arXiv:2303.18204v1 [physics.class-ph] 31 Mar 2023

多体系统的对称性意味着距离相关势

Jonathan Utterson* 和 Radek Erban†*Mathematical Institute, University of Oxford, Radcliffe Observatory Quarter,Woodstock Road, Oxford OX2 6GG, United Kingdom*(日期：2023 年 4 月 3 日)

考虑原子间势 $U(\mathbf{q})$，其中 $\mathbf{q} = [\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \ldots, \mathbf{q}_N] \in \mathbb{R}^{3N}$ 是描述位置的向量，$\mathbf{q}_i \in \mathbb{R}^3$。文中证明，只要势能 U 满足某些对称性假设，U 就可以定义为原子间距离变量 $r_{ij} = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|$的函数。此外，只要 $N > 5$，势能 U 就可以定义为距离变量 r_{ij}的适当子集的函数；所用距离变量的数量随原子数 N线性增长。

I. 引言

数十年来，经典原子间势理论不断发展；Murrell 等人对这一研究领域进行了综述 [1]，Ack- land 最近也进行了综述 [2]。分子建模的基础在于构建合适的势能函数，以准确刻画系统的自由能面和动力学，同时兼顾计算可行性。必须通过某种粗粒化方法减少自由度，以此作出折衷 [3]。一种关键方法是显式构造势能函数，以降低系统的复杂度。对于给定系统，自然可以采用许多这样的函数形式 [4]。通常使用对势来近似势能贡献，但必须谨慎地恰当使用 [5]。尽管如此，数十年来，在液体模拟中，有效成对势在许多经典情形下都取得了相当大的成功 [6–11]。

为从热力学计算中获得更准确的结果，多体贡献会在势能函数 [12, 13] 中加以考虑。一个同时包含二体项和三体项的势能示例是 Stillinger-Weber势 [14]，它能够准确地纳入硅的几何结构，这意味着不仅硅原子之间的成对键很重要，连接相邻原子的三角形子结构 [15] 也同样重要。嵌入原子法势能 [16] 纳入了有效的成对势和密度依赖贡献，而不显式使用几何特征。从成对势，到包含三体项和四体项的势能，所考虑的最一般原子间势是所有这些贡献之和，其中还可以包括外部场存在时产生的单体项。给定 N 原子的坐标后，会显式计算 n 体项：这些原子可以被视为多边形（如果共面）或多面体的顶点。这些 n体项在势能中随后被视为由这些顶点形成的形状中的 n 边形子结构所产生的贡献。这构成了从头算量子化学中所使用的碎片化方法的基础；Richard 等人 [17] 提供了能量的总结和闭式表达式。与此同时，簇描述也可用于描述多体构型 [18]，并与多体势 [19], 的 n 体展开结合使用；这不同于前一种方法，因为它依赖于顶点的排序，而不是顶点的位置。

非互易相互作用，即两两力不遵循牛顿第三定律 [20], ，适用于胶体物理学 [21], 、主动输运 [24], 和等离子体物理学 [22, 23]。用于分析表现出非互易性的此类系统的统计力学框架依赖于定义一个原子间势：Ivlev 等人 [25] 已在这一领域开展了一些开创性分析。一个尚未得到解答的问题是：刻画一般原子间势何时表现出非互易相互作用。例如，如果势能纯粹依赖于两两距离，那么互易性就是一个必然结果。因此，处理这一问题的一种可能方法是研究：在什么对称性下，我们可以断定一般的位置相关势函数能够写成仅依赖于距离的函数。除此之外，这是经典势理论所依据的一个基本问题，本文在定理1和定理2中对此进行了讨论。需要指出的是，Kinghorn 等人 [26] 也曾研究势能的对称性：他们利用这一点分析了一种特定形式的势能，而在第二节中，我们考察一般势能，旨在理解何时距离是用于描述势函数的适当变量。本文所考察的势函数 U 具有定义1中所表述的平移、旋转和反射对称性；在此，我们研究由相同粒子（原子，或更一般地说，粗粒化粒子）组成的系统。我们在第三节中给出定理1和定理2的证明，并且还表明，只需要相对较小的距离子集，就能唯一确定定理2所述的势能。第四节讨论了这种描述的局限性，同时我们还给出了定理1和定理2针对不同类型原子混合物的一些推广。

* utterson@maths.ox.ac.uk
† erban@maths.ox.ac.uk

II. 结果

一个由 N 个原子组成的系统的构型（原子位于位置 $\mathbf{q}_i$、$i = 1$、2、.....、N）被定义为一个 $3N$ 维向量 $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, ..., \mathbf{q}_N) \in \mathbb{R}^{3N}$。我们暂且可以将这些点视为一个 N 边形或一个 N 多面体的顶点，假设对于 $i \neq j$, $\mathbf{q}_i \neq \mathbf{q}^j$。边的长度就是原子间距离，我们将其记为

$$r_{ij} = |\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i|, \quad \text{for} \quad i, j = 1, 2, \ldots, N. \tag{1}$$

本文研究满足某些条件的势函数 $U: \mathbb{R}^{3N} \to \mathbb{R}$，称为中心势函数。

这些对称性如定义1所述，包括：(i) 平移不变性；(ii) 旋转不变性；(iii) 反射不变性；以及 (iv) 对于相同原子而言的字称。满足定义1中假设的势能的一个例子是

$$U(\mathbf{q}) = \sum_{i<j}^{N} \Psi_2(r_{ij}) + \sum_{i<j<k}^{N} \Psi_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}), \tag{2}$$

其中 $\Psi_2: [0, \infty) \to \mathbb{R}$ 和 $\Psi_3: [0, \infty)^3 \to \mathbb{R}$ 分别是二体势和三体势，它们取决于原子之间的距离。

定义1. 若函数 $U: \mathbb{R}^{3N} \to \mathbb{R} \cup \{\pm\infty\}$ 在子集上取有限值，则称其为中心势函数

$$\Omega = \left\{ \mathbf{q} \in \mathbb{R}^{3N} \;\middle|\; \mathbf{q} = \{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, ..., \mathbf{q}_N\} \text{ with } \mathbf{q}_i \neq \mathbf{q}_j \text{ for } i \neq j \right\}$$

并且对于任意 $\mathbf{q} \in \Omega$，它满足：

(i) $U(\mathbf{q}_1 + \mathbf{c}, \mathbf{q}_2 + \mathbf{c} \ldots, \mathbf{q}_N + \mathbf{c}) = U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \ ..., \ \mathbf{q}_N)$，对所有平移 $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^3$均成立，

(ii) $U(R\mathbf{q}_1, \ R\mathbf{q}_2, \ ..., \ R\mathbf{q}_N) = U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \ ..., \ \mathbf{q}_N)$，对所有旋转 $R \in$SO(3)均成立，

(iii) $U(Q\,\mathbf{q}_1, Q\,\mathbf{q}_2, \ldots, Q\,\mathbf{q}_N) = U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \ldots, \mathbf{q}_N)$ 对所有满足以下条件的反射 Q 均成立：所有点 $\mathbf{q}_i$, $i = 1, 2, \ldots, N$ 均位于反射平面的同一边，

(iv) $U(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_i, \ldots, \mathbf{q}^j, \ldots, \mathbf{q}_N) = U(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}^j, \ldots, \mathbf{q}_i, \ldots, \mathbf{q}_N)$ 对任意 $i, j = 1, 2, \ldots, N$ 均成立。

定义1中考虑的对称性也适用于示例势能 (2) 的其他一般化形式，其中包括仅依赖于原子间距离 (1) 的 n 体项。事实上，对称性 (i)-(iv) 意味着势能 $U: \mathbb{R}^{3N} \to \mathbb{R}$ 可以写成距离的函数。我们有如下定理，并将在第三节中证明。

定理 1。中心势函数 $U: \mathbb{R}^{3N} \to \mathbb{R}$可以写成

$$\phi : [0, \infty)^{N(N-1)/2} \to \mathbb{R},$$

其中，$N(N-1)/2$ 输入被解释为原子之间所有两两距离 (1) 的集合。

考虑 $N = 2$，定理 1 指出，依赖于 6 个变量的中心势函数 U 可以写成依赖于 1 个变量的函数 ϕ，即 r_{12}。因此，对于任意$N < 7.$，定理 1 都将势能 U 的维数降低。如果 $N = 7$，则有 $3N = N(N-1)/2 = 21$，而 21 维状态空间 $\mathbb{R}^{3N}$ 对应于 21 个距离变量 (1)。由于状态空间的维数按 $O(N)$ 缩放，而距离的数量按 $O(N^2)$ 缩放，因此定理 1 还可以通过仅考虑距离变量 (1) 的一个子集来进一步改进。在第三节中，我们还证明了以下结果。

定理 2。设 $N \geq 4$. 那么，中心势函数 $U: \mathbb{R}^{3N} \to \mathbb{R}$ 可以写为

$$\phi : [0, \infty)^{4N-10} \to \mathbb{R},$$

其中，$(4N - 10)$ 输入是所有两两距离 (1) 集合的一个子集。

考虑 $N = 4$ 和 $N = 5$，我们分别得到 $4N - 10 = 6$ 和 $4N - 10 = 10$。特别地，定理1和定理2针对 $N = 4$ 和 $N = 5$给出了相同的结论。对于 $N > 5.$，定理2改进了定理1的结果。我们将在第三节中通过考虑 $N = 2$、$N = 3$、$N = 4$、$N = 5$和 $N > 5.$的情形，共同证明定理1和定理2

将定理2应用于我们的示例势能 (2)，我们注意到它减少了 $N > 5.$ 的独立变量数量。特别地，尽管定理2的证明中构造的函数 ϕ 仅依赖于距离 (1)，但它并未以形式 (2) 给出。

除了满足定义1中条件的中心势函数外，还有一些势能不适用定理1和定理2。例如，如果势能 U 对应于一个外部非均匀

场 Ψ_1，那么我们有

$$U(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^{N} \Psi_1(\mathbf{q}_i)$$

并且 U 既不满足定义1中的条件，也无法将其写成两两距离的函数（1）。假设不存在外场，且我们有一个由 N 相同原子组成的相互作用系统（即 U 满足定义1中的条件（iv）），那么我们可以将其形式化地写成以下 $2 \le n \le N$ 的 n体相互作用之和

$$U(\mathbf{q}) = \sum_{i<j}^{N} U_2(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) + \sum_{i<j<k}^{N} U_3(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k) + \dots \\ \cdots + U_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N), \quad (3)$$

其中，我们可以自然地将由原子构成的 n多面体视为势函数的输入；但这些多面体在空间中的位置是固定的。一个自然的假设是，给定这一输入后，无论将该多面体固定在何处都不应产生影响（从而满足平移不变性（i）），也无论如何调整该多面体的朝向都不应产生影响（旋转不变性（ii））。还有一个稍微微妙一些的假设：我们应当可以沿任意一个能使多面体保持在平面一侧的平面对多面体进行反射（反射对称性（iii））。

值得注意的是，尽管这些对称性很容易理解，但从哈密顿量的角度来看，它们具有重要作用。诺特定理指出，每种对称性都会对应一个守恒量（在封闭系统中）；例如，平移不变性会带来守恒的线动量（这是作用力互易性的结果）。因此，我们可以直观地理解，满足这些对称性的函数应当只依赖于距离。在下一节中，我们将证明这一结论，并进一步说明，可以使用 $N > 5$ 的一组适当的两两距离子集来描述势函数 U。

III. 定理1和定理2的证明

我们通过考察 $N = 2$、 $N = 3$、 $N = 4$ 和 $N = 5$ 的情形来一并证明定理1和定理2，随后对 $N > 5$. 进行归纳论证。我们将位移向量定义为

$$\mathbf{\Delta}_{ij} = \mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i, \quad \text{for} \quad i, j = 1, 2, \dots, N, \qquad (4)$$

即我们有 $r_{ij} = |\mathbf{\Delta}_{ij}|$。

先考虑 $N = 2$ 的情形。我们定义函数 $\phi : [0, \infty) \to \mathbb{R}$ 为

$$\phi(s) = U(\mathbf{0}, s\hat{\mathbf{k}}) = U(0, 0, 0, 0, 0, s), \qquad (5)$$

ˆ其中 k 是沿正z 轴方向的单位向量，且 $\mathbf{0} = [0, 0, 0]$. 给定原子位置 $\mathbf{q}_1$,$\mathbf{q}_2 \in \mathbb{R}^3$，我们将构型平移，使原子 1 位于原点。根据定义1中的对称性 (i)，有$U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = U(\mathbf{0}, \mathbf{\Delta}_{12})$。随后，我们使用旋转 $R_1 \in$SO(3) 旋转坐标轴，使连接两个原子的位移向量与正 zˆ 轴对齐，从而得到 $R_1\mathbf{\Delta}_{12} = r_{12}\mathbf{k}$，同时保持 $R_1\mathbf{0} = \mathbf{0}$。根据定义1中的对称性 (ii)，有

$$U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = U(\mathbf{0}, \mathbf{\Delta}_{12}) = U(\mathbf{0}, r_{12}\hat{\mathbf{k}}) = \phi(r_{12}),$$

最后一个等式由定义 (5) 得出。至此，完成了 $N = 2$. 的定理 1 的证明。

A. The case $N = 3$

给定原子位置 $\mathbf{q}_1$,$\mathbf{q}_2$,$\mathbf{q}_3 \in \mathbb{R}^3$，我们考虑函数 $U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$。根据定义 1 中的对称性 (i)，我们将构型平移，使原子 1 位于原点，因此有

$$U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = U(\mathbf{0}, \mathbf{\Delta}_{12}, \mathbf{\Delta}_{13}).$$

鉴于我们有三个可供旋转的轴，我们总能找到一个旋转 R_1，使得 $R_1\Delta_{12} = r_{12}\mathbf{k}$，正如我们在 $N = 2$ 情形中所做的那样。利用对称性 (ii)，可得

$$U(\mathbf{0}, \mathbf{\Delta}_{12}, \mathbf{\Delta}_{13}) = U(\mathbf{0}, r_{12}\hat{\mathbf{k}}, R_1\mathbf{\Delta}_{13}).$$

注意，我们可以找到一个绕 z 轴的旋转 R_2，将由变换后的原子位置 0、 $r_{12}\mathbf{k}$ 和 $R_1\mathbf{\Delta}_{13}$ 所确定的三角形旋转为位于 x-z 平面内的平面三角形，如图 1 所示。再次利用对称性 (ii)，可得

$$U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = U(\mathbf{0}, r_{12}\hat{\mathbf{k}}, R_2R_1\mathbf{\Delta}_{13}).$$

然而，关键在于， $R_2R_1\mathbf{\Delta}_{13}$ 由边长为 r_{12}、 r_{13} 和 r_{23} 的三角形唯一确定，其角度可用余弦定理计算，即 $R_2R_1\mathbf{\Delta}_{13}$ 可表示为

$$\left[\sqrt{r_{13}^2 - \left(\frac{r_{13}^2 + r_{12}^2 - r_{23}^2}{2r_{12}} \right)^2}, 0, \frac{r_{13}^2 + r_{12}^2 - r_{23}^2}{2r_{12}} \right]. \quad (6)$$

因此，存在函数 $\phi : [0, \infty)^3 \to \mathbb{R}$，使得对于任意 $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$ 和 $\mathbf{q}_3$,， $U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \phi(r_{12}, r_{13}, r_{23})$，从而证实了 $N = 3$ 情形下的定理 1。

B. $N = 4$ 的情况

给定原子位置 $\mathbf{q}_1$,$\mathbf{q}_2$,$\mathbf{q}_3$,$\mathbf{q}_4 \in \mathbb{R}^3$，可以将其视为定义了一个四面体的顶点（如果共面，则为一个四边形）。按照 $N = 3$ 第二节中所述的类似步骤，我们将原子 1 平移至原点，施加旋转 R_1，使位移向量 $\mathbf{\Delta}_{12}$ 沿正 z 轴方向，然后进行第二次

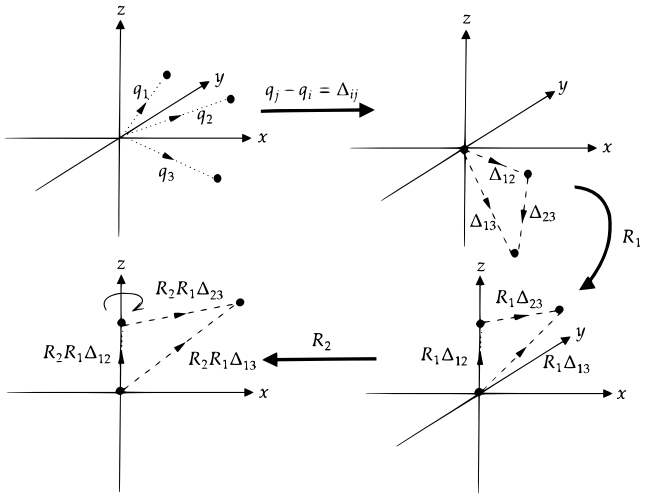


图 1 *A schematic of the constructive method in aid of the proof for the case $N = 3$.*

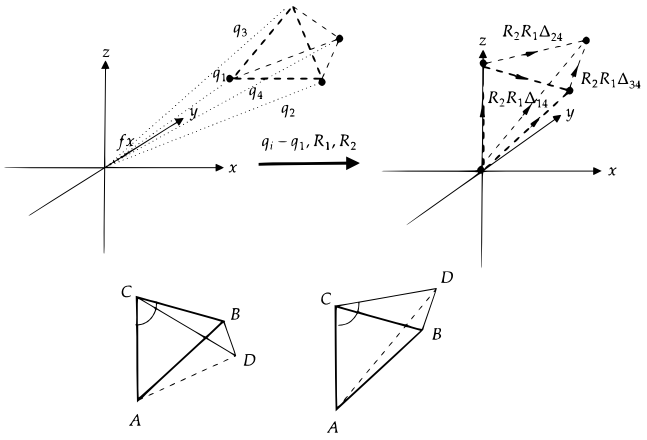


图 2 *A schematic of the constructive method in aid of the proof for $N = 4$. For clarity we have only highlighted the additional three displacement vectors, though the triangle formed by vertices $\{1, 2, 3\}$ lying in the x-z plane is the same as in Figure 1.*

旋转 R_2，使由原子 1、2 和 3 的顶点构成的三角形固定在 x-z 平面内。如第三节 A 所述，我们有

$$U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) = U(\mathbf{0}, r_{12}\hat{\mathbf{k}}, R_2R_1\mathbf{\Delta}_{13}, R_2R_1\mathbf{\Delta}_{14}).$$

根据方程 (6)，我们知道 $R_2R_1\mathbf{\Delta}_{13}$ 完全由距离 r_{12}、r_{13} 和 r_{23} 决定。剩下只需证明 $R_2R_1\mathbf{\Delta}_{14}$ 由两两距离决定。注意，由原子 1、2 和 3 构成的三角形（在图 2 的证明示意图下半部分记作 ABC ）是唯一确定的（将一条边沿正向 z 轴定向后）。因此，边 BC 也随之确定。另一方面，三角形 BCD （由于边 BC 已固定）由距离 r_{23}、r_{24} 和 r_{34} 唯一确定。可以将它们看作两个能够绕着一条铰链 BC 旋转的三角形，因此，要确定向量 $R_2R_1\mathbf{\Delta}_{14}$，必然还需要最后一个距离 r_{14}，它给出了包含三角形 ABC 和 BCD 的平面之间的夹角（图 2 展示了两种构型）。如果三角形 ABC 和 BCD 共面，那么在此定向下，所有两两距离的集合将唯一确定 $R_2R_1\mathbf{\Delta}_{14}$。如果这些三角形不共面，那么这个最后的距离会给出 $R_2R_1\mathbf{\Delta}_{14}$ 的两个可能向量。它们分别对应一个唯一的 $R_2R_1\mathbf{\Delta}_{14}$，以及通过关于包含三角形 ABC 的平面反射得到的副本。然而，根据性质 (iii)，我们知道，如果关于包含 ABC 的平面进行反射，且反射矩阵记作 Q，那么

$$\begin{aligned} &U(\mathbf{0}, r_{12}\hat{\mathbf{k}}, R_2R_1\mathbf{\Delta}_{13}, R_2R_1\mathbf{\Delta}_{14}) \\ &\quad = U(\mathbf{0}, r_{12}\hat{\mathbf{k}}, R_2R_1\mathbf{\Delta}_{13}, QR_2R_1\mathbf{\Delta}_{14}) \end{aligned}$$

因此，存在函数 $\phi: [0,\infty)^6 \to \mathbb{R}$，使得 $U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) = \phi(r_{12}, r_{13}, r_{14}, r_{23}, r_{24}, r_{34})$，对于任意 $\mathbf{q}_1$, $\mathbf{q}_2$, $\mathbf{q}_3$ 和 $\mathbf{q}_4$, ，从而验证了 $N = 4$ 的定理 1。

C. $N = 5$ 的情况

在讨论这种情况之前，我们注意到，任何 N 顶点多面体都可以通过向一个 $N-1$ 多面体或多边形添加一个顶点构造而成（当所有其他点共面时）。与第三节 B 中的 $N = 4$ 情况一样，当前的任务是在平移并旋转构型，使得 $R_2R_1\mathbf{\Delta}_{12} = r_{12}\mathbf{k}$ 与正 z 轴对齐后，确定这些位移向量。

一个 $N = 5$ 多面体可以通过在预先存在的 $N = 4$ 多面体上添加一个顶点（至多有 3 个点共面），或通过一个 $N = 4$ 多边形（其中所有点均共面）来构造。在第一种情况下，我们可以取预先存在的多面体上的任意 3 个顶点：根据定义1中的性质 (iv)，将这些顶点称为原子 2、3、4 的变换位置。如果我们知道 r_{25}，那么第五个顶点必定位于一个半径为 r_{25}的球面上，其中心是原子 2 的变换位置：我们将其记为 S_2。类似地，我们将 S_3 和 S_4 构造为半径分别为 r_{35} 和 r_{45} 的球体。这如图 3(a) 所示。第五个顶点位于三个球体 S_2、 S_3 和 S_4的交集上，该交集至多包含两个点。如果恰好包含两个点，那么我们需要另一个距离 r_{15} （即预先存在的多面体中未被用作球体 S_2、 S_3 或 S_4中心的那个顶点到相应位置的距离）来确定这两个位置中哪一个是正确的，见图 3(b)。这样，还需使用 4 个距离来确定 $N = 5$ 多面体的所有顶点。因此，存在函数 $\phi: [0,\infty)^{10} \to \mathbb{R}$，使得对于任意 $\mathbf{q}_1$,$\mathbf{q}_2$, $\mathbf{q}_3$, $\mathbf{q}_4$ 和 $\mathbf{q}_5$，有 $U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4, \mathbf{q}_5) = \phi(r_{12}, r_{13}, r_{14}, r_{15}, r_{23}, r_{24}, r_{25}, r_{34}, r_{35}, r_{45})$。

为得出这一结论，我们假设不存在四点共面。如果情况并非如此，那么对于特定构型，我们需要的距离会更少。

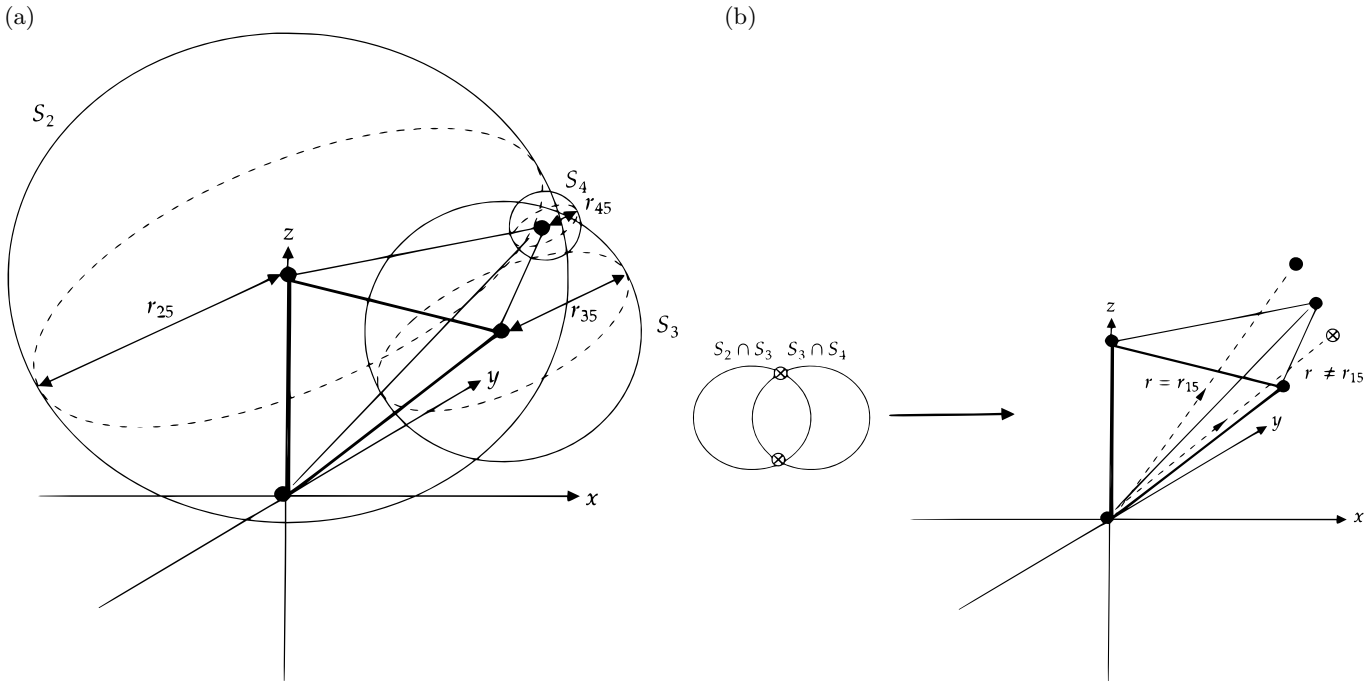


图3。（a） *The intersection of 3 spheres、 based on three known centres and radii are used to position an additional vertex.*（b） *Here a fourth vertex chosen non co-planar to the three vertices used to construct the spheres previously is used to uniquely , , determine the fourth vertex position.*

例如，如果原有的4个顶点共面：对其中任意三个顶点采用球面方法，仍会得到顶点5的两个可能位置；然而，利用该顶点与新顶点之间的两两距离无法提供任何信息，因为第四个点位于由这些球体形成的对称平面上。在这种情况下，我们使用性质(iii)，考虑关于该平面的反射对称性，以此论证：具有这种取向的所有位移向量都已被唯一确定，唯一的不确定性是关于包含顶点1、2、3和4的平面的反射。在这种情况下，我们不需要上述第四个距离，并且利用9个两两距离即可计算 $U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4, \mathbf{q}_5)$。如果球体 S_2、 S_3 和 S_4 的交集恰好只有一个点（即顶点2、3和4共线），那么第十个距离也不需要。因此，我们证明了在 $N = 5$的情况下，定理1和定理2成立。

D. $N > 5$的情形

我们通过添加一个新顶点来构造更高阶的多面体，从而归纳证明，与第三节C中的 $N = 5$情形类似的设置同样成立。假设$N-1$ 情形需要距离集合 D_{N-1} 来计算$U(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_{N-1})$，其中 $|D_{N-1}| = 4(N-1) - 10$。对于 $N = 5$的基础情形，这一结论成立。

需要考虑的最一般情形是：引入新顶点之前，我们有一个 $N-1$ 多面体。在这种情形下，可以任意选取其中三个 $N-1$ 顶点，例如 i、 j、 k。利用三个距离 r_{iN}、 r_{jN}、 r_{kN}可以构造三个相交的球面，从而得到顶点 N的两个可能位置。我们选取顶点 l；它与 i、 j、 k不共面，而距离 r_{lN}唯一确定了这个位置。因此，计算 $U(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_N)$所需的距离集合为 $D_N = D_{N-1} \cup \{r_{iN}, r_{jN}, r_{kN}, r_{lN}\}$，也就是说，我们需要 $4N - 10$ 个两两距离。如果至少有四个共面点，那么只需要另外三个两两距离（因此总共只需要 $4N-11$个两两距离）。由于归纳步骤对所有N都成立，且基础情形 $N = 5$也成立，这就完成了定理1和定理2对所有 N的证明。

IV. 讨论与结论

定理1和定理2表明，多体系统的对称性意味着势能 U 可以写成一种仅依赖于原子间两两距离的形式。由于 U 是 $3N$维状态空间的函数，定理 1将 U 从一个关于 $3N$ 个变量q的函数进行非线性变换，得到一个关于$N(N-1)/2$ 个距离变量的函数；这一结果并非最优，因为定理2表明，距离变量的数量随 N.线性增长。

考虑示例势能 (2)，它依赖于所有 $N(N-1)/2$ 个距离变量。定理 2 将距离变量的数量减少到 $O(N)$。然而，如果使用势能的结果形式 ϕ，这并不会直接转化为计算 $O(N)$ 的复杂度

。为了说明这一点，我们来考虑示例势能 (2)，其中 $\Psi_2(r_{ij}) = 1/r_{ij}$ 且 $\Psi_3 \equiv 0$，得到

$$U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \ldots, \mathbf{q}_N) = \sum_{\{i,j\}\in\mathcal{S}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\{i,j\}\notin\mathcal{S}} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (7)$$

其中，r_{ij} 由（1）定义，$\mathcal{S}$ 是指标对的集合，$\{i,j\}$ 对应于用于定义定理 2 中 ϕ 的距离子集。

定理 2 表明，集合 $\mathcal{S}$ 中元素的数量按 $O(N)$ 的尺度增长；也就是说，（7）式右侧第一个求和中的项数为 $O(N)$，而（ 7 ）式右侧第二个求和中的项数按 $O(N^2)$ 的尺度增长。考虑到 $\{i,j\} \notin \mathcal{S}$，我们可以找到 $k \in \{1,2,\ldots,N\}$，使得 $\{i,k\} \in \mathcal{S}$ 且 $\{j,k\} \in \mathcal{S}$。特别地，对于 $\{i,j\} \notin \mathcal{S}$，距离 r_{ij} 可用余弦定理表示为距离 r_{ik} 和 r_{jk} 的函数。因此，我们可以明确写出势 U，将其表示为与集合 $\mathcal{S}$ 中指标对应的 $O(N)$ 个距离的函数。然而，（7）式形式中的第二项将包含对 $O(N^2)$ 项的求和。也就是说，定理 2 并未降低计算 ϕ 的 $O(N^2)$ 复杂度。列出该定理是为了说明，所需距离变量的数量随 N 线性增长，这与相空间的维数随 N. 线性增长的方式相同

定理 1 被表述为一个蕴含关系：定义1中的中心势函数若满足对称性 (i)-(iv)，则该势能可以写成两两距离的函数 (1)。然而，平移、旋转和反射都是欧几里得等距变换，能够保持原子间的两两距离不变，因此定理 1 的部分逆命题也成立，即任何表示为两两距离函数的势能都满足对称性假设 (i)-(iii)。性质 (iv) 表明，本文考虑的是由相同粒子组成的系统。特别地，对于由相同原子组成的系统，对称性 (i)-(iv) 是势能能够表示为两两距离函数的充要条件。

我们可以将定理1和定理2推广到粒子混合物，即推广到定义1中的对称性(iv)不成立的系统。此时，势能 U 的性质(i)-(iii)表明，它可以表示为两两距离的函数。如果进一步减少势能 U 所具有的对称性数量，那么我们可以找到无法表示为两两距离函数的势函数。例如，

$$U(\mathbf{q}) = U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \ldots, \mathbf{q}_N) = \mathbf{d} \cdot (\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1)$$

对于任意非零常向量d，均满足平移对称性(i)，但不满足旋转对称性(ii)。一个满足旋转对称性(ii)但不满足平移对称性(i)的势函数示例是$U(\mathbf{q}) = |\mathbf{q_1}|$. 。事实上，对于由非相同粒子组成的系统而言，对称性(i)-(iii)既是势能能够表示为两两距离函数的必要条件，也是充分条件。

致谢

本研究获得工程与物理科学研究委员会（EPSRC）的资助，[资助编号为 EP/V047469/1]，并获得英国皇家学会的资助，[资助编号为 RGF\EA\180058]。

[1] J. Murrell 等。 *Molecular potential energy functions*。Wiley（1984）[2] G. Ackland。 *Interatomic potential development*。《综合核材料》，第 267-291 页（2012）[3] W. Noid。 *Perspective: coarse-grained models for bio-molecular systems* **139** 9 。《化学物理学杂志》（），090901（2013）[4] M. Hoef 和 P. Madden。 *Three-body dispersion contribu-tions to the thermodynamic properties and effective pair interactions in liquid argon* 。《化学物理学杂志》111(4)，第 1520-1526 页（1999）[5] A Louis。 *Beware of density dependent pair potentials*。《物理学杂志：凝聚态》14，第 9187 页（2002）[6] M. Sprik *Effective pair potentials and beyond*。见：《化学物理中的计算机模拟》。北约高级研究所系列，第 397 卷，施普林格，多德雷赫特（1993）[7] C. Zhao 等。 *Seven-site effective pair potential for sim-ulating liquid water* 。《物理化学杂志B》123(21)，第 4594–4603 页（2019）[8] J. Bomont 和 J. Bretonnet。 *An effective pair potential for thermodynamics and structural properties of liquid mercury* **124**, 054504 2006 。《化学物理学杂志》（）[9] J. Utterson 和 R. Erban。 *On standardised moments of force distribution in simple liquids* 。《物理化学化学物理》24，第 5646-5657 页（2022 年）[10] K.O. Waseda。 *Structure and effective pair potential of liquid silicon* **35**, 。《日本应用物理学杂志》第 151 页（1996 年）[11] R. Erban 和 S.J. Chapman。 *Stochastic modelling of reaction-diffusion processes* 。剑桥应用数学丛书，剑桥大学出版社（2020 年）[12] S. Plimpton 和 A. Thompson。 *Computational aspects of many-body potentials* 。《MRS公报》。剑桥大学出版社 37(5)，第 513–521 页（2012 年）[13] G. Cisneros 等。 *Modeling molecular interactions in wa-ter: from pairwise to many-body potential energy func-tions* **116** 13 7501 7528 2016 。《化学评论》（），第 – 页（）[14] F. Stillinger 和 T. Weber。 *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon* 。《物理评论B》31(8)，第 5262 页（1985 年）[15] R. Biswas 和 D. Hamann。 *New classical models for sil-*

icon structural energies。《物理评论B》36(12)，第 6434 页（1987 年）[16] M. Daw 和 M. Baskes。*Embedded-atom method: Derivation and application to impurities surfaces and other defects in metals*。《物理评论B》()，第 (1984 年) [17] R. Richard、K. Lao 和 J. Herbert。*Understanding the many-body expansion for large systems. I. precision considerations* **141** 1 014108。《化学物理学杂志》()，(2014 年) [18] J. Sanchez、F. Ducastelle 和 D. Gratias。*Generalized cluster description of multicomponent systems*。《物理学A: 统计力学及其应用》128(1-2)，第 334-350 页（1984 年）[19] R. Drautz、M. Fähnle 和 J. Sanchez。*General relations between many-body potentials and cluster expansions in multicomponent systems*。《物理学杂志: 凝聚态》16(23)，第 3843 页（2004 年）[20] S. Loos 等。*Nonreciprocal forces enable cold-to-hot heat transfer between nanoparticles*。《科学报告》13, 4517（2023）[21] V. Tsytovich。*Dust plasma crystals, drops, and clouds*。《物理学进展》40(1)，第53页（1997）[22] E. Lisin、O. Petrov 和 E. Sametov。*Experimental study of the nonreciprocal effective interactions between microparticles in an anisotropic plasma*。《科学报告》10，13653（2020）[23] S. Khrapak、A. Ivlev 和 G. Morfill。*Interaction potential of microparticles in a plasma: role of collisions with plasma particles* **64** 4 046403 2001。《物理评论E》()，()[24] R. Soto 和 R. Golestanian。*Self-assembly of catalytically active colloidal molecules: tailoring activity through surface chemistry* **112** 6 068301。《物理评论快报》()，(2014) [25] Ivlev 等人。*Statistical mechanics where Newton's third law is broken* **5**, 011035 2015。《物理评论X》()[26] D. Kinghorn 和 L. Adamowicz。*A new N-body potential and basis set for adiabatic and non-adiabatic variational energy calculations*。《化学物理学杂志》106(21)，第8760-8768页（1997）