-Jones cluster with basin hopping and minima hopping methods

实验序号	极小值跳	盆地跳
1	25	117
2	41	0
3	48	122
4	26	252
5	6	313
6	22	135

表 3 38 粒子兰纳-琼斯簇采用两种方法找到最小能量数值时的全局最优解步数

Tab. 3 The global minimization steps for finding the global minimum for 38 particles Lennard-Jones cluster with basin hopping and minima hopping methods

实验序号	极小值跳	盆地跳
1	1 539	52 634
2	4 232	56 092
3	1 956	25 674
4	3 086	39 189
5	1 703	25 255
6	614	80 071

从表 2 和表 3 可以看到,除了在 13 粒子优化过程的第二组数据中盆地跳算法的步数为 0,表明随机产生的初始结构恰好局域优化得到全局最小值,其他情况均为极小值跳算法优于盆地跳算法.

另外,通过观察具体的优化过程,我们分析局域最小值与步数的关系.以 38 粒子兰纳-琼斯簇为例,如图 8、图 9 所示,分别给出了两种方法优化过程的

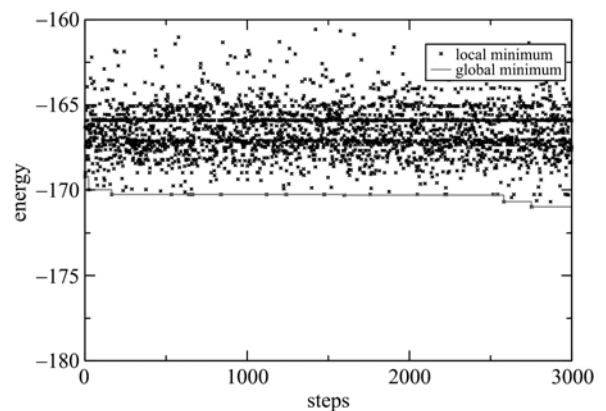


图 8 38 粒子兰纳-琼斯簇盆地跳方法优化过程
Fig. 8 First 3 000 steps of basin hopping process for 38 particles Lennard-Jones cluster

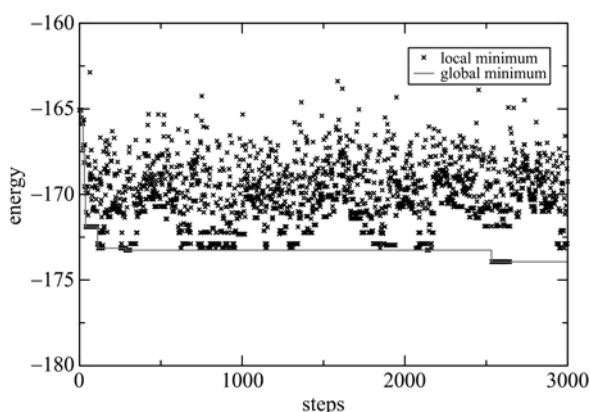


图 9 38 粒子兰纳-琼斯簇极小值跳方法优化过程
Fig. 9 First 3 000 steps of minima hopping process for 38 particles Lennard-Jones cluster

前 3 000 步. 灰线表示全局最优解, 而黑点表示当前步数搜索到的局域最优解. 观察两个图上黑点的分布, 在盆地跳方法中可以看到许多能量一样的黑点, 在同一个高度上, 说明同样的结构在盆地跳方法中会被搜索到多次, 而在极小值跳方法中较少发生这种情况. 这就可以归功于历史列表的引入.

4 结论

本文介绍了盆地跳和极小值跳两种方法, 同时使用它们研究了不同的兰纳-琼斯簇体系的最优化问题. 两种方法获得的最优化解都与文献相符. 同时发现对于同样的体系, 极小值跳方法约比盆地跳方法至少快一个数量级. 这两种方法都是在原子模拟领域提出的, 进一步的研究方向是把这两种方法应用于其他力场下的原子结构全局最优化问题, 以及更一般的全局最优化问题.

参考文献 (References)

- [1] Steinbrunn M, Moerkotte G, Kemper A. Heuristic and randomized optimization for the join ordering problem [J]. *The VLDB Journal*, 1997, 6 (3): 191-208.
- [2] Swendsen R H, Wang J S. Replica Monte Carlo simulation of spin-glasses [J]. *Physical Review Letters*, 1986, 57(21): 2 607-2 609.
- [3] Zhan Z H, Zhang J, Li Y, et al. Adaptive particle swarm optimization [J]. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, Part B (Cybernetics)*, 2009, 39(6): 1 362-1 381.
- [4] Kennedy J, Eberhart R C. Particle swarm optimization [C]//*Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks*. Piscataway, USA: IEEE Press, 1995: 1 942-1 948.
- [5] Hartke B. Global optimization [J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2011, 1(6): 879-887.
- [6] Gregor T, Car R. Minimization of the potential energy surface of Lennard-Jones clusters by quantum optimization[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 412: 125-130.
- [7] Xiang Y H, Jiang H Y, Cai W S, et al. An efficient method based on lattice construction and the genetic algorithm for optimization of large Lennard-Jones clusters[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108: 3 586-3 592.
- [8] Xiang Y H, Cheng L J, Cai W S, et al. Structural distribution of Lennard-Jones clusters containing 562 to 1000 atoms [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108: 9 516-9 520.
- [9] 相玉红. 大尺寸团簇的结构优化与应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2005:7-18.
- [10] Wales D J, Doye J P K. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(28): 5 111-5 116.
- [11] Goedecker S. Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(21): 9 911-9 917.
- [12] Hoare M R, Pal P. Physical cluster mechanics: Statics and energy surfaces for monatomic systems [J]. *Advances in Physics*, 1971, 20(84): 161-196.
- [13] Bahn S R, Jacobsen K W. An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code [J]. *Computing in Science & Engineering*, 2002, 4(3): 56-66.
- [14] Liu D C, Nocedal J. On the limited memory BFGS method for large scale optimization[J]. *Mathematical Programming*, 1989, 45: 503-528.
- [15] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator [DB/OL]. [2015-00-00]. <http://lammps.sandia.gov/>.
- [16] The Cambridge Energy Landscape Database [DB/OL]. [2015-00-00]. <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>.