

Exploração de superfícies de energia

Guilherme Menegon Arantes

garantes@iq.usp.br

<http://gaznevada.iq.usp.br>



Superfícies de energia pontecial (PES)

- Nas últimas aulas aprendemos a computar energias por mecânica quântica e por mecânica molecular para uma dada geometria molecular.
- Mas os sistemas moleculares podem assumir um grande número de geometrias, que cresce exponencialmente com o número de graus de liberdade.
- Chamamos de *PES* a (hiper)superfície que descreve a energia potencial para o conjunto de todas geometrias assumidas pelo sistema.



Superfícies de energia pontecial (PES)

- Lembrem-se que a estabilidade de estados moleculares depende das diferenças de energia entre regiões (ou bacias) em torno de mínimos da PES. E a frequência de transições entre dois estados (ou dois mínimos) depende da diferença de energia entre o mínimo e o ponto de sela na PES que conecta os dois mínimos.
- Assim, como determinar quais (sub-conjunto) destas geometrias são as mais importantes para descrever as propriedades de nosso sistema? Ou seja, como explorar eficientemente uma PES?



Exploração de PES

- Podemos simplesmente calcular a energia para chutes (randômicos) das coordenadas. É mais eficiente usar informações sobre a *forma* da PES...
- Dada uma geometria inicial, $\mathbf{R}_k = (R_1, R_2, \dots, R_{3N})$ queremos determinar uma correção $\mathbf{q} = (\mathbf{R}_{k+1} - \mathbf{R}_k)$ para uma próxima geometria \mathbf{R}_{k+1} , de menor energia e mais próxima ao mínimo local da PES. Assim, escrevemos uma série de Taylor para energia $E(\mathbf{R})$:

$$E(\mathbf{R}_{k+1}) = E(\mathbf{R}_k) + \mathbf{q}^\dagger \mathbf{g}(\mathbf{R}_k) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \mathbf{H}(\mathbf{R}_k) \mathbf{q} + \dots$$



Exploração de PES

onde o gradiente:

$$g_i = \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial R_i}$$

e a hessiana $\mathbf{H}(\mathbf{R})$ tem elementos:

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial R_i \partial R_j}$$

- Embora a série de Taylor seja infinita, esperamos uma forma quadrática da PES próxima a um ponto estacionário $\mathbf{R}_e (= \mathbf{R}_k)$ onde, por definição, $\mathbf{g}(\mathbf{R}_e) = 0$. Assim:

$$E(\mathbf{R}_{k+1}) = E(\mathbf{R}_e) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \mathbf{H}(\mathbf{R}_e) \mathbf{q}$$



Exploração de PES: Newton-Raphson

- Se fizermos outra expansão de Taylor, agora para o gradiente ou, de forma equivalente, se diferenciarmos a equação acima com relação a q , temos:

$$\mathbf{g}(\mathbf{R}_{k+1}) = \mathbf{g}(\mathbf{R}_k) + \mathbf{H}(\mathbf{R}_k)\mathbf{q}$$

- Para um ponto estacionário ($\mathbf{R}_k = \mathbf{R}_e$) e \mathbf{H} não-singular:

$$\mathbf{q} = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{R})\mathbf{g}(\mathbf{R})$$

- Esta equação é o ponto de partida para os algoritmos de otimização baseados em derivadas (Newton, etc...).



Exploração de PES: Estados de transição

- \mathbf{H}^{-1} também pode ser escrita em termos de seus autovetores (\mathbf{e}_i) e autovalores (λ_i):

$$\mathbf{q} = - \sum_i \frac{\mathbf{e}_i^T \mathbf{g}(\mathbf{R})}{\lambda_i} \mathbf{e}_i$$

- Aqui a correção minimiza a energia ao longo do autovetor com autovalor positivo, e maximiza ao longo do autovetor com autovalor negativo. Se a curvatura inicial for correta, podemos otimizar pontos de sela.
- Na prática, a curvatura inicial raramente é ideal para um TS. Assim, substituímos $\lambda_i \rightarrow (\lambda_i - \gamma_i)$ onde pode-se elevar/abaixar um determinado autovetor (ou modo) de interesse (coordenada de reação).

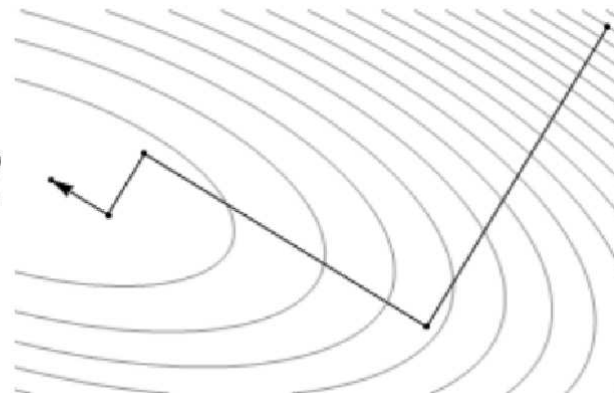
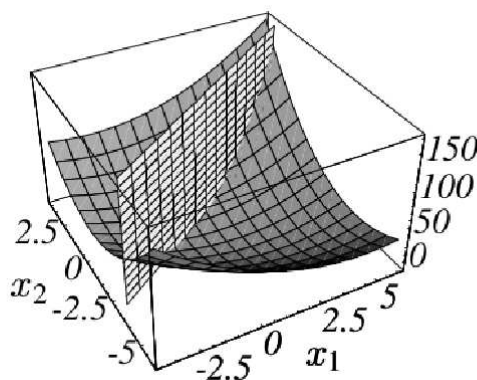
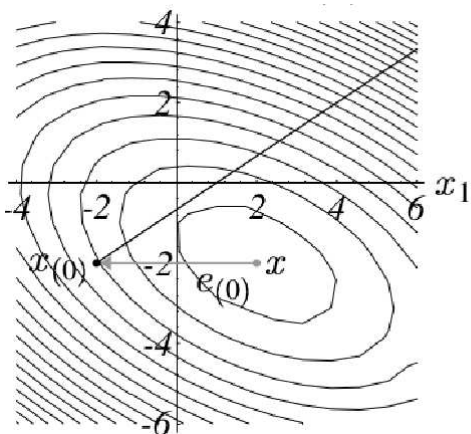


Otimização por Steepest descent

- Se aproximarmos a hessiana como constante, temos:

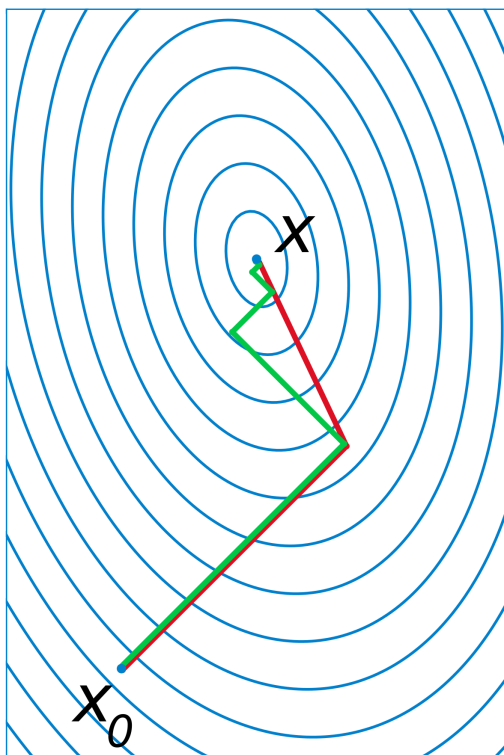
$$\mathbf{q} = -\kappa \mathbf{g}(\mathbf{R})$$

- Procura-se mínimo em linha, em cada direção. Aquela com maior gradiente é minimizada primeiro.



Otimização por Gradiente conjugado (CG)

- Para evitar oscilações, cada passo de CG mistura um pouco da direção anterior na procura.



- Traço verde é um *steepest descent* e o vermelho é CG.



Otimização sem derivadas: Simplex

- Expansões e contrações ao longo da centróide conectando $N_{dim}+1$ pontos.

