

## 杂合型全局优化法优化水分子团簇结构\*

曹益林 汪献松

(河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453002)

**摘要** 基于遗传算法、快速模拟退火及共轭梯度方法提出了一种快速的杂合型全局优化方法 (fast hybrid global optimization algorithm, FHGOA), 并将这一方法应用于 TIP3P 和 TIPS2 模型水分子团簇  $(\text{H}_2\text{O})_n$  结构的优化. 在进行 TIP3P 模型水分子团簇结构的优化过程中, 发现了能量比文献值更低的团簇结构, 且执行效率有较大提高. 把该方法应用到优化 TIPS2 模型的水分子团簇, 发现最优结构和采用 TTM2-F 模型优化的水分子团簇结构在  $n < 17$  时完全相同, 为全表面结构; 而在  $n = 17, 19, 22$  时为单中心水分子笼状结构; 在  $n = 25, 27$  时为双中心水分子笼状结构. 说明随着团簇中水分子个数的增加, 采用 TIPS2 和 TTM2-F 势能函数优化的团簇最优结构有相同的变化趋势.

**关键词:** 杂合型全局优化方法, 水分子簇, 结构优化

**中图分类号:** O641

对水分子团簇的研究一直是理论和实验研究的重要课题. 通过实验手段已经找到了水分子团簇在 2 ~ 13 个水分子范围内的真实结构<sup>[1]</sup>. 量子化学计算也从理论上证实了在水分子数目小于 6 时的团簇结构<sup>[2]</sup>. 然而一方面由于实验手段的限制, 另一方面由于理论研究的复杂性, 使得研究更大的水分子团簇结构较为困难. 最近, 采用简单的势能模型 TIP4P<sup>[3]</sup>和 TIP3P<sup>[4]</sup>对水分子团簇结构的优化获得了较大的发展. 对水分子团簇的优化研究, 在前期主要集中在小的水分子团簇, 一般水分子数目不超过 8 个<sup>[5]</sup>. 随后 Tsai 和 Jordan<sup>[6]</sup>尝试采用蒙特卡罗方法模拟水分子数目为 16 和 20 的最优结构, 但后来的研究证明这些结果仅是局部最优结构<sup>[7]</sup>.

Niesse<sup>[8]</sup>运用 genetic algorithm 和共轭梯度法对水分子团簇结构进行了预测, 成功地找到了  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n < 12$ ) 的最优结构, 但是对于更大的水分子簇体系却无能为力. 随后 Wales<sup>[9-10]</sup>采用 Basin-Hopping 方法找到了 21 个水分子以内的最优团簇结构, Hartke<sup>[11-12]</sup>则采用 phenotype algorithm 将水分子数目增加至 22. 本文在遗传算法、快速模拟退火及共轭梯度算法的基础上, 提出了一种新的杂合型方法, 并将其用于水分子团簇结构的优化. 采用 TIP3P 模型优化水分子簇的结果和文献比较表明, 该方法不仅使优化

效率有了较大的提高, 而且对部分团簇找到了文献不曾报导的最优结构. 把该方法应用到优化 TIPS2 模型水分子团簇, 找到了水分子团簇  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 2 \sim 17, 19, 22, 25, 27$ ) 的最优结构, 并把结果和复杂的 TTM2-P<sup>[13]</sup>模型下最优结构进行了比较, 对所得的团簇结构参数进行了一些分析.

## 1 方法

## 1.1 势能函数

本文所选的势能函数 TIP3P 和 TIPS2 属经验势能函数. 二者均可以用式 (1)<sup>[14]</sup>表达.

$$E_{m,n} = \sum_{i \in m} \sum_{j \in n} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A_m A_n}{r_{oo}^{12}} - \frac{B_m B_n}{r_{oo}^6} \quad (1)$$

$E_{m,n}$  表示水分子  $m$  和水分子  $n$  之间的作用能, 下标  $m$  和  $n$  代表体系中不同的水分子, 下标  $i$  和  $j$  分别表示水分子  $m$  和  $n$  上的第  $i$  和第  $j$  个电荷, 下标  $oo$  代表不同水分子中的两个氧原子,  $q_i$  和  $q_j$  分别表示电荷点  $i, j$  的电荷,  $A_m, A_n, B_m, B_n$  均为常数,  $r_{ij}$  表示的电荷点  $ij$  之间的距离,  $r_{oo}$  表示氧原子之间的距离,  $e$  表示一个电子的电量.

其区别在于模型和参数的不同. 两个模型均为刚性模型, 有相同的键角和键长. 但对于 TIP3P 模型电荷都集中在原子上, O 原子带有负电荷, H 原

表 1 TIP3P 和 TIPS2 势能函数的参数

Table 1 Parameters of the TIP3P and TIPS2 potential functions<sup>[4,14]</sup>

|       | $r(\text{OH})$<br>nm | $\angle \text{HOH}$<br>( $^\circ$ ) | $10^6 A$<br>$\text{nm}^2 \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $10^3 B$<br>$\text{nm}^6 \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $q(\text{O})$ | $q(\text{H})$ | $q(\text{M})$ | $r(\text{OM})$<br>nm |
|-------|----------------------|-------------------------------------|---|---|---------------|---------------|---------------|----------------------|
| TIP3P | 0.0957               | 104.52                              | 2.4351  | 2.4895  | -0.834        | 0.417         |               |                      |
| TIPS2 | 0.0957               | 104.52                              | 2.9079  | 2.5104  |               | 0.535         | -1.07         | 0.015                |

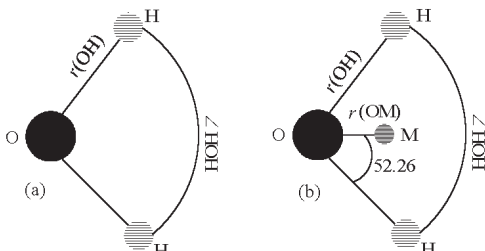


图 1 TIP3P(a)和 TIPS2(b)势能函数的水分子模型  
Fig. 1 The water molecule model of TIP3P(a) and TIPS2(b)

子带有正电荷;而 TIPS2 模型中, O 原子上的电荷沿  $\angle \text{HOH}$  平分线迁移到距 O 原子为  $r$  的 M 点上, 其结构如图 1 所示. 两势能函数的结构参数列于表 1 中. 虽然 TIPS2 的电荷值比 TIP3P 的值大 28%, 但仍维持着恒定的偶极距, 这是由于在 TIPS2 模型中 O 上的电荷被迁移到 M 点上的缘故. 与 TIP3P 相比, TIPS2 的一个重要特征是强调电荷的作用, 能够更准确地描述水分子簇的结构和性质.

### 1.2 水分子簇的表达

对团簇中单个  $\text{H}_2\text{O}$  分子的描述采用的是欧拉坐标, 每个水分子与一组欧拉坐标 ( $R_x, R_y, R_z, \theta, \Phi, \varphi$ ) 相对应<sup>[15]</sup>. 其中,  $R_x, R_y, R_z$  表示 O 原子的坐标,  $\theta, \Phi, \varphi$  表示水分子相对于标准位置的转角, 它确定了水分子在空间的取向. 对于  $n$  个水分子团簇, 确定其空间结构, 需要  $6n$  个变量. 在表达初始坐标时, 我们采用随机的方法, 即把  $n$  个  $\text{H}_2\text{O}$  分子随机的放在一个立方盒子里, 盒子的边长为  $L = 4.0 \times (6 \times n)^{1/3}$ <sup>[18]</sup>. 水分子的欧拉坐标  $R_x, R_y, R_z = L(\delta - 0.5)$ ;  $\theta, \Phi, \varphi = 2\pi\delta$ , 其中  $\delta$  是 0 到 1 区间上的随机数. 每  $6n$  个这样的坐标变量形成一个个体.

### 1.3 优化计算

基于水分子簇的表达, 采用实数编码. 在算法结构上, 采用遗传算法(GA)和快速模拟退火(FSA)<sup>[16]</sup>交替进行的策略, 这样可以加强搜索的能力. 在每一代 GA 或 FSA 完成之后, 均采用共轭梯度算法(CGA)进行局部搜索, 这种全局搜索与局部搜索相结合的方式, 可以极大地提高算法的效率, 每完成一次 GA + CGA 或者 FSA + CGA, 均采用精英策

略, 对最优个体实施保护, 并开始下一代的搜索. 考虑到 FSA 实际承担了变异算子的功能, 本文方法中, GA 部分只保留了单点交叉算子. 这样不仅简化了算法, 同时也避免了时间上的开销, 提高了算法的执行效率. 在该算法中, 初始群体的大小为 60, 快速模拟退火中初始温度定为 0.10, 终止条件是连续 100 代最优个体之间能量差别小于或等于  $0.004 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 2 结果和讨论

我们把 FHGOA 和 Niesse 的改进的遗传算法<sup>[8]</sup>作了对比, 结果如表 2. 两种方法均采用 TIP3P 作为势能函数, 其它软、硬件环境均相同. 对比表中的数据, 从能量上看, 在水分子数小于或等于 11 时, FHGOA 所得结果与 Niesse 完全相同, 但是当水分子数大于 11 时, FHGOA 方法找到了能量更低的结构. 另外, 从时间上分析, FHGOA 花费的时间也少于 Niesse 采用的方法. 因此, FHGOA 算法是一种有效的全局优化方法, 具有很高的优化效率.

我们把这种方法进一步用于优化 TIPS2 水分子团簇  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 2 \sim 27$ ), 找到了该势能函数下的

表 2 采用 FHGOA 计算的能量和 CPU(central processing unit)时间与文献值的比较

Table 2 Comparison of energy and CPU time between FHGOA and literature

| $n$ | $E_{\text{lit}}^*$<br>$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $E_{\text{cal}}^{**}$<br>$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $T_{\text{Niesse}}$<br>s | $T_{\text{This work}}$<br>s |
|-----|---|--|--------------------------|-----------------------------|
| 2   | -27.36  | -27.36   | 35.23                    | 15.71                       |
| 3   | -73.01  | -73.01   | 152.71                   | 42.61                       |
| 4   | -122.63   | -122.63  | 516.36                   | 174.88                      |
| 5   | -162.21   | -162.21  | 1268.00                  | 492.90                      |
| 6   | -200.04   | -200.04  | 2294.40                  | 883.01                      |
| 7   | -242.42   | -242.42  | 3929.29                  | 1433.23                     |
| 8   | -295.31   | -295.31  | 6696.03                  | 1340.13                     |
| 9   | -341.71   | -341.71  | 9706.12                  | 2632.30                     |
| 10  | -386.94   | -386.94  | 13308.93                 | 3400.97                     |
| 11  | -428.23   | -428.23  | 18728.68                 | 5368.76                     |
| 12  | -477.19   | -478.73  | 25292.15                 | 6713.88                     |
| 13  | -523.17   | -523.63  | 27056.19                 | 8790.51                     |

\*  $E_{\text{lit}}$  represents the value of literature [6].

\*\*  $E_{\text{cal}}$  is the value calculated by FHGOA method.

最优结构,如图2(与之相对应的能量值也列在每个结构图下方).从图中可以看出,对于水分子团簇,在 $n < 17$ 时形成的结构均为全表面结构(all-surface structure).其中当 $n = 2 \sim 5$ 时,水分子簇结构依次为简单的线形、三角形、四边形和五边形等结构单元.到 $n = 6$ 时,开始出现笼状结构.对于 $n = 7 \sim 16$ 的水分子团簇,所有的结构都是由三角形、四边形和五边形这些结构单元排列或叠加形成的.当 $n = 2 \sim 11$ 时,采用TIPS2与TIP4P,TTM2-F<sup>[15]</sup>势能函数优化出完全相同的结构.当 $n = 12 \sim 16$ 时,采用TIPS2与TTM2-F势能函数优化出完全相同的结

构,与TIP4P优化出的结构有些不同,其区别主要在前者满足相邻相反原则,后者则不然.如图2,在 $n = 12$ 的水分子团簇结构中(为便于说明,我们将部分水分子中的氧原子以实心球表示),实心的水分子位于一个平面,空心的水分子位于另一个平面.两个平面间形成了六个氢键,这六个氢键中,水分子作为氢键受体或给体一定是相间排列的,也就是说在面间氢键排列中,同面相邻的水分子不能同时作为氢键的给体或受体,而是出现了一个相邻相反的现象;而当两个表面间的氢键数为奇数时,则总会出现某一对相邻水分子同为给体或同为受体的情况,其

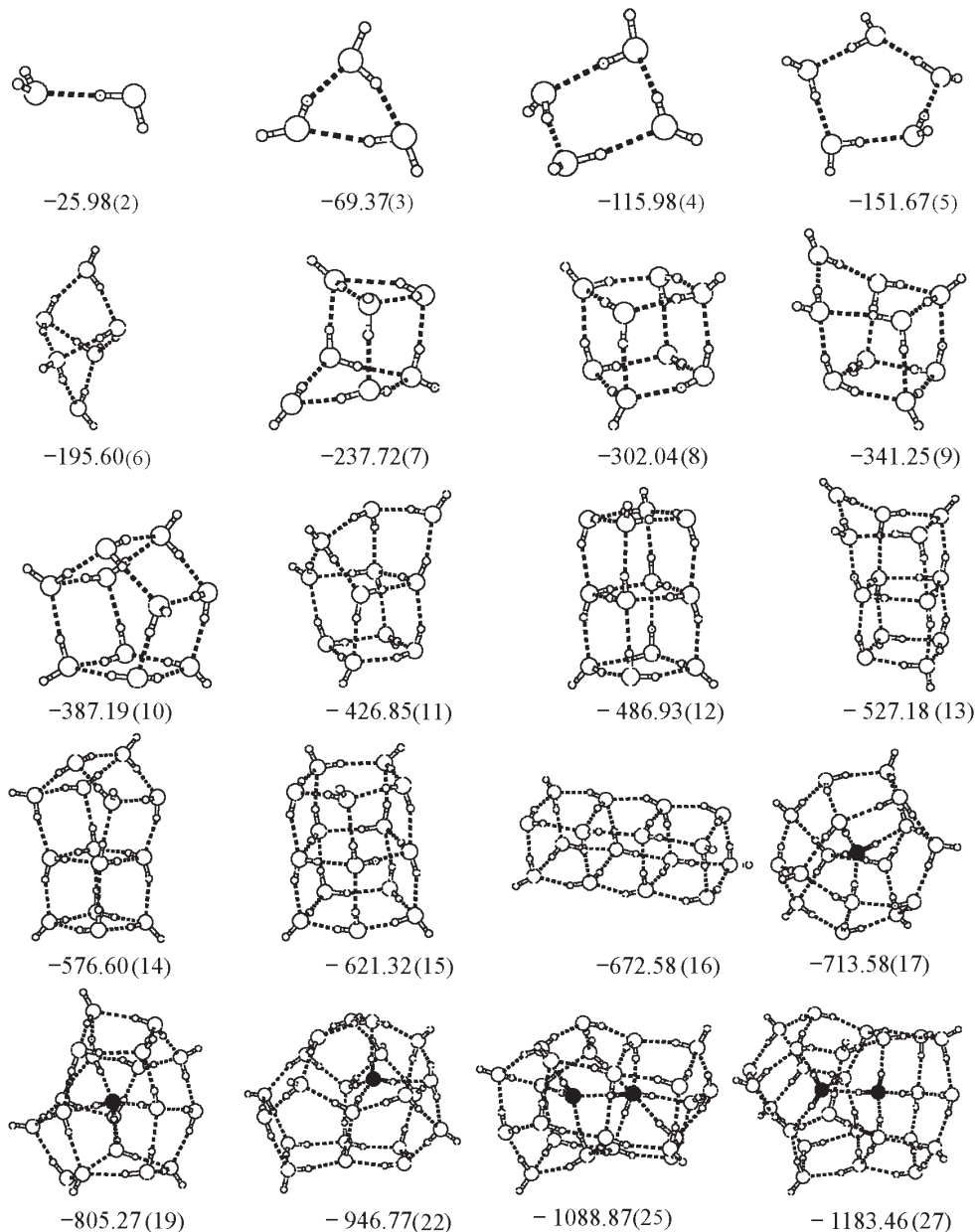


图2  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 2 \sim 27$ )团簇的全局最优结构

Fig. 2 Global optimization geometry of  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 2 \sim 27$ ) clusters

The numbers under the structures stand for the energy of water clusters, which expressed in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

它水分子依然交错排列. 我们把这种在水分子团簇结构中, 同一个表面内相邻的水分子作为两个表面间氢键的给体和受体尽可能交错排列的现象称为相邻相反原则. 对于  $n=12\sim 16$  的其它水分子团簇结构的分析可以看出, 这些结构完全满足该原则. 当  $n>16$  时, 结构和前面完全不同, 此时团簇为水分子中心笼状结构. 当  $n=17, 19, 22$  时, 在笼的中心有一个水分子, 为单中心水分子笼状结构. 在  $n=25, 27$  时, 水分子团簇变为双中心水分子笼状结构. 即当水分子数大于 16 时, 具有从全表面结构向单中心水分子笼状结构到双中心水分子笼状结构转变的趋势. 与文献相比, 采用 TIPS2 和 TTM2-F 势能函数优化出的结构有相同的转变趋势. 不同点在于 TTM2-F 模型在  $n=27$  才开始出现双中心水分子笼状结构, TIPS2 模型在  $n=25$  时就出现了双中心笼状结构, 即 TIPS2 模型下双中心笼状结构提前出现了. 而采用简单势能函数 TIP4P 优化出的结构则不具有这样的转变趋势.

Hartke<sup>[17]</sup>最近指出, 由于采用 TIP4P 势能函数在优化较大的分子簇 ( $n \geq 17$ ) 时, 一直保持着全表面结构的趋势, 不具备从全表面结构向笼状水分子中心结构的转变. 据此他认为用 TIP4P 势能函数描述较大的水分子团簇是失败的, 并提出不宜使用该简单硬球水模型做分子动力学 (MD) 或蒙特卡罗 (MC) 模拟. TTM2-F 势能函数虽然可以用来优化大的水分子团簇, 然而该势能函数相当复杂, 在相同条件下找寻最优结构, 需要的时间是采用 TIP4P 势能函数的 20 倍<sup>[17]</sup>. 作者研究结果显示, 由于 TIPS2 和 TIP4P 同是四点简单模型, 用于优化团簇结构所需时间相当. 上述分析表明, TIPS2 硬球模型也可以较好的反映大的水分子簇的特征, 是 MD 或 MC 模拟的一个较好的选择.

我们对优化结果做了进一步的分析. 图 3 给出了分子簇势能的绝对值  $|E|$ 、总氢键数  $N_h$  以及它们的比值  $|E|/N_h$  随分子数目  $n$  的变化关系. 从图 3a 中可以看出能量的绝对值  $|E|$  随水分子数  $n$  近似呈线性关系增长, 每增加一个水分子,  $\Delta E$  增加大约在  $45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  左右, 变化的大小和水分子簇的结构密切相关. 将图 3a 的点拟合得方程(2)

$$|E| = -75.83 + 46.50n \quad (2)$$

由该方程可大致估算出含有不同水分子数目的团簇所具有的能量值. 从经验得到, 当水分子数目较大时, 估算误差较小, 当水分子数目较小时, 估算误差略大, 这是由于团簇结构在水分子数目较小时的

变化相对较大. 图 3b 中的点经拟合后得到一条直线, 说明总氢键数随水分子数目的增加呈线性增加, 线性方程为

$$N_h = -2.88 + 1.82n \quad (3)$$

从该方程中, 可以较准确地估算出不同大小水分子簇中的总氢键数. 从图中的点也可以看出, 大多数都在直线上, 少数不在直线上的点离直线的距离也比较近. 特别值得注意的是, 中心水分子笼状结构的所有点都恰好在直线上, 说明此时, 估算值和实验值吻合得较好. 图 3c 描述了水分子簇势能的绝对值和总氢键数的比值随分子数的变化关系. 可

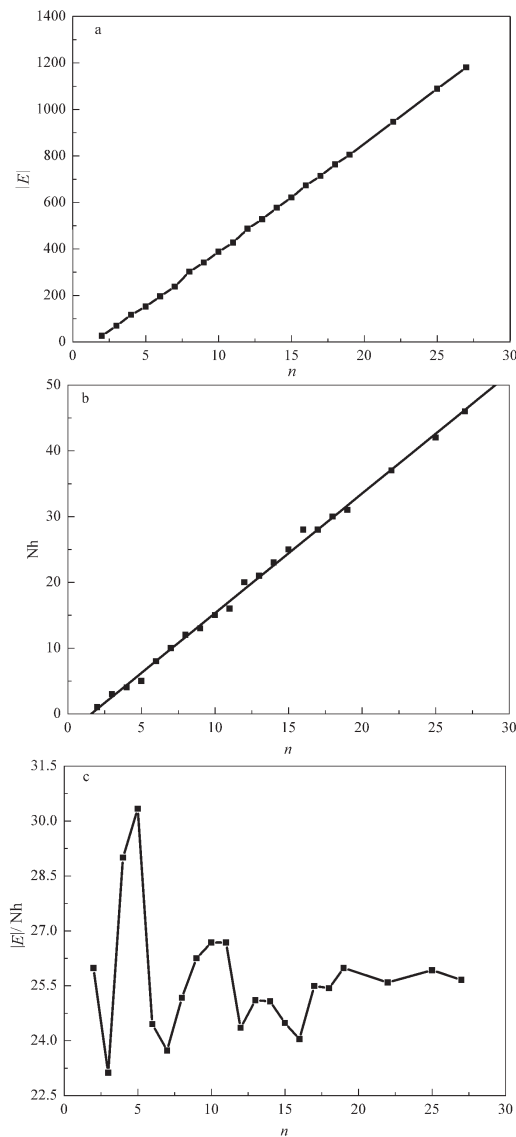


图 3  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2\sim 19, 22, 25, 27$ ) 团簇最稳定结构的不同参数与水分子数  $n$  之间的关系

Fig. 3 Relation of various parameters and  $n$  for the most stable geometry of  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2\sim 19, 22, 25, 27$ )

$N_h$  is the amount of hydrogen bonds in the water cluster.



以看出:当  $n$  从 2 变化到 6 时,能量和氢键数比值的 变化起伏很大,这主要是由于形成的三元环的张 力比较大,能量的损失也就比较多. 在所有的结构 中,形成三元环时的比值是最小的;而到四元环时, 比值就较大;形成五元环时,比值达到最大;当  $n > 6$  时,比值基本上是介于最大值和最小值之间. 其 中,在所有的中心水分子笼状结构中,比值的 变化很小. 这说明随着水分子数目的增加,能量和氢键 数的比值将趋于定值,这一定值大约为 25.75.

### 3 结 论

本文基于遗传算法、快速模拟退火及共轭梯度 方法提出了一种快速的杂合型全局优化方法 (FHGOA). 采用 FHGOA 优化 TIP3P 势能函数下 水分子团簇结构,与文献对比,证明 FHGOA 是一种 行之有效的全局优化方法. 采用 FHGOA 优化 TIPS2 势能函数下水分子团簇结构,找到了  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2 \sim 17, 19, 22, 25, 27$ ) 的最优结构,与采用复杂的 TTM2-F 势能函数优化出的结果相比,在  $n=2 \sim 17$  时,结构完全相同,在  $n \geq 17$ ,发现了相同的结 构转变趋势. 证实了简单的 TIPS2 硬球模型也可 以较好地反映大的水分子簇的结构特征,是 MD 和

MC 模拟的一个较好的势能函数模型.

### References

- 1 Nauta, K.; Miller, R. E. *Science*, **2000**, **287**(14): 293
- 2 Kim, K.; Jordan, K. D.; Zweir, T. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**(25): 11568
- 3 Jorgensen, W. L.; Madura, J. D. *Mol. Phys.*, **1985**, **56**(4): 1381
- 4 Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D. *J. Chem. Phys.*, **1983**, **79**(2): 926
- 5 Wawak, R. J.; Wimmer, M. M.; Scheraga, H. A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**(12): 5138
- 6 Tsai, C. J.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**(20): 5208, **97**(43): 11227
- 7 Wales, D. J.; Ohmine, I. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**(9): 7245
- 8 Niesse, J. A.; Mayne, H. R. *J. Comput. Chem.*, **1997**, **18**(9): 1233
- 9 Wales, D. J.; Scheraga, H. A. *Science*, **1999**, **285**(3): 1368
- 10 Wales, D. J.; Hodges, M. P. *Chem. Phys. Lett. A*, **1998**, **286**(3): 65
- 11 Hartke, B. *J. Comput. Chem.*, **1999**, **20**(16): 1752
- 12 Hartke, B. *Z. Phys. Chem.*, **2000**, **214**(9): 1251
- 13 Burnham, C. J.; Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **116**(2): 1500
- 14 Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103**(2): 335
- 15 Goldstein, H. *Classical mechanics*. Cambridge, MA: Addison-Wesley, 1953: 147
- 16 Curado, E. M. F.; Tsallis, C. *J. Phys. A.*, **1991**, **24**(3): L69
- 17 Hartke, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, **5**(2): 275

## Global Geometry Optimization of Water Clusters Using Fast Hybrid Global Optimization Algorithm\*

Cao Yi-Lin      Wang Yan-Song

(College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453002)

**Abstract** By combining the genetic algorithm, fast simulated annealing and conjugated gradient algorithm, a novel global optimization method, termed as fast hybrid global optimized algorithm (FHGOA), was proposed and applied to global geometry optimization of water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . In the case of TIP3P, we found lower energy water clusters compared with those reported in literature and the computational efficiency by using FHGOA has been greatly improved. In the case of TIPS2, the global optimized geometries of water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_n$  in the size range of 2 to 27 were found. The water clusters are all-surface structures when  $n < 17$ , and the cage structure with one interior water molecule and two interior water molecules appear when  $n = 17$  and  $n = 25$ , respectively. This transformation from all-surface structure to the cage structure with one interior water molecule and then to the cage structure with two interior water molecules is in agreement with the case of TTM2-F. The results of this work show that TIPS2 has the ability of modeling large water clusters and is a suitable potential function for MD and MC simulation.

**Keywords:** Fast hybrid global optimization algorithm, Water clusters, Geometry optimization

Received: October 14, 2003; Revised: February 26, 2004. Correspondent: Cao Yi-Lin (E-mail: wys.0403@eyou.com; Tel: 0373-3326335).

\* The Project Supported by NSF of Henan Province (532221)