

Optimisation globale par saut de bassin et structures de moindre énergie de grappes de Lennard-Jones contenant jusqu'à 110 atomes

David J. Wales

University Chemical Laboratories, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, Royaume-Uni

Jonathan P. K. Doye

*FOM Institute for Atomic and Molecular Physics, Kruislaan 407,
1098 SJ Amsterdam, Pays-Bas*

Nous décrivons une technique d'optimisation globale utilisant le "saut de bassin" dans laquelle la surface d'énergie potentielle est transformée en une collection d'escaliers interpénétrés. Cette méthode a été conçue pour exploiter les caractéristiques qui, selon des travaux récents, doivent être présentes dans un paysage énergétique pour une relaxation efficace vers le minimum global. La transformation associe tout point de l'espace de configuration au minimum local obtenu par une optimisation de la géométrie commencée à partir de ce point, ce qui élimine effectivement les régions d'état de transition du problème. Cependant, contrairement à d'autres méthodes basées sur la déformation des hypersurfaces, cette transformation ne modifie pas le minimum global. Les structures connues les plus basses sont localisées pour tous les amas de Lennard-Jones jusqu'à 110 atomes, y compris un certain nombre qui n'ont jamais été trouvés auparavant dans des recherches non biaisées.

I. INTRODUCTION

L'optimisation globale est un sujet qui suscite actuellement un vif intérêt.¹ L'amélioration des méthodes d'optimisation globale pourrait revêtir une grande importance économique, étant donné que de meilleures solutions aux problèmes de type voyageur de commerce, au routage des circuits dans une puce, à la structure active d'une biomolécule, etc. En physique chimique, l'intérêt pour les méthodes efficaces d'optimisation globale découle du problème commun de la recherche de la configuration la moins énergétique d'un système (macro)moléculaire. Par exemple, il semble probable que la structure native d'une protéine soit structurellement liée au minimum global de sa surface d'énergie potentielle (PES). Si ce minimum global pouvait être trouvé de manière fiable à partir de la séquence primaire d'acides aminés, cette connaissance permettrait de mieux comprendre la nature du repliement des protéines et épargnerait aux biochimistes de nombreuses heures de travail en laboratoire. Malheureusement, cet objectif est loin d'être atteint. Au lieu de cela, le développement des méthodes d'optimisation globale () s'est généralement concentré sur des systèmes beaucoup plus simples.

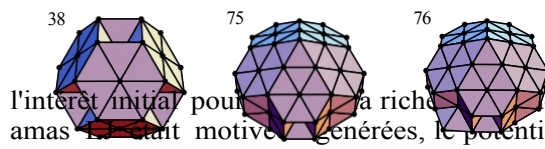
Les grappes de Lennard-Jones (LJ) représentent l'un de ces tests. Ici, le potentiel est

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

où φ et $2^{1/6} \sigma$ sont respectivement la profondeur et la séparation du puits d'équilibre de la paire. Nous utiliserons des unités réduites, c'est-à-dire $\varphi = \sigma = 1$ partout. Une grande partie de

un résultat significatif puisque l'extrapolation de l'énumération complète des minima de Tsai et Jordan pour les petits amas de LJ¹⁷ suggère que le PES de l'amas de 147 atomes possède des minima de l'ordre de 10^{60} .¹⁸

Des études antérieures ont révélé que l'icosaèdre de Mackay¹⁹ constitue le motif structural dominant pour les grappes LJ dans la gamme de taille 10-150 atomes. Des icosaèdres complets sont possibles à $N = 13, 55, 147, \dots$. Pour la plupart des tailles intermédiaires, le minimum global consiste en un icosaèdre de Mackay au cœur recouvert d'une couche de faible énergie. En raison du comportement de phase des grappes LJ, il est relativement facile de trouver ces minima globaux. Des études ont montré que dans la région de la transition solide-liquide, l'amas passe d'une forme liquide à des structures icosaédriques.^{20,21} En raison de cette "coexistence dynamique", une méthode aussi rudimentaire que la dynamique moléculaire dans la région de fusion, associée à une minimisation systématique des configurations générées par la trajectoire, est souvent suffisante pour localiser le minimum global.²²



l'intérêt initial pour la recherche de la structure de moindre énergie des amas LJ a été motivé par le désir de calculer les taux de nucléation pour les gaz nobles. Cependant, en raison des effets de la taille finie sur

les transitions de phase telles que

la fonte. Grâce aux efforts combinés de nombreux travailleurs candidats probables pour les minima globaux des amas LJ_N ont été trouvés jusqu'à $N = 147$.²⁻¹⁶ Cela représente

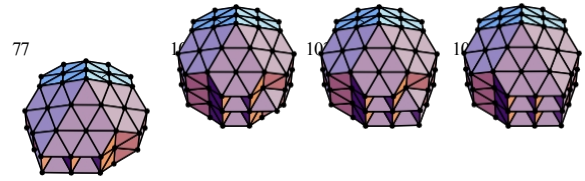


FIG. 1. Minima globaux de Lennard-Jones non icosaédriques.

Cependant, il existe un certain nombre de tailles pour lesquelles le minimum global n'est pas basé sur une structure icosaoédrique. Ces groupes sont illustrés dans la figure 1. Pour LJ₃₈, la structure la moins énergétique est un octaèdre tronqué à faces centrées (fcc),^{13,14} et pour $N = 75, 76, 77, 102, 103$ et 104 , les géométries basées sur les décaèdres de Marks²³ sont les moins énergétiques.^{14,15} Pour ces cas, il est beaucoup plus difficile de trouver le minimum le plus bas car le minimum global d'énergie libre n'est associé au minimum global d'énergie potentielle qu'à des températures bien inférieures à la température de fusion, où la dynamique de la relaxation structurelle est très lente. Pour LJ₃₈, la température microcanonique pour la transition des structures cubiques à faces centrées vers les structures icosaoédriques a été estimée à environ $0,12\sigma k^{-1}$, où k est la constante de Boltzmann, et pour LJ₇₅, l'estimation de la transition décaédrique vers icosaoédrique est d'environ $0,09\sigma k^{-1}$.²⁴ (À titre de comparaison, la fusion se produit généralement à environ $T = 0,2 - 0,3\sigma k^{-1}$.)

La topographie du PSE peut également jouer un rôle clé

en déterminant la facilité de l'optimisation globale²⁵. Une étude détaillée de la PES LJ₃₈ a montré qu'il existe une grande barrière énergétique entre les structures fcc et icosaoédrique qui correspondent à des régions bien séparées de la PES.²⁶ qui correspondent à des régions bien séparées de la PES. En outre, les structures fcc et décaédriques ont moins de caractère polytétraédrique que les structures icosaoédriques et ont donc moins en commun avec l'état liquide, qui est caractérisé par des structures désordonnées.

l'emballage polytétraédrique.²⁷⁻²⁹ Étant donné que la grande majorité des

L'espace de configuration de l'octaèdre tronqué est dominé par des configurations "liquides", il est donc plus difficile de trouver des minima globaux basés sur l'empaquetage fcc et décaédrique à l'aide de recherches non biaisées. Ces considérations expliquent pourquoi les méthodes d'optimisation globale n'ont commencé que récemment à trouver l'octaèdre tronqué.^{13,16,30,31} et pourquoi, jusqu'à présent, le décaèdre de Marks n'a jamais été trouvé par une méthode d'optimisation globale non biaisée. La plus grande difficulté à trouver le minimum global de LJ₇₅ par rapport à LJ₃₈ s'explique probablement par la température de transition légèrement plus basse, la transition plus nette et le nombre beaucoup plus élevé de

minima sur le PSE LJ₇₅.

Avant d'examiner l'efficacité des différentes méthodes d'optimisation globale pour les amas de Lennard-Jones, il est intéressant de noter que l'utilisation de principes physiques pour construire de bonnes structures candidates pour l'optimisation globale des amas de Lennard-Jones n'est pas toujours possible. minima^{2-5,8,14,15} ou de réduire l'espace de configuration qui doit être recherché¹⁰⁻¹² a conduit à la découverte initiale de la

Il semble que la compréhension physique d'un problème spécifique puisse souvent l'emporter sur l'optimisation globale non biaisée, comme l'affirment Ngo et al. Il semble que la compréhension physique d'un problème spécifique puisse souvent battre l'optimisation globale non biaisée, un point de vue exprimé par Ngo *et al.*³² dans leur discussion sur la complexité informatique.

L'une des difficultés de l'évaluation des performances relatives des différentes méthodes d'optimisation globale est que, trop souvent, les méthodes n'ont été appliquées qu'à de petits clusters ou à des clusters plus grands dont les minima globaux sont particulièrement stables, tels que LJ₅₅. Il est également difficile de tirer des conclusions définitives sur l'efficacité des différentes méthodes lorsque le nombre de recherches employées est faible.

varie considérablement. Cependant, il semble raisonnable de suggérer deux obstacles que toute approche d'optimisation globale supposée devrait s'efforcer de franchir. Le premier est l'emplacement de l'octaèdre tronqué pour LJ₃₈, et toute méthode qui échoue à ce test a peu de chances d'être utile. Le deuxième obstacle est l'emplacement du décaèdre Marks pour LJ₇₅; ce problème constitue un test beaucoup plus sévère pour une recherche non faussée et qui ne semble pas avoir été passé jusqu'au présent travail.

Les résultats d'optimisation globale les plus probants pour les grappes de LJ rapportés à ce jour sont ceux des algorithmes génétiques.^{16,30,33,34} Ces méthodes imitent certains aspects de l'évolution biologique : une population de grappes évolue vers une faible énergie par mutation et accouplement des structures, et sélection de celles qui ont une faible énergie potentielle. Pour réussir, les nouvelles configurations produites par la "manipulation génétique" sont mises en correspondance avec les minima par un algorithme d'optimisation locale tel que la méthode du gradient conjugué. L'étude de Deaven *et al.* est particulièrement impressionnante, car ces chercheurs ont égalé ou battu tous les minima énergétiques les plus bas qu'ils connaissaient jusqu'à $N = 100$, y compris l'octaèdre tronqué (bien qu'ils aient probablement manqué les minima globaux à $N = 69$ et 75-78). Niesse et Mayne ont également pu localiser l'octaèdre tronqué LJ₃₈ et rapportent que cette structure a pris environ 25 fois plus de temps à trouver que les minima globaux icosaédriques des tailles voisines.

Une autre classe de techniques d'optimisation globale, parfois appelée méthodes de déformation de l'hypersurface, tente de simplifier le problème en appliquant une transformation au PES qui le lisse et réduit le nombre de minima locaux.^{35,36} Le minimum global de la PES déformée est ensuite reporté sur la surface d'origine dans l'espoir de retrouver le minimum global de la PES d'origine. Les distinctions entre les différentes méthodes de ce type résident dans le type de transformations utilisées, qui incluent l'application de l'équation de diffusion,^{37,38} l'augmentation de la portée du potentiel,^{39,40} et le déplacement de la position du minimum du potentiel vers l'origine.⁴¹ Les performances des méthodes de déformation des hypersurfaces ont été variables : l'approche par déplacement du potentiel a permis de trouver l'octaèdre tronqué à 38 atomes, mais d'autres chercheurs ont fait état de difficultés^{37,38} pour les cas triviaux de LJ₈ et LJ₉ où il n'y a que 8 et 21 minima sur le PES, respectivement.

Bien qu'intuitivement séduisant, le problème de l'hypersurface de déformation des surfaces est qu'il n'y a aucune garantie que le minimum global de la PES déformée correspondra au minimum global de la surface d'origine. Cette difficulté est clairement illustrée par la suggestion de Stillinger et Stillinger d'augmenter la portée du potentiel :³⁹ Il a été démontré

que le minimum global peut en fait dépendre de manière assez sensible de la portée du potentiel, avec l'apparition de nombreuses transitions "induites par la portée".^{14,42}

D'autres méthodes comprennent celles basées sur le "recuit". Ces approches tirent parti de la simplification du paysage de l'énergie libre qui se produit à haute température.

Le PES est une méthode de calcul de la température et tente de suivre le minimum global de l'énergie libre à mesure que la température diminue. À zéro Kelvin, le minimum global de l'énergie libre et le minimum global du PES doivent coïncider. Le recuit simulé standard⁴³ a été utilisé par Wille pour trouver quelques nouveaux minima à de petites tailles⁹ mais ne semble pas avoir été appliqué systématiquement aux grappes de LJ. Des variantes plus sophistiquées de cette technique comprennent le recuit à densité gaussienne et le recuit à densité gaussienne analogues,⁴⁴⁻⁴⁷ mais là encore, certains semblent échouer à de petites doses. les tailles.^{46,47}

La difficulté avec les méthodes de recuit est que, si le minimum global d'énergie libre change à basse température où la relaxation dynamique est lente, les algorithmes resteront bloqués dans la structure correspondant au minimum global d'énergie libre à haute température. Ces méthodes sont donc susceptibles d'éprouver des difficultés à trouver les minima globaux pour LJ₃₈ et LJ₇₅. Dans le langage utilisé dans la littérature récente sur le repliement des protéines,⁴⁸ le recuit échoue lorsque $T_f < T_g$, où T_f est la température de "repliement" en dessous de laquelle l'énergie potentielle globale et les minima d'énergie libre coïncident, et T_g est la température de "verre" à laquelle le système est effectivement piégé dans un minimum local.

Une autre méthode qui tente de réduire les effets des barrières sur le PES fait appel à l'effet tunnel quantique. L'approche Monte Carlo de la diffusion est utilisée pour trouver la fonction d'onde de l'état fondamental, qui devrait se localiser au niveau du minimum global lorsque \hbar est réduit à zéro.⁴⁹ Une approche plus rigoureuse a été appliquée par Maranas et Floudas, qui ont trouvé des limites supérieures et inférieures pour l'énergie du minimum global. Cependant, le coût de cette méthode, qui s'élève à 2^N avec le nombre d'atomes, signifie qu'elle n'a été utilisée qu'à des fins de recherche.

utilisé pour les petits systèmes.^{50,51} La plupart des études susmentionnées, ainsi que la "méthode du pivot" récemment décrite⁵²⁻⁵⁴ et "recherche taboue",^{55,56} n'ont pas encore prouvé leur utilité en franchissant le premier obstacle pour la LJ₃₈ suggéré ci-dessus. Toutefois, cela ne signifie pas nécessairement que ces approches doivent être écartées, car certains auteurs n'ont appliqué leurs algorithmes qu'à des grappes plus petites et n'ont peut-être pas effectué suffisamment de recherches pour parvenir à une convergence.

Dans ce travail, nous présentons les résultats d'une technique d'optimisation globale par "saut de bassin" pour les amas de Lennard-Jones. Toutes les structures connues ayant la plus faible énergie jusqu'à $N = 110$ ont été localisées avec succès, y compris trois minima qui n'avaient pas été signalés auparavant (voir les tableaux 1 et 2). (Voir tableaux 1 et 2.) Cette méthode est également le premier algorithme non biaisé à trouver

les minima globaux basés sur le décaèdre de Marks autour de LJ₇₅ et LJ₁₀₂. Pour référence, nous rassemblons les résultats plutôt épars précédemment rapportés pour les amas de LJ afin de fournir un catalogue complet des énergies et des groupes de points des minima d'énergie les plus bas que nous connaissons. Les résultats ont été rassemblés dans la première entrée de la base de données des amas de Cambridge à l'adresse <http://brian.ch.cam.ac.uk>.

II. MÉTHODE

La présente approche a été guidée par des travaux antérieurs sur les paysages énergétiques qui ont identifié les caractéristiques permettant au système de localiser efficacement son minimum global.⁴⁸ En particulier, l'analyse de paysages énergétiques modèles à l'aide d'une approche d'équation maîtresse pour la dynamique, a fourni de bonnes preuves qu'une telle surface devrait avoir un grand gradient d'énergie potentielle et les énergies d'état de transition ou les barrières de réarrangement les plus basses possibles.²⁵ Ces résultats suggèrent immédiatement une manière simple de transformer la PES qui ne modifie pas le minimum global, ni les énergies relatives des états de transition ou les barrières de réarrangement locales minima. Nous considérons l'énergie transformée E^* définie par :

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

où X représente le vecteur à $3N$ dimensions des coordonnées nucléaires et \min signifie qu'une minimisation de l'énergie est effectuée à partir de X . Dans le présent travail, les minimisations de l'énergie ont été effectuées à l'aide de la variante Polak-Ribière de l'algorithme du gradient conjugué.⁵⁷ Ainsi, l'énergie en tout point de l'espace de configuration est assignée à celle du minimum local obtenu par la technique d'optimisation de la géométrie donnée, et le PES est cartographié sur un ensemble d'escaliers interpénétrés avec des plateaux correspondant à l'ensemble des configurations qui conduisent à un minimum donné après l'optimisation. La figure 2 présente une vue schématique de la topographie en escalier qui résulte de cette transformation. Ces plateaux, ou bassins d'attraction, ont été visualisés dans des travaux antérieurs afin de comparer l'efficacité de différentes techniques de recherche d'états de transition.^{58,59}

L'énergie

A chaque étape, toutes les coordonnées ont été déplacées par un nombre aléatoire dans l'intervalle $[-1, 1]$ fois la taille de l'étape, qui a été ajustée pour donner un ratio d'acceptation de 0,5. La nature de la surface transformée a permis des pas relativement grands, entre 0,36 et 0,40. Pour chaque groupe de l'intervalle considéré

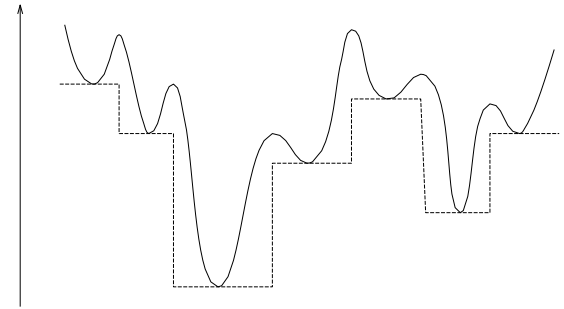


FIG. 2. Schéma illustrant les effets de notre transformation énergétique pour un exemple unidimensionnel.

La ligne continue représente l'énergie de la surface originale et la ligne en pointillé l'énergie transformée, E^* .

Le paysage énergétique de la fonction $E(X)$ a été exploré à l'aide d'une simulation Monte Carlo canonique à une température réduite *constante* de 0,8.

sept essais distincts ont été effectués. Cinq d'entre elles consistaient chacune en 5000 étapes de Monte Carlo à partir de différentes configurations d'atomes générées aléatoirement et confinées dans une sphère de rayon 5,5 unités réduites. Les optimisations géométriques ultérieures ont utilisé un récipient de rayon un plus la valeur requise pour contenir le même volume par atome que la cellule primitive fcc. Le conteneur ne devrait avoir que peu d'effet sur nos résultats et n'est nécessaire que pour empêcher la dissociation pendant les optimisations du gradient conjugué.

Le critère de convergence employé pour les optimisations du gradient conjugué utilisées dans les mouvements de Monte Carlo n'a pas besoin d'être très strict. Dans le présent travail, nous avons exigé que le gradient quadratique moyen (RMS) tombe en dessous de 0,01 en unités réduites et que l'énergie varie de moins de

0,1 φ entre les étapes consécutives de la recherche du gradient conjugué. Au départ, il semblait qu'une tolérance de 0,1 pour le gradient RMS était satisfaisante, mais il s'est avéré par la suite que cela posait des problèmes pour les grappes contenant plus d'une soixantaine d'atomes. Les structures les moins énergétiques obtenues au cours de la simulation canonique ont été sauvegardées et réoptimisées avec des tolérances de 10^{-4} et 10^{-9} pour la force RMS et la différence d'énergie, respectivement. Les énergies finales sont précises à environ six décimales.

Plusieurs autres techniques ont été utilisées dans ces calculations, à savoir l'ensemencement, la congélation et les déplacements angulaires. Nous avons utilisé ici l'énergie de paires par atome, $E(i)$, définie comme suit

$$E(i) = 4\varphi \sum_{j \neq i} \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6}, \quad (3)$$

de sorte que l'énergie totale est

$$E = \frac{1}{2} \sum_i E(i). \quad (4)$$

Si l'énergie de la paire la plus élevée dépasse une fraction α de l'énergie de la paire la plus basse, un déplacement angulaire est employé pour l'atome en question, tous les autres atomes restant fixes. α a été ajusté pour donner un ratio d'acceptation des déplacements angulaires de 0,5 et a généralement convergé entre 0,40 et 0,44. Chaque déplacement angulaire consistait à choisir des coordonnées polaires sphériques ϑ et φ aléatoires pour l'atome en question, en prenant l'origine au centre de masse et en remplaçant le rayon par la valeur maximale dans l'amas.

Les deux séries restantes pour chaque taille consistaient en seulement 200 étapes de Monte Carlo à partir des minima globaux obtenus pour les groupes contenant un atome de plus et un atome de moins. Au départ du LJ_{N-1} , les $N - 1$ atomes ont été gelés pendant les

ont été prises directement entre les minima en utilisant les vecteurs propres pour calculer les voies d'accès.²⁶ Cette dernière méthode est similaire à celle décrite récemment par Barkema et Mousseau⁶⁰ dans leur recherche de configurations bien détendues dans les verres. Bien que le coût de calcul des recherches d'états de transition rende probablement cette méthode peu compétitive pour l'optimisation globale, notre étude a illustré l'avantage possible de travailler dans un espace dans lequel seuls les minima sont présents. L'algorithme de saut de bassin diffère en ce qu'il est appliqué dans l'espace de configuration à une surface transformée, plutôt que dans un espace discret de minima, et que les étapes sont prises de manière stochastique. Les algorithmes génétiques décrits par Deaven *et al.*¹⁶ et Niesse et Mayne³⁰ utilisent la minimisation du gradient conjugué pour affiner les minima locaux qui constituent la population de structures qui évoluent dans leur procédure. Par conséquent, ces auteurs étudient en fait la même surface transformée que celle décrite ci-dessus, mais l'explorent d'une manière assez différente. Nous pensons que le succès de leurs méthodes est

au moins en partie à cause de l'utilisation implicite de la surface transformée \tilde{E} .

La transformation du PES réduit également les barrières à la dissociation. Par conséquent, pour éviter l'évaporation, on peut soit placer la grappe dans un récipient bien ajusté, soit réinitialiser les coordonnées du point actuel dans l'espace de configuration à celles du minimum après chaque étape réussie. Dans le présent document, nous avons utilisé cette dernière solution et l'approche actuelle est essentiellement la même.

même que l'algorithme de minimisation de Monte Carlo de Li et Scheraga,⁶¹ qui l'ont appliqué à la recherche de l'indice de conformité.

tionnel du pentapeptide [Met⁵] jenképhaline. Une méthode similaire a récemment été utilisée par Baysal et 100 premières étapes, au cours desquelles seuls des mouvements angulaires ont été tentés pour l'atome restant, à partir d'une position aléatoire à l'extérieur du noyau. En partant de LJ_{N+1} , l'atome ayant l'énergie de paire la plus élevée, $E(i)$, a été supprimé et 200 déplacements Monte Carlo non restreints ont été tentés à partir de la géométrie résultante.

L'algorithme de saut de bassin ci-dessus partage une philosophie commune avec notre approche précédente dans laquelle les étapes

Meirovitch⁶² pour rechercher l'espace conformationnel des polypeptides cycliques.

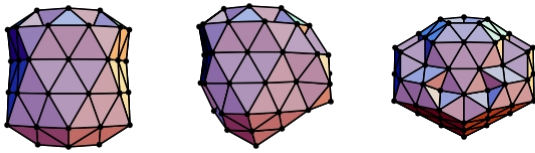


FIG. 3. Minima globaux de Lennard-Jones qui n'ont pas été signalés précédemment.

III. RÉSULTATS

L'algorithme de saut de bassin a localisé avec succès tous les minima les plus bas connus jusqu'à LJ_{110} , y compris toutes les structures non icosaédriques illustrées dans la figure 2 (tailles 38, 75, 76, 77, 102, 103 et 104) et trois nouveaux géomes basés sur des icosaèdres illustrés dans la figure 3 (tailles 69, 78 et 107). Nous pensons que c'est la première fois que l'un des six minima globaux décaédriques a été localisé par un algorithme non biaisé. Le nombre total de recherches a été fixé dans nos calculs pour fournir un critère de référence simple. En fait, la plupart des minima globaux ont été localisés par un algorithme non biaisé.

Les minima globaux pour les plus petites grappes ont été trouvés dans plus d'une des exécutions de Monte Carlo. Les minima globaux pour les plus petits groupes ont été localisés à quelques pas dans chacune des sept exécutions. Pour donner une meilleure idée des performances de l'algorithme, nous allons fournir quelques détails supplémentaires pour les tailles avec des minima globaux non icosaédriques ou des minima globaux icosaédriques nouvellement découverts.

Pour LJ₃₈, l'octaèdre tronqué a été trouvé dans quatre des cinq plus longues séries nonensemencées ; le premier succès s'est produit dans un millier de pas de Monte Carlo en moyenne. Il n'est pas surprenant que le minimum global n'ait pas été localisé dans les séries plus courtes commençant par les minima globaux sans rapport structurel pour $N = 37$ et 39 .

Pour le LJ₇₅, le minimum global n'a été trouvé que dans l'une des plus longues séries de Monte Carlo, et à nouveau dans la courte série du minimum global pour le LJ₇₆. Cependant, ce dernier minimum n'a été trouvé que dans les courtes séries alimentées par les décaèdres LJ₇₅ et LJ₇₇. De même, le minimum global pour LJ₇₇ n'a été trouvé que dans la courte série initiée à partir du décaèdre LJ₇₆. Le minimum global décaédrique pour LJ₇₅ a été trouvé dans quatre des 100 exécutions Monte Carlo de 5 000 pas chacune, une fréquence qui correspond assez bien à nos résultats pour LJ₇₅, LJ₇₆ et LJ₇₇. Une exécution réussie nécessite une géométrie initiale qui tombe dans la zone d'attraction du décaèdre ; toutes les autres exécutions produisent le minimum icosaédrique le plus bas, après quoi le décaèdre n'est jamais trouvé. Il serait évidemment possible de localiser plus efficacement les minima globaux basés sur les décaèdres en biaisant la configuration de départ, mais notre intention était d'analyser les performances d'un algorithme non biaisé dans le présent travail.

Le schéma pour LJ₇₅-LJ₇₇ se répète pour LJ₁₀₂-LJ₁₀₃. Pour LJ₁₀₂, le minimum global décaédrique a été localisé dans l'une des plus longues exécutions de Monte Carlo et dans l'exécution courte ensemencée à partir du minimum global de LJ₁₀₃. Les minima décaédriques pour LJ₁₀₃ et LJ₁₀₄ n'ont été trouvés que dans des séries courtes amorcées à partir de décaèdres plus grands ou plus petits. Le minimum global décaédrique pour LJ₁₀₂ a été trouvé dans trois des 100 exécutions de Monte Carlo de 5 000 pas chacune.

Les trois nouveaux minima globaux icosaédriques ont tous un atome manquant à un sommet de l'icosaèdre de Mackay sous-jacent (figure 3). Il s'agit d'une possibilité que Northby n'a pas envisagée dans sa recherche restreinte de l'espace de configuration icosaédrique. Le nouveau minimum global de LJ₆₉ a été trouvé dans trois des cinq séries de Monte Carlo les plus longues et dans la série courte initiée à partir de LJ₇₀. Le nouveau minimum global pour le LJ₇₈ n'a été trouvé que dans l'exécution courte à partir du LJ₇₉. Le nouveau minimum pour le LJ₁₀₇ a été trouvé dans l'une des séries de Monte Carlo les plus longues et dans la série la plus courte provenant du LJ₁₀₈.

Nous avons également effectué quelques essais préliminaires pour LJ₁₉₂ et LJ₂₀₁, tailles auxquelles un décaèdre de Marks complet et un octaèdre tronqué complet apparaissent, respectivement. Pour LJ₁₉₂, le décaèdre de Marks a une énergie de -1175.697144. Cette structure n'a pas été trouvée lors de 100 exécutions MC de 10000 pas chacune ; au lieu de cela, le minimum le plus bas localisé avait une énergie de -1174.919801. Pour LJ₂₀₁, l'octaèdre tronqué a une énergie de -1232,731497. Comment...

Nous avons localisé une structure d'énergie - 1236.124253 qui est basée sur l'empaquetage icosaédrique. Ce minimum a été trouvé dans trois des 50 exécutions MC de 10 000 pas chacune. Pour ces systèmes plus importants, une plus grande efficacité pourrait probablement être obtenue en faisant varier la température et d'autres paramètres de la recherche MC.

IV. CONCLUSIONS

Nous avons présenté les résultats d'une approche de "saut de bassin" ou de⁶¹ Nous avons présenté les résultats d'une approche de "saut de bassin" ou de "minimisation de Monte Carlo" pour l'optimisation globale d'amas atomiques liés par le potentiel de Lennard-Jones contenant jusqu'à 110 atomes. Tous les minima les plus bas connus ont été localisés avec succès, y compris les sept structures basées sur l'empaquetage fcc ou décaédrique et trois nouveaux minima globaux basés sur les icosaèdres. Parmi ces dix dernières structures, seule la plus petite a été localisée auparavant par un algorithme non biaisé, à notre connaissance.

La méthode est basée sur une déformation de l'hypersurface dans laquelle la surface d'énergie potentielle (PES) est convertie en un ensemble de plateaux correspondant chacun à un bassin d'attraction d'un minimum local sur la PES d'origine. Ce processus supprime toutes les régions d'état de transition mais n'affecte pas les énergies des minima. Sur la PES originale, la plupart des trajectoires qui s'approchent de la frontière entre deux bassins d'attraction sont renvoyées en raison de l'énergie potentielle élevée ; ce n'est que si la trajectoire se trouve le long d'une vallée d'état de transition que le passage entre les bassins devient probable. En revanche, sur le PES transformé, il est possible pour le système de sauter d'un bassin à l'autre en tout point de la frontière du bassin, ce qui réduit considérablement l'échelle de temps pour les mouvements entre bassins. Nous supposons que le succès d'un algorithme génétique précédent appliqué aux mêmes grappes peut être au moins partiellement dû au fait que le même espace est implicitement pris en compte dans cette approche.¹⁶

L'efficacité de l'approche actuelle pourrait sans doute être améliorée en la combinant avec d'autres technologies.

Le raccourci le plus évident consisterait à ne pas partir de configurations initiales aléatoires mais de semences présentant des morphologies décaédriques, icosaédriques ou fcc. Nous avons déjà vérifié qu'un tel biais est effectivement efficace, mais notre objectif dans le présent document était d'évaluer les performances de l'algorithme non biaisé. La température à laquelle nous avons effectué nos simulations de Monte Carlo n'a pas non plus été optimisée de manière systématique.

Enfin, comme nous l'avons noté dans l'introduction, l'optimisation globale des amas de Lennard-Jones

pour la plupart des tailles est une tâche relativement facile. Un test plus rigoureux et plus général est fourni par les amas de Morse qui présentent un comportement structural différent en fonction de la portée du potentiel.^{14,42} A courte distance, la tâche est particulièrement difficile car le PES est très accidenté - le nombre de minima²⁹ et la hauteur des barrières⁶³ le nombre de minima et la hauteur des barrières augmentent à mesure que la portée diminue.

TABLEAU I. Minima globaux du LJN pour $N \leq 110$. Les références dans lesquelles chaque minimum a été rapporté pour la première fois (à notre connaissance) sont données, et † indique le présent travail. Nous avons l'intention de maintenir une base de données actualisée des énergies et des coordonnées des amas LJ et Morse sur notre site web : <http://brian.ch.cam.ac.uk>

N	Groupe de points	Énergie/ ρ	Réf.	N	Groupe de points	Énergie/ ρ	Réf.
2	$D\infty h$	-1.000000	2	57	C_s	-288.342625	10
3	$D3h$	-3.000000	2,3	58	$C3v$	-294.378148	10
4	T_d	-6.000000	2,3	59	$C2v$	-299.738070	10
5	$D3h$	-9.103852	2,3	60	C_s	-305.875476	10
6	O_h	-12.712062	2,3	61	$C2v$	-312.008896	10
7	$D5h$	-16.505384	2,3	62	C_s	-317.353901	10
8	C_s	-19.821489	2,3	63	$C1$	-323.489734	10
9	$C2v$	-24.113360	2,3	64	C_s	-329.620147	10
10	$C3v$	-28.422532	2	65	$C2$	-334.971532	12
11	$C2v$	-32.765970	2	66	$C1$	-341.110599	11,12
12	$C5v$	-37.967600	2	67	C_s	-347.252007	10
13	I_h	-44.326801	2,3	68	$C1$	-353.394542	10
14	$C3v$	-47.845157	2,3	69	$C5v$	-359.882566	†
15	$C2v$	-52.322627	2	70	$C5v$	-366.892251	10
16	C_s	-56.815742	2	71	$C5v$	-373.349661	10
17	$C2$	-61.317995	7	72	C_s	-378.637253	11
18	$C5v$	-66.530949	2	73	C_s	-384.789377	10
19	$D5h$	-72.659782	2	74	C_s	-390.908500	10
20	$C2v$	-77.177043	2	75	$D5h$	-397.492331	14
21	$C2v$	-81.684571	2	76	C_s	-402.894866	14
22	C_s	-86.809782	10	77	$C2v$	-409.083517	14
23	$D3h$	-92.844472	8	78	C_s	-414.794401	†
24	C_s	-97.348815	9	79	$C2v$	-421.810897	10
25	C_s	-102.372663	2	80	C_s	-428.083564	10
26	T_d	-108.315616	2	81	$C2v$	-434.343643	10
27	$C2v$	-112.873584	10	82	$C1$	-440.550425	10
28	C_s	-117.822402	10	83	$C2v$	-446.924094	10
29	$D3h$	-123.587371	2	84	$C1$	-452.657214	10
30	$C2v$	-128.286571	10	85	$C3v$	-459.055799	10
31	C_s	-133.586422	10	86	$C1$	-465.384493	10
32	$C2v$	-139.635524	10	87	C_s	-472.098165	10
33	C_s	-144.842719	10	88	C_s	-479.032630	16
34	$C2v$	-150.044528	10	89	$C3v$	-486.053911	10
35	$C1$	-155.756643	10	90	C_s	-492.433908	10
36	C_s	-161.825363	10	91	C_s	-498.811060	10
37	$C1$	-167.033672	10	92	$C3v$	-505.185309	10
38	O_h	-173.928427	13,14	93	$C1$	-510.877688	10
39	$C5v$	-180.033185	10	94	$C1$	-517.264131	10
40	C_s	-185.249839	10	95	$C1$	-523.640211	10
41	C_s	-190.536277	10	96	$C1$	-529.879146	10
42	C_s	-196.277534	10	97	$C1$	-536.681383	10
43	C_s	-202.364664	10	98	C_s	-543.642957	16
44	$C1$	-207.688728	10	99	$C2v$	-550.666526	10
45	$C1$	-213.784862	10	100	C_s	-557.039820	10
46	$C2v$	-220.680330	10	101	$C2v$	-563.411308	10
47	$C1$	-226.012256	10	102	$C2v$	-569.363652	15
48	C_s	-232.199529	10	103	C_s	-575.766131	15
49	$C3v$	-239.091864	10	104	$C2v$	-582.086642	15
50	C_s	-244.549926	10	105	$C1$	-588.266501	10
51	$C2v$	-251.253964	10	106	$C1$	-595.061072	10
52	$C3v$	-258.229991	10	107	C_s	-602.007110	†
53	$C2v$	-265.203016	10	108	C_s	-609.033011	10
54	$C5v$	-272.208631	10	109	$C1$	-615.411166	10
55	I_h	-279.248470	4	110	C_s	-621.788224	10
56	$C3v$	-283.643105	10				

TABLEAU II. Minima icosaoédriques de plus faible énergie à des tailles correspondant à des minima globaux non icosaoédriques.

N	Groupe de points	Énergie/ ρ	Réf.
38	C	-173.252378	16
75	C ₄	-396.282249	14
76	C	-402.384580	12
77	C ₁	-408.518265	12
102	C _s	-569.277721	10
103	C	-575.658879	10
104	C ₁	-582.038429	10

REMERCIEMENTS

Nous remercions la Royal Society (D.J.W.) et le Engineering and Physical Sciences Research Council (J.P.K.D.) pour leur soutien financier.

¹L 'ampleur de cet intérêt peut être mesurée, par exemple, par ample, le fait que l'article classique sur le recuit simulé de Kirkpatrick *et al*, cité ci-dessous, a été cité plus de 2 600 fois.

² M. R. Hoare et P. Pal, Adv. Phys. 20, 161 (1971).

³ M. R. Hoare et P. Pal, Nature (Physical Science) 230, 645 (1971).

⁴ M. R. Hoare et P. Pal, Nature (Physical Science) 236, 35 (1972).

⁵ M. R. Hoare et P. Pal, Adv. Phys. 24, 645 (1975).

⁶ M. R. Hoare, Adv. Chem. Phys. 40, 49 (1979).

⁷ D. L. Freeman et J. D. Doll, J. Chem. Phys. 82, 462 (1985).

⁸ J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult et G. Torchet, Surf. Sci. 156, 370 (1985).

⁹ L. T. Wille, Chem. Phys. Lett. 133, 405 (1987).

¹⁰ J. A. Northby, J. Chem. Phys. 87, 6166 (1987).

¹¹ T. Coleman et D. Shalloway, J. Global Optimization 4, 171 (1994).

¹² G. L. Xue, J. Global Optimization 4, 425 (1994).

¹³ J. Pillardy et L. Piela, J. Phys. Chem. 99, 11805 (1995).

¹⁴ J. P. K. Doye, D. J. Wales et R. S. Berry, J. Chem. Phys. 103, 4234 (1995).

¹⁵ J. P. K. Doye et D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. 247, 339 (1995).

¹⁶ D. M. Deaven, N. Tit, J. R. Morris et K. M. Ho, Chem. Phys. Lett. 256, 195 (1996).

¹⁷ C. J. Tsai et K. D. Jordan, J. Phys. Chem. 97, 11227 (1993).

¹⁸ La valeur exacte de ce chiffre ne doit pas être prise trop au sérieux car elle dépend sensiblement de la forme fonctionnelle utilisée pour ajuster les résultats de Tsai et

la forme $\exp(a + bN)$, mais si l'on utilise plutôt la forme $\exp(a + bN + cN^2)$, l'estimation est de l'ordre de 10^{259} minima.

¹⁹ A. L. Mackay, Acta Cryst. 15, 916 (1962).

²⁰ R. E. Kunz et R. S. Berry, Phys. Rev. Lett. 71, 3987 (1993).

²¹ R. E. Kunz et R. S. Berry, Phys. Rev. E 49, 1895 (1994).

²²

Pour les tailles plus importantes, la coexistence dans la région de fusion peut entre l'état liquide et les structures défectueuses sur la base du minimum global,^{20,21} et, par conséquent, il serait probablement nécessaire d'effectuer des essais de dynamique moléculaire à deux énergies, d'abord dans la région de fusion, puis à une énergie inférieure à partir de l'une des structures icosaoédriques défectueuses générées.

²³ L. D. Marks, Phil. Mag. A 49, 81 (1984).

²⁴ Ces températures ont été calculées à l'aide de la méthode de su- perposition harmonique (D. J. Wales, Mol. Phys. , 78, 151 (1993)) de la même manière que celle décrite dans la Réf. 14 pour un amas de Morse de 75 atomes lié par le potentiel de Morse. Notez qu'un $\nu(E')$ apparaît incorrectement dans l'équation correspondante dans la Réf. 14.

²⁵ J. P. K. Doye et D. J. Wales, J. Chem. Phys. 105, 8428 (1996).

²⁶ J. P. K. Doye et D. J. Wales, Z. Phys. D 40, 194 (1997).

²⁷ D. R. Nelson et F. Spaepen, Solid State Phys. 42, 1 (1989).

²⁸ J. P. K. Doye et D. J. Wales, Science 271, 484 (1996).

²⁹ J. P. K. Doye et D. J. Wales, J. Phys. B 29, 4859 (1996).

Jordan pour le nombre de minima. La valeur donnée a été obtenue en utilisant

- ³⁰ J. A. Niesse et H. R. Mayne, J. Chem. Phys. 105, 4700 (1996).
- ³¹ C. Barr'ou, S. G'omez, et D. Romero, Appl. Math. Lett. 9, 75 (1996).
- ³² J. T. Ngo, J. Marks et M. Karplus, in *The Protein Folding Problem and Tertiary Structure Prediction*, édité par K. Merz et S. L. Grand (Birkhäuser, Boston, 1994), pp. 433-506.
- ³³ S. K. Gregurick, M. H. Alexander et B. Hartke, J. Chem. Phys. 104, 2684 (1996).
- ³⁴ J. Mestres et G. E. Scuseria, J. Comput. Chem. 16, 729 (1995).
- ³⁵ F. H. Stillinger et T. A. Weber, J. Stat. Phys. 52, 1429 (1988).
- ³⁶ L. Piela, K. A. Olszewski, et J. Pillardy, J. Mol. Struct. (Theochem) 308, 229 (1994).
- ³⁷ J. Kostrowicki, L. Piela, B. J. Cherayil et H. A. Scheraga, J. Phys. Chem. 95, 4113 (1991).
- ³⁸ H. A. Scheraga, Int. J. Quant. Chem. 42, 1529 (1992).
- ³⁹ F. H. Stillinger et D. K. Stillinger, J. Chem. Phys. 93, 6106 (1990).
- ⁴⁰ T. Head-Gordon, F. H. Stillinger et D. K. Stillinger, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 88, 11076 (1991).
- ⁴¹ J. Pillardy, K. A. Olszewski et L. Piela, J. Phys. Chem. 96, 4337 (1992).
- ⁴² J. P. K. Doye et D. J. Wales, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93, 4233 (1997).
- ⁴³ S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt et M. P. Vecchi, Science 220, 671 (1983).
- ⁴⁴ J. Ma, D. Hsu, et J. E. Straub, J. Chem. Phys. 99, 4024 (1993).
- ⁴⁵ J. Ma et J. E. Straub, J. Chem. Phys. 101, 533 (1994).

- ⁴⁶ C. Tsao et C. L. Brooks, J. Chem. Phys. 101, 6405 (1994).
- ⁴⁷ S. Schelstrate et H. Verschelde, J. Phys. Chem. A 42, 1529 (1992).
- ⁴⁸ J. D. Bryngelson, J. N. Onuchic, N. D. Socci et P. G. Wolynes, Proteins : Structure, Function and Genetics 21, 167 (1995).
- ⁴⁹ A. B. Finnila *et al*, Chem. Phys. Lett. 219, 343 (1996).
- ⁵⁰ C. D. Maranas et C. A. Floudas, J. Chem. Phys. 97, 7667 (1992).
- ⁵¹ C. D. Maranas et C. A. Floudas, J. Chem. Phys. 100, 1247 (1994).
- ⁵² A. F. Stanton, R. E. Bleil et S. Kais, J. Comput. Chem. 18, 594 (1997).
- ⁵³ P. Serra, A. F. Stanton, et S. Kais, Phys. Rev. E 55, 1162 (1997).
- ⁵⁴ P. Serra, A. F. Stanton, S. Kais et R. E. Bleil, J. Chem. Phys. 106, 7170 (1997).
- ⁵⁵ D. Cvijovic et J. Klinowski, Science 267, 664 (1995).
- ⁵⁶ S. D. Hong et M. S. Jhon, Chem. Phys. Lett. 267, 422 (1997).
- ⁵⁷ W. H. Press *et al*, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).
- ⁵⁸ D. J. Wales, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88, 653 (1992).
- ⁵⁹ D. J. Wales, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 89, 1305 (1993).
- ⁶⁰ G. T. Barkema et N. Mousseau, Phys. Rev. Lett. 77, 4358 (1996).
- ⁶¹ Z. Li et H. A. Scheraga, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 84, 6611 (1987).
- ⁶² C. Baysal et H. Meirovitch, J. Chem. Phys. 105, 7868 (1996).
- ⁶³ D. J. Wales, J. Chem. Phys. 101, 3750 (1994).