

О множестве локально равновесных конфигураций потенциальной энергии мультиатомного кластера

К.Э. Плохотников^{1,2*}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Финансовый университет при Правительстве РФ
Россия, 125167, Москва, проспект Ленинградский, д. 49/2
(Поступила в редакцию 21.04.2024; подписана в печать 29.06.2024)

В работе изучается вопрос о множестве (единственности) локально равновесных конфигураций потенциальной энергии мультиатомного кластера. Молекулярная система, состоящая из множества, вообще говоря, разных атомов, именуется мультиатомным кластером. Предлагается формализм построения всей линейки многочастичных потенциалов для описания произвольной молекулярной системы. Вводятся и обсуждаются понятия «матрицы формы» или «морфы» для каждого из многочастичных потенциалов. Определяется алгоритм построения функции потенциальной энергии мультиатомного кластера так, чтобы можно было бы говорить о построении вполне определенной конфигурации атомов кластера, как о единственно возможной. Данный алгоритм рассматривается как способ решения проблемы выбора конфигурации атомов кластера в качестве локально равновесной. Подробно изучаются множества локально равновесных конфигураций бинарного и многочастичного потенциалов. Рассмотрено также множество локально равновесных конфигураций линейной комбинации бинарного и многочастичного потенциалов. Показано, что в последнем случае множество локально равновесных конфигураций определяется главным образом бинарным потенциалом. Общие построения и выводы иллюстрируются на примерах воспроизводства в качестве локально равновесных стандартных конфигураций молекул воды, метана, этилена и бензола. Строятся подходящие потенциалы, имеющие указанные конфигурации в качестве глобальных минимумов. На примерах описания кластеров воды, бензола и углерода исследуется вопрос о причинах появления множества локально равновесных конфигураций. Обсуждается алгоритм построения сложной, композитной матрицы формы для кластеров, состоящих из множества одинаковых молекул. Использование понятия «матрицы формы» позволяет естественным образом учесть в молекулярной системе всевозможные целостные субъединицы, а также описать пределы, в рамках которых эти целостности воспроизводятся в неизменном виде.

PACS: 31.15.-p УДК: 519.6 + 539.182

Ключевые слова: локально равновесная конфигурация, проблема выбора решений, мультиатомный кластер, вычислительный эксперимент, градиентный спуск, многочастичные потенциалы, матрица формы, морфа.

ВВЕДЕНИЕ

В работе автора [1] сформулирована проблема выбора решений при классическом формате описания молекулярной системы. В упомянутой работе был рассмотрен моноатомный кластер, состоящий из одинаковых атомов. Была построена вся линейка многочастичных функций потенциальной энергии кластера. Оценено количество и расположение стационарных точек в конфигурационном пространстве кластера. Предложен конструктор, позволяющий из набора многочастичных вкладов, приготовить функцию потенциальной энергии с заданным числом стационарных точек. Проведенное исследование показало огромный произвол в выборе решений, каждое из которых определяется своим набором стационарных точек. В данной работе рассмотрено обобщение указанного подхода для описания мультиатомного кластера, т.е. такого кластера, который может состоять из набора не обязательно одинаковых атомов.

1. ФОРМАЛИЗМ ПОСТРОЕНИЯ МНОГЧАСТИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Построим спектр многочастичных потенциалов, начиная с бинарного или двухчастичного, U_2 , трехчастичного, U_3 , и т.д. вплоть до потенциала максимальной частичности, U_N . Набор многочастичных потенциалов $U_\alpha = U_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, $\alpha = 2, \dots, N$, $N \geq 2$ построим по индукции.

Начнем с построения бинарного потенциала, U_2 . Определим центр симметрии произвольной пары частиц с радиус-векторами \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j с помощью средневзвешенной величины вида:

$$\mathbf{r}_{cs,i,j} = \lambda_{1,i,j} \mathbf{r}_i + \lambda_{2,i,j} \mathbf{r}_j, \quad (1)$$

где $\lambda_{1,i,j} \geq 0$, $\lambda_{2,i,j} \geq 0$, $\lambda_{1,i,j} + \lambda_{2,i,j} = 1$, $i, j = 1, \dots, N$.

Естественно считать, что центр симметрии не зависит от порядка нумерации пары частиц, т.е. $\mathbf{r}_{cs,i,j} = \mathbf{r}_{cs,j,i}$. Последнее условие приводит к тому, что $\lambda_{2,i,j} = \lambda_{1,j,i}$, т.е. можно ограничиться одной матрицей $\lambda_{i,j}$, когда $\lambda_{1,i,j} = \lambda_{i,j}$, $\lambda_{2,i,j} = \lambda_{j,i}$. В этом случае

* psygma@yandex.ru

представление (1) можно переписать в виде:

$$r_{cs,i,j} = \lambda_{i,j}r_i + \lambda_{j,i}r_j, \quad \lambda_{i,j} + \lambda_{j,i} = 1, \quad i, j = 1, \dots, N. \quad (2)$$

Определим векторы, $\mathbf{u}_{i,j}$, $\mathbf{u}_{j,i}$, направленные из центра симметрии к каждой из частиц по формулам: $\mathbf{r}_i = \mathbf{u}_{i,j} + r_{cs,i,j}$, $\mathbf{r}_j = \mathbf{u}_{j,i} + r_{cs,i,j}$, тогда $\mathbf{u}_{i,j} = \lambda_{j,i}\mathbf{r}_{i,j}$, $\mathbf{u}_{j,i} = \lambda_{i,j}\mathbf{r}_{j,i}$.

На рис. 1, *a* приведено позиционирование пары радиус-векторов частиц и векторов, направленных из центра симметрии к частицам. В силу определения центра симметрии очевидно, что

$$\lambda_{i,j}\mathbf{u}_{i,j} + \lambda_{j,i}\mathbf{u}_{j,i} = \mathbf{0}. \quad (3)$$

Отметим, что векторное уравнение (3) определено с точностью до произвольного множителя $\nu_{i,j}$. Поскольку уравнение (3) симметрично относительно перестановки индексов i и j , постольку потребуем выполнение данного свойства после умножения уравнения (3) на множитель $\nu_{i,j}$. В этом случае величина $\nu_{i,j}$ должна быть инвариантна относительно перестановки индексов, $\nu_{i,j} = \nu_{j,i}$, т.е. матрица $\{\nu_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ симметрична. По этой причине (3) можно переписать в виде:

$$\mathbf{w}_{i,j} + \mathbf{w}_{j,i} = \mathbf{0}, \quad (4)$$

где $\mathbf{w}_{i,j} = \nu_{i,j}\lambda_{i,j}\mathbf{u}_{i,j}$, $\mathbf{w}_{j,i} = \nu_{i,j}\lambda_{j,i}\mathbf{u}_{j,i}$.

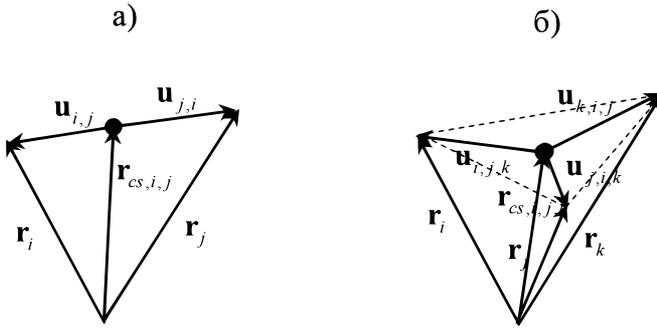


Рис. 1. Схемы позиционирования векторов для бинарной (а) и трехчастичной (б) схем взаимодействия частиц в кластере

Отметим, что концы векторов $\mathbf{w}_{i,j}$, $\mathbf{w}_{j,i}$ равноудалены от центра симметрии. Учитывая (3), запишем следующее представление для потенциальной энергии пары частиц:

$$U_2 = \sum_{1 \leq i < j = N} [\vartheta_{i,j}\phi_2(w_{i,j}) + \vartheta_{j,i}\phi_2(w_{j,i})], \quad (5)$$

где $w_{i,j} = |\mathbf{w}_{i,j}|$, $w_{j,i} = |\mathbf{w}_{j,i}|$; $\phi_2(\cdot)$ — некоторая пока неопределенная функция одной переменной, имеющая один-единственный минимум.

По аналогии с определением центра симметрии, в (1), (2) введена процедура подсчета энергии для каждой из пар частиц. Для этого определена матрица $\{\vartheta_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ долей вклада в потенциальную энергию каждого из векторов $\mathbf{w}_{i,j}$, $i, j =$

$1, \dots, N$, при этом считается, что $\vartheta_{i,j} + \vartheta_{j,i} = 1$, $\vartheta_{i,j} \geq 0$, $i, j = 1, \dots, N$. Поскольку $w_{i,j} = |\nu_{i,j}\lambda_{i,j}\lambda_{j,i}r_{i,j}|$ и $w_{j,i} = |\nu_{i,j}\lambda_{j,i}\lambda_{i,j}r_{j,i}| = w_{i,j}$, равны друг другу, т.е. $w_{i,j} = w_{j,i}$, постольку запишем:

$$U_2 = \sum_{1 \leq i < j = N} \phi_2(\nu_{i,j}\lambda_{i,j}\lambda_{j,i}r_{i,j}), \quad (6)$$

где считается, что $\nu_{i,j} \geq 0$, поэтому знак модуля в выражении $|\nu_{i,j}|$ опущен.

С учетом (6) определим приведенное расстояние $r'_{i,j}$ между парой частиц по формуле $r'_{i,j} = \nu_{i,j}\lambda_{i,j}\lambda_{j,i}r_{i,j}$, $i, j = 1, \dots, N$.

Введем расстояние $d_2(c_1, c_2)$ между парой конфигураций атомов молекулярной системы c_1, c_2 с точки зрения бинарного потенциала. Для этого определим вектор бинарных расстояний R произвольной конфигурации c согласно формуле:

$$R = \text{sort}(\underbrace{r'_{1,2}, \dots, r'_{N-1,N}}_{\frac{1}{2}N(N-1)}) = (R_1, \dots, R_{\frac{1}{2}N(N-1)}), \quad (7)$$

где операция sort ранжирует по возрастанию приведенные бинарные расстояния. С учетом (7) определим расстояние $d_2(c_1, c_2)$ с точки зрения бинарного потенциала между парой конфигураций c_1, c_2 с векторами $R^{(1)}, R^{(2)}$ в следующем виде:

$$d_2(c_1, c_2) = \max_{1 \leq l \leq \frac{1}{2}N(N-1)} |R_l^{(1)} - R_l^{(2)}|. \quad (8)$$

Определим трехчастичный потенциал U_3 . Для этого введем центр симметрии произвольной тройки частиц с радиус-векторами \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j и \mathbf{r}_k по формуле, аналогичной (1), т.е.

$$\mathbf{r}_{cs,i,j,k} = \lambda_{1,i,j,k}\mathbf{r}_i + \lambda_{2,i,j,k}\mathbf{r}_j + \lambda_{3,i,j,k}\mathbf{r}_k, \quad (9)$$

где $\lambda_{1,i,j,k} \geq 0$, $\lambda_{2,i,j,k} \geq 0$, $\lambda_{3,i,j,k} \geq 0$, $\lambda_{1,i,j,k} + \lambda_{2,i,j,k} + \lambda_{3,i,j,k} = 1$, $i, j, k = 1, \dots, N$.

Считая, что центр симметрии не зависит от порядка нумерации частиц в тройке, найдем, что $\lambda_{1,i,j,k} = \lambda_{i,j,k}$, $\lambda_{2,i,j,k} = \lambda_{j,i,k}$, $\lambda_{3,i,j,k} = \lambda_{k,i,j}$, при этом требуется, чтобы $\lambda_{i,j,k} = \lambda_{i,k,j}$, где $\{\lambda_{i,j,k}\}$, $i, j, k = 1, \dots, N$ — некоторая матрица симметричная по второму и третьему индексам. В итоге уравнение (9) можно переписать в виде:

$$\mathbf{r}_{cs,i,j,k} = \lambda_{i,j,k}\mathbf{r}_i + \lambda_{j,i,k}\mathbf{r}_j + \lambda_{k,i,j}\mathbf{r}_k, \quad (10)$$

при этом $\lambda_{i,j,k} + \lambda_{j,i,k} + \lambda_{k,i,j} = 1$, $\lambda_{i,j,k} \geq 0$, $i, j, k = 1, \dots, N$.

Определим векторы $\mathbf{u}_{i,j,k}$, $\mathbf{u}_{j,i,k}$, $\mathbf{u}_{k,i,j}$, направленные из центра симметрии к каждой из частиц по формулам: $\mathbf{r}_i = \mathbf{u}_{i,j,k} + \mathbf{r}_{cs,i,j,k}$, $\mathbf{r}_j = \mathbf{u}_{j,i,k} + \mathbf{r}_{cs,i,j,k}$, $\mathbf{r}_k = \mathbf{u}_{k,i,j} + \mathbf{r}_{cs,i,j,k}$, тогда

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{i,j,k} &= \lambda_{j,i,k}\mathbf{r}_{i,j} + \lambda_{k,i,j}\mathbf{r}_{i,k}, \\ \mathbf{u}_{j,i,k} &= \lambda_{i,j,k}\mathbf{r}_{j,i} + \lambda_{k,i,j}\mathbf{r}_{j,k}, \\ \mathbf{u}_{k,i,j} &= \lambda_{i,j,k}\mathbf{r}_{k,i} + \lambda_{j,i,k}\mathbf{r}_{k,j}. \end{aligned} \quad (11)$$

На рис. 1, б приведено позиционирование трех радиус-векторов частиц и векторов, направленных к ним из центра симметрии. С учетом определения векторов в (11) можно записать следующее тождество:

$$\lambda_{i,j,k} \mathbf{u}_{i,j,k} + \lambda_{j,i,k} \mathbf{u}_{j,i,k} + \lambda_{k,i,j} \mathbf{u}_{k,i,j} = \mathbf{0}. \quad (12)$$

Отметим, что векторное тождество (12) имеет место с точностью до произвольного множителя $\nu_{i,j,k}$. Поскольку уравнение (12) имеет место при любой перестановке индексов i, j, k , положим симметричность множителя $\nu_{i,j,k}$ по любой паре индексов, т.е. $\nu_{i,j,k} = \nu_{j,i,k} = \nu_{k,i,j} = \nu_{i,k,j}$.

После умножения на величину $\nu_{i,j,k}$, введем новые обозначения для векторов в (12), а именно $\mathbf{w}_{i,j,k} = \nu_{i,j,k} \lambda_{i,j,k} \mathbf{u}_{i,j,k}$, тогда уравнение (12) можно переписать в виде:

$$\mathbf{w}_{i,j,k} + \mathbf{w}_{j,i,k} + \mathbf{w}_{k,i,j} = \mathbf{0}. \quad (13)$$

Учитывая, что все три вектора в левой части (13) можно разместить на плоскости, легко вывести, что при $|\mathbf{w}_{i,j,k}| = |\mathbf{w}_{j,i,k}| = |\mathbf{w}_{k,i,j}|$ углы между этими векторами одинаковы и равны $\frac{2\pi}{3}$, т.е. концы введенных векторов образуют равносторонний треугольник. С учетом (6), (13), запишем общее выражение для трехчастичного потенциала:

$$U_3 = \sum_{1=i < j < k = N} [\vartheta_{i,j,k} \phi_3(w_{i,j,k}) + \vartheta_{j,i,k} \phi_3(w_{j,i,k}) + \vartheta_{k,i,j} \phi_3(w_{k,i,j})], \quad (14)$$

где

$$w_{i,j,k} = \nu_{i,j,k} \lambda_{i,j,k} |\lambda_{j,i,k} \mathbf{r}_{i,j} + \lambda_{k,i,j} \mathbf{r}_{i,k}|, w_{j,i,k} = \nu_{i,j,k} \lambda_{j,i,k} |\lambda_{i,j,k} \mathbf{r}_{j,i} + \lambda_{k,i,j} \mathbf{r}_{j,k}|,$$

$$w_{k,i,j} = \nu_{i,j,k} \lambda_{k,i,j} |\lambda_{i,j,k} \mathbf{r}_{k,i} + \lambda_{j,i,k} \mathbf{r}_{k,j}|,$$

$\phi_3(\cdot)$ — некоторая пока неопределенная функция одной переменной, имеющая один-единственный минимум. Последнее замечание о виде функции $\phi_3(\cdot)$ обеспечивает в случае трех частиц ($N = 3$) локально равновесную конфигурацию, для которой верно равенство $w_{i,j,k} = w_{j,i,k} = w_{k,i,j}$. Отметим, что в силу (13) величины $w_{i,j,k}, w_{j,i,k}, w_{k,i,j}$ не являются независимыми, каждое из них может быть выражено через две других. В (14) опущен знак модуля в множителе $\nu_{i,j,k}$, поскольку считается, что $\nu_{i,j,k} \geq 0, i, j, k = 1, \dots, N$.

В (14) введена матрица $\{\vartheta_{i,j,k}\}$ долей вклада в потенциальную энергию каждого из векторов $w_{i,j,k}, w_{j,i,k}, w_{k,i,j}$, при этом считается, что $\vartheta_{i,j,k} + \vartheta_{j,i,k} + \vartheta_{k,i,j} = 1, \vartheta_{i,j,k} = \vartheta_{i,k,j}, \vartheta_{i,j,k} \geq 0, i, j, k = 1, \dots, N$.

Определим расстояние $d_3(c_1, c_2)$ между парой конфигураций c_1, c_2 с точки зрения трехчастичного потенциала. Для этого, следуя (7), (8), определим вектор трехчастичных расстояний T произвольной конфигурации c согласно формуле:

$$T = \text{sort}(\underbrace{w_{1,2,3}, \dots, w_{(N-2), (N-1), N}}_{\frac{1}{2}N(N-1)(N-2)}) = (T_1, \dots, T_{\frac{1}{2}N(N-1)(N-2)}). \quad (15)$$

Отметим, что матрица $\{w_{i,j,k}\}, i, j, k = 1, \dots, N$ симметрична по второму и третьему индексам, т.е. $w_{i,j,k} = w_{i,k,j}$, при этом считается, что $i \neq j \neq k \neq i$. Из последних двух условий следует, что у матрицы $\{w_{i,j,k}\}, i, j, k = 1, \dots, N$ число отличных от нуля компонент равняется величине $\frac{1}{2}N(N-1)(N-2)$. С учетом (15) определим расстояние $d_3(c_1, c_2)$ с точки зрения трехчастичного потенциала между парой конфигураций c_1, c_2 с векторами $T^{(1)}, T^{(2)}$ в следующем виде:

$$d_3(c_1, c_2) = \max_{1 \leq l \leq \frac{1}{2}N(N-1)(N-2)} |T_l^{(1)} - T_l^{(2)}|. \quad (16)$$

Представленный выше в виде формул (1)–(16) алгоритм построения двухчастичного и трехчастичного потенциалов позволяет понять, как строить все последующие многочастичные потенциалы, U_4, \dots, U_N . Отдельно остановимся на построении многочастичного потенциала максимальной частичности, т.е. на построении потенциала U_N .

Как и выше введем центр симметрии \mathbf{r}_{cs} всего мультитомного кластера в виде средневзвешенной величины, т.е. по формуле:

$$\mathbf{r}_{cs} = \lambda_1 \mathbf{r}_1 + \dots + \lambda_N \mathbf{r}_N, \quad (17)$$

где $\lambda_1 + \dots + \lambda_N = 1, \lambda_i \geq 0, i = 1, \dots, N$.

Определим векторы $\mathbf{u}_i, i = 1, \dots, N$, направленные из центра симметрии к каждой из частиц, т.е. $\mathbf{u}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cs}$. Очевидно, что

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i \mathbf{u}_i = \lambda_1 \mathbf{u}_1 + \dots + \lambda_N \mathbf{u}_N = \mathbf{0}. \quad (18)$$

Уравнение (18) определено с точностью до произвольного множителя ν . Как и в случае трехчастичного потенциала введем обозначения для векторов $\mathbf{w}_i = \nu \lambda_i \mathbf{u}_i, i = 1, \dots, N$, тогда уравнение (18) можно переписать в виде:

$$\mathbf{w}_1 + \dots + \mathbf{w}_N = \mathbf{0}. \quad (19)$$

Принимая во внимание (19), представим многочастичный потенциал в виде:

$$U_N = \vartheta_1 \phi_N(w_1) + \dots + \vartheta_N \phi_N(w_N) = \sum_{i=1}^N \vartheta_i \phi_N(w_i), \quad (20)$$

где

$$w_i = \nu \lambda_i |\mathbf{u}_i| = \nu \lambda_i |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cs}| = \nu \lambda_i \left| \sum_{j=1}^N \lambda_j \mathbf{r}_{i,j} \right|,$$

$i = 1, \dots, N$, $\phi_N(\cdot)$ — некоторая пока неопределенная функция одной переменной, имеющая единственный минимум. Знак модуля в выражении $|\nu|$ опущен, т.к. считается, что $\nu \geq 0$.

Как в случае двух и трехчастичного потенциалов, в (20) введен набор $\{\vartheta_i\}$, $i = 1, \dots, N$ долей вклада в потенциальную энергию каждого из векторов \mathbf{w}_i , $i = 1, \dots, N$, при этом считается, что $\vartheta_1 + \dots + \vartheta_N = 1$, $\vartheta_i \geq 0$, $i = 1, \dots, N$.

Определим расстояние $d_N(c_1, c_2)$ между парой конфигураций c_1, c_2 с точки зрения N -частичного потенциала. Для этого определим вектор N -частичных расстояний H произвольной конфигурации c согласно формуле:

$$H = \text{sort}(w_1, \dots, w_N) = (H_1, \dots, H_N). \quad (21)$$

С учетом (21) определим расстояние $d_N(c_1, c_2)$ с точки зрения N -частичного потенциала между парой конфигураций c_1, c_2 с векторами $H^{(1)}, H^{(2)}$ в следующем виде:

$$d_N(c_1, c_2) = \max_{1 \leq l \leq N} |H_l^{(1)} - H_l^{(2)}|. \quad (22)$$

Пусть мультиатомный кластер описывается всей ли-

$$\varphi_{Mie}(r_{i,j}) = \varepsilon \varphi\left(\frac{r_{i,j}}{r_0}\right) = \frac{\varepsilon}{n-m} \left[m \left(\frac{r_0}{r_{i,j}}\right)^n - n \left(\frac{r_0}{r_{i,j}}\right)^m \right], \quad (24)$$

где $r_{i,j} = |\mathbf{r}_{i,j}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$, $\varphi(r) = \frac{m}{n-m} r^{-n} - \frac{n}{n-m} r^{-m}$, $n > m > 0$,

$r_0 = \text{const} > 0$ — абсцисса минимума функции φ_{Mie} , $-\varepsilon = \varphi_{Mie}(r_0)$ — энергия взаимодействия пары частиц в точке минимума.

Для использования потенциала Ми в определении набора функций ϕ_2, \dots, ϕ_N необходимо подобрать соответствующим образом параметры ε и r_0 для каждой из функций набора ϕ_2, \dots, ϕ_N . Другими словами положим, что

$$\phi_\alpha(r_\sim) = \varepsilon_\alpha \varphi\left(\frac{r_\sim}{r_{*,\alpha}}\right) = \frac{\varepsilon_\alpha}{n-m} \left[m \left(\frac{r_{*,\alpha}}{r_\sim}\right)^n - n \left(\frac{r_{*,\alpha}}{r_\sim}\right)^m \right], \quad \alpha = 2, \dots, N, \quad (25)$$

где $r_\sim = \{r'_{i,j}, w_{i,j,k}, \dots, w_i\}$; $r_{*,\alpha}$, $\alpha = 2, \dots, N$ — некоторый набор параметров.

Оценку набора параметров энергий $\varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$ можно осуществить по-разному. Так, с точки зрения разложения Борна-Оппенгеймера, потенциал взаимодействия U может быть представлен суммой $U = U_2 + \dots + U_N$ бинарного, трехчастичного и прочих многочастичных потенциалов, вклад которых в суммарную энергию быстро уменьшается с ростом индекса, т.е. $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_3 \gg \dots \gg \varepsilon_N$. В работе [7] подчеркивается, что вклады многочастичных потенциалов могут не быть убывающими, т.е. исходный кластер можно описать одним из многочастичных потенциалов, начиная с U_3 , а также их возможной комбинацией. В этом случае для оценки ε_α , $\alpha = 3, \dots, N$ можно рассуждать следу-

ющей многочастичных потенциалов U_2, \dots, U_N одновременно. В этом случае для определения расстояния между парой конфигураций c_1, c_2 естественно, рассмотреть средневзвешенную величину \bar{d} , которую с учетом (8), (16), (22) можно определить по формуле:

$$\bar{d}(c_1, c_2) = \mu_2 d_2(c_1, c_2) + \mu_3 d_3(c_1, c_2) + \dots + \mu_N d_N(c_1, c_2), \quad (23)$$

где считается, что $\mu_j \geq 0$, $j = 2, \dots, N$; $\mu_2 + \dots + \mu_N = 1$.

Для завершения построения всей линейки многочастичных вкладов U_2, \dots, U_N осталось уточнить вид функций ϕ_2, \dots, ϕ_N . Определим функции, выбрав за основу один из известных бинарных потенциалов, например, потенциал Ми, φ_{Mie} , широко используемый в методе молекулярной динамики [2–5]. В дальнейшем будет использован потенциал Ми в форме потенциала Леннарда-Джонса (12-6). Феномен популярности использования потенциала Леннарда-Джонса обсуждается в работе [6]. Для потенциала Ми пара частиц с радиус-векторами \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j дает вклад в потенциальную энергию в количестве:

ующим образом. Нам хорошо известен параметр $\varepsilon_2 = \varepsilon$ для пар частиц. С учетом (5), (14), (20) запишем представление $U_\alpha = \varepsilon_\alpha \sum \phi'_\alpha$, где $\phi'_\alpha = \phi_\alpha / \varepsilon_\alpha$, $\alpha = 2, \dots, N$,

тогда, считая, что $U_\alpha \cong U_2$, $\alpha = 3, \dots, N$, получим оценку $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_2 \frac{\sum \phi'_2}{\sum \phi'_\alpha} = \varepsilon \frac{\sum \phi'_2}{\sum \phi'_\alpha}$, $\alpha = 3, \dots, N$ для неизвестного набора параметров.

Величины из набора $\{r'_{i,j}, w_{i,j,k}, \dots, w_i\}$, выступают в качестве аргументов потенциалов ϕ_2, \dots, ϕ_N . В этой связи рассмотрим следующее представление для величины $r_{*,\alpha}$:

$$r_{*,\alpha} = r_0 \omega_\alpha, \quad (26)$$

где r_0 — пока неопределенный неотрицательный параметр.

Для оценки величины ω_α в предыдущей работе автора [1] на примере моноатомного кластера была построена регрессионная модель, а именно $\omega_\alpha \cong 0.401 + 0.129\alpha^{1/3}$. $\alpha = 2, 3, \dots$ При этом первые три значения $\omega_2 = \frac{1}{2}$, $\omega_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$, $\omega_4 = \frac{\sqrt{6}}{4}$ известны точно, т.к. они обозначают расстояния до позиций пары частиц от середины единичного отрезка, аналогично обозначают расстояния до тройки частиц от центра симметрии равностороннего треугольника с единичными сторонами и до четверки частиц от центра симметрии правильного тетраэдра с единичными ребрами соответственно.

Формализм многочастичных потенциалов, U_α , $\alpha = 2, \dots, N$, представленный выше, не применим к некоторым специальным конфигурациям. Бинарный потенциал, U_2 не применим в тех случаях, когда в центре симметрии некоторой пары находится одна из частиц, т.е. когда координаты пары частиц совпадают. Трехчастичный потенциал, U_3 не применим в том случае, когда в центре симметрии некоторой тройки находится либо одна, либо две частицы этой тройки. Многочастичный потенциал, U_α не применим в том случае, когда в центре симметрии некоторой группы из α частиц находится $1, 2, \dots, \alpha - 1$ частиц из этой группы.

2. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИНАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Применим, изложенный выше математический аппарат для поиска локально равновесных конфигураций ряда известных молекул. Учитывая (6), (24), (25), запишем выражение для функции $\phi_2(\cdot)$:

$$\begin{aligned} \phi_2(r'_{i,j}) &= \varepsilon_2 \varphi\left(\frac{r'_{i,j}}{r_{*,2}}\right) = \\ &= \varepsilon_2 \varphi\left(\frac{\nu_{i,j} \lambda_{i,j} \lambda_{j,i} r_{i,j}}{r_{*,2}}\right) = \varepsilon_2 \varphi\left(\frac{r_{i,j}}{\kappa_{i,j}}\right), \end{aligned} \quad (27)$$

где $r'_{i,j} = \nu_{i,j} \lambda_{i,j} \lambda_{j,i} r_{i,j}$, $r_{*,2} = 0.5r_0$, $\kappa_{i,j} = \frac{0.5r_0}{\nu_{i,j} \lambda_{i,j} \lambda_{j,i}}$. С учетом (27) перепишем выражение для двухчастичной потенциальной энергии:

$$\begin{aligned} U_2 &= \sum_{1=i<j=N} \varepsilon_2 \varphi\left(\frac{r_{i,j}}{\kappa_{i,j}}\right) = \\ &= \sum_{1=i<j=N} \varepsilon_2 \left[\frac{m}{n-m} \left(\frac{\kappa_{i,j}}{r_{i,j}}\right)^n - \frac{n}{n-m} \left(\frac{\kappa_{i,j}}{r_{i,j}}\right)^m \right], \end{aligned} \quad (28)$$

где $\varphi(r) = \frac{m}{n-m} r^{-n} - \frac{n}{n-m} r^{-m}$.

Представление бинарного потенциала в формате (28) наделяет особой ролью симметричную матрицу $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$. Указанная матрица всегда может быть подсчитана, исходя из знания конфигурации частиц молекулы (кластера). В дальнейшем матрицу $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ будем называть «матрицей формы» или сокращенно «морфой» (Морф (от греч. *morphe* — форма), минимальная значащая часть высказывания; конкретный представитель морфемы (БСЭ)).

Действительно, пусть, например, определена некоторая конфигурация частиц (x_i, y_i, z_i) , $i = 1, \dots, N$. По данным позиционирования частиц молекулы (кластера) матрицу $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ подсчитаем по формуле:

$$\kappa_{i,j} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}, \quad (29)$$

где $i, j = 1, \dots, N$. В этом случае выбранная конфигурация будет не просто локально равновесной, но выступать в качестве глобального минимума функции потенциальной энергии (28), при этом

$\min U_2 = -\frac{\varepsilon_2}{2} N(N-1)$ пропорционален числу бинарных связей в кластере.

Сравним понятие матрицы формы с аппроксимационным, мультипараметрическим потенциалом взаимодействия атомов кластера ряда компьютерных программ молекулярно динамического моделирования [8]. Список таких программных средств включает несколько десятков наименований. Для иллюстрации выберем пакет молекулярно динамического моделирования сложных биологических молекул AMBER [9]. Его мультипараметрический потенциал, описывающий силовые поля в методе молекулярной динамики представлен в [10]. Аппроксимационный потенциал AMBER и других программных средств в части спектра настраиваемых параметров избыточен, тогда как матрица формы компактна и достаточна для однозначного воспроизведения позиций в пространстве атомов кластера. Как будет показано ниже, матрица формы позволяет определить композицию нескольких матриц формы и тем самым построить конструктор молекулярных систем в пространстве. Понятие матрицы формы молекулярной системы не только естественно, но и позволяет приблизиться к разрешению проблемы выбора решения из набора допустимых при классическом формате описания молекулярной системы.

С учетом (27), (29) оценим матрицы $\{\nu_{i,j}\}$, $\{\lambda_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$. Пусть каждый атом, входящий в молекулу, характеризуется некоторым параметром h_i , $i = 1, \dots, N$. В качестве такого параметра можно рассматривать, например, радиус атома частицы, заряд ядра частицы или их возможные функциональные комбинации. В этом случае, принимая во внимание (2), получим $\lambda_{i,j} = \frac{h_j}{h_i + h_j}$, $i, j = 1, \dots, N$. Считая, что $\kappa_{i,j} = \frac{0.5r_0}{\nu_{i,j} \lambda_{i,j} \lambda_{j,i}}$, найдем $\nu_{i,j} = \frac{0.5r_0 (h_i + h_j)^2}{\kappa_{i,j} h_i h_j}$, $i, j = 1, \dots, N$. Таким образом, зная расположение частиц молекулы в пространстве, а также величины h_i , $i = 1, \dots, N$, можно найти матрицу $\{\nu_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$.

Запишем уравнения градиентного спуска для поиска локально равновесных конфигураций молекулы (кластера), описываемой потенциальной энергией (28), (29), т.е.

$$\begin{aligned} \dot{x}_k &= -\frac{\partial U_2}{\partial x_k} = -\varepsilon_2 \sum_{j=1(j \neq k)}^N \mu\left(\frac{r_{k,j}}{\kappa_{k,j}}\right) \frac{x_{k,j}}{\kappa_{k,j}^2}, \\ \dot{y}_k &= -\frac{\partial U_2}{\partial y_k} = -\varepsilon_2 \sum_{j=1(j \neq k)}^N \mu\left(\frac{r_{k,j}}{\kappa_{k,j}}\right) \frac{y_{k,j}}{\kappa_{k,j}^2}, \\ \dot{z}_k &= -\frac{\partial U_2}{\partial z_k} = -\varepsilon_2 \sum_{j=1(j \neq k)}^N \mu\left(\frac{r_{k,j}}{\kappa_{k,j}}\right) \frac{z_{k,j}}{\kappa_{k,j}^2}, \end{aligned} \quad (30)$$

где $k = 1, \dots, N$; $\mu(r) = \frac{\varphi'(r)}{r} = \frac{nm}{n-m} (-r^{-n-2} + r^{-m-2})$.

Для завершения определения процедуры численного решения системы уравнений (30), необходимо учесть критерий (7), (8) по отбору пар конфигураций кластера A_1, c_2 , между которыми расстояние $d_2(c_1, c_2)$ больше

некоторого порогового значения δ_c , т.е. $d_2(c_1, c_2) \geq \delta_c$. В качестве конфигурации R кластера c возьмем следующий вектор:

$$R = \operatorname{sort}_{1=i<j=N} \{r'_{i,j}\} = \operatorname{sort}_{1=i<j=N} \{r_{i,j}/\kappa_{i,j}\}. \quad (31)$$

С учетом (29) построим матрицу формы $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ для отдельной молекулы воды, исходя из общепринятой пространственной конструкции молекулы воды [11]. Расстояние r_{OH} между ядрами кислорода и водорода составляет значение 1.81 безразмерных единицы (б.е.), выраженных в радиусах Бора, т.е. $r_{OH} = 1.81$. Угол между прямыми, соединяющими ядро кислорода и ядра протонов, составляет значение $\theta_{\widehat{HOH}} = 104.45^\circ$.

Пронумеруем ядра кислорода и водорода числами 1, 2 и 3 соответственно. В этом случае, для равнобедренного треугольника со сторонами $\kappa_{1,2}$, $\kappa_{1,3}$, $\kappa_{2,3}$, в вершинах которого находятся ядра кислорода и водорода, можно записать:

$$\begin{aligned} \kappa_{1,2} &= \kappa_{1,3} = r_{OH}, \\ \kappa_{2,3} &= r_{OH} \sqrt{2 - 2 \cos \theta_{\widehat{HOH}}}. \end{aligned} \quad (32)$$

На рис. 2, *a* приведен итог применения численной процедуры (30)–(32) к описанию молекулы воды. Проводилась серия из $M = 10^3$ расчетов. В каждом из расчетов начальные позиции частиц кластера выбирались равномерно случайно из куба $[-L, L]^3$, $L = 0.956$. Все M расчетов привели к одной локально равновесной конфигурации молекулы воды. С учетом (32) были воспроизведены точные значения параметров $r_{OH} = 1.81$ и $\theta_{\widehat{HOH}} = 104.45^\circ$. Считалось, что $\varepsilon_2 = 1$, $r_0 = 2$, $n = 12$, $m = 6$, $\delta = 10^{-10}$, $\delta_c = 0.05$.

В итоге вычислительная процедура (30)–(32) обеспечила высокоточное воспроизводство конфигурации молекулы воды в пространстве, при этом проблема выбора локально равновесной конфигурации молекулы воды решилась подходящим выбором функции потенциальной энергии (28).

Опишем геометрию молекулы метана с химической формулой CH_4 . Будем исходить из схемы (29) идентификации матрицы формы $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N = 5$. Перенумеруем ядра атомом углерода и водорода номерами 1, 2, 3, 4, 5 соответственно. Известно, что пространственная конструкция молекулы метана имеет тетраэдрическую форму [12]. Угол между линиями, выходящими из ядра атома углерода к двум атомам водорода, составляет значение $\theta_{\widehat{HCH}} = 109.5^\circ$. Расстояние между ядром углерода и водородом $r_{CH} = 2.0541$ б.е.

На рис. 2, *б* приведен итог решения системы уравнений (30)–(32) по поиску локально равновесных конфигураций молекулы метана в количестве $M = 10^3$ вычислительных экспериментов. Оказалось, что локально равновесных конфигураций две, т.е. $N_{lm} = 2$. Прочие параметры были следующими: $L = 2.2987$, $n = 12$, $m = 6$, $\delta = 10^{-10}$, $\delta_c = 0.05$. Маркерами в виде звезд

и точек обозначены ядра углерода и водорода соответственно.

Левая конфигурация на рис. 2, *б* отвечает стандартной конфигурации молекулы метана, ее потенциальная энергия минимальна и равняется $\min U_2 = -\frac{5 \cdot 4}{2} = -10$, т.е. равна числу бинарных связей со знаком минус (в силу того, что $\varepsilon_2 = 1$). Отметим, что доля ρ_{CH_4} стандартных конфигураций молекулы метана во всем спектре локально равновесных конфигураций, найденных в отдельной серии экспериментов в количестве $M = 10^5$, оказалась равной $\rho_{\text{CH}_4} = 0.3247$, т.е. приблизительно третья часть или $\approx 33\%$.

Локально равновесная конфигурация представлена справа на рис. 2, *б* не является стандартной, ее потенциальная энергия заметно больше, при этом ее доля во всем спектре локально равновесных конфигураций, найденных в отдельном эксперименте с количеством расчетов $M = 10^5$, составила $\approx 66\%$.

Воспроизведем в пространстве молекулу этилена, имеющую химическую формулу C_2H_4 . Как известно, пространственная конструкция молекулы этилена является плоской [13], при этом $r_{CC} = 2.5303$ б.е., $r_{CH} = 2.0541$ б.е., $\theta_{\widehat{HCH}} = 121.3^\circ$. На рис. 2, *в* приведена стандартная конфигурация молекулы этилена, воспроизведенная в качестве локально равновесной конфигурации путем решения задачи (30)–(32). Решение указанной задачи осуществлялось $M = 10^3$ раз со случайных начальных позиций частиц молекулы, взятых из куба $[-L, L]^3$, $L = 2.8873$. Прочие параметры расчетов выбирались следующими: $n = 12$, $m = 6$, $\delta = 10^{-10}$, $\delta_c = 0.05$. Маркерами в виде звезд и точек обозначены ядра углерода и водорода соответственно. Как и в случае молекулы воды, стандартная конфигурация частиц молекулы этилена воспроизведена однозначно.

Построим в пространстве конфигурацию частиц молекулы бензола, имеющую химическую формулу C_6H_6 . Как известно, пространственная конструкция молекулы бензола является плоской [14]. Ядра атомов углерода расположены в вершинах правильного шестиугольника. Шесть ядер атомов водорода симметрично позиционируются относительно ядер атомов углерода. Известно, что $r_{CC} = 2.6267$ б.е., $r_{CH} = 2.0598$ б.е. На рис. 2, *г* воспроизведена стандартная конфигурация бензола в рамках решения задачи (30)–(32). Решение указанной задачи осуществлялось $M = 10^4$ раз со случайных начальных позиций частиц молекулы, взятых из куба $[-L, L]^3$, $L = 4.1579$. Прочие параметры расчетов выбирались следующими: $\varepsilon_2 = 1$, $n = 12$, $m = 6$, $\delta = 10^{-8}$, $\delta_c = 0.05$.

Оказалось, что стандартная конфигурация бензола воспроизводится не однозначно, при этом доля стандартных конфигураций $\rho_{\text{C}_6\text{H}_6}$ в наборе альтернатив при числе расчетов $M = 5 \cdot 10^4$ составила $\rho_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0.9274$, т.е. довольно высокая. Энергия стандартной молекулы являлась минимальной и равной $\min U_2 = -\frac{12 \cdot 11}{2} = -66$. Другие, альтернативные ло-

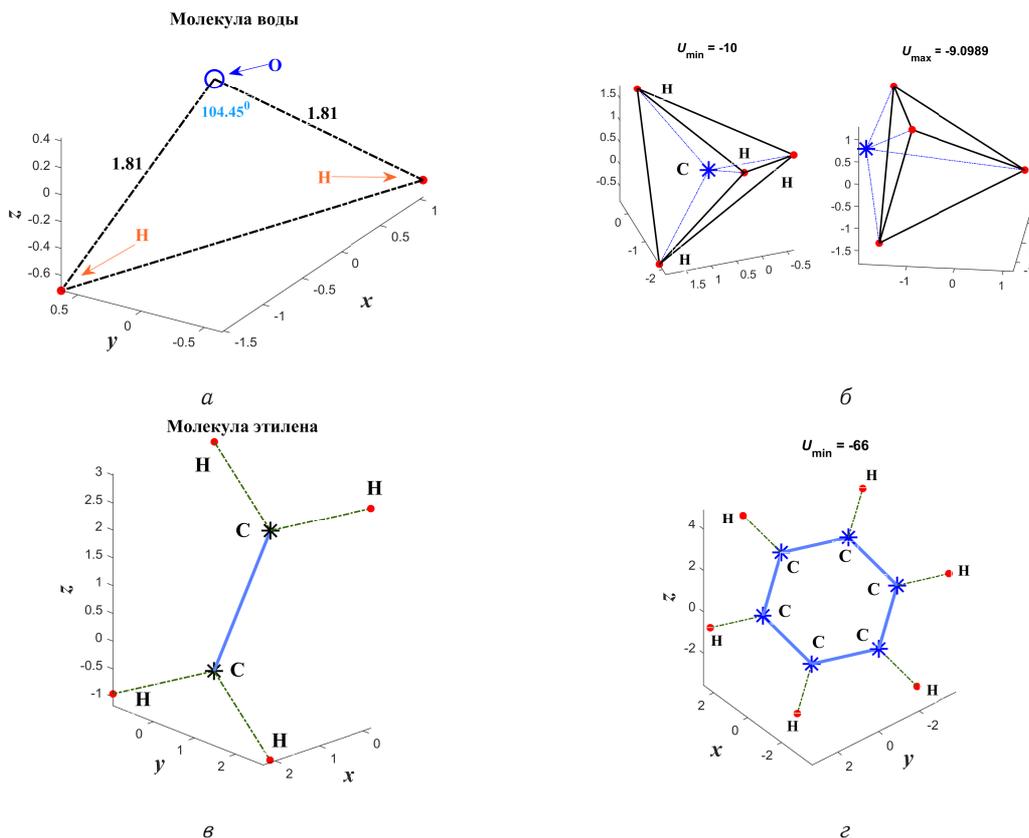


Рис. 2. *a* — Стандартная геометрия молекулы воды как локально равновесная конфигурация; *б* — пара локально равновесных конфигураций молекулы метана; *в* — одна-единственная локально равновесная конфигурация молекулы этилена; *г* — стандартная конфигурация молекулы бензола воспроизведенная как локально равновесная конфигурация

кально равновесные конфигурации молекулы бензола в количестве $N_{lm} - 1 = 1'425$ имели более высокую энергию.

Таким образом, на примерах воспроизводства конфигураций молекул метана и бензола как локально равновесных с помощью бинарного потенциала стало понятно, что даже полная информация о позиционировании в пространстве частиц молекулы не обеспечивает однозначный выбор заданной конфигурации при использовании бинарного потенциала. С другой стороны, все четыре стандартные конфигурации воды, метана, этилена и бензола воспроизведены в качестве глобальных минимумов соответствующих функций потенциальной энергии (28). Последнее замечание можно истолковать в качестве искомого выбора вполне определенной конфигурации той или иной молекулы (кластера).

Рассмотрим задачу описания кластера воды, $s(\text{H}_2\text{O})$, $s = 2, 3, \dots$ путем решения задачи (30), (32). Данная задача отличается от предыдущих, где нас интересовало обеспечение однозначного выбора вполне определенных конфигураций (молекул воды, метана, этилена и бензола). Для воспроизводства заданной конфигурации определялась матрица формы (29), в которой содержался весь перечень бинарных расстояний ато-

мов молекулы. При описании кластера воды ситуация прямо противоположная. С ростом числа частиц в кластере воды должно расти число локально равновесных конфигураций, энергии которых не слишком сильно отличаются друг от друга. Для реализации последних замечаний также используем матрицу формы $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$, но учтем информацию только о ближайших соседях в кластере.

К информации о ближайших соседях в кластере воды отнесем следующие расстояния:

1. между ядрами кислорода и водорода, r_{OH} ,
2. между парой ядер водорода, r_{HH} , а также
3. между парой ядер кислорода, r_{OO} .

Следуя (32), определим: $r_{OH} = 1.81$ б.е., $r_{HH} = 2.8613$ б.е. Расстояние r_{OO} свяжем с удвоенным радиусом ядра атома кислорода, т.е. $r_{OO} = 2.2677$ б.е. Каждый элемент матрицы $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ приравняем к одной из трех величин r_{OH} , r_{HH} , r_{OO} в зависимости от пары индексов, каждый из которых указывает либо на ядро кислорода, либо на ядро водорода. Решим систему уравнений (30), (32) $M = 5 \cdot 10^4$ раз. Подсчитаем число различных локально равновесных кон-

фигураций кластера, N_{lm} , стартуя со случайных позиций атомов, выбранных в рамках подходящего куба $[-L.L]^3$. Итоги расчетов сосредоточим в таблице 1. Прочие параметры расчетов выбирались следующими: $\varepsilon_2 = 1$, $n = 12$, $m = 6$, $\delta = 10^{-10}$, $\delta_c = 0.05$.

Отметим, что с ростом числа молекул воды s в кластере $s(\text{H}_2\text{O})$ количество локально-равновесных конфигураций стремительно растет. Знак больше или равно в таблице №1 означает, что последующее число обозначает нижнюю границу числа локально-равновесных конфигураций в зависимости от числа молекул воды в кластере. Число локально равновесных конфигураций огромно при $s \geq 6$, но не бесконечно, при этом конфигурации отделяются друг от друга с помощью подходящего порогового значения $\delta_c = 0.05$ в рамках нормы $d_2(c_1, c_2) \geq \delta_c$, формула для которой приведена в (8).

На рис. 3 приведены итоги подсчета числа локально равновесных конфигураций $N_{lm} = 16'110$ для гексамера воды $6(\text{H}_2\text{O})$. На рис. 3,а приведено распределение субординированных по возрастанию потенциальных энергий локально равновесных конфигураций u_i , $i = 1, \dots, N_{lm}$, при этом $U_{\min} = u_1$, $U_{\max} = u_{N_{lm}}$. Там же приведен субординированный по возрастанию набор нормально распределенных случайных чисел с подходящими параметрами среднего и стандартного отклонения. Видно неплохое соответствие, т.е. распределение потенциальных энергий локально равновесных конфигураций в гексамере воды близко к нормальному.

На рис. 3,б представлены локально равновесные конфигурации атомов гексамера воды для трех случаев с минимальной, средней (в смысле нормального распределения) и максимальной потенциальными энергиями. Кислородно-водородные ковалентные связи в кластере воды отмечены прямыми линиями, когда $r_{i,j} < 1.1r_{OH}$, где $r_{i,j}$ — расстояние между ядрами кислорода и водорода. Пунктиром черного цвета обозначены водородные связи, $\text{O} \cdots \text{H}$, когда

$$1.1r_{OH} \leq r_{i,j} \leq 2.5r_{OH}.$$

3. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МНОГОЧАСТИЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Рассмотрим примеры использования многочастичного потенциала (20), т.е.

$$U_N = \sum_{i=1}^N \vartheta_i \phi_N(w_i) = \varepsilon_N \sum_{i=1}^N \vartheta_i \varphi\left(\frac{w_i}{r_{*,N}}\right), \quad (33)$$

где $\varphi(r) = \frac{m}{n-m}r^{-n} - \frac{n}{n-m}r^{-m}$, $w_i = \nu \lambda_i \left| \sum_{j=1}^N \lambda_j \mathbf{r}_{i,j} \right|$. В (33) считается, что $\vartheta_1 + \dots + \vartheta_N = 1$, $\vartheta_i \geq 0$, $i = 1, \dots, N$. Согласно (26) $r_{*,N} = r_0 \omega_N$, $\omega_N \cong 0.401 + 0.129N^{1/3}$, при этом первые три значения $\omega_2 = \frac{1}{2}$, $\omega_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$, $\omega_4 = \frac{\sqrt{6}}{4}$ известны точно. Параметр r_0 в случае многочастичного потенциала можно считать единичным, т.е. будем полагать $r_0 = 1$.

Как и в случае бинарного потенциала (28), можно ввести аналог матрицы формы $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ для многочастичного потенциала, т.е.

$$U_N = \varepsilon_N \sum_{i=1}^N \vartheta_i \varphi\left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{i,j}}{\kappa_{i,j}} \right|\right), \quad (34)$$

где $\kappa_{i,j} = \frac{r_0 \omega_N}{\nu \lambda_i \lambda_j}$, $i, j = 1, \dots, N$.

Найдем матрицу формы $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ по заданной конфигурации атомов в кластере с координатами (x_i, y_i, z_i) , $i = 1, \dots, N$. Для этого необходимо решить нелинейную систему алгебраических уравнений $G_i = w_i - r_0 \omega_N = 0$, $i = 1, \dots, N$ относительно набора величин $\zeta_i = \nu^{1/2} \lambda_i$, $i = 1, \dots, N$. Решение системы алгебраических уравнений обеспечит выполнение равенств $w_1 = \dots = w_N = r_0 \omega_N$. Отметим, что в силу (17) — $\sum_{i=1}^N \lambda_i = 1$, поэтому $\sum_{i=1}^N \zeta_i = \nu^{1/2}$. Запишем систему алгебраических уравнений в развернутом виде, тогда

$$G_i = G_i(\zeta_1, \dots, \zeta_N) = \zeta_i \sqrt{\left(\sum_{j=1}^N \zeta_j x_{i,j}\right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N \zeta_j y_{i,j}\right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N \zeta_j z_{i,j}\right)^2} - g_0 = 0, \quad (35)$$

где $i = 1, \dots, N$, $g_0 = r_0 \omega_N$.

Решение алгебраической системы уравнений (35) будем осуществлять численно. Обычно численные решатели алгебраических систем уравнений могут быть использованы, если известно начальное приближение решения $\zeta_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, N$. Учитывая метод последовательных приближений, из вида системы уравнений (35) в качестве начального приближения можно вывести следующее подходящее представление:

$$\zeta_i^{(0)} = \frac{g_0^{1/2}}{g_i} \left(\sum_{j=1}^N g_j^{-1}\right)^{-1/2}, \quad (36)$$

где $g_i = \sqrt{(x_i - \bar{x})^2 + (y_i - \bar{y})^2 + (z_i - \bar{z})^2}$, $\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j$, $\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j$, $\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N z_j$ — средние координаты атомов кластера. После численного решения задачи (35), (36) найдем искомую матрицу

$$\kappa_{i,j} = \frac{g_0}{\zeta_i \zeta_j}, \quad i, j = 1, \dots, N. \quad (37)$$

Матрицу формы $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ можно выразить через расстояния атомов h_i , $i = 1, \dots, N$, отсчитываемых от центра симметрии. Считая по

Таблица 1. Число локально-равновесных конфигураций в кластере воды $s(\text{H}_2\text{O})$

$s(\text{H}_2\text{O})$	H_2O	$2(\text{H}_2\text{O})$	$3(\text{H}_2\text{O})$	$4(\text{H}_2\text{O})$	$5(\text{H}_2\text{O})$	$6(\text{H}_2\text{O})$
N_{lm}	1	≥ 3	≥ 39	≥ 727	$\geq 6'410$	$\geq 16'110$

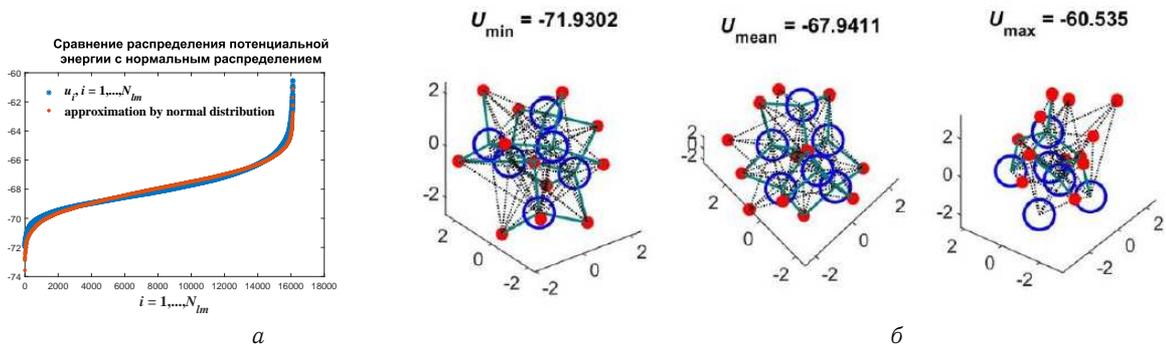


Рис. 3. *a* — Сравнение распределения потенциальной энергии с нормальным распределением; *б* — примеры геометрий позиционирования атомов гексамера воды для конфигураций с минимальной, средней и максимальной потенциальными энергиями

определению, что $h_i = |\mathbf{r}_i - \sum_{j=1}^N \lambda_j \mathbf{r}_j|$, найдем $\kappa_{i,j} = (\sum_{k=1}^N h_k^{-1}) h_i h_j$, $i, j = 1, \dots, N$. Найденное представление для матрицы формы говорит об ином смысле матрицы формы для многочастичного потенциала, чем в случае бинарного потенциала. Так, если ввести среднюю гармоническую $\bar{h}^{-1} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N h_k^{-1}$ расстояний атомов от центра симметрии кластера, то вид матрицы формы несколько упростится $\kappa_{i,j} = \frac{N}{\bar{h}} h_i h_j$, $i, j = 1, \dots, N$.

Отметим, что в нашем распоряжении находится пока неопределенный набор $\{\vartheta_i\}$, $i = 1, \dots, N$ долей вклада в потенциальную энергию каждого из векторов \mathbf{w}_i ,

$i = 1, \dots, N$. С учетом решения задачи (34)–(36) выразим доли вклада в потенциальную энергию через расстояния частиц от центра симметрии, тогда положим, что

$$\vartheta_i = \lambda_i = \frac{1}{\left(\sum_{l=1}^N h_l^{-1}\right) h_i} = \frac{\bar{h}}{N h_i}. \quad (38)$$

Согласно (38) оказывается, что вклад в потенциальную энергию слагаемого в сумме (33) обратно пропорционален расстоянию частицы от центра симметрии.

Запишем систему уравнений градиентного спуска по поиску локально равновесных конфигураций мультиатомного кластера с потенциалом (33), тогда

$$\begin{aligned} \dot{x}_k &= -\varepsilon_N \vartheta_k \mu \left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{k,j}}{\kappa_{k,j}} \right| \right) \cdot \sum_{j=1}^N \frac{1}{\kappa_{k,j}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{x_{k,j}}{\kappa_{k,j}} + \varepsilon_N \sum_{i=1}^N \left[\vartheta_i \mu \left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{i,j}}{\kappa_{i,j}} \right| \right) \cdot \frac{1}{\kappa_{i,k}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{x_{i,j}}{\kappa_{i,j}} \right], \\ \dot{y}_k &= -\varepsilon_N \vartheta_k \mu \left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{k,j}}{\kappa_{k,j}} \right| \right) \cdot \sum_{j=1}^N \frac{1}{\kappa_{k,j}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{y_{k,j}}{\kappa_{k,j}} + \varepsilon_N \sum_{i=1}^N \left[\vartheta_i \mu \left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{i,j}}{\kappa_{i,j}} \right| \right) \cdot \frac{1}{\kappa_{i,k}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{y_{i,j}}{\kappa_{i,j}} \right], \\ \dot{z}_k &= -\varepsilon_N \vartheta_k \mu \left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{k,j}}{\kappa_{k,j}} \right| \right) \cdot \sum_{j=1}^N \frac{1}{\kappa_{k,j}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{z_{k,j}}{\kappa_{k,j}} + \varepsilon_N \sum_{i=1}^N \left[\vartheta_i \mu \left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{i,j}}{\kappa_{i,j}} \right| \right) \cdot \frac{1}{\kappa_{i,k}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{z_{i,j}}{\kappa_{i,j}} \right], \end{aligned} \quad (39)$$

где $k = 1, \dots, N$.

Следуя (21), определим вектор N -частичных расстояний H произвольной конфигурации c согласно формуле:

$$H = \text{sort} \left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{1,j}}{\kappa_{1,j}} \right|, \dots, \left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{N,j}}{\kappa_{N,j}} \right| \right). \quad (40)$$

Для каждой локально равновесной конфигурации, найденной с помощью решения системы уравнений

(38), вычислим вектор N -частичных расстояний (40) и сравним его с другими аналогичными векторами для других локально равновесных конфигураций в рамках критерия (22), выбирая подходящее значение параметра δ_c .

Система уравнений (33)–(40) была использована для воспроизводства стандартной конфигурации молекулы воды. Матрица $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ строилась по стан-

дартной конфигурации молекулы воды путем решения нелинейной алгебраической системе уравнений (34), (35). В серии расчетов $M = 10^5$ всегда находилась одна и та же стандартная конфигурация молекулы воды, внешний вид которой приведен на рис. 2, а. В каждом расчете начальные значения частиц молекулы воды выбиралось случайно в кубе $[-L, L]^3$, $L = 0.9560$. Прочие параметры расчета были следующими: $\varepsilon_3 = 1$, $n = 12$, $m = 6$, $\delta = 10^{-10}$.

Отметим, что для молекулы воды доли потенциальной энергии составили значения: $\vartheta_1 \cong 74.5\%$, $\vartheta_2 = \vartheta_3 \cong 12.75\%$. Другими словами, основной вклад в потенциальную энергию молекулы воды дает атом кислорода, который занумерован, как первый номер. Каждый из атомов водорода (номера два, три) дает вклад в пять с лишним раза меньше.

Воспроизводство одной и той же конфигурации атомов молекулы воды можно объяснить тем, что для описания трех атомов в пространстве требуется три степени свободы: девять координат минус три степени свободы свободных сдвигов и три степени свободы произвольных поворотов в пространстве. Для описания молекулы из трех атомов с помощью трехчастичного потенциала требуется три степени свободы, которые можно связать с тремя расстояниями атомов до центра симметрии. Таким образом, молекула воды одинаково точно описываются, как с помощью бинарного потенциала, так и с помощью трехчастичного потенциала.

Воспроизвести молекулу метана CH_4 с помощью пятичастичного потенциала не удастся, т.к. в центре симметрии четырех атомов водорода, расположенных в вершинах тетраэдра, находится атом углерода (см. рис. 2, б). Могут быть использованы, помимо бинарного, трех, или четырехчастичные потенциалы, но не пятичастичный потенциал.

Воспроизвести однозначно конфигурации молекул этилена, C_2H_4 и бензола, C_6H_6 с помощью шестичастичного и двенадцатичастичного потенциалов не получится, т.к. число степеней свободы $6 \times 3 - 6 = 12$ и $12 \times 3 - 6 = 30$ заметно больше числа расстояний от центра симметрии до атомов кластеров 6 и 12 соответственно для этилена и бензола. Это означает, что равновесных конфигураций бесконечное множество и они не отделяются друг от друга. Для иллюстрации последнего утверждения на примере этилена и бензола проведем следующий вычислительный эксперимент.

Пусть первоначально конфигурации $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, $i = 1, \dots, N$ молекул этилена и бензола совпадают со стандартными. Далее на атомы молекул действуют небольшие случайные воздействия, $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}'_i = (x_i + \theta\xi_i, y_i + \theta\eta_i, z_i + \theta\zeta_i)$, $i = 1, \dots, N$, где θ — малая неотрицательная константа, ξ, η, ζ — равномерно случайные числа из отрезка $[-1, 1]$. Применяем к новым позициям алгоритм (33)–(39) по поиску локально равновесной конфигурации. Сдвигаем центр новой конфигурации в центр симметрии. Повторяем данную процедуру T раз. В итоге можно построить картинку динамики в виде случайного блуждания атомов молекул.

Отметим, что при таком движении расстояния h_i , $i = 1, \dots, N$ между позициями атомов и центром симметрии не меняются.

На рис. 4 приведен итог динамики атомов этилена и бензола. Считалось, что $T = 10^4$, $\theta = 0.1$, $n = 12$, $m = 6$, $\delta = 10^{-10}$. На рис. 4 представлены исходные стандартные позиции атомов молекул этилена (рис. 4, а) и бензола (рис. 4, б). Дальнейшая динамика позиций атомов молекул изображается цветными линиями, которые явно демонстрирует случайное блуждание по двум вложенным сферам, радиусы которых определяются величинами h_i , $i = 1, \dots, N$.

Для молекул этилена и бензола доли потенциальной энергии ϑ_i , $i = 1, \dots, N$ составили следующие значения из расчета на каждый атом углерода и водорода: 26.68% и 11.66% для молекулы этилена; 10.67% и 6% для молекулы бензола.

Все локально равновесные конфигурации, найденные в случае моделирования многочастичными потенциалами молекул воды, этилена и бензола, имели одну и ту же потенциальную энергию $U_N = -\varepsilon_N = -1$. При этом, если для молекулы воды была найдена одна единственная равновесная конфигурация, то для молекул этилена и бензола локально равновесных конфигураций оказалось бесконечно много. Таким образом, для молекул этилена и бензола достигается высшая форма вырождения по энергии, когда бесконечное количество локально равновесных конфигураций имеют одну и ту же потенциальную энергию. По этой причине вектор N -частичных расстояний (40) оказывается одним и тем же для всех локально равновесных конфигураций и равным $H = (1, \dots, 1)$.

Для иллюстрации целостности кластера, C_N , состоящего из N атомов углерода, при многочастичном взаимодействии рассмотрим пример динамики. Выберем случайно в подходящем кубе $[-L, L]^3$ позиции N частиц атомов углерода. С помощью решения уравнений (34)–(37) найдем матрицу формы $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$. Аналогично с помощью (38) найдем набор долей потенциальной энергии ϑ_i , $i = 1, \dots, N$. Не ограничивая общности положим, что первый по номеру атом сдвигается на наибольший вектор $\Delta r = \tau(1, 1, 1)$, где τ — шаг по времени. После сдвига первого атома конфигурация кластера становится неравновесной. Решаем систему уравнений (39) и находим новое положение равновесия всего кластера. Указанную процедуру сдвига первого атома с последующим поиском нового равновесного положения повторяем T раз.

Оказалось, что величина шага интегрирования τ сильно зависит от показателей степени n , m в потенциале M_i , а также от числа атомов в кластере N . Нарастить шаг интегрирования τ удалось путем некоторой модификации потенциала M_i . Непосредственной проверкой можно убедиться, что

$$\varphi_{\text{lim}}(r) = \lim_{m \rightarrow n} \varphi(r) = \lim_{m \rightarrow n} \left(\frac{m}{n-m} r^{-n} - \frac{n}{n-m} r^{-m} \right) = -(1 + n \ln r) r^{-n}, \quad (41)$$

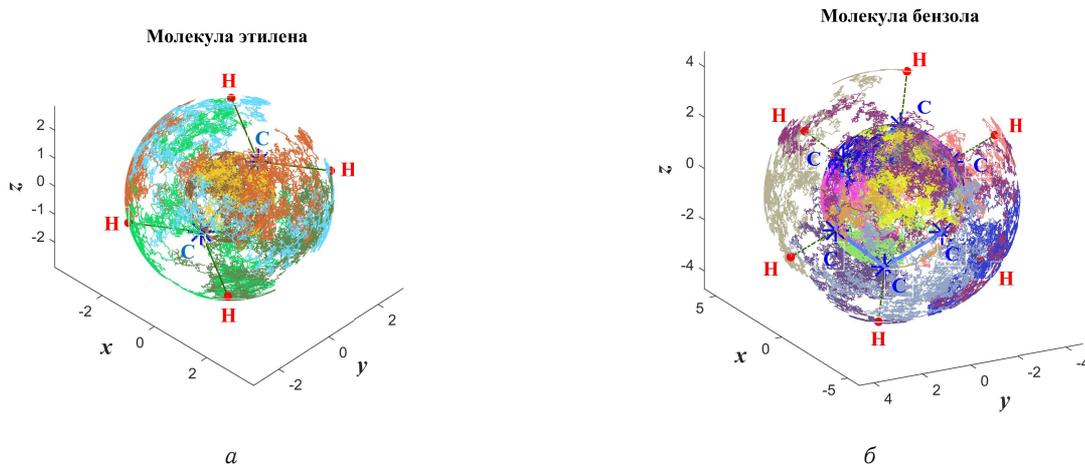


Рис. 4. *a* — Описание динамики молекулы этилена при использовании шестичастичного потенциала, *б* — описание динамики молекулы бензола при использовании двенадцатичастичного потенциала

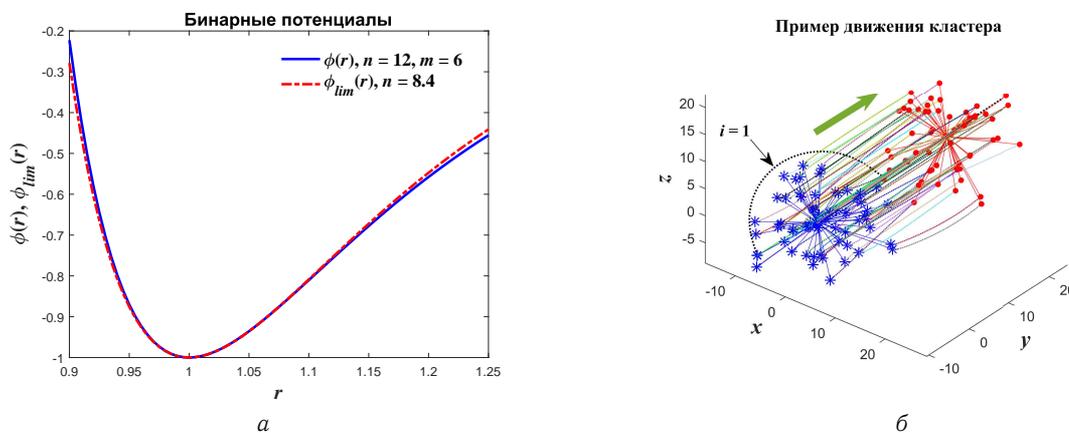


Рис. 5. *a* — Сравнение потенциалов Ми и предельного потенциала, *б* — пример движения кластера

где $n > 0$ — некоторая константа. На рис. 5, *a* приведено сравнение графиков потенциалов $\varphi(r)$ и $\varphi_{lim}(r)$ при $n = 12, m = 6$ и $n = 8.4$ для первого и второго потенциалов соответственно. Видно, что оба потенциала имеют один и тот же минимум, причем в окрестности минимума они весьма близки. Предельный потенциал $\varphi_{lim}(r)$ в отличие от потенциала Ми зависит от одного положительного параметра n .

На рис. 5, *б* приведен пример динамики углеродного кластера при $N = 64$ за счет движения одного из атомов и «подтягивания» за ним всех остальных. Атом под номером $i = 1$ (выделен черным пунктиром) на каждом шаге сдвигался на вектор $\Delta \mathbf{r} = \tau(1, 1, 1)$, где τ — шаг по времени. Далее решается система уравнений (39) по поиску локально равновесной конфигурации кластера с потенциалом (42) при $n = 20$. Процедура повторялась $T = 1'500$ раз.

Шаг по времени τ динамически регулировался так, чтобы уравнения (39) решались достаточно быстро,

обычно он находился в пределах отрезка $\tau \in [10^{-2}, 1]$. Начальная конфигурация кластера (выделена маркерами в виде синих звезд) выбиралась случайно в кубе $[-L, L]^3$, $L = 9.1386$, после чего определялась матрица $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ с помощью решения алгебраической системы уравнений (34)–(37), а также подсчитывался набор величин ϑ_i , $i = 1, \dots, N$ по формуле (38). Финальная конфигурация кластера выделена маркерами в виде красных точек. Начальные и финальные позиции атомов кластера соединены траекториями движения в виде цветных пунктирных линий. Из рис. 5, *б* отчетливо видно, каким образом целостность кластера в процессе движения обеспечивается многочастичным потенциалом (33).

4. СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИНАРНОГО И МНОГОЧАСТИЧНОГО ПОТЕНЦИАЛОВ

На примере оценки доли воспроизводства в вычислительном эксперименте стандартных конфигураций эти-

лена и бензола рассмотрим комбинированный потенциал, U , состоящий из суммы бинарного потенциала, U_2

и многочастичного потенциала максимальной частичности, U_N . Учитывая (28), (33), запишем комбинированный потенциал:

$$U = U_2 + U_N = \frac{2\gamma}{N(N-1)} \sum_{1 \leq i < j = N} \varphi\left(\frac{r_{i,j}}{\kappa_{2,i,j}}\right) + (1-\gamma) \sum_{i=1}^N \vartheta_i \varphi\left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{i,j}}{\kappa_{N,i,j}} \right|\right). \quad (42)$$

В (42) бинарный потенциал поделен на число бинарных связей $N(N-1)/2$, что делает его сравнимым с многочастичным потенциалом. Введен также числовой множитель γ , $\gamma \in [0, 1]$, который описывает вклад долей бинарного и многочастичного потенциалов в общую потенциальную энергию кластера, U .

Потенциал φ в (42) возьмем в форме потенциала

Ми, т.е. $\varphi(r) = \frac{m}{n-m} r^{-n} - \frac{n}{n-m} r^{-m}$. Матрицы формы $\kappa_{2,i,j}$, $\kappa_{N,i,j}$, $i, j = 1, \dots, N$ вычислим согласно формулам (29), (36). Определим уравнения градиентного спуска по поиску локально равновесных конфигураций функции потенциальной энергии (42). Учитывая (28), (33), запишем

$$\begin{aligned} \dot{x}_k &= -\frac{\partial U}{\partial x_k} = -\varepsilon_2 \sum_{j=1, (j \neq k)}^N \mu\left(\frac{r_{k,j}}{\kappa_{2,k,j}}\right) \frac{x_{k,j}}{\kappa_{2,k,j}} - \varepsilon_N \vartheta_k \mu\left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{k,j}}{\kappa_{N,k,j}} \right|\right) \cdot \sum_{j=1}^N \frac{1}{\kappa_{N,k,j}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{x_{k,j}}{\kappa_{N,k,j}} + \\ &\quad + \varepsilon_N \sum_{i=1}^N \left[\vartheta_i \mu\left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{i,j}}{\kappa_{N,i,j}} \right|\right) \cdot \frac{1}{\kappa_{N,i,k}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{x_{i,j}}{\kappa_{N,i,j}} \right], \\ \dot{y}_k &= -\frac{\partial U}{\partial y_k} = -\varepsilon_2 \sum_{j=1, (j \neq k)}^N \mu\left(\frac{r_{k,j}}{\kappa_{2,k,j}}\right) \frac{y_{k,j}}{\kappa_{2,k,j}} - \varepsilon_N \vartheta_k \mu\left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{k,j}}{\kappa_{N,k,j}} \right|\right) \cdot \sum_{j=1}^N \frac{1}{\kappa_{N,k,j}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{y_{k,j}}{\kappa_{N,k,j}} + \\ &\quad + \varepsilon_N \sum_{i=1}^N \left[\vartheta_i \mu\left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{i,j}}{\kappa_{N,i,j}} \right|\right) \cdot \frac{1}{\kappa_{N,i,k}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{y_{i,j}}{\kappa_{N,i,j}} \right], \\ \dot{z}_k &= -\frac{\partial U}{\partial z_k} = -\varepsilon_2 \sum_{j=1, (j \neq k)}^N \mu\left(\frac{r_{k,j}}{\kappa_{2,k,j}}\right) \frac{z_{k,j}}{\kappa_{2,k,j}} - \varepsilon_N \vartheta_k \mu\left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{k,j}}{\kappa_{N,k,j}} \right|\right) \cdot \sum_{j=1}^N \frac{1}{\kappa_{N,k,j}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{z_{k,j}}{\kappa_{N,k,j}} + \\ &\quad + \varepsilon_N \sum_{i=1}^N \left[\vartheta_i \mu\left(\left| \sum_{j=1}^N \frac{r_{i,j}}{\kappa_{N,i,j}} \right|\right) \cdot \frac{1}{\kappa_{N,i,k}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{z_{i,j}}{\kappa_{N,i,j}} \right], \end{aligned} \quad (43)$$

где $\mu(r) = \frac{\varphi'(r)}{r} = \frac{nm}{n-m} (-r^{-n-2} + r^{-m-2})$.

Следуя (7), (8), запишем вектор бинарных расстояний в кластере, R , а именно

$$R = \text{sort}\left(\frac{r_{1,2}}{\kappa_{2,1,2}}, \dots, \frac{r_{N-1,N}}{\kappa_{2,N-1,N}}\right). \quad (44)$$

В табл. 2 приведены оценки доли, Γ воспроизводства стандартных равновесных конфигураций молекул этилена и бензола в зависимости от параметра γ . Многократно в количестве $M = 10^3$ решалась задача поиска локально равновесных конфигураций путем решения уравнений градиентного спуска (43). Доля стандартных локально равновесных конфигураций подсчитывались с помощью критерия:

$$\Gamma = \frac{1}{M} \sum_{s=1}^M \max_{1 \leq i \leq N(N-1)/2} |R_i^{(s)} - 1| < \delta_c. \quad (45)$$

В (45) суммируется число верных неравенств, т.е. учитываются только те конфигурации, для которых $R_i^{(s)} \cong 1$, $i = 1, \dots, N(N-1)/2$ или, что тоже, $r_{i,j} = \kappa_{2,i,j}$, $i, j = 1, \dots, N$. Выбирались следующие значения параметров: $n = 12$, $m = 6$, $\delta_c = 0.05$.

Изучение значений долей воспроизводства в вычислительном эксперименте стандартных конфигураций этилена и бензола говорит о следующем. Проблема

выбора стандартной конфигурации на примере этилена и бензола определяется бинарным потенциалом, т.е. матрицей $\{\kappa_{2,i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$. Добавление N -частичного потенциала практически не влияет на выбор. И наоборот, бесконечное количество локально равновесных конфигураций для N -частичного потенциала при добавлении к нему бинарного потенциала полностью обуславливает искомый выбор стандартной конфигурации.

В силу особой важности матрицы $\{\kappa_{2,i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ в контексте использования бинарного потенциала она ранее была названа матрицей формы или сокращенно «морфой». На примере многочастичного потенциала и его матрицы формы $\kappa_{N,i,j}$, $i, j = 1, \dots, N$ понятно, что морфа может быть определена для всех других многочастичных потенциалов, т.е. в том числе и для потенциалов U_3, \dots, U_{N-1} .

5. БИНАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И МАТРИЦА ФОРМЫ

Изучим более внимательно потенциал Ми, $\varphi\left(\frac{r}{\kappa}\right) = \frac{m}{n-m} \left(\frac{r}{\kappa}\right)^{-n} - \frac{n}{n-m} \left(\frac{r}{\kappa}\right)^{-m}$, в котором в качестве аргумента выступает отношение $\frac{r}{\kappa}$, где r — расстояние между парой частиц, κ — некоторое

Таблица 2. Доля воспроизводства в вычислительном эксперименте стандартных конфигураций этилена и бензола

γ	1	0.99	0.75	0.5	0.25	0.01	0
$\Gamma_{C_2H_4}$	1	1	1	1	1	1	0
$\Gamma_{C_6H_6}$	0.898	0.777	0.812	0.901	0.960	0.850	0

неотрицательное число. На рис. 6 приведены графики зависимости потенциала ϕ от r при различных значениях параметра κ (левый график) и от κ при различных значениях параметра r (правый график).

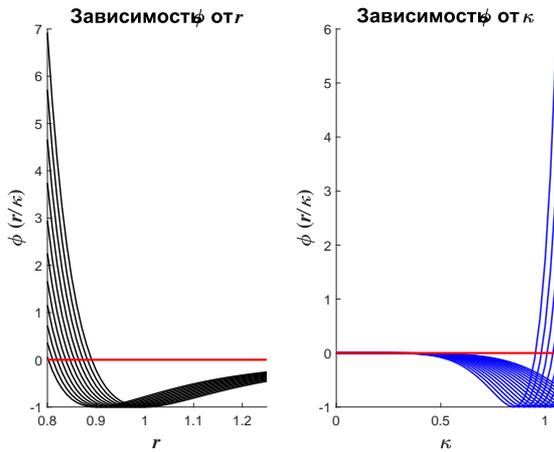


Рис. 6. Графики зависимости потенциала ϕ от r (левый график) и от κ (правый график)

Изучение графиков на рис. 6 говорит о следующем. Потенциал ϕ в зависимости от r при некотором значении параметра κ (левый график на рис. 6) ведет себя обычным образом, т.е. имеется один-единственный минимум при $r = \kappa$. При сближении пары атомов они отталкиваются, при их удалении друг от друга, они притягиваются.

Потенциал ϕ в зависимости от κ при некотором значении параметра r (правый график на рис. 6) ведет себя не совсем обычно. Приближение значения параметра κ к нулю сводит взаимодействие пары атомов к нулю. При увеличении параметра κ взаимодействие пары частиц, наоборот, возрастает, они отталкиваются по мере роста значения параметра κ . Отталкивание сменяется притяжением при $\kappa < r$.

Пусть теперь морфа построена по известной геометрии кластера в виде матрицы $\{\kappa_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$, т.е. известно, что $\kappa_{i,j} = r_{0,i,j}$, $r_{0,i,j} = |\mathbf{r}_{0,i} - \mathbf{r}_{0,j}|$, где $\mathbf{r}_{0,i} = (x_{0,i}, y_{0,i}, z_{0,i})$, $i = 1, \dots, N$ — заданные позиции частиц кластера в физическом пространстве. Пусть $\mathbf{v}_i = (v_{x,i}, v_{y,i}, v_{z,i})$, $i = 1, \dots, N$ — некоторое малое отклонение от позиций $\mathbf{r}_{0,i}$, т.е. $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_{0,i} + \mathbf{v}_i$, $v_i \ll r_{0,i}$, $i = 1, \dots, N$. В этом случае, учитывая (28), можно записать следующее разложение бинарной потенциальной энергии в окрестности конфигурации $\mathbf{r}_{0,i}$, $i = 1, \dots, N$:

$$U = \varepsilon_2 \sum_{1=i<j=N} \varphi\left(\frac{r_{i,j}}{\kappa_{i,j}}\right) \cong \varepsilon_2 \sum_{1=i<j=N} \varphi\left(1 + \frac{x_{0,i,j}}{r_{0,i,j}^2} v_{x,i,j} + \frac{y_{0,i,j}}{r_{0,i,j}^2} v_{y,i,j} + \frac{z_{0,i,j}}{r_{0,i,j}^2} v_{z,i,j}\right) \cong -\varepsilon_2 \frac{1}{2} N(N-1) + \varepsilon_2 \frac{1}{2} nm \sum_{1=i<j=N} \left(\frac{x_{0,i,j}}{r_{0,i,j}^2} v_{x,i,j} + \frac{y_{0,i,j}}{r_{0,i,j}^2} v_{y,i,j} + \frac{z_{0,i,j}}{r_{0,i,j}^2} v_{z,i,j}\right)^2. \quad (46)$$

Из разложения (46) следует, что конфигурация $\mathbf{r}_{0,i}$, $i = 1, \dots, N$, отвечающая морфе, имеет минимальное значение энергии, равное $U(x_{0,1}, \dots, z_{0,N}) = -\varepsilon_2 \frac{1}{2} N(N-1)$. Это же значение потенциальной энергии является глобальным минимумом. Осталось дока-

зать, что отмеченная конфигурация и есть минимум. Для этого необходимо найти матрицу Гессе разложения (46), определить ее собственные значения и убедиться в их неотрицательности. Найдем из (46) девять матриц вторых производных, $\{U_{x,x}\}, \dots, \{U_{z,z}\}$, по которым построим искомым гессиан, H , т.е.

$$\{U_{x,x}\} = \frac{\partial^2 U}{\partial v_{x,k} \partial v_{x,l}} = \varepsilon_2 nm \left(\delta_{k,l} \sum_j \frac{x_{0,k,j}^2}{r_{0,k,j}^2} - \frac{x_{0,k,l}^2}{r_{0,k,l}^2} \right),$$

$$\{U_{x,y}\} = \frac{\partial^2 U}{\partial v_{x,k} \partial v_{y,l}} = \varepsilon_2 nm \left(\delta_{k,l} \sum_j \frac{x_{0,k,j} y_{0,k,j}}{r_{0,k,j}^2} - \frac{x_{0,k,l} y_{0,k,l}}{r_{0,k,l}^2} \right),$$

$$\{U_{x,z}\} = \frac{\partial^2 U}{\partial v_{x,k} \partial v_{z,l}} = \varepsilon_2 nm \left(\delta_{k,l} \sum_j \frac{x_{0,k,j} z_{0,k,j}}{r_{0,k,j}^2} - \frac{x_{0,k,l} z_{0,k,l}}{r_{0,k,l}^2} \right),$$

$$\begin{aligned} \{U_{y,x}\} &= \frac{\partial^2 U}{\partial v_{y,k} \partial v_{x,l}} = \varepsilon_2 n m \left(\delta_{k,l} \sum_j \frac{y_{0,k,j} x_{0,k,j}}{r_{0,k,j}^2} - \frac{y_{0,k,l} x_{0,k,l}}{r_{0,k,l}^2} \right), \\ \{U_{y,y}\} &= \frac{\partial^2 U}{\partial v_{y,k} \partial v_{y,l}} = \varepsilon_2 n m \left(\delta_{k,l} \sum_j \frac{y_{0,k,j}^2}{r_{0,k,j}^2} - \frac{y_{0,k,l}^2}{r_{0,k,l}^2} \right), \\ \{U_{y,z}\} &= \frac{\partial^2 U}{\partial v_{y,k} \partial v_{z,l}} = \varepsilon_2 n m \left(\delta_{k,l} \sum_j \frac{y_{0,k,j} z_{0,k,j}}{r_{0,k,j}^2} - \frac{y_{0,k,l} z_{0,k,l}}{r_{0,k,l}^2} \right), \\ \{U_{z,x}\} &= \frac{\partial^2 U}{\partial v_{z,k} \partial v_{x,l}} = \varepsilon_2 n m \left(\delta_{k,l} \sum_j \frac{z_{0,k,j} x_{0,k,j}}{r_{0,k,j}^2} - \frac{z_{0,k,l} x_{0,k,l}}{r_{0,k,l}^2} \right), \\ \{U_{z,y}\} &= \frac{\partial^2 U}{\partial v_{z,k} \partial v_{y,l}} = \varepsilon_2 n m \left(\delta_{k,l} \sum_j \frac{z_{0,k,j} y_{0,k,j}}{r_{0,k,j}^2} - \frac{z_{0,k,l} y_{0,k,l}}{r_{0,k,l}^2} \right), \\ \{U_{z,z}\} &= \frac{\partial^2 U}{\partial v_{z,k} \partial v_{z,l}} = \varepsilon_2 n m \left(\delta_{k,l} \sum_j \frac{z_{0,k,j}^2}{r_{0,k,j}^2} - \frac{z_{0,k,l}^2}{r_{0,k,l}^2} \right), \end{aligned} \tag{47}$$

$k, l = 1, \dots, N$, при этом

$$H = \begin{bmatrix} \{U_{x,x}\} & \{U_{x,y}\} & \{U_{x,z}\} \\ \{U_{y,x}\} & \{U_{y,y}\} & \{U_{y,z}\} \\ \{U_{z,x}\} & \{U_{z,y}\} & \{U_{z,z}\} \end{bmatrix}. \tag{48}$$

Матрица Гессе (48), клетки которой представлены в (47), имеет порядок $3N \times 3N$ и состоит из девяти матричных блоков $\{U_{x,x}\}, \dots, \{U_{z,z}\}$, каждый из которых имеет размер $N \times N$. Численные оценки ранга матрицы Гессе показали, что $\text{rank}(H) = 1$ при $N = 2$ и $\text{rank}(H) = 3N - 6$ при $N \geq 3$. Кроме того, оказалось, что все ненулевые собственные значения матрицы Гессе положительны при $N \geq 2$. Таким образом, показано, что конфигурация $r_{0,i} = (x_{0,i}, y_{0,i}, z_{0,i})$, $i = 1, \dots, N$ с матрицей формы $\{\kappa_{i,j} = r_{0,i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$ является глобальным минимумом бинарной функции потенциальной энергии (28).

Рассмотрим процедуру композиции сложной морфы, K из более простых, κ . В качестве примера соберем композиционную морфу для кластера воды. Пусть κ — матрица формы отдельной молекулы воды. Составим блочную матрицу, K , на диагонали которой расположено s квадратных клеток κ , т.е. матрица K имеет вид:

$$K = \begin{bmatrix} \kappa & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \kappa & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & \kappa \end{bmatrix}. \tag{49}$$

Квадратная матрица $K(N \times N)$ имеет размерность $N = s \times \dim \kappa$, где $\dim \kappa$ — размерность квадратной матрицы κ . Нули в матрице K обозначают квадратные клетки размерности $\dim \kappa$.

С учетом правого графика на рис. 6, наличие в матрице (49) клеток с нулевыми элементами означает, что простые матричные формы κ , обозначающие молекулы, не взаимодействуют друг с другом. Кластер становится формальным, молекулы в нем не взаимодействуют друг с другом. Учитывая, что значения элементов матрицы формы можно связать с расстояниями между атомами, наличие нулевых клеток в (49) можно истолковать в том смысле, что в кластере одна-единственная молекула, размноженная s раз путем произвольного сдвига и поворота в пространстве как целого. Очевидно, что простая морфа κ молекулы в целом не меняется при произвольных сдвигах и поворотах в пространстве.

На рис. 7, а приведен пример расчета равновесной конфигурации кластера воды, состоящего из $s = 64$ молекул воды с матрицей K вида (49). Итоговое значение потенциальной энергии составило $U = -3 \cdot 64 = -192$, т.е. каждая молекула дает вклад в потенциальную энергию, равную -3 . Умножая последнее значение на число молекул в кластере, найдем полученное значение потенциальной энергии. Поиск равновесной конфигурации осуществлялся в рамках процедуры градиентного спуска согласно функции потенциальной энергии $U = \varepsilon_2 \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi\left(\frac{r_{i,j}}{K_{i,j}}\right)$ с матрицей формы $K = \{K_{i,j}\}$, $i, j = 1, \dots, N$, взятой из (49). Начальные позиции частиц кластера выбирались случайно в небольшом кубе $[-L, L]^3$, где $L = 0.3824$. Расчет производился до тех пор, пока норма градиента функции потенциальной энергии U не стала меньше величины $\delta = 5.58 \cdot 10^{-14}$.

В рамках расчета, итоги которого приведены на рис. 7, а, оказалось, что геометрии всех $s = 64$ молекул воды сформировались в кластере без искажений, при этом матрица формы каждой молекулы воды обрела

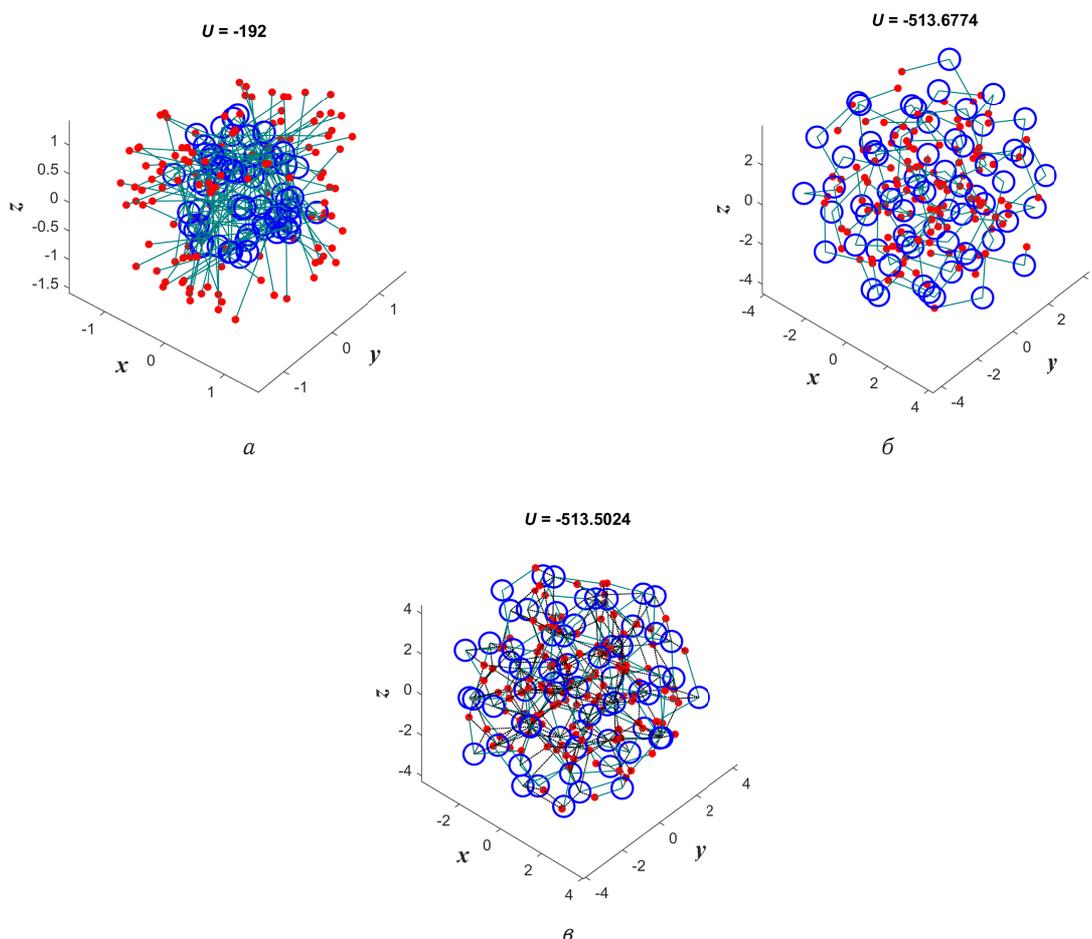


Рис. 7. *a* — Кластер воды ($s = 64$) без учета взаимодействия между молекулами; *б* — кластер воды ($s = 64$) с учетом взаимодействия между молекулами, но без водородных связей, $\epsilon_{O...H} = 0$; *в* — кластер воды ($s = 64$) с учетом взаимодействия между молекулами, $\epsilon_{O...H} = 2.5 \times 10^{-2}$

канонический вид:

$$\kappa = \kappa_{H_2O} = \begin{bmatrix} 0 & 1.81 & 1.81 \\ 1.81 & 0 & 2.86 \\ 1.81 & 2.86 & 0 \end{bmatrix}, \quad (50)$$

где $r_{OH} = 1.81$, $r_{HH} = 2.86$. На рис. 7 маркерами в виде синих кружков, красных точек и линий обозначены соответственно ядра атомов кислорода, водорода и ковалентные связи OH молекулы воды. Отметим, что молекулы воды в кластере рис. 7, *a* с учетом (49) формально не взаимодействуют, при этом в равновесной конфигурации они позиционируются так, что ядра атомов кислорода находятся внутри некоторой сферической области, а ядра атомов водорода снаружи этой области. При этом ядра атомов кислорода могут оказаться, как угодно, близко друг к другу.

Обсудим вопрос о множественности локально равновесных конфигураций в кластере воды с матрицей формы (49), (50). В этом случае нам необходимо сформулировать критерий различия пары конфигураций. Вы-

брать в качестве конфигурации кластера вектор (31) не получится, т.к. в матрице формы (49), (50) имеются нули. Для модификации вектора (31) можно его определить лишь для тех пар частиц, для которых $K_{i,j} \neq 0$, $i, j = 1, \dots, N$, т.е. выбрать представление:

$$R = \text{sort}_{K_{i,j} \neq 0, 1 \leq i < j = N} r_{i,j} / K_{i,j}. \quad (51)$$

Наконец, для сравнения с (51) конфигурацию кластера можно определить, игнорируя матрицу формы, т.е. определить ее согласно формуле:

$$R = \text{sort}_{1 \leq i < j = N} r_{i,j}. \quad (52)$$

Специально проведенные вычислительные эксперименты показали следующее. При определении конфигурации кластера, согласно формуле (51), число локально равновесных конфигураций сводится к одной-единственной, при использовании формулы (52) таких локально равновесных конфигураций бесконечное количество. Это не удивительно, т.к. формула (51) позволяет рассматривать геометрию каждой из молекул

воды в кластере с точностью до произвольных сдвигов и поворотов в трехмерном пространстве. При выборе формулы (52) все особенности начального случайного позиционирования частиц молекул воды кластера в трехмерном пространстве наследуются и учитываются в финальной локально равновесной конфигурации.

Изменим матрицу (49) так, чтобы учесть взаимодействие между отдельными молекулами воды в равновесной конфигурации кластера, с учетом трех требований:

1. геометрия отдельных молекул воды кластера остается канонической;
2. равновесным расстоянием между парой ядер кислорода, r_{OO} выступает двойной радиус ядра атома кислорода, $2r_O \cong 2.2677$, т.е. $r_{OO} \cong 2r_O$;
3. имеются в наличии водородные связи между атомами кислорода и водорода разных молекул воды.

Введем в кластере воды сплошную нумерацию. Пусть ядра атомов кислорода имеют номера: $i_O = 1 + 3(i - 1)$, $i = 1, \dots, s$; ядра атомов водорода имеют номера: $i_{H_1} = 2 + 3(i - 1)$, $i_{H_2} = 3 + 3(i - 1)$, $i = 1, \dots, s$, т.е. первая тройка номеров описывает первую молекулу воды, вторая тройка — вторую молекулу воды и т.д. В рамках выбранной нумерации клеточная структура матрицы (49) в части ее клеток (50) остается без изменений.

Опишем требование: ядра атомов кислорода в кластере воды находятся на оптимальном расстоянии, равном двум радиусам атома кислорода. Для этого положим, что $K_{i_O, j_O} = K_{j_O, i_O} = 2r_O$, $i_O = 1 + 3(i - 1)$, $j_O = 1 + 3(j - 1)$, $i_O \neq j_O$, $i, j = 1, \dots, s$. Аналогично для водородных связей, $r_{O...H}$ положим, что $K_{i_O, j_{H_1}} = K_{j_{H_1}, i_O} = K_{i_O, j_{H_2}} = K_{j_{H_2}, i_O} = r_{O...H} = \varepsilon_{O...H} r_{OH}$, $i_O = 1 + 3(i - 1)$, $j_{H_1} = 2 + 3(j - 1)$, $j_{H_2} = 3 + 3(j - 1)$, $i \neq j$, $i, j = 1, \dots, s$, $\varepsilon_{O...H}$ — некоторый неотрицательный параметр, он описывает интенсивность водородных связей, $r_{O...H}$ по отношению к ковалентной связи между ядрами кислорода и водорода в молекуле воды, r_{OH} .

На рис. 7, б приведен пример распределения молекул воды в кластере, когда они взаимодействуют друг с другом. Взаимодействие выражается в том, что атомы кислорода находятся на оптимальном расстоянии и водородные связи отсутствуют, $\varepsilon_{O...H} = 0$.

На рис. 7, в приведен пример позиционирования взаимодействующих молекул воды, но уже с учетом водородных связей, когда $\varepsilon_{O...H} = 2.5 \times 10^{-2}$. И в первом (рис. 7, б), и во втором (рис. 7, в) расчетах канонический вид каждой из молекул воды в кластере не был нарушен. Отметим, что дальнейшее повышение значения параметра $\varepsilon_{O...H}$ приводит к нарушению канонической геометрии одной и более молекул воды кластера. В [15] приводится значение отношения водородной связи в димере воды к ковалентной связи между атомами кислорода и водорода молекулы воды, как отношение $\approx 1/20$, что по порядку величины соответствует выбранному в расчете значению $\varepsilon_{O...H} = 2.5 \cdot 10^{-2}$.

Введем обозначения для частей потенциальной энергии, которые приходятся на молекулы воды, $U_{s(H_2O)}$, на позиционирование ядер кислорода по отношению друг к другу, $U_{O...O}$, а также на водородные связи, равные $U_{O...H} = U - U_{s(H_2O)} - U_{O...O}$, где U — полная потенциальная энергия кластера. В этом случае для расчета рис. 7, б оказалось, что $U_{s(H_2O)} = -192$, $U_{O...O} = -321.68$, $U_{O...H} = 0$, где $\delta = 1.5 \times 10^{-12}$. Аналогично для расчета рис. 7, в: $U_{s(H_2O)} = -192$, $U_{O...O} = -321.50$, $U_{O...H} = -2.88 \times 10^{-5}$, где $\delta = 5.57 \times 10^{-5}$. На рис. 7, в в отличие от рис. 7, б черным пунктиром проведены водородные связи, вклад которых в общую энергетику кластера порядка $5.61 \times 10^{-6}\%$, т.е. пренебрежимо мал.

Отметим, что с точки зрения критерия подсчета конфигурации кластера воды по формуле (51) наличие взаимодействия между молекулами воды порождает множество локально равновесных конфигураций, причем включение водородных связей в еще большей степени этому способствует.

Рассмотрим кластер, состоящий из s молекул бензола. Пусть $\kappa_{C_6H_6}$ — матрица формы отдельной молекулы бензола. Указанная матрица имеет размер 12×12 , она полностью известна, поскольку известна геометрия молекулы бензола C_6H_6 . Матрицу формы К кластера бензола составим по аналогии с матрицей (49), т.е. в блочно-диагональном виде, когда на диагонали матрицы К повторяются клетки $\kappa_{C_6H_6}$ в количестве s раз. В этом случае матрица формы кластера бензола $s(C_6H_6)$ будет иметь размеры $K(12s \times 12s)$.

При численном моделировании геометрии кластера бензола путем минимизации функции потенциальной энергии U будем придерживаться двух требований:

1. геометрия отдельных молекул бензола в кластере не нарушается;
2. имеет место взаимодействие атомов углерода и атомов углерода и водорода разных молекул, входящих в кластер.

На рис. 8, а приведен пример равновесной конфигурации кластера бензола, состоящего из $s = 12$ молекул бензола. В этом расчете молекулы бензола не взаимодействовали друг с другом, их геометрии воспроизводились без искажений. Потенциальная энергия конфигурации $s(C_6H_6)$ находилась согласно калькуляции: $U = -s \frac{12 \cdot 11}{2} = -12 \cdot 66 = -792$.

Начальные позиции частиц кластера при расчете равновесной конфигурации выбирались равномерно случайно в относительно небольшом кубе $[-L, L]^3$, $L = 0.9519$. Атомы кластера «нашли» друг друга, т.е. будучи вложенными друг в друга все двенадцать молекул бензола образовались. Итоговая норма градиента функции потенциальной энергии оценивалась величиной $\delta = 2.35 \cdot 10^{-5}$. На рис. 8, а черные звезды и красные точки — позиции атомов углерода и водорода соответственно, синие и зеленые (штриховые) линии обозначают ковалентные связи между атомами углерода

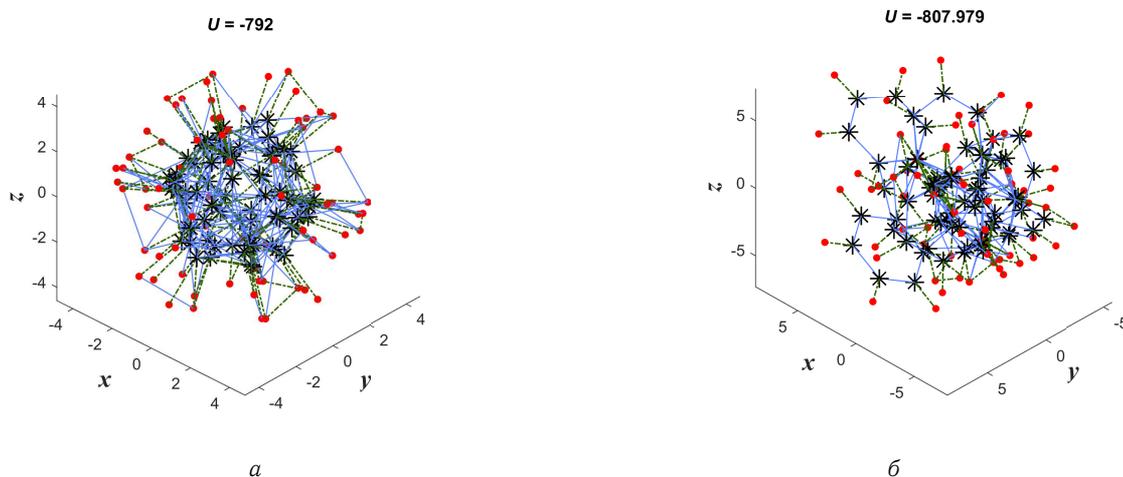


Рис. 8. *a* — Пример кластера бензола ($s = 12$) без учета взаимодействия между молекулами; *б* — Пример кластера бензола ($s = 12$) с учетом взаимодействия между разными молекулами

бензольного кольца и между атомами углерода и водорода соответственно.

Опишем кластер бензола, в котором атомы углерода взаимодействуют с атомами углерода и водорода других молекул бензола. Введем сплошную нумерацию частиц кластера бензола. Пусть в первой молекуле бензола числами $1, \dots, 6$ нумеруются атомы углерода, а числами $7, \dots, 12$ — атомы водорода. Аналогично со сдвигом на 12 нумеруем частицы всех остальных молекул бензола. Определим номера атомов углерода $C_{i,j} = i + 12(j - 1)$, $i = 1, \dots, 6$, $j = 1, \dots, s$. Взаимодействие между атомами углерода разных молекул бензола, $r_{C\dots C}$ опишем, считая, что в матрице формы кластера $K_{C_{i,j}, C_{i',j'}} = K_{C_{i',j'}, C_{i,j}} = r_{C\dots C} = \varepsilon_{C\dots C} r_{CC}$, $j \neq j'$, $i, i' = 1, \dots, 6$, $j, j' = 1, \dots, s$, где $\varepsilon_{C\dots C}$ — некоторый неотрицательный настраиваемый параметр, а r_{CC} — расстояние между парой атомов углерода в молекуле бензола.

Определим номера атомов водорода $H_{k,l} = k + 12(l - 1)$, $k = 7, \dots, 12$, $l = 1, \dots, s$. Взаимодействие между атомами углерода и водорода разных молекул бензола, $r_{C\dots H}$ опишем, считая, что $K_{C_{i,j}, H_{k,l}} = H_{H_{k,l}, C_{i,j}} = r_{C\dots H} = \varepsilon_{C\dots H} r_{CH}$, $j \neq l$, $i = 1, \dots, 6$, $k = 7, \dots, 12$, $j, l = 1, \dots, s$, где $\varepsilon_{C\dots H}$ — некоторый неотрицательный настраиваемый параметр.

На рис. 8, *б* приведен пример равновесной конфигурации кластера, состоящего из $s = 12$ молекул бензола. Найденная конфигурация была определена численно с помощью градиентного спуска, когда все частицы кластера первоначально были равномерно случайно распределены в пределах куба $[-L, L]^3$, $L = 9.5192$. После достижения равновесия норма градиента равнялась величине $\delta = 5.19 \times 10^{-3}$.

Параметры, описывающие взаимодействие атомов углерода и водорода разных молекул бензола, выбирались, равными $\varepsilon_{C\dots C} = 2.5 \times 10^{-2}$, $\varepsilon_{C\dots H} = 2.5 \times 10^{-2}$.

Отметим, что в расчете рис. 8, *б* конфигурации всех двенадцати молекул бензола образовались без искажений. Финальная потенциальная энергия кластера бензола $U = -807.979$ распределилась между потенциальными энергиями молекул бензола, $U_{s(C_6H_6)}$, взаимодействия пар атомов углерода, $U_{C\dots C}$ и атомами углерода и водорода, $U_{C\dots H}$ разных молекул бензола в следующем соотношении: $U_{s(C_6H_6)} = -791.979$, $U_{C\dots C} = -7$, $U_{C\dots H} = -9$ или в процентах: $U_{s(C_6H_6)} : U_{C\dots C} : U_{C\dots H} = 98\% : 0.87\% : 1.13\%$.

Сравним друг с другом равновесные конфигурации рис. 8, *а* и рис. 8, *б*. В первом случае (рис. 8, *а*) кластер бензола компактен, отдельные молекулы бензола не разделены в пространстве и сплетены в единое целое. Во втором случае (рис. 8, *б*) кластер бензола выглядит более рыхлым, молекулы бензола явно просматриваются как полунезависимые от других. Вторая конфигурация получена за счет выбора начальной конфигурации частиц кластера в большем кубе, т.е. при $L = 9.5192$ против $L = 0.9519$. Отметим, что и в первом, и втором случаях каноническая геометрия молекул бензола в кластере не искажена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены итоги вычислительных экспериментов по исследованию проблемы множественности локально равновесных конфигураций функции потенциальной энергии, описывающей мультиатомную молекулярную систему. Под мультиатомной молекулярной системой понимается кластер, состоящий из набора в общем случае различных атомов. Параллельно обсуждаются две задачи: по заданной функции потенциальной энергии исследуется множественность локально равновесных конфигураций (прямая задача); реконструируется функция потенциальной энергии, имеющая в качестве локально равновесной заданную конфи-

гурацию (обратная задача). Представленные в работе методики описания молекулярных систем подразумевают классический формат.

Предложен формализм построения всей линейки многочастичных потенциалов для описания произвольного мультиатомного кластера. Набор многочастичных потенциалов: бинарный, трехчастичный и т.д. вплоть до многочастичного потенциала максимальной частичности выступает в качестве искомого конструктора для порождения множества функций потенциальной энергии, описывающих произвольный мультиатомный кластер. На этапе построения указанного формализма обнаружилось новые возможности для последующего решения проблемы выбора подходящих локально равновесных конфигураций, описывающих те или иные молекулярные системы.

Подробно на ряде примеров рассмотрена процедура использования бинарного потенциала для описания мультиатомного кластера. В этом случае ключевую роль играет так называемая матрица формы. В качестве локально равновесных пространственных конфигураций воспроизведены молекулы воды, метана, этилена и бензола. Путем построения подходящих бинарных потенциалов оказалось возможным обеспечить то, что все четыре искомые конфигурации являются глобальными минимумами. Именно это обстоятельство позволяет говорить о решении проблемы выбора в данных конкретных случаях. На примере описания кластера воды стала понятна причина появления множественности локально равновесных конфигураций. Это связано с тем, что в соответствующей матрице формы учитываются только ближайшие соседи.

Отдельно рассмотрен многочастичный потенциал

максимальной частичности. Для этого формата описания молекулярной системы также удалось ввести аналог матрицы формы, которая по смыслу отличается от матрицы формы двухчастичного потенциала. В качестве примеров описания молекулярных систем с помощью многочастичных потенциалов были рассмотрены молекулы воды, этилена, бензола и монокристаллический углеродный кластер. Геометрия молекулы воды однозначно описывается трехчастичным потенциалом. Геометрия молекул этилена, бензола и углеродного кластера (64 атомов углерода) не может быть воспроизведена однозначно. При этом, определенная целостность указанных молекулярных систем, описываемых многочастичными потенциалами при различного рода случайных возмущениях, подтверждена численно.

Проблема выбора стандартных конфигураций молекул этилена и бензола изучалась на примере использования комбинированного потенциала, состоящего из суммы бинарного и многочастичного. В этом случае выбор указанных стандартных конфигураций полностью обусловлен бинарным потенциалом и соответствующей матрицей формы.

В последнем разделе рассмотрены на примерах описания кластеров воды и бензола принципы построения композитной матрицы формы в формате описания кластера с помощью бинарного потенциала. В этом случае матрицы формы отдельных молекул воды и бензола считаются известными. По ним составляется композитная матрица формы всего кластера. Численно изучены случаи невзаимодействующих молекул в кластере. Обсуждается и иллюстрируется вопрос введения взаимодействия молекул в кластере так, чтобы целостность молекул не нарушалась.

-
- [1] *Плохотников К.Э.* // Компьютерные исследования и моделирование. **15**, № 6. 1573 (2023). (*Plokhotnikov K.E.* // Computer research and Modeling. **15**, N 6. 1573 (2024)).
 - [2] *Товбин Ю.К.* Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1996.
 - [3] *Frenkel D., Smit B.* Understanding molecular simulation. From Algorithms to Applications. New York: Academic Press, 2002.
 - [4] *Rapoport D.C.* The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, 2004.
 - [5] *Pai-Yi Hsiao.* Fundamentals of Molecular Dynamics Simulations. Department of Engineering and System Science National Tsing Hua University, 2022.
 - [6] *Lenhard Johannes; Stephan Simon; Hasse Hans.* // Studies in History and Philosophy of Science. 2024. **103**. 105
 - [7] *Каплан И.Г.* Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. М.: Бинум, 2014.
 - [8] https://en.wikipedia.org/wiki/Comparison_of_software_for_molecular_mechanics_modeling
 - [9] <https://ambermd.org/index.php>
 - [10] <https://en.wikipedia.org/wiki/AMBER>
 - [11] <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D2%A%CYRV%D2A%cyro%D2A%cyrd%D2A%cyra>
 - [12] https://translated.turbopages.org/proxy_u/en-ru.ru.a9025a1b-6623fee4-abb56b61-74722d776562/https/en.wikipedia.org/wiki/Methane?__ya_mt_enable_static_translations=1
 - [13] https://translated.turbopages.org/proxy_u/en-ru.ru.83d1bf0b-6624041a-4700a14c-74722d776562/https/en.wikipedia.org/wiki/Ethylene?__ya_mt_enable_static_translations=1
 - [14] https://translated.turbopages.org/proxy_u/en-ru.ru.b62d6308-6623fdfa-2676257d-74722d776562/https/en.wikipedia.org/wiki/Benzene?__ya_mt_enable_static_translations=1#Ring_formula
 - [15] https://ru.wikipedia.org/wiki/Водородная_связь

On the set of locally equilibrium configurations of the potential energy of a multiatomic cluster

К.Е. Плехотников^{1,2}

¹*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia*

²*Financial University under the Government of the Russian Federation*

Moscow, 125993, Russia

E-mail: psygma@yandex.ru

The paper studies the question of the set (uniqueness) of locally equilibrium configurations of the potential energy of a multiatomic cluster. A molecular system consisting of many, generally speaking, different atoms is called a multiatomic cluster. A formalism is proposed for constructing the entire line of multiparticle potentials to describe an arbitrary molecular system. The concepts of «shape matrix» or «morph» for each of the multiparticle potentials are introduced and discussed. The algorithm for constructing the potential energy function of a multiatomic cluster is determined so that one could talk about building a well-defined configuration of cluster atoms as the only possible one. This algorithm is considered as a way to solve the problem of choosing the configuration of cluster atoms as locally equilibrium. The sets of locally equilibrium configurations of binary and multiparticle potentials are studied in detail. A set of locally equilibrium configurations of a linear combination of binary and multiparticle potentials is also considered. It is shown that in the latter case, the set of locally equilibrium configurations is determined mainly by the binary potential. The general constructions and conclusions are illustrated by examples of reproduction as locally equilibrium standard configurations of water, methane, ethylene and benzene molecules. Suitable potentials are constructed having the specified configurations as global minima. Using examples of the description of clusters of water, benzene and carbon, the question of the causes of the appearance of a variety of locally equilibrium configurations is investigated. An algorithm for constructing a complex, composite shape matrix for clusters consisting of many identical molecules is discussed. The use of the concept of «shape matrix» allows us to naturally take into account all possible integral subunits in the molecular system, as well as describe the limits within which these wholes are reproduced unchanged.

PACS: 31.15.-p

Keywords: locally balanced configuration, the problem of choosing solutions, multiatomic cluster, computational experiment, gradient descent, multiparticle potentials, shape matrix, morph.

Received 21 April 2024.

Сведения об авторе

Плехотников Константин Эдуардович — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник;

e-mail: konstantin_plo@rambler.ru.