



La première preuve 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. La première preuve d'optimalité pour le cluster de Lennard-Jones à cinq atomes. Onzièmes Journées Francophones de Programmation par Contraintes (JFPC 2015), Jun 2015, Bordeaux, France. hal-01168111

HAL Id: hal-01168111

<https://hal.science/hal-01168111>

Submitted on 25 Jun 2015

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.

La première preuve d'optimalité pour le cluster de Lennard-Jones à cinq atomes

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

¹ IRT – ENSEEIHT, 2 Rue Charles Camichel, 31000 Toulouse

² ENAC – MAIAA, 7 Avenue Édouard Belin, 31055 Toulouse Cedex 04
charlie.vanaret@enseeiht.fr

Résumé

Le potentiel de Lennard-Jones est un modèle relativement réaliste décrivant les interactions entre deux atomes au sein d'un gaz rare. 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; ce potentiel joue un rôle important dans le cadre des agrégats atomiques et les nanotechnologies.

Le problème de cluster est NP-difficile et ouvert pour $N > 4$, et n'a jamais été résolu par des méthodes globales fiables. Nous proposons de résoudre le problème de cluster à cinq atomes de manière optimale avec des méthodes d'intervalles qui garantissent un encadrement du minimum global, même en présence d'arrondis. Notre modèle spatial permet d'éliminer certaines symétries du problème et de calculer des minorants plus précis dans le branch and bound par intervalles.

Nous montrons que la meilleure solution connue du problème à cinq atomes est optimale, fournissons la configuration spatiale correspondante et comparons notre solveur fiable aux solveurs BARON et Couenne. Alors que notre solution est numériquement certifiée avec une précision de 10^{-9} , les solutions de BARON et Couenne sont entachées d'erreurs numériques.

Abstract

The Lennard-Jones potential is a relatively realistic model that describes pairwise interactions between spherical noble gas atoms. Determining the most stable configuration of a cluster with N atoms amounts to finding the relative positions of the atoms that minimize the global potential energy; this potential plays an important role in cluster chemistry and nanotechnologies.

The cluster problem is NP-hard and is open for $N > 4$. It has never been solved with reliable global optimization methods. We solve the cluster problem with five atoms using interval-based methods; they compute a rigorous enclosure of the global minimum, even in the

presence of roundoff errors. Our spatial model eliminates the symmetries of the problem and reduces the overestimation inherent to interval computations.

We show that the best known solution of the cluster problem with five atoms in the literature is optimal, and provide the corresponding spatial configuration. While our solution is numerically certified with precision 10^{-9} , the solutions of state-of-the-art solvers BARON and Couenne are vitiated by roundoff.

1 Motivation

1.1 Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones [6] 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 :

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

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 [8] suggèrent que le nombre de minima locaux croît de manière exponentielle avec N .

Pour $N \leq 4$, les positions des atomes qui minimisent l'énergie globale 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 [17]. Nombre de configurations *supposées optimales*¹ ont été obtenues grâce à un vaste panel de techniques de résolution approchées [10, 5, 7, 18, 4]. La meilleure solution connue pour le cluster de Lennard-Jones à cinq atomes est une bipyramide à base triangulaire [14], d'évaluation -9.103852415708 .

2 Optimisation globale fiable

2.1 Analyse d'intervalles

L'analyse d'intervalles [9] est un outil de choix pour l'optimisation de problèmes à variables continues. Une *extension aux intervalles* F d'une fonction réelle f construit de manière automatique un minorant et un majorant rigoureux de f sur un intervalle $X = [\underline{X}, \overline{X}]$:

$$f(X) = \{f(x) \mid x \in X\} \subset F(X) \quad (3)$$

L'arithmétique d'intervalles est implémentée sur machine en arrondissant vers l'extérieur. Les algorithmes de branch and bound par intervalles [13] exploitent les propriétés conservatives de l'arithmétique d'intervalles pour borner le minimum global f^* de manière rigoureuse : $\tilde{f} - f^* < \varepsilon$, où $\tilde{f}$ est le meilleur majorant connu de f^* , et ε est la précision requise.

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 décorréélées. Par exemple, $X - X = [\underline{X} - \overline{X}, \overline{X} - \underline{X}]$ non réduit à $\{0\}$. L'ensemble construit est $\{x_1 - x_2 \mid x_1 \in X, x_2 \in X\} \supset \{x - x \mid x \in X\} = \{0\}$.

2.2 Programmation par contraintes sur intervalles

Les techniques de contraction [3] ont récemment donné un second souffle aux méthodes d'optimisation

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

globale. Les *contracteurs* réduisent les domaines des variables par rapport à une contrainte ou un système de contraintes sans perte de solutions. En optimisation sans contraintes, ils peuvent être invoqués pour contracter les boîtes par rapport aux contraintes $f \leq \tilde{f}$ et $\nabla f = 0$ (où ∇f est le gradient de f).

En particulier, l'algorithme d'évaluation-propagation (aussi connu sous le nom HC4Revise [2]) calcule une approximation de la cohérence 2B. Il consiste à propager une contrainte en effectuant un double parcours de son arbre syntaxique, dans le but de contracter chaque occurrence des variables.

3 La première preuve d'optimalité pour cinq atomes

Nous proposons de résoudre le problème de cluster à cinq atomes avec des méthodes d'intervalles : notre algorithme Charibde [16] est un solveur hybride coopératif (figure 1) combinant un algorithme de branch and contract par intervalles et un algorithme stochastique à population [15]. Les deux algorithmes, indépendants, sont exécutés en parallèle et échangent bornes, solutions et espace de recherche par passage de messages. Charibde converge lorsqu'est trouvée une solution $\tilde{x}$ telle que $F(\tilde{x}) - f^* < \varepsilon$.

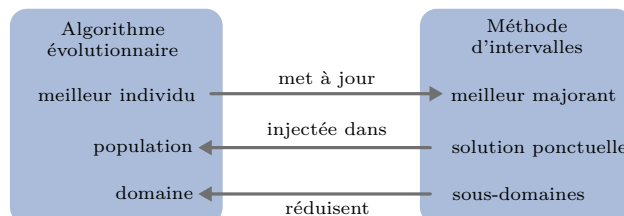


FIGURE 1 – Schéma coopératif de Charibde

Lorsque l'algorithme évolutionnaire améliore sa meilleure évaluation, il met à jour le meilleur majorant connu $\tilde{f}$ du minimum global afin d'accélérer les coupes du branch and contract par intervalles. En retour, lorsque la méthode d'intervalles trouve une solution ponctuelle qui améliore $\tilde{f}$, elle est injectée dans la population. Enfin, la population est périodiquement réinitialisée dans un domaine réduit, calculé à partir des sous-domaines restants. Ceci permet de ne pas explorer certains sous-espaces sous-optimaux éliminés par la méthode d'intervalles.

Charibde combine de manière séquentielle un algorithme de contraction de type HC4Revise et la différentiation automatique en mode adjoint, ce qui permet d'exploiter la contraction sur les nœuds intermédiaires dans l'arbre syntaxique [12].

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 :

$$d_{ij}^{*2} = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \quad (4)$$

En injectant l'équation 4 dans l'équation 2, nous obtenons un problème d'optimisation sans contraintes.

3.2 Reformulation du problème

Une technique usuelle permettant d'éliminer le problème de dépendance dans l'équation 1 consiste à compléter le carré :

$$V(d_{ij}^*) = 4 \left(\frac{1}{d_{ij}^{*6}} - \frac{1}{2} \right)^2 - 1 \quad (5)$$

L'expression analytique du potentiel de Lennard-Jones $V(d_{ij}^*)$ est donc optimale par rapport aux occurrences de d_{ij}^* . L'expression de la fonction objectif (équation 2) reste néanmoins sujette au problème de dépendance, car les coordonnées des atomes interviennent à plusieurs reprises dans les termes de distances d_{ij}^* . Notons que les coordonnées sphériques ou cylindriques feraient apparaître plusieurs occurrences des coordonnées dans chaque terme de distance, et n'ont donc pas été privilégiées.

L'équation 2 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 :

$$\begin{cases} x_1 = y_1 = z_1 = 0 \\ x_2 \geq 0, y_2 = z_2 = 0 \\ x_3 \geq 0, y_3 \geq 0, z_3 = 0 \\ x_4 \geq 0, y_4 \geq 0, z_4 \geq 0 \end{cases} \quad (6)$$

La taille du problème de cluster à cinq atomes est alors réduite de 15 à 9 variables.

3.3 Solution optimale certifiée

Charibde prouve l'optimalité de la meilleure solution connue (voir sous-section 1.2) avec une précision $\varepsilon = 10^{-9}$:

$$f_5^* = -9.103852415707552 \quad (7)$$

Les coordonnées spatiales correspondantes sont données dans le tableau 1, pour un domaine initial

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

TABLE 1 – Solution optimale du cluster à cinq atomes

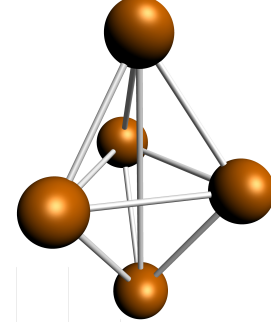


FIGURE 2 – Configuration optimale en bipyramide à base triangulaire

$(x_i, y_i, z_i) \in [-1.2, 1.2]$. La configuration optimale est illustrée dans la figure 2.

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

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

TABLE 2 – Résultats moyens sur 100 exécutions

3.4 Comparaison avec des solveurs de pointe

Les solveurs complets BARON [11] et Couenne [1] sont 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 (tableaux 3 et 4) 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 10^{-9}) et l'optimum global de Couenne l'est à partir de la cinquième décimale (les décimales incorrectes sont soulignées).

Solveur	Minimum	Statut indiqué
BARON	-9.103853 <u>46444055</u>	local
Couenne	-9.103870325603 <u>582</u>	global
Charibde	-9.103852415707552	certifié

TABLE 3 – Minima de BARON, Couenne et Charibde

Solveur	Recherche	Preuve
BARON	0.23s	0.23s
Couenne	41.94s	61.7s
Charibde	0.11s	1436s

TABLE 4 – Comparaison des temps de convergence

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 $N = 5$. Charibde fournit une preuve d'optimalité avec une précision $\varepsilon = 10^{-9}$ même en présence d'arrondis.

Notre modèle spatial élimine les symétries du problème et calcule des minorants plus précis la fonction objectif. Une comparaison de Charibde 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] P. Belotti, J. Lee, L. Liberti, F. Margot, and A. Wächter. Branching and bounds tightening techniques for non-convex MINLP. *Optimization Methods and Software*, 24(4-5) :597–634, 2009.
- [2] F. Benhamou, F. Goualard, L. Granvilliers, and J-F. Puget. Revising hull and box consistency. In *International Conference on Logic Programming*, pages 230–244. MIT press, 1999.
- [3] G. Chabert and L. Jaulin. Contractor programming. *Artificial Intelligence*, 173 :1079–1100, 2009.
- [4] Christodoulos A Floudas. *Deterministic global optimization*, volume 37. Springer, 1999.
- [5] M.R. Hoare and P. Pal. Physical cluster mechanics : Statics and energy surfaces for monatomic systems. *Advances in Physics*, 20(84) :161–196, 1971.
- [6] J. E. Jones. On the determination of molecular fields. i. from the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 106(738) :441–462, 1924.
- [7] R.H. Leary. Global optima of Lennard-Jones clusters. *Journal of Global Optimization*, 11(1) :35–53, 1997.
- [8] Marco Locatelli and Fabio Schoen. Efficient algorithms for large scale global optimization : Lennard-Jones clusters. *Comput. Optim. Appl.*, 26(2) :173–190, 2003.
- [9] R. E. Moore. *Interval Analysis*. Prentice-Hall, 1966.
- [10] 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.
- [11] Nikolaos V Sahinidis. Baron : A general purpose global optimization software package. *Journal of Global Optimization*, 8(2) :201–205, 1996.
- [12] Hermann Schichl and Arnold Neumaier. Interval analysis on directed acyclic graphs for global optimization. *Journal of Global Optimization*, 33(4) :541–562, 2005.
- [13] Stig Skelboe. Computation of rational interval functions. *BIT Numerical Mathematics*, 14(1) :87–95, 1974.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Stephen A. Vavasis. Open problems. *Journal of Global Optimization*, 4 :343–344, 1994.
- [18] 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.