

УДК: 519.6 + 539.182

Проблема выбора решений при классическом формате описания молекулярной системы

К. Э. Плохотников^{1,2}

¹МГУ им. М. В. Ломоносова,
Россия, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
²Финансовый университет при Правительстве РФ,
Россия, 125167, г. Москва, проспект Ленинградский, д. 49, стр. 2

E-mail: psygma@yandex.ru

Получено 24.07.2023, после доработки — 11.09.2023.
Принято к публикации 02.10.2023.

Разработанные автором недавно численные методики расчета молекулярной системы на базе прямого решения уравнения Шрёдингера методом Монте-Карло показали огромную неопределенность в выборе решений. С одной стороны, оказалось возможным построить множество новых решений, с другой стороны, резко обострилась проблема их связывания с реальностью. В квантовомеханических расчетах *ab initio* проблема выбора решений стоит не так остро после перехода к классическому формату описания молекулярной системы в терминах потенциальной энергии, метода молекулярной динамики и пр. В данной работе исследуется проблема выбора решений при классическом формате описания молекулярной системы без учета квантовомеханических предпосылок. Как оказалось, проблема выбора решений при классическом формате описания молекулярной системы сводится к конкретной разметке конфигурационного пространства в виде набора стационарных точек и реконструкции соответствующей функции потенциальной энергии. В такой постановке решение проблемы выбора сводится к двум возможным физико-математическим задачам: по заданной функции потенциальной энергии найти все ее стационарные точки (прямая задача проблемы выбора), по заданному набору стационарных точек реконструировать функцию потенциальной энергии (обратная задача проблемы выбора). В работе с помощью вычислительного эксперимента обсуждается прямая задача проблемы выбора на примере описания монокристаллического кластера. Численно оцениваются число и форма локально равновесных (седловых) конфигураций бинарного потенциала. Вводится соответствующая мера по различению конфигураций в пространстве. Предлагается формат построения всей цепочки многочастичных вкладов в функцию потенциальной энергии: бинарный, трехчастичный и т. д., многочастичный потенциал максимальной частичности. Обсуждается и иллюстрируется бесконечное количество локально равновесных (седловых) конфигураций для максимально многочастичного потенциала. Предлагается методика вариации числа стационарных точек путем комбинирования многочастичных вкладов в функцию потенциальной энергии. Перечисленные выше результаты работы направлены на то, чтобы уменьшить тот огромный произвол выбора формы потенциала, который имеет место в настоящее время. Уменьшение произвола выбора выражается в том, что имеющиеся знания о вполне конкретном наборе стационарных точек согласуются с соответствующей формой функции потенциальной энергии.

Ключевые слова: проблема выбора решений, разметка пространства, монокристаллический кластер, вычислительный эксперимент, градиентный спуск, функция потенциальной энергии, бинарный и многочастичный потенциалы

UDC: 519.6 + 539.182

The problem of choosing solutions in the classical format of the description of a molecular system

K. E. Plokhonnikov^{1,2}

¹M. V. Lomonosov Moscow State University,
1/2 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia

²Financial University under the Government of the Russian Federation,
49/2 Leningradsky prospekt, Moscow, 125167, Russia

E-mail: psygma@yandex.ru

*Received 24.07.2023, after completion – 11.09.2023.
Accepted for publication 02.10.2023.*

The numerical methods developed by the author recently for calculating the molecular system based on the direct solution of the Schrodinger equation by the Monte Carlo method have shown a huge uncertainty in the choice of solutions. On the one hand, it turned out to be possible to build many new solutions; on the other hand, the problem of their connection with reality has become sharply aggravated. In *ab initio* quantum mechanical calculations, the problem of choosing solutions is not so acute after the transition to the classical format of describing a molecular system in terms of potential energy, the method of molecular dynamics, etc. In this paper, we investigate the problem of choosing solutions in the classical format of describing a molecular system without taking into account quantum mechanical prerequisites. As it turned out, the problem of choosing solutions in the classical format of describing a molecular system is reduced to a specific marking of the configuration space in the form of a set of stationary points and reconstruction of the corresponding potential energy function. In this formulation, the solution of the choice problem is reduced to two possible physical and mathematical problems: to find all its stationary points for a given potential energy function (the direct problem of the choice problem), to reconstruct the potential energy function for a given set of stationary points (the inverse problem of the choice problem). In this paper, using a computational experiment, the direct problem of the choice problem is discussed using the example of a description of a monoatomic cluster. The number and shape of the locally equilibrium (saddle) configurations of the binary potential are numerically estimated. An appropriate measure is introduced to distinguish configurations in space. The format of constructing the entire chain of multiparticle contributions to the potential energy function is proposed: binary, three-particle, etc., multiparticle potential of maximum partiality. An infinite number of locally equilibrium (saddle) configurations for the maximum multiparticle potential is discussed and illustrated. A method of variation of the number of stationary points by combining multiparticle contributions to the potential energy function is proposed. The results of the work listed above are aimed at reducing the huge arbitrariness of the choice of the form of potential that is currently taking place. Reducing the arbitrariness of choice is expressed in the fact that the available knowledge about the set of a very specific set of stationary points is consistent with the corresponding form of the potential energy function.

Keywords: problem of choice of solutions, space marking, monoatomic cluster, computational experiment, gradient descent, potential energy function, binary and multiparticle potentials

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2023, vol. 15, no. 6, pp. 1573–1600 (Russian).

1. Введение

В ряде работ автора [Плохотников, 2019; Plokhotnikov, 2021] изложен численный метод решения уравнения Шрёдингера для описания произвольной квантовой системы. Предложенный метод разработан на пересечении конечно-разностного подхода и подхода Монте-Карло. Метод оказался весьма эффективным с точки зрения малости затрат машинного времени при условии знания средних позиций ядер частиц квантовой системы. Для определения последних была разработана другая вычислительная методика [Плохотников, 2020], базирующаяся на теореме вириала и сводящаяся к многократному решению уравнения «потенциальная энергия квантовой системы равна двум энергиям диссоциации» с последующим усреднением найденных позиций.

Дальнейшее развитие данного вычислительного подхода связано с квантовомеханическим описанием кластеров воды [Плохотников, 2022b; Plokhotnikov, 2022]. Именно при описании кластеров воды стало понятно, как с точки зрения вычислений свести электронную и ионную компоненты квантовой системы в пространстве и получить искомое квантовомеханическое решение. На этом пути выяснилось, что решений, описывающих произвольную квантовую систему, бесконечное количество и можно построить статистический генератор решений уравнения Шрёдингера [Плохотников, 2022a; Plokhotnikov, 2023]. Проблема выбора решения из бесконечного количества хорошо известна, например, в теории квантовых измерений [Менский, 1983; Брорер, Петруччионе, 2010; Schlosshauer, 2019; Zurek, 2022], она становится особенно острой после построения статистического генератора решений уравнения Шрёдингера.

В общем и целом все так называемые расчеты *ab initio* [Хартри, 1960; Kohn, 1999; Kim et al., 2018] в квантовой механике исходят из некоторой (принимаемой явно или неявно) априорной пространственной разметки квантовой системы. Указанная пространственная разметка обеспечивается построением соответствующей функции потенциальной энергии [Car, Parrinello, 1985; Marx, Hutter, 2009; Kühne et al., 2020], выраженной через позиции ядер частиц квантовой системы. В последнем случае используется так называемое приближение Борна – Оппенгеймера.

Поскольку тема, обсуждаемая в статье, возникла на пути решения уравнения Шрёдингера, приведем основные результаты, используя по минимуму соответствующие формулы и делая упор на выводах и соответствующих толкованиях.

Ставилась задача решить численно методом Монте-Карло уравнение Шрёдингера, описывающее произвольную квантовую систему. Запишем уравнение Шрёдингера, описывающее в безразмерной форме динамику квантовой системы, состоящей из n частиц, т. е.

$$i\psi_t = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \mu_j \Delta_j \psi + U\psi,$$

где $\psi_t = \frac{\partial \psi}{\partial t}$, $\Delta_j \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_j^2}$, $U = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{1=j < k = n} \frac{q_j q_k}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}$ – кулоновская потенциальная энергия, $i^2 = -1$, $\mu_j = \frac{m_e}{m_j}$ – отношение массы электрона m_e к массе квантовой частицы m_j , q_j – заряды частиц, выраженные в единицах заряда электрона, $\psi = \psi(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ – волновая функция, описывающая квантовую систему, t – время, $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ – пространственные позиции каждой из квантовых частиц в трехмерном пространстве.

В представленном ниже численном алгоритме решения уравнения Шрёдингера, обоснованном в работах автора [Плохотников, 2019; Plokhotnikov, 2021], молекулярная система расщепляется на N копий, или, иначе, каждая квантовая частица (как ядра элементов, так и электроны) представляется в виде N субчастиц. Пусть энергия диссоциации квантовой системы составляет E_Σ , тогда алгоритм решения уравнения Шрёдингера сводится к следующим вычислительным шагам.

1. Введем N радиус-векторов $r_i = (\mathbf{r}_{1,i}, \dots, \mathbf{r}_{n,i})$, $i = 1, \dots, N$, в пространстве размерности $3n$ согласно пункту 4 данного алгоритма.
2. Составим матрицу $Q = \frac{1}{2}\varepsilon N e_N - \frac{1}{2}\varepsilon o_N + \text{diag}(U_i)$, где $\varepsilon = -\frac{2E_\Sigma}{N}$ — неотрицательный параметр, обеспечивающий выполнение условий теоремы вириала применительно к рассматриваемой молекулярной системе, e_N — единичная матрица размером $N \times N$, o_N — специальная матрица размером $N \times N$, все элементы которой единицы, $\text{diag}(U_i)$ — диагональная матрица размером $N \times N$, на диагонали которой значения потенциальной энергии молекулы в точках r_i , $i = 1, \dots, N$. Потенциальная энергия системы подсчитывается по формуле $U_i = \sum_{1=j < k=n} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{j,i} - \mathbf{r}_{k,i}|}$.
3. Найдем собственные значения $\Omega_1, \dots, \Omega_N$ и собственные векторы c_1, \dots, c_N матрицы Q . Выберем среди набора собственных значений то из них, $\Omega_\alpha \cong E_\Sigma$, которое наиболее близко к полной энергии молекулы, т. е. $\alpha = \arg \min_{1 \leq i \leq N} |\Omega_i - E_\Sigma|$. Считая, что собственные векторы нормированы на единицу, найдем локализацию $\mathbf{R}_{k,\alpha}$, $k = 1, \dots, n$, позиций квантовых частиц, входящих в квантовую систему: $\mathbf{R}_{k,\alpha} = \sum_{i=1}^N c_{\alpha,i}^2 \mathbf{r}_{k,i}$.
4. Процедуру в части пунктов 1–3 повторим M раз, считая, что радиус-векторы $r_i = (\mathbf{r}_{1,i}, \dots, \mathbf{r}_{n,i})$, $i = 1, \dots, N$, каждый раз выбираются согласно схеме вида: $\mathbf{r}_{k,i} = \mathbf{a}_k + \sigma 2L \sqrt{\mu_k} \boldsymbol{\eta}_{k,i}$, $k = 1, \dots, n$; $i = 1, \dots, N$, где \mathbf{a}_k , $k = 1, \dots, n$, — так называемые центры рассеяния (средние позиции) квантовых частиц; σ — некоторый неотрицательный подгочный коэффициент; L — характерный размер задачи; $\boldsymbol{\eta}_{k,i}$, $k = 1, \dots, n$, $i = 1, \dots, N$, — векторы независимых случайных величин, координаты которых имеют нулевое математическое ожидание и дисперсию порядка единицы.

Представленный выше численный алгоритм решения уравнения Шрёдингера направлен на поиск чистых состояний квантовой системы. С учетом центральной предельной теоремы теории вероятностей было установлено, что данный алгоритм становится все более точным с ростом числа частиц в квантовой системе и уже с числом квантовых частиц больше нескольких десятков его точность вполне удовлетворительна. На выходе использования данного алгоритма строятся облака рассеяния всех частиц квантовой системы в пространстве, что и рассматривается в качестве решения уравнения Шрёдингера.

На примере моделирования кластеров воды с помощью указанного численного метода оказалось, что выбор входных параметров, средних позиций частиц $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n$ связан со статистическим согласованием положений положительно заряженных ядер частиц и электронов. Это согласование названо процедурой сведения ядер частиц и электронов, при этом остается огромный произвол в выборе позиций ядер частиц. В итоге был построен так называемый статистический генератор решений уравнения Шрёдингера [Плохотников, 2022a; Plokhotnikov, 2023]. Выяснилось, что таких решений бесконечно много, что в общем и целом характерно для любого уравнения в частных производных, и уравнение Шрёдингера не является в этой связи чем-то особенным. Таким образом, решений бесконечно много, и они не субординированы друг по отношению к другу, как это имеет место при классическом формате описания молекулярной системы, например, с помощью метода молекулярной динамики.

С этого этапа и возникла проблема выбора решений. С одной стороны, решений бесконечно много и они одинаково возможны, о чем говорит статистический генератор решений. С другой стороны, решений в виде набора локальных минимумов функции потенциальной энергии не бесконечное количество, как в методе молекулярной динамики. Возникает вопрос: не являются

ли метод молекулярной динамики и, соответственно, классический формат описания молекулярной системы способом если не снятия, то смягчения проблемы выбора решений? Именно это обстоятельство послужило толчком к написанию данной работы.

Вернемся теперь к материалу данной статьи. Для простоты рассмотрим моноатомную квантовую систему, состоящую из N одинаковых атомов. Согласно упомянутому выше численному подходу следует, что средние позиции $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1), \dots, \mathbf{r}_N = (x_N, y_N, z_N)$ ядер частиц можно произвольно двигать и, после специальной процедуры пространственного сведения электронов с ядрами частиц, получать все новые и новые допустимые уравнением Шрёдингера решения. Собственно, с точки зрения уравнения Шрёдингера никакой пространственной разметки в квантовой системе нет. Она возникает, например, при переходе к описанию квантовой системы на язык молекулярной динамики [Stillinger, Weber, 1984; Товбин, 1996; Frenkel, Smit, 2002], где, как известно, центральную роль играет функция потенциальной энергии $U = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Именно последняя как функция $3N$ переменных через свои стационарные точки предоставляет соответствующую разметку как конфигурационного пространства размерности $3N$, так и трехмерного пространства, в которое помещена исследуемая квантовая система.

По сравнению с работами [Wales, 2002; Wales, 2009; Röder, Wales, 2022], в которых осуществляется подсчет скоростей реакций с учетом разметки конфигурационного пространства, в данной работе с точки зрения статистической физики молекулярная система рассмотрена как канонический ансамбль при нулевой температуре. Современные цифровые конструкторы молекулярных систем [Amber Project, 2023; HyperChem, 2009] концентрируют в себе классический формат описания сколь угодно сложной системы. В упомянутом и в иных других конструкторах выбор класса конфигураций молекулярной системы определяется предысторией использования того или иного классического и (или) квантового способов описания, при этом во всех случаях включение в искомую конструкцию тех или иных атомов или молекулярных подсистем не предполагает их радикальную трансформацию.

В начале положим, что стационарных точек функции потенциальной энергии U (с точностью до сдвигов, поворотов и перестановок частиц) конечное число N_{stp} и они изолированы друг от друга. Как известно, под стационарными точками понимаются такие точки $o_1, \dots, o_{N_{stp}}$ в конфигурационном пространстве размерности $3N$, в которых градиент функции потенциальной энергии принимает нулевое значение, т. е.

$$U_{x_i}(o_l) = \frac{\partial U(o_l)}{\partial x_i} = 0, \quad U_{y_i}(o_l) = \frac{\partial U(o_l)}{\partial y_i} = 0, \quad U_{z_i}(o_l) = \frac{\partial U(o_l)}{\partial z_i} = 0, \quad (1)$$

где $l = 1, \dots, N_{stp}, i = 1, \dots, N$.

Для искомой разметки конфигурационного пространства и снятия проблемы выбора решения набор стационарных точек $o_1, \dots, o_{N_{stp}}$ недостаточен. Необходимо знать характер каждой из стационарных точек, для чего потребуются изучить матрицу вторых производных H функции потенциальной энергии на предмет подсчета числа положительных $p_l, l = 1, \dots, N_{stp}$, и отрицательных $m_l, l = 1, \dots, N_{stp}$, собственных значений. При этом $p_l + m_l \leq \text{rank}(H)$, где $\text{rank}(H)$ — ранг матрицы Гессе потенциальной энергии. Как правило, функция потенциальной энергии инвариантна относительно произвольных сдвигов и поворотов в трехмерном пространстве квантовой системы как целого, поэтому ее ранг не превышает значения $3N - 6$. Таким образом, для каждой из стационарных точек верно неравенство $p_l + m_l \leq 3N - 6, l = 1, \dots, N_{stp}$. Поскольку величины p_l, m_l неотрицательны, постольку $p_l, m_l = 0, 1, \dots, 3N - 6$ для любой стационарной точки, т. е. когда $l = 1, \dots, N_{stp}$.

Все стационарные точки принято делить на три категории: 1) локальные минимумы, в которых $p_l > 0, m_l = 0$; 2) седловые точки, в которых $p_l > 0, m_l > 0$; 3) локальные максимумы, в которых $p_l = 0, m_l > 0$. С учетом отмеченной терминологии понятно, что произвольная изобража-

ющая точка в конфигурационном пространстве с точки зрения классических сил, определяемых антиградиентом потенциальной энергии, движется от одной стационарной точки к другой. При определенных условиях указанное движение заканчивается локализацией изображающей точки в одном из локальных минимумов. Если теперь предположить, что энергия из молекулярной системы не только уходит при переходе в локальный минимум, но и поступает, то изображающая точка может быть рассмотрена как блуждающая по стационарным точкам.

В итоге классический способ снятия квантовой неопределенности в выборе решения уравнения Шрёдингера сводится к исчислению набора стационарных точек $o_1, \dots, o_{N_{stp}}$ с заданными характеристиками в виде числа положительных p_l , $l = 1, \dots, N_{stp}$, и отрицательных m_l , $l = 1, \dots, N_{stp}$, собственных значений матрицы Гессе потенциальной энергии. Обычно задача идентификации разметки решается при заданной функции потенциальной энергии. Обратная же задача реконструкции потенциальной энергии по заданной разметке выглядит намного более сложной и неопределенной. По итогам вычислительного эксперимента, представленным в работе, оказалось, что при определенных условиях число стационарных точек может быть бесконечным и даже несчетным.

Таким образом, можно сформулировать две физико-математические задачи. Первая — прямая задача выбора решений: по заданной функции потенциальной энергии найти все стационарные точки (множества стационарных точек), т. е. определить разметку конфигурационного пространства. Вторая — обратная задача выбора решений: по заданному набору стационарных точек (множеству стационарных точек), т. е. по заданной разметке конфигурационного пространства, реконструировать функцию потенциальной энергии. В данной работе на примере описания моноатомного кластера обсуждается решение прямой задачи.

2. Спектр многочастичных форм представления потенциала

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 $U_\alpha = U_\alpha(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, $\alpha = 2, \dots, N$, построим по индукции.

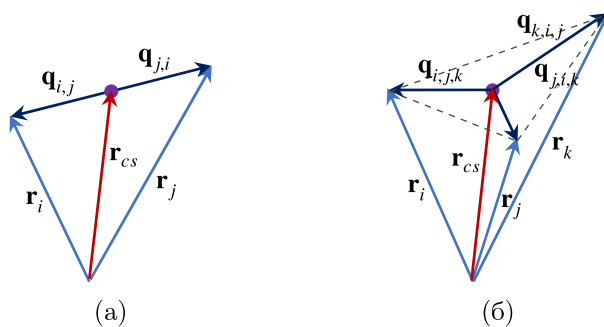


Рис. 1. Схемы позиционирования радиус-векторов для бинарной (а) и трехчастичной (б) схем взаимодействия частиц в кластере

Определим набор радиус-векторов $\mathbf{q}_{i,j} = \mathbf{r}_i - \frac{1}{2}(\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2}\mathbf{r}_{i,j}$, где $\mathbf{r}_{i,j} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $i, j = 1, \dots, N$. Если ввести центр симметрии пары одинаковых частиц $\mathbf{r}_{cs,i,j} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j)$, то можно записать следующее представление: $\mathbf{r}_i = \mathbf{q}_{i,j} + \mathbf{r}_{cs,i,j}$, $\mathbf{r}_j = \mathbf{q}_{j,i} + \mathbf{r}_{cs,i,j}$. Из последнего представления следует, что пара векторов $\mathbf{q}_{i,j}$, $\mathbf{q}_{j,i}$ выступает в качестве радиус-векторов, направленных из центра симметрии пары частиц к i -й и j -й частицам (рис. 1, а). Отметим, что пар частиц $\{i, j\}$, $i, j = 1, \dots, N$ ($i \neq j$), всего $N(N-1)$. Опишем вклад в потенциальную энергию пар частиц $\{i, j\}$ и $\{j, i\}$ следующим выражением: $\frac{1}{2}[\varphi_2(|\mathbf{q}_{i,j}|) + \varphi_2(|\mathbf{q}_{j,i}|)]$, где $\varphi_2(\cdot)$ — некоторая пока неопределенная

функция одной переменной. Поскольку $\mathbf{q}_{i,j} + \mathbf{q}_{j,i} = \mathbf{0}$, постольку вклад пары частиц $\{i, j\}$ в потенциальную энергию составит величину $\varphi_2(|\mathbf{q}_{i,j}|)$. В итоге запишем следующее представление для бинарного потенциала:

$$U_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (i \neq j) \varphi_2(|\mathbf{q}_{i,j}|) = \sum_{i < j} \varphi_2(|\mathbf{q}_{i,j}|). \quad (2)$$

Построим трехчастичный потенциал, U_3 . Определим набор радиус-векторов $\mathbf{q}_{i,j,k} = \mathbf{r}_i - \frac{1}{3}(\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_k) = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cs,i,j,k} = \frac{1}{3}(2\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)$, где $\mathbf{r}_{cs,i,j,k}$ — центр симметрии трех частиц, $i, j, k = 1, \dots, N$. Из последнего представления следует, что тройка векторов $\mathbf{q}_{i,j,k}$, $\mathbf{q}_{j,i,k}$, $\mathbf{q}_{k,i,j}$ выступает в качестве радиус-векторов, направленных из центра симметрии тройки частиц к i -й, j -й и k -й частицам (рис. 1, б). Отметим, что троек частиц $\{i, j, k\}$, $i, j, k = 1, \dots, N$ ($i \neq j \neq k \neq i$), всего $N(N-1)(N-2)$. Опишем вклад в потенциальную энергию всех шести перестановок троек частиц $\{i, j, k\}$, $\{i, k, j\}$, $\{k, i, j\}$, $\{k, j, i\}$, $\{j, i, k\}$, $\{j, k, i\}$ выражением

$$\frac{1}{6}[\varphi_3(|\mathbf{q}_{i,j,k}|) + \varphi_3(|\mathbf{q}_{i,k,j}|) + \varphi_3(|\mathbf{q}_{j,i,k}|) + \varphi_3(|\mathbf{q}_{j,k,i}|) + \varphi_3(|\mathbf{q}_{k,i,j}|) + \varphi_3(|\mathbf{q}_{k,j,i}|)],$$

где $\varphi_3(\cdot)$ — пока неопределенная функция одной переменной. Поскольку $\mathbf{q}_{i,j,k} = \mathbf{q}_{i,k,j}$, $\mathbf{q}_{j,i,k} = \mathbf{q}_{j,k,i}$, $\mathbf{q}_{k,i,j} = \mathbf{q}_{k,j,i}$, вклад в потенциальную энергию переписывается в виде $\frac{1}{3}[\varphi_3(|\mathbf{q}_{i,j,k}|) + \varphi_3(|\mathbf{q}_{j,k,i}|) + \varphi_3(|\mathbf{q}_{k,i,j}|)]$. Поскольку верно тождество $\mathbf{q}_{i,j,k} + \mathbf{q}_{j,k,i} + \mathbf{q}_{k,i,j} = \mathbf{0}$, из трех векторов $\mathbf{q}_{i,j,k}$, $\mathbf{q}_{j,k,i}$, $\mathbf{q}_{k,i,j}$ два независимы.

В итоге можно записать следующее представление для трехчастичного потенциала:

$$U_3 = \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^N (i \neq j \neq k \neq i) \frac{1}{3}[\varphi_3(|\mathbf{q}_{i,j,k}|) + \varphi_3(|\mathbf{q}_{j,k,i}|) + \varphi_3(|\mathbf{q}_{k,i,j}|)] = \sum_{i < j < k} \frac{1}{3}[\varphi_3(|\mathbf{q}_{i,j,k}|) + \varphi_3(|\mathbf{q}_{j,k,i}|) + \varphi_3(|\mathbf{q}_{k,i,j}|)]. \quad (3)$$

После определения бинарного (2) и трехчастичного (3) потенциалов стал понятен алгоритм построения всех дальнейших многочастичных представлений функции потенциальной энергии U_4, \dots, U_N . Ниже более подробно рассмотрим многочастичный потенциал максимальной частичности, U_N .

Определим набор векторов $\mathbf{q}_i = \mathbf{r}_i - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cs} = \frac{1}{N} \left[(N-1)\mathbf{r}_i - \sum_{j=1}^N (j \neq i) \mathbf{r}_j \right]$, где \mathbf{r}_{cs} — центр симметрии всего кластера, $i = 1, \dots, N$. Как и в случаях бинарного и трехчастичного потенциалов, набор векторов $\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N$ направлен из центра симметрии кластера \mathbf{r}_{cs} к каждой из частиц с соответствующим номером. В итоге запишем искомое выражение:

$$U_N = \frac{1}{N} [\varphi_N(|\mathbf{q}_1|) + \dots + \varphi_N(|\mathbf{q}_N|)] = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varphi_N(|\mathbf{q}_i|), \quad (4)$$

где $\varphi_N(\cdot)$ — пока неопределенная функция одной переменной.

Набор функций $\varphi_2, \dots, \varphi_N$ определим, выбрав за основу один из известных бинарных потенциалов, например потенциал Ми, ϕ_{Mie} . Для потенциала Ми пара частиц с радиус-векторами \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j дает вклад в потенциальную энергию в количестве

$$\phi_{\text{Mie}}(r_{i,j}) = \varepsilon \phi \left(\frac{r_{i,j}}{r_0} \right) = \frac{\varepsilon}{n-m} \left[m \left(\frac{r_0}{r_{i,j}} \right)^n - n \left(\frac{r_0}{r_{i,j}} \right)^m \right], \quad (5)$$

где $r_{i,j} = |\mathbf{r}_{i,j}| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$, $\phi(r) = \frac{m}{n-m} r^{-n} - \frac{n}{n-m} r^{-m}$, где $n > m > 0$, $r_0 = \text{const} > 0$ — абсцисса минимума функции ϕ_{Mie} , $-\varepsilon = \phi_{\text{Mie}}(r_0)$ — энергия взаимодействия пары частиц в точке минимума.

Для использования потенциала Ми в определении набора функций $\varphi_2, \dots, \varphi_N$ необходимо подобрать соответствующим образом параметры ε и r_0 для каждой из функций набора $\varphi_2, \dots, \varphi_N$. Другими словами, положим, что

$$\varphi_\alpha(q_\sim) = \varepsilon_\alpha \phi\left(\frac{q_\sim}{q_{*,\alpha}}\right) = \frac{\varepsilon_\alpha}{n-m} \left[m \left(\frac{q_{*,\alpha}}{q_\sim}\right)^n - n \left(\frac{q_{*,\alpha}}{q_\sim}\right)^m \right], \quad \alpha = 2, \dots, N, \quad (6)$$

где $q_\sim = |\mathbf{q}_{i,j}|, |\mathbf{q}_{i,j,k}|, \dots; q_{*,\alpha}, \alpha = 2, \dots, N$ — 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. $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_3 \gg \dots \gg \varepsilon_N$. Другой способ: описать исходный кластер одним из многочастичных потенциалов, начиная с U_3 . В этом случае для оценки $\varepsilon_\alpha, \alpha = 3, \dots, N$, можно рассуждать следующим образом. Нам хорошо известен параметр $\varepsilon_2 = \varepsilon$ для пар частиц. С учетом (2)–(6) запишем представление $U_\alpha = \varepsilon_\alpha \sum \varphi'_\alpha$, где $\varphi'_\alpha = \frac{\varphi_\alpha}{\varepsilon_\alpha}, \alpha = 2, \dots, N$, тогда, считая, что $U_\alpha \cong U_2, \alpha = 3, \dots, N$, получим оценку $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_2 \frac{\sum \varphi'_\alpha}{\sum \varphi'_2} = \varepsilon \frac{\sum \varphi'_\alpha}{\sum \varphi'_2}, \alpha = 3, \dots, N$, для неизвестного набора параметров.

Оценим набор параметров $q_{*,\alpha}, \alpha = 2, \dots, N$. Так, при $\alpha = 2$ имеем $q_\sim = |\mathbf{q}_{i,j}| = \frac{1}{2}r_{i,j}$. В этом случае можно считать, что $q_{*,2} = \frac{1}{2}r_0$, тогда равновесное минимальное расстояние между парой частиц станет равным r_0 , что и описывается потенциалом Ми в форме (5).

Пусть теперь $\alpha = 3$, а $q_\sim = |\mathbf{q}_{i,j,k}|$. С учетом рис. 1, б понятно, что при позиционировании трех частиц в форме равностороннего треугольника имеем $|\mathbf{q}_{i,j,k}| = |\mathbf{q}_{j,i,k}| = |\mathbf{q}_{k,i,j}|$. В этом случае, как нетрудно сообразить, $q_{*,3} = \frac{1}{\sqrt{3}}r_0$, что соответствует радиусу описанной окружности равностороннего треугольника.

Наконец, при $\alpha = 4$, т. е. для правильного тетраэдра, $q_{*,4} = \frac{\sqrt{6}}{4}r_0$, что соответствует радиусу описанной сферы тетраэдра. Осталось понять, чему равны $q_{*,\alpha}$ при $\alpha \geq 5$. В дальнейшем, не ограничивая общности, будем измерять расстояния и энергии в единицах r_0 и ε соответственно.

Для нахождения $q_{*,\alpha}$ при $\alpha \geq 5$ минимизируем следующую форму: $\Omega = \sum_{1 \leq i < j \leq \alpha} (r_{i,j} + r_{i,j}^{-1})$, т. е. решим задачу $\Omega \rightarrow \min$ путем изменения позиций частиц кластера с последующим вычислением выражения

$$q_{*,\alpha} = \frac{1}{\alpha} \sum_{i=1}^{\alpha} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cS}|. \quad (7)$$

Выбор формы Ω сопряжен с требованием того, чтобы частицы в кластере, с одной стороны, притягивались друг к другу, с другой — не могли бы попарно слишком сблизиться. В связи с последним замечанием можно понять, что асимптотически с ростом числа частиц в кластере параметр $q_{*,\alpha}$ будет пропорционален величине $\alpha^{1/3}$, т. е. $q_{*,\alpha} \propto \alpha^{1/3}$.

Для минимизации формы Ω будем решать задачу градиентного спуска в следующем виде:

$$\begin{aligned} \dot{x}_i &= -\frac{\partial \Omega}{\partial x_i} = -\sum_{k=1}^{\alpha} (k \neq i) (r_{i,k}^{-1} - r_{i,k}^{-3}) x_{i,k}, \\ \dot{y}_i &= -\frac{\partial \Omega}{\partial y_i} = -\sum_{k=1}^{\alpha} (k \neq i) (r_{i,k}^{-1} - r_{i,k}^{-3}) y_{i,k}, \\ \dot{z}_i &= -\frac{\partial \Omega}{\partial z_i} = -\sum_{k=1}^{\alpha} (k \neq i) (r_{i,k}^{-1} - r_{i,k}^{-3}) z_{i,k}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $x_{i,k} = x_i - x_k$, $y_{i,k} = y_i - y_k$, $z_{i,k} = z_i - z_k$, $i, k = 1, \dots, \alpha$, точка над величинами обозначает производную по параметру, который обеспечивает градиентный спуск. Система 3α дифференциальных уравнений (8) решается до тех пор, пока норма градиента функции потенциальной энергии $\|\text{grad } \Omega\| = \left(\sum_{i=1}^{\alpha} \Omega_{x_i}^2 + \sum_{i=1}^{\alpha} \Omega_{y_i}^2 + \sum_{i=1}^{\alpha} \Omega_{z_i}^2 \right)^{1/2}$ не станет меньше некоторого малого числа δ , равного, например, 10^{-10} , т. е. завершение расчетов системы дифференциальных уравнений осуществляется при условии, что $\|\text{grad } \Omega\| < \delta$.

Для проверки того, что решение задачи (8) привело к нахождению именно минимальной конфигурации, осталось найти все собственные значения соответствующей матрицы Гессе H формы Ω и убедиться в том, что все они неотрицательны. Матрица Гессе имеет размеры $3\alpha \times 3\alpha$ и состоит из девяти клеток $\left\{ \Omega_{x_i, x_j} \right\}, \dots, \left\{ \Omega_{z_i, z_j} \right\}$, каждая из которых имеет размер $\alpha \times \alpha$, так как $i, j = 1, \dots, \alpha$, т. е.

$$H = \begin{bmatrix} \left\{ \Omega_{x_i, x_j} \right\} & \left\{ \Omega_{x_i, y_j} \right\} & \left\{ \Omega_{x_i, z_j} \right\} \\ \left\{ \Omega_{y_i, x_j} \right\} & \left\{ \Omega_{y_i, y_j} \right\} & \left\{ \Omega_{y_i, z_j} \right\} \\ \left\{ \Omega_{z_i, x_j} \right\} & \left\{ \Omega_{z_i, y_j} \right\} & \left\{ \Omega_{z_i, z_j} \right\} \end{bmatrix}. \tag{9}$$

Ниже приведены все необходимые вторые частные производные формы Ω , а именно

$$\begin{aligned} \Omega_{x_i, x_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} \left[(-r_{i,k}^{-3} + 3r_{i,k}^{-5}) x_{i,k}^2 + r_{i,k}^{-1} - r_{i,k}^{-3} \right] - (1 - \delta_{i,j}) \left[(-r_{i,j}^{-3} + 3r_{i,j}^{-5}) x_{i,j}^2 + r_{i,j}^{-1} - r_{i,j}^{-3} \right], \\ \Omega_{x_i, y_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} (-r_{i,k}^{-3} + 3r_{i,k}^{-5}) x_{i,k} y_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) (-r_{i,j}^{-3} + 3r_{i,j}^{-5}) x_{i,j} y_{i,j}, \\ \Omega_{x_i, z_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} (-r_{i,k}^{-3} + 3r_{i,k}^{-5}) x_{i,k} z_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) (-r_{i,j}^{-3} + 3r_{i,j}^{-5}) x_{i,j} z_{i,j}, \\ \Omega_{y_i, x_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} (-r_{i,k}^{-3} + 3r_{i,k}^{-5}) y_{i,k} x_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) (-r_{i,j}^{-3} + 3r_{i,j}^{-5}) y_{i,j} x_{i,j}, \\ \Omega_{y_i, y_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} \left[(-r_{i,k}^{-3} + 3r_{i,k}^{-5}) y_{i,k}^2 + r_{i,k}^{-1} - r_{i,k}^{-3} \right] - (1 - \delta_{i,j}) \left[(-r_{i,j}^{-3} + 3r_{i,j}^{-5}) y_{i,j}^2 + r_{i,j}^{-1} - r_{i,j}^{-3} \right], \\ \Omega_{y_i, z_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} (-r_{i,k}^{-3} + 3r_{i,k}^{-5}) y_{i,k} z_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) (-r_{i,j}^{-3} + 3r_{i,j}^{-5}) y_{i,j} z_{i,j}, \\ \Omega_{z_i, x_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} (-r_{i,k}^{-3} + 3r_{i,k}^{-5}) z_{i,k} x_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) (-r_{i,j}^{-3} + 3r_{i,j}^{-5}) z_{i,j} x_{i,j}, \\ \Omega_{z_i, y_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} (-r_{i,k}^{-3} + 3r_{i,k}^{-5}) z_{i,k} y_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) (-r_{i,j}^{-3} + 3r_{i,j}^{-5}) z_{i,j} y_{i,j}, \\ \Omega_{z_i, z_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} \left[(-r_{i,k}^{-3} + 3r_{i,k}^{-5}) z_{i,k}^2 + r_{i,k}^{-1} - r_{i,k}^{-3} \right] - (1 - \delta_{i,j}) \left[(-r_{i,j}^{-3} + 3r_{i,j}^{-5}) z_{i,j}^2 + r_{i,j}^{-1} - r_{i,j}^{-3} \right], \end{aligned}$$

где $\delta_{i,j}$ — символ Кронекера, $i, j, k = 1, \dots, \alpha$.

Введем в кластере из N одинаковых частиц процедуру различения двух конфигураций друг от друга. Для этого найдем все бинарные расстояния $r_{i,j}$, $1 = i < j = N$, частиц в кластере. Таких расстояний — $N_b = \frac{1}{2}N(N - 1)$. Упорядочим все бинарные расстояния по возрастанию, тогда получим набор расстояний

$$R = \text{sort}\{r_{1,2}, \dots, r_{N-1,N}\} = \underbrace{\left\{ r_{k_1, k_2}, \dots, r_{l_1, l_2} \right\}}_{N_b},$$

где sort — операция сортировки по возрастанию набора чисел.

Определим метрику $d(\cdot, \cdot)$ в пространстве всех бинарных расстояний рассматриваемого кластера следующим образом. Пусть есть пара конфигураций c_1, c_2 частиц кластера с наборами упорядоченных по возрастанию бинарных расстояний R_1, R_2 , тогда конфигурации c_1, c_2 считаются неразличимыми, когда $d(R_1, R_2) = \max_{1 \leq k \leq N_b} |R_{1,k} - R_{2,k}| \leq \delta_c$, где δ_c — некоторое малое число, в противном случае считаем, что конфигурации различны. Предлагаемый критерий инвариантен относительно сдвигов и поворотов кластера в пространстве, а также при любой перестановке частиц в кластере.

Пусть найдено N_{lm} локально равновесных конфигураций путем решения задачи градиентного спуска (8), вычислены наборы упорядоченных по возрастанию бинарных расстояний $R_1, \dots, R_{N_{lm}}$. Алгоритм отбора совокупности $\{R_1, R_{i_2}, \dots, R_{i_k}\}$ несовпадающих друг с другом конфигураций сводится к следующим шагам.

Искомая совокупность начинается с конфигурации R_1 . Если $d(R_2, R_1) > \delta_c$, то в искомую совокупность добавляется вторая конфигурация и $R_{i_2} = R_2$. Переходим к рассмотрению R_3 . Для ее включения необходимо, чтобы выполнялось два неравенства при условии включения ранее конфигурации R_2 , а именно: $d(R_3, R_1) > \delta_c, d(R_3, R_2) > \delta_c$. Продолжая указанный процесс перебора имеющихся локально равновесных конфигураций, получим искомый набор $\{R_1, R_{i_2}, \dots, R_{i_k}\}$ несовпадающих друг с другом конфигураций, которые попарно находятся друг от друга на расстоянии, большем, чем δ_c . Можно проверить, что пространство конфигураций с расстоянием $d(\cdot, \cdot)$ является метрическим пространством. Выполнение аксиом тождества и симметрии очевидно, выполнение аксиомы треугольника ($d(R_1, R_2) \leq d(R_1, R_3) + d(R_2, R_3)$) было проверено методом Монте-Карло. Во всех экспериментах аксиома треугольника имела место.

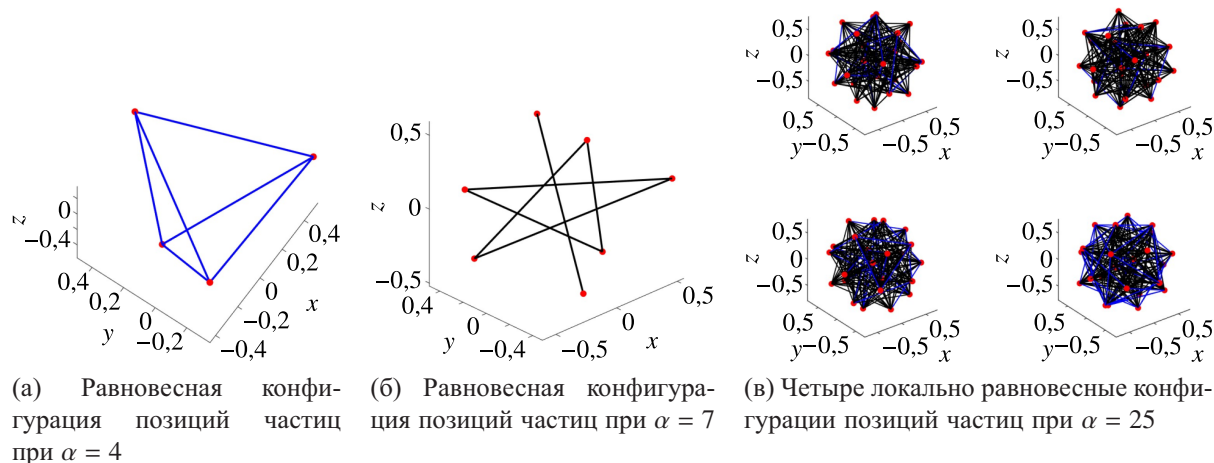


Рис. 2

На рис. 2 приведены примеры равновесных и локально равновесных конфигураций, полученных путем решения задачи (8) в экспериментах числом $M = 10^4$. В каждом из экспериментов находились все собственные значения матрицы Гессе (9), во всех случаях они оказались неотрицательными. В расчетах при решении задачи (8) начальные позиции частиц кластера выбирались равномерно случайно из куба $[-L, L]^3$, где считалось, что $L = 1$. Кроме того, полагалось, что $\delta = 10^{-10}$, $\delta_c = 0,05$. На рис. 2 позиции частиц обозначены красными маркерами в виде точек, ребра синего и черного цветов имеют длину в окрестности единицы и из интервала $[1, 2]$ соответственно. Оказалось, что решение задачи (8) при увеличении числа частиц в кластере, начиная с $\alpha = 9$, неединственное. На рис. 2, в представлены четыре разные конфигурации частиц в кла-

стере при $\alpha = 25$. В этом случае при подсчете по формуле (7) необходимо усреднять и по числу локально равновесных конфигураций.

Таблица 1. Зависимость величины $q_{*,\alpha}$ от α

| | | | | | | | | | | |
|----------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| α | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 12 | 20 | 25 |
| $q_{*,\alpha}$ | $\frac{1}{2} = 0,5$ | $\frac{1}{\sqrt{3}} \cong 0,5774$ | $\frac{\sqrt{6}}{4} \cong 0,6124$ | 0,6425 | 0,6593 | 0,6769 | 0,6888 | 0,7074 | 0,7364 | 0,7465 |

В таблице 1 приведены итоги решения задачи (8) с последующей оценкой величин $q_{*,\alpha}$ при $\alpha \geq 5$ по формуле (7), а также известные значения при $\alpha = 2, 3, 4$. Следует отметить, что точные значения параметра $q_{*,\alpha}$ при $\alpha = 2, 3, 4$ в рамках решения задачи (8) воспроизведены с высокой точностью. По данным таблицы 1 была построена подходящая регрессионная модель зависимости величин $q_{*,\alpha}$ от α , а именно $q_{*,\alpha} = 0,401 + 0,129\alpha^{1/3}$, при этом коэффициенты регрессионной модели оказались значимыми на уровне не хуже $2 \cdot 10^{-4}$.

3. Разметка пространства с помощью бинарного потенциала

В начале рассмотрим бинарный потенциал взаимодействия частиц в кластере, когда $U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi_2(|\mathbf{q}_{i,j}|) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(|\mathbf{r}_{i,j}|)$, где $\phi(r) = \frac{\varepsilon}{n-m} \left[m \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - n \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right]$. В единицах ε и r_0 потенциал Ми можно переписать в безразмерном виде $\phi(r) = \frac{m}{n-m} r^{-n} - \frac{n}{n-m} r^{-m}$. Также в дальнейшем нам потребуются две производные функции $\phi(r)$: $\mu(r) = \frac{\phi'(r)}{r} = \frac{nm}{n-m} (-r^{-n-2} + r^{-m-2})$ и $\chi(r) = \frac{\mu'(r)}{r} = \frac{n(n+2)m}{n-m} r^{-n-4} - \frac{nm(m+2)}{n-m} r^{-m-4}$. Указанный бинарный потенциал в форме Ми (Леннарда–Джонса) используют, например, для описания благородных (инертных) газов [Hirschfelder, Curtiss, Bird, 1954].

Рассматривая частицы в кластере как шары радиусом $\frac{1}{2}r_0 = \frac{1}{2}$ и приравнивая объем N частиц-шаров к объему куба со стороной $2\left(L + \frac{1}{2}\right)$, найдем $L = -\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi N}$. В дальнейшем при поиске стационарных точек функции потенциальной энергии методом градиентного спуска исходим из того, что начальные позиции центров частиц кластера позиционированы внутри куба $[-L, L]^3$.

С учетом меньшей вычислительной стоимости поиска точек локального минимума функции потенциальной энергии по сравнению с прочими стационарными точками рассмотрим две вычислительные процедуры. В рамках первой процедуры по поиску точек локального минимума будем многократно решать задачу градиентного спуска:

$$\begin{cases} \dot{x}_i = -U_{x_i} = -\sum_{k \neq i} \mu(r_{i,k})x_{i,k}, \\ \dot{y}_i = -U_{y_i} = -\sum_{k \neq i} \mu(r_{i,k})y_{i,k}, \\ \dot{z}_i = -U_{z_i} = -\sum_{k \neq i} \mu(r_{i,k})z_{i,k}, \end{cases} \quad (10)$$

где $i, k = 1, \dots, N$; точка над величинами x_i, y_i, z_i обозначает производную по переменной, по которой осуществляется градиентный спуск. Система $3N$ дифференциальных уравнений (10) решается до тех пор, пока норма градиента функции потенциальной энергии $\|\text{grad } U\| = \left(\sum_{i=1}^N U_{x_i}^2 + \sum_{i=1}^N U_{y_i}^2 + \sum_{i=1}^N U_{z_i}^2 \right)^{1/2}$ не станет меньше некоторого малого числа δ .

Для поиска стационарных точек, включая точки локального минимума, будем минимизировать выражение $\Phi = \Phi(x_1, y_1, \dots, z_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N U_{x_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N U_{y_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N U_{z_i}^2$. В итоге для второй

вычислительной процедуры по поиску стационарных точек методом градиентного спуска можно записать следующую систему $3N$ обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \dot{x}_j = -\Phi_{x_j} = -\sum_{i=1}^N (U_{x_i} U_{x_i, x_j} + U_{y_i} U_{y_i, x_j} + U_{z_i} U_{z_i, x_j}), \\ \dot{y}_j = -\Phi_{y_j} = -\sum_{i=1}^N (U_{x_i} U_{x_i, y_j} + U_{y_i} U_{y_i, y_j} + U_{z_i} U_{z_i, y_j}), \\ \dot{z}_j = -\Phi_{z_j} = -\sum_{i=1}^N (U_{x_i} U_{x_i, z_j} + U_{y_i} U_{y_i, z_j} + U_{z_i} U_{z_i, z_j}), \end{cases} \quad (11)$$

где $j = 1, \dots, N$.

В (11) содержатся элементы матрицы вторых производных Гессе функции потенциальной энергии. Матрицу Гессе, имеющей размеры $3N \times 3N$, можно представить в виде блочной матрицы, состоящей из девяти блоков $\{U_{x_i, x_j}\}, \dots, \{U_{z_i, z_j}\}$, каждый из которых имеет размер $N \times N$, так как $i, j = 1, \dots, N$, т. е.

$$H = \begin{bmatrix} \{U_{x_i, x_j}\} & \{U_{x_i, y_j}\} & \{U_{x_i, z_j}\} \\ \{U_{y_i, x_j}\} & \{U_{y_i, y_j}\} & \{U_{y_i, z_j}\} \\ \{U_{z_i, x_j}\} & \{U_{z_i, y_j}\} & \{U_{z_i, z_j}\} \end{bmatrix}. \quad (12)$$

Ниже приведены выражения для подсчета каждой из девяти блочных матриц, входящих в (12):

$$\begin{aligned} U_{x_i, x_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} [\chi(r_{i,k}) x_{i,k}^2 + \mu(r_{i,k})] - (1 - \delta_{i,j}) [\chi(r_{i,j}) x_{i,j}^2 + \mu(r_{i,j})], \\ U_{x_i, y_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} \chi(r_{i,k}) x_{i,k} y_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) \chi(r_{i,j}) x_{i,j} y_{i,j}, \\ U_{x_i, z_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} \chi(r_{i,k}) x_{i,k} z_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) \chi(r_{i,j}) x_{i,j} z_{i,j}, \\ U_{y_i, x_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} \chi(r_{i,k}) y_{i,k} x_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) \chi(r_{i,j}) y_{i,j} x_{i,j}, \\ U_{y_i, y_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} [\chi(r_{i,k}) y_{i,k}^2 + \mu(r_{i,k})] - (1 - \delta_{i,j}) [\chi(r_{i,j}) y_{i,j}^2 + \mu(r_{i,j})], \\ U_{y_i, z_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} \chi(r_{i,k}) y_{i,k} z_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) \chi(r_{i,j}) y_{i,j} z_{i,j}, \\ U_{z_i, x_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} \chi(r_{i,k}) z_{i,k} x_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) \chi(r_{i,j}) z_{i,j} x_{i,j}, \\ U_{z_i, y_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} \chi(r_{i,k}) z_{i,k} y_{i,k} - (1 - \delta_{i,j}) \chi(r_{i,j}) z_{i,j} y_{i,j}, \\ U_{z_i, z_j} &= \delta_{i,j} \sum_{k \neq i} [\chi(r_{i,k}) z_{i,k}^2 + \mu(r_{i,k})] - (1 - \delta_{i,j}) [\chi(r_{i,j}) z_{i,j}^2 + \mu(r_{i,j})]. \end{aligned}$$

В начале подсчитаем число локальных минимумов N_{lm} функции потенциальной энергии при различном числе частиц в кластере $N = 2, 3, \dots$. При каждом N задачу (10) решим M раз, считая начальные позиции частиц равномерно случайными векторами в кубе $[-L, L]^3$.

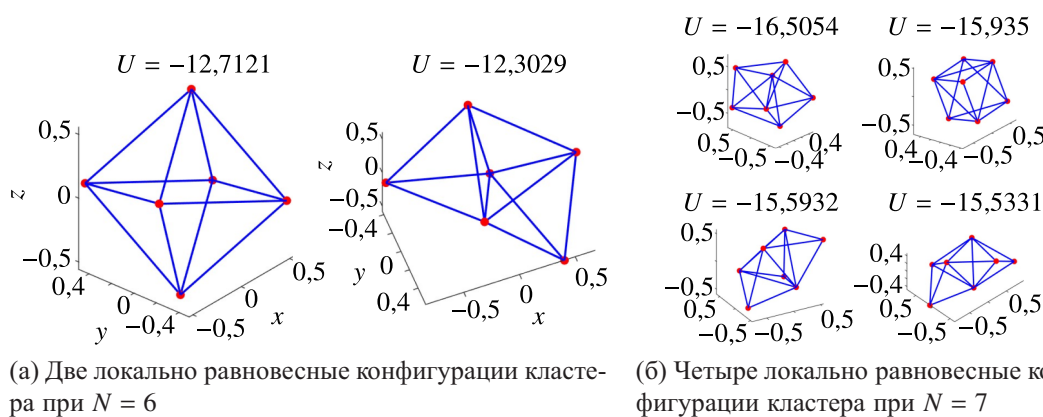
Таблица 2. Итоги подсчета числа локальных минимумов потенциальной энергии для различного числа частиц в кластере

| | | | | | | | | | |
|----------|-------|---|---|---|-------|-------|--------|----------|----------|
| N | 2 ÷ 5 | 6 | 7 | 8 | 12 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| N_{lm} | 1 | 2 | 4 | 8 | ≥ 290 | ≥ 934 | ≥ 6922 | ≥ 16 423 | ≥ 18 984 |

В таблице 2 приведена сводка итогов подсчета числа локальных минимумов N_{lm} потенциальной энергии кластера при различном числе частиц N . Во всех решениях задачи (10) считалось, что $n = 12$, $m = 6$, т.е. рассматривался потенциал Леннарда–Джонса. Для каждого значения N проводилось по $M = 5 \times 10^4$ численных решений задачи (10). Считалось, что $\delta = 10^{-10}$, $\delta_c = 0,05$. Знаки неравенств «≥» в таблице 2 означают, что приведены оценки снизу числа локальных минимумов.

Из таблицы 2 отчетливо видно, что число локальных минимумов N_{lm} быстро растет с ростом числа частиц в кластере N . По данным таблицы 2 построим асимптотическую регрессионную оценку (в классе функций $N_{lm} = b_0 + e^{b_1 N}$) числа локальных минимумов. Обнаружилось, что коэффициент b_0 статистически не значим (на уровне 0,05), тогда как коэффициент b_1 высокосзначим, поэтому можно записать $N_{lm} \propto e^{0,327 \cdot N}$ при $N \geq 6$. Коэффициент 0,327 в регрессионной оценке значим на уровне не хуже $5,56 \cdot 10^{-8}$. Другими словами, число локальных минимумов растет экспоненциально быстро. Эта оценка согласуется с оценками других авторов [Stillinger, LaViolette, 1986; Бирштейн, Птицын, 1964].

На рис. 3 приведены пространственные образцы локально равновесных конфигураций частиц в кластерах с числом частиц 6 и 7 соответственно. Прямые линии на графиках рис. 3 проведены в тех случаях, когда их длина отличается от единицы не более чем на 0,05. На графиках рис. 3 и далее приведены значения потенциальной энергии каждой из локально равновесных конфигураций, ранжированных по возрастанию потенциальной энергии слева направо и сверху вниз.



(а) Две локально равновесные конфигурации кластера при $N = 6$ (б) Четыре локально равновесные конфигурации кластера при $N = 7$

Рис. 3

Пусть значения потенциальных энергий локально равновесных конфигураций сосредоточены в интервале $[\min U_{lm}, \max U_{lm}]$. В этом случае относительный интервал изменения κ_{lm} потенциальных энергий равновесных конфигураций определим по формуле $\kappa_{lm} = \frac{2(\max U_{lm} - \min U_{lm})}{|\max U_{lm} + \min U_{lm}|}$. Так при $N = 12, 15, 20, 25, 30$ найдено, что $\kappa_{lm} = 0,1695, 0,1479, 0,1346, 0,1042, 0,1000$ соответственно, т.е. с ростом N относительный интервал κ_{lm} уменьшается. Учитывая, что коэффициент κ_{lm} неотрицателен, была построена подходящая регрессионная формула для оценки зависимости κ_{lm} от N , а именно $\kappa_{lm} = 0,054 + \frac{1,414}{N}$, $N \geq 12$, при уровне значимости коэффициентов не выше 0,012. Таким образом, получается, что с экспоненциальным ростом числа локальных минимумов их относительный диапазон сосредоточения по энергии уменьшается, т.е. имеет место

стремительный рост вырождения по энергии различных локальных минимумов. Это означает, что отдельные локально равновесные пространственные конфигурации могут как угодно сильно отличаться, тогда как их энергии могут быть сколь угодно близкими друг другу.

В качестве примера построим пару локально равновесных конфигураций кластера с $N = 30$, которые, с одной стороны, пространственно заметно отличаются друг от друга, с другой стороны, их энергии незначительно различаются. Пусть искомые равновесные конфигурации имеют номера s и h . Определим относительное расстояние между энергиями равновесных конфигураций по формуле $\kappa_{s,h} = \frac{2|U_{lm,s} - U_{lm,h}|}{|U_{lm,s} + U_{lm,h}|}$. Пусть теперь в M экспериментах по решению системы уравнений (10) найдено некоторое множество локально равновесных конфигураций. Выберем среди этого множества такую пару конфигураций с номерами s и h , для которой реализуется максимум $D = \max_{s,h; \kappa_{s,h} \leq \delta_\kappa} d(R_s, R_h)$, когда $\kappa_{s,h} \leq \delta_\kappa$.

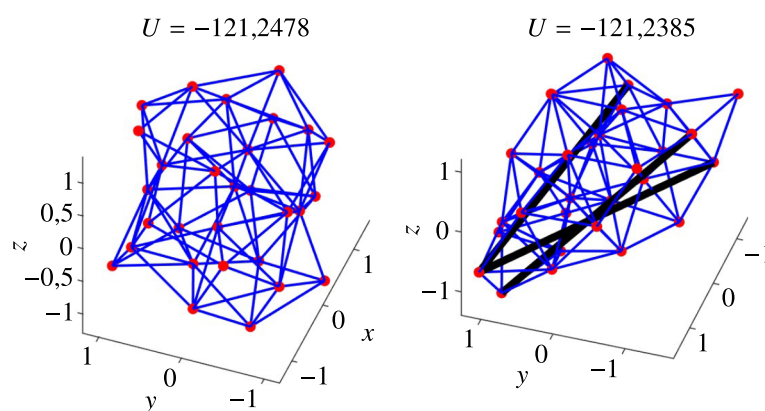


Рис. 4. Пример пары заметно отличных друг от друга локально равновесных конфигураций кластера с $N = 30$, энергии которых разнятся во втором знаке после запятой

На рис. 4 приведен результат расчетов в виде пары локально равновесных конфигураций, которые заметно отличаются друг от друга, энергии которых различаются незначительно. Считалось, что $M = 5 \cdot 10^4$, $\delta_\kappa = 10^{-4}$. Оказалось, что $D = 0,9899$, т.е. пара конфигураций пространственно заметно различимы. Для явного указания отличия пары конфигураций синим цветом помечены ребра, длины которых в окрестности единицы, а черным цветом — ребра, длины которых в окрестности 3,5. Конфигурация справа на рис. 4 заметно более вытянута, чем конфигурация слева, на что указывает наличие нескольких длинных черных ребер.

На рис. 5 приведены два графика, описывающие статистику совокупности в количестве 18 984 локальных минимумов кластера с $N = 30$ частицами. На левом графике построена гистограмма распределения локальных минимумов по энергии. Там же приведена подходящая кривая плотности нормального распределения. Видно, что огибающая гистограммы несколько отличается от плотности нормального распределения, имея заметный положительный коэффициент асимметрии. На правом графике построена диаграмма рассеяния потенциальных энергий локально равновесных конфигураций, рассматриваемого кластера.

В таблице 3 приведена сводка итогов подсчета числа седловых конфигураций N_{sc} потенциальной энергии кластера при различном числе частиц N . При численном решении задачи (11) считалось, что $L = \frac{1}{4} \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi N}$, это несколько больше, чем в предыдущих расчетах. Кроме того, во всех расчетах при различных значениях N полагалось, что $M = 10^5$, $\delta = 10^{-10}$, $\delta_c = 0,05$.

Из сравнения таблицы 3 с таблицей 2 следует, что число седловых конфигураций растет еще быстрее, чем рост числа конфигураций локальных минимумов с ростом N . По данным

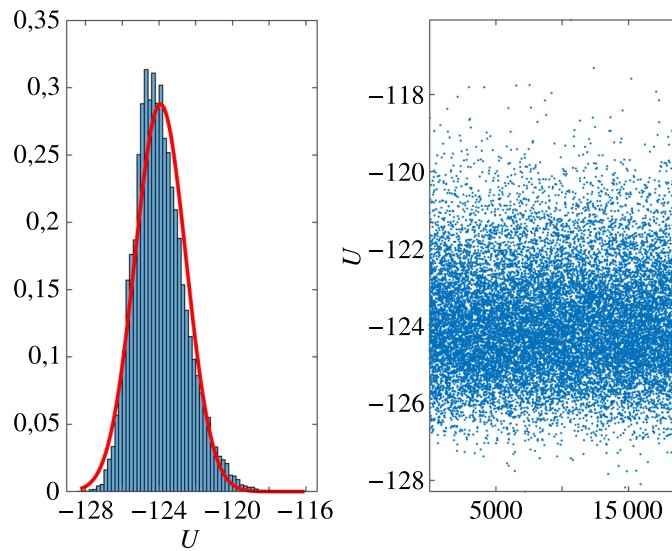


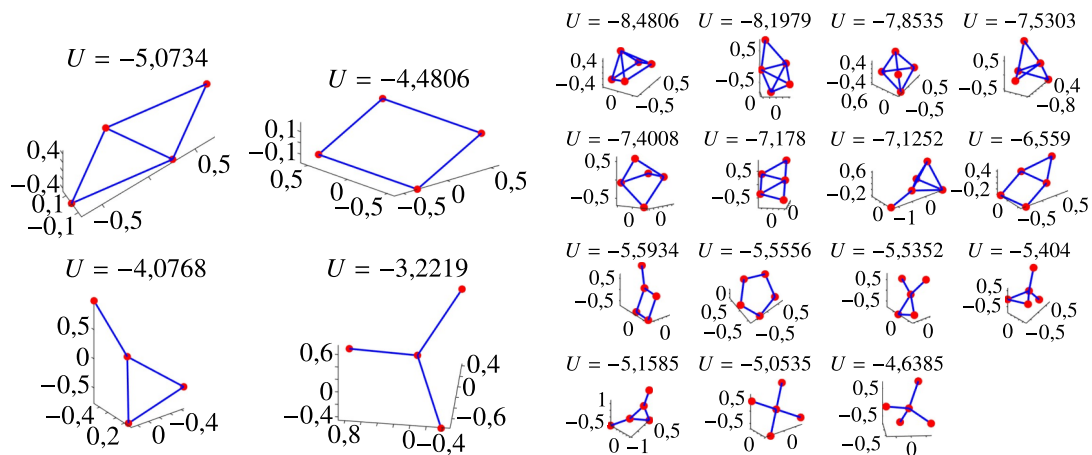
Рис. 5. Гистограмма (слева) и диаграмма рассеяния (справа) энергий локально равновесных конфигураций частиц кластера при $N = 30$

Таблица 3. Итоги подсчета числа седловых конфигураций потенциальной энергии для различного числа частиц в кластере

| N | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 12 |
|----------|---|---|---|----|-----------|------------|-------------|----------------|
| N_{sc} | — | 2 | 4 | 15 | ≥ 77 | ≥ 536 | ≥ 4557 | $\geq 86\,423$ |

таблицы 3 была построена регрессионная модель оценки числа седловых конфигураций, а именно $N_{sc} \propto e^{0,947 \cdot N}$, $N \geq 4$, коэффициент которой значим на уровне не хуже $2,22 \cdot 10^{-11}$. Сравнение двух регрессионных моделей показывает, что коэффициенты в экспонентах при N отличаются друг от друга в 2,90 раз, т. е., грубо говоря, $N_{sc} \propto N_{lm}^{2,90}$.

На рис. 6 приведены седловые конфигурации двух кластеров при $N = 4$ и $N = 5$ частиц в каждом. Отметим, что все четыре седловые конфигурации кластера, состоящего из четырех частиц, являются плоскими фигурами.



(а) Все седловые конфигурации в кластере с четырьмя частицами, $N = 4$

(б) Все седловые конфигурации в кластере с пятью частицами, $N = 5$

Рис. 6

Как и в случае равновесных конфигураций, была проведена оценка относительного интервала изменения потенциальных энергий седловых конфигураций κ_{sc} , вычисленного по формуле $\kappa_{sc} = \frac{2(\max U_{sc} - \min U_{sc})}{|\max U_{sc} + \min U_{sc}|}$. Оказалось, что для $N = 4, 5, 6, 7, 8, 12$ относительные интервалы изменения энергии седловых точек составили $\kappa_{sc} = 0,4464, 0,5857, 0,6544, 0,7018, 0,7835, 0,8152$ соответственно. По указанным данным была построена регрессионная зависимость коэффициента κ_{sc} от N . Оказалось, что $\kappa_{sc} = 1,034 - \frac{2,289}{N}$, $N \geq 4$, где пара коэффициентов регрессионной модели значимы на уровне не хуже $2,59 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, можно предположить, что относительный интервал изменения энергии седловых точек с ростом N стремится к некоторому постоянному значению.

Отметим, что при численном решении задачи (11) обнаружить наличие локальных максимумов у бинарного потенциала Леннарда–Джонса не удалось. Находились исключительно седловые конфигурации и конфигурации локальных минимумов.

4. Конформационные переходы с бинарным потенциалом

Рассмотрим совместное позиционирование равновесных конфигураций и седловых конфигураций, например, при $N = 7$. С учетом таблиц 2 и 3 при $N = 7$ число равновесных конфигураций составит $N_{lm} = 4$, а число седловых конфигураций — $N_{sc} = 536$.

На рис. 7 слева приведены два распределения числа седловых точек с одинаковыми значениями числа положительных $p_\alpha = 6, \dots, 14$ и отрицательных $m_\alpha = 1, \dots, 9$ собственных значений матрицы Гессе (12) при выбранном числе частиц в кластере $N = 7$. Оба распределения симметричны, так как для каждой седловой конфигурации было верно равенство $p_\alpha + m_\alpha = 3N - 6|_{N=7} = 15$, $\alpha = 1, \dots, 536$. На рис. 7 справа построены распределения потенциальных энергий седловых (U_{sc} , маркеры в виде точек) и локально равновесных конфигураций (U_{lm} , маркеры в виде пентаграмм). Отчетливо видно, что потенциальные энергии локально равновесных конфигураций лежат ниже соответствующих энергий седловых конфигураций. Для удобства все потенциальные энергии в группах седловых и локально равновесных конфигураций субординированы по возрастанию.

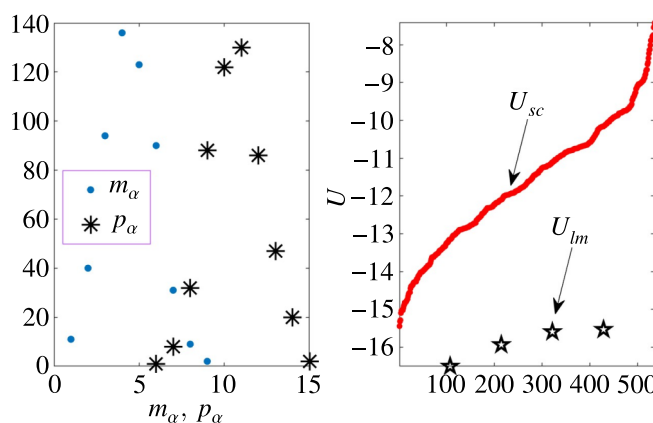


Рис. 7. Распределение числа положительных и отрицательных собственных значений матрицы Гессе седловых конфигураций (слева); распределения потенциальных энергий седловых (U_{sc}) и локально равновесных конфигураций (U_{lm})

Рассмотрим вопрос о трансформации произвольной седловой конфигурации в ту или иную равновесную конфигурацию, имея в виду воздействие силы, равной антиградиенту потенциальной энергии. Обозначим через w_i , $i = 1, \dots, N_{lm} = 4$, число седловых конфигураций, которые после некоторой вариации начальной конфигурации под действием антиградиента потенциальной

энергии переходят в одно, два и т. д. равновесных конфигураций. Под некоторой вариацией начальной конфигурации понимается то, что к седловой конфигурации $\{x_1^{(sc)}, \dots, z_N^{(sc)}\}$ добавлялся малый случайный вектор $\theta\{\xi_1, \dots, \xi_{3N}\}$, где $\theta = 0,05$, ξ_1, \dots, ξ_{3N} — набор равномерно случайных чисел из интервала $[-1, 1]$. Количество вариаций седловых конфигураций выбиралось пропорционально значению $250p_\alpha$, $\alpha = 1, \dots, N_{sc} = 536$, и менялось в пределах от $250 \times 6 = 1500$ до $250 \times 14 = 3500$, при этом после каждой вариации применялся градиентный спуск путем решения задачи (10) с последующим выходом на одно из четырех равновесных конфигураций.

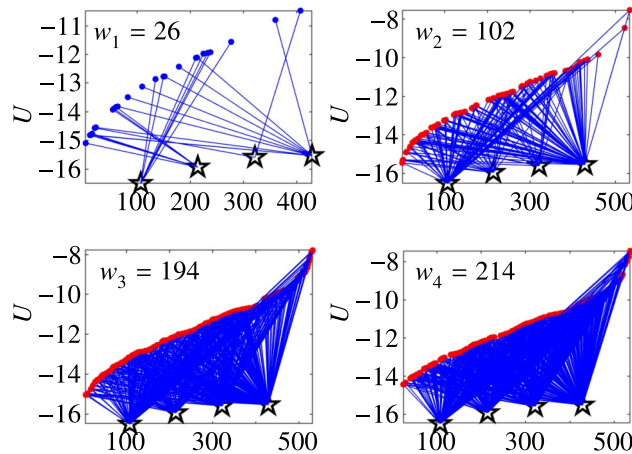


Рис. 8. Пути достижимости равновесных конфигураций из каждой седловой конфигурации в кластере с $N = 7$

На рис. 8 приведен типичный образец расчета в виде четырех графиков, на которых прямыми линиями связываются седловые и равновесные конфигурации в четырех случаях, когда из седловой точки достижимы одна, две, три и четыре равновесные конфигурации соответственно. Для данного расчета оказалось, что число соответствующих седловых конфигураций составило: $w_1 = 26$, $w_2 = 102$, $w_3 = 194$, $w_4 = 214$, при этом $w_1 + w_2 + w_3 + w_4 = 536$. Из анализа численных значений частот видно, что доля седловых конфигураций, из которых достижима одна-единственная равновесная конфигурация, составляет небольшое значение $\approx 4,8\%$. Из большинства седловых точек ($\approx 76,1\%$) достижимы три и четыре равновесные конфигурации. Как и на рис. 7, на рис. 8 маркерами в виде точек отмечены седловые конфигурации, а маркерами в виде пентаграмм — локально равновесные конфигурации.

Определим и изучим механизм трансформации геометрии кластера, подобный конформационным колебаниям. Конформации макромолекул были рассмотрены ранее [Бирштейн, Птицын, 1964], в настоящее время это направление в контексте вычислительного эксперимента интенсивно развивается [Chakraborty, Banerjee, Wales, 2021].

Пусть каким-либо способом в локально равновесный кластер, первоначально имеющий одну из равновесных конфигураций lm_0 с энергией U_{lm_0} , передана энергия возбуждения ΔE . Новая энергия кластера $U_{lm_0} + \Delta E$ должна войти в диапазон $[\min U_{sc}, \max U_{sc}]$, т. е. $U_{lm_0} + \Delta E \in [\min U_{sc}, \max U_{sc}]$. С учетом рис. 8 понятно, что диапазон энергии $[\min U_{sc}, \max U_{sc}]$ плотно заполнен различными седловыми конфигурациями. Пусть новая конфигурация кластера sc_1 совпадает с такой седловой конфигурацией, энергия которой наиболее близка энергии $U_{lm_0} + \Delta E$, т. е. $U_{sc_1} \cong U_{lm_0} + \Delta E$. Для перехода из седловой $sc_1 = \{x_1^{(1)}, \dots, z_N^{(1)}\}$ в одну из локально равновесных конфигураций решалась задача (10), при этом в качестве начальных позиций выбирались случайно возмущенные позиции седловой конфигурации согласно формуле $\{x_1^{(1)} + \theta\xi_1, \dots, z_N^{(1)} + \theta\xi_{3N}\}$, где $\theta = 0,05$, ξ_1, \dots, ξ_{3N} — равномерно случайные числа из

отрезка $[-1, 1]$. После прихода в одну из равновесных конфигураций lm_1 с энергией U_{lm_1} вся процедура повторялась. В итоге строилась цепочка конформационных переходов: $lm_0 \rightarrow sc_1 \rightarrow lm_1 \rightarrow sc_2 \rightarrow \dots$. Количество различных седловых конфигураций не превысило числа равновесных конфигураций и составило для данного конкретного случая число четыре.

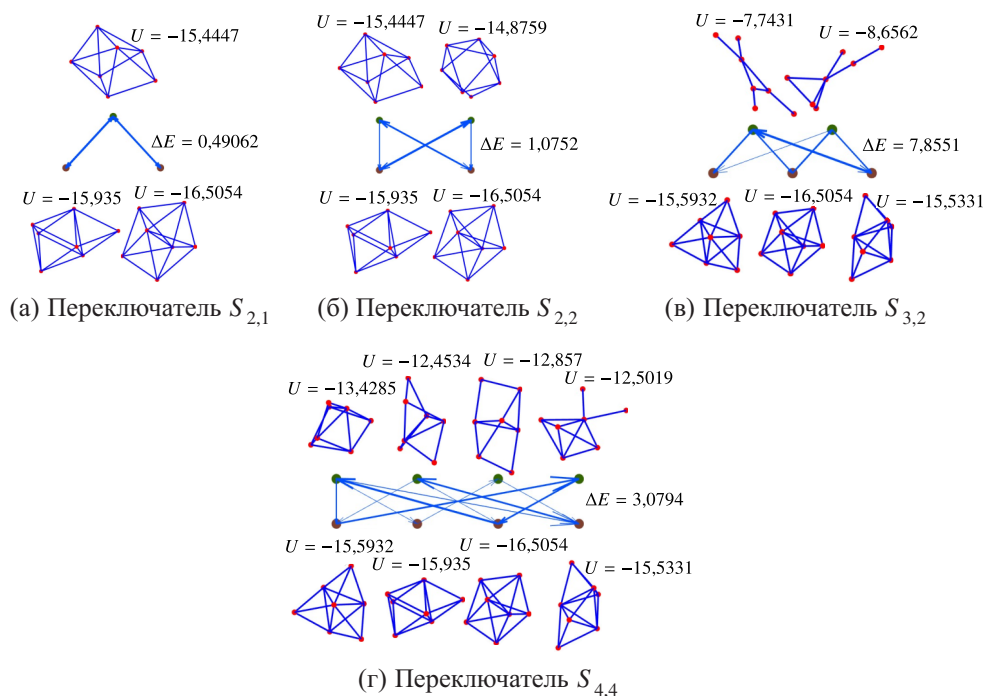


Рис. 9

На рис. 9 приведены типичные итоги вычислительного эксперимента, иллюстрирующие различные форматы конформационных переходов в виде переключателей. Под переключателем понимается нестационарное конформационное колебание, в котором квазипериодически повторяются равновесные и седловые конфигурации из фиксированных наборов. Произвольный переключатель $S_{p,q}$ можно характеризовать парой целых чисел, где p ($p \geq 1$) и q ($q \geq 1$) — число равновесных и седловых конфигураций, проявляемых в конформационном колебании.

Толщина стрелок на рис. 9 иллюстрирует частоту перехода между конфигурациями кластеров в цепочке конформационных переходов, длина которых во всех расчетах составила 300. Там же приведены геометрические миниатюры кластеров в седловом (вверху) и локально равновесном (внизу) форматах.

На рис. 9, а, б приведены переключатели $S_{1,2}$ и $S_{2,2}$. При этом если на рис. 9, а обе локально равновесные позиции достижимы из одной седловой конфигурации, то в примере на рис. 9, б — из двух. Наконец, на рис. 9, в, г приведены примеры переключателей $S_{3,2}$, $S_{4,4}$.

5. Разметка пространства с помощью многочастичного потенциала

Рассмотрим разметку пространства с помощью многочастичного потенциала U_N с максимальной частичностью. С учетом (4), (5) запишем искомый потенциал:

$$U_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varphi_N(q_i) = \frac{\varepsilon_N}{N} \sum_{i=1}^N \phi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right), \quad (13)$$

где $\phi(r) = \frac{m}{n-m}r^{-n} - \frac{n}{n-m}r^{-m}$, $q_i = |\mathbf{q}_i|$, $\mathbf{q}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cs}$, $\mathbf{r}_{cs} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j$ — центр симметрии частиц кластера.

Оценка параметра $q_{*,N}$ приведена во втором разделе, а именно $q_{*,N} = 0,401 + 0,129N^{1/3}$.

Определим процедуру поиска равновесных конфигураций частиц кластера с потенциальной энергией (13) методом градиентного спуска, тогда

$$\begin{aligned} \dot{x}_i &= -\frac{\partial U_N}{\partial x_i} = -\frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\mu\left(\frac{q_i}{q_{*,N}}\right)(x_i - x_{cs}) - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \mu\left(\frac{q_k}{q_{*,N}}\right)(x_k - x_{cs}) \right], \\ \dot{y}_i &= -\frac{\partial U_N}{\partial y_i} = -\frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\mu\left(\frac{q_i}{q_{*,N}}\right)(y_i - y_{cs}) - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \mu\left(\frac{q_k}{q_{*,N}}\right)(y_k - y_{cs}) \right], \\ \dot{z}_i &= -\frac{\partial U_N}{\partial z_i} = -\frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\mu\left(\frac{q_i}{q_{*,N}}\right)(z_i - z_{cs}) - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \mu\left(\frac{q_k}{q_{*,N}}\right)(z_k - z_{cs}) \right], \end{aligned} \quad (14)$$

где $\mu(r) = \frac{\phi'(r)}{r} = \frac{nm}{n-m} (-r^{-n-2} + r^{-m-2})$, считалось, что $n = 12$, $m = 6$.

При оценке количества локально равновесных конфигураций у многочастичного потенциала (13) путем многократного решения системы уравнений (14) при различных значениях числа частиц в кластере N обнаружилось новое качество. Оказалось, что, начиная со значения $N = 4$, число равновесных конфигураций бесконечно, при этом они не отделены друг от друга. Оказалось, что энергия каждой из равновесных конфигураций одинакова и равна $-\varepsilon_N$. В расчетах считалось, что $\varepsilon_N = 1$. Ниже покажем, что все равновесные конфигурации в лице позиций частиц кластера расположены на сфере, центр которой соответствует центру тяжести кластера, а радиус сферы равен величине $q_{*,N}$.

Для иллюстрации наличия бесконечного количества равновесных конфигураций была проведена серия расчетов системы уравнений (14) по поиску числа равновесных конфигураций N_{lm} в кластере из четырех частиц, т. е. при $N = 4$. Варьировался параметр δ_c , который отделял одну равновесную конфигурацию от другой в рамках соответствующего критерия.

Таблица 4. Зависимость числа равновесных конфигураций в кластере с $N = 4$ от параметра δ_c

| | | | | |
|------------|------|------|-----------|-----------|
| δ_c | 0,05 | 0,02 | 10^{-2} | 10^{-3} |
| N_{lm} | 25 | 114 | 386 | 7382 |

Во всех расчетах начальные позиции частиц кластера выбирались равномерно случайно из куба $[-L, L]^3$, где считалось, что $L = -\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi N}$. Количество расчетов M системы уравнений (13) для каждого из значений параметра δ_c выбиралось равным 10^4 . Параметр δ в критерии завершения градиентного спуска считался равным 10^{-10} . Согласно данным таблицы 4 число равновесных конфигураций стремительно растет с уменьшением параметра δ_c . Это свидетельствует о том, что равновесных конфигураций бесконечно много и они не отделены друг от друга. Таким образом, в отличие от бинарного потенциала, где равновесные конфигурации отделены друг от друга, в многочастичном потенциале равновесных конфигураций бесконечно много, и они не отделены друг от друга.

Проиллюстрируем позиционирование бесконечного количества равновесных конфигураций многочастичного потенциала на поверхности сферы с радиусом $q_{*,N}$, центр которой совпадает с центром симметрии кластера. Составим аббревиатуру Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова — MSU — из позиций $N = 114$ частиц кластера. Убедимся в том, что она, выбираемая в качестве начальной конфигурации, приводит к равновесной конфигурации, полученной в результате решения системы уравнений (14). На рис. 10 приведен итог в виде



(а) Локально равновесная конфигурация $N = 114$ частиц, позиции 57 из которых воспроизводят аббревиатуру MSU

(б) Локально равновесная конфигурация $N = 114$ частиц, позиции 57 из которых воспроизводят инвертированную аббревиатуру MSU

Рис. 10

сферы радиусом $q_{*,N}$, на поверхности которой точками обозначены позиции первых 57 частиц (рис. 10, а) и вторых 57 (рис. 10, б), позиции которых отличаются знаком. Прямыми линиями соединены вершины, расстояния между которыми находится в окрестности 0,1463.

Определим процедуру поиска стационарных (седловых) конфигураций частиц кластера с потенциальной энергией (13) методом градиентного спуска. Для этого будем решать задачу (11), (12), где в качестве потенциала возьмем многочастичный потенциал (13). Запишем выражения для девяти блоков матрицы Гессе (12) многочастичного потенциала (13), тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U_N}{\partial x_i \partial x_j} &= \frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left\{ \left[\frac{1}{q_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (x_i - x_{cs})^2 + \mu \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) \right] \delta_{i,j} - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (x_i - x_{cs})^2 - \right. \\ &\quad - \frac{1}{N} \mu \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) (x_j - x_{cs})^2 - \frac{1}{N} \mu \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) + \\ &\quad \left. + \frac{1}{N^2 q_{*,N}^2} \sum_k \chi \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) (x_k - x_{cs})^2 + \frac{1}{N^2} \sum_k \mu \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) \right\}, \\ \frac{\partial^2 U_N}{\partial x_i \partial y_j} &= \frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\frac{1}{q_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (x_i - x_{cs})(y_i - y_{cs}) \delta_{i,j} - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (x_i - x_{cs})(y_i - y_{cs}) - \right. \\ &\quad - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) (x_j - x_{cs})(y_j - y_{cs}) + \frac{1}{N^2 q_{*,N}^2} \sum_k \chi \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) (x_k - x_{cs})(y_k - y_{cs}) + \\ &\quad \left. + \frac{1}{N^2} \sum_k \mu \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) \right], \\ \frac{\partial^2 U_N}{\partial x_i \partial z_j} &= \frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\frac{1}{q_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (x_i - x_{cs})(z_i - z_{cs}) \delta_{i,j} - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (x_i - x_{cs})(z_i - z_{cs}) - \right. \\ &\quad - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) (x_j - x_{cs})(z_j - z_{cs}) + \frac{1}{N^2 q_{*,N}^2} \sum_k \chi \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) (x_k - x_{cs})(z_k - z_{cs}) + \\ &\quad \left. + \frac{1}{N^2} \sum_k \mu \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) \right], \\ \frac{\partial^2 U_N}{\partial y_i \partial x_j} &= \frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\frac{1}{q_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (y_i - y_{cs})(x_i - x_{cs}) \delta_{i,j} - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (y_i - y_{cs})(x_i - x_{cs}) - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) (y_j - y_{cs})(x_j - x_{cs}) + \frac{1}{N^2 q_{*,N}^2} \sum_k \chi \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) (y_k - y_{cs})(x_k - x_{cs}) + \\
 & + \frac{1}{N^2} \sum_k \mu \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) \Bigg], \\
 \frac{\partial^2 U_N}{\partial y_i \partial y_j} & = \frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left\{ \left[\frac{1}{q_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (y_i - y_{cs})^2 + \mu \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) \right] \delta_{i,j} - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (y_i - y_{cs})^2 - \frac{1}{N} \mu \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) - \right. \\
 & - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) (y_j - y_{cs})^2 - \frac{1}{N} \mu \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) + \frac{1}{N^2 q_{*,N}^2} \sum_k \chi \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) (y_k - y_{cs})^2 + \\
 & \left. + \frac{1}{N^2} \sum_k \mu \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) \right\}, \\
 \frac{\partial^2 U_N}{\partial y_i \partial z_j} & = \frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\frac{1}{q_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (y_i - y_{cs})(z_j - z_{cs}) \delta_{i,j} - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (y_i - y_{cs})(z_i - z_{cs}) - \right. \\
 & - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) (y_j - y_{cs})(z_j - z_{cs}) + \frac{1}{N^2 q_{*,N}^2} \sum_k \chi \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) (y_k - y_{cs})(z_k - z_{cs}) + \\
 & \left. + \frac{1}{N^2} \sum_k \mu \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) \right], \\
 \frac{\partial^2 U_N}{\partial z_i \partial x_j} & = \frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\frac{1}{q_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (z_i - z_{cs})(x_j - x_{cs}) \delta_{i,j} - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (z_i - z_{cs})(x_i - x_{cs}) - \right. \\
 & - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) (z_j - z_{cs})(x_j - x_{cs}) + \frac{1}{N^2 q_{*,N}^2} \sum_k \chi \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) (z_k - z_{cs})(x_k - x_{cs}) + \\
 & \left. + \frac{1}{N^2} \sum_k \mu \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) \right], \\
 \frac{\partial^2 U_N}{\partial z_i \partial y_j} & = \frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\frac{1}{q_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (z_i - z_{cs})(y_j - y_{cs}) \delta_{i,j} - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (z_i - z_{cs})(y_i - y_{cs}) - \right. \\
 & - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) (z_j - z_{cs})(y_j - y_{cs}) + \frac{1}{N^2 q_{*,N}^2} \sum_k \chi \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) (z_k - z_{cs})(y_k - y_{cs}) + \\
 & \left. + \frac{1}{N^2} \sum_k \mu \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) \right], \\
 \frac{\partial^2 U_N}{\partial z_i \partial z_j} & = \frac{\varepsilon_N}{Nq_{*,N}^2} \left\{ \left[\frac{1}{q_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (z_i - z_{cs})^2 + \mu \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) \right] \delta_{i,j} - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) (z_i - z_{cs})^2 - \frac{1}{N} \mu \left(\frac{q_i}{q_{*,N}} \right) - \right. \\
 & - \frac{1}{Nq_{*,N}^2} \chi \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) (z_j - z_{cs})^2 - \frac{1}{N} \mu \left(\frac{q_j}{q_{*,N}} \right) + \frac{1}{N^2 q_{*,N}^2} \sum_k \chi \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) (z_k - z_{cs})^2 + \\
 & \left. + \frac{1}{N^2} \sum_k \mu \left(\frac{q_k}{q_{*,N}} \right) \right\},
 \end{aligned}$$

где $\chi(r) = \frac{\mu'(r)}{r} = \frac{n(n+2)m}{n-m} r^{-n-4} - \frac{nm(m+2)}{n-m} r^{-m-4}$.

Как оказалось, в результате решения задачи (11), (12) с потенциалом (13) при $N = 4$ число седловых точек бесконечно. Для иллюстрации последнего утверждения в таблице 5 приведены

Таблица 5. Зависимость числа седловых конфигураций в кластере с $N = 4$ от параметра δ_c

| δ_c | 0,05 | 0,02 | 10^{-2} | 10^{-3} |
|------------|------|------|-----------|-----------|
| N_{sc} | 337 | 1235 | 2811 | 9324 |

итоги вычислительного эксперимента по подсчету числа седловых точек N_{sc} путем решения задачи (11)–(13).

Во всех расчетах начальные позиции частиц кластера выбирались равномерно случайно из куба $[-L, L]^3$, где считалось, что $L = \frac{1}{4} \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi N}$. Количество расчетов M системы уравнений (11)–(13) для каждого из значений параметра δ_c выбиралось равным 10^4 . Параметр δ в критерии завершения градиентного спуска считался равным 10^{-4} . Согласно данным таблицы 5 число седловых конфигураций стремительно растет с уменьшением параметра δ_c . Это свидетельствует о том, что седловых конфигураций бесконечно много и они не отделены друг от друга. В качестве критерия отбора именно седловых стационарных точек подсчитывалось число отрицательных собственных значений матрицы Гессе потенциальной энергии (12) в стационарной точке, это число должно быть больше нуля.

Для иллюстрации позиционирования седловых точек относительно сферы (радиусом $q_{*,N}$), на которой сосредоточены локально равновесные конфигурации потенциальной энергии (13), был рассмотрен кластер с $N = 50$. Поиск седловых стационарных точек в кластере производился в серии из $M = 200$ вычислительных экспериментов по решению задачи (11)–(13). Выбор остальных значений параметров, включая выбор начального позиционирования частиц кластера, соответствовал выбору значений параметров предыдущей задачи.

На рис. 11 приведен итог вычислений в виде двух распределений позиций частиц кластера. Слева и справа приведены распределения с минимальным и максимальным значениями потенциальной энергии в рассмотренной серии расчетов. Отчетливо видно, что с ростом потенциальной энергии частицы удаляются от сферы. Отметим, что значения потенциальной энергии приведены в относительных величинах, когда считается, что параметр потенциальной энергии $\varepsilon_N = 1$. Синие и черные прямые линии, соединяющие позиции частиц кластера, проведены для удобства изображения кластера в целом. Длины синих и черных ребер меньше единицы и между единицей и двойкой соответственно.

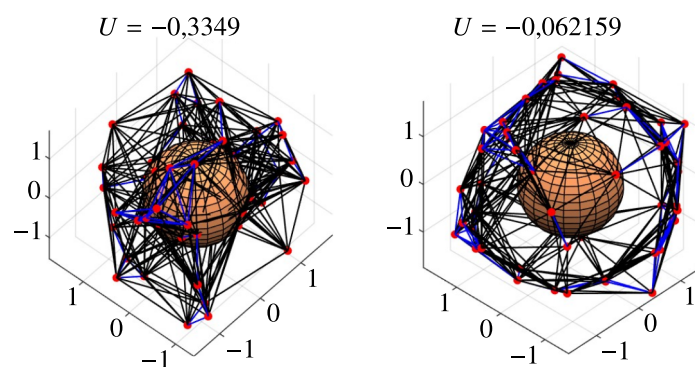


Рис. 11. Взаимное позиционирование седловых и локально равновесных конфигураций частиц кластера с $N = 50$

6. Примеры динамики частиц с многочастичным потенциалом

Рассмотрим вопрос о динамике частиц кластера с учетом специфики многочастичного потенциала. Пусть в момент времени t , $t \in [0, T]$ определена некоторая локально равновесная

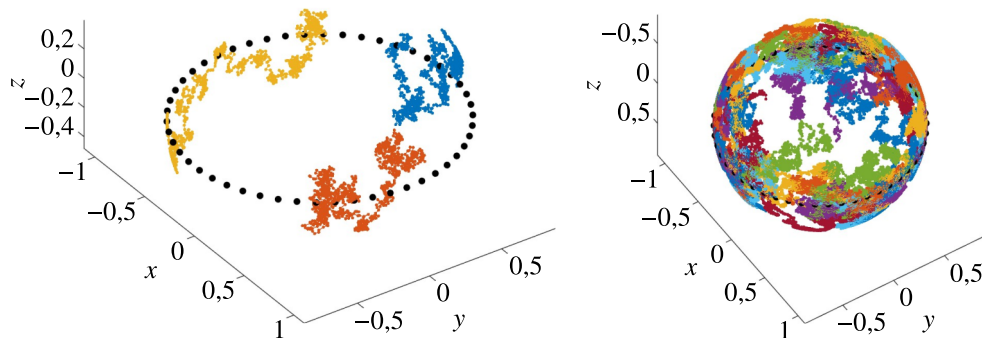
конфигурация позиций $x_i(t), y_i(t), z_i(t), i = 1, \dots, N$, частиц кластера, найденная с помощью решения системы уравнений (14). В этом случае позиции частиц лежат на поверхности сферы радиусом $q_{*,N}$, при этом центр сферы совпадает с центром симметрии кластера.

Рассмотрим следующую схему случайного воздействия на позиции частиц кластера:

$$\begin{aligned} x_i &\rightarrow x'_i = x_i + \rho \left(\xi_i - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \xi_j \right) + N\Delta x, \\ y_i &\rightarrow y'_i = y_i + \rho \left(\eta_i - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \eta_j \right) + N\Delta y, \\ z_i &\rightarrow z'_i = z_i + \rho \left(\zeta_i - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \zeta_j \right) + N\Delta z, \end{aligned}$$

где $i = 1, \dots, N, \rho$ — малое неотрицательное число, амплитуда случайного возмущения, ξ, η, ζ — равномерно случайные числа из отрезка $[0, 1]$, вектор $\Delta \mathbf{r} = (\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ можно истолковать в качестве вектора смещения кластера как целого. Вновь решаем систему уравнений (14), выбирая в качестве начального распределения частиц величины $x'_i, y'_i, z'_i, i = 1, \dots, N$. Найденные равновесные позиции частиц $x_i(t+1), y_i(t+1), z_i(t+1), i = 1, \dots, N$, также лежат на поверхности сферы, они рассматриваются в качестве следующего шага в динамике частиц кластера. Повторяя изложенную процедуру многократно, построим динамику частиц кластера.

Пусть в начале вектор смещения частиц кластера как целого отсутствует, т.е. $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{0}$. В этом случае следует ожидать, что частицы кластера будут случайно блуждать по поверхности сферы радиусом $q_{*,N}$. На рис. 12 приведен пример расчета динамики частиц кластера, когда считалось, что $N = 50, \rho = 0,05, T = 10^3$. В качестве начального распределения $x_i(0), y_i(0), z_i(0), i = 1, \dots, N$, выбиралось позиционирование частиц кластера на окружности. На рис. 12, а и рис. 12, б начальные позиции частиц кластера выделены маркерами в виде жирных черных точек. На рис. 12, а приведены начальное позиционирование частиц кластера, а также дальнейшая динамика трех случайных частиц из N . Видно, что траектории каждой из трех частиц случайно блуждают по сфере. На рис. 12, б приведены траектории всех частиц кластера.



(а) Траектории трех случайно выбранных частиц кластера, $N = 50$ (б) Траектории всех частиц кластера, $N = 50$

Рис. 12

Итоги вычислительного эксперимента на рис. 12 демонстрируют, что частицы кластера, первоначально сосредоточенные на окружности, стремятся квазиравномерно распределиться по поверхности сферы, при этом сфера как целое покоится.

Рассмотрим движение частиц кластера для случая, когда вектор $\Delta \mathbf{r}$ смещения кластера как целого отличен от нуля. Для иллюстрации данного случая будем считать, что смещение зависит от времени и соответствует кривой на плоскости под названием «лемниската Бернулли», что по внешнему виду отвечает символу бесконечности « ∞ ». В этой связи положим, что $\Delta \mathbf{r} = (LBx(t+1) - LBx(t), LBy(t+1) - LBy(t), 0)$, где пара функций $LBx(t), LBy(t)$ определяет параметрическую запись лемнискаты Бернулли, когда $LBx(t) = \rho \frac{\cos \frac{2\pi t}{T}}{1 + \sin^2 \frac{2\pi t}{T}}$, $LBy(t) = \rho \frac{\sin \frac{2\pi t}{T} \cos \frac{2\pi t}{T}}{1 + \sin^2 \frac{2\pi t}{T}}$, $t \in [0, T]$.

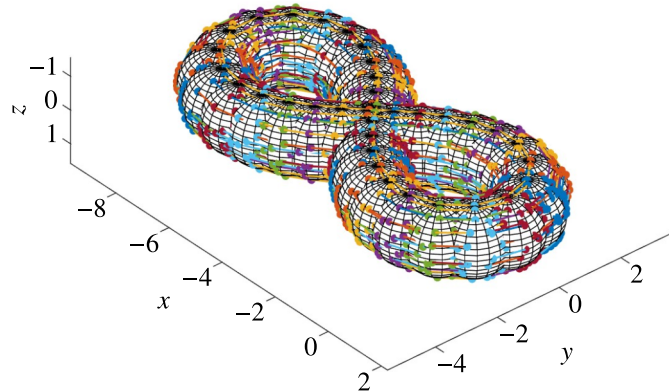


Рис. 13. Движение кластера частиц по кривой, близкой к лемнискате Бернулли, $N = 100$

На рис. 13 приведен пример численной реализации динамики кластера при условии, что $N = 100$, $\rho = 0,05$, $T = 35$ и смещение частиц кластера следовало лемнискате Бернулли. Приведены траектории движения частиц кластера, а также в целях удобства восприятия для каждого из моментов времени построены сферы, на которых располагаются позиции равновесных конфигураций частиц кластера.

7. Разметка пространства с помощью комбинированного потенциала

Рассмотрим разметку конфигурационного пространства с помощью комбинации бинарного U_2 и многочастичного потенциала U_N с максимальной частичностью. С учетом (2), (4), (5) запишем искомый потенциал:

$$U_{2,N} = \frac{\varepsilon'_2}{2} \sum_{i,j=1 (i \neq j)}^N \phi(r_{i,j}) + \frac{\varepsilon'_N}{N} \sum_{i=1}^N \phi\left(\frac{q_i}{q_{*,N}}\right), \quad (15)$$

где $\phi(r) = \frac{m}{n-m} r^{-n} - \frac{n}{n-m} r^{-m}$, $q_i = |\mathbf{q}_i|$, $\mathbf{q}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cs}$, $\mathbf{r}_{cs} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j$ — центр симметрии кластера.

В рамках комбинированного потенциала (15) необходимо определиться с выбором пары параметров ε'_2 и ε'_N . В § 3, посвященном описанию кластера с помощью бинарного потенциала U_2 , считалось, что $\varepsilon'_2 = \varepsilon_2 = 1$. В § 5, где изучался многочастичный потенциал U_N , полагалось, что $\varepsilon'_N = \varepsilon_N = 1$, при этом значение потенциала U_N для всех равновесных конфигураций равнялось -1 . Если положить, что взаимодействие частиц в кластере описывается только многочастичным потенциалом U_N , то необходимо, чтобы значение потенциальной энергии U_N на локально равновесных конфигурациях соответствовало характерным значениям потенциальной энергии, которые найдем после усреднения потенциальных энергий локально равновесных конфигураций с бинарным потенциалом.

Таким образом, считая, что $U_N \cong \overline{U}_2$, где \overline{U}_2 – среднее значение потенциальных энергий локально равновесных конфигураций бинарного потенциала Ми, найдем $\varepsilon_N = -\overline{U}_2$. В таблице 6 приведены значения средних потенциальных значений локально равновесных положений бинарного потенциала в зависимости от числа частиц в кластере.

Таблица 6. Средние значения потенциальных энергий равновесных положений бинарного потенциала Ми ($n = 12, m = 6$) в зависимости от числа частиц в кластере N

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| N | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 12 | 15 | 20 | 25 | 30 | 50 | 100 |
| $-\overline{U}_2 \approx$ | 1 | 3 | 6 | 9 | 13 | 16 | 19 | 34 | 48 | 72 | 98 | 124 | 234 | 531 |

По данным таблицы 6 была построена подходящая регрессионная кривая $\varepsilon_N = 2,663N + 0,170 \cdot N^{1,6}$, $N \geq 2$, коэффициенты которой высоко значимы на уровне не меньше значения $6,8 \cdot 10^{-8}$.

В итоге получается, что кластер может быть описан как с точки зрения бинарного, так и с точки зрения многочастичного потенциалов. После учета зависимости $\varepsilon_N = 2,663N + 0,170 \cdot N^{1,6}$ от N оба потенциала $-U_2$ и U_N – становятся сравнимыми и могут быть взаимно скомбинированными согласно, например, аддитивной схеме, когда считается, что

$$\varepsilon'_2 = \varepsilon_2(1 - \sigma) = 1 - \sigma, \quad \varepsilon'_N = \sigma\varepsilon_N = \sigma(2,663N + 0,170 \cdot N^{1,6}), \tag{16}$$

где $\sigma \in [0,1]$ – параметр, описывающий долю многочастичного потенциала в описании кластера.

Определим процедуру поиска локально равновесных конфигураций частиц кластера с потенциальной энергией (15) согласно схеме (16) методом градиентного спуска, тогда

$$\begin{aligned} \dot{x}_i &= -\frac{\partial U_{2,N}}{\partial x_i} = -\varepsilon'_2 \sum_{k \neq i} \mu(r_{i,k})x_{i,k} - \frac{\varepsilon'_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\mu\left(\frac{q_i}{q_{*,N}}\right)(x_i - x_{cs}) - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \mu\left(\frac{q_k}{q_{*,N}}\right)(x_k - x_{cs}) \right], \\ \dot{y}_i &= -\frac{\partial U_{2,N}}{\partial y_i} = -\varepsilon'_2 \sum_{k \neq i} \mu(r_{i,k})y_{i,k} - \frac{\varepsilon'_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\mu\left(\frac{q_i}{q_{*,N}}\right)(y_i - y_{cs}) - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \mu\left(\frac{q_k}{q_{*,N}}\right)(y_k - y_{cs}) \right], \\ \dot{z}_i &= -\frac{\partial U_{2,N}}{\partial z_i} = -\varepsilon'_2 \sum_{k \neq i} \mu(r_{i,k})z_{i,k} - \frac{\varepsilon'_N}{Nq_{*,N}^2} \left[\mu\left(\frac{q_i}{q_{*,N}}\right)(z_i - z_{cs}) - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \mu\left(\frac{q_k}{q_{*,N}}\right)(z_k - z_{cs}) \right], \end{aligned} \tag{17}$$

где $\mu(r) = \frac{\phi'(r)}{r} = \frac{nm}{n-m}(-r^{-n-2} + r^{-m-2})$. В результатах расчетов, представленных ниже, считалось, что $n = 12, m = 6$.

Таблица 7. Зависимость числа равновесных конфигураций от доли учета многочастичного потенциала, $N = 12$

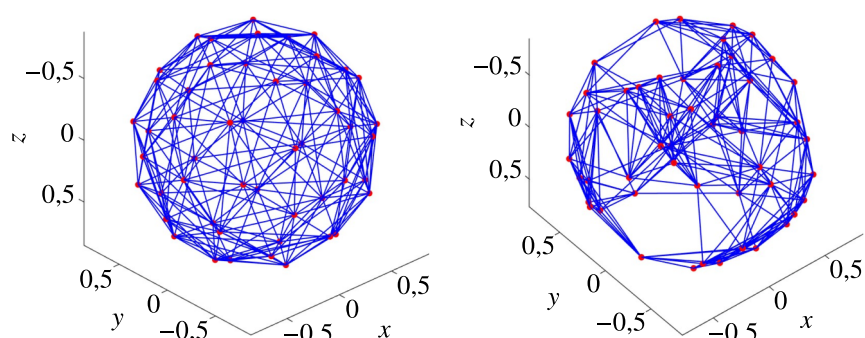
| | | | | | | | | |
|----------|-----|------|------|-----|------|---------------|---------------|----------|
| σ | 0 | 0,01 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | $1 - 10^{-2}$ | $1 - 10^{-4}$ | 1 |
| N_{lm} | 358 | 285 | 156 | 93 | 42 | 5 | 1 | ∞ |

В таблице 7 приведены итоги вычислительного эксперимента по подсчету числа локально равновесных конфигураций N_{lm} в кластере, состоящем из $N = 12$ частиц. В каждом их экспериментов производилось $M = 3 \cdot 10^5$ расчетов системы уравнений (17) со случайными начальными позициями частиц кластера. Считалось также, что $L = -\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi N}$, $\delta = 10^{-10}$, $\delta_c = 0,05$.

Согласно итогам вычислительного эксперимента, представленным в таблице 7, варьируя долю учета многочастичного вклада σ в потенциальную энергию, можно варьировать число

равновесных конфигураций в кластере вплоть до построения одной-единственной конфигурации. Реализация одной-единственной равновесной конфигурации означает, что при произвольном встряхивании позиций частиц в кластере со временем они занимают вполне определенные позиции, при этом равновесная конфигурация в целом инвариантна относительно сдвигов и поворотов кластера как целого.

На рис. 14 приведены итоги расчета кластера с числом частиц $N = 50$ в двух случаях, когда $\sigma = 1 - 10^{-6}$ и $\sigma = 1$. Понятно, что сферическая форма кластера обеспечивается главным вкладом в потенциал многочастичной компоненты. На рис. 14, а более или менее равномерное расположение частиц на сфере обеспечивается бинарным вкладом в потенциал. На рис. 14, б распределение частиц на сфере случайное, определяется начальным случайным позиционированием частиц при решении задачи (17). Приведена графика одной из бесконечного числа возможных локально равновесных конфигураций. Линиями выделены те отрезки, длина которых не превышает значения 0,85.



(а) Одна-единственная равновесная конфигурация в случае, когда $N = 50$, $\sigma = 1 - 10^{-6}$ (б) Одна из возможных локально равновесных конфигураций в случае, когда $N = 50$, $\sigma = 1$

Рис. 14

Исследование зависимости числа седловых конфигураций от параметра σ было проведено на примере нескольких кластеров с $N = 3, 4, 5$. Многократно решалась задача (11), (12) с комбинированной потенциальной энергией (15) при условии, что $L = \frac{1}{4} \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi N}$. Для кластера с $N = 3$ число седловых конфигураций оказалось равным нескольким единицам, когда $\sigma \in [0, 1]$, при этом считалось, что $\delta = 10^{-10}$, $\delta_c = 0,05$. Для кластеров с $N = 4, 5$ число седловых конфигураций было конечным при $\sigma \in [0, 1)$, $\delta = 10^{-10}$, $\delta_c = 0,05$. Число седловых конфигураций становилось бесконечным при $\sigma = 1$, считалось, что $\delta = 10^{-4}$. По всей видимости, для всех остальных кластеров с $N > 5$ сохранится та же закономерность, что и для кластеров с $N = 4, 5$, т. е. при $\sigma \in [0, 1)$ число седловых конфигураций будет конечным, а при $\sigma = 1$ — бесконечным.

8. Заключение

В работе приведены формулировка и некоторые подходы к проблеме выбора решения при классическом формате описания молекулярной системы. Именно классический формат описания в терминах молекулярной динамики и функции потенциальной энергии предоставляет понятный способ выбора того или иного решения, или, на другом языке, способ разметки конфигурационного пространства множеством стационарных точек функции потенциальной энергии. Разметка конфигурационного пространства с помощью функции потенциальной энергии может быть использована в проблеме выбора решения при квантовомеханическом формате описания молекулярной системы, например, в связи с теорией квантовых измерений.

Выбор той или иной разметки конфигурационного пространства связан со следующими двумя физико-математическими задачами. Прямая задача выбора — когда функция потенциальной энергии дана и из нее находится множество стационарных точек. Обратная задача выбора — когда множество стационарных точек задано и по нему необходимо реконструировать соответствующую функцию потенциальной энергии. В работе рассмотрена прямая задача выбора.

Функция потенциальной энергии моноатомной молекулярной системы конструируется из набора многочастичных вкладов, определен алгоритм построения спектра многочастичных потенциалов. Подробно рассмотрены особенности разметки конфигурационного пространства с помощью бинарного потенциала и многочастичного потенциала максимальной частичности. Обнаружено, что, если при бинарном потенциале число стационарных точек велико, но конечно, при многочастичном потенциале при определенных условиях множество стационарных точек может быть бесконечным. Показано, что при комбинировании бинарного и многочастичного потенциалов можно влиять на разметку конфигурационного пространства путем изменения числа и расположения стационарных точек.

Список литературы (References)

- Бирштейн Т. М., Птицын О. В.* Конформации макромолекул. — М.: Наука, 1964. — 391 с.
Birshstejn T. M., Ptitsyn O. V. Konformacii makromolekul [Conformations of macromolecules]. — Moscow: Nauka, 1964. — 391 p. (in Russian).
- Броер Х.-П., Петруччионе Ф.* Теория открытых квантовых систем. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2010. — 800 с.
Breuer H.-P., Petruccione F. The theory of open quantum systems. — New York: Oxford University, 2002. — 636 p. (Russ. ed.: *Broer Kh.-P., Petruccione F.* Teoriya otkrytykh kvantovykh sistem. — Izhevsk: NITs “Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika”, 2010. — 800 p.)
- Менский М. Б.* Группа путей измерения. Поля. Частицы. — М.: Наука, 1983. — 319 с.
Menskij M. B. Gruppy putej izmereniya. Polya. Chasticy [Group of measurement paths. Fields. Particles]. — Moscow: Nauka, 1983. — 319 p. (in Russian).
- Плохотников К. Э.* О статистическом генераторе решений уравнения Шрёдингера // Математическое моделирование. — 2022а. — Т. 34, № 12. — С. 75–90.
Plokhotnikov K. E. On the statistical generator of solutions to the Schrödinger equation // Mathematical Models and Computer Simulations. — 2023. — Vol. 15, No. 4. — P. 591–600. (Original Russian paper: *Plokhotnikov K. E.* O statisticheskom generatore reshenii uravneniya Shredingera // Matematicheskoe modelirovanie. — 2022a. — Vol. 34, No. 12. — P. 75–90.)
- Плохотников К. Э.* Об одном методе численного решения уравнения Шрёдингера // Математическое моделирование. — 2019. — Т. 31, № 8. — С. 61–78.
Plokhotnikov K. E. About one method of numerical solution of Schrödinger’s equation // Mathematical Models and Computer Simulations. — 2020. — Vol. 12, No. 2. — P. 221–231. (Original Russian paper: *Plokhotnikov K. E.* Ob odnom metode chislennogo resheniya uravneniya Shredingera // Matematicheskoe modelirovanie. — 2019. — Vol. 31, No. 8. — P. 61–78.)
- Плохотников К. Э.* Об одном численном методе нахождения позиций ядер водорода и кислорода в кластере воды // Математическое моделирование. — 2022b. — Т. 34, № 4. — С. 43–58.
Plokhotnikov K. E. About one numerical method for finding the positions of hydrogen and oxygen nuclei in a water cluster // Mathematical Models and Computer Simulations. — 2022. — Vol. 14, No. 6. — P. 900–909. (Original Russian paper: *Plokhotnikov K. E.* Ob odnom chislennom metode nakhozhdeniya pozitsii yader vodoroda i kisloroda v klastere vody // Matematicheskoe modelirovanie. — 2022b. — Vol. 34, No. 4. — P. 43–58.)
- Плохотников К. Э.* Численный метод реконструкции средних позиций квантовых частиц в молекулярной системе // Математическое моделирование. — 2020. — Т. 32, № 9. — С. 20–34.
Plokhotnikov K. E. Numerical method for reconstructing the average positions of quantum particles in a molecular system // Mathematical Models and Computer Simulations. — 2021. — Vol. 13, No. 3. — P. 372–381. (Original Russian paper: *Plokhotnikov K. E.* Chislennyi metod rekonstruktsii srednikh pozitsii kvantovykh chastits v molekulyarnoi sisteme // Matematicheskoe modelirovanie. — 2020. — Vol. 32, No. 9. — P. 20–34.)
- Товбин Ю. К.* Метод молекулярной динамики в физической химии. — М.: Наука, 1996. — 334 с.
Tovbin Yu. K. Metod molekulyarnoj dinamiki v fizicheskoy khimii [The method of molecular dynamics in physical chemistry]. — Moscow: Nauka, 1996. — 334 p. (in Russian).

- Хартри Д.* Расчеты атомных структур / под ред. В. А. Фока. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960. — 271 с.
Hartree D. R. The calculation of atomic structures. — New York: Wiley, 1957. — 181 p. (Russ. ed.: *Khartri D.* Raschety atomnykh struktur / pod red. V. A. Foka. — Moscow: Izd-vo inostr. lit., 1960. — 271 p.)
- Amber Project. — [Электронный ресурс]. — <https://ambermd.org/contributors.html> (accessed: 19.07.2023).
- Car R., Parrinello M.* Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // *Physical Review Letters*. — 1985. — Vol. 55, No. 22. — P. 2471–2474.
- Chakraborty D., Banerjee A., Wales D. J.* Side-chain polarity modulates the intrinsic conformational landscape of model dipeptides // *J. Phys. Chem. B*. — 2021. — Vol. 125. — P. 5809–5822.
- Frenkel D., Smit B.* Understanding molecular simulation. From algorithms to applications. — New York: Academic Press, 2002. — 658 p.
- Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B.* Molecular theory of gases and liquids. — New York: Wiley, 1954. — 1219 p.
- HyperChem 8.0. — [Электронный ресурс]. — <https://hyperchem.software.informer.com> (accessed: 19.07.2023).
- Kim J., Baczewski A. T., Beaudet T. D. et al.* QMCPACK: an open source ab initio quantum Monte Carlo package for the electronic structure of atoms, molecules and solids // *Journal of Physics Condensed Matter*. — 2018. — Vol. 30, No. 19.
- Kohn W.* Nobel Lecture: Electronic structure of matter — wave functions and density functionals // *Reviews of Modern Physics*. — 1999. — Vol. 71, No. 5. — P. 1253–1266.
- Kühne T. D., Iannuzzi M., Del Ben M. et al.* DCP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package -Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations // *J. Chem. Phys.* — 2020. — Vol. 152, No. 194103. — P. 1–48.
- Marx D., Hutter J.* Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods. — New York: Cambridge University Press, 2009. — 580 p.
- Plokhotnikov K. E.* Modeling of water clusters by numerical solution of the Schrödinger equation // *Physics of Wave Phenomena*. — 2022. — Vol. 30, No. 3. — P. 156–168.
- Plokhotnikov K. E.* On the set of solutions to the Schrödinger equation as illustrated with the description of water clusters // *Physics of Wave Phenomena*. — 2023. — Vol. 31, No. 3. — P. 151–159.
- Plokhotnikov K. E.* Solving the Schrödinger equation on the basis of finite-difference and Monte Carlo approaches // *Journal of Applied Mathematics and Physics*. — 2021. — Vol. 9, No. 2. — P. 328–369.
- Röder K., Wales D. J.* The energy landscape perspective // *Frontiers in Molecular Biosciences*. — 2022. — Vol. 9, No. 820792. — P. 1–9.
- Schlosshauer M.* The quantum-to-classical transition and decoherence // <https://doi.org/10.48550/arXiv.1404.2635>
- Stillinger F. H., LaViolette R. A.* Local order in quenched states of simple atomic substances // *Phys. Rev. B*. — 1986. — Vol. 34, No. 9. — P. 5136–5144.
- Stillinger F. H., Weber T. A.* Packing structures and transitions in liquids and solids // *Science*. — 1984. — Vol. 225, No. 4666. — P. 983–989.
- Wales D. J.* Calculating rate constants and committor probabilities for transition networks by graph transformation // *J. Chem. Phys.* — 2009. — Vol. 130, No. 204111. — P. 1–7.
- Wales D. J.* Discrete path sampling // *Molecular Physics*. — 2002. — Vol. 100, No. 2. — P. 3285–3305.
- Zurek W. H.* Quantum theory of the classical: einselection, envariance, quantum darwinism and extantons // *Entropy*. — 2022. — Vol. 24, No. 1520. — P. 1–100.