

# Reaktivní silové pole ReaxFF

Tomáš Trnka

ttrnka@mail.muni.cz

Laboratoř výpočetní chemie (LCC)  
Národní centrum pro výzkum biomolekul  
Masarykova univerzita, Brno

C8855 2022-03-02



# Silová pole, molekulová mechanika

- ▶ Klasická molekulová mechanika = “kuličky na pružinkách”
  - ▶ Žádné explicitní elektrony, efektivní interakce atomů s okolím
  - ▶ Pohyb atomů řízen klasickou mechanikou
  - ▶ Potenciální energie systému je explicitní funkcí poloh všech atomů
- ▶ Potenciální energie = součet členů odpovídajících jednotlivým interakcím / vnitřním stupňům volnosti
  - ▶ vazby
  - ▶ ohyb valenčních úhlů
  - ▶ torzní úhly
  - ▶ elektrostatické interakce
  - ▶ repulze (elektrostatická repulze jader a elektronů, Pauliho repulze)
  - ▶ disperzní interakce

# Klasická silová pole

- ▶ Jednotlivé členy v MM potenciálu mají typicky jednoduchý empirický tvar:
  - ▶ vazby: harmonické pružiny  $E_{\text{bond},ij} = k(r_{ij} - r_0)$
  - ▶ elektrostatika: Coulombovská interakce dvou bodových nábojů  
 $E_{\text{elst},ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$
  - ▶ disperzní interakce:  $E_{\text{disp},ij} = -\frac{C}{r_{ij}^6}$
- ▶ Nutno znát parametry ( $k$ ,  $q_i$ ,  $C$ , ...)
  - ▶ Sada parametrů = “silové pole”
  - ▶ Přenositelnost silových polí omezená na určitou skupinu systémů
  - ▶ Nutnost zachytit různé chování atomů téhož prvku v závislosti na chemickém okolí => více typů atomů s různými parametry pro jeden prvek
  - ▶ Mnoho kombinací (vazby: páry typů atomů, úhly: trojice, torze: čtveřice) => stovky parametrů

# Silová pole a chemické reakce

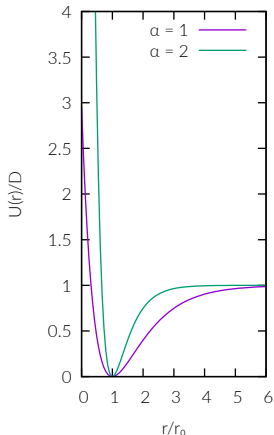
- ▶ Vazebné a úhlové členy jsou založeny na předdefinovaných vazbách
- ▶ Nelze popsat chemickou reakci (vazby nemůžou vznikat a zanikat)
- ▶ Typické řešení: hybridní metody (QM/MM)
  - ▶ Reakční centrum popsáno kvantově-chemicky, zbytek MM silovým polem
  - ▶ Výpočetně náročné (nevhodné pro dlouhé MD simulace)
  - ▶ Složité a náchylné k artefaktům
  - ▶ Nevhodné pro velké systémy s mnoha reakcemi (max. stovky QM atomů)

# Reaktivní silová pole

- ▶ Empirické MM potenciály bez předdefinovaných vazeb
- ▶ 1929: Morseův potenciál
  - ▶ Popis vazebné vibrace diatomické molekuly

$$V(r) = D \left( 1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right)^2$$

- ▶ Parametry: vazebná energie  $D$ , rovnovážná vzdálenost  $r_0$ , tuhost pružiny kolem minima  $\alpha$
- ▶ Neomezená tvorba nových vazeb => nepoužitelný pro systémy obsahující více atomů



# Reaktivní silová pole

- ▶ 1985 Abell, 1988 Tersoff: vazebné řády závislé na vzdálenostech okolních atomů
  - ▶ Síla vazebné interakce úměrná vazebnému řádu
  - ▶ Součet vazebných řádů kolem atomu omezený jeho chemickou valencí  
=> použitelné pro víceatomové systémy
- ▶ 1990 Brenner: REBO (Reactive Empirical Bond Order)
  - ▶ Rozšíření Tersoffova potenciálu (pro Si) pro uhlovodíky
  - ▶ První reaktivní FF pro organickou chemii
- ▶ 2000 Stuart: AIREBO (Adaptive Intermolecular REBO)
  - ▶ REBO má špatně vdW disperzní interakce (Morseův potenciál není  $r^{-6}$ )
  - ▶ Oprava: Kombinace REBO s Lennard-Jones 12-6
  - ▶ LJ interakce kovalentně (1-2 a 1-3) sousedících atomů vyloučeny (běžné v nereaktivních polích)

# Silové pole ReaxFF

- ▶ 2001 Adri C. T. van Duin (Caltech, nyní Penn State): reaktivní pole ReaxFF pro uhlovodíky
- ▶ Společné rysy s REBO, ale z většího odvozené od univerzálního nereaktivního silového pole Delft Molecular Mechanics (van Duin, 1994)
- ▶ 2008 Chenoweth et al.: finální tvar potenciálu ReaxFF (FF pro oxidaci uhlovodíků – C/H/O)



# Základní rysy ReaxFF

- ▶ Základ odvozený od konceptu centrálních sil (jen nevazebné interakce všech párů) – dědictví DMM:
  - ▶ Fluktuující bodové náboje počítané metodou EEM
  - ▶ Morseův potenciál pro všechny páry atomů
- ▶ Dále doplněny lokální korekce pro správný popis větších molekul
  - ▶ Vazby, úhly a dihedrály, vše úměrné vazebným řádům
- ▶ Žádné explicitní typy atomů - jen jedna sada parametrů pro každý prvek
- ▶ Parametry fitovány na geometrie a křivky potenciální energie z QM



# Členy potenciálu

$$U = E_{\text{bond}} + E_{\text{LP}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{C}_2} + E_{\text{triple}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}}$$

$E_{\text{bond}}$ ,  $E_{\text{val}}$ ,  $E_{\text{tors}}$  vazby/valenční úhly/dihedrální úhly

$E_{\text{LP}}$  energie volných elektronových párů

$E_{\text{over}}$ ,  $E_{\text{under}}$  penalizace pro nad/pod-koordinaci každého atomu

$E_{\text{pen}}$  penalizace kumulovaných násobných vazeb (allen)

$E_{\text{coa}}$  třícentrová konjugace (karboxyly, nitroskupiny)

$E_{\text{C}_2}$  destabilizace biradikálů ( $\text{C}_2$ ,  $\text{O}_2$ )

$E_{\text{conj}}$  čtyřcentrová konjugace a aromaticita

$E_{\text{vdWaals}}$  Morseův potenciál pro všechny páry

$E_{\text{Coulomb}}$  stíněná Coulombovská interakce EEM nábojů

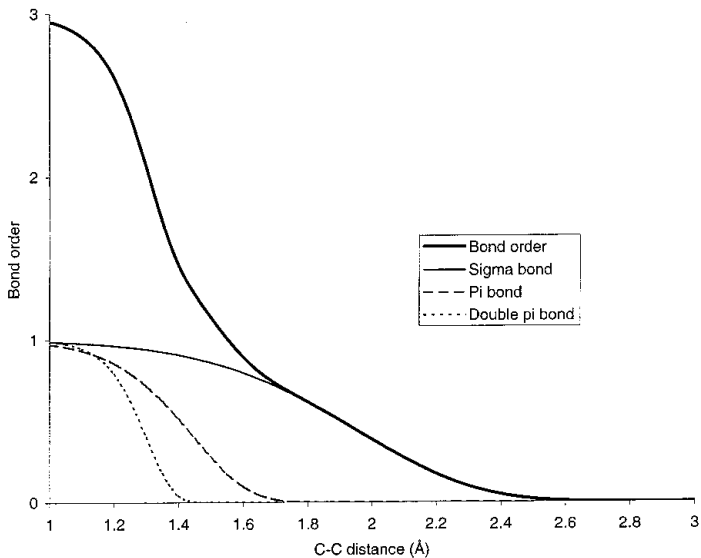
# Vazebné řády

$$BO'_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = e^{p_{bo1} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}}} + e^{p_{bo3} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{bo4}}} + e^{p_{bo5} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}}}$$

- ▶ “Surové” vazebné řády následně korigovány složitou procedurou tak, aby atomy měly pokud možno očekávané valence a vazby chemicky rozumné řády (0.2→0, 0.8→1, atd.)
- ▶ Energie vazby je přímo odvozena z korigovaných vazebných řádů (BO)

$$E_{\text{bond}} = -D_e^{\sigma} \cdot BO_{ij}^{\sigma} \cdot e^{p_{be1} (1 - (BO_{ij}^{\sigma})^{p_{be2}})} - D_e^{\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi} - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi}$$

## Příklad: vazebný řád C-C



van Duin et al.; *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105 (41), 9396–9409

## Další členy potenciálu

- ▶ Úhlové a dihedralní členy pro každou dvojici/trojici sousedních vazeb s  $BO > \text{cutoff}$
- ▶ Rovnovážný valenční úhel závisí na sumě  $\pi$  vazebných řádů (hybridizaci):
  - ▶ Žádné  $\pi$  vazby:  $109.47^\circ$  ( $sp^3$ ), s rostoucím podílem  $\pi$  vazeb přes  $120^\circ$  ( $sp^2$ ) až k  $180^\circ$  ( $sp$ )
- ▶ Torzní potenciál: kombinace kosinů s periodou  $120^\circ$  a  $180^\circ$ 
  - ▶ Druhý zmiňovaný příspěvek úměrný  $\pi$  charakteru centrální vazby
- ▶ Všechny nevazebné interakce hladce oříznuty (typicky na  $10 \text{ \AA}$ )

# Náboje v ReaxFF

- ▶ Interakce jen na krátkou vzdálenost (10 Å)
- ▶ Náboje atomů nemůžou být předdefinované (potřeba reagovat na změnu konstituce a prostředí)
- ▶ Polarizovatelné silové pole – náboje počítány metodou EEM (Mortier et al.: Electronegativity Equalization Method, též QEq - Charge Equillibration)

$$E_{\text{EEM}} = \sum_i \chi_i q_i + \frac{1}{2} \sum_i \eta_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

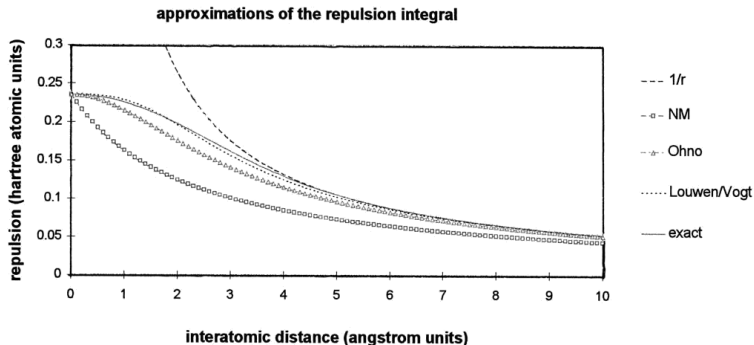
- ▶ Dva parametry pro atom: elektronegativita  $\chi_i$  a tvrdost  $\eta_i$

# Výpočet parciálních nábojů

- ▶ Minimalizace  $E_{\text{EEM}}$  vázaná zachováním celkového náboje
- ▶ Soustava EEM lineárních rovnic

$$\eta_i q_i + \sum_{j \neq i} J_{ij} q_j = \mu - \chi_i \quad J_{ij} = \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{1}{\gamma_{ij}^3} + r_{ij}^3}}$$

- ▶ Interakce kovalentně vázaných atomů: nutnost stínění (Louwen-Vogt)
- ▶ Celkem tři parametry pro každý chemický prvek ( $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ )



# Struktura silového pole

- ▶ Žádné explicitní typy atomů - jen jedna sada parametrů pro každý prvek
- ▶ Zhruba 30 parametrů pro každý chemický prvek, 20 pro každý pár (vazbu), 5 pro úhel/torzi
- ▶ Vývoj silových polí složitý
  - ▶ Přes 800 parametrů jen pro C/H/O/N
  - ▶ Silné závislosti mezi jednotlivými členy
  - ▶ Fitování na velké trénovací sady QM dat

# Dostupné parametrizace

- ▶ Dvě základní větve (rodiny vzájemně částečně kompatibilních silových polí)
- ▶ “Combustion branch”
  - ▶ Reakce za vysokých teplot
  - ▶ Reaktivita uhlovodíků, hoření, výbušniny, ...
- ▶ “Water branch”
  - ▶ Mírné podmínky, (nejen) vodné roztoky
  - ▶ Degradace materiálů, polymery, ...



# Výhody ReaxFF

- ▶ Mnohem rychlejší než kvantově-chemické metody
  - ▶ Zhruba 10-100x pomalejší než běžná nereaktivní silová pole
  - ▶ 100k atomů, nanosekundy
- ▶ Jednoduchá příprava simulace
  - ▶ Srovnatelné s QM, stačí prvky a souřadnice
  - ▶ Netřeba přiřazovat typy atomů či definovat vazby
- ▶ Dostačující přesnost pro studium mnoha chemických procesů
- ▶ Široká škála dostupných silových polí pokrývajících většinu prvků

# Omezení ReaxFF

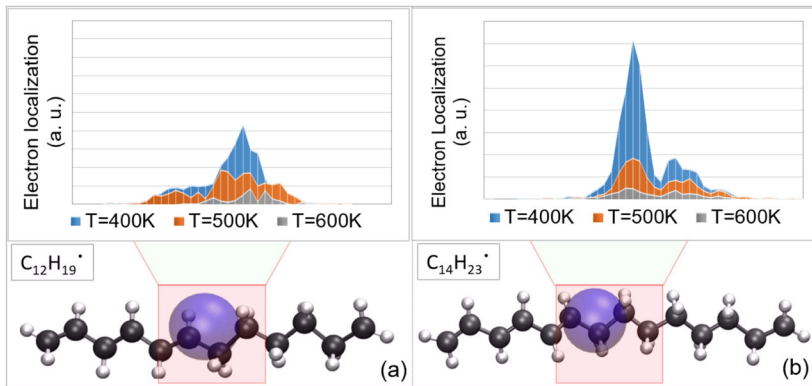
- ▶ Špatný popis slabých nekovalentních interakcí
  - ▶ Morseův potenciál místo správné disperze
  - ▶ 10 Å cutoff i pro elektrostatiku
  - ▶ Omezená spolehlivost EEM nábojů
- ▶ Častá nestabilita EEM modelu způsobující pády simulací
- ▶ Žádné explicitní elektrony => nelze popsat spinové stavy a redoxní reakce
- ▶ Nejasná přenositelnost silových polí na nové systémy
- ▶ Náročná parametrizace a rozšiřování silových polí

# Modifikace a rozšíření

- ▶ Nábojový model ACKS2 (T. Verstraelen, Gent)
  - ▶ Složitější alternativa EEM řešící jeho hlavní problémy
    - ▶ Neomezený přenos náboje (každý systém je vodivý)
    - ▶ Neexistence chemicky rozumných iontových stavů (nesprávná disociace)
    - ▶ Špatné škálování polarizovatelnost s velikostí systému
  - ▶ Zatím málo rozšířený, většina FF používá EEM z historických důvodů
- ▶ ReaxFF-Ig: disperzní korekce (Liu et al., W. Goddard; Caltech)
  - ▶ Správný průběh disperzní interakce ( $r^{-6}$ )
  - ▶ Zatím jen jedno silové pole s potřebnými parametry

# Modifikace a rozšíření

- ▶ eReaxFF (Islam et al., PSU): pseudoklasické explicitní elektrony
  - ▶ “Pseudoatomy” E<sub>I</sub>/E<sub>h</sub> pro elektrony a díry (bodový náboj ±1)
    - ▶ Můžou se zcela volně pohybovat
    - ▶ Interagují s “overcoordination/undercoordination” členy potenciálu ReaxFF
  - ▶ Studium organických radikálů aj.



# Software pro ReaxFF

- ▶ Původní program “reaxff”
  - ▶ Referenční implementace (van Duin)
  - ▶ Pomalý, bez paralelizace, složité vstupy
- ▶ LAMMPS
  - ▶ Svobodný SW
  - ▶ Implementace ReaxFF převzata z PuReMD (Purdue, H. M. Aktulga)
- ▶ SCM: Amsterdam Modeling Suite
  - ▶ Komerční
  - ▶ Rychlejší než LAMMPS pro malé a střední systémy
  - ▶ Podpora speciálních modifikací (eReaxFF, ACKS2)
  - ▶ GUI, software pro vývoj silových polí (ParAMS)

# ReaxFF a biomolekuly

- ▶ Parametrizace pro glycin (O. Rahaman) a peptidy/proteiny (S. Monti)
- ▶ Chybí popis správné dynamiky proteinů
- ▶ Typické aplikace: S. Monti – aminokyseliny/peptidy na zlatých nanočásticích (drug delivery)
- ▶ LCC NCBR: vývoj metod pro studium enzymatických reakcí pomocí ReaxFF

# Vybrané aplikace ReaxFF

## Cvičení: Spalování methanu

- ▶ `$ cd /scratch/$LOGNAME`
- ▶ `$ module add adf`
- ▶ `$ export SCMLICENSE=/home/tootea/c8855.txt`
- ▶ `$ adfinput`
- ▶ Překliknout oranžové políčko na “ReaxAMS”
- ▶ [www.scm.com](http://www.scm.com) → Support → ReaxFF Tutorials → Reaction networks
- ▶ Následovat kroky 1-4