

УДК 519.85

А.И. Косолап

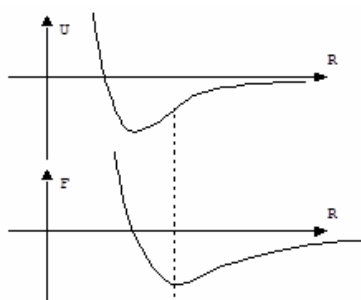
ОПТИМИЗАЦИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ АТОМОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Рассмотрена задача поиска минимальной потенциальной энергии системы атомов, при которой они находятся в равновесии. Эта энергия зависит от расположения атомов. Задача поиска координат атомов является многоэкстремальной. Для решения этой задачи предлагается метод точной квадратичной регуляризации. Численные эксперименты подтверждают его эффективность.

Введение

Для системы молекул или атомов существует потенциальная энергия U , которая для двух атомов меняется в зависимости от расстояния R между ними так, как это показано на рисунке. Для большего числа атомов функция потенциальной энергии $U(R)$ будет многоэкстремальной, где R — становится вектором.



Потенциальная энергия и сила взаимодействия двух атомов

Если потенциальная энергия системы атомов минимальна, то система находится в равновесии. Значение U зависит от взаимного расположения атомов в пространстве. Существуют различные схемы расчета потенциальной энергии атомов [1–2]. Большинство работ посвящено нахождению минимальной потенциальной энергии Lennard-Jones (см. [3] и ее библиографию), которая сводится к глобальной минимизации функции

$$\min \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \left[\frac{1}{d_{ij}^{12}} - \frac{2}{d_{ij}^6} \right] \right\}, \quad (1)$$

где N — количество атомов, а d_{ij} — евклидово рас-

стояние между атомами с их координатами x^i и x^j в трехмерном пространстве

$$d_{ij} = \sqrt{(x_1^i - x_1^j)^2 + (x_2^i - x_2^j)^2 + (x_3^i - x_3^j)^2}.$$

Поиск глобального минимума в задаче (1) является достаточно сложной проблемой, так как её число локальных минимумов быстро растет с увеличением числа атомов. Для решения задачи (1) используются методы случайного поиска, генетические или эволюционные алгоритмы [4], которые позволяют найти минимальную потенциальную энергию системы атомов только с некоторой вероятностью. В работе предлагается метод точной квадратичной регуляризации для решения задачи (1) [5].

Метод точной квадратичной регуляризации для минимизации потенциальной энергии атомов
Преобразуем задачу (1) к виду

$$\min \left\{ x \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \left[\frac{1}{d_{ij}^{12}} - \frac{2}{d_{ij}^6} \right] + s \leq x \right. \right\}, \quad (2)$$

где x — новая переменная, а параметр s удовлетворяет условию

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \left[\frac{1}{d_{ij}^{*12}} - \frac{2}{d_{ij}^{*6}} \right] + s \geq \|x^*\|^2,$$

d_{ij}^* — оптимальные расстояния между атомами, а

$$\|x\|^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 (x_j^i)^2.$$

Используем замену $y = Ax$, где матрица A порядка $(3N + 1) \times (3N + 1)$ равная

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_1 & y_2 & \dots & y_{3N+1} \end{pmatrix},$$

для преобразования задачи (2) к следующей

$$\min \left\{ \|y\|^2 \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \left[\frac{1}{d_{ij}^{12}} - \frac{2}{d_{ij}^6} \right] + s \leq \|y\|^2 \right. \right\}, \quad (3)$$

где $y=(x_1^1, \dots, x_3^N, x)$. Существует такое значение параметра $r>0$, при котором допустимое множество задачи

$$\min \left\{ \|y\|^2 \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \left[\frac{1}{d_{ij}^{12}} - \frac{2}{d_{ij}^6} \right] + \right. \right. \\ \left. \left. + s + (r-1)\|y\|^2 \leq d, r\|y\|^2 = d \right\}, \quad (4)$$

будет выпуклым, за исключением условия $r\|y\|^2=d$. В задаче (4) значение новой переменной d необходимо определить. Пусть (y^0, d_0) - решение соответствующей выпуклой задачи

$$\min \left\{ d \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \left[\frac{1}{d_{ij}^{12}} - \frac{2}{d_{ij}^6} \right] + s + (r-1)\|y\|^2 \leq \right. \right. \\ \left. \left. \leq d, r\|y\|^2 \leq d \right\}, \quad (5)$$

тогда, если условие $r\|y^0\|^2=d^0$ выполняется, то решение (y^0, d_0) - определит расположения атомов с минимальной энергией (первые $3N$ компонент вектора y^0 задают координаты атомов). В противном случае, необходимо решать задачу

$$\max \left\{ \|y\|^2 \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \left[\frac{1}{d_{ij}^{12}} - \frac{2}{d_{ij}^6} \right] + s + (r-1)\|y\|^2 \leq d \right. \right\}, \quad (6)$$

и найти минимальное значение d^* , при котором выполняется условие $r\|y^*\|^2=d^*$, где y^* - решение задачи (6) при фиксированном значении d^* . Будем решать задачу (6) следующим образом. Выберем интервал $h>0$ изменения переменной $d=d_0+h$, где d_0 - решение задачи (5) и, решим для этого значения переменной d задачу (6) модифицированным методом внутренней точки [5]. В этом методе на i -й итерации максимизация квадрата нормы вектора y на выпуклом допустимом множестве задачи (6), заменяется максимизацией линейной функции $(y^{i-1})^T y$, где y^{i-1} - решение задачи (6) на предыдущей итерации. Таким образом, на каждой итерации модифицированного метода решается задача выпуклой оптимизации. При увеличении переменной d значение целевой

функции задачи (6) монотонно возрастает, пока не выполнится условие $r\|y^*\|^2=d^*$, тогда вектор y^* определит оптимальное расположение атомов с минимальной энергией. Рассмотренная последовательность преобразований задачи (1) к эквивалентной задаче (6), при условии $r\|y\|^2=d$, есть метод точной квадратичной регуляризации [6].

Заметим, что увеличение параметра r не меняет решение задачи (6), но при таком увеличении происходит сглаживание локальных максимумов задачи (6). При больших значениях r область, определяемая ограничением задачи (6)

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \left[\frac{1}{d_{ij}^{12}} - \frac{2}{d_{ij}^6} \right] + s + (r-1)\|y\|^2 \leq d,$$

будет стремиться к шару. Тогда решение задачи (6) сводится к поиску точки соприкосновения двух шаров при минимальном значении переменной d , что является простой задачей.

Существуют другие схемы расчета потенциальной энергии атомов [7], которые приводят к глобальной минимизации функции

$$E = \sum_i (1 + \cos(3\omega_{i+3})) + \\ + \sum_i \left(\frac{(-1)^i}{\sqrt{10,60099896 - \sqrt{-4,141720682 \cos(3\omega_{i+3})}}} \right) \quad (7)$$

где $i=1, \dots, n-3$ и n - число атомов системы. Необходимо определить углы ω между каждой парой атомов. В этой задаче 2^n локальных минимумов. Задача (7) аналогично решалась методом точной квадратичной регуляризации.

Результаты численных экспериментов

Средствами VBA Excel была разработана программа расчета минимальной потенциальной энергии атомов, реализующая метод точной квадратичной регуляризации. Расчеты проводились для $N<30$. Среднее время расчета - не более 3 мин. Так, для 10 атомов в задаче (1) методом точной квадратичной регуляризации найдено решение (таблица) со значением целевой функции $-28,422532$, которое совпадает с лучшим известным решением. Заметим, что в литературе приводятся примеры расчетов минимальной потенциальной энергии атомов для NJ100, но без вычисленных координат атомов. Для потенциальной энергии атомов вида (7) найдено значение $E=-0,822366068$ для $n=20$ (лучшее известное автору решение $E=-0,65789$ получено методом particle swarm optimization).

Численные эксперименты проводились на двухъядерном процессоре Pentium Core i5 с час-

Координаты атомов

2,68E-05	0,0008438	-1,43087
0,175961	0,8272369	-0,86674
0,249423	-0,803031	-0,8619
-0,14442	-0,002794	-0,46115
-0,27987	-0,855324	0,003699
0,789045	0,0381522	-0,83839
-0,09368	0,0023987	0,515328
-0,35613	0,8368414	-0,00134
0,625655	-0,461649	-0,00095
0,581139	0,5261873	-0,00388

Выводы

Рассмотрены задачи поиска минимальной потенциальной энергии атомов при помощи метода точной квадратичной регуляризации. Проведены численные эксперименты, которые свидетельствуют об эффективности данного метода при решении многоэкстремальных задач поиска минимальной потенциальной энергии атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frenkel D., Smit. B.* Understanding molecular simulation. From Algorithms to Applications. – New York: Academic Press, 2002. – 658 p.
2. *Griebel M., Knapek S., Zumbusch G.* Numerical Simulation in Molecular Dynamics. Numerics, Algorithms, Parallelization, Applications. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. – 472 p.
3. *Fan E.* Global optimization of Lennard-Jones atomic clusters. – McMaster University, 2002. – 141 p.
4. *Minimization of Molecular Potential Energy Function Using newly developed Real Coded Genetic Algorithms / K. Deep, Shashi, V.K. Katiyar, A.K. Nagar // An International Journal of Optimization and Control: Theories & Applications. – 2012. – Vol.2. – № 1. – P.51-58.*
5. *Nocedal J., Wright. S.J.* Numerical optimization. – Springer, 2006. – 685 p.
6. *Косолап А.И.* Метод квадратичной регуляризации для решения систем нелинейных уравнений // Журн. обчислювальної та прикладної математики. – 2010. – № 4. – С.44-50.
7. *Pardalos P.M., Shalloway D., Xue G.L.* Optimization Methods for Computing Global Minima of Non-convex Potential Energy Function // J. of Global Optimization. – 1994. – Vol.4. – P.117-133.

Поступила в редакцию 27.02.2013