

C7790

Počítačová chemie a molekulové modelování I

7. Plochy potenciální energie I

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

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

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

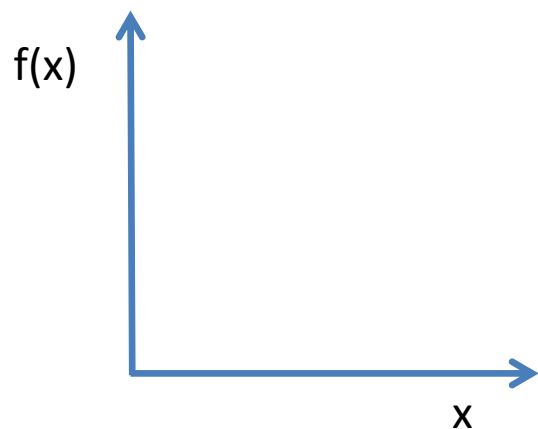
← stovky metod lišící se použitými aproximacemi

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

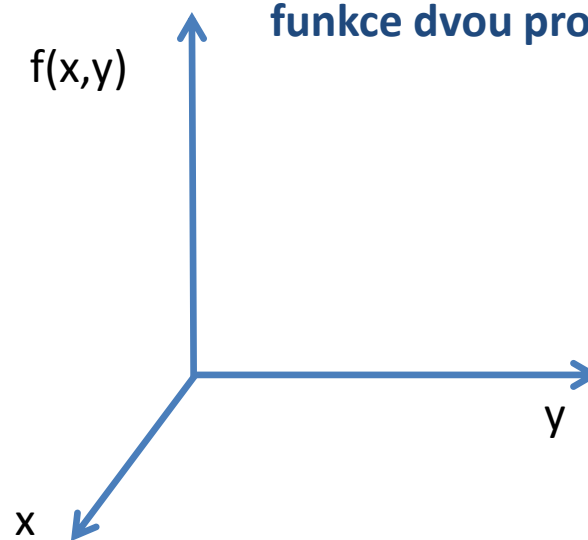
$E(\mathbf{R})$

Grafické zobrazení funkcí

funkce jedné proměnné

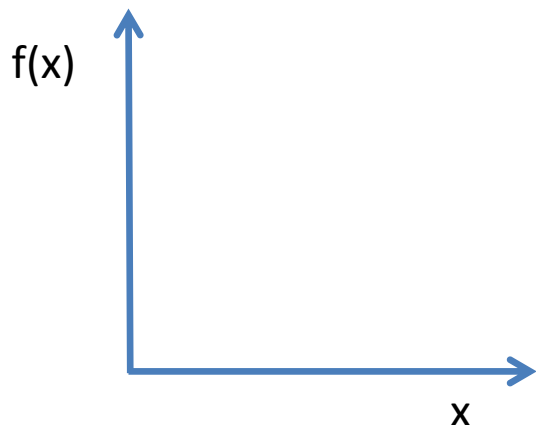


funkce dvou proměnných

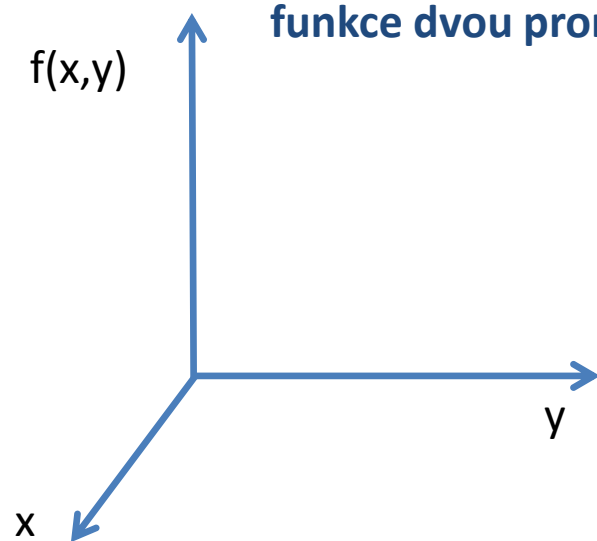


Grafické zobrazení funkcí

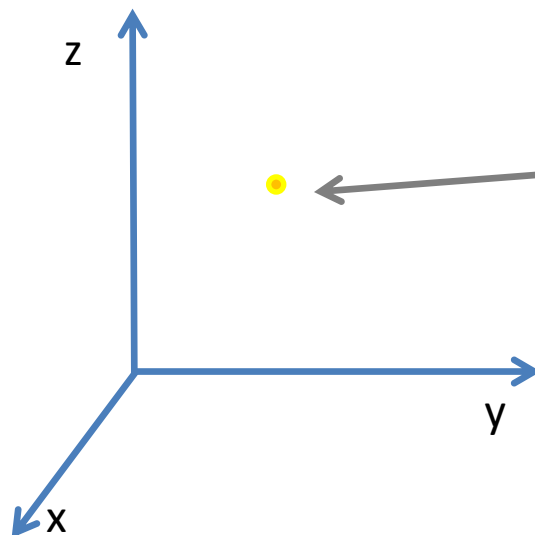
funkce jedné proměnné



funkce dvou proměnných



funkce tří proměnných
volumetrické zobrazení

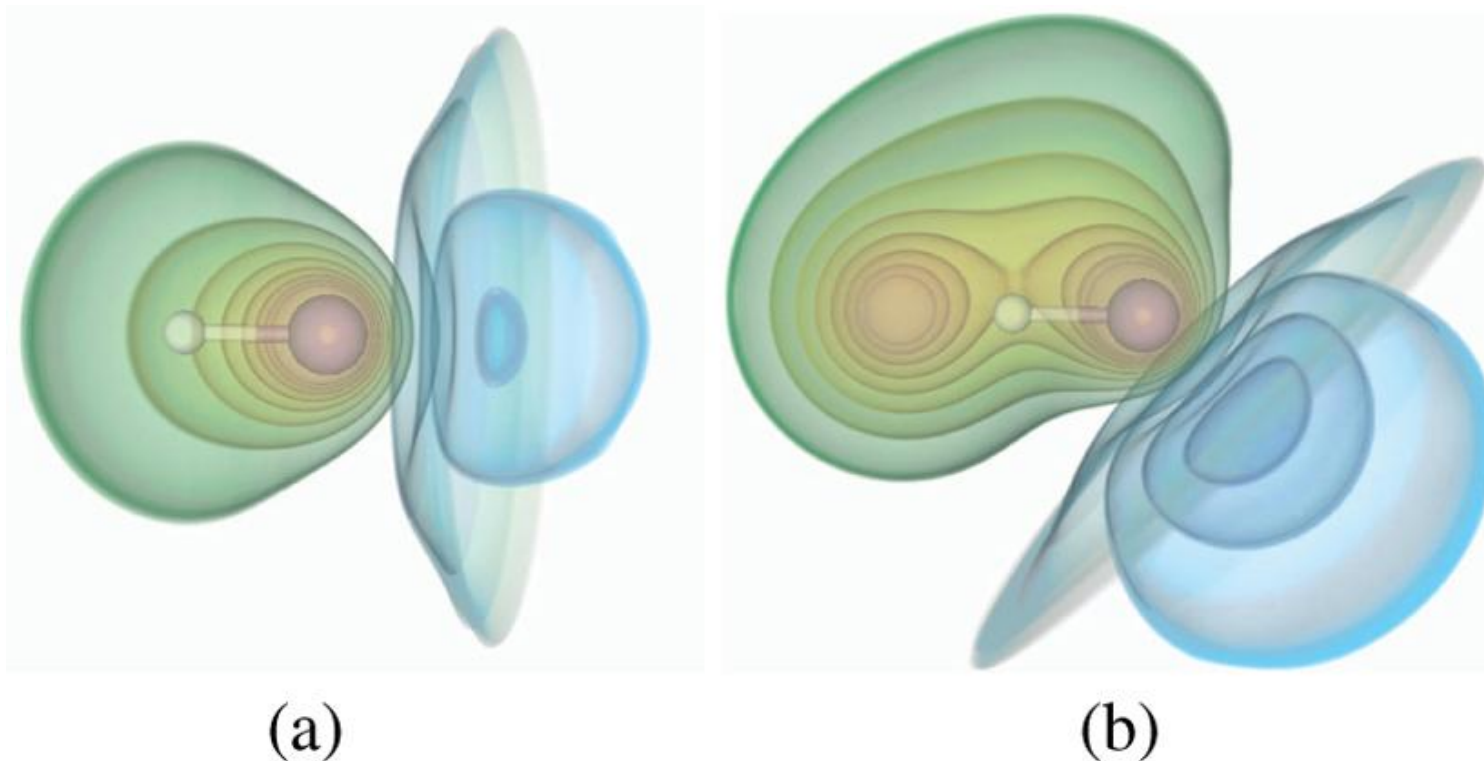


barva je reprezentací
funkční hodnoty

$f(x,y,z)$



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 $E(R)$

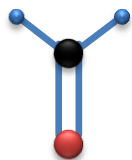
Potenciální energie je invariantní vůči:

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

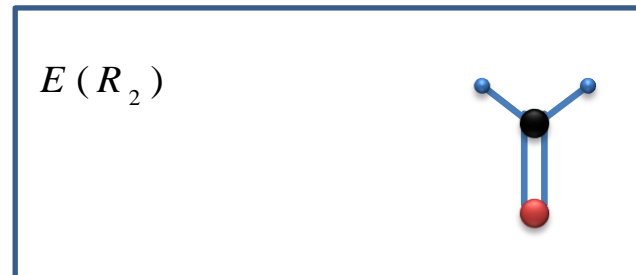
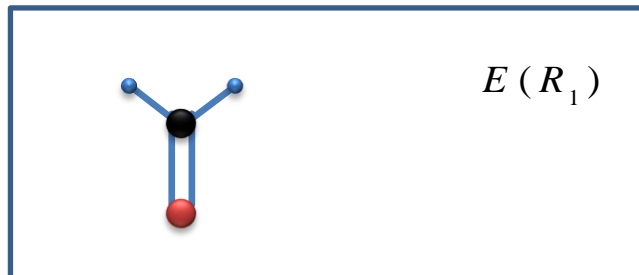


bez působení vnějších silových polí
(např. elektrostatické, magnetické, atd.)

Invariance vůči posunutí



HCHO



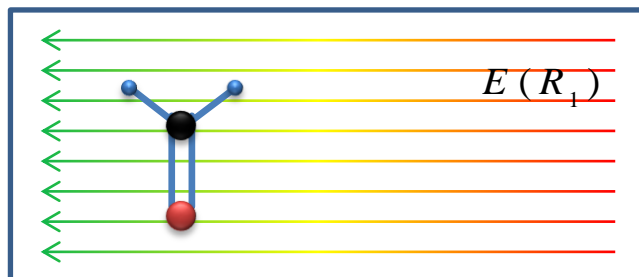
$$E(R_1) = E(R_2)$$

$$R_1 + T = R_2$$

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

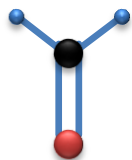
vektor posunutí

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

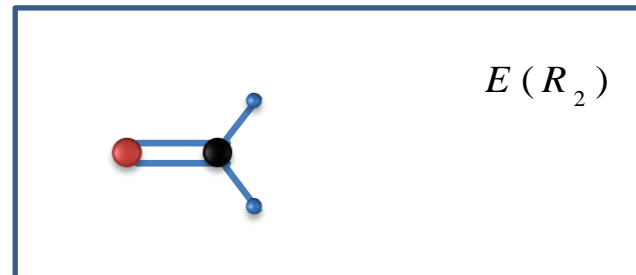
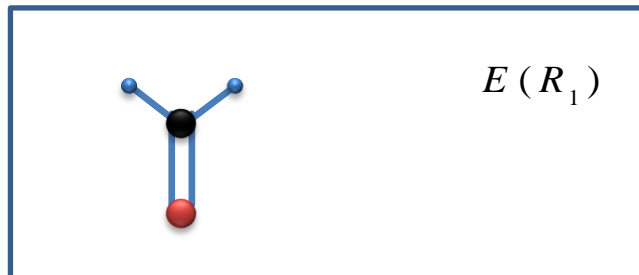


$$E(R_1) \neq E(R_2)$$

Invariance vůči natočení



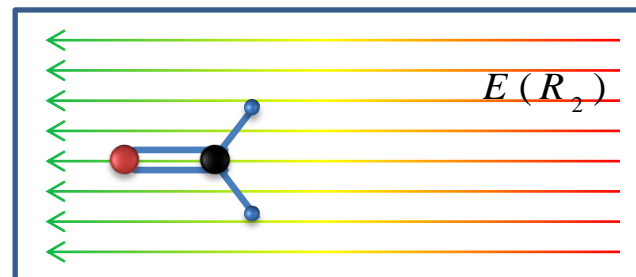
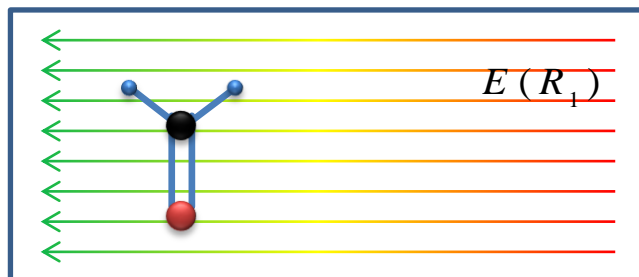
HCHO



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

rotační matice $\rightarrow R_1 = R_2$

!!! 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

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

$$6-5=1$$

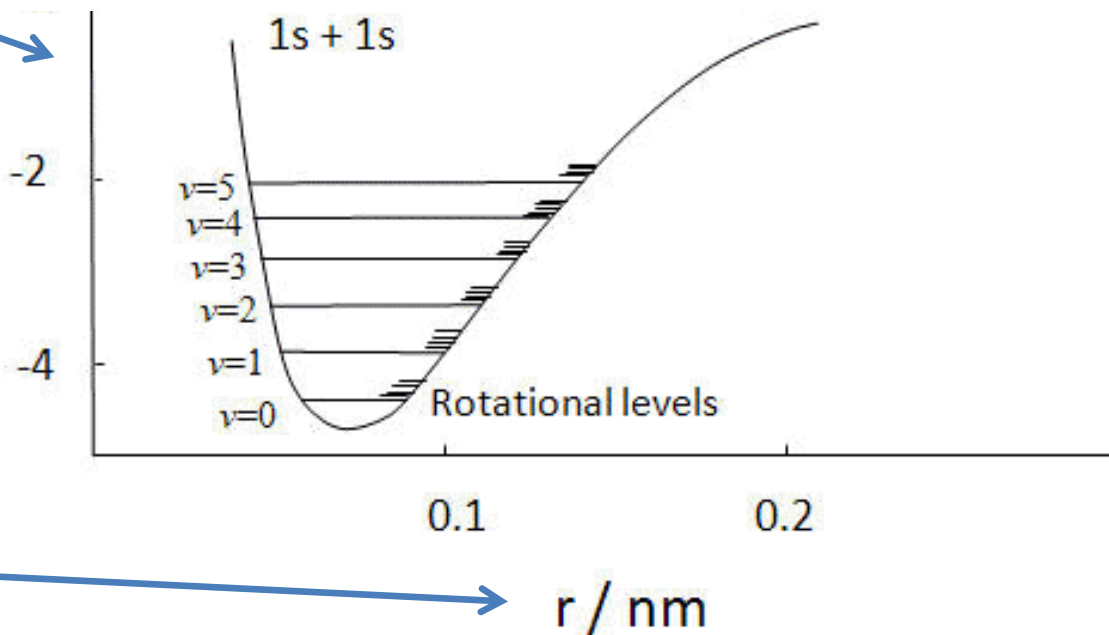
$$E(r)$$

molekula vodíku



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

molekula vodíku

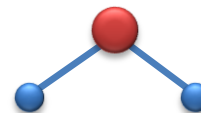


meziatomová vzdálenost

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

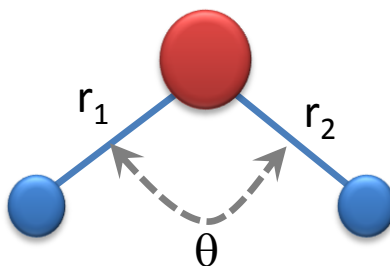
Tříatomová molekula

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

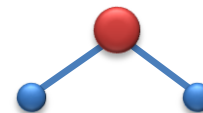
$$9-6=3$$

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

Interní souřadnice r_1, r_2, θ



molekula vody

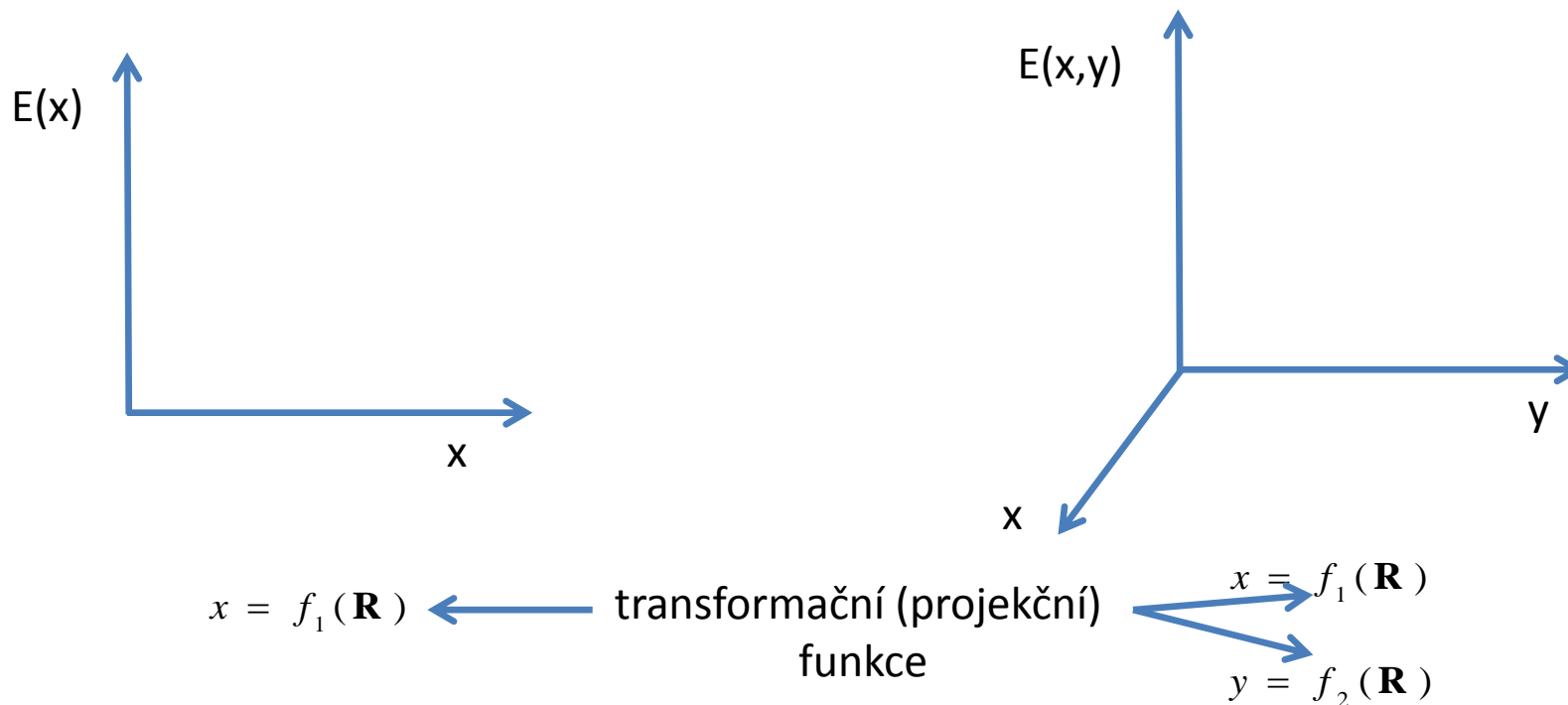


- tři translační stupně volnosti
- tři rotační stupně volnosti

zobrazitelné pouze volumetricky

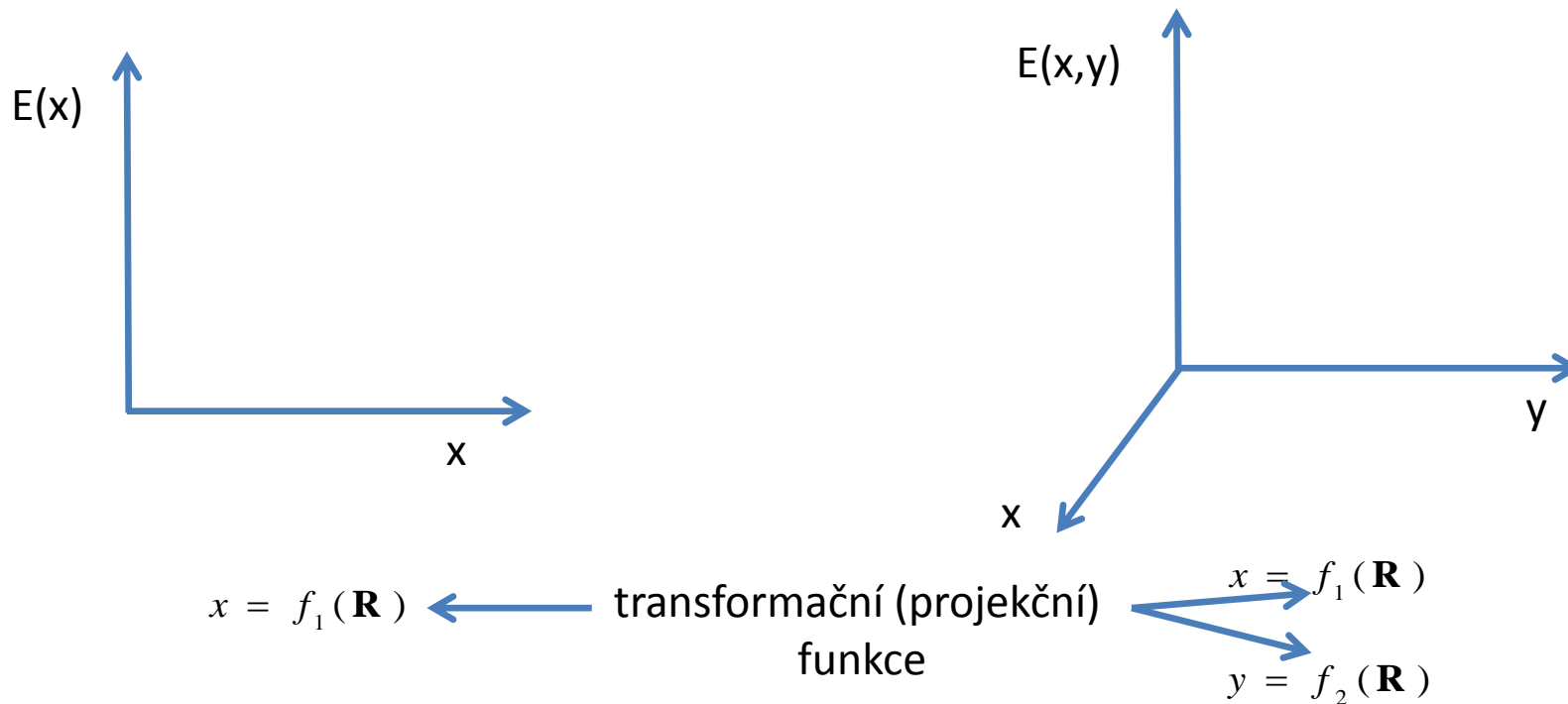
Grafické zobrazení E(R)

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)

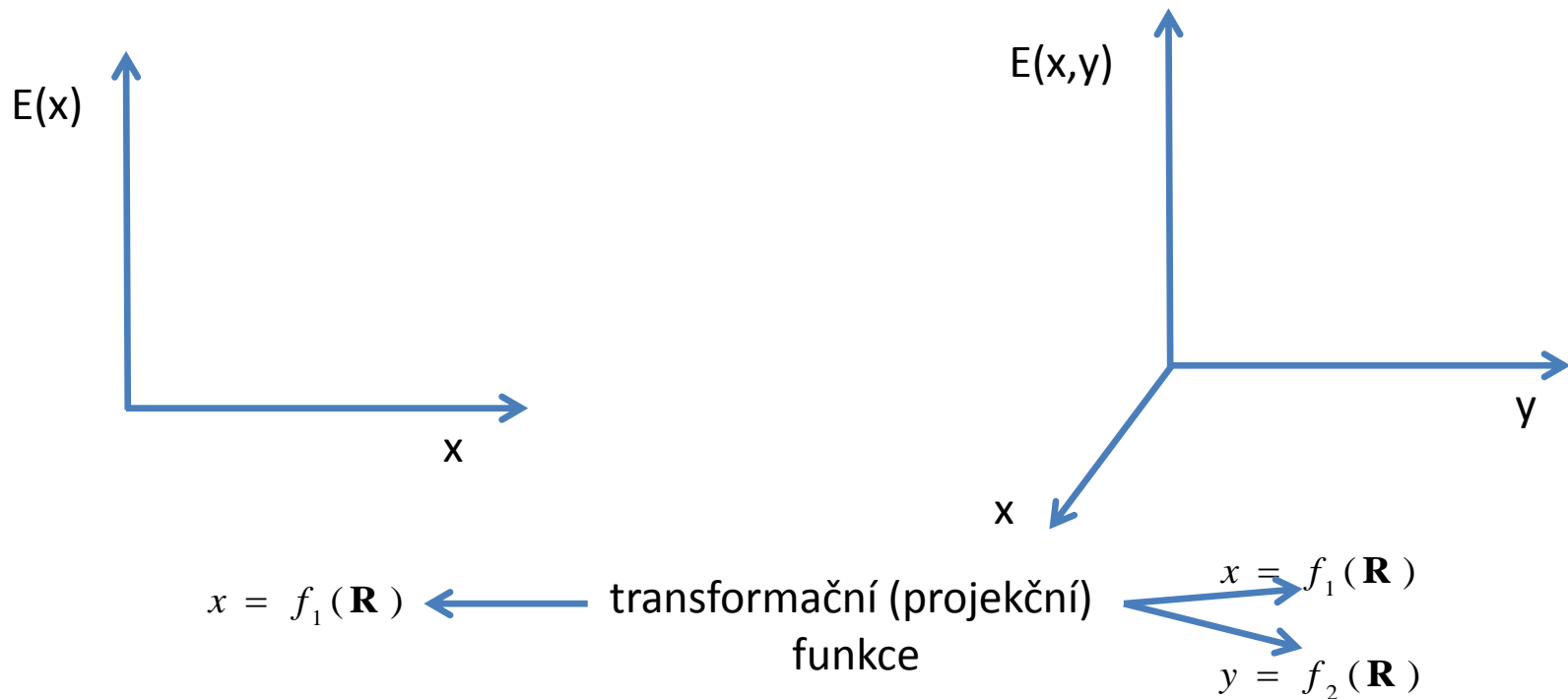
Funkce E(R) je **běžně nezobrazitelnou funkci**. Zobrazuje se z ní tedy pouze **relevantní část** v dvou či trojdimenzionálním prostoru, který co nejlépe vystihne studovaný problém.



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.

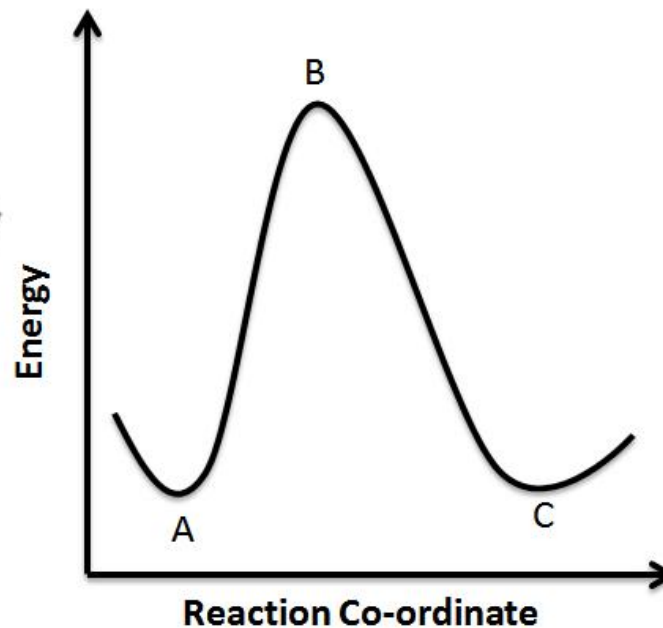
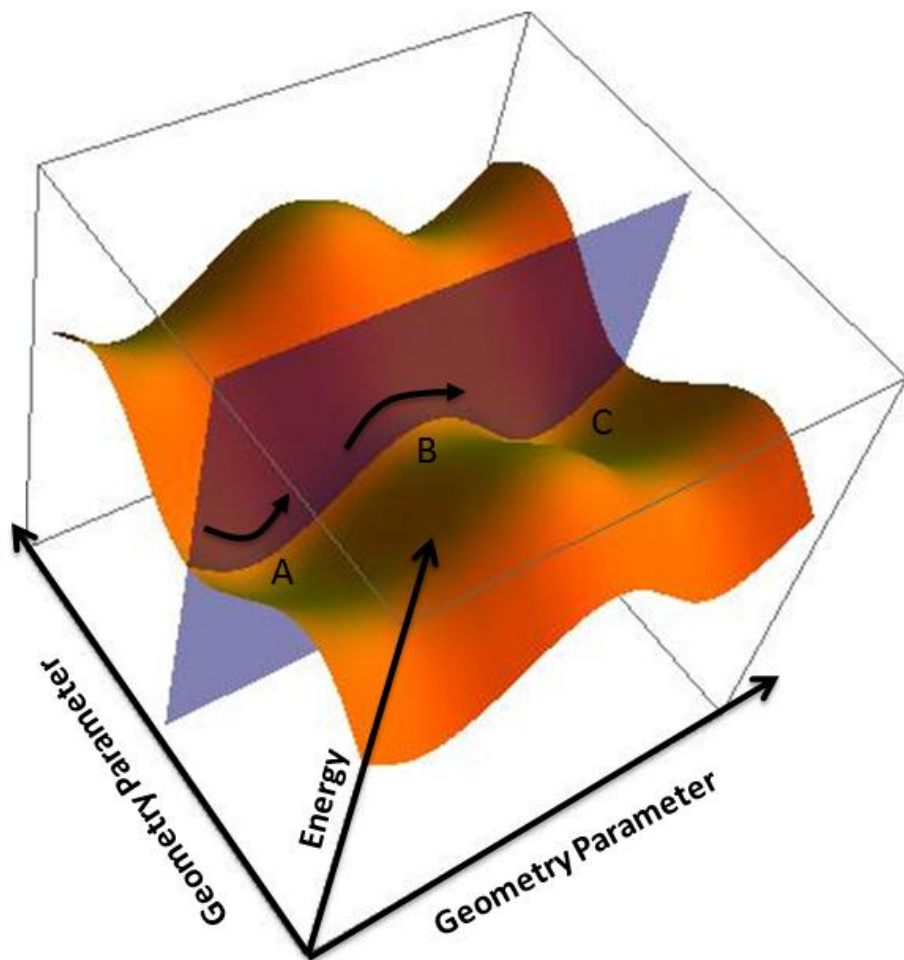


Co ostatní stupně volnosti?

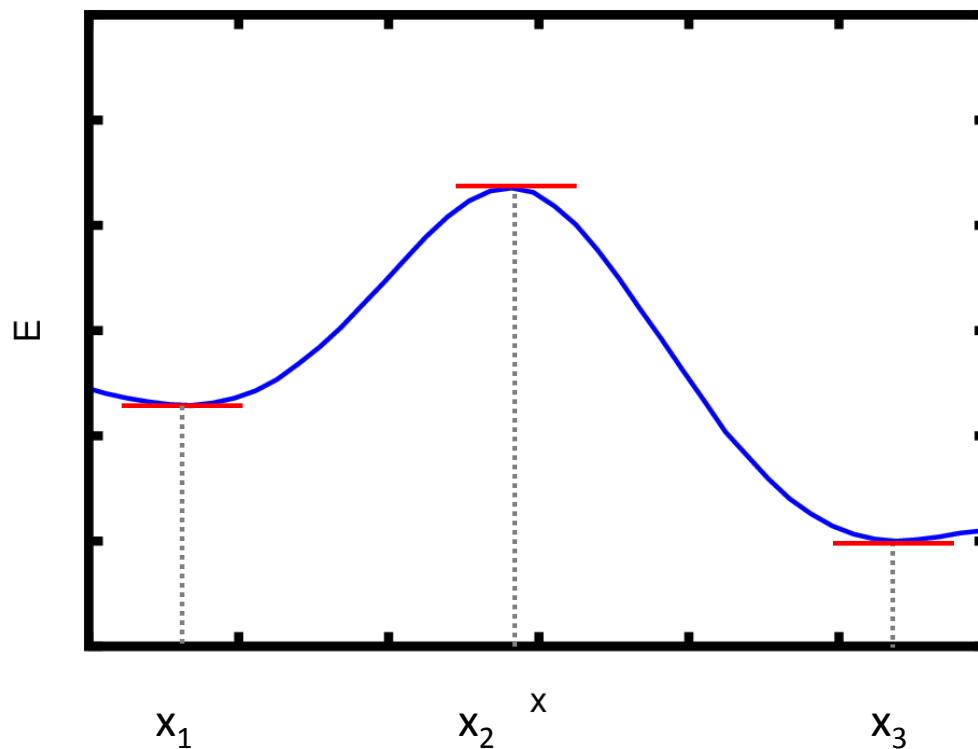
$$\mathbf{r}_c = f_2(\mathbf{R}) \longrightarrow \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{r}_c} = 0 \longleftarrow \mathbf{r}_c = f_3(\mathbf{R})$$

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

Ilustrativní příklad



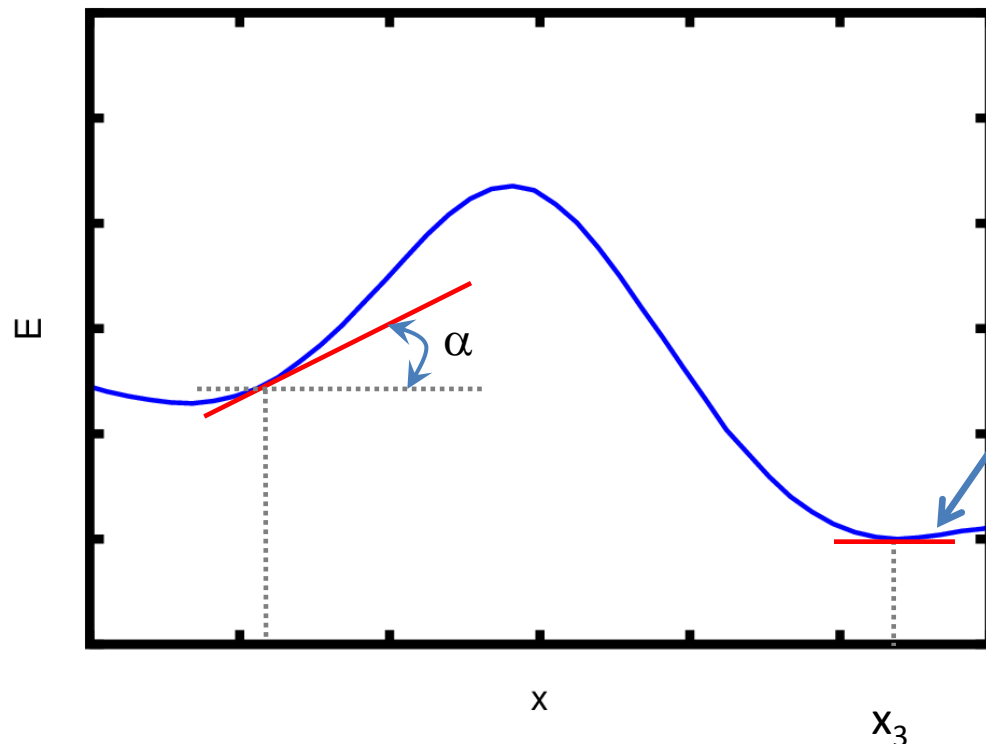
Stacionární body



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 ($\alpha=0$)

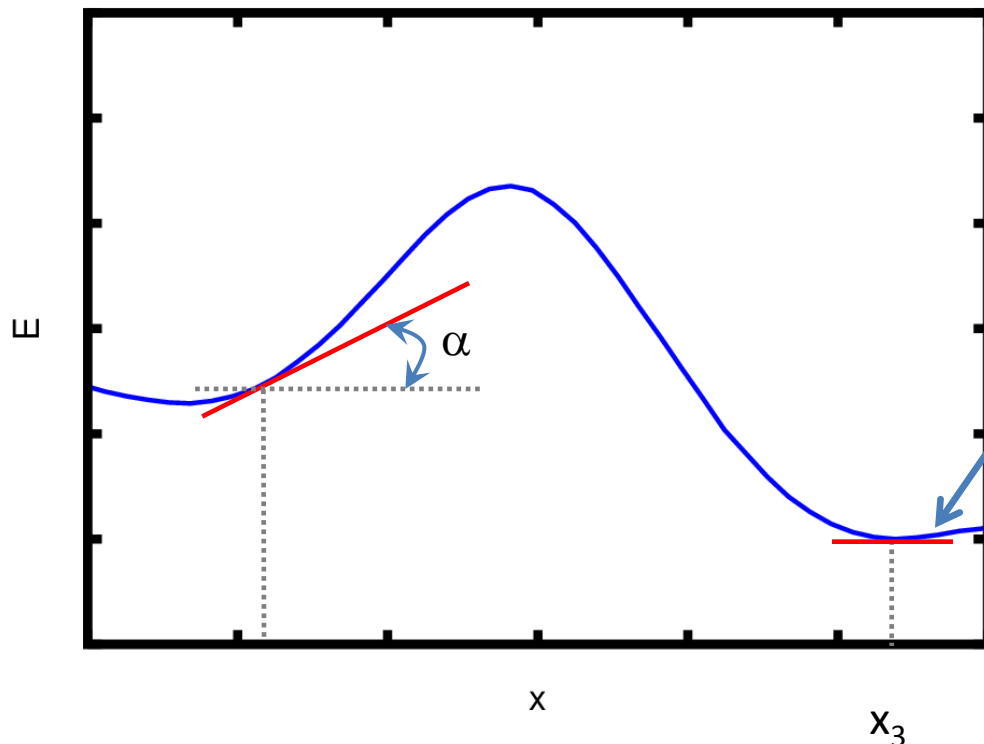
Směrnice funkce je dána gradientem funkce (tj. první derivací funkce)

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

Podmínka nutná pro stacionární bod

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

Stacionární body



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

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

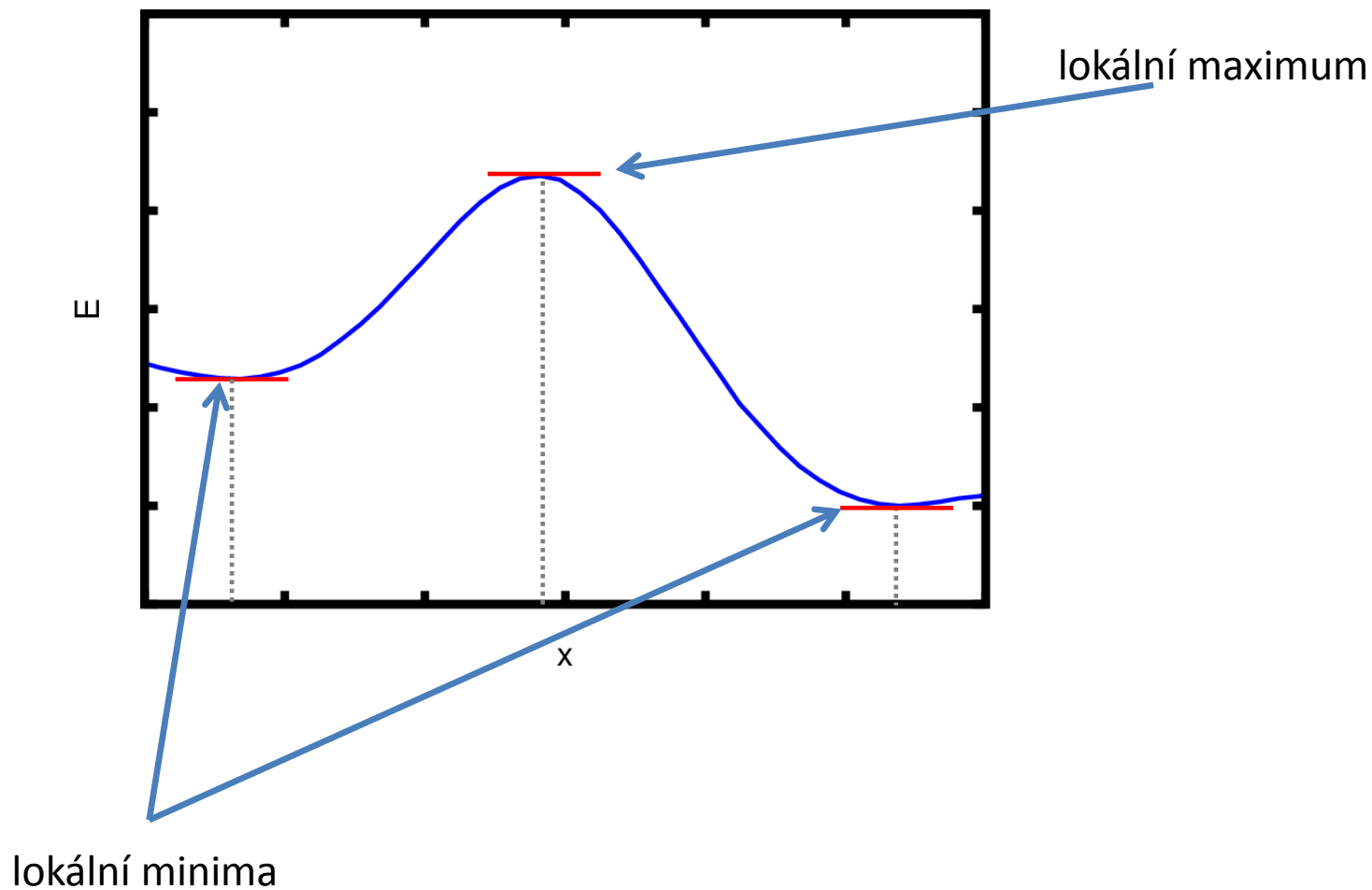
Směrnice funkce je dána gradientem funkce (tj. první derivací funkce)

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

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:

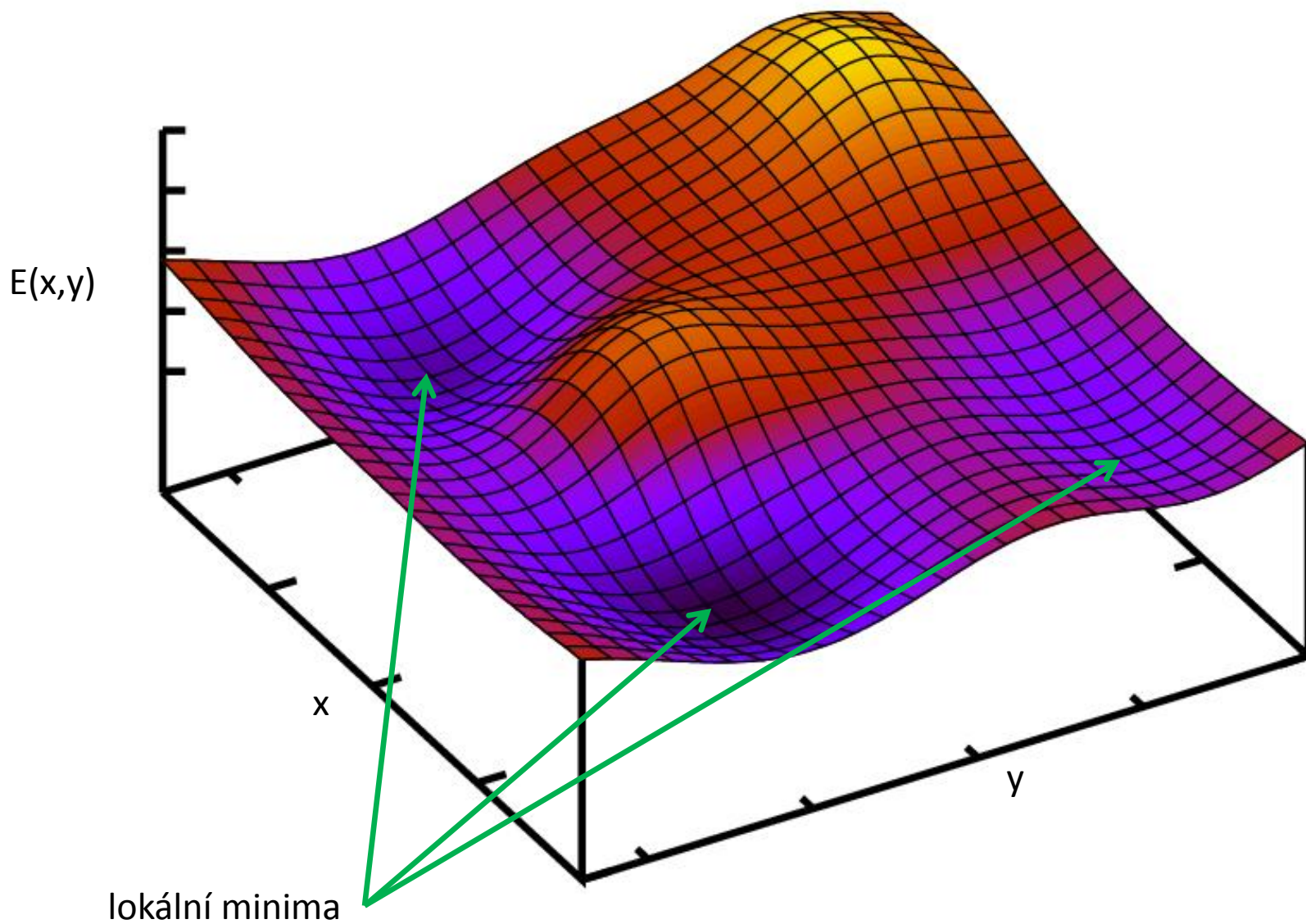
$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} > 0$$

Lokální maximum:

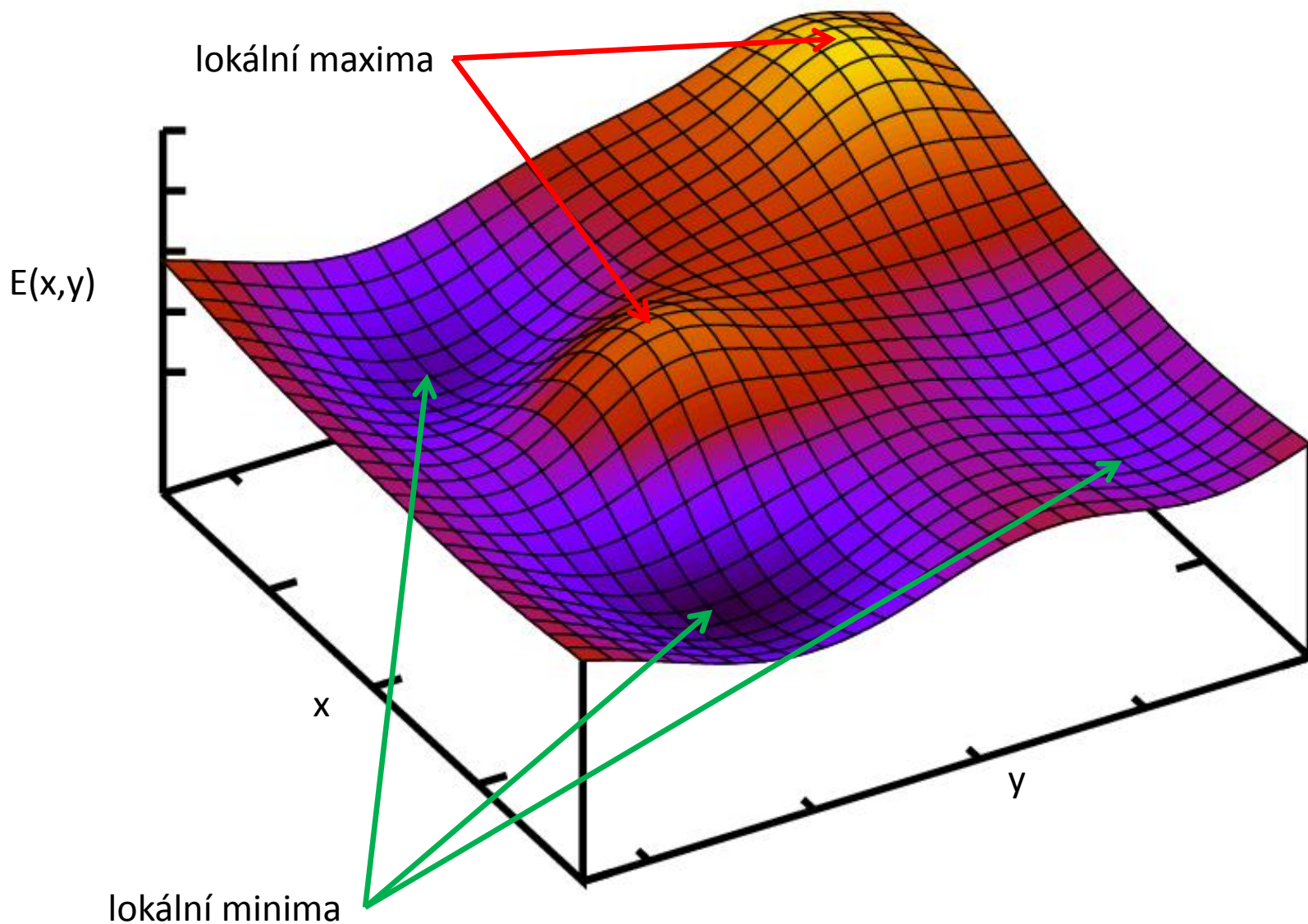
$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} < 0$$

!!! podmínka nutná !!!

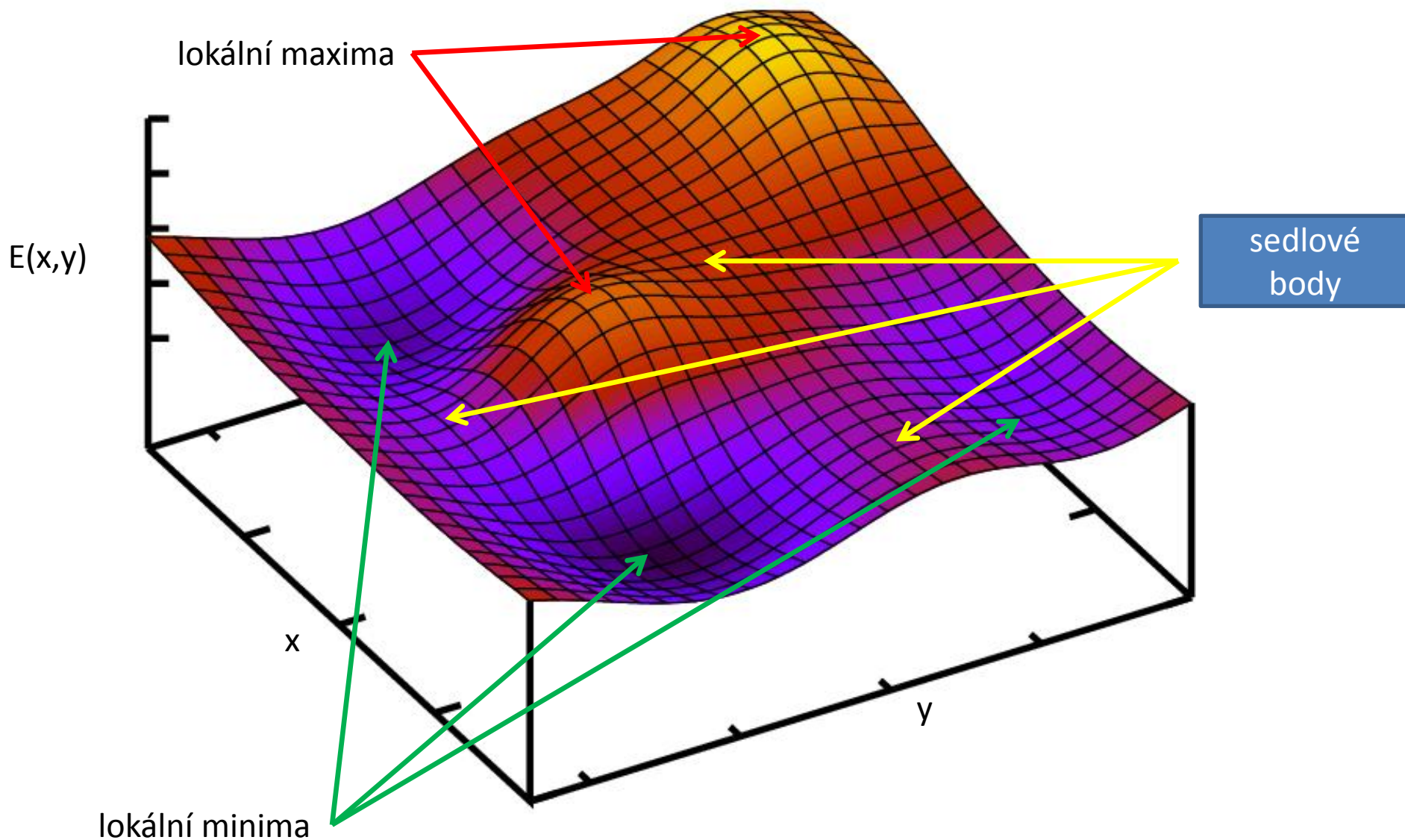
Dvourozměrný případ



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:

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

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

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

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

Řešení: viz domácí úkol

Numerický výpočet gradientu

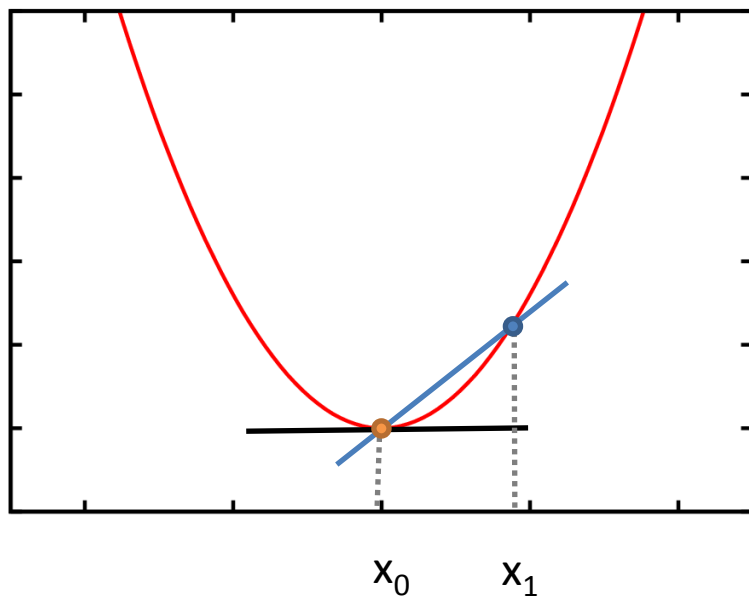
Numerický výpočet gradientu je využíván tehdy, pokud není analytický gradient dostupný například z důvodu složitosti implementace algoritmu jeho výpočtu.

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.

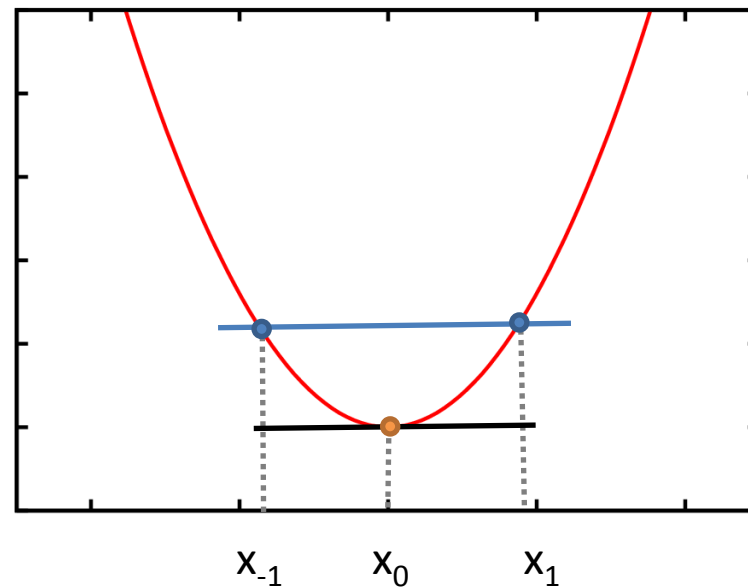
Numerický výpočet gradientu

Dopředné diference



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

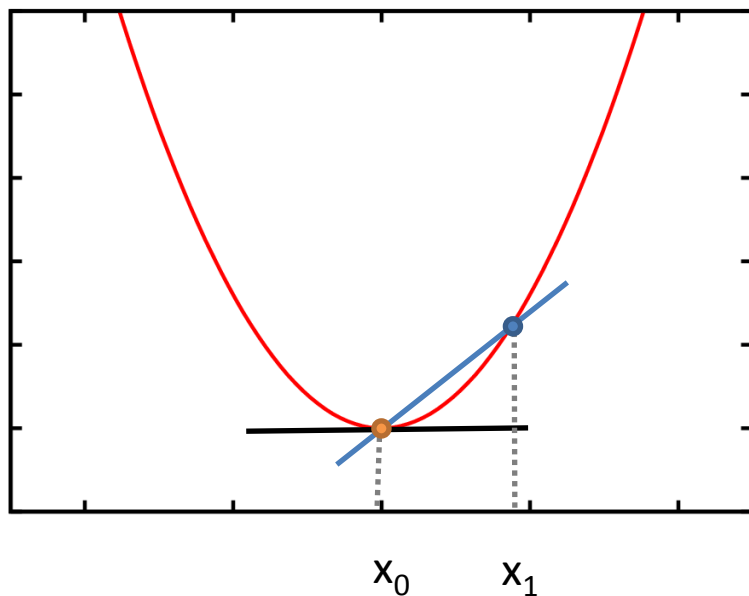
Centrální diference



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

Numerický výpočet gradientu

Dopředné diference



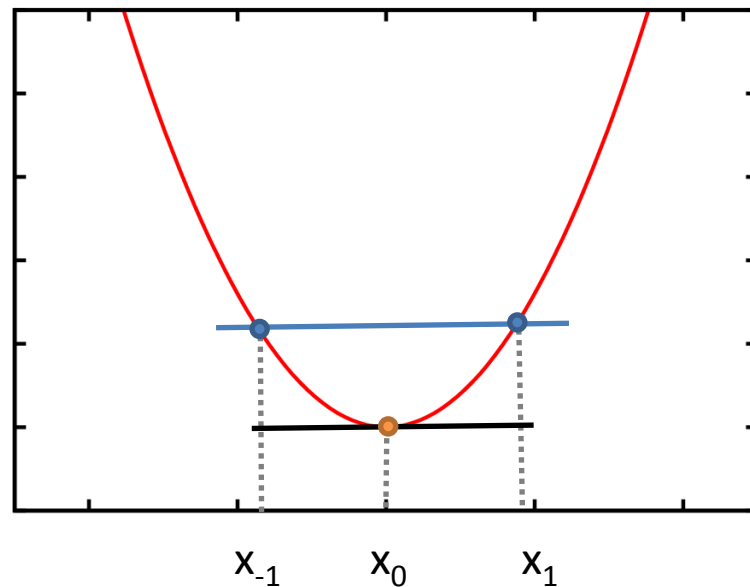
$$\left. \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial x} \right|_{x_0} = \frac{E(x_1) - E(x_0)}{x_1 - x_0} = \frac{E(x_0 + h) - E(x_0)}{h}$$

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

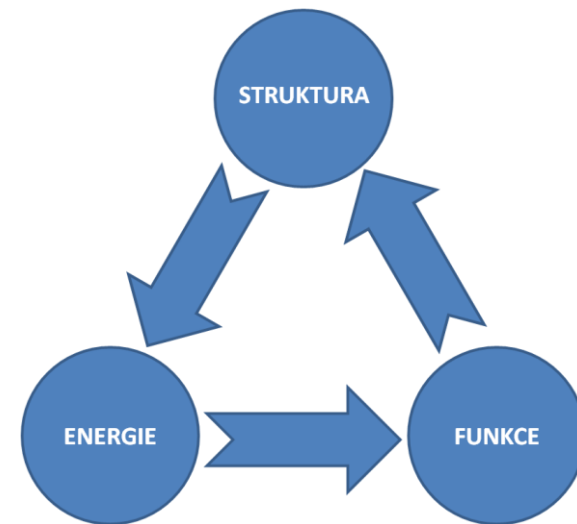
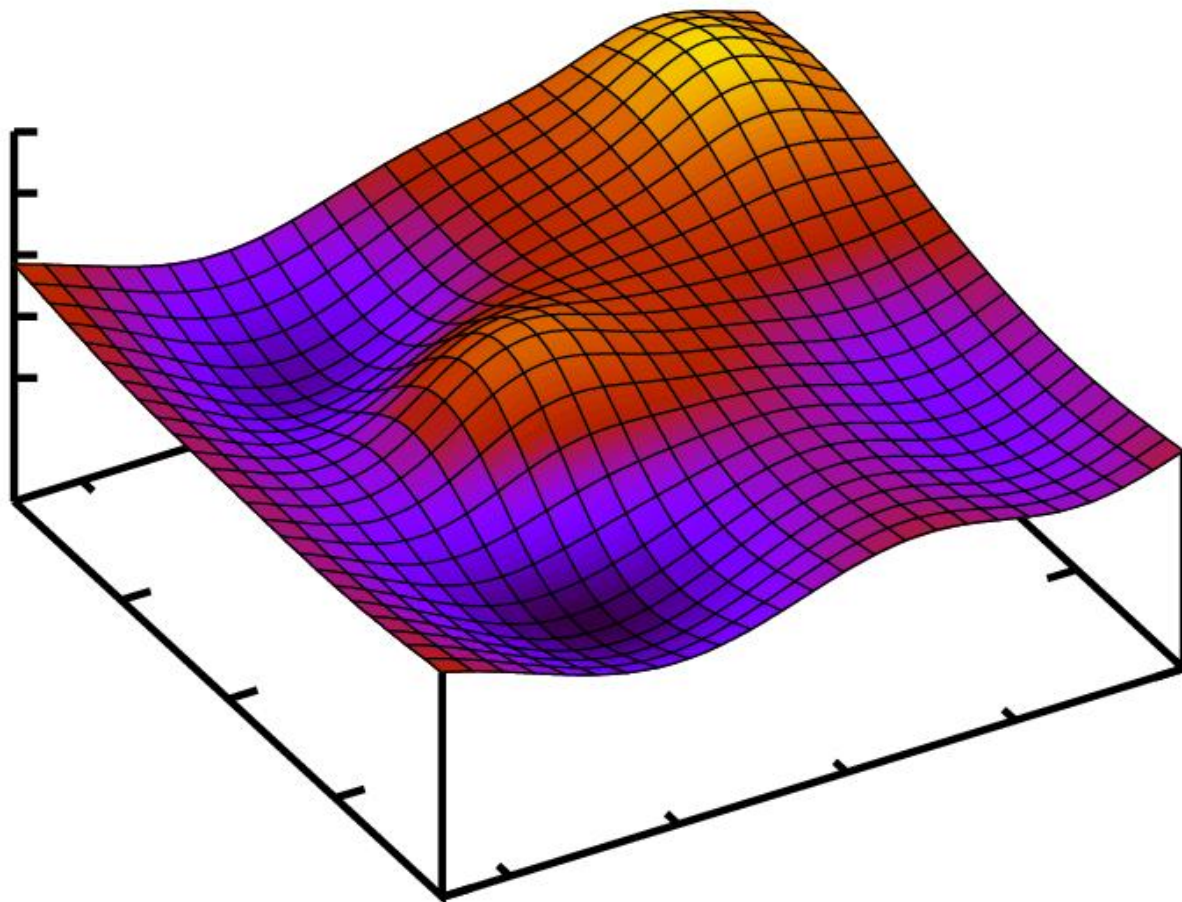
Výpočet Hessianu může být uskutečněn:

- **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)

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)

Domácí úkol

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?

3) Jaký je vztah mezi rozsahem reakce ξ a reakční koordinátou r_c (také označovanou jako ξ)?

4) Vysvětlete proč hledáme tranzitní stavy reakcí jako sedlové body prvního řádu.

Domácí úkol

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

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

2. 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.

Domácí úkol

1. Nastudujte uvedené optimalizační metody. Zaměřte se na jejich princip, výhody a nevýhody vůči ostatním optimalizačním metodám.
2. Srovnejte rychlost optimalizace geometrie molekuly (počet kroků) za použití stejné optimalizační metody pro dvě různé vyjádření geometrie pomocí interních a kartézských souřadnic.

Literatura:

- (1) Leach, A. R. Molecular Modelling: Principles and Applications, 2nd ed.; Prentice Hall: Harlow, England; New York, 2001.
- (2) Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, England; Hoboken, NJ, 2007.