

C7790

Počítačová chemie a molekulové modelování I

C7800 Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

4. Plochy potenciální energie I

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

Národní centrum pro výzkum biomolekul, Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno

Obsah - přednáška

➤ Výpočetní chemie

definice, výpočetní chemie versus experiment, přehled řešených projektů, experimentální metody s atomárním a jednomolekulárním rozlišením

➤ Kvantová mechanika I

stručný úvod, Bornova-Oppenheimerova aproximace, koncept hyperploch potenciální energie, stručný přehled metod pro výpočet potenciální energie

➤ Struktura

struktura, vizualizace, formáty, typy souřadnic (interní, kartézské)

➤ Plochy potenciální energie I

definice, stacionární body, jejich charakterizace a význam, optimalizační metody, lokální a globální minima

➤ Kvantová mechanika II

volná částice, tuhý rotátor, harmonický oscilátor, atom vodíku, variační a poruchové metody, Hartree-Fockova metoda, semiempirické metody

➤ Plochy potenciální energie II

reakční cesty a konformační přeměny, reakční koordináta, hledání tranzitních stavů, vztah potenciální energie k termodynamickým veličinám, primární a sekundární izotopový efekt

➤ Molekulová mechanika I

silová pole, vazebné a nevazebné interakce, dalekodosahové interakce, bodové náboje, přehled silových polí

➤ Molekulová dynamika

vývoj systému v čase, pohybové rovnice, přehled integračních metod, vlastnosti systému, termostaty, barostaty

➤ Kvantová mechanika III

post-HF metody (MP_x, CC), CBS, DFT metody, korekce disperzních interakcí, BSSE

➤ Molekulová mechanika II

dalekodosahové interakce, modelování rozpouštědel, polarizovatelná silová pole

Opakování

$$\hat{H} \phi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}$$

časově závislá Schrödingerova rovnice

Opakování

$$\hat{H} \phi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}$$

časově závislá Schrödingerova rovnice

$$\phi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}) f(t)$$

časově nezávislá Schrödingerova rovnice

$$\hat{H} \psi_k(\mathbf{x}) = E_k \psi_k(\mathbf{x})$$

system se může nacházet v několika kvantových stavech
stav je popsán vlnovou funkcí Ψ a má energii E

Opakování

$$\hat{H} \phi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}$$

časově závislá Schrödingerova rovnice

$$\phi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}) f(t)$$

časově nezávislá Schrödingerova rovnice

Bornova- Oppenheimerova aproximace

$$\hat{H} \psi_k(\mathbf{x}) = E_k \psi_k(\mathbf{x})$$

$$\psi(\mathbf{x}) = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})$$

$$\hat{H}_e \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

pohyb elektronů ve statickém poli jader
elektronové vlastnosti systému

$$\hat{H}_R \chi_l(\mathbf{R}) = E_{VRT, l} \chi_l(\mathbf{R})$$

pohyb jader v efektivním poli elektronů
vibrace, rotace, translace

Opakování

$$\hat{H}_e \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

pohyb elektronů ve statickém poli jader
elektronové vlastnosti systému

$$\hat{H}_R \chi_l(\mathbf{R}) = E_{VRT, l} \chi_l(\mathbf{R})$$

pohyb jader v efektivním poli elektronů
vibrace, rotace, translace

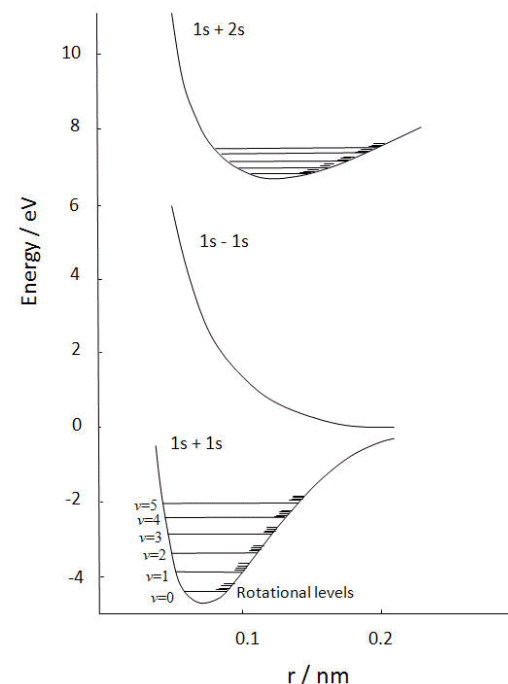
elektronická složka energie

vibračně, rotačně,
translační složka
energie

$$E_k = E_m(R_{opt, m}) + E_{VRT, l}$$

výsledná energie stavu

optimální geometrie jader,
při které je E_m minimální



Opakování

$$\hat{H}_e \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

pohyb elektronů ve statickém poli jader
elektronové vlastnosti systému

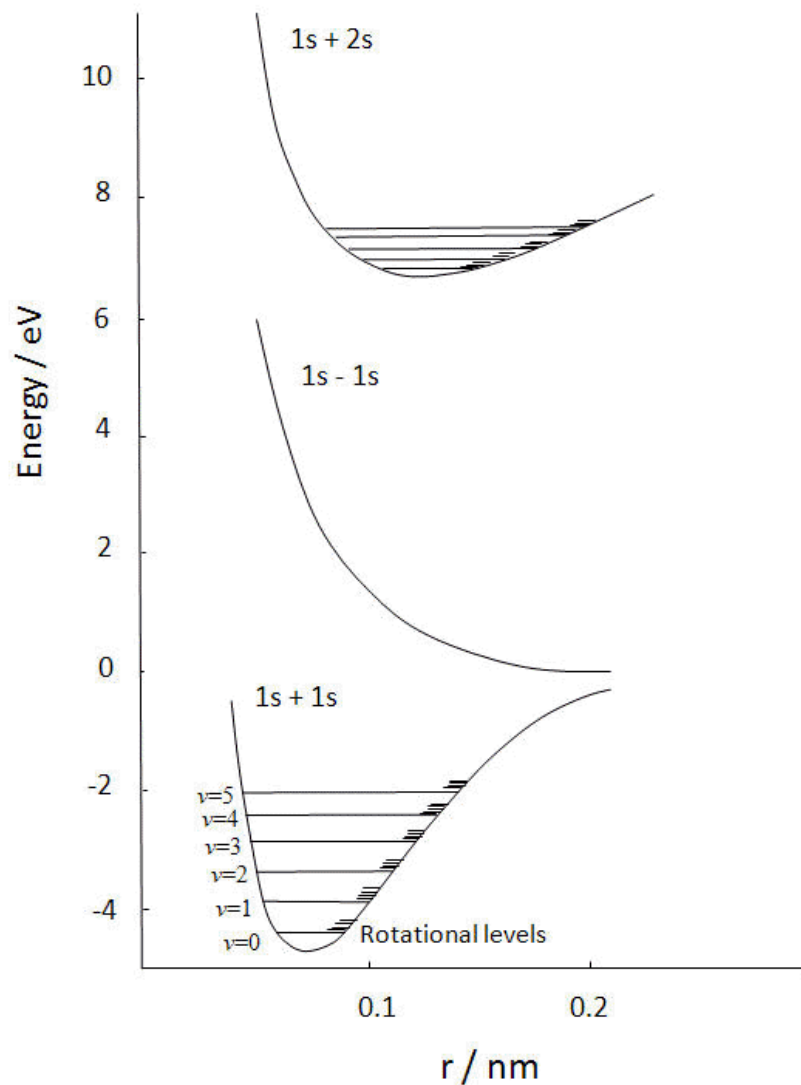
$$\hat{H}_R \chi_l(\mathbf{R}) = E_{VRT,l} \chi_l(\mathbf{R})$$

pohyb jader v efektivním poli elektronů
vibrace, rotace, translace

je možné obdobným
způsobem dále rozdělit na
samostatné příspěvky
vibrační, rotační a translační

$$E_{VRT,l} = E_{V,i} + E_{R,j} + E_{T,k}$$

Úkol



Určete základní energie stavů $1s+1s$ a $1s+2s$

Nápověda

- vibrační energie je kvantována

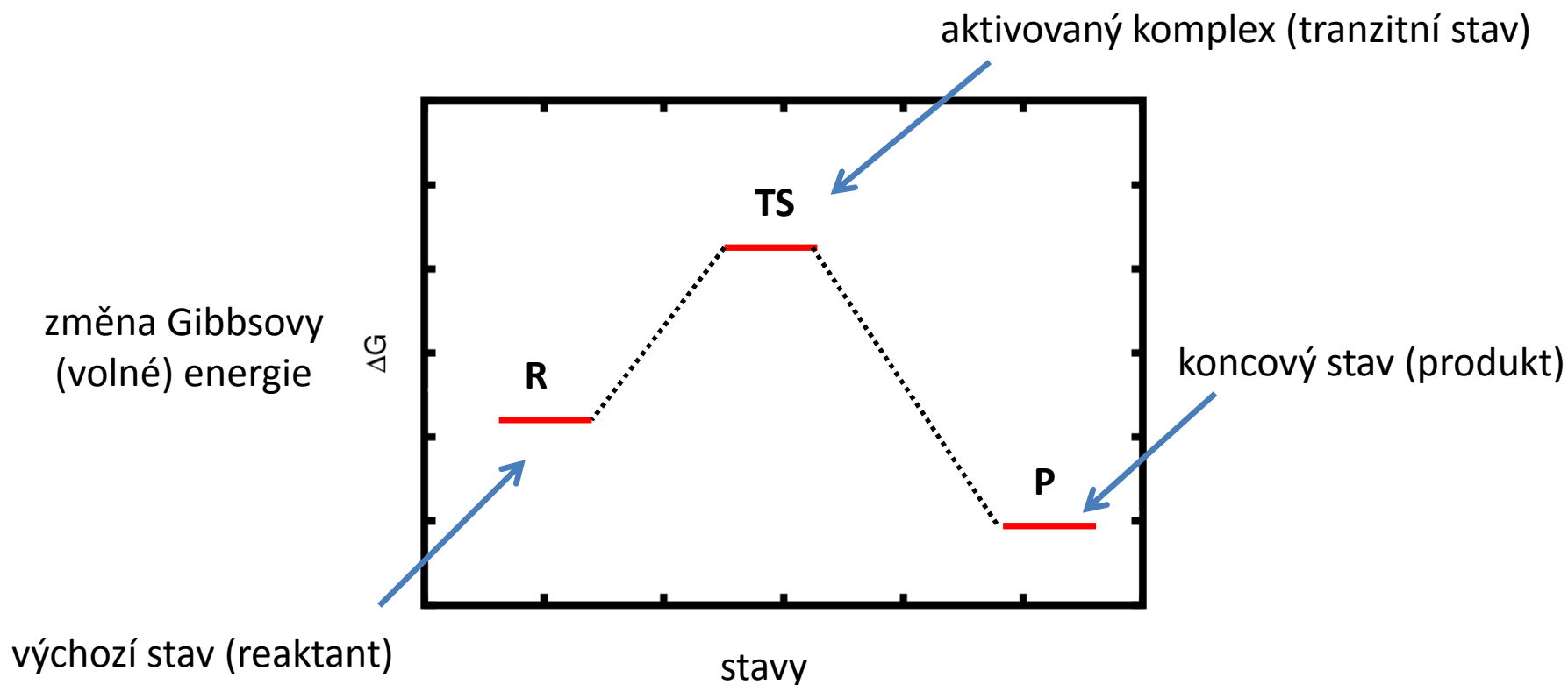
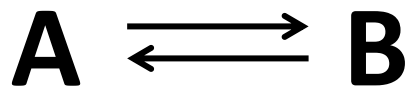
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad \text{kvantové vibrační číslo } 0, 1, 2, \dots$$

- rotační a translační stavy nebudeme uvažovat

Termodynamika

velmi velmi stručný přehled

Termodynamika chemického procesu



Gibbsova (Helmholtzova, volná) energie systému je důležitou termodynamickou vlastností systému. Jedná se o **stavovou funkci**.

Termodynamika

Stav systému je určen, pokud jsou známy všechny vlastnosti, nutné k jeho úplnému termodynamickému popisu.

Termodynamické vlastnosti systému jsou **stavovými funkcemi**. Jejich hodnoty nezávisí na cestě po níž se systém do daného stavu dostal.

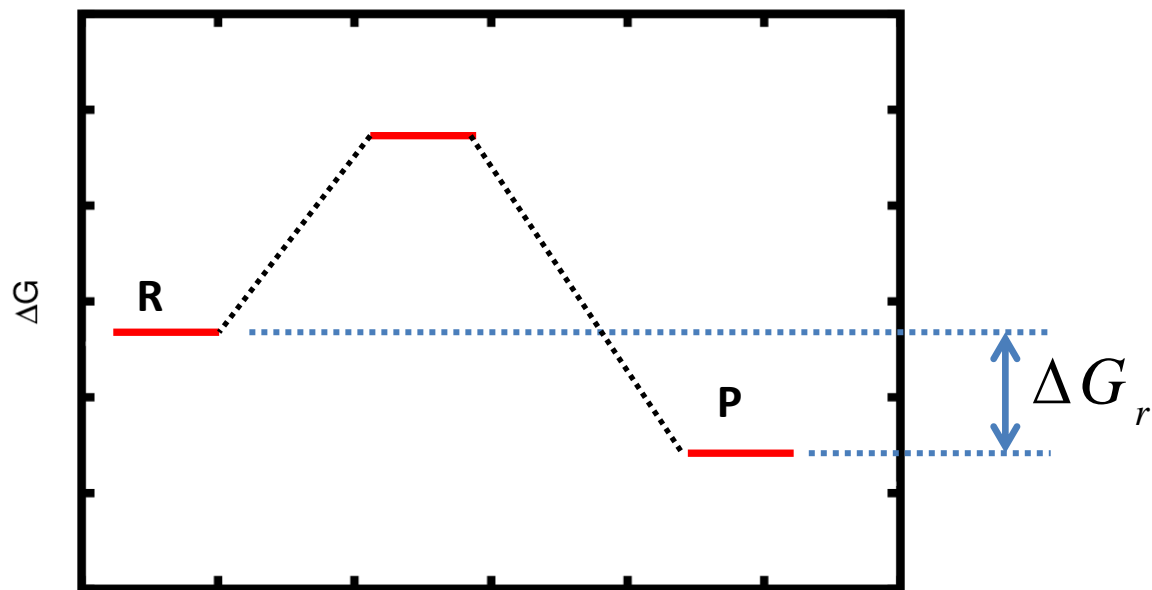
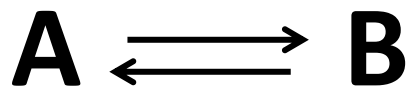
Termodynamické vlastnosti se dělí do dvou skupin, na vlastnosti **extenzivní** a **intenzivní**.

Extenzivní vlastnosti závisí na hmotě systému a jsou aditivní. Hodnota extenzivní vlastnosti je rovna součtu hodnot jednotlivých částí, ze kterých je systém složen. Příkladem je hmotnost, energie, objem.

Intenzivní vlastnosti nezávisí na velikosti ani hmotě systému a jsou tedy neaditivní. Příkladem je teplota, tlak, koncentrace.

V termodynamice se čas nebere v potaz, všechny termodynamické veličiny jsou v čase neměnné. Vývoj systému v čase studuje **nerovnovážná termodynamika**.

Rovnováha



reakční Gibbsova energie

$$\Delta G_r = -RT \ln K$$

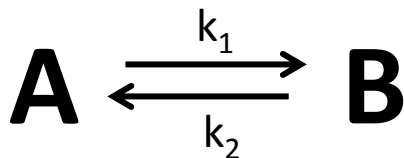
rovnovážná konstanta

$$K = \frac{\{B\}_r}{\{A\}_r} \approx \frac{[B]_r}{[A]_r}$$

aktivity koncentrace
za rovnováhy

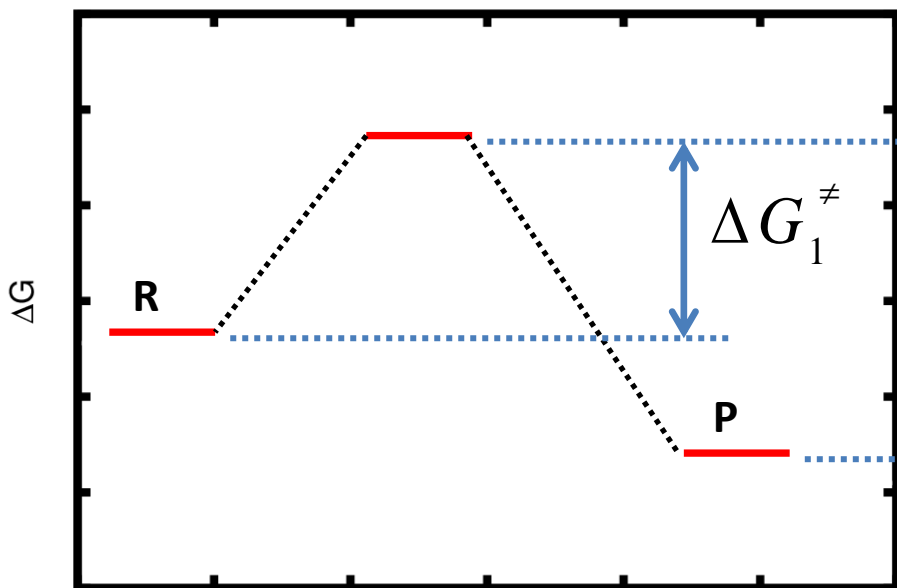
R – univerzální plynová konstanta, T – absolutní teplota

Kinetika



Eyringova rovnice

aktivační Gibbsova energie



$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

κ transmisní koeficient (v ideální situaci 1)

k rychlostní konstanta

rychlost reakce

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

R – univerzální plynová konstanta, T – absolutní teplota, h – Planckova konstanta,
 k_B – Boltzmannova konstanta

Rozsah reakce

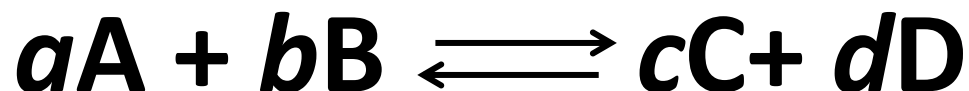
Rozsah reakce ξ je definován jako změna látkového množství dané látky v poměru k jejímu stechiometrickému koeficientu:

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

Znaménková konvence:

koncový stav – kladná hodnota
výchozí stav – záporná hodnota

Příklad:

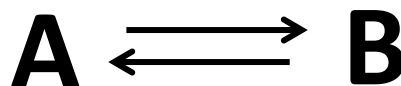


Počáteční stav: $n_{0,A}$; $n_{0,B}$

$$\xi = \frac{n_A - n_{0,A}}{-a} = \frac{n_B - n_{0,B}}{-b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

Cvičení I

1. Určete rovnovážné složení reakční směsi za standardních podmínek pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že Gibbsova reakční energie je 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 a 10 kcal/mol. Výchozí látkové množství látky A je 0,001 mol. Objem reakční směsi, který je během reakce neměnný, je 1 litr. Dále určete rozsah reakce a poměr koncentrací látky B k látce A. Výsledky diskutuje.



k řešení použijte
tabulkový kalkulátor

2. Určete rovnovážné složení reakční směsi za standardních podmínek pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že Gibbsova reakční energie je 10 kcal/mol. Výchozí látkové množství látky A je 0,001 mol a látky B je 10^{-5} mol. Objem reakční směsi, který je během reakce neměnný, je 1 litr. Určete rozsah reakce.



domácí úkol

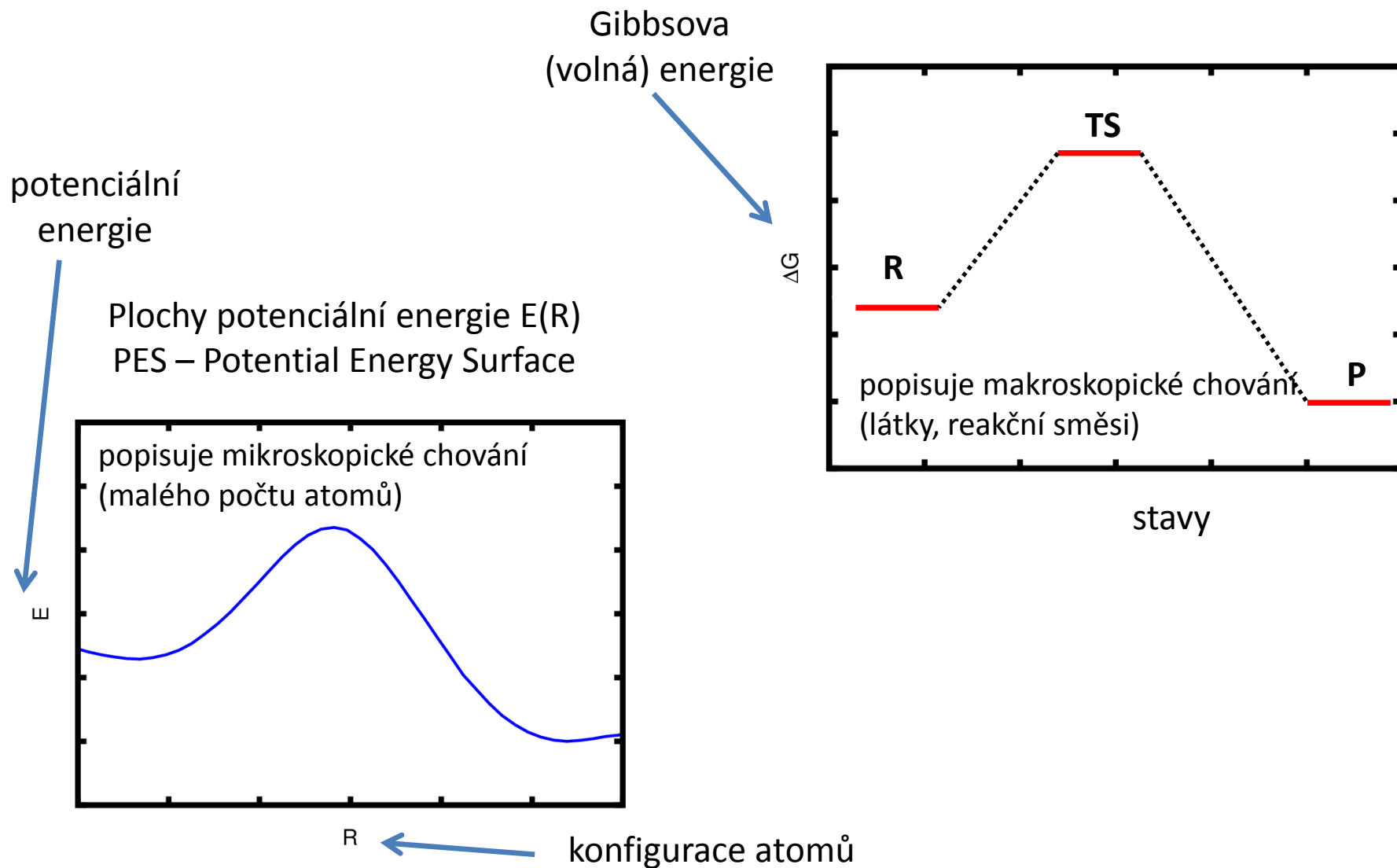
Cvičení II

1. Určete kolikrát se níže uvedená reakce zpomalí pokud se aktivační Gibbsova energie zvýší o 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 a 10 kcal/mol. Uvažujte standardní podmínky. Výsledky diskutujte.

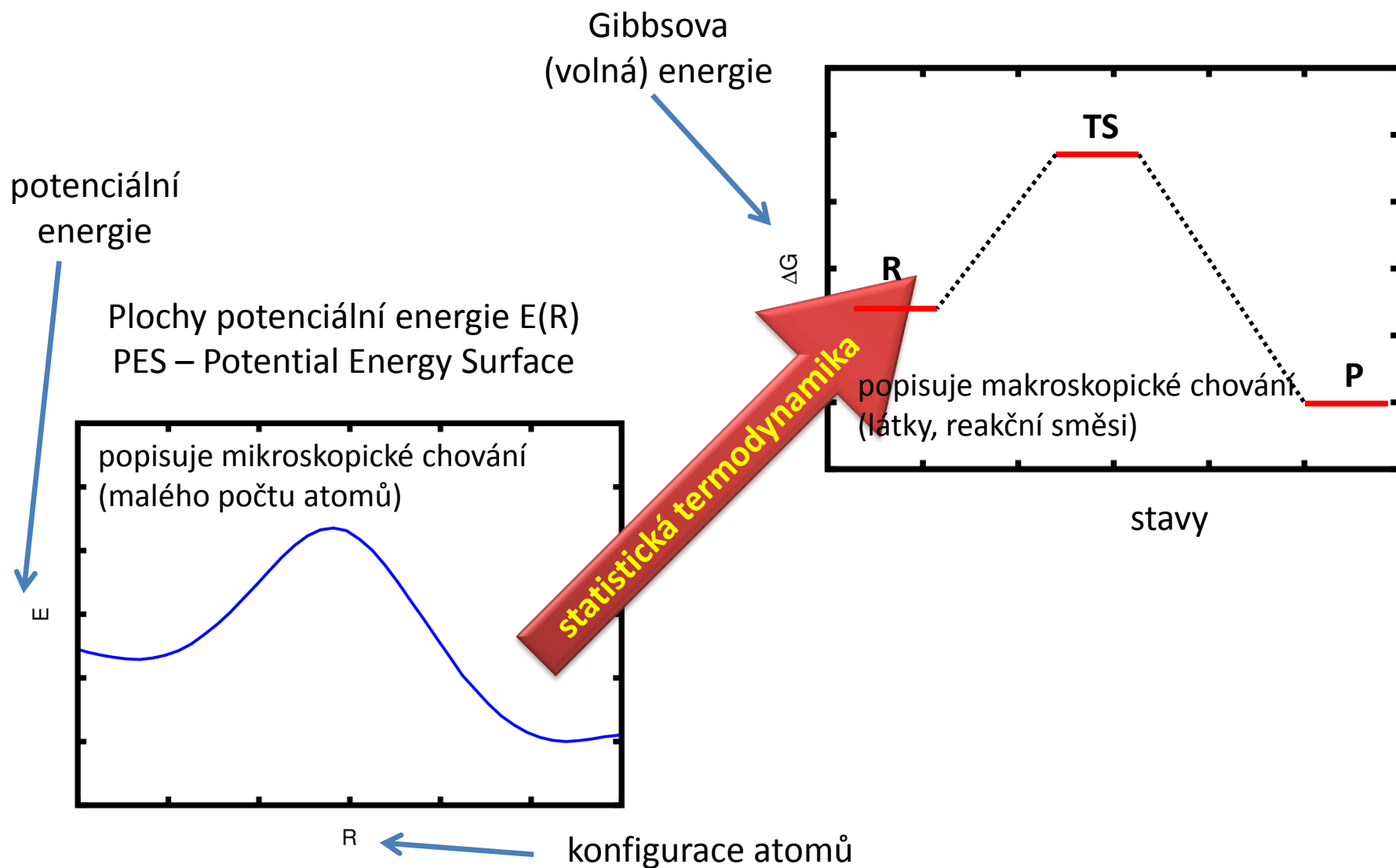


**k řešení použijte
tabulkový kalkulátor**

PES vs Volná energie



PES vs Volná energie



Statistická termodynamika

Kanonická partiční funkce:

Suma jde přes všechny mikrostavy.

$$Q = \sum_{j=1}^K e^{-\beta E_j}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Pomocí partiční funkce lze určit celou řadu termodynamických vlastností systému.

Helmholtzova energie F:

$$F = -k_B T \ln Q$$

Vnitřní energie:

$$U = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{N,V}$$

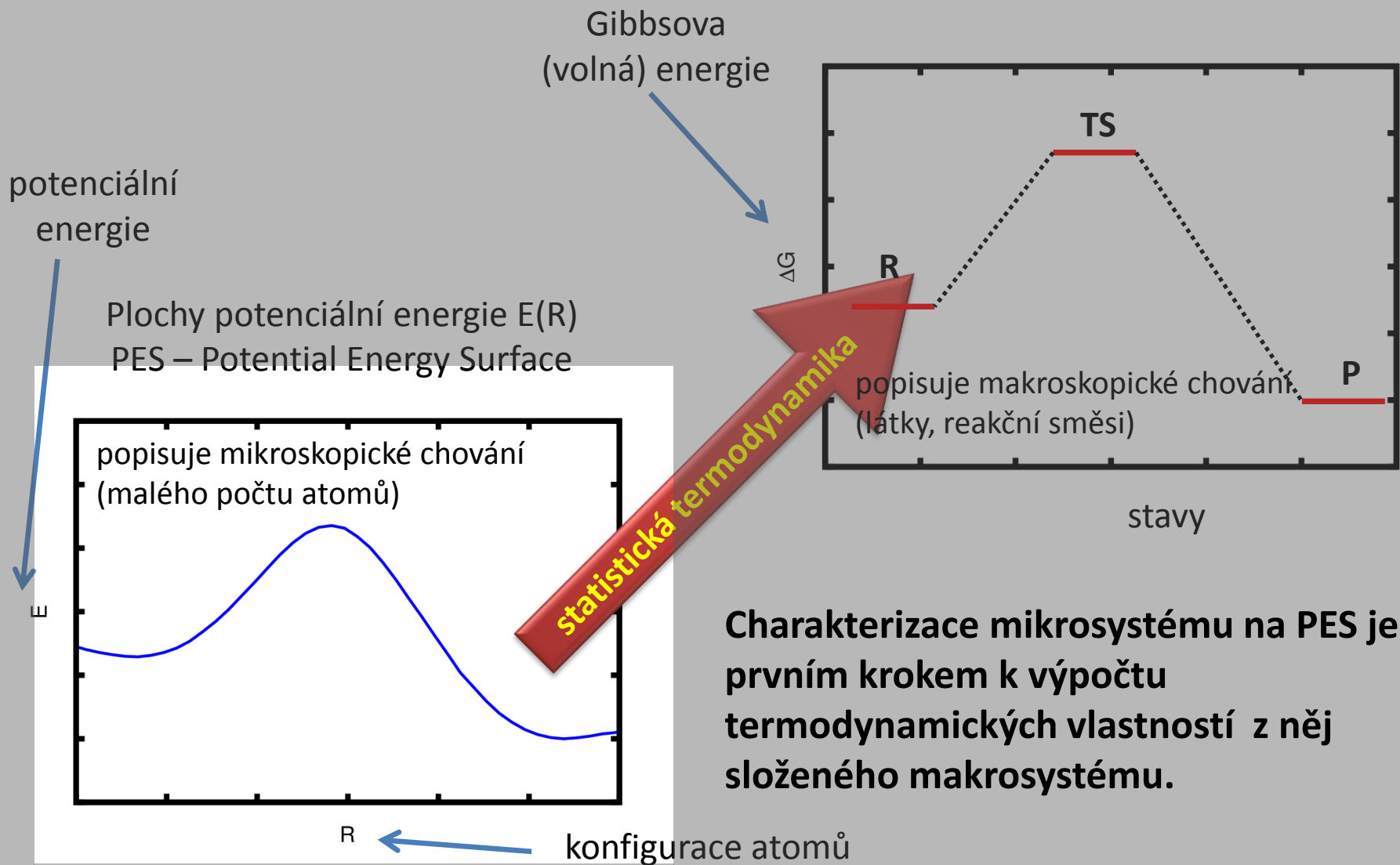
Entropie:

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q$$

k_B – Boltzmannova konstanta, T – absolutní teplota

C8863 Výpočty volných energií

PES vs Volná energie

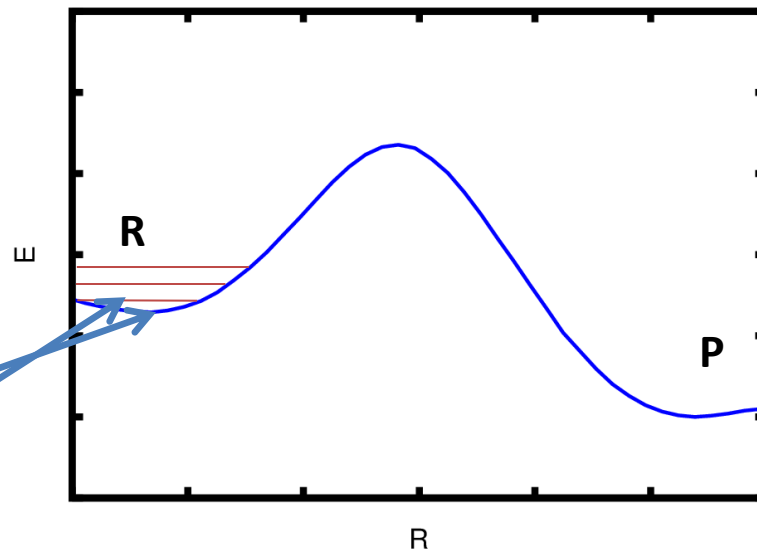


Aproximace

Uvažujme jen nejnižše položený mikrostav.

$$Q = \sum_{j=1}^K e^{-\beta E_j} \approx e^{-\beta E_0}$$

$$F = -k_B T \ln Q \approx -k_B T \ln e^{-\frac{E_0}{k_B T}} = E_0$$



$$F_R \approx E_{0,R} = E(R_{opt,R}) + E_{V,R}$$

energetické
minimum nulový
vibrační stav

$$F_P \approx E_{0,P} = E(R_{opt,P}) + E_{V,P}$$

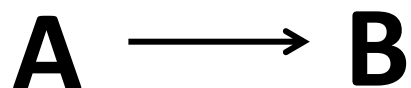
Reakční Helmholtzova energie: $\Delta F_r = F_R - F_P \approx E_{R,0} - E_{P,0}$

Jedná se o **velmi hrubou aproximaci**, která zcela zanedbává termální efekty (entropii). Podobným způsobem lze postupovat pro aktivační volnou energii. Aproximaci lze dále prohloubit tím, že se neuvažuje nulový vibrační stav.

Cvičení

1. Určete změnu reakční entropie pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že budete uvažovat pouze jeden mikrostav pro každý termodynamický stav.

domácí úkol



PES

Plochy potenciální energie (Potential Energy Surface)

Vlastnosti

Vizualizace

Významné body na PES

Konfigurační prostor

$E(\mathbf{R})$

\mathbf{R} = bod v $3N$ rozměrném prostoru (N je počet atomů)

$$\mathbf{R} = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

kartézské souřadnice
prvního jádra (atomu)

jednotlivé souřadnice
jsou **stupni volnosti**
daného systému

Jednotlivé body tvoří konfigurační prostor. **Každý bod** v konfiguračním prostoru pak představuje **unikátní strukturu** daného systému.

Výpočet potenciální energie

Výpočet potenciální energie $E(R)$ je možný:

- aproximativním řešením Schrödingerovy rovnice (kvantová mechanika, QM)
- pomocí empirických silových polí (molekulová mechanika, MM)
- hybridním QM/MM přístupem
- pomocí zhrubených modelů

Výpočet potenciální energie

Výpočet potenciální energie $E(R)$ je možný:

- aproximativním řešením Schrödingerovy rovnice (kvantová mechanika, QM)
- pomocí empirických silových polí (molekulová mechanika, MM)
- hybridním QM/MM přístupem
- pomocí zhrubených modelů



pouze kategorie metod

Výpočet potenciální energie

Výpočet potenciální energie $E(\mathbf{R})$ je možný:

- aproximativním řešením Schrödingerovy rovnice (kvantová mechanika, QM)
 - HF metoda
 - post HF metody (MPn, CI, CC)
 - DFT metody (různé funkcionály)
- pomocí empirických silových polí (molekulová mechanika, MM)
 - formy a parametry silových polí
- hybridním QM/MM přístupem
 - rozhraní, typ QM-MM interakce, link atomy, ...
- pomocí zhrubených modelů

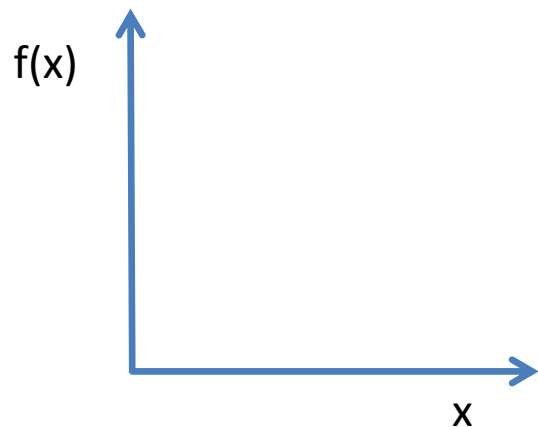
← stovky metod lišící se použitými aproximacemi

neovlivňují obecné zákonitosti/vlastnosti $E(\mathbf{R})$

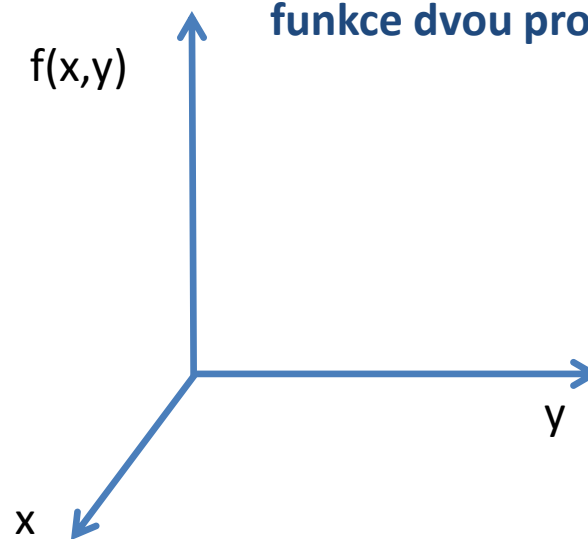
$E(\mathbf{R})$

Grafické zobrazení funkcí

funkce jedné proměnné

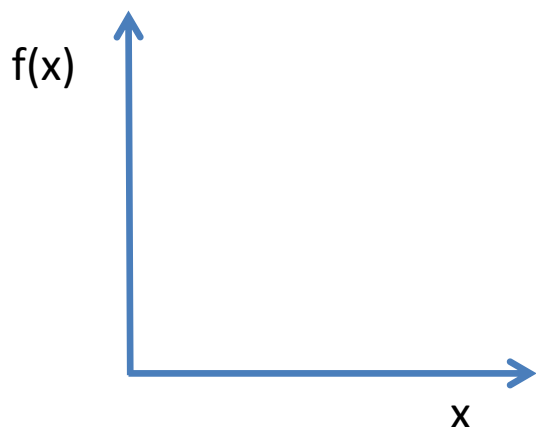


funkce dvou proměnných

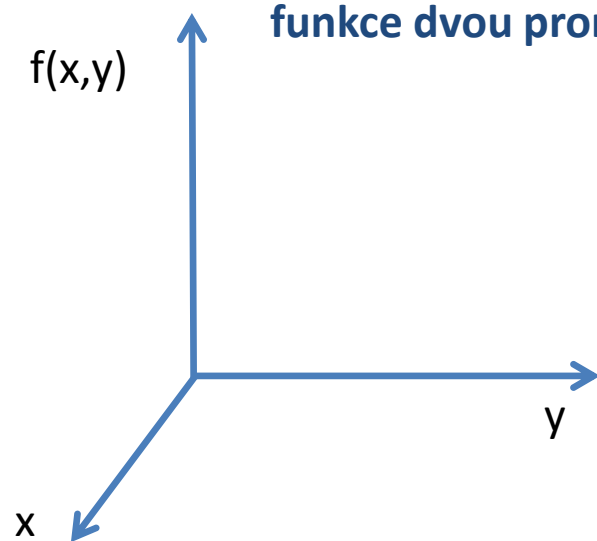


Grafické zobrazení funkcí

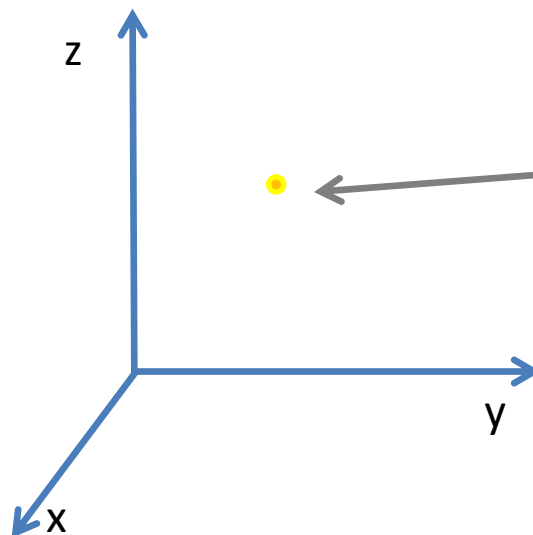
funkce jedné proměnné



funkce dvou proměnných



funkce tří proměnných
volumetrické zobrazení

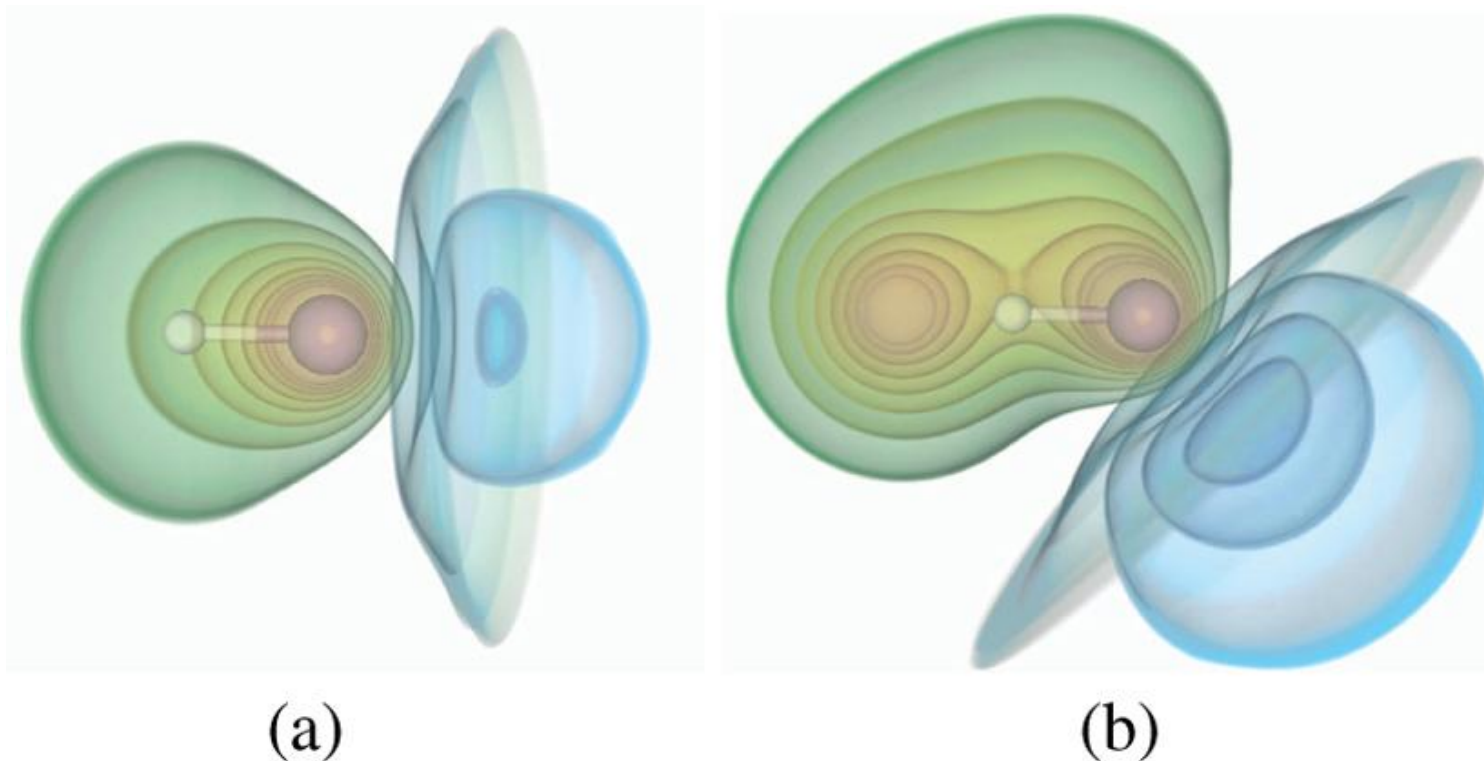


barva je reprezentací
funkční hodnoty

$f(x,y,z)$



Příklady volumetrického zobrazení



Renderings of the atomic orbitals for a molecule (LiH, H is the white atom) with boundary enhanced volume contours. (a) shows the atomic orbitals rendered with only 1 *s*, 2 *s*, and 2 *p_x* of Li. (b) shows the atomic orbitals rendered with 2 *p_y* of Li, and 1 *s* of H on top of (a).

Yun Jang; Varetto, U. Interactive Volume Rendering of Functional Representations in Quantum Chemistry. *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics* 2009, 15, 1579–5186.

Zobrazení E(R)

1 atom

$$E(x_1, y_1, z_1)$$

pouze volumetricky

2 atomy

$$E(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

nezobrazitelné

N atomů

$$E(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

Příklad:

enzym BsoBI má ~ 10000 atomů => 30000 stupňů volnosti,
pro vizualizaci by bylo nutné použít 30000+1 dimenzionální prostor

Vlastnost $E(R)$

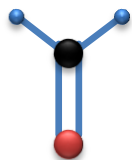
Potenciální energie je invariantní vůči:

- **posunutí** (translaci) celého systému
- **natočení** (rotaci) celého systému

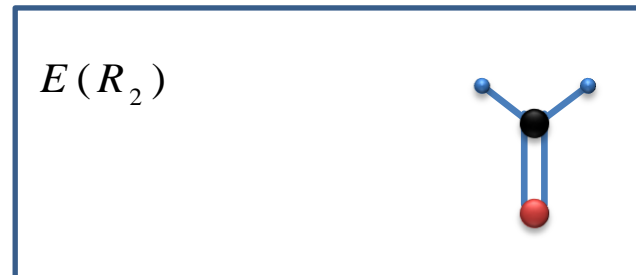
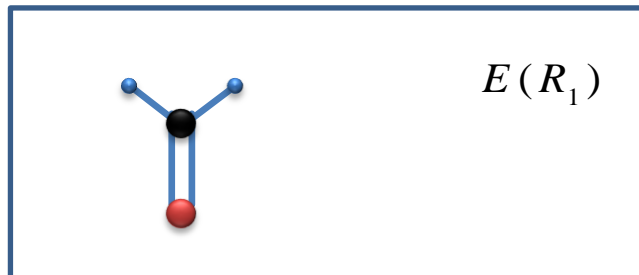


bez působení vnějších silových polí
(např. elektrostatické, magnetické, atd.)

Invariance vůči posunutí



HCHO



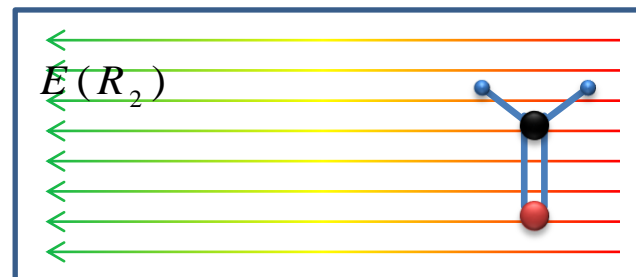
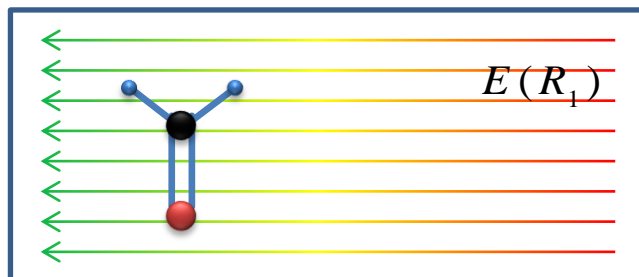
$$E(R_1) = E(R_2)$$

$$R_1 + T = R_2$$

$$T = \{x_T, y_T, z_T, x_T, y_T, z_T, \dots\}$$

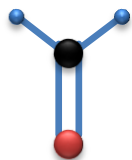
vektor posunutí

!!! Neplatí pro posun v silovém poli !!!

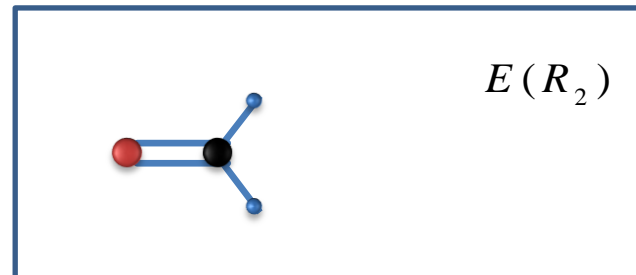
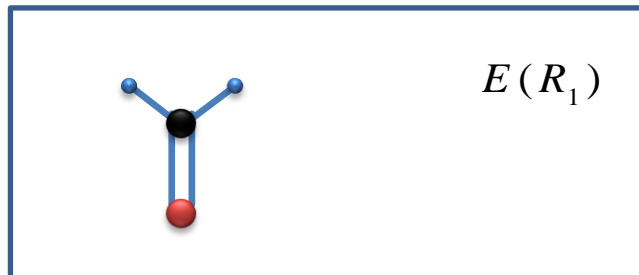


$$E(R_1) \neq E(R_2)$$

Invariance vůči natočení



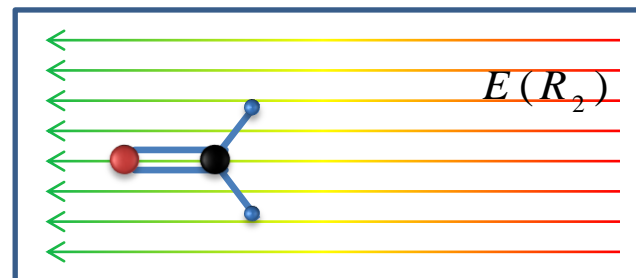
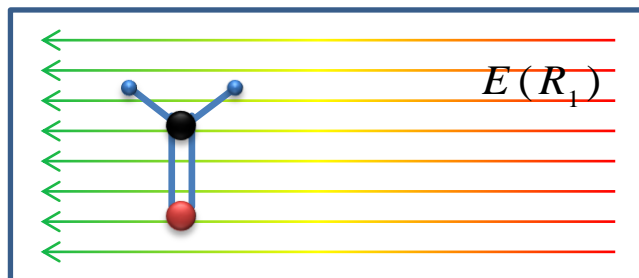
HCHO



$$E(R_1) = E(R_2)$$

rotační matice $\rightarrow \Theta R_1 = R_2$

!!! Neplatí pro rotaci v silovém poli !!!



$$E(R_1) \neq E(R_2)$$

Dvouatomová molekula

$$E(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

molekula vodíku



- tři translační stupně volnosti
- dva rotační stupně volnosti (molekula je lineární)

Dvouatomová molekula

$$E(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

$$6-5=1$$

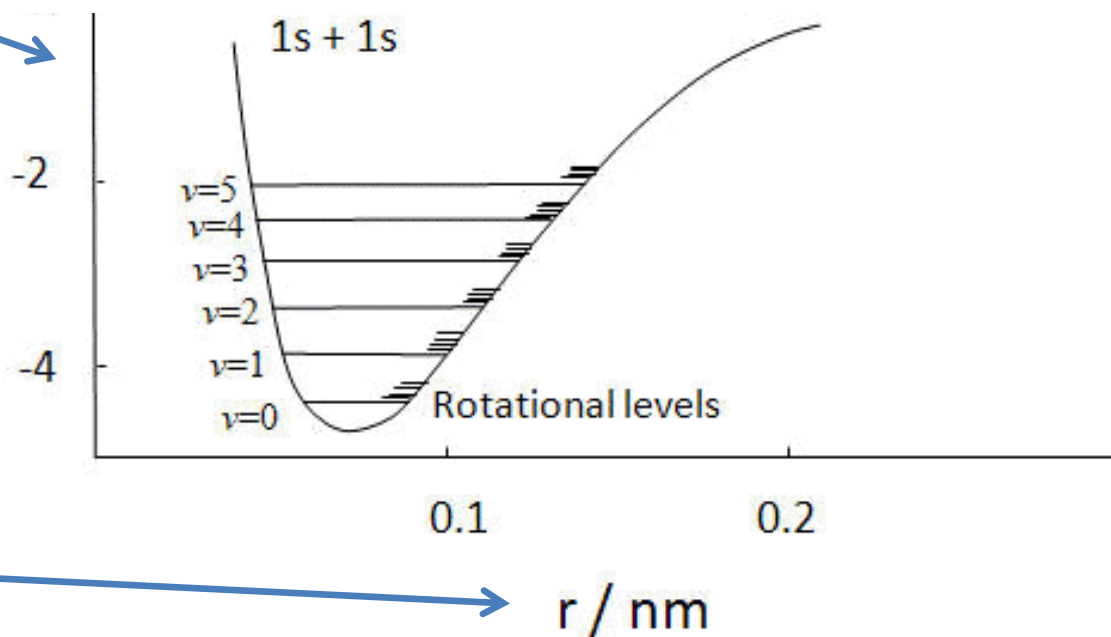
$$E(r)$$

molekula vodíku



- tři translační stupně volnosti
- dva rotační stupně volnosti (molekula je lineární)

molekula vodíku

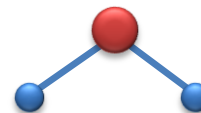


meziatomová vzdálenost

Tříatomová molekula

$$E(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3)$$

molekula vody



- tři translační stupně volnosti
- tři rotační stupně volnosti

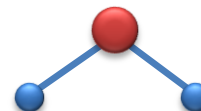
Tříatomová molekula

$$E(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3)$$

$$9-6=3$$

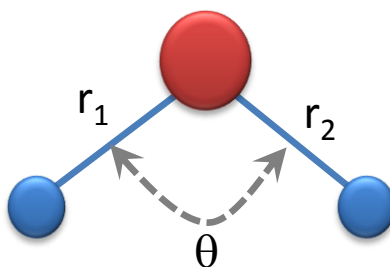
$$E(r_1, r_2, \theta)$$

molekula vody



- tři translační stupně volnosti
- tři rotační stupně volnosti

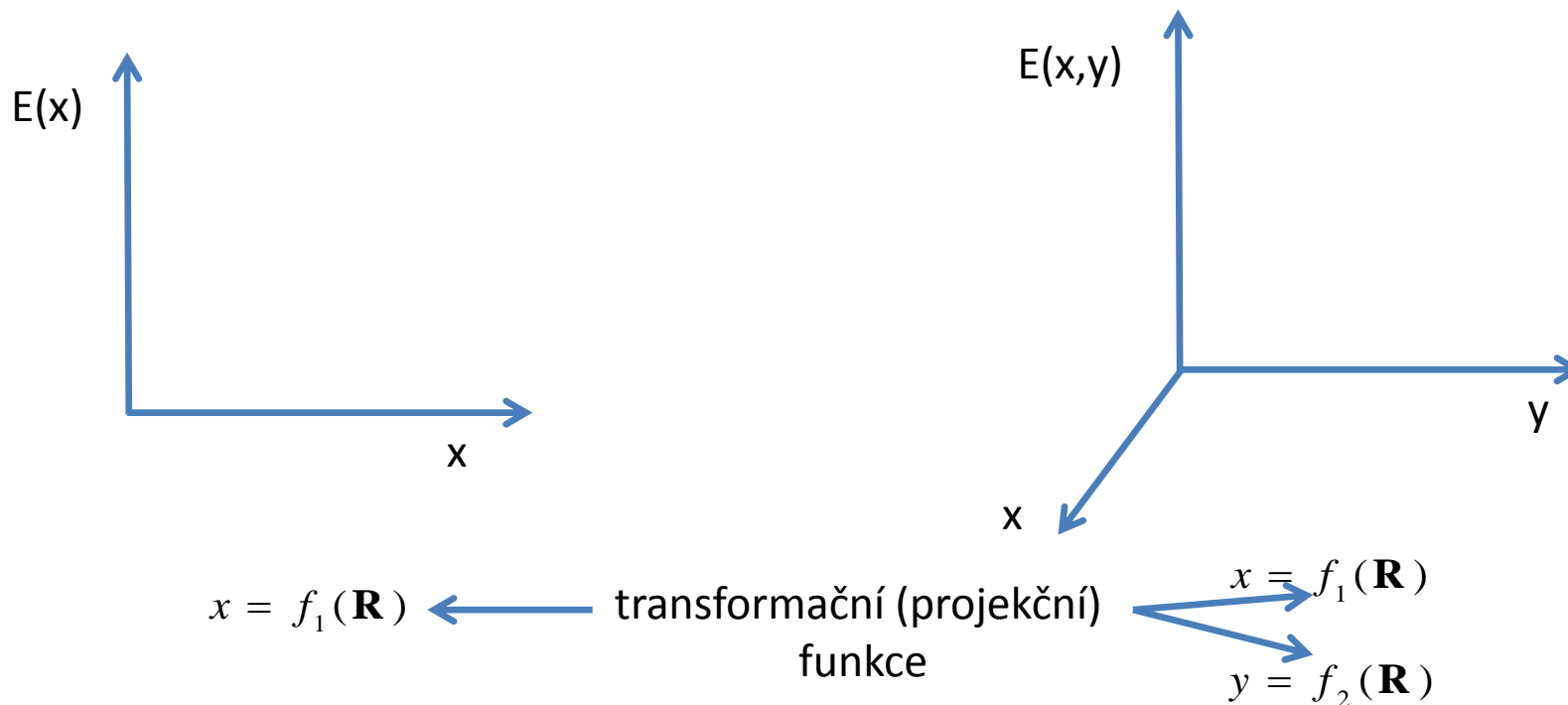
Interní souřadnice r_1, r_2, θ



zobrazitelné pouze volumetricky

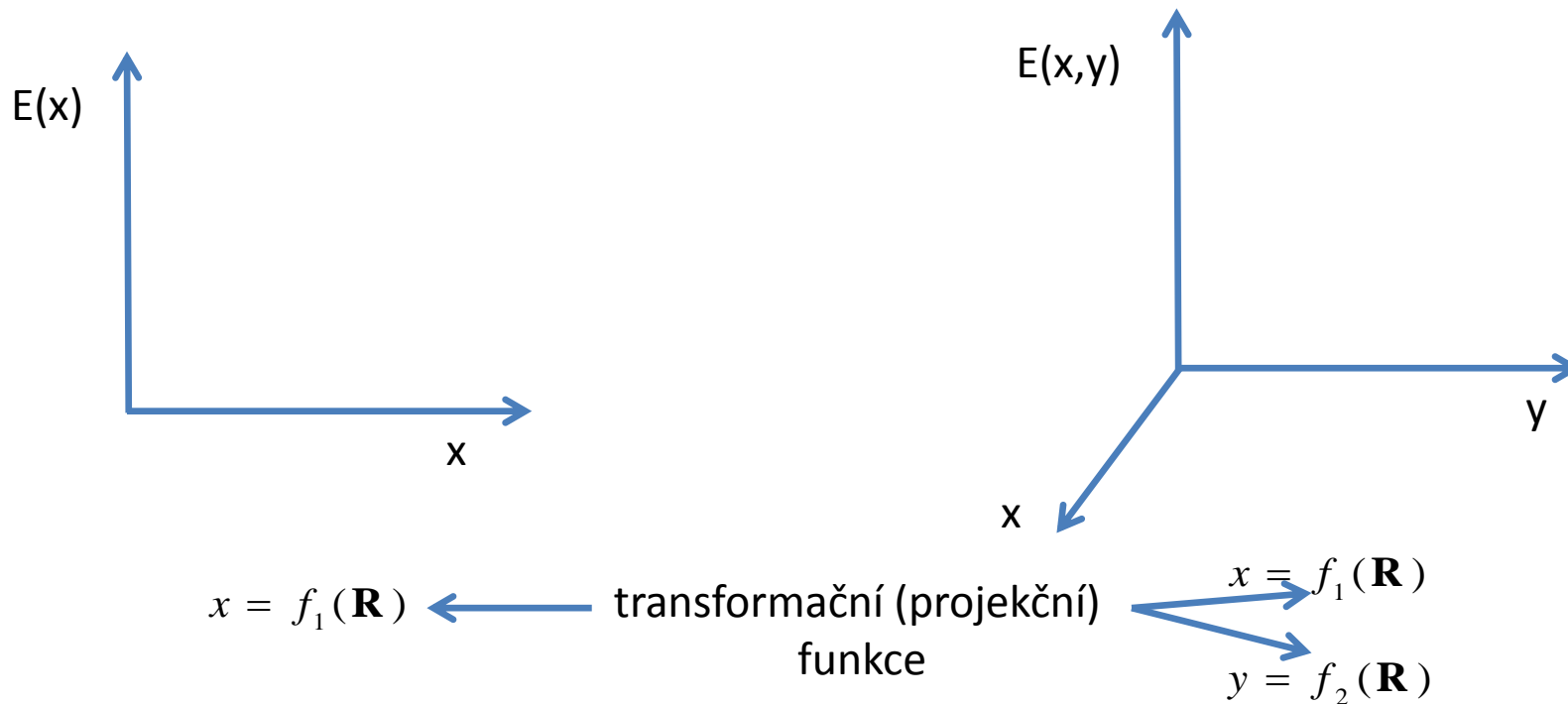
Grafické zobrazení E(R)

Funkce E(R) je **běžně nezobrazitelnou funkci**. Zobrazuje se z ní tedy pouze **relevantní část** v dvou či trojdimenzionálním prostoru, který co nejlépe vystihne studovaný problém.



Grafické zobrazení E(R)

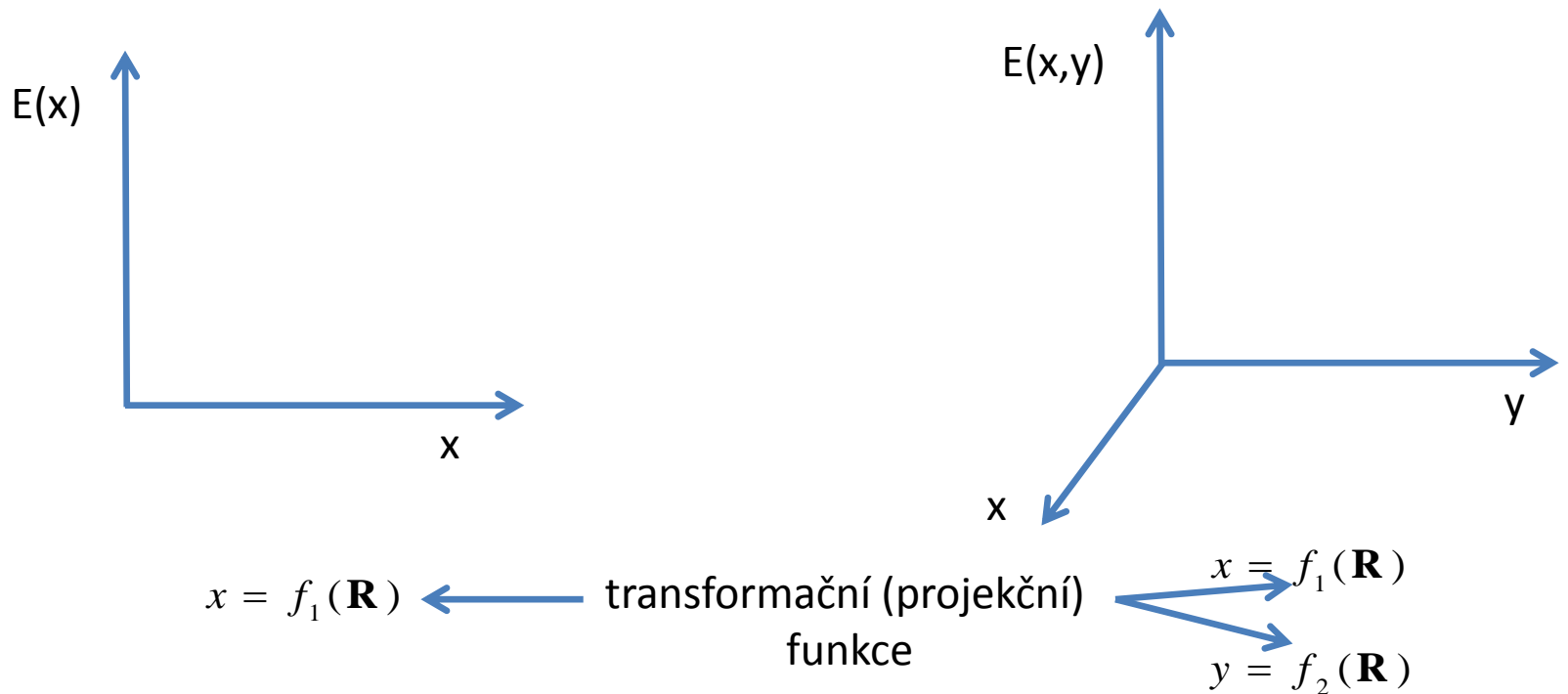
Funkce E(R) je **běžně nezobrazitelnou funkci**. Zobrazuje se z ní tedy pouze **relevantní část** v dvou či trojdimenzionálním prostoru, který co nejlépe vystihne studovaný problém.



Co ostatní stupně volnosti?

Grafické zobrazení E(R)

Funkce E(R) je **běžně nezobrazitelnou funkci**. Zobrazuje se z ní tedy pouze **relevantní část** v dvou či trojdimenzionálním prostoru, který co nejlépe vystihne studovaný problém.

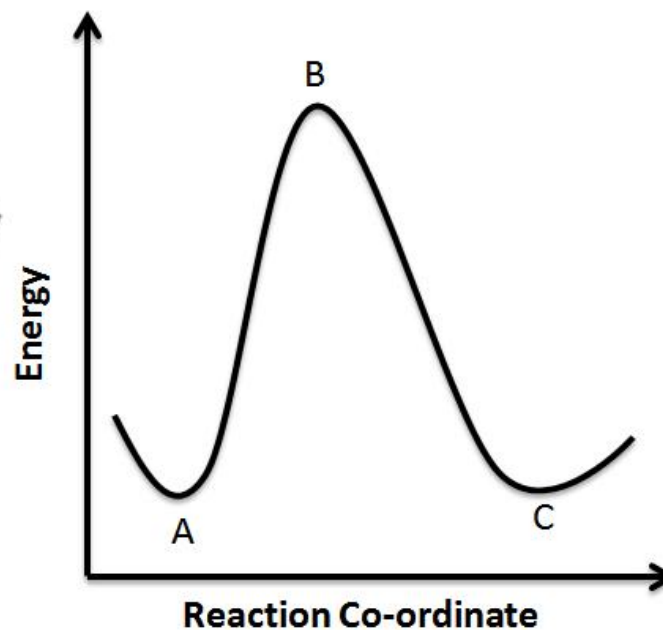
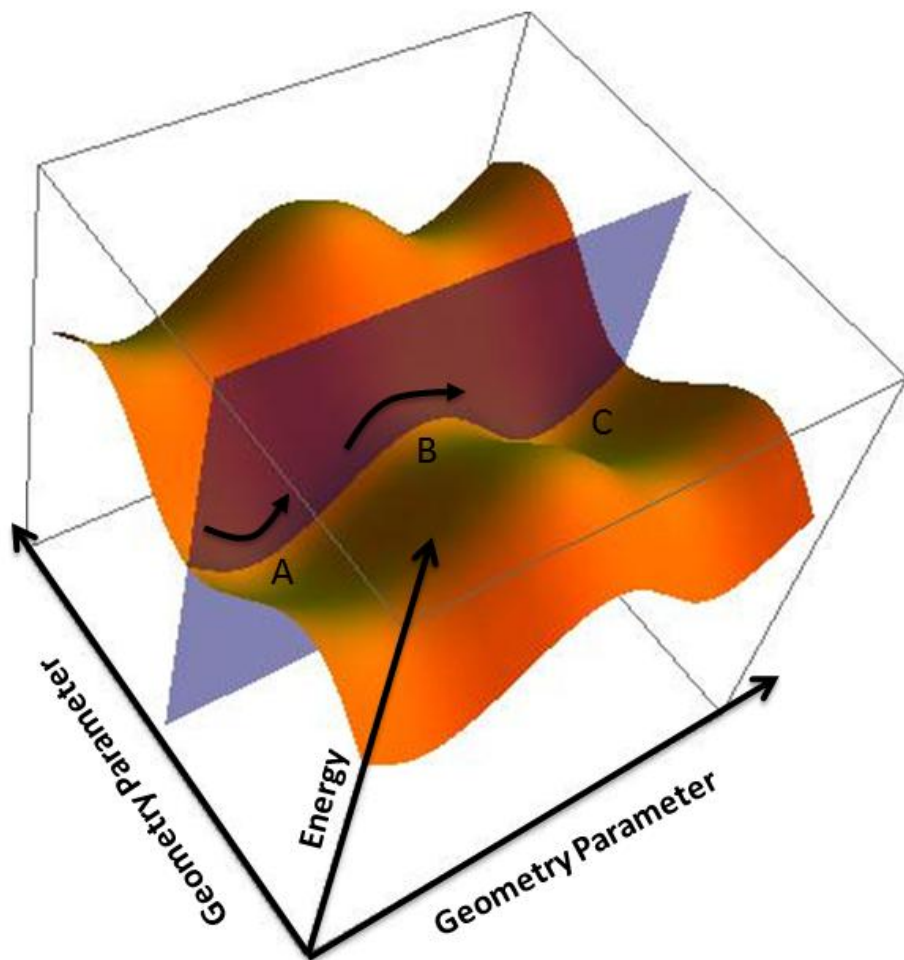


Co ostatní stupně volnosti?

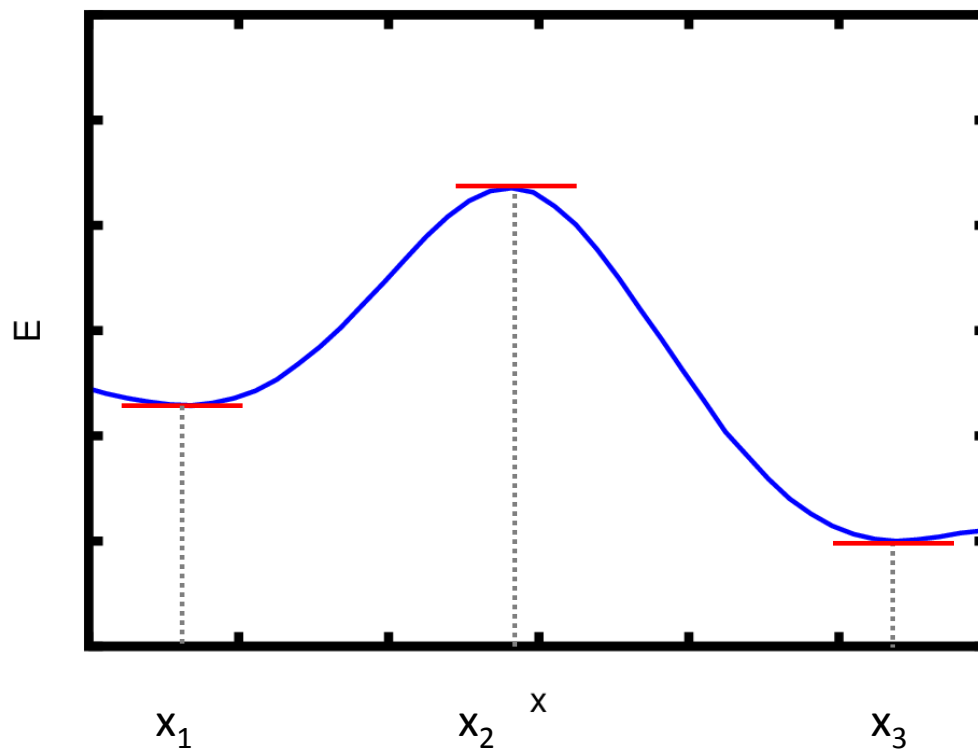
$$\mathbf{r}_c = f_2(\mathbf{R}) \longrightarrow \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{r}_c} = 0 \longleftarrow \mathbf{r}_c = f_3(\mathbf{R})$$

hodnota E(R) je vůči \mathbf{r}_c minimální

Ilustrativní příklad



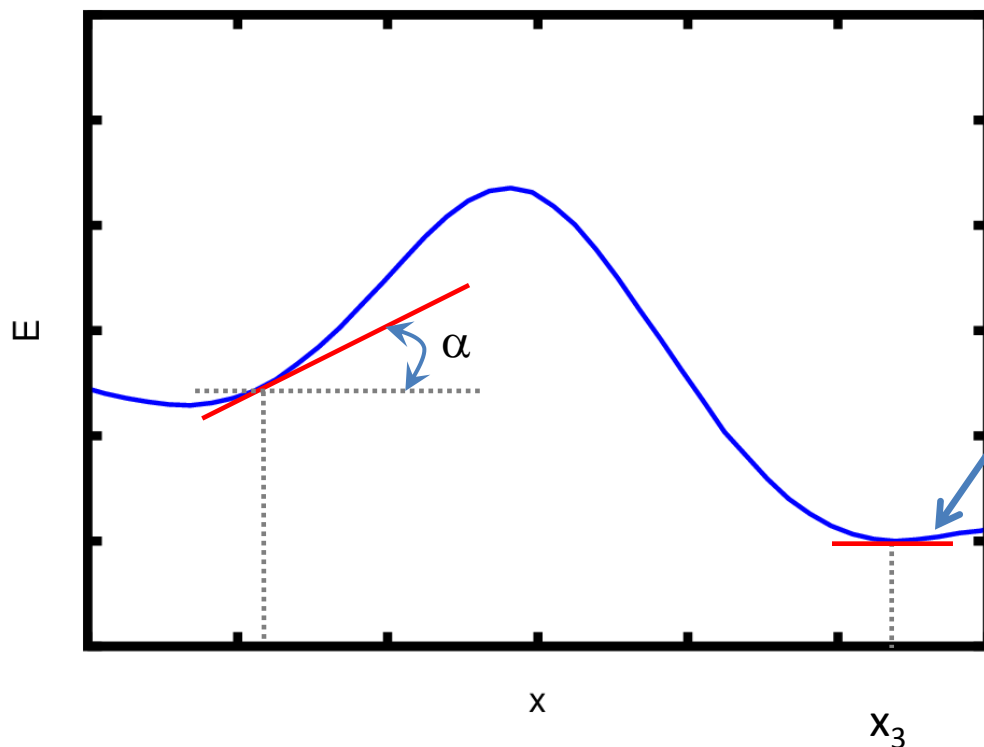
Stacionární body



x_1 , x_2 a x_3 jsou stacionární body (lokální extrémů funkce). Odvozují se od nich vlastnosti kvantových stavů systému.

$$E_k = E(x_1) + E_{VRT, l}$$

Stacionární body



tečna funkce $E(x)$ ve stacionárním bodě má nulovou směrnicí ($\alpha=0$)

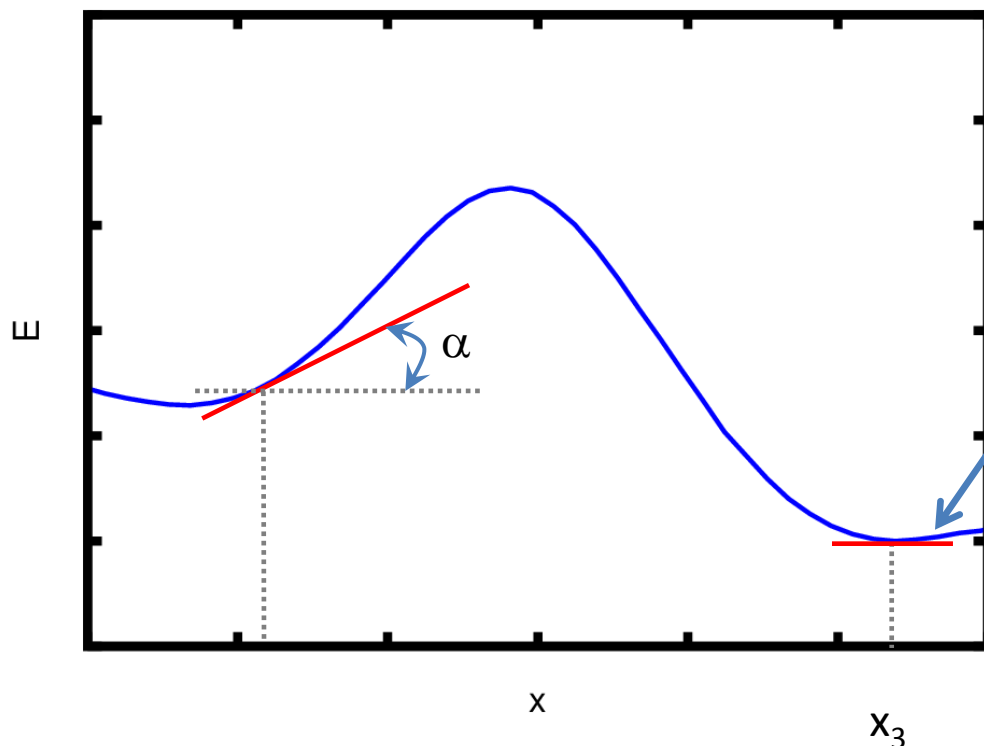
Směrnice funkce je dána gradientem funkce (tj. první derivací funkce)

$$\tan(\alpha) = \frac{\partial E(x)}{\partial x}$$

Podmínka nutná pro stacionární bod

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = 0$$

Stacionární body



tečna funkce $E(x)$ ve stacionárním bodě má nulovou směrnicí ($\alpha=0$)

$$\left. \frac{\partial E(x)}{\partial x} \right|_{x_3} = 0$$

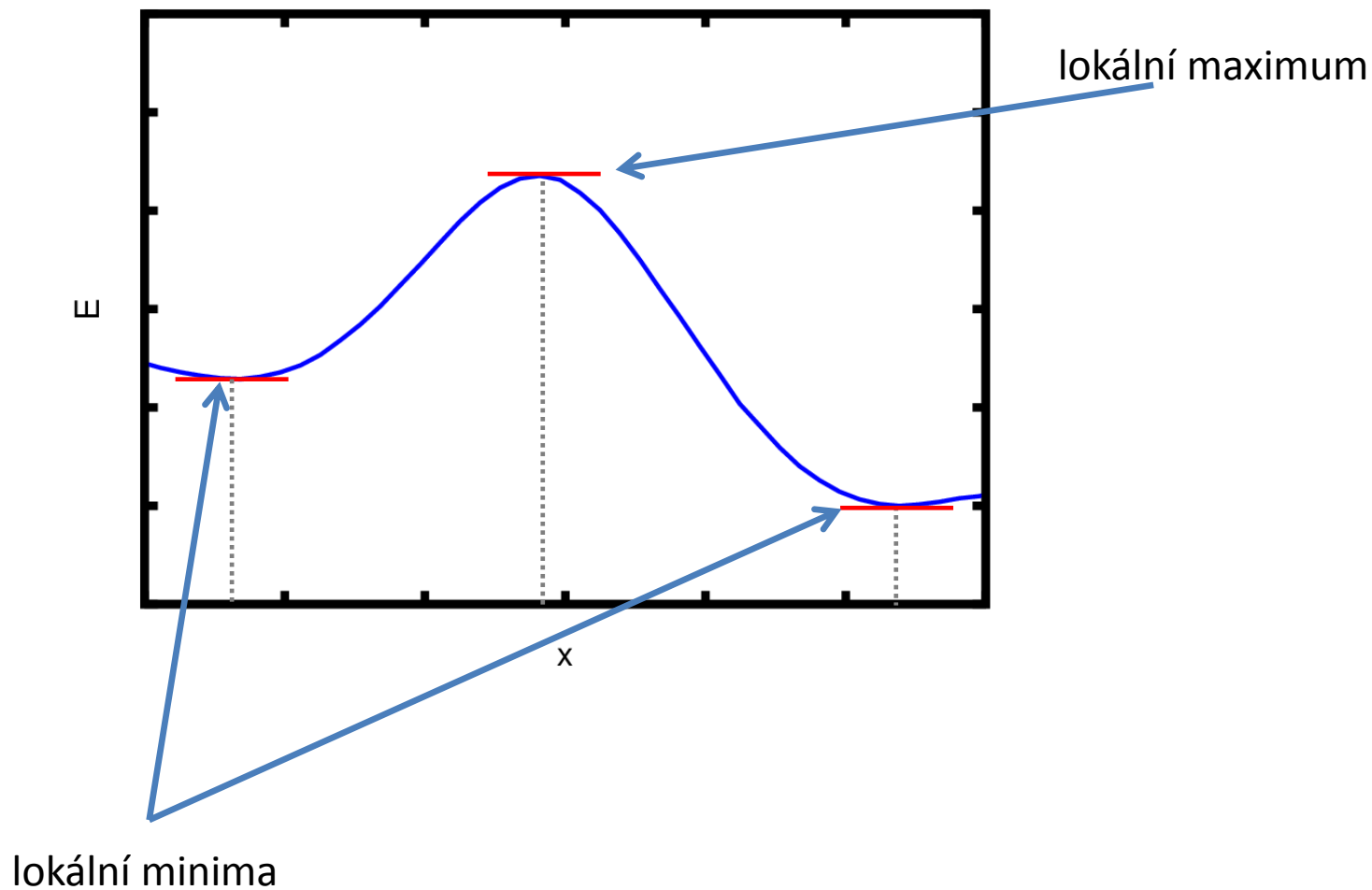
Směrnice funkce je dána **gradientem funkce** (tj. první derivací funkce)

$$\tan(\alpha) = \frac{\partial E(x)}{\partial x}$$

Podmínka nutná pro stacionární bod

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = 0$$

Typy stacionárních bodů



Určení typu stacionárního bodu

Taylorova řada:

$$E(x + \Delta x) = E(x) + \frac{\partial E(x)}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} (\Delta x)^2 + \dots$$

Určení typu stacionárního bodu

Taylorova řada:

$$E(x + \Delta x) = E(x) + \frac{\partial E(x)}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} (\Delta x)^2 + \dots$$

Ve stacionárním bodě:

$$E(x + \Delta x) = E(x) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} (\Delta x)^2 + \dots$$

gradient je nulový

kvadrát odchylky
je vždy kladný

Určení typu stacionárního bodu

Taylorova řada:

$$E(x + \Delta x) = E(x) + \frac{\partial E(x)}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} (\Delta x)^2 + \dots$$

Ve stacionárním bodě:

$$E(x + \Delta x) = E(x) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} (\Delta x)^2 + \dots$$

gradient je nulový

kvadrát odchylky
je vždy kladný

Hodnota funkce roste při vychýlení ze stacionárního bodu,
pokud má **druhá derivace v daném bodě kladnou hodnotu**.
Stacionární bod je pak **lokálním minimem**.

$$\frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} > 0$$

Hodnota funkce klesá při vychýlení ze stacionárního bodu,
pokud má **druhá derivace v daném bodě zápornou hodnotu**.
Stacionární bod je pak **lokálním maximem**.

$$\frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} < 0$$

Stacionární body

Lokální minimum:

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} > 0$$

Lokální maximum:

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} < 0$$

!!! podmínka nutná !!!

Cvičení

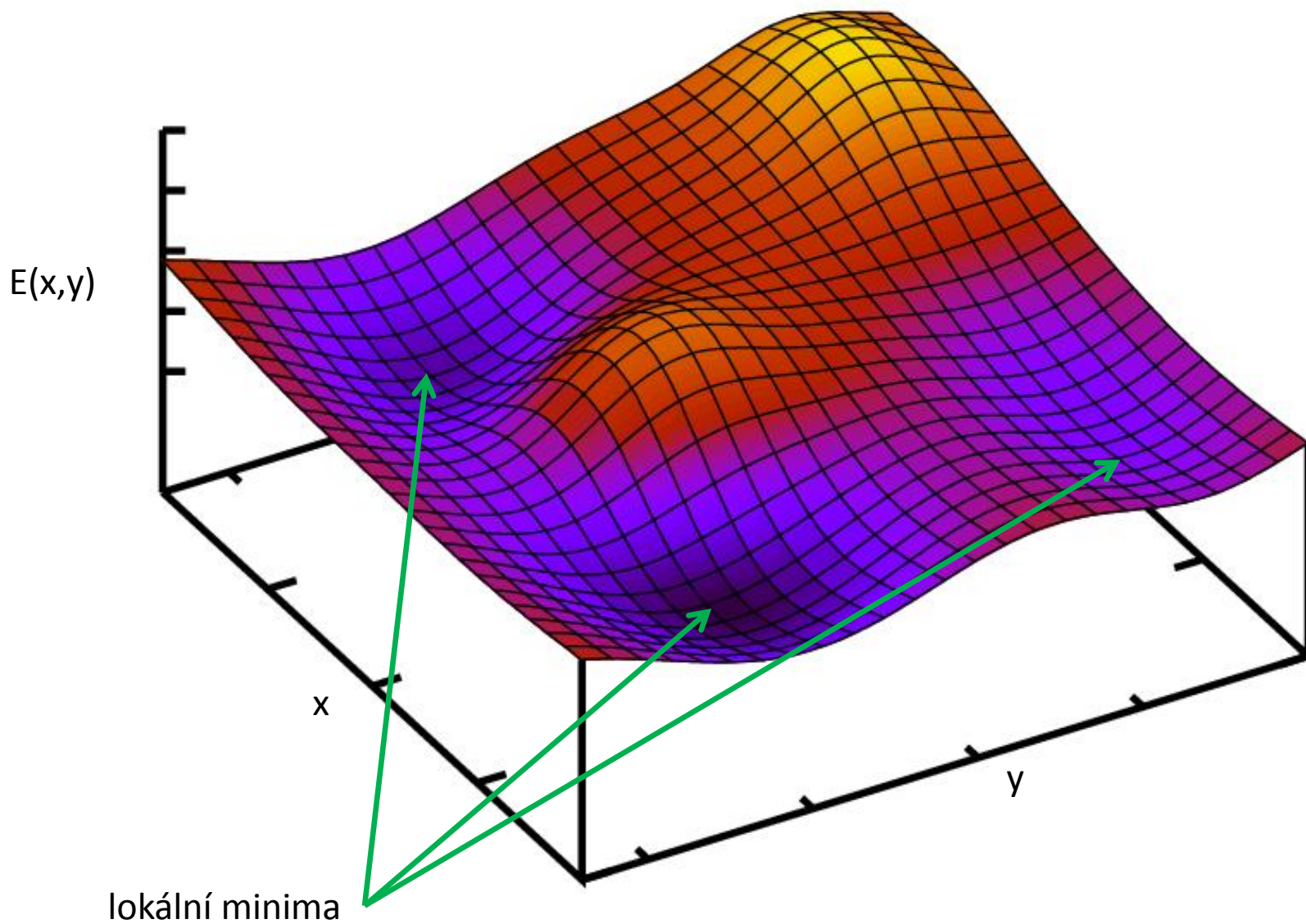
1) Pro níže uvedenou funkci určete charakter bodů s hodnotami:

$$E(x) = 15x^2 + 30x + 3$$

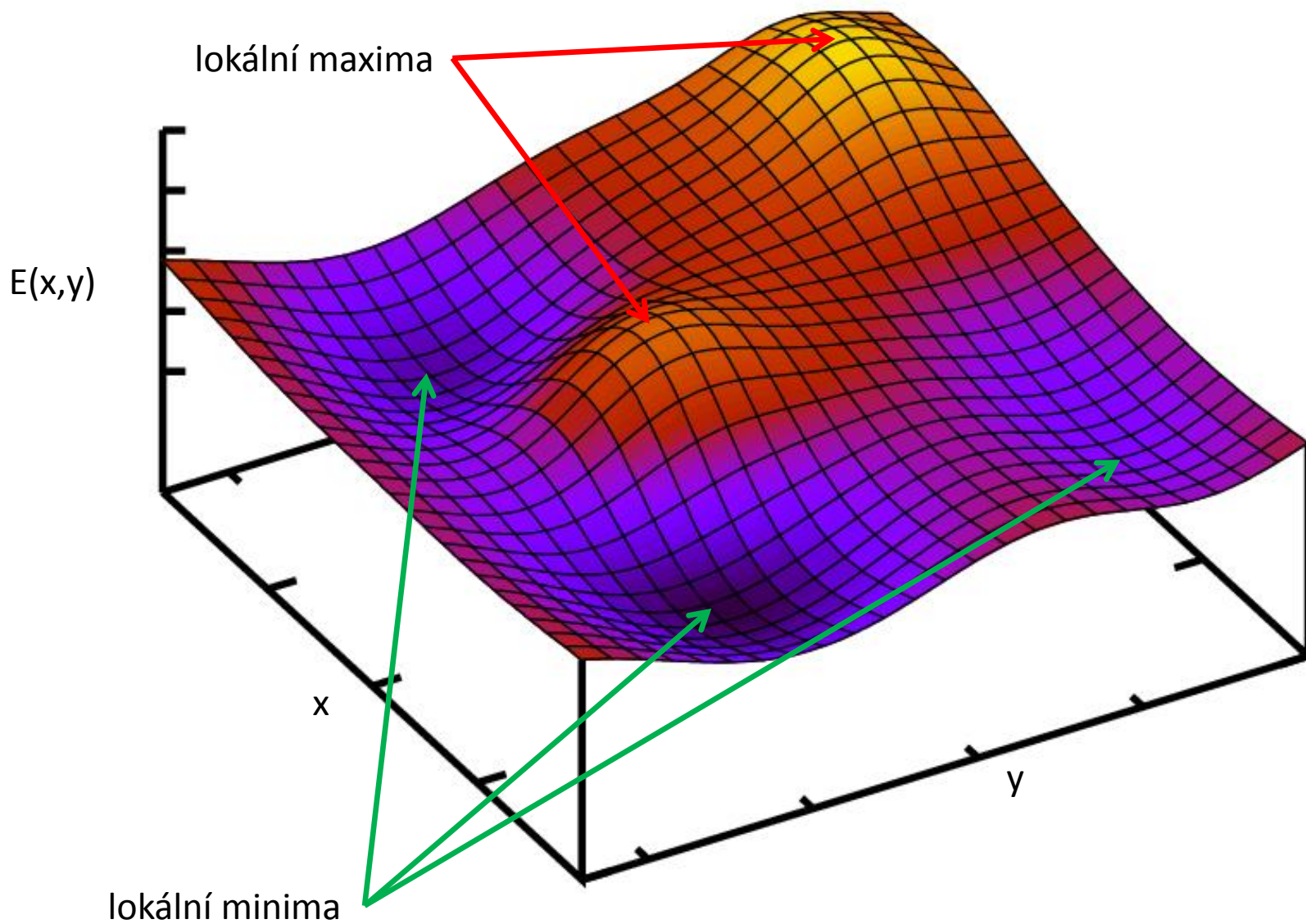
- a) $x=1$
- b) $x=0$
- c) $x=-1$

2) Za jaké situace může být druhá derivace funkce nulová?

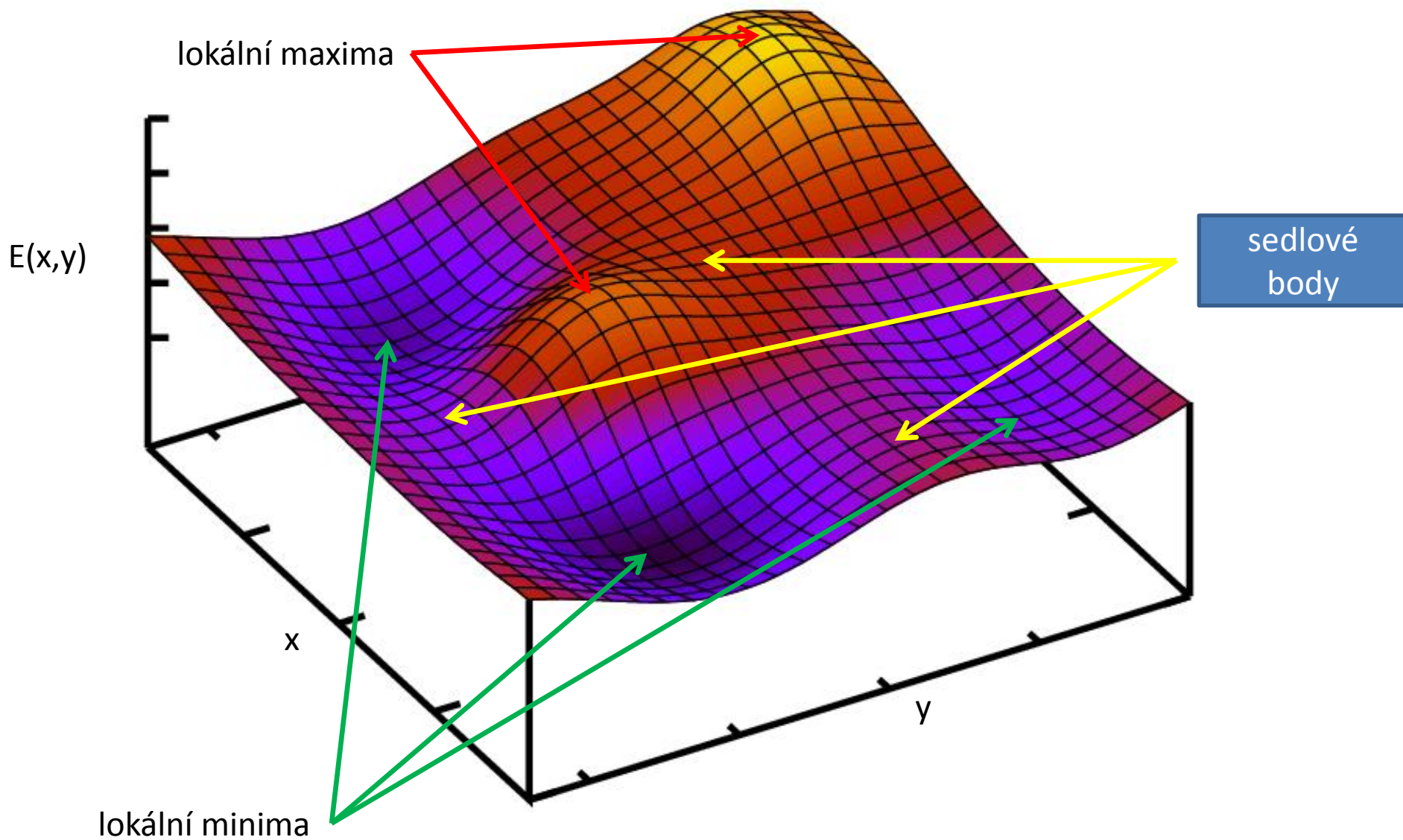
Dvourozměrný případ



Dvourozměrný případ



Dvourozměrný případ



Zobecnění pro E(R)

Stacionární bod:

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = 0$$

podmínka nutná, každá složka gradientu musí být nulová

gradient má 3N složek

Typ stacionárního bodu:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial x_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial x_1 \partial z_1} & \dots & \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial x_1 \partial z_N} \\ \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial y_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial y_1^2} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial y_1 \partial z_1} & \dots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial z_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial z_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial z_1^2} & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial z_N \partial x_1} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial z_N^2} \end{pmatrix} = \mathbf{H}(\mathbf{R})$$

Charakter stacionárního bodu určuje **Hessian**, což je matice druhých derivací potenciální energie.

Nezaměňovat s Hamiltonianem!!!

N počet atomů

Vlastnosti Hessianu

$$\mathbf{H}\mathbf{c}_k = \lambda_k \mathbf{c}_k \quad k = 1, \dots, 3N$$

Diagonalizace Hessianu je způsob hledání vlastních čísel a vektorů.

vlastní číslo (eigenvalue)

vlastní vektor (eigenvector)

- 6 (5) vlastních čísel je nulových – odpovídá translaci a rotaci systému
- zbylá vlastní čísla:
 - **všechna kladná – lokální minimum**
 - **jedno záporné, ostatní kladná – sedlový bod prvního řádu**
 - dvě záporná, ostatní kladná – sedlový bod druhého řádu
 -
 - všechna záporná – lokální maximum

N počet atomů

Vlastnosti Hessianu

$$\mathbf{H}\mathbf{c}_k = \lambda_k \mathbf{c}_k \quad k = 1, \dots, 3N$$

Diagonalizace Hessianu je způsob hledání vlastních čísel a vektorů.

vlastní číslo (eigenvalue)

vlastní vektor (eigenvector)

- 6 (5) vlastních čísel je nulových – odpovídá translaci a rotaci systému
- zbylá vlastní čísla:

- všechna kladná – lokální minimum
- jedno záporné, ostatní kladná – sedlový bod prvního řádu

- dvě záporná, ostatní kladná – sedlový bod druhého řádu
-
- všechna záporná – lokální maximum

chemicky
významné
stacionární body

N počet atomů

Diagonalizace Hessianu

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial x_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial x_1 \partial z_1} & \dots & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial x_1 \partial z_N} \\ \frac{\partial^2 E(R)}{\partial y_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial y_1^2} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial y_1 \partial z_1} & \dots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E(R)}{\partial z_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial z_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial z_1^2} & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E(R)}{\partial z_N \partial x_1} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial z_N^2} \end{pmatrix} = \mathbf{H}(\mathbf{R})$$

Diagonalizace Hessianu je operace, při kterém se hledá takové **natočení souřadného systému**, při kterém jsou smíšené druhé derivace energie nulové. **Nenulové** mohou být pouze **diagonální prvky matice**.

Vlastní čísla Hessianu pak určují zakřivení funkce ve **směru os nového souřadného systému**. Tyto osy jsou určeny vlastními vektory, které jsou **ortonormální**.

$$\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{c}_j = \delta_{ij} \quad |\mathbf{c}_k| = 1$$

ortonormální normalizační podmínka

vlastní čísla

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial c_1^2} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial c_2^2} & 0 & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial c_3^2} & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial c_N^2} \end{pmatrix} = \boldsymbol{\lambda}(\mathbf{R})$$

Cvičení

1. Jaký je vztah mezi rozsahem reakce ξ a reakční koordinátou r_c (také označovanou jako ξ)?
2. Vysvětlete proč hledáme tranzitní stavy reakcí jako sedlové body prvního řádu.

Energie, Gradient, Hessian

Výpočet potenciální energie

Výpočet potenciální energie $E(R)$ je možný:

- aproximativním řešením Schrödingerovy rovnice (kvantová mechanika, QM)
 - HF metoda
 - post HF metody (MPn, CI, CC)
 - DFT metody (různé funkcionály)
- pomocí empirických silových polí (molekulová mechanika, MM)
 - formy a parametry silových polí
- hybridním QM/MM přístupem
 - rozhraní, typ QM-MM interakce, link atomy, ...
- pomocí zhrubených modelů




stovky metod lišící se použitými aproximacemi

Výpočet gradientu energie

Gradient energie:

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \quad \nabla E(\mathbf{R}) \quad \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial y_1}, \frac{\partial}{\partial z_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial z_N} \right)$$

jedná se o vektor, počet složek 3N


$$\left(\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial x_1}, \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial y_1}, \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial z_1}, \dots, \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial z_N} \right)$$

Výpočet gradientu může být uskutečněn:

- analyticky
- numericky

Analytický výpočet gradientu

Analytický výpočet gradientu je **preferovaný způsob výpočtu** v případech, kdy je vyjádření a následný výpočet derivací energie snadný.

Příklad:

$$E(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} K (r - r_0)^2$$

energie dvouatomové molekuly v harmonické aproximaci, K a r_0 jsou parametry modelu, r je meziatomová vzdálenost

Cvičení:

Vyjádřete gradient funkce $E(\mathbf{R})$ podle kartézských souřadnic obou atomů.

Analytický výpočet gradientu

Příklad:

$$E(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} K (r - r_0)^2$$

energie dvouatomové molekuly v harmonické aproximaci, K a r_0 jsou parametry modelu, r je meziatomová vzdálenost

Cvičení:

Vyjádřete gradient funkce $E(\mathbf{R})$ podle kartézských souřadnic obou atomů.

$$r(\mathbf{R}) = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

Euklidovská vzdálenost mezi atomy

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = \frac{\partial E(r(\mathbf{R}))}{\partial \mathbf{R}} = \frac{dE(\mathbf{R})}{dr} \frac{\partial r}{\partial \mathbf{R}}$$

$$\frac{dE(\mathbf{R})}{dr} = K(r - r_0)$$

$$\frac{\partial r}{\partial x_1} = \frac{1}{r}(x_1 - x_2) \quad \frac{\partial r}{\partial y_1} = \frac{1}{r}(y_1 - y_2) \quad \frac{\partial r}{\partial z_1} = \frac{1}{r}(z_1 - z_2) \quad \dots$$

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial x_1} = \frac{K}{r}(r - r_0)(x_1 - x_2) \quad \dots \quad \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial z_2} = -\frac{K}{r}(r - r_0)(z_1 - z_2)$$

Numerický výpočet gradientu

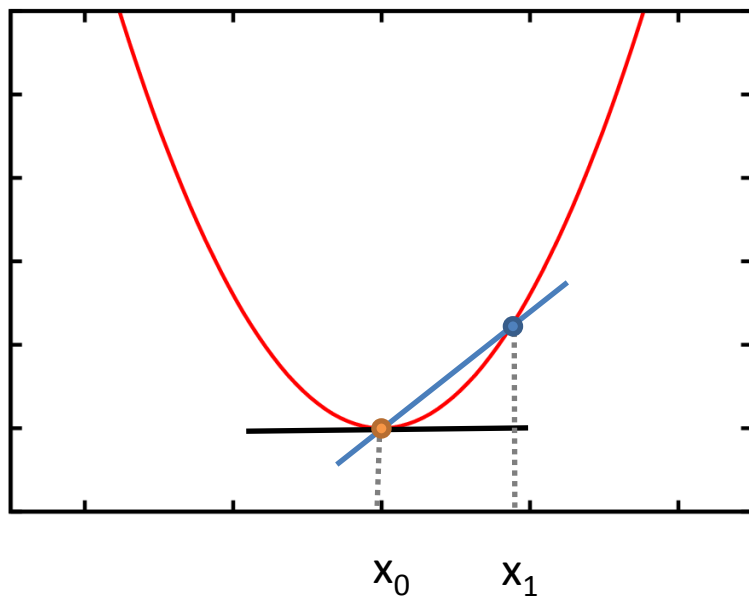
Numerický výpočet gradientu je využíván tehdy, pokud není analytický gradient dostupný například z důvodu složitosti implementace algoritmu jeho výpočtu.

K výpočtu numerického gradientu lze použít buď metodu **dopředných diferencí** (FD – forward differences) nebo **centrálních diferencí** (CD – central differences). V ojedinělých případech je možné použít i vícebodové metody.

Metoda centrálních diferencí je přesnější než FD a tudíž preferovaným způsobem výpočtu gradientu.

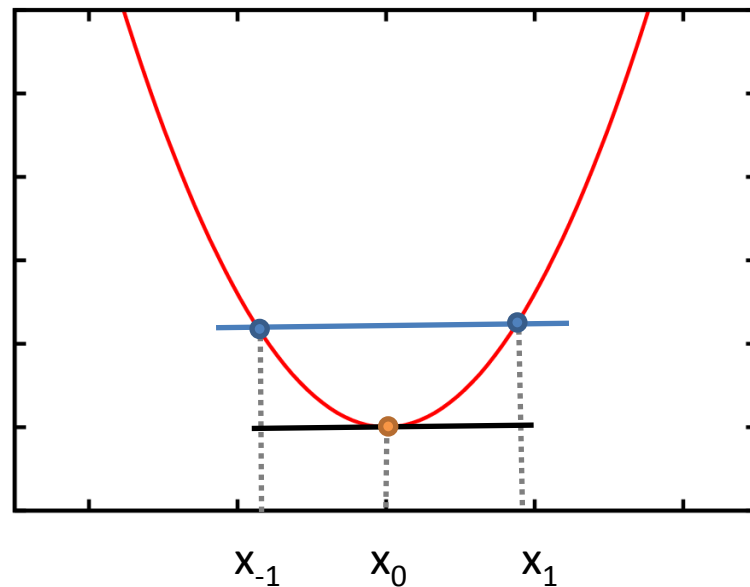
Numerický výpočet gradientu

Dopředné diference



$$\left. \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial x} \right|_{x_0} = \frac{E(x_1) - E(x_0)}{x_1 - x_0} = \frac{E(x_0 + h) - E(x_0)}{h}$$

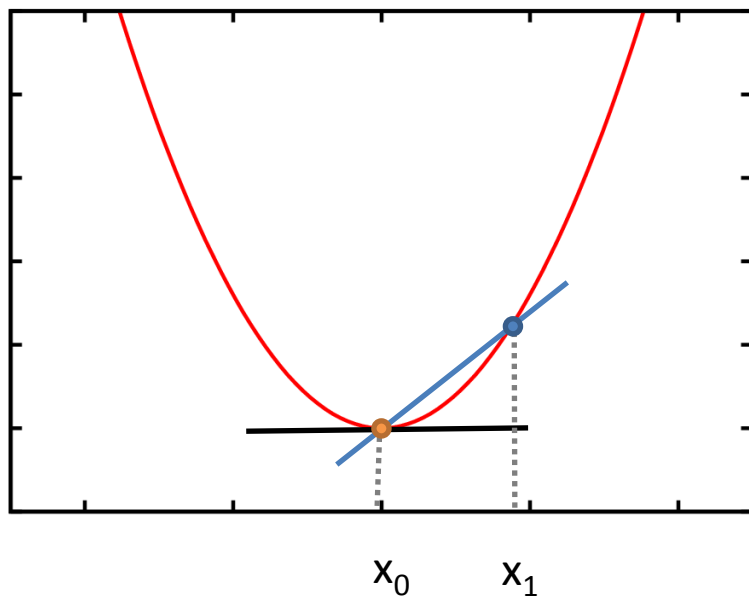
Centrální diference



$$\left. \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial x} \right|_{x_0} = \frac{E(x_1) - E(x_{-1}))}{x_1 - x_{-1}} = \frac{E(x_0 + h) - E(x_0 - h)}{2h}$$

Numerický výpočet gradientu

Dopředné diference



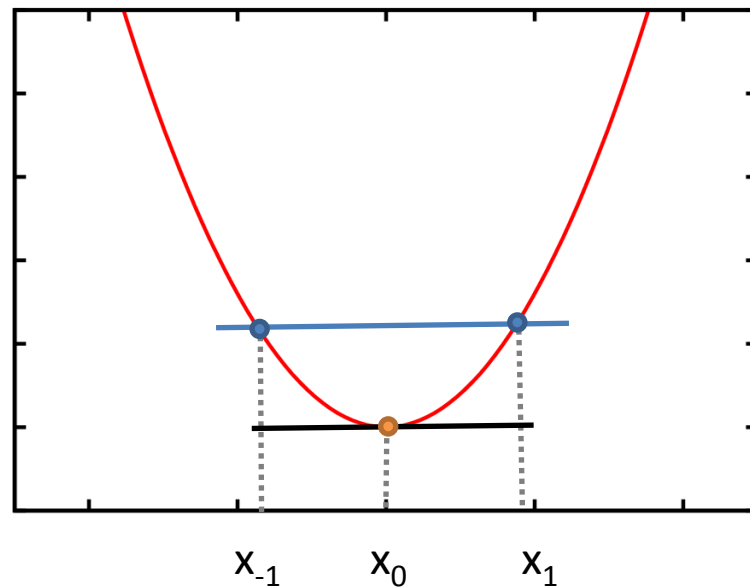
$$\left. \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial x} \right|_{x_0} = \frac{E(x_1) - E(x_0)}{x_1 - x_0} = \frac{E(x_0 + h) - E(x_0)}{h}$$

počítá se pro každou složku gradientu

počítá se jednou

celkem $3N+1$ výpočtů energie

Centrální diference



$$\left. \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial x} \right|_{x_0} = \frac{E(x_1) - E(x_{-1}))}{x_1 - x_{-1}} = \frac{E(x_0 + h) - E(x_0 - h)}{2h}$$

počítá se pro každou složku gradientu

celkem $6N$ výpočtů energie

Výpočet Hessianu

Hessian energie:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial x_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial x_1 \partial z_1} & \dots & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial x_1 \partial z_N} \\ \frac{\partial^2 E(R)}{\partial y_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial y_1^2} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial y_1 \partial z_1} & \dots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E(R)}{\partial z_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial z_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial z_1^2} & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E(R)}{\partial z_N \partial x_1} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E(R)}{\partial z_N^2} \end{pmatrix} = \mathbf{H}(\mathbf{R})$$

jedná se o matici, počet složek 3Nx3N

Výpočet Hessianu může být uskutečněn:

- **analyticky** (paměťově a výpočetně náročné)
- **numericky** (metodou centrálních diferencí)
 - z energií (3 x N x 3 x N x 2 výpočtů)
 - z gradientů (3 x N x 2 výpočtů)

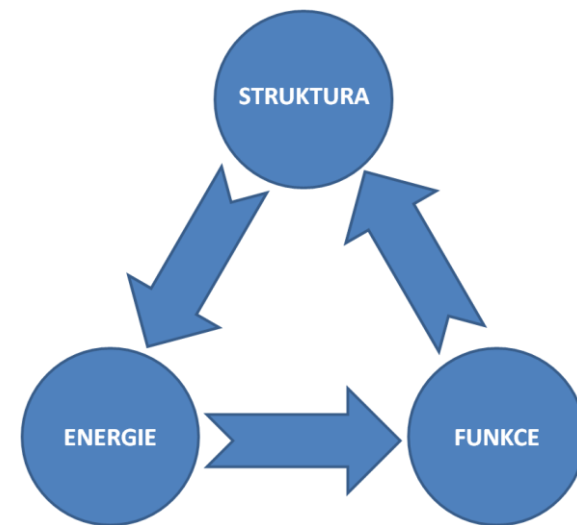
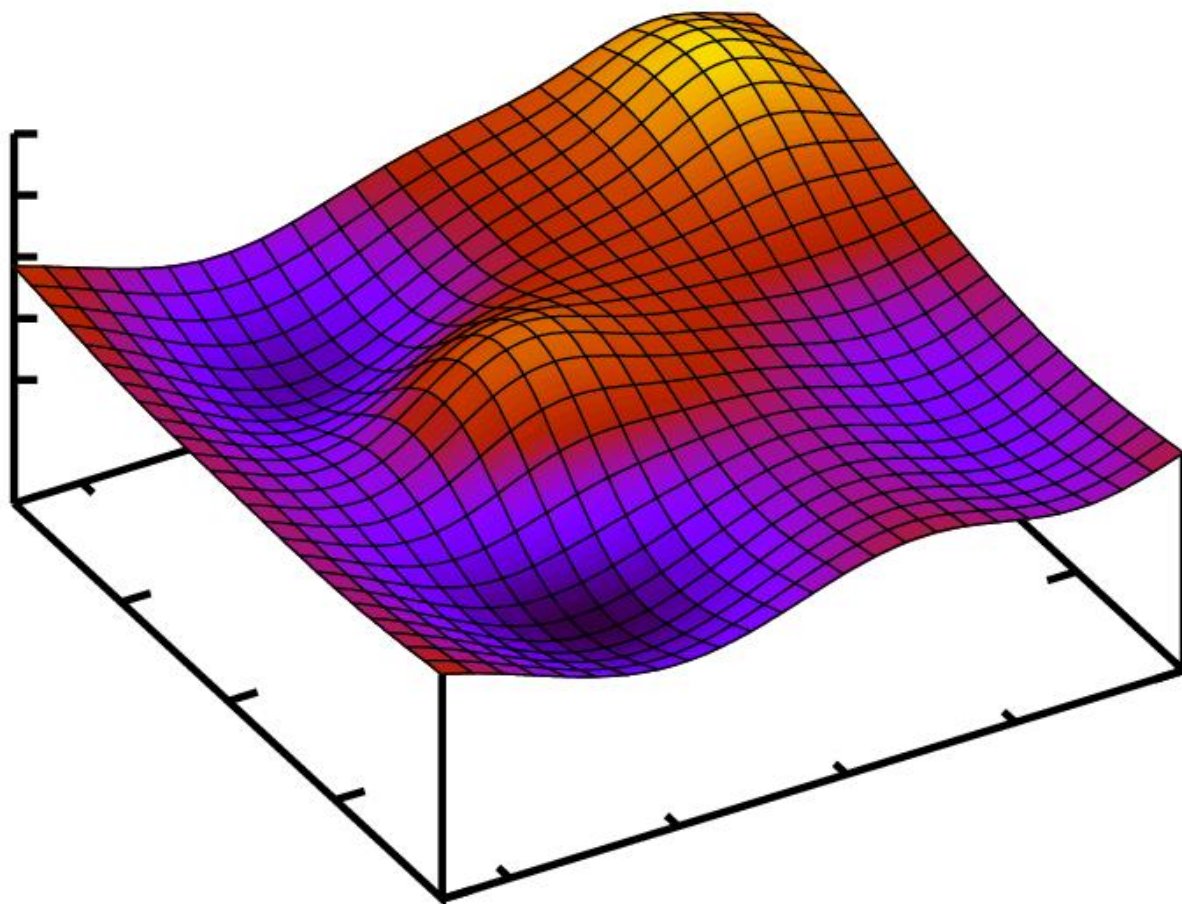
Systém obsahuje 300 atomů. Výpočet jeho energie kvantově –chemickou metodou trvá 15 minut. Výpočet energie a analytického gradientu pak 20 minut.

1. Určete dobu výpočtu numerického gradientu a srovnejte ji s délkou výpočtu analytického gradientu.
2. Určete dobu výpočtu numerického Hessianu, který je počítán a) z energií a b) z analytických gradientů.
3. Navrhněte způsob urychlení výpočtu numerického gradientu a Hessianu.

Hledání optimálních geometrií

Hledání lokálních minim

Optimální geometrie



Optimalizační metody

Metody optimalizace geometrie

I. nultého řádu (pouze energie)

- simplexová metoda

II. prvního řádu (pouze energie a gradient)

- metoda největšího spádu
- metoda konjugovaných gradientů

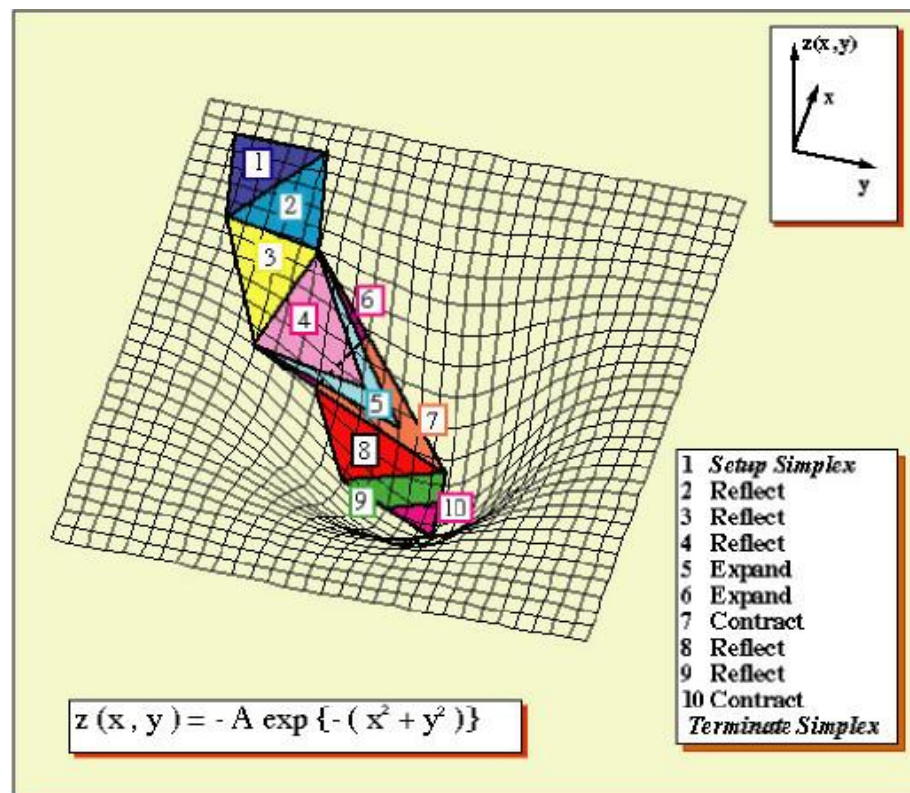
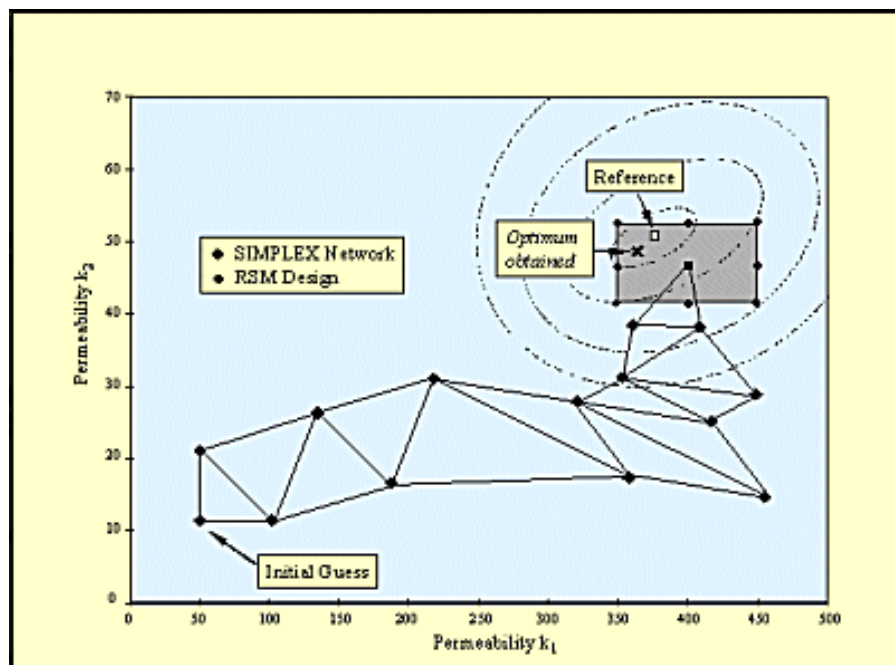
III. druhého řádu (energie, gradient a Hessian)

- Newtonova metoda

IV. pseudodruhého řádu (energie, gradient a aproximativní Hessian)

- Broydenova–Fletcherova–Goldfarbova–Shannova metoda (BFGS)

Simplexová metoda



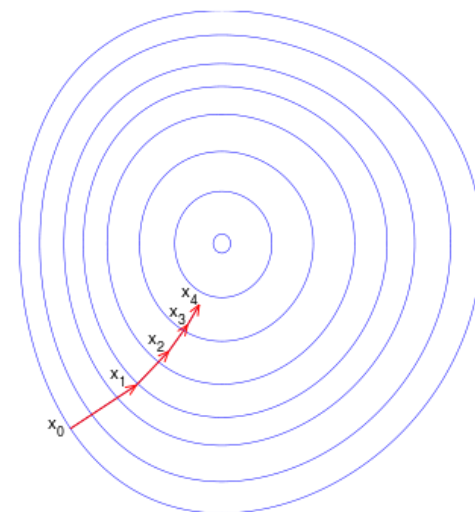
Metody prvního řádu

Metoda největšího spádu

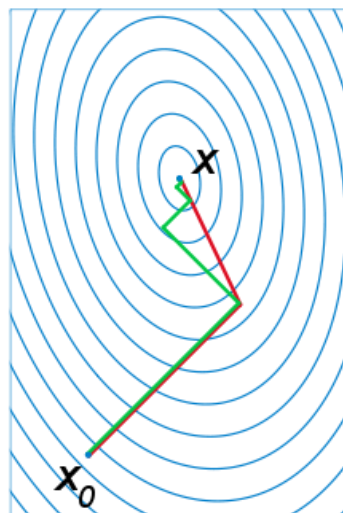
$$\mathbf{R}_{n+1} = \mathbf{R}_n - \gamma \nabla E(\mathbf{R}_n)$$

velikost kroku

gradient energie



Metoda konjugovaných gradientů



Metoda:

největšího spádu

konjugovaných gradientů

Metody druhého řádu