

УДК 532.6

## РЕГУЛЯРИЗИРУЮЩИЕ АЛГОРИТМЫ ПОСТРОЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАНЫМ

Н. В. Анисеева<sup>1</sup>, И. В. Кочиков<sup>2</sup>, Г. М. Курамшина<sup>3</sup>, А. Г. Ягола<sup>1</sup>

Предложен алгоритм восстановления потенциала межмолекулярного взаимодействия по экспериментальным данным о температурной зависимости второго вириального коэффициента. Задача восстановления потенциала межмолекулярного взаимодействия решается на классе выпукло-вогнутых функций. Показано, что предложенная методика позволяет достаточно точно восстанавливать потенциалы межмолекулярного взаимодействия.

**Ключевые слова:** потенциал межмолекулярного взаимодействия, второй вириальный коэффициент, обратная задача, теория регуляризации.

**1. Введение.** Знание потенциала межмолекулярного взаимодействия лежит в основе термодинамического описания молекулярного строения любых систем. С его помощью рассчитывают макроскопические свойства: термодинамические функции, коэффициенты переноса, устанавливают связь между равновесными и неравновесными свойствами, исследуют кинетику химических процессов. Особенно важно знание межмолекулярного потенциала при исследовании физико-химических свойств молекулярных кластеров, в том числе их колебательных спектров.

Теоретический расчет потенциалов основан на методах квантовой механики, однако в случае многоатомных молекул провести его весьма сложно, поэтому предпочтение отдается эмпирическим и полуэмпирическим потенциалам. Для расчета эмпирических потенциалов используются экспериментальные данные по второму вириальному коэффициенту. Однако эти подходы даже в случае простых двухчастичных систем имеют свои недостатки: использование различных моделей потенциала может привести к получению значимо различающихся потенциальных кривых, а расчет межмолекулярного потенциала по эмпирическим данным наталкивается на сложности, связанные как с ограниченностью физических моделей, так и с некорректностью возникающих при этом обратных математических задач. В связи с этим актуальной является разработка новых подходов, основанных на теории регуляризации, к получению межмолекулярного потенциала по экспериментальным данным.

Для оценивания потенциала парного взаимодействия необходимо связать измеряемое свойство с потенциалом, причем свойство должно зависеть именно от парных взаимодействий. В качестве такого свойства часто используют температурную зависимость второго вириального коэффициента  $B(T)$ .

Вириальное уравнение состояния имеет вид:

$$P = kTv^{-1} (1 + B(T)v^{-1} + C(T)v^{-2} + \dots), \quad (1)$$

где  $v^{-1} = \frac{N}{V}$ ,  $N$  — число молекул,  $V$  — объем,  $T$  — температура; второй  $B(T)$ , третий  $C(T)$  и т.д. вириальные коэффициенты являются зависящими от температуры функциями.

Для случая одноатомных молекул, взаимодействующих по законам классической механики со сферически симметричным потенциалом взаимодействия  $u(r)$ , имеем [1]

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} [1 - \exp(-u(r)/kT)] r^2 dr, \quad (2)$$

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, Воробьевы горы, 119992, Москва; e-mail: anikeevan@mail.ru; yagola@inverse.phys.msu.su; ill-posed@mail.ru

<sup>2</sup> Научно-исследовательский вычислительный центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992, Москва; e-mail: igor@kochikov.mtu-net.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Воробьевы горы, 119992, Москва; e-mail: kuramshi@phys.chem.msu.su

где  $r$  — расстояние между парой молекул,  $N_A$  — число Авогадро,  $k$  — постоянная Больцмана.

Многие авторы [3–11] в своих работах для получения сведений о межмолекулярных взаимодействиях используют следующее представление уравнения (2), полученное Келлером и Зумино [2] после ввода новых переменных и использования обратного преобразования Лапласа:

$$B(T) = \frac{2\pi N_A \exp(\varepsilon/kT)}{3kT} \int_0^\infty \Delta(\varphi) \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) d\varphi. \quad (3)$$

Здесь

$$\Delta(\varphi) = \begin{cases} r_L^3, & \varphi(r) > \varepsilon, \\ r_L^3 - r_R^3, & \varphi(r) \leq \varepsilon, \end{cases} \quad (4)$$

где индексы  $R$  и  $L$  означают принадлежность к правой и левой ветвям потенциала соответственно,  $\varphi(r) = u(r) + \varepsilon$ ,  $\varepsilon$  — глубина потенциальной ямы.

Непараметризованные оценки функции  $\Delta(\varphi)$  можно получить только при малых погрешностях эксперимента; при больших погрешностях эффективны многопараметрические модели потенциала. Авторы отмечают трудности в восстановлении функции  $\Delta(\varphi)$ , связанные с тем, что функция разрывна, и потому необходимо искать решение на двух интервалах. Еще одним недостатком этого подхода является то, что результатом решения задачи является функция  $\Delta(\varphi)$ , а определение самого потенциала требует наложения дополнительных ограничений.

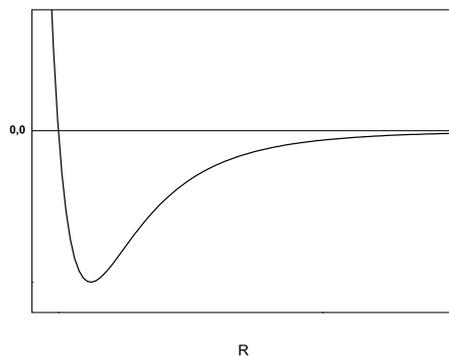


Рис. 1. Характерная зависимость потенциала от расстояния между молекулами

В данной работе предложен подход к определению потенциала взаимодействия молекул исходя из характерного вида кривой  $u(r)$  (рис. 1). Кривая состоит из отталкивательной ветви (при малых значениях  $r$  функция монотонно убывает) и области притяжения (функция отрицательна, монотонно возрастает до 0 при больших значениях  $r$ ). Ставится задача восстановления потенциала межмолекулярного взаимодействия на классе выпукло-вогнутых функций. Преимуществом этого алгоритма перед распространенными ныне подходами для решения данной обратной задачи является то, что класс выпукло-вогнутых потенциалов включает в себя все известные в настоящее время и широко применяемые на практике конечно-параметрические потенциалы, такие, как потенциал Морзе, потенциал Леннарда–Джонса и др. Все эти потенциалы являются эмпирическими и поэтому введение класса выпукло-вогнутых потенциалов, включающего в себя все эти потенциалы, является вполне естественным. Таким образом, наш подход существенно обобщает известные методы решения рассматриваемой задачи, основанные на минимизации конечно-параметрического функционала.

**2. Постановка задачи.** Математически задача сводится к минимизации неквадратичного функционала невязки

$$\Phi[u] = \int_0^\infty [\Psi(u, T) - B(T)]^2 dT \quad (5)$$

на множестве линейных ограничений  $D$ , определяющих выпукло-вогнутый потенциал с фиксированной точкой перегиба. Вириальные коэффициенты  $\Psi(u, T)$  рассчитаны на основе уравнения (2), а  $B(T)$  — измерены экспериментально.

Подынтегральная функция в (2) достаточно быстро убывает при стремлении  $r$  к нулю и бесконечности, что позволяет вычислить интеграл с достаточной точностью в некоторых конечных пределах  $r_{\min}$  и  $r_{\max}$  и тем самым избежать явного рассмотрения особенностей потенциала. Тогда

$$\Psi(u, T) = 2\pi N_A \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} [1 - \exp(-u(r)/kT)] r^2 dr. \quad (6)$$

Для численного решения задачи минимизации вводится сетка  $\{x_1, \dots, x_n\}$  (возможно неравномерная) из  $n$  точек на интервале  $(r_{\min}, r_{\max})$ . Точка перегиба соответствует индексу  $nn$ :  $\Gamma_p = x_{nn}$ .

Интеграл (6) вычисляется по формуле трапеций. Так как у нас имеется ограниченный набор экспериментальных данных, функционал (5) переходит в

$$\Phi[u] = \sum_{j=1}^m [\Psi(u, T_j) - B(T_j)]^2. \quad (7)$$

Здесь  $m$  — число экспериментальных точек,  $T_j$  — температуры, при которых измерены вириальные коэффициенты.

При конечно-разностной аппроксимации ограничения принимают вид:

1) выпуклость вниз

$$u_{i+1}(x_i - x_{i-1}) - u_i(x_{i+1} - x_{i-1}) + u_{i+1}(x_{i+1} - x_i) \geq 0, \quad i = 2, \dots, nn - 1; \quad (8)$$

2) выпуклость вверх

$$u_{i+1}(x_i - x_{i-1}) - u_i(x_{i+1} - x_{i-1}) + u_{i+1}(x_{i+1} - x_i) \leq 0, \quad i = nn + 1, nn + 2, \dots, n - 1; \quad (9)$$

3) монотонность

$$u_{i+1} - u_i \geq 0, \quad i = nn - 1, nn, \dots, n - 1; \quad (10)$$

4) ограниченность сверху нулем

$$u_i \leq 0, \quad i = nn, nn + 1, \dots, n. \quad (11)$$

Здесь  $nn$  — номер точки перегиба.

Использование указанных ограничений требует задания точки перегиба функции  $r_p$ . В связи с этим фактически необходимо решать задачу

$$\min_{r_p} \min_{u \in D(r_p)} \Phi[u], \quad (12)$$

где  $D(r_p)$  — множество ограничений, определяемое условиями (8)–(11).

Минимизация функционала на таком множестве проводится с помощью варианта метода проекции сопряженных градиентов, примененного к минимизации неквадратичных функционалов и не требующего независимого набора ограничений.

**3. Расчет для модельной задачи.** С целью проверки правильности работы рассмотренного алгоритма были проведены модельные расчеты. Вириальные коэффициенты рассчитывались на основе потенциала Леннарда–Джонса с параметрами  $\varepsilon_m = 150$  К и  $\sigma = 4$  Å; при таких параметрах график функции  $u(r)$  имеет перегиб в точке  $4.97782$  Å. Рассматривалось 20 “экспериментальных” точек (вириальных коэффициентов, рассчитанных по формуле (2)) в диапазоне температур от 100 до 550 К.

Кривая, отображающая зависимость величины невязки от точки перегиба (рис. 2), имеет ярко выраженный минимум в точке  $r_p = 5.0$  Å, что отвечает ожидаемому положению точки перегиба потенциала Леннарда–Джонса с параметром  $\sigma = 4$  Å.

Графики восстановленных потенциалов для модели и точное решение представлены на рис. 3.

**4. Обработка экспериментальных данных.** Для оценивания потенциала взаимодействия молекул метана были использованы экспериментальные данные по температурной зависимости второго вириального коэффициента  $B(T)$  работы [12] для семи значений температур, лежащих в интервале от 232.1 до 350.4 К.

На рис. 4 представлен график зависимости невязки от положения точки перегиба для экспериментальных данных по метану. Наименьшие значения невязки имеет при значениях  $r_p$  равных 4.7, 4.8 и 4.9 Å. Потенциалы, соответствующие этим точкам перегиба, изображены на рис. 5.

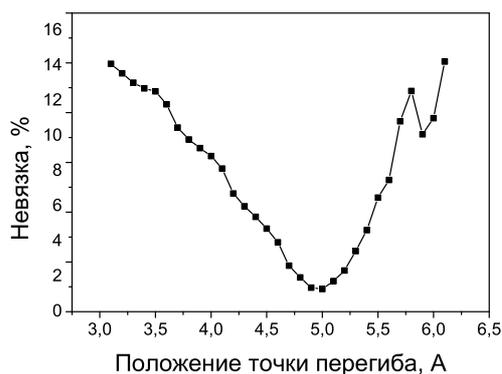


Рис. 2. Зависимость невязки от положения точки перегиба при решении модельных задач

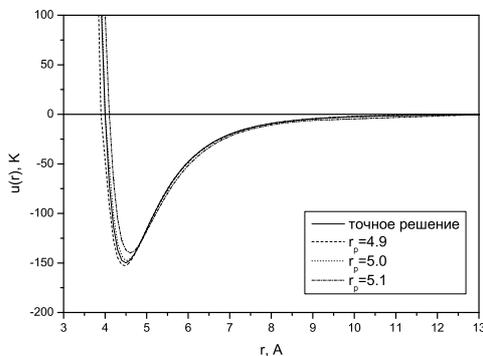


Рис. 3. Потенциалы модельной задачи

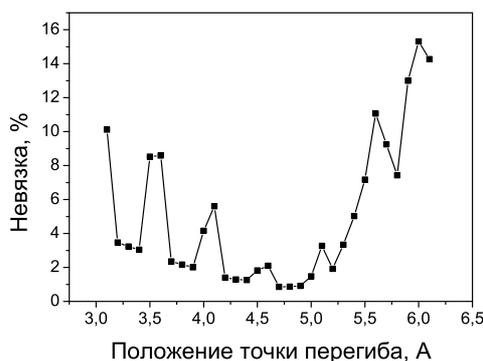


Рис. 4. Зависимость невязки от положения точки перегиба для экспериментальных данных по метану

В табл. 1 представлены экспериментальные и рассчитанные на основе восстановленных потенциалов вторые вириальные коэффициенты. Они совпадают в пределах ошибок измерения, которые составляют 1% в середине и 5% на краях температурного интервала.

При определении межмолекулярного потенциала системы криптон–криптон использованы экспериментальные данные работ [13, 14]; таким образом, потенциал восстанавливался по 24 экспериментальным значениям второго вириального коэффициента в температурном интервале от 107.5 до 573.3 К.

На рис. 6 представлен график зависимости невязки от положения точки перегиба для экспериментальных данных по криптону. Потенциалы, соответствующие точкам перегиба 4.2, 4.3 и 4.4 Å, изображены

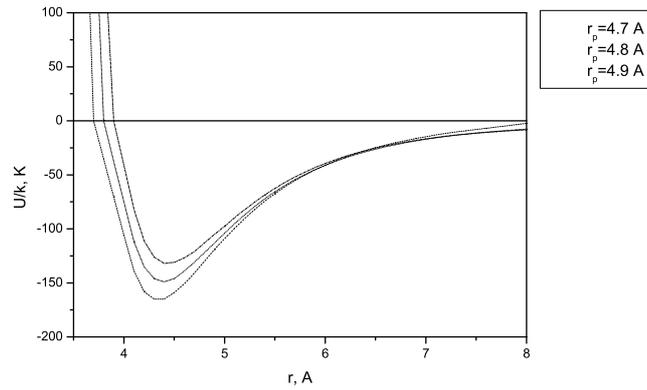


Рис. 5. Потенциалы метана

Таблица 1  
Вириальные коэффициенты метана

T	$r_p$	4,7	4,8	4,9	Эксперимент
232.1		-77.4	-77.3	-77.4	-77.7
250.0		-65.8	-65.8	-65.9	-65.7
270.4		-54.8	-54.9	-55.0	-54.6
290.0		-46.0	-46.1	-46.1	-45.9
309.7		-38.5	-38.5	-38.5	-38.4
331.4		-31.5	-31.4	-31.3	-31.5
350.4		-26.1	-26.0	-25.8	-26.3

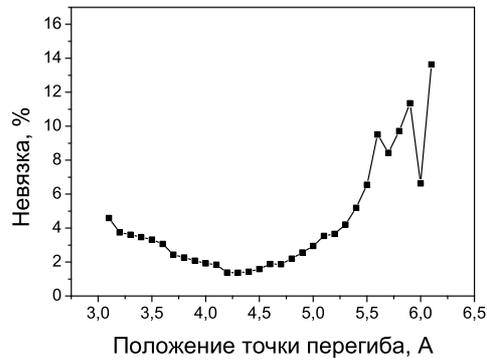


Рис. 6. Зависимость невязки от положения точки перегиба для экспериментальных данных по криптону

на рис. 7.

В табл. 2 представлены экспериментальные и рассчитанные на основе восстановленных потенциалов вторые вириальные коэффициенты криптона.

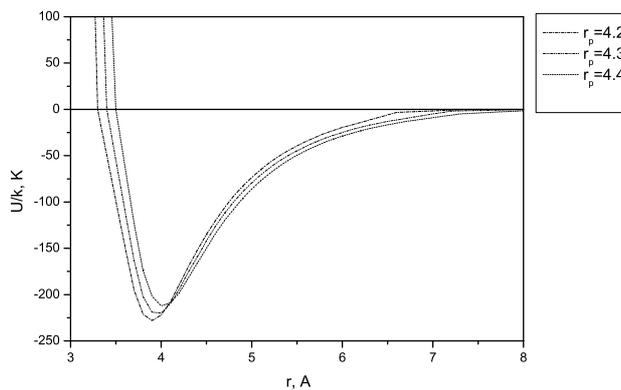


Рис. 7. Потенциалы криптона

Таблица 2

Вириальные коэффициенты криптона

$T$	$r_p$	4.2	4.3	4.4	Эксперимент
107.5		-390.6	-389.6	-388.1	-394.9
108.9		-380.3	-379.6	-378.4	-379.9
109.9		-372.7	-372.1	-371.1	-372.9
112.3		-356.5	-356.3	-355.6	-354.0
115.4		-336.9	-337.1	-336.9	-334.4
118.5		-318.7	-319.3	-319.4	-317.6
121.5		-302.9	-303.8	-304.2	-304.2
121.6		-302.1	-302.9	-303.4	-299.6
128.1		-271.9	-273.2	-274.1	-272.1
132.1		-255.8	-257.3	-258.4	-256.9
138.1		-234.5	-236.2	-237.5	-237.7
273.2		-61.6	-62.3	-62.8	-63.0
298.2		-50.9	-51.3	-51.6	-52.4
323.2		-42.3	-42.5	-42.5	-42.8
348.2		-35.1	-35.2	-35.0	-35.2
373.2		-29.2	-29.0	-28.7	-28.9
398.2		-24.1	-23.8	-23.4	-23.5
423.2		-19.8	-19.3	-18.7	-18.8
448.2		-16.0	-15.5	-14.7	-14.7
473.2		-12.7	-12.1	-11.2	-11.1
498.2		-9.8	-9.1	-8.2	-8.4
523.2		-7.3	-6.4	-5.4	-5.7
548.3		-5.0	-4.0	-3.0	-3.2
573.3		-2.9	-1.9	-0.8	-1.2

**5. Выводы.** Предложен подход к определению потенциала взаимодействия молекул исходя из характерного вида кривой  $u(r)$ . Задача восстановления потенциала межмолекулярного взаимодействия решается на классе выпукло-вогнутых функций. Это существенно обобщает известные методы решения данной задачи, основанные на минимизации конечно-параметрических функционалов.

Полученные результаты позволяют предположить, что метод работает тем лучше, чем в более широком температурном диапазоне измерены вириальные коэффициенты. Если невозможно расширить температурный интервал измерения второго вириального коэффициента, то для получения более надежных решений целесообразно привлекать дополнительную экспериментальную информацию либо использовать

квантовомеханические расчеты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32412, 03-07-96842-р2003югра\_в, 02-01-00044).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гирефельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИИЛ, 1961.
2. Keller J.V., Zuzino B. Determination of intermolecular potentials from thermodynamic data and the law of corresponded states // J. Chem. Phys. 1959. **30**, N 5. 1351–1353.
3. Шимулис В.И., Садовская Н.Г., Малиновская Т.В. Оценивание потенциала межмолекулярного взаимодействия методом регуляризации. I. Методика оценивания // Журн. физ. химии. 1991. **65**, № 4. 979–983.
4. Шимулис В.И., Садовская Н.Г., Чертков А.А., Малиновская Т.В. Оценивание потенциала межмолекулярного взаимодействия методом регуляризации. II. Вычислительный эксперимент // Журн. физ. химии. 1991. **65**, № 4. 984–989.
5. Шимулис В.И., Ратнасекера Дж.Л., Сальникова Л.В. Оценивание потенциала межмолекулярного взаимодействия методом регуляризации. III. Взаимодействие атомов аргона, криптона и ксенона // Журн. физ. химии. 1993. **67**, № 11. 2214–2219.
6. Шимулис В.И., Ратнасекера Дж.Л., Сальникова Л.В. Потенциал межмолекулярного взаимодействия метан-метан и неопентан-неопентан // Журн. физ. химии. 1994. **68**, № 7. 1247–1251.
7. Lemes N.H.T., Braga J.P., Belchior J.C. Spherical potential energy function from second virial coefficient using Tikhonov regularization and truncated singular value decomposition // Chem. Phys. Lett. 1998. **296**. 233–238.
8. de Almeida M.B., Braga A.P., Braga J.P., Belchior J.C., Yared G.F.G. Radial basis function networks for obtaining long the range dispersion coefficient from second virial data // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. **2**. 103–107.
9. Braga J.P., de Almeida M.B., Braga A.P., Belchior J.C. Hopfield neural network model for calculating the potential energy function from second virial data // Chem. Phys. 2000. **260**. 347–352.
10. Braga J.P., Neves J.L. Long-range spherical potential energy function from the second virial coefficient using decomposition into subspaces // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. **3**. 4355–4358.
11. Neves J.L., Braga J.P., Braga A.P., de Almeida M.B. Recurrent neural network model to retrieve the long range spherical potential energy function from the second virial coefficient // Inverse Problems in Engng. 2002. **10**, N 2. 153–162.
12. Esper G., Lemming W., Beckermann W., Kohler F. Acoustic determination of ideal gas heat capacity and the second virial coefficient of small hydrocarbons // Fluid Phase Equilibria. 1995. **105**. 173–192.
13. Beattie J.A., Brierley J.S., Barriault R.J. The compressibility of gaseous krypton. II. The virial coefficients and potential parameters of krypton // J. Chem. Phys. 1952. **20**, N 10. 1615–1619.
14. Fendert B.E.F., Halsey G.D. The second virial coefficient of argon, krypton, and argon-krypton mixtures at low temperatures // J. Chem. Phys. 1962. **36**, N 7. 1881–1886.

Поступила в редакцию  
15.05.2003

---