

Геометрические методы поиска глобального минимума потенциала Леннарда—Джонса *

Н. О. Ермилов

Институт системного анализа РАН

Вот уже несколько десятилетий большое внимание уделяется изучению комплексов, состоящих из конечного числа атомов или молекул и получивших в литературе название кластеров. Поиск наиболее глубокого минимума на поверхности потенциальной энергии возможен лишь при хорошем знании структуры этого геометрического объекта. Данная работа относится к числу теоретических исследований равновесных геометрических конфигураций атомов. Целью работы является применение геометрических методов к исследованию структуры кластеров Леннарда—Джонса.

1. Постановка задачи

Задача поиска минимума потенциальной энергии молекулярных кластеров является примером многоэкстремальной задачи глобальной оптимизации:

$$F = \sum_{j \neq i} e_{ij} \rightarrow \min^{**},$$

где $e_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^{12}} - \frac{2}{r_{ij}^6}$.

Такая функция парного взаимодействия атомов называется потенциалом Леннарда—Джонса.

Теперь если перейти к координатной форме записи целевой функции, используя формулу расстояния между двумя точками, то мы придем к за-

* Работа выполнена по проекту Министерства образования РФ РНП.2.1.1.3704.

** Автор выражает благодарность профессору МГУ им. М. В. Ломоносова И. Х. Сабитову за доказательство этого факта для задачи безусловной оптимизации.

даче безусловной оптимизации. Однако если решать задачу в терминах расстояний и не добавлять никаких ограничений, то

$$\min F = -\frac{n(n-1)}{2}$$

и он достигается, когда все расстояния в кластере равны 1 (n — число атомов в конфигурации).

Такая конфигурация не может быть реализована при $n > 3$ (в R^3), так как для расстояний в кластере существует связь. Изучением таких зависимостей занимается дистанционная геометрия (distance geometry), основным инструментом исследования которой является определитель Келли—Менгера [1].

2. Необходимое условие экстремума

Теперь нам предстоит решать задачу глобальной оптимизации с ограничениями типа равенства. Функция Лагранжа для нашей задачи (в R^3) будет выглядеть следующим образом:

$$L = F + \sum_{m=1}^M \lambda_m \phi_m .$$

проверьте, здесь ничего не пропущено?

На самом деле число ограничений ϕ_m должно быть равно

$$C_5^n = \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}{120} .$$

Однако в силу геометрических соображений число ограничений значительно меньше.

Пусть X^* — набор расстояний r_{ij} , на котором достигается глобальный минимум, и cX^* — набор, полученный гомотетией оптимальной конструкции. Теперь запишем условие оптимальности по параметру гомотетии:

$$\frac{\partial L}{\partial c} \Big|_{c=1} = -12c^{13} \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}^{12}} - \frac{1}{r_{ij}^6} \right) + 10c^9 \sum_{m=1}^M \lambda_m \phi_m = 0 .$$

Воспользовавшись тем, что ограничения являются однородными многочленами, получим необходимое условие экстремума в терминах расстояний r_{ij} :

$$\sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^{12}} = \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^6} .$$

После выделения полных квадратов необходимое условие запишется в виде:

$$\sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}^6} - \frac{1}{2} \right)^2 = \frac{n(n-1)}{8}.$$

3. Оценки метрических параметров кластера

Следует заметить, что в оптимальной конфигурации обязательно есть расстояние меньше 1, так как в противном случае кластер после гомотетичного сжатия перейдет в конструкцию с меньшей потенциальной энергией, поэтому из необходимого условия экстремума вытекает, что

$$r_{\min} > \frac{1}{\sqrt[6]{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{n(n-1)}{8}}}}.$$

Из-за большой вычислительной сложности задача минимизации потенциальной энергии кластеров Леннарда—Джонса не может быть решена в аналитическом виде средствами современной компьютерной алгебры с помощью результатов и базисов Грёбнера [2]. Поэтому задача решается численно и для сравнительно небольшого числа атомов ($n < 150$). Полученная нами оценка показывает, что например при $n = 20$, $r_{\min} > 0,64$.

Таким образом, в оптимальной конфигурации атомы не могут располагаться слишком близко друг к другу. Это было понятно и из физических соображений, так как $\left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{2}{r^6} \right) = +\infty$.

Теперь же этот факт получил строгое математическое доказательство.

Стоит заметить, что в приведенном выше аналитическом доказательстве не используется размерность пространства, объемлющего кластер. В работе [3] автор, используя аппарат численного анализа сумм рядов, нашел нижние оценки расстояний в кластере $r_{\min} > 0,72$ для кластеров в R^2 и $r_{\min} > 0,61$ в R^3 . При доказательстве этих фактов используется оценка $r_{\min} > 0,5$ [4].

Что касается оценки максимального расстояния в кластере, то самая лучшая на данный момент оценка $r_{\max} \leq n - 1$ [3]. В доказательство автор для любого кластера приводит конструкцию с меньшей потенциальной энергией и расстояниями, не превосходящими $n - 1$. Такая оценка сокращает область поиска решения задачи. В настоящий момент существ-

вует гипотеза, о том что $r_{\max} \leq \sqrt[3]{n}$ [5]. Это соображение подтверждается численными экспериментами, но не находит строгого математического доказательства.

4. Формирование начального приближения

Для скорейшего поиска глобального экстремума многоэкстремальной задачи необходимо формирование хорошего начального приближения. Такое приближение позволяет отбросить из рассмотрения все локальные минимумы с большей потенциальной энергией. Так как целевая функция симметрична относительно расстояний в кластере, то в качестве таких приближений предлагается рассматривать конфигурации с наибольшим возможным числом одинаковых расстояний. Надёжную основу поиска таких конструкций даёт геометрический образно-элементный аппарат групп симметрий кристаллов [6].

Как показали численные эксперименты, хорошим начальным приближением является плотнейшая упаковка шаров. В такой конфигурации $\min F < -3n - 12$ в R^3 и $\min F < -2n - 3$ в R^2 , что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Заключение

Задача поиска глобального минимума потенциалов Леннарда—Джонса, имеющая по своей природе геометрический характер, не может решаться в отрыве от теоретического изучения геометрических характеристик оптимальных конструкций. Доказательство гипотез, выдвигаемых на основании численных экспериментов, позволит значительно повысить эффективность существующих алгоритмов.

Литература

1. Берже М. Геометрия. М.: Мир, 1984.
2. Прасолов В. В. Многочлены. М.: МЦНМО, 2001.
3. Blance X. Lower Bound of the Interatomic Distance in Lennard-Jonse Cluster. // Computational Optimization and Applications 2004. 29. 5–12.
4. Xue G L. Minimum inter-particle distance at global minimizes of Lennard-Jonse clusters // Journal Global Optimization. 1997. Vol. 11. № 1. P. 83–90.
5. Addis B., Bomze I., Schachinger W., Schoen F. New result for molecular formation under pairwise potential minimizations // Computational Optimization and Applications. 2007. 38: 329–349.
6. Конвей Д., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1999.