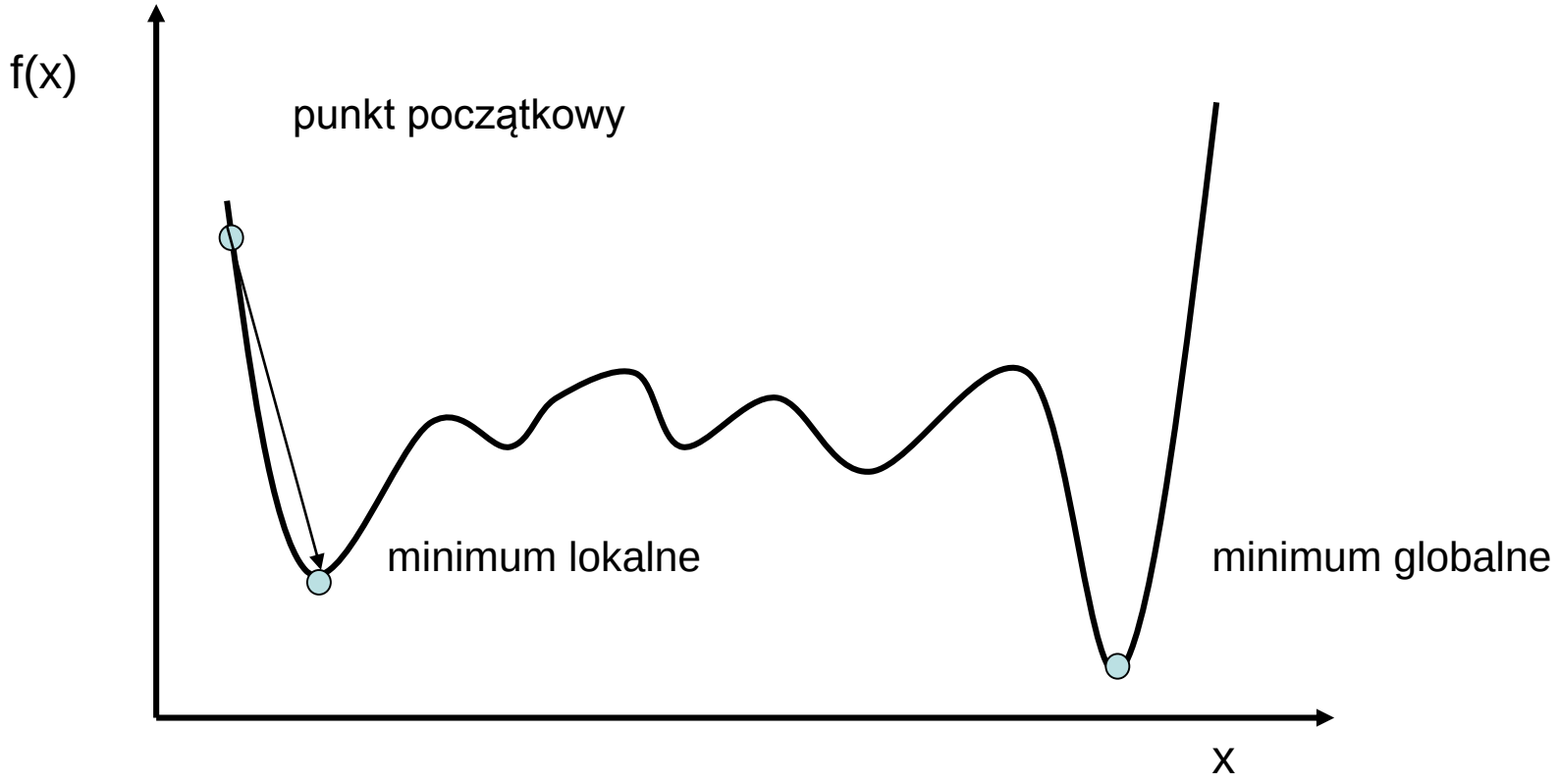
Wykład 4

Lokalna i globalna minimalizacja energii potencjalnej
Obliczanie sił

Lokalna i globalna minimalizacja energii

Po co to robimy?

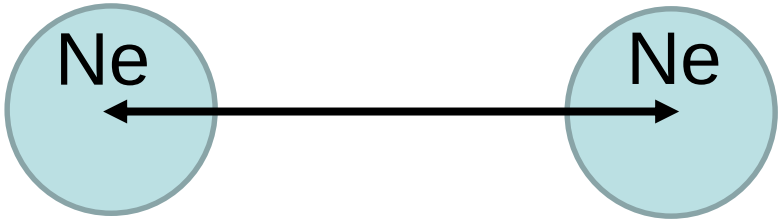
Układ (cząsteczka) lokalizuje się zwykle w okolicy minimum energii potencjalnej.



Minimalizacja lokalna:
obecnie używane algorytmy zostały opracowane w latach 70-tych XX wieku i sprawdzają się bardzo dobrze.

Minimalizacja globalna:
problem jest NP.-zupełny, czyli koszt obliczeń rośnie bardziej niż funkcja potęgowa z wykładnikiem równym rozmiarowi problemu (liczby współrzędnych).

Metoda analityczna: prosty przypadek

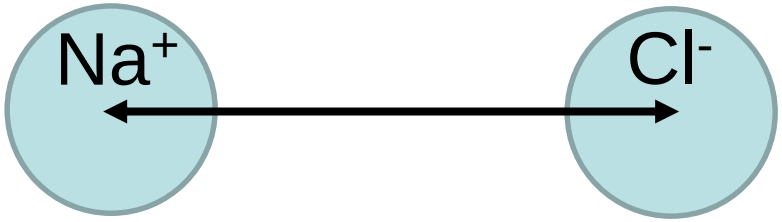


$$E(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r^0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r^0}{r}\right)^{6}\right]$$

$$\frac{dE(r)}{dr} = \varepsilon\left[-12\frac{(r^0)^{12}}{r^{13}} + 2 * 6\frac{(r^0)^6}{r^7}\right] = 0$$

$$r_{min} = r^0$$

Trochę trudniejszy przypadek



$$E(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r^0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r^0}{r}\right)^{6}\right] - \frac{332}{r}$$

$$\frac{dE}{dr} = g(r) = \varepsilon\left[-12\frac{(r^o)^{12}}{r^{13}} - 2\times 6\frac{(r^o)^{6}}{r^{7}}\right] + \frac{332}{r^2} = 0$$

r_{min} = *???* Nie można podać wzoru analitycznego

Poszukiwanie lokalnych minimów (minimalizacja lokalna energii)

Funkcja kwadratowa jednowymiarowa: rozwiązanie “szkolne”

$$E(x) = ax^2 + bx + c$$

$$E'(x^*) = 2ax^* + b = 0 \Rightarrow x^* = -\frac{b}{2a}$$

Na podstawie rozwiązania dla funkcji kwadratowej możemy opracować przepis na rozwiązanie przybliżone problemu minimalizacji energii będącej dowolną funkcją jednej zmiennej.

Niech x_o będzie punktem początkowym leżącym “dostatecznie blisko” minimum.

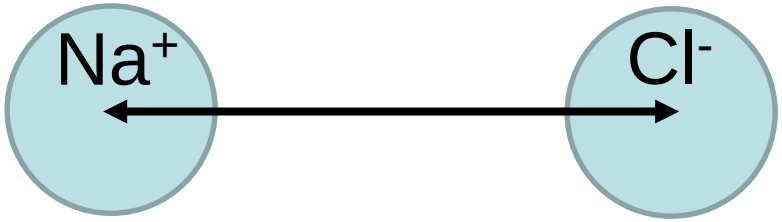
$$E(x) \approx E(x_o) + g(x_o) \times (x - x_o) + \frac{1}{2} h(x_o) \times (x - x_o)^2$$

$$\frac{\partial E(x^*)}{\partial x} = g(x_o) + h(x_o) \times (x^* - x_o) = 0$$

$$x^* = x_o - \frac{g(x_o)}{h(x_o)}$$

Znaleziony punkt x^* powinien być bliżej minimum niż x_o. Możemy teraz podstawić x^* za x_o i powtarzać postępowanie aż wartości x^* w kolejnych iteracjach będą dostatecznie bliskie. Takie postępowanie nazywa się *metodą Newtona*.

Zastosowanie metody Newtona do „trudniejszego przypadku”



$$E(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r^0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r^0}{r}\right)^{6}\right] - \frac{332}{r}$$

$$\frac{dE}{dr} = g(r) = \varepsilon\left[-12\frac{(r^o)^{12}}{r^{13}} - 2\times 6\frac{(r^o)^{6}}{r^{7}}\right] + \frac{332}{r^2} = 0$$

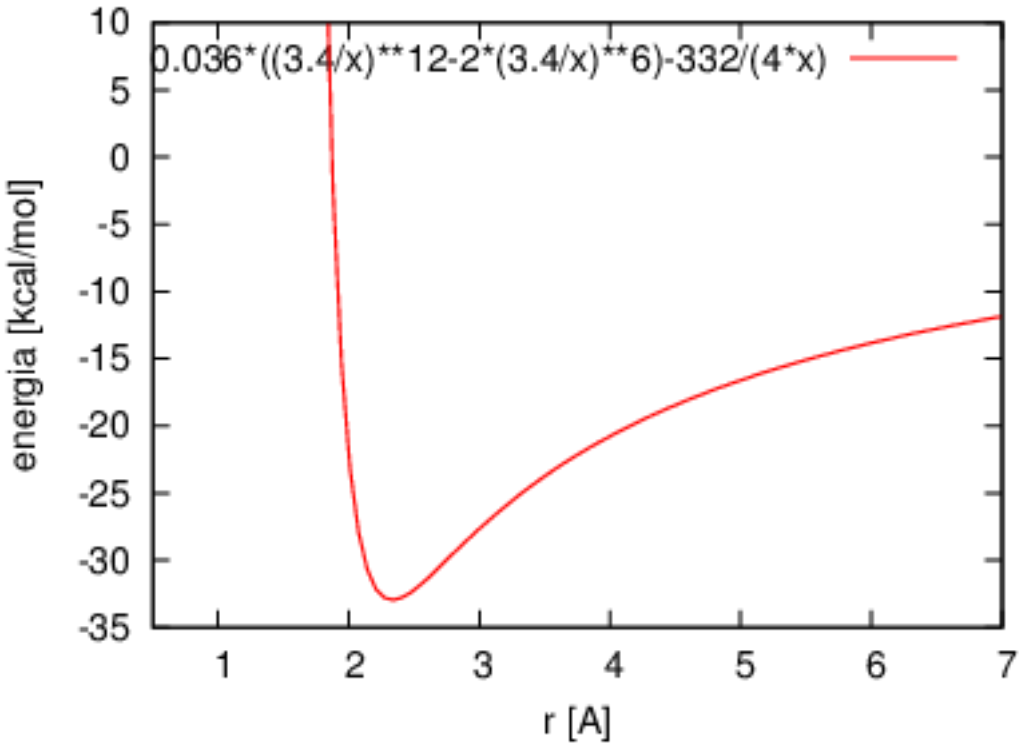
$$\frac{d^2E(r)}{dr^2} = h(r) = \varepsilon\left[12 * 13\frac{(r^0)^{12}}{r^{14}} - 2 * 6 * 7\frac{(r^0)^{6}}{r^{8}}\right] - 2\frac{332}{r^3}$$

Zachowanie metody Newtona dla dwóch różnych startów

$r^0 = 3.4 \quad \varepsilon = 0.036$

Startujemy z r=2.5 A

1	2.16556	-32.21423
2	2.26474	-31.32943
3	2.31893	-32.75434
4	2.33200	-32.95463
5	2.33264	-32.96204



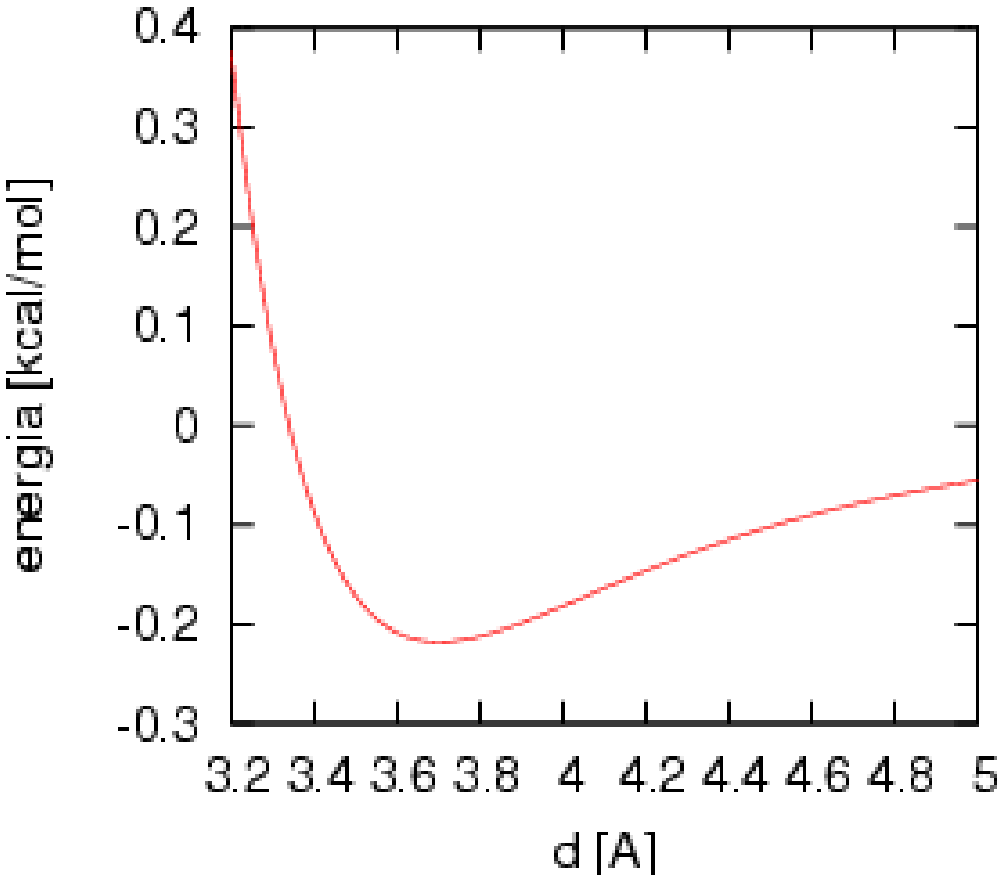
Startujemy z r=3.4 A ($r=r^0$)

1	5.19531	-24.44776
2	7.78163	-15.98138
3	11.66975	-10.66665
4	17.50408	-7.11245
5	26.25601	-4.74176
6	39.38399	-3.16118
7	59.07598	-2.10746

Zbieżność metody Newtona w poszukiwaniu minimum potencjału Buckinghama dla dwóch atomów tlenu

$$E(x) = A\exp(-d/\rho) - C/d^6$$

$$A = 2605301 \text{ kcal/mol} \quad \rho = 0.21916 \text{ Å} \quad C = 870.72 \text{ kcal/mol} \times \text{Å}^6$$



d [A]	E [kcal/mol]
4.00000	-0.18172
1.89155	446.09119
2.10951	162.16304
2.32647	58.43760
2.54188	20.69536
2.75471	7.06632
2.96304	2.21478
3.16338	0.53472
3.34935	-0.01597
3.50980	-0.17687
3.62772	-0.21332
3.68786	-0.21791
3.70153	-0.21807
3.70214	-0.21807
3.70214	-0.21807

Uogólnienie metody Newtona na funkcje *n* zmiennych

$$E(x_1, x_2, \ldots, x_n) \approx E_o + \sum_{i=1}^{n} g_i \left(x_i - x_i^0\right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} h_{ij} \left(x_i - x_i^0\right)\left(x_j - x_j^0\right)$$

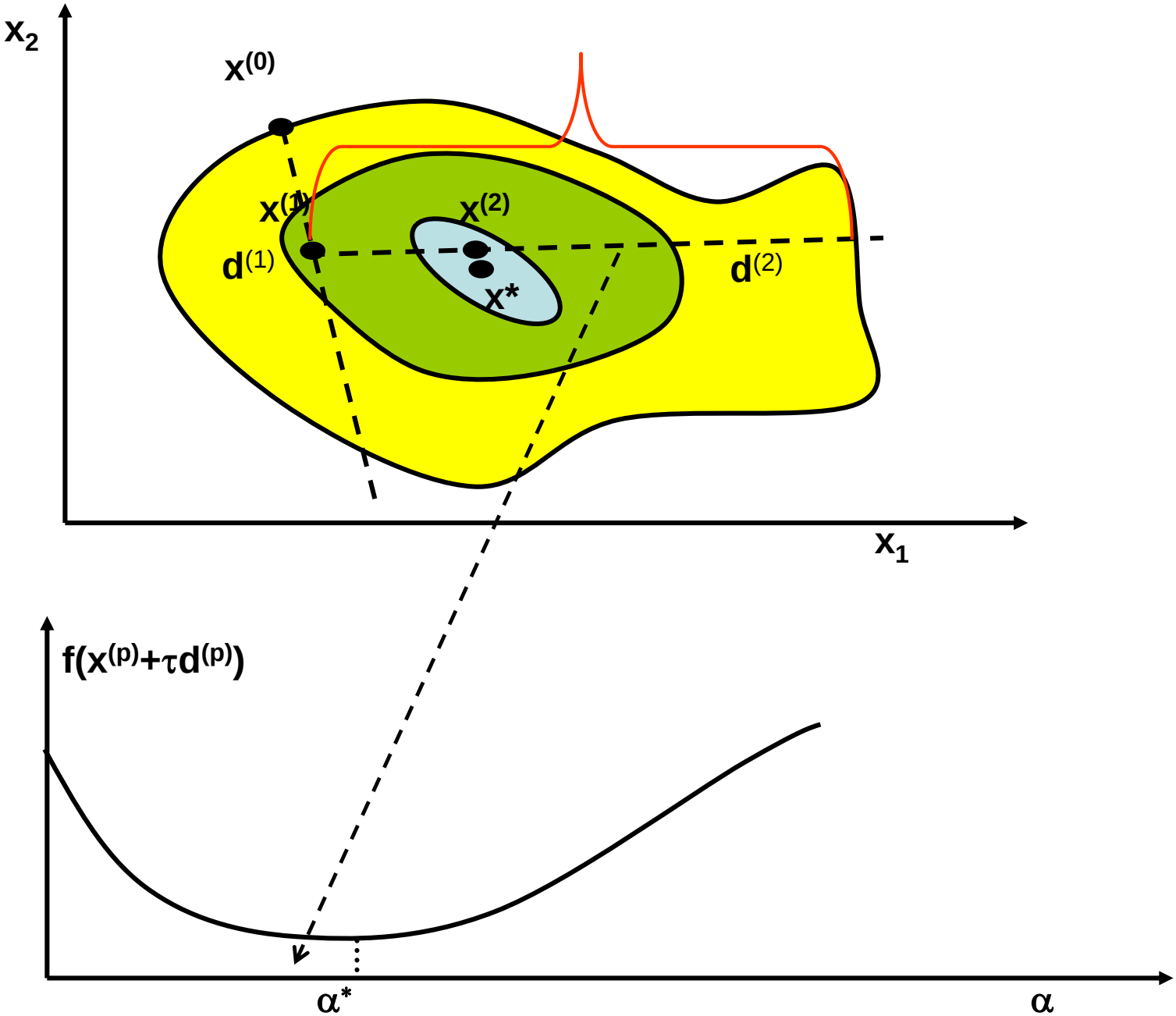
$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0, \; i = 1, 2, \ldots, n$$

$$\sum_{i=1}^{n} h_{ij} \left(x_j - x_j^0\right) = -g_i$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}^0 - \mathbf{H}^{-1}\mathbf{g}$$

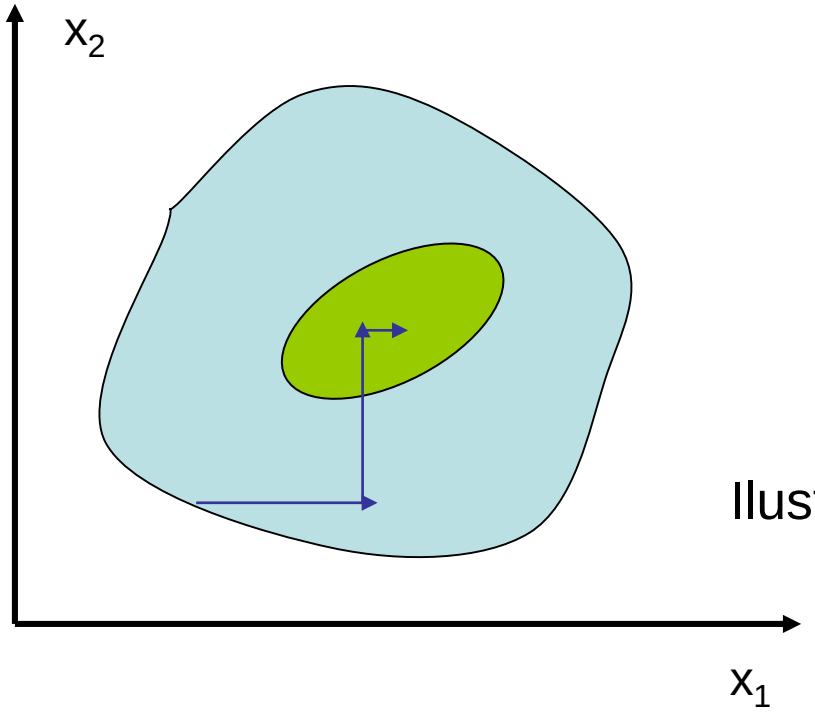
Ogólne zasady algorytmów znajdowania minimów lokalnych funkcji wielu zmiennych (tzw. metody kierunku poprawy):

1. Wybrać przybliżenie początkowe $\mathbf{x}^{(0)}$.
2. W p-tej iteracji ustalić kierunek poszukiwań $\mathbf{d}^{(p)}$.
3. Zlokalizować minimum funkcji na kierunku poszukiwań otrzymując $\mathbf{x}^{(p+1)}$. Jest to problem minimalizacji funkcji jednej zmiennej.
4. Zakończyć proces, jeżeli została osiągnięta zbieżność lub osiągnięto maksymalną liczbę iteracji.


x_2
$x^{(0)}$
$x^{(1)}$
$x^{(2)}$
$d^{(1)}$
$d^{(2)}$
x^*
x_1
$f(x^{(p)}+\tau d^{(p)})$
α^*
α

Metody podstawowe kierunków poprawy

1. Metoda Gaussa-Seidla (bezgradientowa).
2. Metoda największego spadku (gradientowa).
3. Metoda Newtona (gradient i hesjan).
4. Metody quasi-newtonowskie (np. metoda Davidona-Fletchera-Powella)



Ilustracja metody Gaussa-Seidla

$$\mathbf{d}^{(p)} = \mathbf{e}_{k^{(p)}}$$

Metoda Gaussa-Seidla (bardzo wolna zbieżność liniowa)

$$\mathbf{d}^{(p)} = -\nabla f\left(\mathbf{x}^{(p)}\right)$$

Metoda największego spadku (zbieżność liniowa)

$$\mathbf{d}^{(p)} = -\mathbf{H}\left(\mathbf{x}^{(p)}\right)^{-1}\nabla f\left(\mathbf{x}^{(p)}\right)$$

$$\mathbf{H} = \left\{h_{ij}\right\} = \left\{\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}\right\}$$

Metoda Newtona (zbieżna kwadratowo ale kosztowna i nie zawsze stabilna)

Metoda Davidona-Fletchera-Powella (DFP)

$$\mathbf{d}^{(p)} = -\mathbf{V}^{(p)} \nabla f\left(\mathbf{x}^{(p)}\right) = -\mathbf{V}^{(p)} \mathbf{g}^{(p)}$$

$$\mathbf{x}^{(p+1)} = -\mathbf{x}^{(p)} + \tau^{(p)} \mathbf{d}^{(p)}$$

$$\mathbf{V}^{(p+1)} = \mathbf{V}^{(p)} + \frac{1}{\mathbf{g}^{(p)T} \mathbf{V}^{(p)} \mathbf{g}^{(p)}} \mathbf{d}^{(p)} \mathbf{d}^{(p)T} - \frac{1}{\mathbf{y}^{(p)T} \mathbf{V}^{(p)} \mathbf{y}^{(p)}} \mathbf{V}^{(p)} \mathbf{y}^{(p)} \mathbf{y}^{(p)T} \mathbf{V}^{(p)T}$$

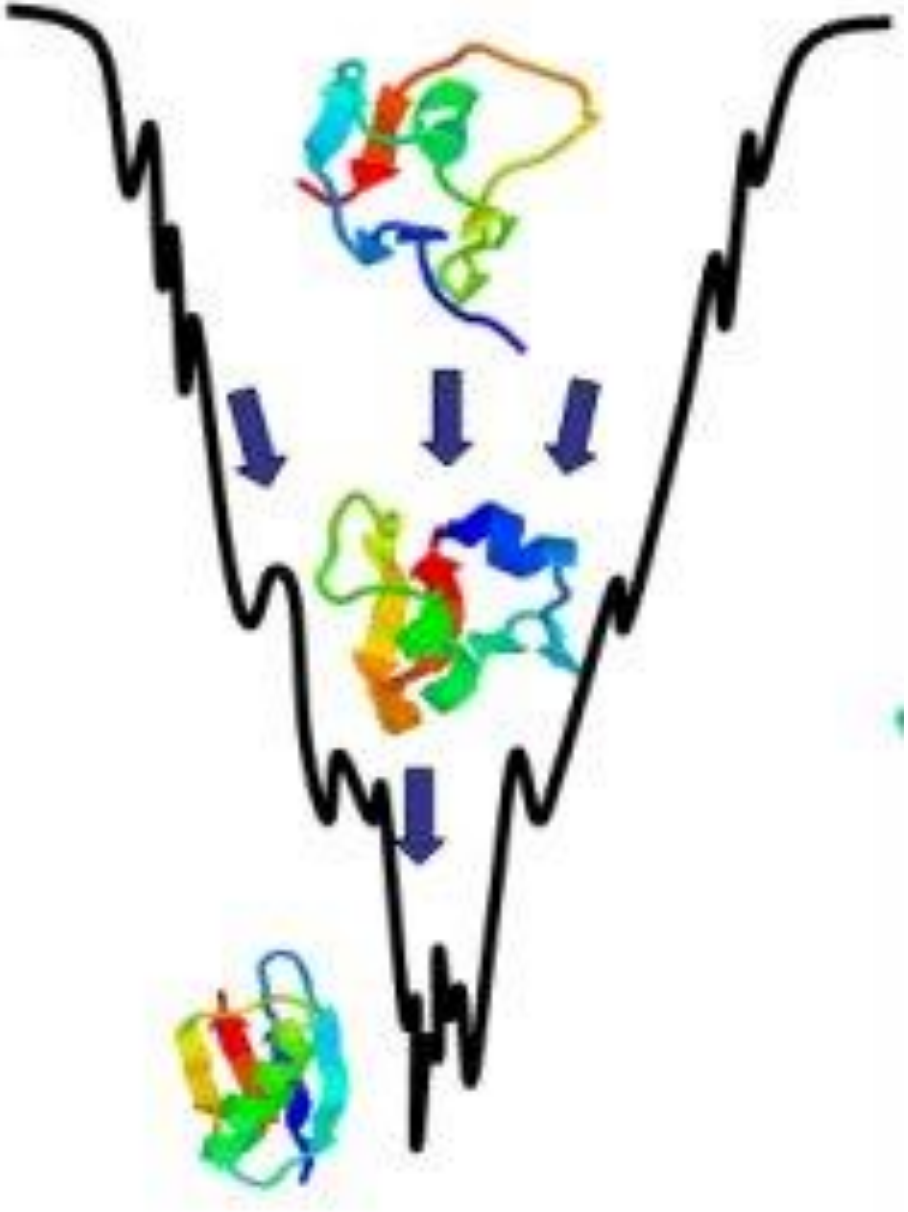
$$\mathbf{y}^{(p)} = \mathbf{g}^{(p+1)} - \mathbf{g}^{(p)}$$

$$\mathbf{V}^{(0)} = \mathbf{I}$$

Podstawowym założeniem metody jest, że macierz S złożona z kolejnych kierunków poszukiwań $[d^{(1)}, d^{(2)}, \ldots, d^{(n)}]$ diagonalizuje hesjan funkcji f w minimum.

Minimalizacja globalna

Gdzie tu jest miminum globalne?



Tak powinien wyglądać krajobraz energii

Metody minimalizacji globalnej

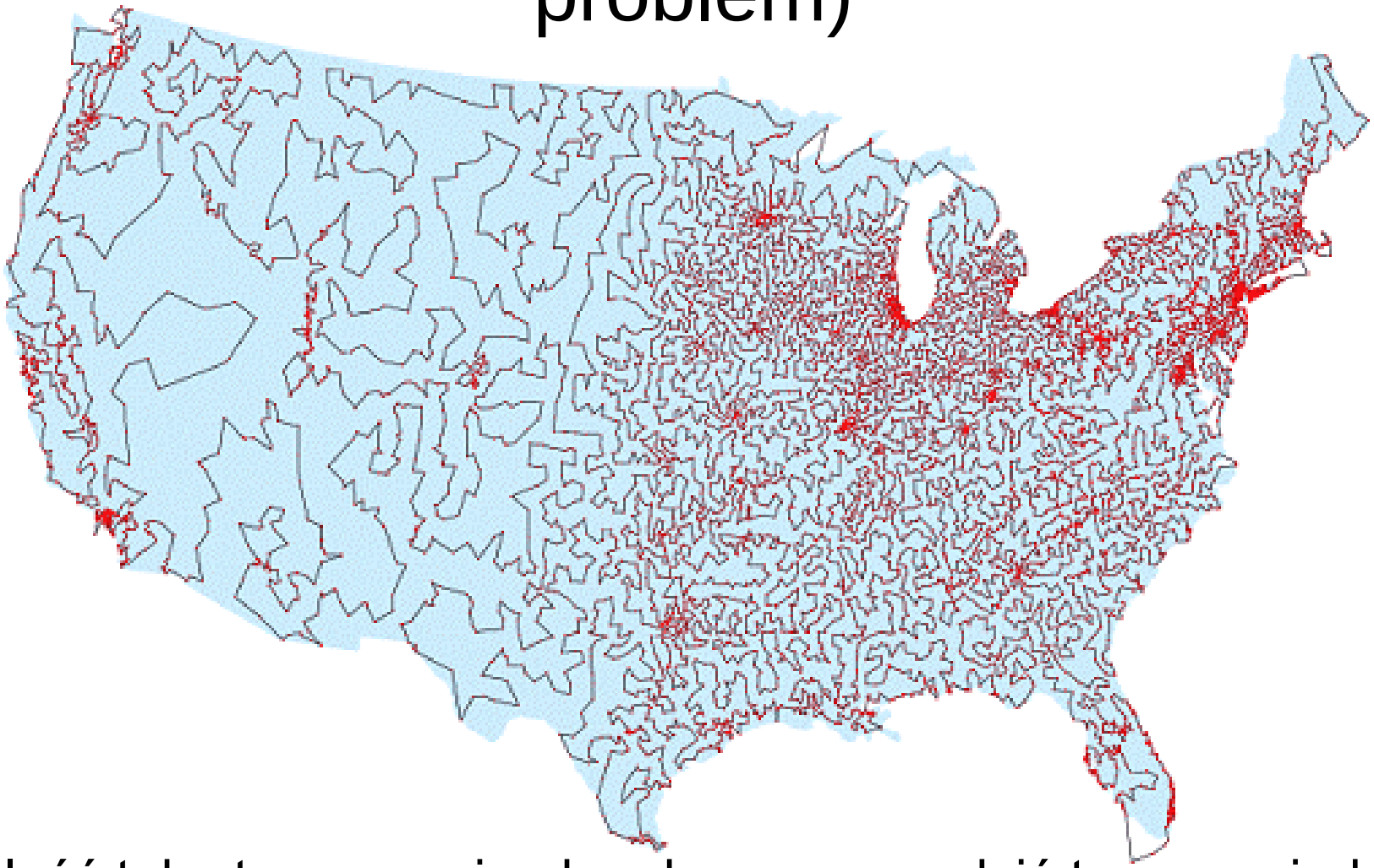
Metody deterministyczne

- Przeszukiwanie przestrzeni zmiennych (dobre do 3 wymiarów).
- Stopniowa rozbudowa łańcucha polimeru i wybieranie struktur o najniższych energiach.
- Metody deformacyjne.

Metody stochastyczne

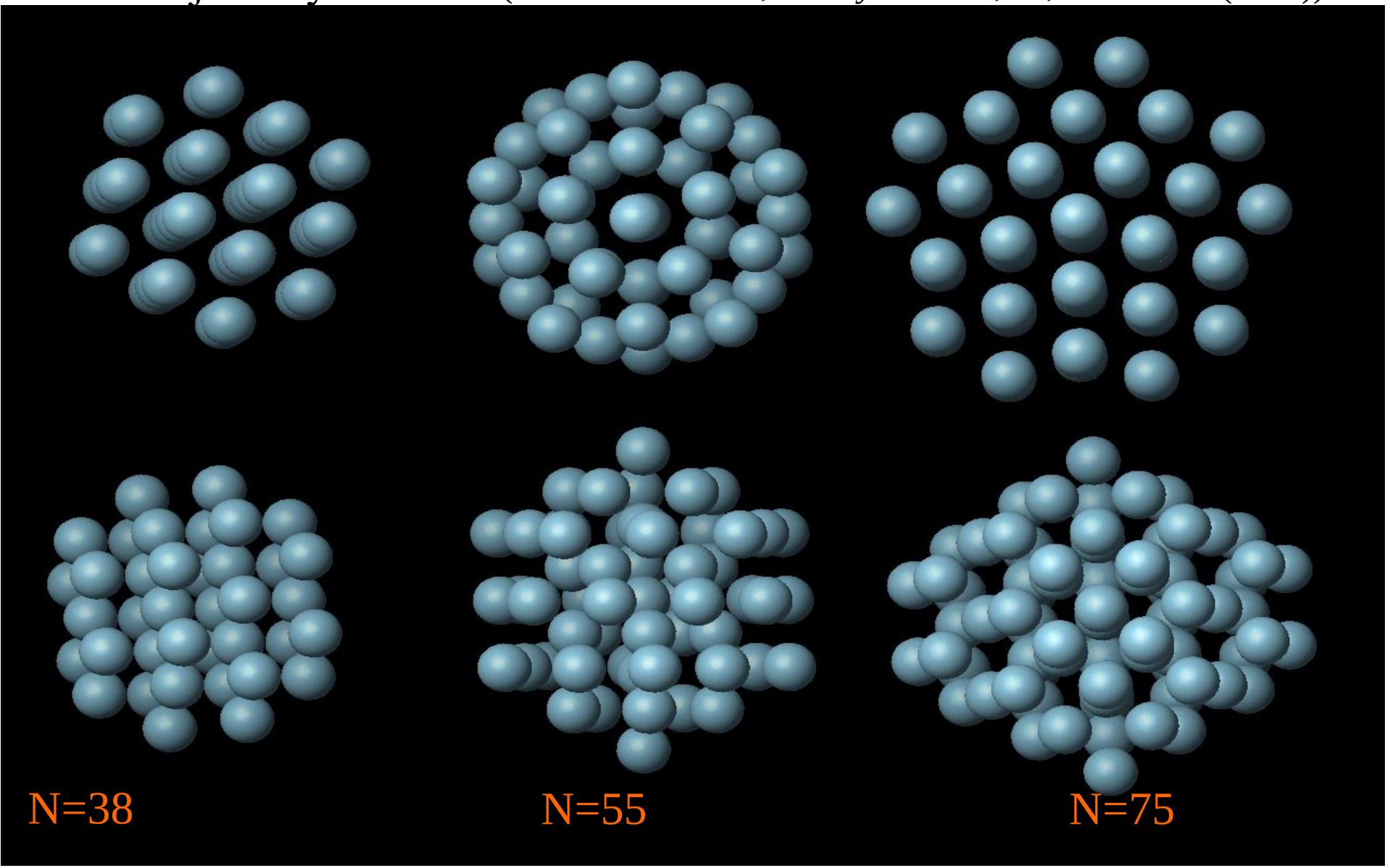
- Metoda Monte Carlo.
- Metoda Monte Carlo z minimalizacją energii.
- Algorytmy genetyczne.

Problem komiwojażera (traveling salesman problem)



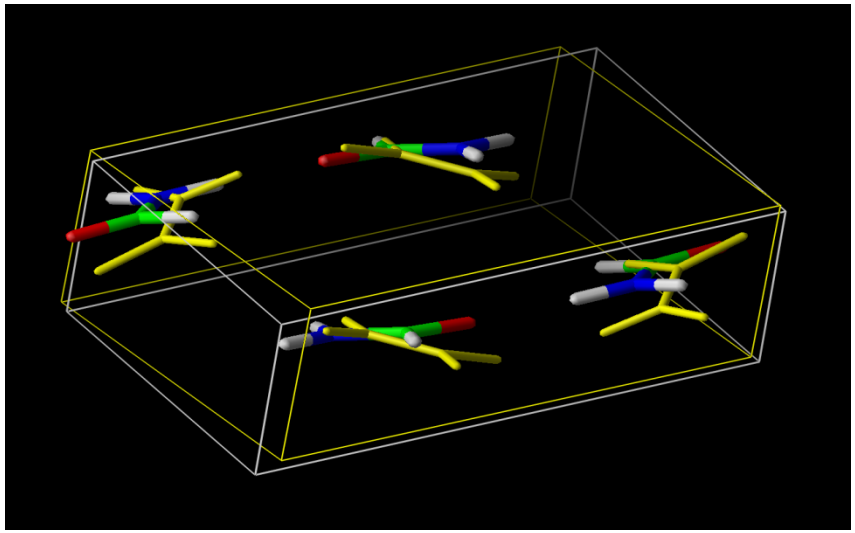
Znaleźć taką trasę przejazdu, aby rozprowadzić towary między N miastami najmniejszym kosztem.
NP-zupełny problem optymalizacji globalnej.

Obliczone struktury klastrów atomów argonu o najniższej energii dla określonej liczby atomów (Kostrowicki et al., *J. Phys. Chem.*, **95**, 4113-4119 (1991)).

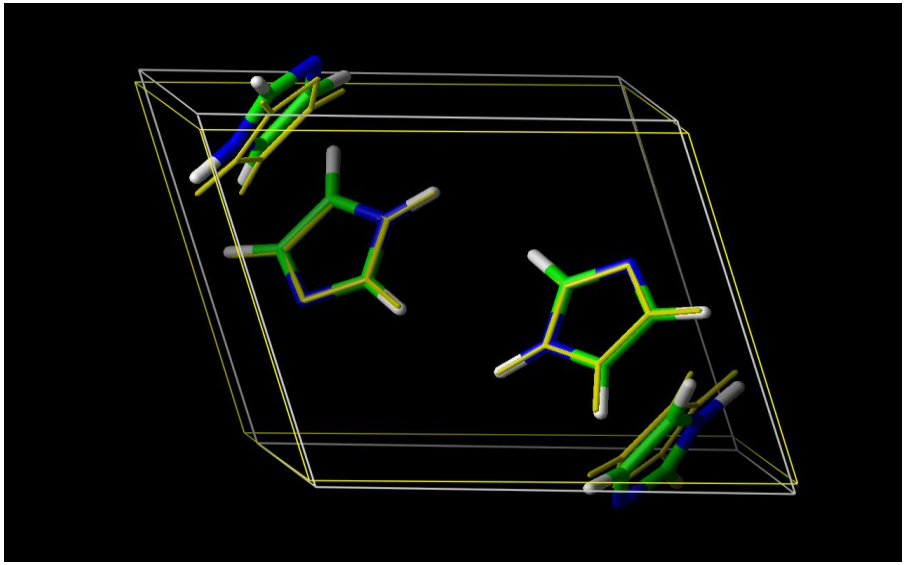


(fcc) (Ikosaedr Mackaya) (Dziesięciościan Marksa)

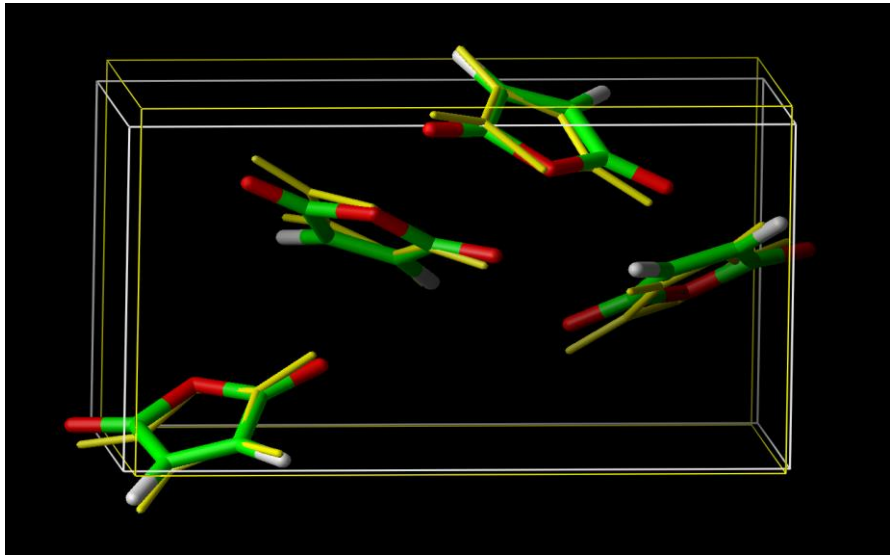
Porównanie obliczonych i eksperymentalnych struktur krystalograficznych małych związków organicznych (Arnautova et al., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 907-921 (2000))



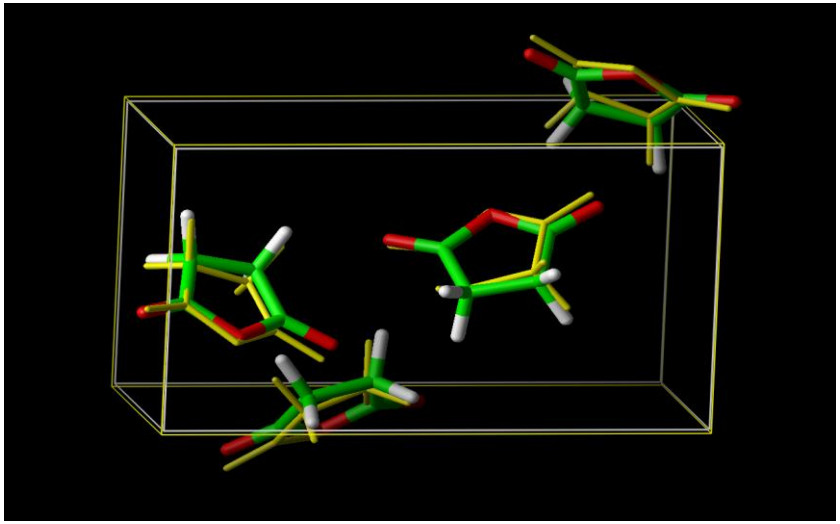
Formamid



Imidazol

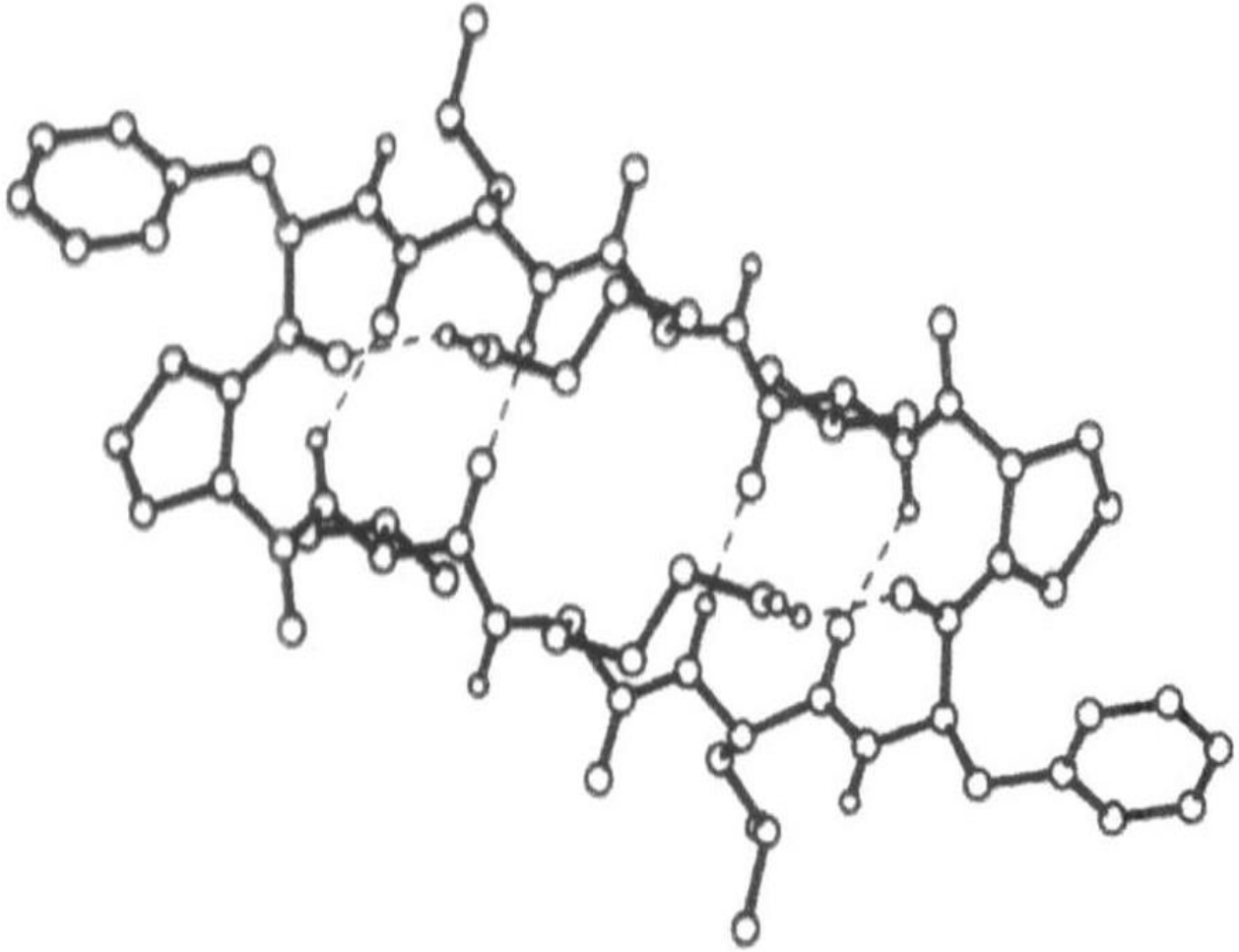


Bezwodnik kwasu maleinowego



Bezwodnik kwasu bursztynowego

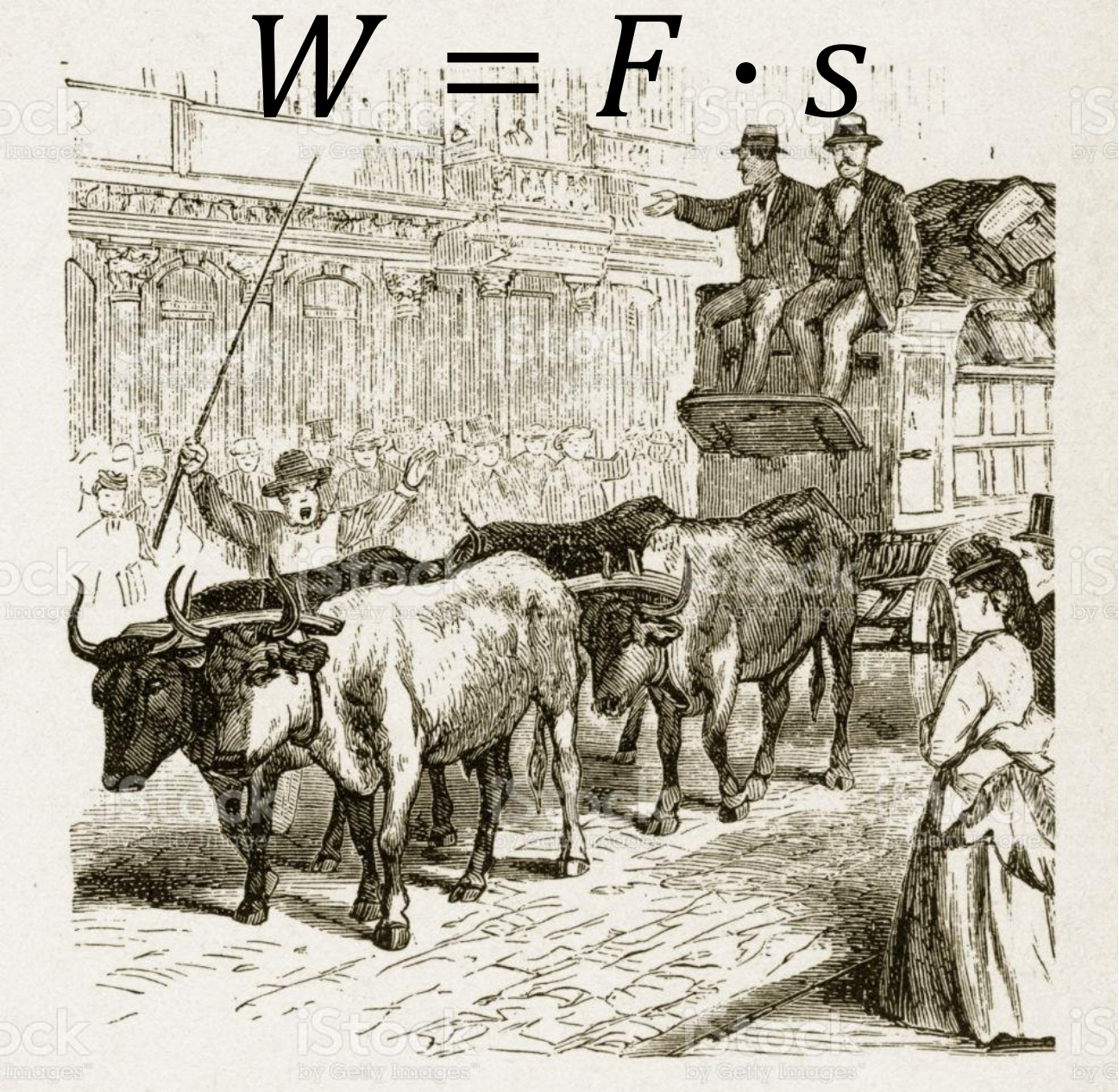
Obliczona przez minimalizację energii w polu siłowym ECEPP/3 struktura gramicydyny S (M. Dygert, N. Go, H.A. Scheraga, Macromolecules, 8, 750-761 (1975). Struktura okazała się identyczna z później wyznaczoną metodą NMR strukturą eksperymetnalną.



Porównanie obliczonej i eksperymentalnej struktury, bakteriocyny AS-48 z *E. faecalis* (Pillardy et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **98**, 2329-2333 (2001))

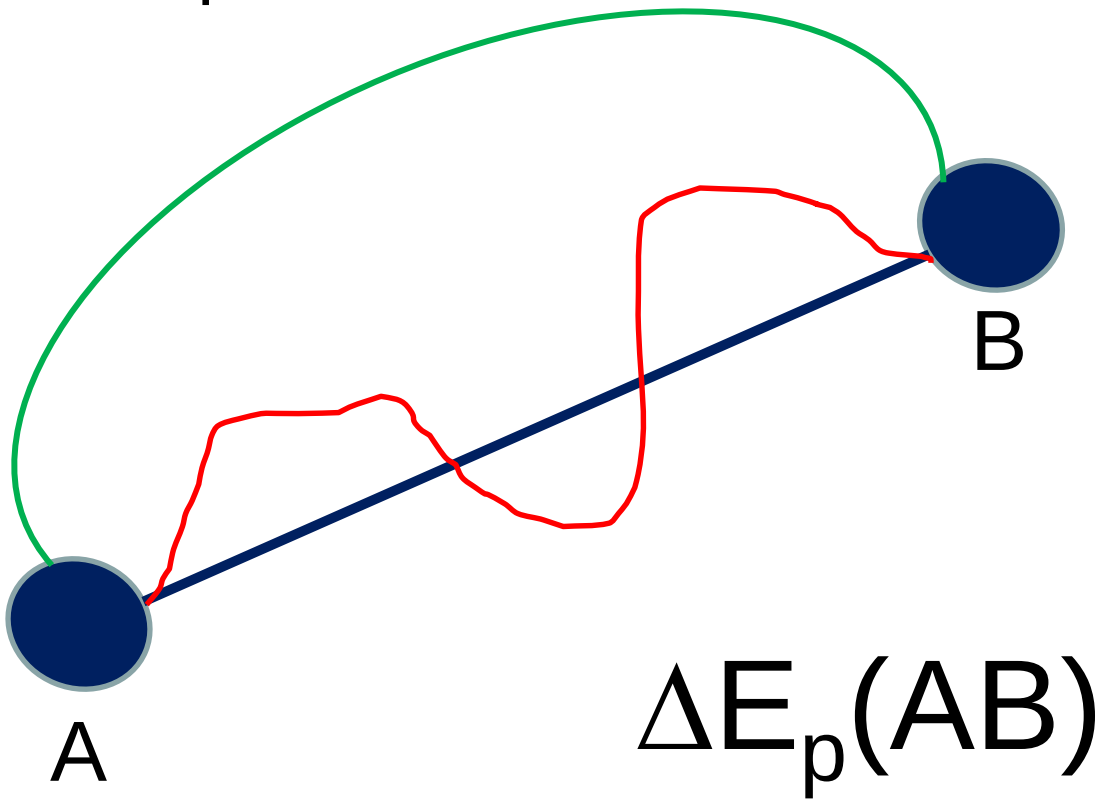
Obliczanie sił

$$W = F \cdot s$$



Siły potencjalne (konserwatywne)

Zmiana energii zależy jedynie od zmiany położenia obiektu w układzie a nie od drogi przejścia od punktu A do punktu B.



$$\Delta E_p(AB)$$

W polu sił potencjalnych

$$F = -\frac{\Delta E_p}{s}$$

Siła działająca w kierunku *x*

$$F_x = -\frac{\Delta E_p}{\Delta x}$$

pod warunkiem, że energia zmienia się liniowo z położeniem (np. z wysokością nad poziomem morza w polu grawitacyjnym Ziemi)

Jeżeli energia zależy nieliniowo od położenia

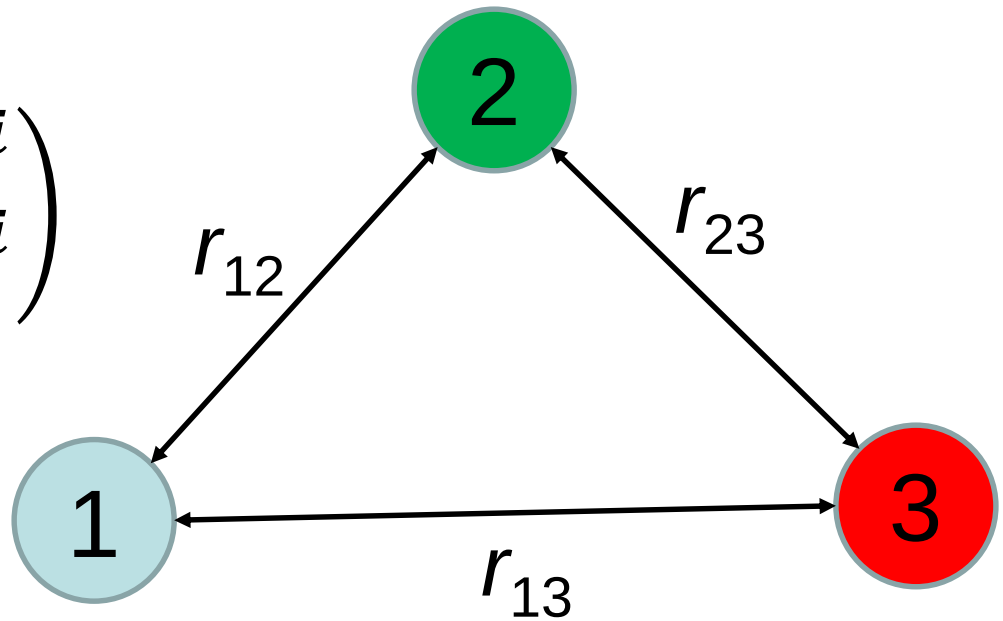
$$F_x = -\lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta E_p}{\Delta x} = -\frac{\partial E_p}{\partial x}$$

Wektor siły działającej na *i*-ty obiekt (np. *i*-ty atom)

$$\boldsymbol{F_i} = \begin{pmatrix} F_{x_i} \\ F_{y_i} \\ F_{z_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\dfrac{\partial E_p}{\partial x_i} \\ -\dfrac{\partial E_p}{\partial y_i} \\ -\dfrac{\partial E_p}{\partial z_i} \end{pmatrix} = -\nabla_{\boldsymbol{i}} \mathrm{E}_p$$

Siły dwuciałowe

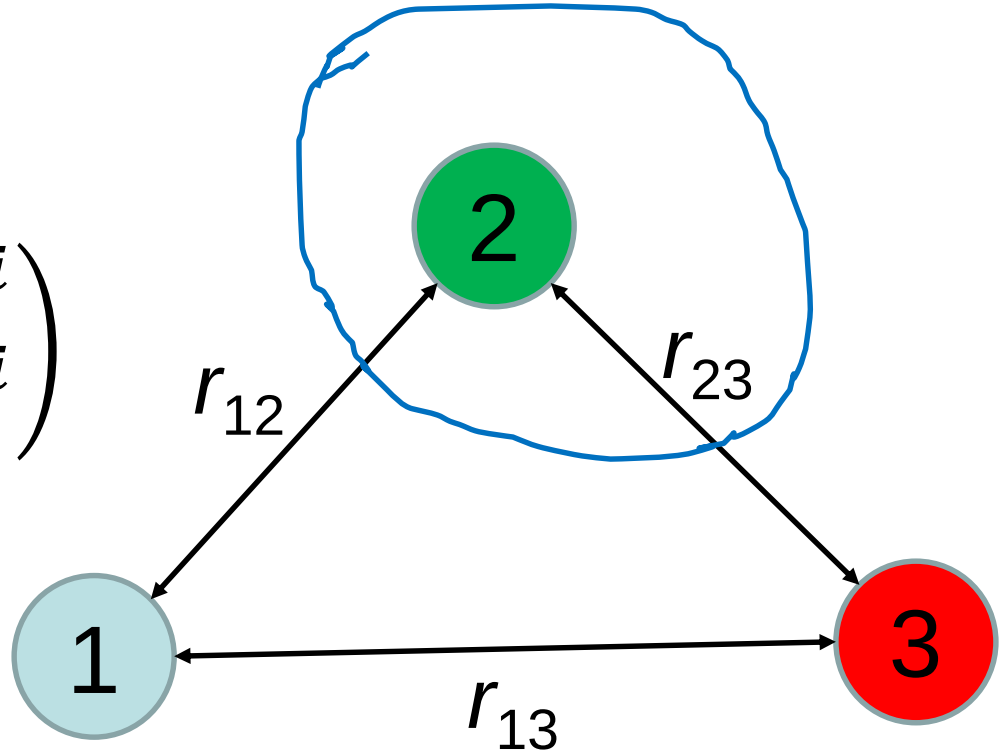
$$\boldsymbol{R}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z \end{pmatrix}$$



$$E(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \boldsymbol{R}_3) = e_{12}(r_{12}) + e_{13}(r_{13}) + e_{23}(r_{23})$$

$$E(\boldsymbol{R}_1, \ldots, \boldsymbol{R}_N) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=\mathrm{i}+1}^{N} e_{ij}(r_{ij})$$

$$\boldsymbol{R}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z \end{pmatrix}$$



$$F_{x_2} = -\frac{\partial E}{\partial x_2} = -\frac{\partial\big(e_{12}(r_{12}) + e_{13}(r_{13}) + e_{23}(r_{23})\big)}{\partial x_2}$$

$$= -e'_{12}(r_{12})\frac{\partial r_{12}}{\partial x_2} - e'_{23}(r_{23})\frac{\partial r_{23}}{\partial x_2}$$

$$r_{12} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$$

$$\frac{\partial r_{12}}{\partial x_2} = \frac{2(x_2 - x_1)}{2\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}}$$

$$= \frac{(x_2 - x_1)}{r_{12}} = \hat{x}_{12}$$

$$r_{23} = \sqrt{(x_3 - x_2)^2 + (y_3 - y_2)^2 + (z_3 - z_2)^2}$$

$$\frac{\partial r_{23}}{\partial x_2} = \frac{2(x_3 - x_2)(-1)}{2\sqrt{(x_3 - x_2)^2 + (y_3 - y_2)^2 + (z_3 - z_2)^2}}$$

$$= \frac{(x_2 - x_3)}{r_{23}} = \hat{x}_{32}$$

$$F_{x_2} = -e'_{12}(r_{12})\frac{\partial r_{12}}{\partial x_2} - e'_{23}(r_{23})\frac{\partial r_{23}}{\partial x_2}$$

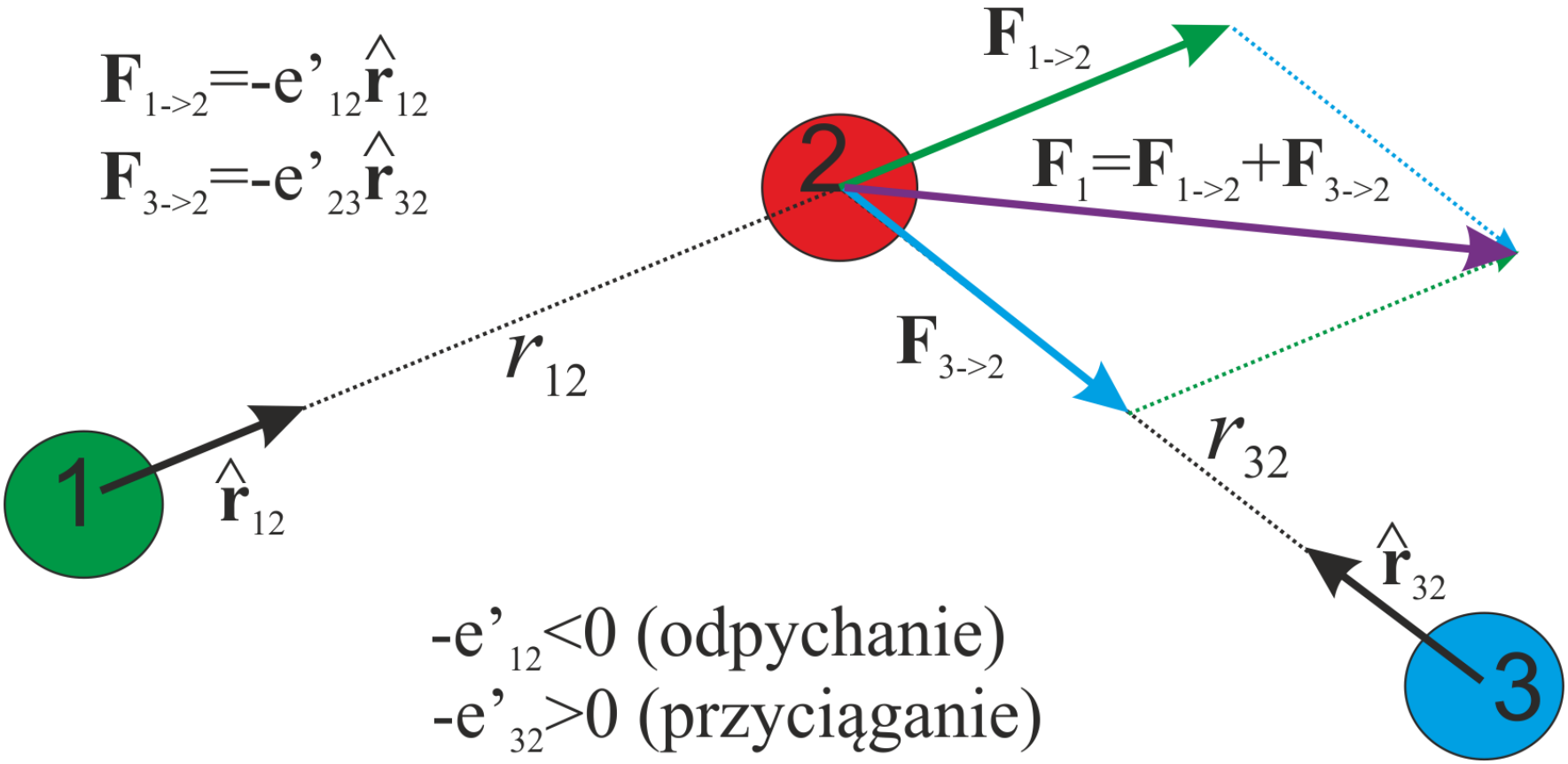
$$F_{x_2} = -e'_{12}(r_{12})\hat{x}_{12} - e'_{23}(r_{23})\hat{x}_{32}$$

Wektor siły działającej na atom 2

$$\boldsymbol{F}_2 = -e'_{12}(r_{12})\hat{\boldsymbol{r}}_{12} - e'_{23}(r_{23})\hat{\boldsymbol{r}}_{32} = \boldsymbol{F}_{1\to 2} + \boldsymbol{F}_{3\to 2}$$

$$\hat{\boldsymbol{r}}_{\mathrm{ij}} = \begin{pmatrix} \hat{x}_{\mathrm{ij}} \\ \hat{y}_{\mathrm{ij}} \\ \hat{z}_{\mathrm{ij}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{x_j - x_i}{r_{ij}} \\ \dfrac{y_j - y_i}{r_{ij}} \\ \dfrac{z_j - z_i}{r_{ij}} \end{pmatrix}$$

$\hat{\boldsymbol{r}}_{\mathrm{ij}}$: wektor jednostkowy skierowany od atomu i do atomu j.

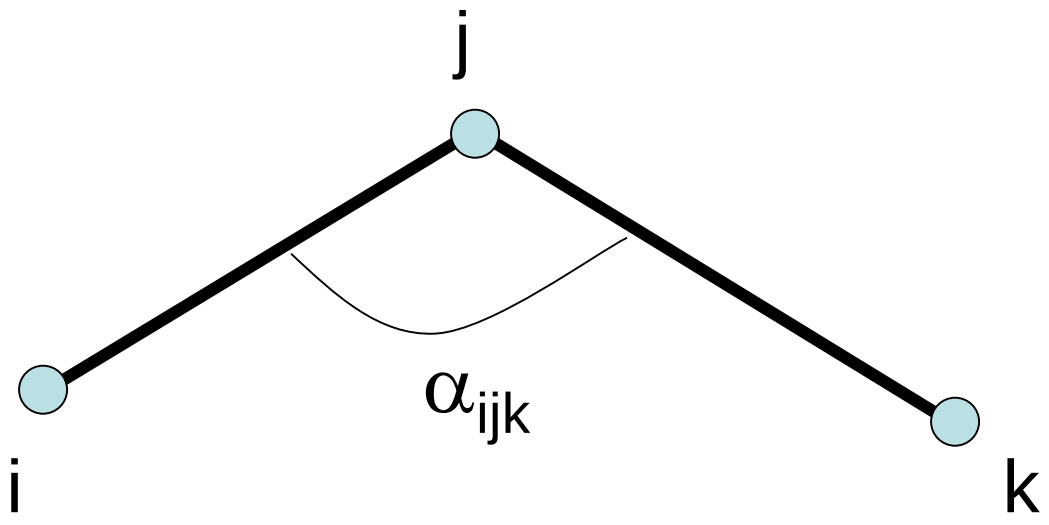


$$\boldsymbol{F}_2 = -e'_{12}(r_{12})\hat{\boldsymbol{r}}_{12} - e'_{23}(r_{23})\hat{\boldsymbol{r}}_{32} = \boldsymbol{F}_{1\to 2} + \boldsymbol{F}_{3\to 2}$$

Siły pochodzące od odkształceń kątów walencyjnych i od potencjałów torsyjnych

$$\cos\alpha_{ijk} = \frac{(x_i - x_j)(x_k - x_j) + (y_i - y_j)(y_k - y_j) + (z_i - z_j)(z_k - z_j)}{d_{ij} d_{jk}}$$

$$= \frac{\overrightarrow{ji} \circ \overrightarrow{jk}}{\left|\overrightarrow{ji}\right|\left|\overrightarrow{jk}\right|} = \frac{\overrightarrow{ji}}{\left|\overrightarrow{ji}\right|} \circ \frac{\overrightarrow{jk}}{\left|\overrightarrow{jk}\right|} = \hat{\mathbf{u}}_{ji} \circ \hat{\mathbf{u}}_{jk}$$



Wkłady walencyjne i torsyjne zależą jednocześnie od współrzędnych odpowiednio trzech i czterech atomów (wkłady trój- i czterociałowe). Siły pochodzące od tych wkładów zależą od współrzędnych odpowiednio trzech i czterech atomów i należy je traktować oddzielnie.