

单母体遗传算法优化 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 14$) 的结构^{*}

张素玲 陈宏善[†] 宋 燕 尹跃洪

(西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

(2006 年 8 月 7 日收到, 2006 年 10 月 14 日收到修改稿)

在传统遗传算法的基础上提出了单母体遗传算法(single-parent genetic algorithm, SPGA), 通过对母体团簇实施两种不同的变异操作对结构进行优化, 给出了分子团簇结构优化的算法实现. 结合 TIP3P 模型势函数, 研究了水分子团簇 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 14$) 的稳定结构. 优化结构和已有理论及实验结果一致. 计算结果表明当 $n < 8$ 时, 平均结合能随 n 增加较快; 当 $n \geq 8$ 时有小的起伏. $n = 4, 8, 10, 12$ 的团簇结构具有较高对称性, 比较稳定.

关键词: 单母体遗传算法, 水分子团簇, 结构优化

PACC: 3120W, 3640

1. 引 言

理论和实验研究都证明, 无论是纯水, 或是大多数的无机、有机溶液, 水都是以分子簇的形式存在的. 通过研究水分子簇, 有望从分子水平对水溶液的行为作出定量的描述, 与目前一些前沿课题的研究, 如酸雨的形成、小水滴成核的机理等直接相关. 水分子簇的结构与性质的研究还可为深层次揭示化学、生命科学和信息科学等领域的许多本质问题提供有利工具^[1]. 近年来已通过实验确定了一些水分子小团簇的真实结构^[2,3]. 对于较小尺寸的水分子团簇, 可以利用精确的从头计算方法进行结构优化^[4-7]. 由于从头计算方法的计算量与基函数数目的 5 或 6 次方成正比, 而团簇的异构体数目随尺寸依指数率增加, 所以很难应用于大尺寸团簇稳定结构的搜寻. 目前确定团簇结构比较有效的方法是 Basin Hopping Monte Carlo (BHMC)^[8-10] 和遗传算法^[11-13]. Wales 和 Hodges 利用 BHMC 方法结合 TIP4P 模型势研究了 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 21$) 的稳定结构^[8]. Niesse^[12] 和 Guimarães^[13] 等人利用遗传算法分别搜索了 $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n \leq 10$ 和 $n = 11-13$ 的稳定结构.

遗传算法是一种十分有效的搜寻团簇全局能量最小结构的方法^[11], 对于原子团簇, 可以把每个原子的坐标直接作为编码. 对于分子团簇的结构优

化, 通常需要在优化过程中保持每个分子的构型不变, 作为基因的编码串应该是表示分子位置与空间取向的自由度变量, 遗传算子也是对它们进行操作, 而能量的计算需要分子中每个原子或某些点(在这些点上置有点电荷或偶极矩)的位置坐标. 与原子团簇结构的优化相比, 分子团簇结构优化的遗传算子实现更为困难. 另一方面, 为了保证解群结构的多样性, 对每代遗传形成的子团簇, 需要比较其结构与解群中每个团簇的结构是否相似, 否则经过若干代遗传后解群中结构将趋向一致. 对于原子团簇, 可以根据每个原子的配位环境对结构进行比较分辨, 而对于分子团簇, 不同团簇结构的比较是一件相当困难的事, 比较方案不当便会使绝大多数的遗传代数直接废弃, 使优化效率很低. 针对分子团簇结构的优化, 本文提出了单母体遗传算法, 给出了一般分子结构优化中遗传算子的实现方案. 结合 TIP3P 经验势函数, 优化了水分子团簇 ($n \leq 14$) 的结构, 优化结构与已有结果比较是一致的.

2. 单母体遗传算法

遗传算法是采用某种编码技术将研究对象的性质进行编码形成“基因”, 通过复制、杂交、变异、选择等操作来模拟个体进化过程. 作为一种结构优化方法用于研究团簇的结构, 遗传算法具有高效和全局

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10347007)资助的课题.

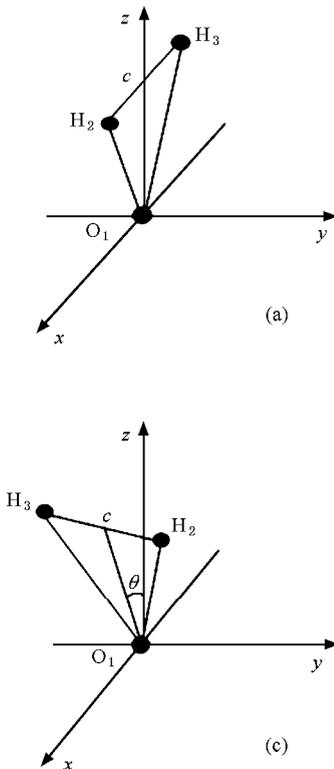
[†] E-mail: chenhs@nwmu.edu.cn

搜索等特点. 对原子团簇, 将原子坐标作为编码. 对分子团簇能量的计算方案不同, 分子团簇的自由度及编码方案亦不相同. 在通常采用的经验势函数或半经验能量方案中, 把分子作为刚体, 则每个分子用 3 个位置坐标和 3 个空间取向自由度表示. 由 n 个分子形成的团簇有 $6n - 3$ 个自由度, 由它们可以形成个体团簇的基因编码. 对团簇结构的优化, 杂交操作 (mating operator) 一般是从父代解群中随机选取两个团簇, 对两个团簇各取一半进行拼接得到新的子代团簇. 变异操作 (mutation operator) 则通过对部分自由度进行多次随机的小步长移动实现. 通过杂交或 (和) 变异操作得到新的子代团簇后, 将其结构进行局域优化, 可以通过模拟退火、共轭梯度等方法实现. 然后选择算子 (selection operator) 依据能量最低原理对子代团簇进行筛选.

对于分子团簇, 每个分子的取向可以通过分子中某个固定方向的方位角以及分子中某个固定平面相对于此方向转过的角度来表征. 这样做便于遗传算子的实现以及通过内坐标进行分子自由度变量与各原子坐标之间的转化.

2.1. 分子结构表征

把一个刚性分子按任意方向放在空间任意位置



需要 3 个位置坐标和 3 个取向参数共 6 个独立变量. 选取水分子为模型, 用 O 原子的坐标确定位置, 用水分子的对称轴和水分子平面代表一般分子中的某个固定方向和固定平面, 可以很明了地表示一般分子自由度的确定方法.

O 原子的位置可以先置于原点, 将分子作任意方向转动后, 再将分子整体平移到空间任意位置.

图 1 给出了对水分子取向的操作过程. 把氧原子置于原点使对称轴与 Z 轴重合, 并将分子平面置于 XZ 平面 (图 1(a)). 首先把分子绕 Z 轴转过 χ 角 ($0 \leq \chi \leq 2\pi$) (图 1(b)), 其次把分子绕 Y 轴转过 θ 角 ($0 \leq \theta \leq \pi$) (图 1(c)), 最后再次将分子绕 Z 轴转过 ϕ 角 ($0 \leq \phi \leq 2\pi$) (图 1(d)). 经过 3 次旋转可以把分子放在空间任意方向, 而这样的操作顺序使得旋转角 (θ, ϕ) 是对称轴在球坐标系中的方位角, χ 是分子平面与对称轴所在经圈 (图 1(d) 中过 c 点的虚线) 之间的夹角, 这种简单的几何关系对于遗传算子的实现以及通过内坐标给出分子中各原子坐标与分子自由度之间的转换是非常必要和方便的.

2.2. 遗传算子

在我们的单母体遗传算法中, 使用了两种不同

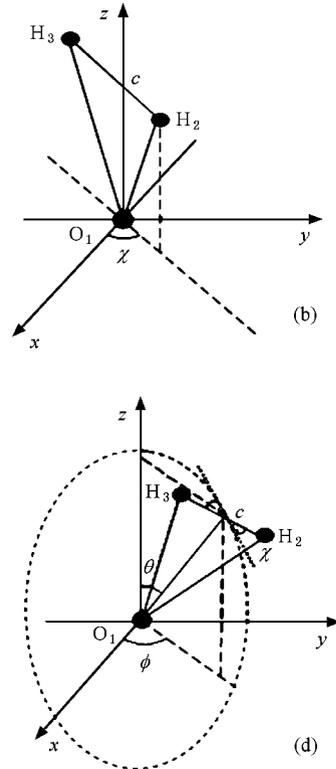


图 1 水分子结构的表征

的变异算子.一种是传统的变异算子,即把团簇中部分分子的自由度进行多次随机的小步长移动,它的实现是直接的.

我们使用的另一个变异算子是相当于多母体遗传算法中的杂交操作,即把团簇沿任意方向转过任意角度后切取一半与原结构中的另一半拼接.将团簇绕任意方向转任意角度,团簇中各分子方位角的变换关系是非常复杂的,直接使用分子的自由度变量,该操作是很难实现的,而对原子的直角坐标进行操作则可容易实现.

对分子的直角坐标操作后,必须再找回每个分子的自由度参数.因为在变异操作后,需要利用共轭梯度、模拟退火等优化方法将团簇结构弛豫到局域极小位置,在局域优化中必须对分子的自由度进行操作以保证分子构型不变.通过直角坐标和球坐标的关系,我们很容易确定对称轴上 C 点的位置并由此确定方位角 (θ, ϕ) ,而自由度 χ 是 H_2, H_3 连线与 C 点经线切向的夹角,利用内积关系也比较容易确定.需要特别指出的是,在这里利用反三角函数确定各角度的正负及象限时需要格外小心.

以上通过直角坐标找回分子自由度参数的方法对于任何分子团簇的优化是普适的.

本文的计算程序中,我们利用并列的两个变异算子,有效地提高优化效率.程序的简要流程如图 2 所示.计算中选取变异算子 1 的概率为 0.3,变异算子 2 的概率为 0.7 时优化效率较高.局域优化采用共轭梯度法将变异所得的子代团簇弛豫到邻近的能量极小位置.收敛条件是进行 5000 代循环最低能量结构不发生变化.

3. TIP n P 势能函数

经验势函数被普遍用来研究分子团簇的结构, TIP n P 系列势函数被成功地应用于水分子的结构优化^[13]. TIP4P^[8]和 TIP5P^[14,15]能更好的描述水分子簇的势能面,但较简单的 TIP3P 势也能给出比较可靠的结构^[8,12].本文计算中选取的 TIP3P 势模型为^[16,17]

$$V_{\text{cluster}} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n V_{ij}$$

这里 V_{cluster} 表示水分子团簇的势能. V_{ij} 代表团簇中第 i 个和第 j 个水分子间的相互作用能,包括库仑作用和 O-O 之间的 Lennard-Jones 势,具体表达式如下:

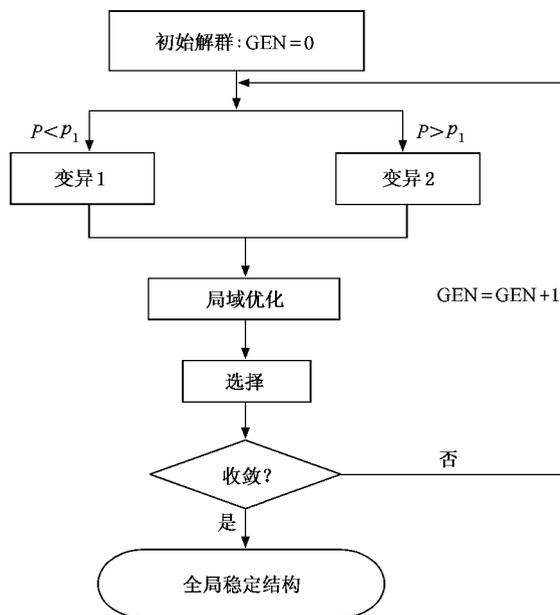


图 2 单母体遗传算法的流程简图

$$V_{ij} = \sum_k^{\text{oni}} \sum_l^{\text{onj}} \frac{q_k q_l e^2}{r_{kl}} + \frac{A}{r_{oo}^{12}} - \frac{C}{r_{oo}^6}$$

q_k 和 q_l 分别是电荷点 k, l 的电量, r_{kl} 表示电荷点 k, l 之间的距离, r_{oo} 为分子 i, j 中氧原子之间的距离. TIP3P 的点电荷都集中在原子上,氧、氢原子的电量分别为 $q_o = -0.834, q_H = 0.417$. $L-J$ 作用的参数 A, C 分别为 $5.82 \times 10^5 \text{ kcal}\text{\AA}^{12}/\text{mol}$ 和 $595.0 \text{ kcal}\text{\AA}^6/\text{mol}$ ($1 \text{ cal} = 4.184\text{J}$).

4. 结果与讨论

4.1. 稳定结构

图 3 给出了用单母体遗传算法优化得到的 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 14$) 团簇的最稳定结构及各结构的结合能.当 $n \leq 5$ 时,水分子团簇中氧原子形成线形或平面环状结构,每个分子形成一个氢键. $(\text{H}_2\text{O})_6$ 为打开的书本结构, $(\text{H}_2\text{O})_8$ 为具有 D_{2d} 对称性的立方体结构; $n = 10, 12$ 时 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 团簇分别为双层五元环和六元环;当 $n = 7, 9, 11, 13, 14$ 时,团簇结构的对称性较差,是以四元环为主形成的笼状结构.

从结构上看,当 $n \leq 10$ ($n = 6$ 除外) 时,我们的结果与 Lee 等用 ab initio 计算的结果一致^[7]. 当 $11 \leq n \leq 13$ 时,我们的结果与文献 [8, 13] 用 TIP3P 势得到的结果一致. 当 $n = 13$ 和 14 时,与文献 [18] 采

用 TIPS2 势优化的结构相同. 我们还用 TIP4P 势函数优化了 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的结构, 最稳定结构为双层立方体, 与 Wales, Hodges^[8] 用 BHMC 结合 TIP4P 势得到的结果一致; 在 TIP3P 势下双层六元环的能量比双层立方体的能量低 2.057 kcal/mol; 而在 TIP4P 势下双层立方体的能量比双层六元环的能量低 4.504 kcal/mol. 对于六聚水 $(\text{H}_2\text{O})_6$, 理论计算和实验都表明平面环状结构和笼状结构是能量差别极小的两个

异构体^[2,4], 但我们得到的是书本状非平面环, 所以我们又用 TIP3P 和 TIP4P 势对六聚水的笼状、平面环状和书本状结构进行了优化, 得到的结合能分别是 -46.258, -47.027, -47.360 kcal/mol (TIP3P) 和 -46.836, -43.974, -45.698 kcal/mol (TIP4P). 这表明利用经验势函数对团簇结构进行优化, 可以给出最稳定的可能异构体结构, 但需要用精确的方法作进一步确认.

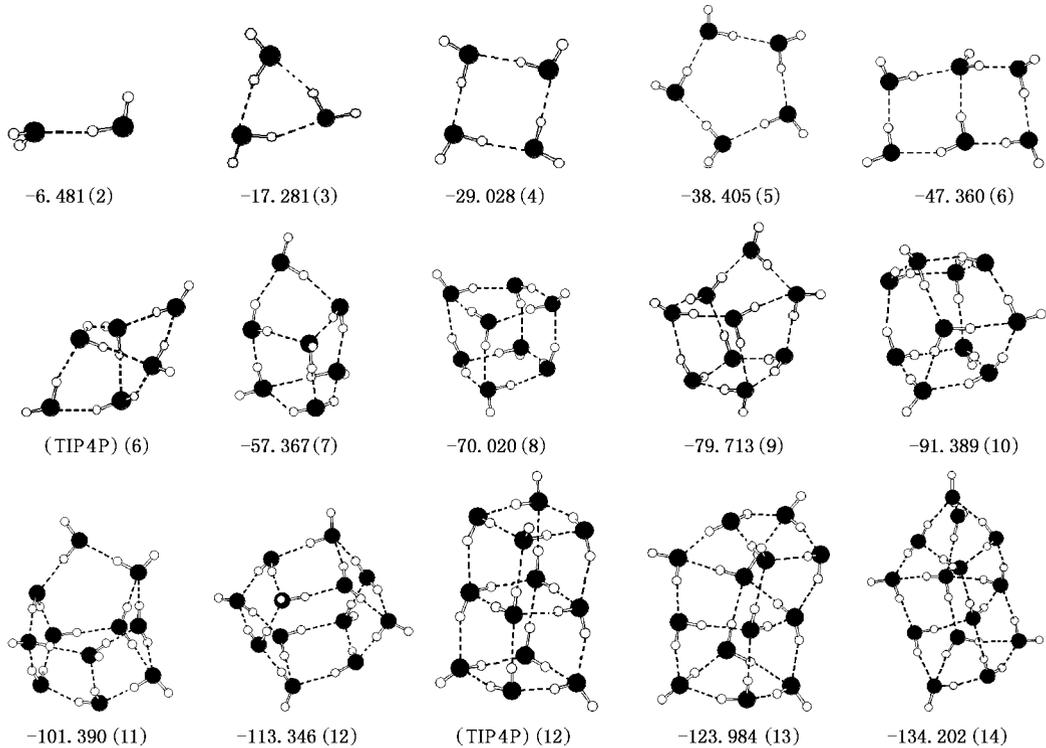


图 3 单母体遗传算法确定的 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 14$) 团簇的稳定 (黑色的表示氧原子, 白色的表示氢原子, 单位 kcal/mol)

4.2. 团簇的稳定性

图 4 给出了 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 团簇的平均结合能 $E_b = E_{\text{cluster}}/n$ 随团簇尺寸的变化. 当 $n < 8$ 时, 平均结合能随团簇尺寸增加很快, 当 $n \geq 8$ 时, 变化趋于平缓并有一定的起伏. 平均结合能的二阶差分 $\Delta_2 E = E_{n+1} + E_{n-1} - 2E_n$ 常用来表征团簇相对稳定性. $\Delta_2 E$ 越大, 则相应团簇的结构越稳定. 图 5 给出了 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 团簇结合能的二阶差分随团簇尺寸大小的变化关系, 当 $n = 4, 8, 10, 12$ 时, 团簇的结构比较稳定, 从图 3 看出这些结构均具有较高的对称性.

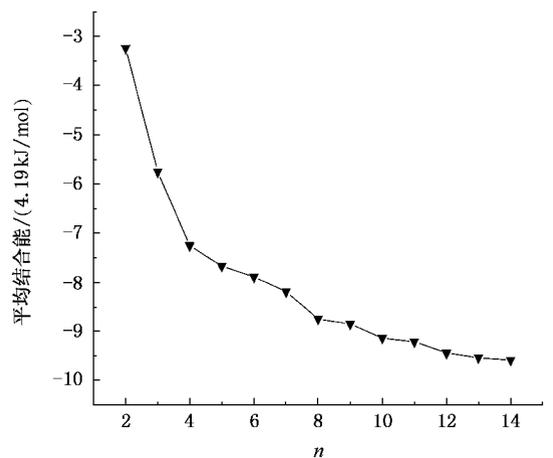


图 4 平均结合能随团簇尺寸变化

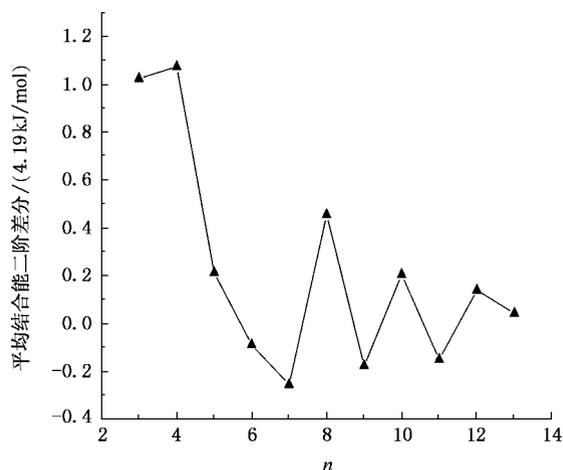


图 5 平均结合能二阶差分随团簇尺寸的变化

5. 结 论

针对分子团簇结构的优化,提出了单母体遗传算法(SPGA),并给出了遗传算子的实现方案.采用 TIP3P 势能函数优化了水分子团簇($n \leq 14$)的结构,计算结果与已有的理论及实验结果一致,证明单母体遗传算法是一种高效可靠的全局优化方法.

- [1] Wang S L, Wang R S 2001 *Prog. Chem.* **13** 81 (in Chinese) [王双林、王榕树 2001 化学进展 **13** 81]
- [2] Nauta K, Miller R E 2000 *Science* **287** 293
- [3] Dyke T R 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 492
- [4] Kim K, Jordan K D, Zwier T S 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 11568
- [5] Kim J, Suh S B, Kim K S 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 10077
- [6] Kim J, Majumdar D, Lee H M, Kim K S 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 9128
- [7] Lee H M, Suh S B, Lee J Y, Tarakeshwar P, Kim K S 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 9759
- [8] Wales D J, Hodges M P 1998 *Chem. Phys. Lett.* **286** 65
- [9] Wales D J, Scheraga H A 1999 *Science* **285** 1368
- [10] Li G P, Zhang M L 2004 *Acta. Phys. Sin.* **54** 2873 (in Chinese)

[李公平、张梅玲 2004 物理学报 **54** 2873]

- [11] Wang G H 2000 *Prog. Phys.* **20** 251 (in Chinese) [王广厚 2000 物理学进展 **20** 251]
- [12] Niesse J A, Mayne H R 1997 *J. Comput. Chem.* **18** 1233
- [13] Guimarães F F, Belchior C J, Johnston R L, Roberts C 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 8327
- [14] Mahoney W M, Jorgensen W L 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 8910
- [15] Stern H A, Rittner F, Berne B J, Friensner R A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 2237
- [16] Jorgensen L W 1981 *J. Am. Chem. Soc.* **103** 335
- [17] Jorgensen L W, Chandrasekhar C J, Madura J D, Impey R W, Klein M L 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 926
- [18] Cao Y L, Wang Y S 2004 *Acta Phys. Chim. Sin.* **20** 785 (in Chinese) [曹益林、汪谏松 2004 物理化学学报 **20** 785]

Global geometry optimization of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 14$) using a single-parent genetic algorithm^{*}

Zhang Su-Ling Chen Hong-Shan[†] Song Yan Yin Yue-Hong

(*College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China*)

(Received 7 August 2006 ; revised manuscript received 14 October 2006)

Abstract

A single-parent genetic algorithm (SPGA) is developed from the traditional genetic algorithm to optimize cluster structures. Two mutation operators are used to find the global minimum on the potential surface. The algorithm for optimizing the structure of molecule clusters is proposed. Combined with the TIP3P potential energy, the structures of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 14$) is studied using SPGA. The stable structures obtained are in complete agreement with the reported results obtained theoretically and experimentally. The calculation results show that SPGA is an efficient and reliable method to find the global minimum structure of molecular clusters.

Keywords : single-parent genetic algorithm , water cluster , geometry optimization

PACC : 3120W , 3640

^{*} Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10347007).

[†] Correspondent. E-mail : chenhs@nwnu.edu.cn