

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛАСТИЧНОЙ ЛЕНТЫ ДЛЯ ПОИСКА ПУТИ С МИНИМАЛЬНЫМ ПЕРЕПАДОМ ЭНЕРГИИ

Полуян Сергей Владимирович¹, Елизаров Андрей Андреевич²,
Ершов Николай Михайлович³

¹Старший преподаватель;

Государственный университет «Дубна»;

Россия, 141980, Московская обл., г. Дубна, ул. Университетская, д. 19;

e-mail: svpoluyan@gmail.com

²Студент;

Государственный университет «Дубна»;

Россия, 141980, Московская обл., г. Дубна, ул. Университетская, д. 19;

e-mail: EAA.20@uni-dubna.ru

³Старший научный сотрудник;

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова;

Россия, 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1;

e-mail: ershovnm@gmail.com

В настоящей работе рассматривается задача поиска пути с минимальным перепадом энергии, которая возникает при анализе процессов перехода между различными структурными состояниями в системах с атомарной или молекулярной структурой. Один из способов нахождения указанного пути – использование метода эластичной ленты. В рамках работы приведена постановка задачи поиска пути, выполнены реализация и применение метода для модельных потенциалов, которые представляют собой различные энергетические профили. Проведено исследование влияния параметров метода на формирование путей и соответствующих энергетических профилей.

Ключевые слова: метод эластичной ленты, путь наименьшего перепада энергии, энергетический потенциал.

Для цитирования:

Полуян С. В., Елизаров А. А., Ершов Н. М. Применение метода эластичной ленты для поиска пути с минимальным перепадом энергии // Системный анализ в науке и образовании: сетевое научное издание. 2023. № 3. С. 60-65. EDN: THTUFZ. URL : <https://sanse.ru/index.php/sanse/article/view/589>.

USING THE NUDGED ELASTIC BAND METHOD TO DETERMINE THE MINIMUM ENERGY PATH

Poluyan Sergey V.¹, Elizarov Andrey A.²,
Ershov Nikolay M.³

¹Senior teacher;

Dubna State University;

19 Universitetskaya st., Dubna, 141980, Russia;

e-mail: svpoluyan@gmail.com.

²Student;

Dubna State University;

19 Universitetskaya st., Dubna, 141980, Russia;

e-mail: EAA.20@uni-dubna.ru.

³Senior Researcher;

Lomonosov Moscow State University;



Статья находится в открытом доступе и распространяется в соответствии с лицензией Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (CC BY 4.0) <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru>

1 Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia;
e-mail: ershovnm@gmail.com.

In this paper we consider a problem of finding minimum energy path. This problem arises when analyzing transition processes between different structural states in systems with atomic or molecular structure. One way to find this path is to use the nudged elastic band method. This paper includes a formulation of the minimum energy path problem, implementation and application of the nudged elastic band method for different test potentials which represents different energy profiles. The influence of different method parameters on the formation of path and corresponding energy profiles has been investigated.

Keywords: nudged elastic band, minimum energy path, energy potential.

For citation:

Poluyan S. V., Elizarov A. A., Ershov N. M. Using the Nudged Elastic Band Method to Determine the Minimum Energy Path. *System analysis in science and education*, 2023;(3):60-65 (in Russ). EDN: THTUFZ. Available from: <https://sanse.ru/index.php/sanse/article/view/589>.

Введение

Задача поиска пути с минимальным перепадом энергии (в англоязычной литературе – *minimum energy path*) возникает при исследовании различных химических и физических процессов, которые включают в себя переход из одного состояния в другое. Длительную эволюцию физической системы можно охарактеризовать переходами между энергетическими минимумами на поверхности потенциальной энергии [1]. В рамках теории переходных состояний энергетический барьер между минимумами определяет скорость перехода.

Примером численного метода, результаты применения которого существенным образом зависят от процедуры поиска путей с минимальным перепадом энергии, является кинетический метод Монте-Карло [2]. Теоретической основой метода является теория переходного состояния [3]. При моделировании физическая система движется в направлении наименьшей полной энергии по пути с наименьшими энергетическими барьерами к термодинамическому равновесию. Метод включает в себя два основных этапа: составление базы данных энергетических барьеров между различными состояниями, которые определяют так называемые события, и процедуру выбора одного из возможных событий. При составлении базы данных ставится рассматриваемая в работе задача.

Следует отметить, что теория переходного состояния имеет ограничения, которые делают её напрямую неприменимой к изучению некоторых процессов. Например, процесс образования белок-белок комплекса включает в себя большое количество сложных взаимодействий [4], в которых трудно выделить фиксированные переходные состояния на протяжении всего времени течения процесса ассоциации компонент комплекса (в отличие от некоторых химических реакций). Помимо этого, в биологических системах молекулы находятся в постоянном тепловом движении, что затрудняет применение статических методов.

Несмотря на указанные замечания, основные принципы теории переходного состояния могут быть адаптированы и применены для моделирования различных макромолекулярных процессов. При этом задача поиска пути с минимальным перепадом энергии актуальна и рассматривается в различных исследованиях [5].

Постановка задачи

Определяемую функцией $V(x_1, \dots, x_n): \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ поверхность будем называть поверхностью потенциальной энергии, считая что она определяет соответствующий физической системе энергетический ландшафт, который представляет собой отображение возможных состояний системы. Стационарные точки функции определяются решением уравнений вида $\partial V / \partial x_i = 0$. По числу отрицательных собственных значений Гесса функции в стационарной точке $H_{i,j} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$ можно выполнить их классификацию: локальный минимум определяется отсутствием отрицательных значений; присутствие одного отрицательного значения указывает на седловую точку (за исключением специальных случаев [1]).

Предположим, что у рассматриваемой функции V есть не менее двух локальных минимумов (M_1 и M_2) и одна седловая точка S . Путь с минимальным перепадом энергии – это кривая $\gamma: [0;1] \rightarrow \mathbb{R}^n$ с началом в точке M_1 и концом в точке M_2 , которая проходит через седловую точку S , и в любой точке этой кривой касательная параллельна градиенту V , за исключением стационарных точек. Строгое определение пути, как непрерывного отображения отрезка в топологическое пространство, а также исследование его устойчивости представлено в работе [1].

Необходимо отметить, что, поскольку в работе будет рассматриваться нахождение пути численным методом, выражение кривой представляется не аналитическим уравнением, а множеством точек, каждая из которых соединена отрезками с последующей точкой на этом пути. Такое представление пути позволяет визуализировать его как последовательность точек, чередующихся с отрезками, которые соединяют эти точки и определяют форму кривой.

С точки зрения химической кинетики переходное состояние определяется точкой, которая имеет наибольшее значение потенциальной энергии среди всех точек на пути. В случае простейших реакций в этой точке переход между двумя различными состояниями системы наиболее вероятен. При наличии нескольких седловых точек на пути, переходное состояние будет определяться седловой точкой с наибольшим значением.

Следует отметить, что, если в функции присутствует несколько минимумов и седловых точек, возможно построение нескольких путей, которые соединяют начальную и конечную точки, каждый из которых будет удовлетворять представленному выше определению пути. В таком случае, каждый путь является путем с минимальным перепадом энергии. Из множества различных путей возможно выделение единственного в соответствии с определенным критерием. Например, выбрать путь с наименьшим по величине барьером или по числу встречаемых узловых точек. Как правило, выделение конкретного пути формулируется как отдельная задача.

Метод эластичной ленты

Метод эластичной (упругой) ленты [6] (в англоязычной литературе – *nudged elastic band*) – один из популярных методов, впервые представленный для поиска пути реакции в модельной системе, состоящей из трех атомов, которые могут двигаться вдоль линии. Рассматриваемый метод является одним из методов «цепочки состояний». В таких методах путь представляется множеством состояний (авторы используют термин *images*), которые связываются друг с другом в цепь с использованием «пружинок». Чтобы избежать путаницы в понятиях, далее «звенья» этой цепи будем называть вершинами. Каждая вершина характеризуется точкой в пространстве и набором сил: потенциальной и упругих от соседних состояний. Изначально вершины распределяются на поверхности потенциальной энергии. В процессе работы метода цепочка вершин релаксирует к пути с минимальным перепадом энергии. При этом упругие силы не позволяют соседним вершинам значительно приближаться или растягиваться по поверхности.

Обозначим вершины как R_i ($i=1, \dots, N$), где N – число всех вершин в цепи. Суммарная сила F_i , действующая на вершину R_i , определяется следующим образом:

$$F_i = -\text{grad } V(R_i) + S_i, \quad S_i = k(R_{i+1} - R_i) - k(R_i - R_{i-1}),$$

где $V(R_i)$ – значение потенциала в точке R_i , S_i – сумма упругих сил, k – упругость пружинки. Упругие силы влияют на проекцию силы F_i , поэтому из них достаточно извлечь только тангенциальную составляющую. Определяя шаг и рассматривая в потенциальных силах только перпендикулярную составляющую, множество состояния будет смещаться к положению искомого пути. Кратко работа метода представлена на рис. 1. Детали получения составляющих каждой из сил приведены в работе [7].

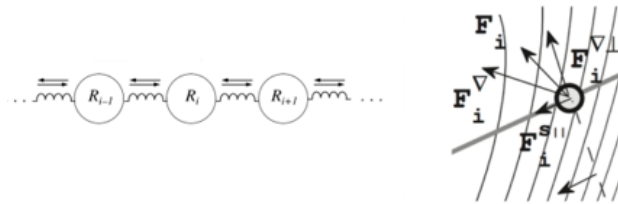


Рис. 1. Слева: схематичное представление цепочки вершин.
Справа: составляющие силы, действующей на вершину в двумерном случае

Методы поиска пути с минимальным перепадом энергии можно условно разделить на два класса: методы, в которых требуется знать начальное и конечное состояние системы, и методы, в которых знать конечное состояние системы не требуется. Представленный метод позволяет как фиксировать начальную и конечную вершину, так и оставлять свободными. Таким образом концевые вершины цепи в процессе работы метода могут уточнить локальные минимумы, в области которых они изначально представлены.

В качестве критерия сходимости метода обычно выступает значение суммы всех сил между вершинами. Таким образом, в методе происходит минимизация этой суммы, и поиск считается завершенным, когда сумма сил становится ниже заданного порогового значения.

Следует отметить, что путь между начальной и конечной вершиной разбивается на фиксированное количество вершин, то есть метод является дискретным. При этом потенциальную функцию и градиент требуется вычислять на каждом шаге метода для каждой вершины. Для этого этапа (помимо параллелизации) предложено значительное количество модификаций метода [8], включая использование различных локальных оптимизаторов [9]. Необходимо отметить, что метод в значительной степени зависит от коэффициента упругости пружинки k , для которого в общем виде выбор значения предложен авторами метода [6, 7].

При использовании метода в задачах высокой размерности возможно «запутывание» пути. Как правило, вершины цепи распределяется равномерно от начальной вершины к конечной. Например, вдоль прямой с равным шагом. При сложном энергетическом ландшафте возможно попадание в глубокие локальные минимумы со значительным отклонением от «направления» изначального пути, а поскольку «изгиб» пути в методе не контролируется возможно значительное смещение пути. В качестве естественного решения этой проблемы предлагается модификация метода с использованием принципов из теории балок Эйлера – Бернулли, в которой учитывается упругость пружинки во всех направлениях [10].

Результаты численных экспериментов

В результате выполненной работы реализован метод эластичной ленты. Метод применен для поиска пути с минимальным перепадом энергии на модельных потенциалах, являющихся классическими демонстрационными примерами потенциалов для проведения тестов различных методов химической кинетики.

В качестве первого потенциала выбран потенциал *Muller-Browns* [11], который определяется следующим образом:

$$V(x, y) = \sum_{i=1}^4 A_i e^{a_i(x-x_i^0)^2 + b_i(x-x_i^0)(y-y_i^0) + c_i(y-y_i^0)^2},$$

где $A = [-200, -100, -170, 15]$, $a = [-1, -1, -6.5, 0.7]$, $b = [0, 0, 11, 0.6]$, $c = [-10, -10, -6.5, 0.7]$, $x^0 = [1, 0, -0.5, -1]$, $y^0 = [0, 0.5, 1.5, 1]$. На рассматриваемой области потенциал имеет два локальных минимума, один глобальный и две точки перегиба. В вычислительном эксперименте начальная и конечная вершины располагались в локальном и глобальном минимуме. Остальные 48 вершин были расположены на соединяющем минимумы отрезке с равным шагом. В результате применения метода был найден путь, проходящий через седловые точки. На рис. 2 представлен начальный и конечный путь и, выражаясь в терминах химии, профиль реакции, где номер вершины представляет собой координату

реакции. Начальная вершина представлена в локальном минимуме, поэтому на контурном графике путь проходит справа на лево.

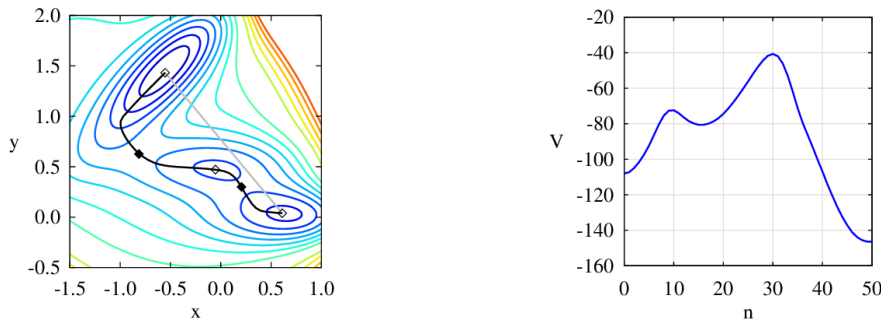


Рис. 2. Слева: начальный и найденный путь на контурном графике потенциала. Точками отмечены седловые точки потенциала. Справа: профиль значений найденного пути

Вторым потенциалом выбран потенциал *Wolfe-Quapp* [12, 13], который определяется следующим образом:

$$V(x, y) = x^4 + y^4 - 2x^2 - 4y^2 + xy + \frac{3x}{10} + \frac{y}{10}.$$

В отличие от первого потенциала на рассматриваемой области присутствуют два локальных минимума, один глобальный минимум и три седловых точки. В зависимости от начального положения 50-ти вершин, которые отмечены на рис. 3 серыми отрезками, путь может быть проложен через одну (отмечен красным цветом) или две седловые точки, включая один минимум (отмечен синим цветом). В третьем случае начальный путь соединял глобальный и локальный минимумы, но из-за большого значения коэффициента упругости путь не достиг седловых точек и локального минимума.

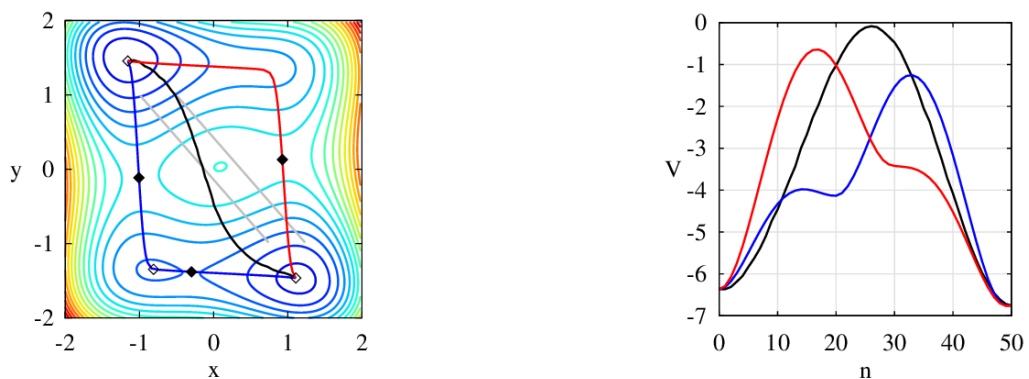


Рис. 3. Слева: найденные пути на контурном графике потенциала. Точками отмечены седловые точки потенциала. Справа: профили найденных путей

Заключение

В результате выполненной работы рассмотрен метод эластичной ленты и приведены результаты численных экспериментов для двух потенциалов. Продемонстрирована высокая чувствительность метода к входным параметрам. Несмотря на указанные в работе недостатки метода, в настоящее время исследователи предлагают различные модификации метода и вариации его использования. Например, в работе [14] предложен один из вариантов реализации метода для популярного пакета молекулярной динамики *AMBER* с использованием вычислений на графических процессорах. Для упомянутой проблемы «запутывания» пути исследователями в [15] предлагается гибридный подход, который применяет метод роя частиц с построением графа возможных путей, что делает возможным провести финальную классификацию и выявить минимальный путь.

В качестве направления дальнейших исследований выступает рассмотрение метода на задачах высокой размерности, а также реализация существующей модификаций метода [10].

Список источников

1. Liu X., Chen H., Ortner C. Stability of the Minimum Energy Path, 2022. DOI: 10.48550/arXiv.2204.00984.
2. Voter A. Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method // Radiation Effects in Solids, NATO Science Series. 2007. Pp.1-23. DOI: 10.1007/978-1-4020-5295-8_1.
3. Кинетический метод Монте-Карло: математические основы и приложения к физике низкоразмерных наноструктур / С. В. Колесников, А. М. Салецкий, С. А. Докукин, А. Л. Клавсюк // Математическое моделирование. 2018. Т. 30. №2. С. 48-80. DOI: 10.1134/S2070048218050071.
4. Alsallaq R., Zhou H.-X. Energy landscape and transition state of protein-protein association // Biophysical Journal. 2007. Vol. 93(5). Pp.1486-502. DOI: 10.1529/biophysj.106.096024.
5. Dhusia K., Su Z., Wu Y. Using Coarse-Grained Simulations to Characterize the Mechanisms of Protein-Protein Association // Biomolecules. 2020. Vol. 10. Iss. 7. Pp. 1056. DOI: 10.3390/biom10071056.
6. Jonsson H., Mills G., Jacobsen K. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions // Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations. 1998. Pp. 385-404. DOI: 10.1142/9789812839664_0016.
7. Henkelman G., Uberuaga B., Jonsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // The Journal of Chemical Physics. 2000. Vol. 113. Iss. 22. Pp. 9901-9904. DOI: 10.1063/1.1329672.
8. Bonfanti S., Kob W. Methods to locate saddle points in complex landscapes // The Journal of Chemical Physics. 2017. Vol. 147. Iss. 20. Pp. 204104. DOI: 10.1063/1.5012271.
9. Herbol H., Stevenson J., Clancy P. Computational Implementation of Nudged Elastic Band, Rigid Rotation, and Corresponding Force Optimization // J Chem Theory Comput. 2017. Vol. 13. Iss. 7. Pp. 3250-3259. DOI: 9.1021/acs.jctc.7b00360.
10. Mitsuta Y., Asada T. Nudged elastic stiffness band method: A method to solve kinks problems of reaction paths // Journal of Computational Chemistry. 2023. Vol. 44. Iss. 23. Pp. 1884-1897. DOI: doi.org/10.1002/jcc.27169.
11. Müller K., Brown L. Location of saddle points and minimum energy paths by a constrained simplex optimization procedure // Theoretica chimica acta. 1979. Vol. 53. Pp.75-93. DOI: 10.1007/BF00547608.
12. Chemical Dynamics of Symmetric and Asymmetric Reaction Coordinates / S. Wolfe, H. Schlegel, I. Csizmadia, F. Bernardi // Journal of the American Chemical Society. 1975. Vol. 97. Iss. 8. Pp. 2020-2024. DOI: 10.1021/ja00841a005.
13. Quapp W. A Growing String Method for the Reaction Pathway Defined by a Newton Trajectory // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122. Iss.17. Pp. 174106. DOI: 10.1063/1.1885467.
14. Fast Implementation of the Nudged Elastic Band Method in AMBER / D. Ghoreishi, D. Cerutti, Z. Fallon, C. Simmerling, A. Roitberg // Journal of chemical theory and computation. 2019. Vol. 15. Iss. 8. Pp. 4699-4707. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00329.
15. Zhu L., Cohen R., Strobel T. Phase Transition Pathway Sampling via Swarm Intelligence and Graph Theory // The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019. Vol. 10. Iss. 17. Pp.5019-5026. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b01715.