

The String Method for Computing the Minimum Energy Paths (MEPs)

เพชร ขุนเพชร¹

The string method เป็นวิธีเชิงตัวเลขเพื่อใช้คำนวณหา reaction paths หรือ minimum energy paths (MEPs) สำหรับเหตุการณ์ที่ระบบมีกำแพงพลังงาน (energy barrier) ขวางกั้น โดยทั่วไป string method มี 2 รูปแบบ คือ 1. zero-temperature string method ซึ่งใช้คำนวณหา MEPs สำหรับ smooth energy landscapes และ 2. finite-temperature string method สำหรับกรณีของ rough energy landscapes

วิธีเชิงตัวเลขหลายวิธีได้ถูกนำเสนอขึ้นมาเพื่อที่จะใช้คำนวณหา minimum energy paths [1-3] วิธีการที่อาจจะกล่าวได้ว่าเป็นประสบความสำเร็จมากที่สุดคือ nudged elastic band (NEB) [4] และ (zero-temperature) string method [3] สำหรับในบทความชิ้นนี้ผู้เขียนจะขอนำเสนอแนวคิดของ string method ซึ่งได้ถูกเสนอไว้โดย E *et al.* [5] ซึ่งถูกพัฒนาต่อเนื่องมาจากงานใน [3] เพื่อที่จะคำนวณหา MEPs สำหรับ smooth energy landscape และตัวอย่าง MEPs บน smooth energy landscapes ที่ผู้เขียนได้ลองคำนวณไว้ตามตัวอย่างและวิธีการตามที่ใช้ใน [5]

พลศาสตร์ของสตริง

แนวคิดพื้นฐานของ string method คือการเคลื่อนสตริง (ซึ่งหมายถึงเส้นโค้งใน configuration space) ในแนวตั้งฉากกับ energy surface วิธีการนี้จะหา MEPs โดยกระบวนการสองขั้นตอนคือการวิวัฒนาการจุดบนสตริงเริ่มต้น โดยการใช้ระเบียบวิธีเชิงตัวเลขคือระเบียบวิธีออยเลอร์หรือรุงเง-คุตดา เป็นต้น และการเชื่อมต่อจุดของสตริง

พิจารณาระบบซึ่งสามารถบรรยายได้ด้วย Langevin dynamics

$$\gamma \frac{dq}{dt} = -\nabla V(q) + \xi(t), \quad (1)$$

โดยที่ γ คือสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน และ ξ คือ Gaussian white noise ซึ่งมีค่าเฉลี่ยเป็นศูนย์และสอดคล้องกับทฤษฎีบท Fluctuation-Dissipation

$$\langle \xi_j(t) \xi_k(0) \rangle = 2\gamma k_B T \delta_{jk} \delta(t),$$

โดยที่ $\langle \dots \rangle$ หมายถึงการเฉลี่ยบนองศาอิสระของ noises สถานะ metastables ของระบบจะอยู่รอบๆค่าต่ำสุดของพลังงานศักย์ V และ MEP คือเส้นทางการเปลี่ยนสถานะที่เป็นไปได้มากที่สุดสำหรับสมการที่ (1)

สมมติให้พลังงานศักย์ V มีสถานะต่ำสุดอย่างน้อย 2 สถานะคือ A และ B เราต้องการที่จะหา MEP ซึ่งเชื่อมต่อระหว่างสองสถานะนี้ ให้ ψ เป็นเส้นทาง (path) หรือสตริง (ในที่นี้) ซึ่งเชื่อมระหว่างสถานะ A และ B (A, B สามารถที่จะพิจารณาเป็นสถานะตั้งต้นและสถานะสุดท้ายใน configuration space ตามลำดับ) เงื่อนไขที่ ψ จะเป็น MEP คือผลคูณระหว่าง ψ กับแรงในทิศทางที่ตั้งฉากกับ ψ มีค่าเป็นศูนย์ กล่าวคือ

$$0 = -(\nabla V)^\perp(\psi), \quad (2)$$

โดยที่ $(\dots)^\perp$ หมายถึงภาพฉาย (projection) ของ $(\dots)$ ลงบนระนาบซึ่งตั้งฉากกับ ψ วิธีการของ string method คือการวิวัฒนาการสตริงในแนวตั้งฉากกับพื้นผิวพลังงานดังสมการ

$$u_n = -(\nabla V)^\perp(\psi), \quad (3)$$

โดยที่ u_n คือความเร็วในแนวตั้งฉากของสตริง ดังนั้นเราสามารถที่จะเห็นได้ว่าสมการที่ (2) คือ stationary state ของการวิวัฒนาการสตริงตามสมการที่ (3)

ในลำดับถัดไปเราจะทำการเขียนสมการที่ (3) เสียใหม่เพื่อให้ง่ายต่อการคำนวณเชิงตัวเลข เราสมมติให้สตริงถูกพารามไตร์ซ์โดยที่ $\psi: \psi = \{\varphi(\alpha), \alpha \in [0,1]\}$ เวกเตอร์หนึ่งหน่วย $\hat{t}$ ในแนวเส้นสัมผัสกับสตริงสามารถที่จะเขียนได้เป็น $\hat{t}(\alpha) = \varphi_{\alpha}/|\varphi_{\alpha}|$ โดยที่ φ_{α} หมายถึงอนุพันธ์ของ φ เทียบกับ α วิธีการพารามไตร์ซ์ที่ง่ายที่สุดคือการพารามไตร์ซ์ให้ความยาวของส่วนโค้งย่อยมีค่าเท่ากันซึ่งจะทำให้อนุพันธ์ของ φ เทียบกับ α มีค่าคงตัว ภายใต้การพารามไตร์ซ์นี้สมการที่ (3) สามารถที่จะเขียนได้เป็น

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -(\nabla V)^{\perp}(\varphi) + \lambda \hat{t}, \quad (4)$$

โดยที่ $\lambda \hat{t} = \lambda(\alpha, t) \hat{t}(\alpha, t)$ คือตัวคูณลาگرانจซึ่งใส่เข้าไปเพื่อที่จะบังคับการพารามไตร์ซ์สตริง (ในที่นี้คือความยาวของส่วนโค้งย่อยซึ่งถูกนอ้มัลไลซ์) ตัวคูณลาگرانจที่ใส่เข้าไปนี้จะไม่ส่งผลต่อการวิวัฒนาการของสตริง เนื่องจากสตริงจะถูกวิวัฒนาการในแนวตั้งฉากเท่านั้น แต่จะส่งผลต่อการพารามไตร์ซ์สตริงและการเชื่อมต่อจุด ความยากของสมการที่ (4) คือการคำนวณแรงในทิศทางที่ตั้งฉากกับ φ เมื่อจะข้ามจุดอานม้าเราจะต้องคำนวณเวกเตอร์หนึ่งหน่วยในแนวเส้นสัมผัสกับสตริงก่อนและหลังข้ามจุดอานม้า กระบวนการนี้จะไปลดความแม่นยำของกระบวนการทั้งหมด (ผู้อ่านที่สนใจในประเด็นความเสถียรเชิงตัวเลข (numerical stability) นี้สามารถที่จะศึกษาเพิ่มเติมได้จาก [3, 6, 7]) เพื่อที่จะลดความไม่แม่นยำนี้เราจะแทนที่แรงในทิศทางที่ตั้งฉากกับ φ ในสมการที่ (4) ด้วยแรงซึ่งประกอบด้วยแรงในทิศทางที่ตั้งฉากและขนานกับ φ กล่าวคือ

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -(\nabla V)(\varphi) + \bar{\lambda} \hat{t}, \quad (5)$$

โดยที่

$$\bar{\lambda} = \lambda + ((\nabla V)(\varphi), \hat{t}) \quad (6)$$

เมื่อ (.,.) คือผลคูณภายใน ณ ตอนนี้อย่างไรก็ตามที่เราได้โมเดลที่เหมาะสมสำหรับการคำนวณเชิงตัวเลขเป็นที่เรียบร้อยแล้ว

ในกระบวนการหา MEP ด้วยวิธีการ string method จะประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลักคือ

1. การวิวัฒนาการจุดบนสตริง

เราทำการแบ่งสตริงเริ่มต้นออกเป็นส่วนย่อยๆ โดยที่ $\varphi = \{\varphi_i(t), i = 0, 1, 2, \dots, N\}$ เราวิวัฒนาการเหล่านี้ภายในช่วงเวลา Δt ภายใต้สมการ

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = -(\nabla V)(\varphi_i) \quad (7)$$

ถ้าเราให้ $\varphi_i^n, i = 0, 1, 2, \dots, N$ เป็นตำแหน่งของจุดบนสตริงหลังจากการทำซ้ำ n ครั้ง โดยการใช้ระเบียบวิธีออยเลอร์ เราจะได้เซตของจุดบนสตริงหลังจากผ่านขั้นตอนที่ 1 ไปคือ

$$\varphi_i^* = \varphi_i^n - (\Delta t)(\nabla V)(\varphi_i^n) \quad (8)$$

2. การเชื่อมต่อจุดของสตริง

เราต้องการที่จะเชื่อมต่อจุด $\{\varphi_i^*\}$ ซึ่งอยู่บน nonuniform mesh $\{\alpha_i^*\}$ ให้อยู่บน uniform mesh โดยที่จำนวนจุดยังคงเท่าเดิมซึ่งสามารถทำได้ดังนี้

(1) คำนวณความยาวของส่วนโค้งย่อยที่สอดคล้องกับ φ_i^*

โดยกำหนดให้

$$s_0 = 0,$$

$$s_i = s_{i-1} + |\varphi_i^* - \varphi_{i-1}^*|, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

และ mesh $\{\alpha_i^*\}$ ได้มาจากการนอ้มัลไลซ์ $\{s_i\}$ กล่าวคือ

$$\alpha_i^* = s_i / s_N$$

(2) เราใช้การเชื่อมต่อจุดเพื่อที่จะได้จุด φ_i^{n+1} บน uniform mesh $\alpha_i = i/N$ ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้การเชื่อมต่อจุดแบบ cubic spline สำหรับ $\{(\alpha_i^*, \varphi_i^*), i = 0, 1, 2, \dots, N\}$ (สำหรับท่านผู้อ่านที่สนใจวิธีการเชื่อมต่อจุดแบบ cubic spline สามารถศึกษาเพิ่มเติมได้ใน [8]) เมื่อคำนวณได้จุด $\{\varphi_i^{n+1}, i = 0, 1, 2, \dots, N\}$ ออกมาแล้วเราจะกลับไปยังขั้นตอนที่ 1 และทำซ้ำไปเรื่อยจนกระทั่ง convergence

ตัวอย่างการใช้ string method คำนวณหา MEPs

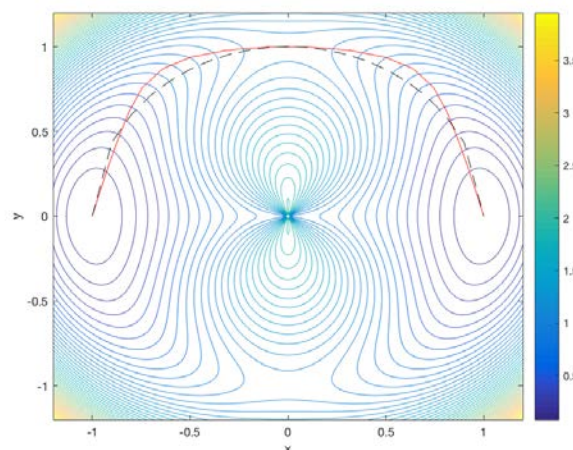
1. สำหรับตัวอย่างแรกของการใช้ string method เพื่อที่จะคำนวณหา MEP เราจะพิจารณาพลังงานศักย์ใน 2 มิติ

$$V(x, y) = (1 - x^2 - y^2)^2 + y^2 / (x^2 + y^2) \quad (9)$$

Contour line ของพลังงานศักย์นี้แสดงดังรูปที่ 1 โดยมีค่าต่ำสุดอยู่ที่จุด $(-1, 0)$ และ $(1, 0)$ ตามลำดับ MEP จริงซึ่งเชื่อมต่อจุดทั้งสองนี้คือส่วนโค้งบนและล่างของวงกลมหนึ่งหน่วย $x^2 + y^2 = 1$

ในการคำนวณหา MEP เราเลือกสตริงเริ่มต้นให้มีจุดเริ่มต้นและจุดสิ้นสุดที่ $(1, -1)$ และ $(0, 0)$ ตามลำดับ เราทำการแบ่งสตริงออกเป็น $N = 20$ และใช้ระเบียบวิธีออยเลอร์ โดยที่ $\Delta t = 2.5 \times 10^{-3}$ ในการวิวัฒนาการสตริง เส้นสีแดงในรูปที่ 1 แสดง MEP ที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับ MEP จริงซึ่งแสดงด้วยเส้นประสีดำซึ่งจะเห็นว่ามีความคลาดเคลื่อนไปพอสมควร ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นอาจจะวิเคราะห์อย่างหยาบได้ว่าเกิดจากจำนวนจุดบนสตริงที่เราเลือกใช้น้อยเกินไปและ time step ที่เลือกใช้มีค่าไม่เหมาะสม

สำหรับความแม่นยำในการเชื่อมต่อจุดอันดับที่ m ค่าความคลาดเคลื่อนในการเชื่อมต่อจุดคือ



รูปที่ 1 Contour line ของพลังงานศักย์ในสมการ (9) เส้นโค้งสีแดงแสดง MEP ที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับ MEP จริงซึ่งแสดงด้วยเส้นประสีดำ

$$\text{Interpolation error} = O(N^{-m})$$

โดยที่

$$m = 4 \text{ สำหรับวิธี cubic spline}$$

และค่าความคลาดเคลื่อนในการวิวัฒนาการจุดบนสตริงคือ

$$\text{Evolution error} = O(\Delta t^l)$$

โดยที่ $l = 2$ สำหรับระเบียบวิธีออยเลอร์

2. พลังงานศักย์แบบ Müller-Brown

พลังงานศักย์แบบ Müller-Brown มักจะถูกยกมาเป็นตัวอย่างในการทดสอบ reaction path algorithms พลังงานศักย์ชนิดนี้ประกอบไปด้วยผลบวกของสี่พจน์กล่าวคือ [9]

$$V(x, y) = \sum_{k=1}^4 A_k \exp[a_k (x - x_k^0)^2 + b_k (x - x_k^0)(y - y_k^0) + c_k (y - y_k^0)^2],$$

โดยที่

$$A = (-200, -100, -170, 15),$$

$$a = (-1, -1, -6.5, 0.7),$$

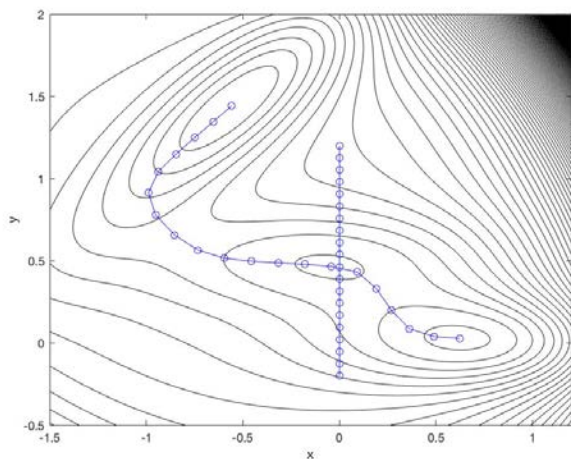
$$b = (0, 0, 11, 0.6),$$

$$c = (-10, -10, -6.5, 0.7),$$

$$x^0 = (1, 0, -0.5, -1),$$

$$y^0 = (0, 0.5, 1.5, 1)$$

พลังงานศักย์แบบ Müller-Brown มีสถานะต่ำสุดสามสถานะและมีจุด鞍ม้าสองจุด ในการหา MEP เราแบ่งสตริงเริ่มต้นออกเป็น $N = 20$ โดยเชื่อมระหว่างจุด $(0, -0.25)$ และ $(0, 1.25)$ ดังเช่นในตัวอย่างที่ 1 เราใช้ระเบียบวิธีฮิลเลอร์ในการวิวัฒนาการจุดบนสตริงเริ่มต้นด้วย $n = 2,000$ สำหรับจำนวนครั้งของการทำซ้ำ รูปที่ 2 แสดงสตริงเริ่มต้นซึ่งอยู่ในแนวตั้ง และ MEP ที่ได้จากการคำนวณ



รูปที่ 2 สตริงเริ่มต้น (เส้นในแนวตั้ง) และ MEP ที่ได้จากการคำนวณ (อีกเส้นที่เหลือ) บนพลังงานศักย์แบบ Mueller-Brown

ในบทความนี้ผู้เขียนได้นำเสนอวิธีการคำนวณหา MEPs โดยการใช้ string method ตามที่ E *et al.* [5] ได้นำเสนอไว้ และพบว่าวิธีการนี้มีความแม่นยำค่อนข้างสูง อย่างไรก็ตามผู้เขียนไม่ได้กล่าวถึงรายละเอียดในการคำนวณเชิงตัวเลขและวิเคราะห์ค่าความคลาดเคลื่อนไว้ ผู้อ่านท่านใดที่มีความสนใจ จะศึกษาเพิ่มเติมสามารถสืบค้นได้ตามเอกสารอ้างอิงตามท้ายบทความนี้

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ Prof. Masao Doi และ Prof. Toshihiro Kawakatsu ที่แนะนำให้ผู้เขียนศึกษา string method สำหรับการศึกษ MEPs และขอขอบคุณทุนสนับสนุนการฝึกงานที่ Center of Soft Matter Physics and its Application, Beihang University ประเทศจีน จากโครงการ PComS/IPD, Institute for Material Research, Tohoku University

เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Ulitsky and R. Elber, “A new technique to calculate steepest descent paths in flexible polyatomic systems”, J. Chem. Phys. 92, 1510 (1990).
- [2] R. Olender and R. Elber, “Calculation of classical trajectories with a very large time step: Formalism and numerical examples”, J. Chem. Phys. 105, 9299 (1996).
- [3] W. E, W. Ren, and E. Vanden-Eijnden, “String method for the study of rare events”, Phys. Rev. B 66, 052301 (2002).
- [4] H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, “Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations”, edited by B. J. Berne, G. Ciccoti, and D. F. Coker, World Scientific, Singapore, 1998.
- [5] E. Weinan, W. Ren and E. Vanden-Eijnden, “Simplified and improved string method for computing the minimum energy paths in barrier-crossing events”, J. Chem. Phys. 126, 164103 (2007).

[6] G. Henkelman and H. Jónsson, "Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points", J. Chem. Phys. 113, 9978 (2000).

[7] W. Ren, "Higher order numerical scheme in the string method for finding minimum energy paths and saddle points", Commun. Math. Sci. 1, 377 (2003).

[8] G. E. Forsythe, M. A. Malcolm, and C. B. Moler, "Computer Methods for Mathematical Computations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1977.

[9] K. Müller and L. D. Brown, "Location of Saddle Points and Minimum Energy Paths by a Constrained Simplex Optimization Procedure," Theor. Chem. Acc. 53, 75, (1979).