

# C7790

# Počítačová chemie a molekulové modelování I

C7800 Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

## 10. Plochy potenciální energie I

Petr Kulhánek

[kulhanek@chemi.muni.cz](mailto:kulhanek@chemi.muni.cz)

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

# 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  $\Psi$  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**

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

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

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

pohyb elektronů ve statickém poli jader  
elektronické 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  
elektronické 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

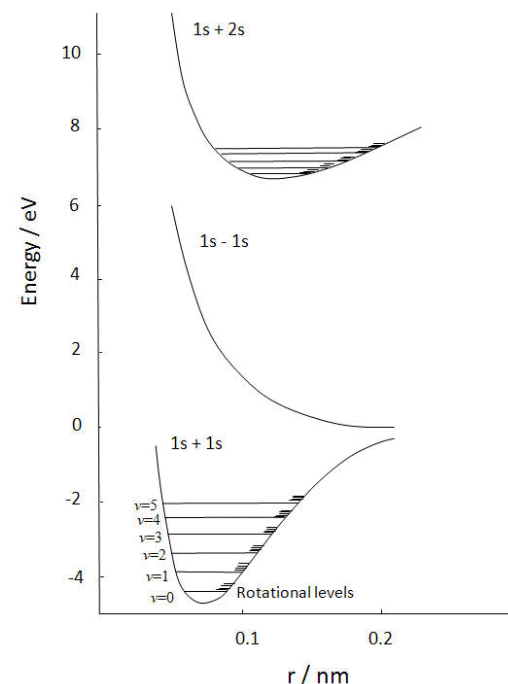
elektronická složka energie

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  
elektronické vlastnosti systému

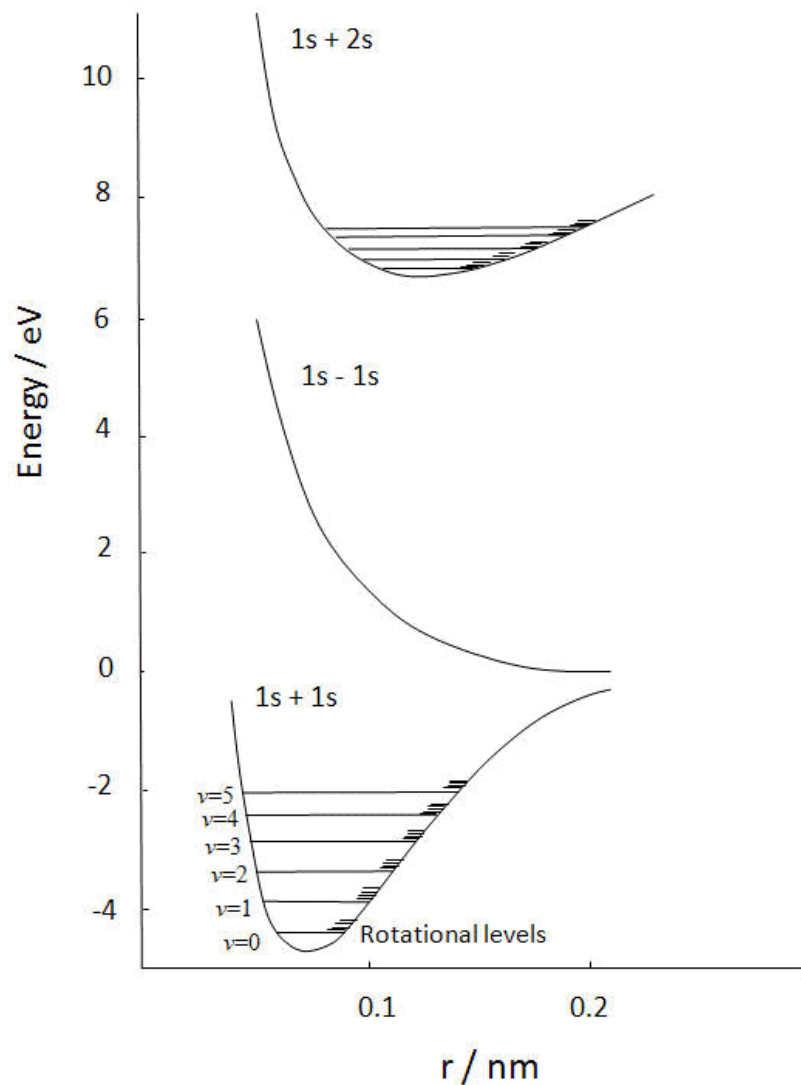
$$\hat{H}_R \chi_l(\mathbf{R}) = E_{VRT,l} \chi_l(\mathbf{R})$$

pohyb jader v efektivním poli elektronů  
vibrace, rotace, translace

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

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

# Molekula vodíku



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

## Nápověda

- vibrační energie je kvantována

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

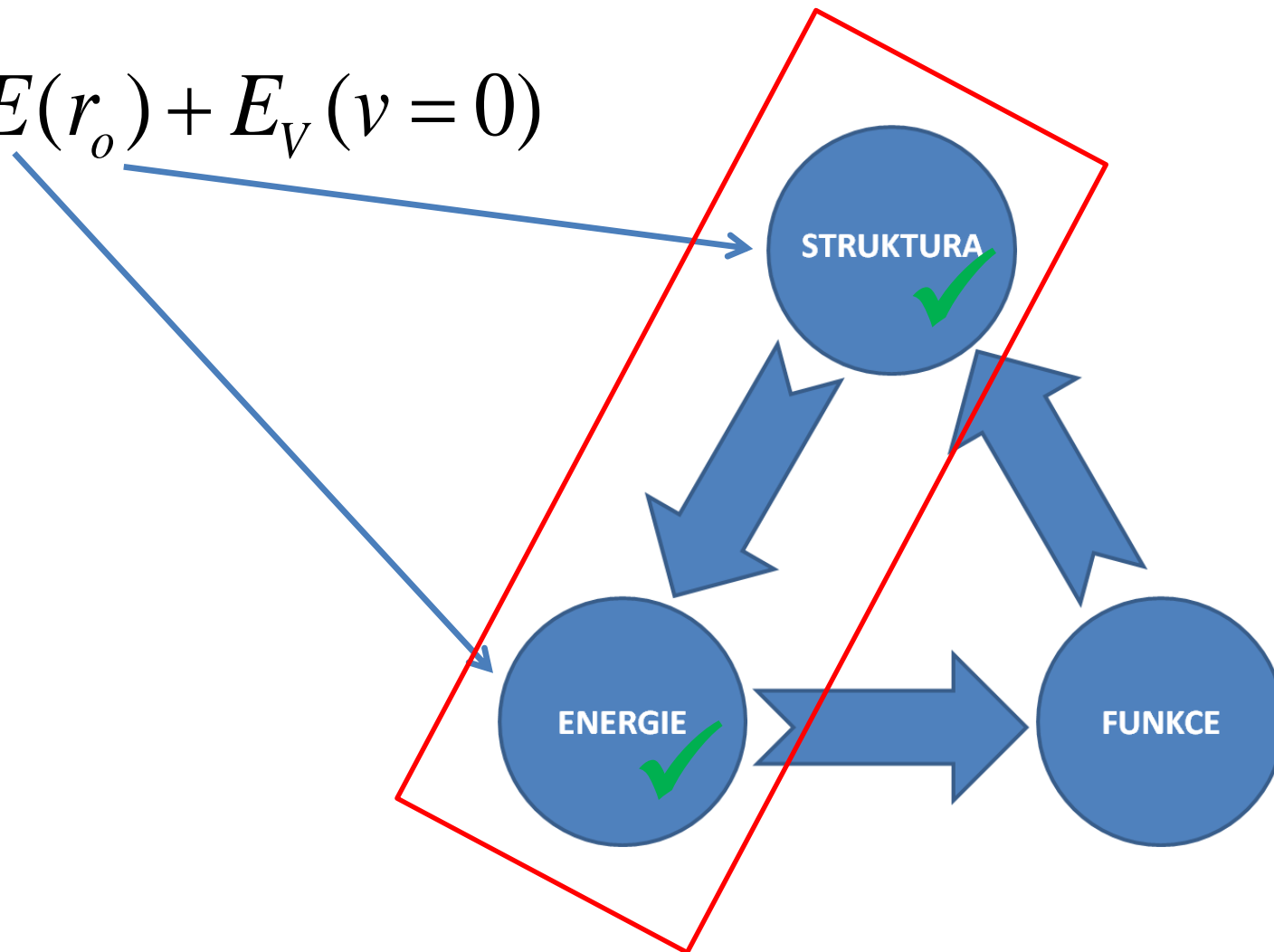
- rotační a translační stavy nebudeme uvažovat

Energie základního stavu 1s+1s:

$$E = E(r_o) + E_V (v = 0)$$

# Struktura vs stav systému

$$E = E(r_o) + E_v (v = 0)$$



pouze část kvantově mechanického popisu stavu systému



# Domácí úkol I

1. Navrhněte vhodné energetické referenční stavy pro atom vodíku.
2. Navrhněte energetický referenční stav tak, aby byl stejný pro libovolný atom.
3. Odvoďte vztah pro excitační energii ze stavu  $n$  do stavu  $n+1$  pro atom vodíku.
4. Navrhněte vhodný energetický referenční stav pro harmonický oscilátor.
5. Odvoďte vztah pro excitační energii ze stavu  $v$  do stavu  $v+1$  pro harmonický oscilátor.
6. Navrhněte vhodný energetický referenční stav pro anharmonický oscilátor.
7. Může mít anharmonický oscilátor energii větší než  $D_e$ ?
8. Proč může mít tuhý rotátor nulovou energii a harmonický oscilátor a částice v potenciálové jámě ne?
9. Srovnejte energie pro základní stav translačního, rotačního a vibračního pohybu molekuly vodíku. V případě translačního pohybu uvažujte objem boxu, který pojme 1 mol ideálního plynu za standardních podmínek.
10. Z jakého důvodu je Bornova-Oppenheimerova aproximace použitelná?
11. Kolikrát se prodlouží výpočet energie pokud se porovná výpočet pro molekulu benzenu s výpočtem molekuly bifenyly metodou CCSD(T). Každý vnitřní molekulový orbital (dva elektrony) je popsán jednou bázovou funkcí. Každý valenční molekulový orbital (dva elektrony nebo neobsazený) je popsán dvěma bázovými funkcemi.

# Domácí úkol II

1. Zamyslete se nad výhodou a nevýhodou reprezentace geometrie systému pomocí kartézských a interních souřadnic.

# 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

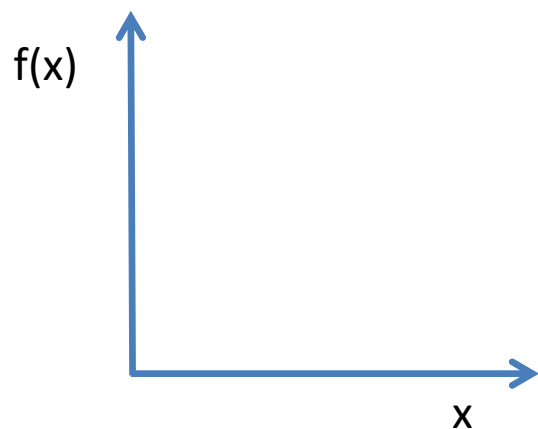
← stovky metod lišící se použitými aproximacemi

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

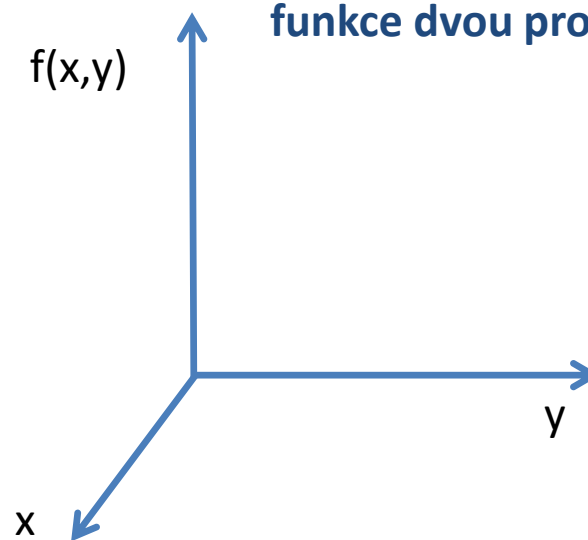
$E(\mathbf{R})$

# Grafické zobrazení funkcí

funkce jedné proměnné



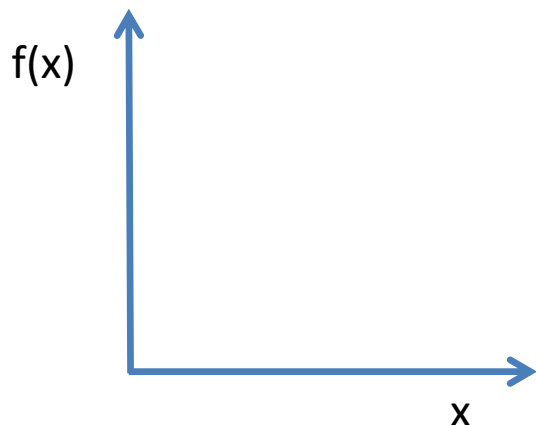
funkce dvou proměnných



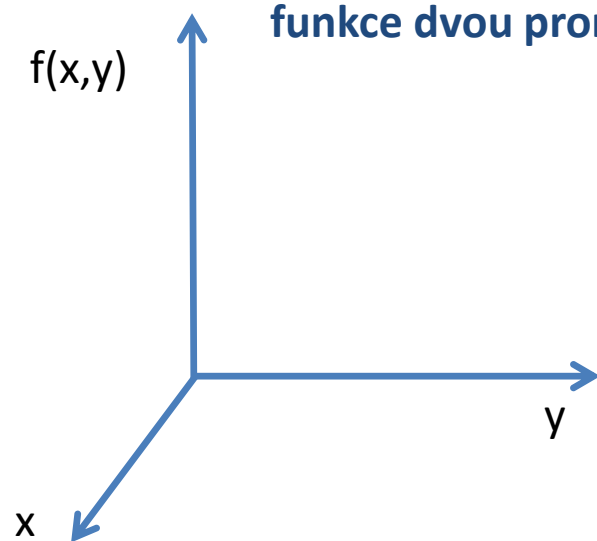


# Grafické zobrazení funkcí

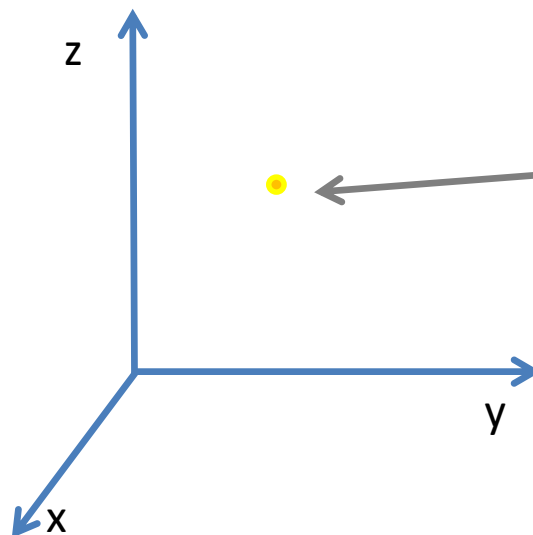
funkce jedné proměnné



funkce dvou proměnných



funkce tří proměnných  
volumetrické zobrazení

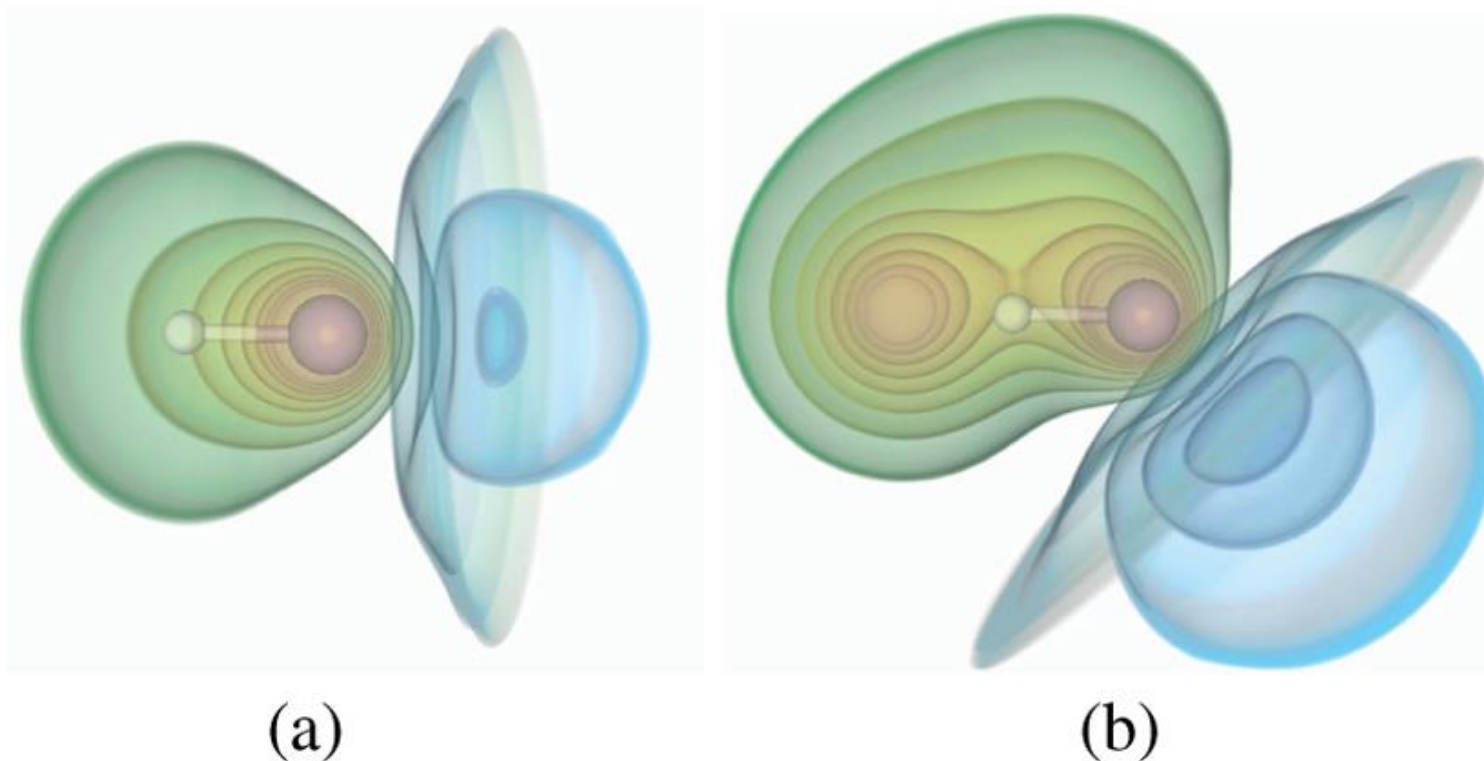


barva je reprezentací  
funkční hodnoty

$f(x,y,z)$



# 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<sub>x</sub> of Li. (b) shows the atomic orbitals rendered with 2 p<sub>y</sub> 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 $E(R)$

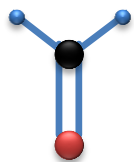
Potenciální energie je invariantní vůči:

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

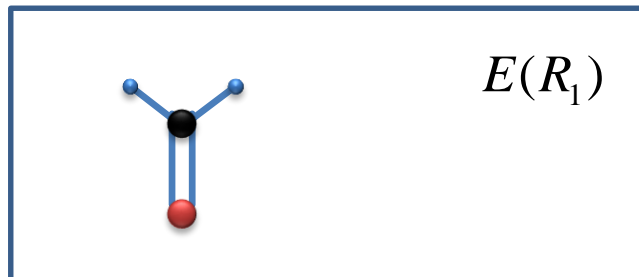


**bez působení vnějších silových polí**  
(např. elektrostatické, magnetické, atd.)

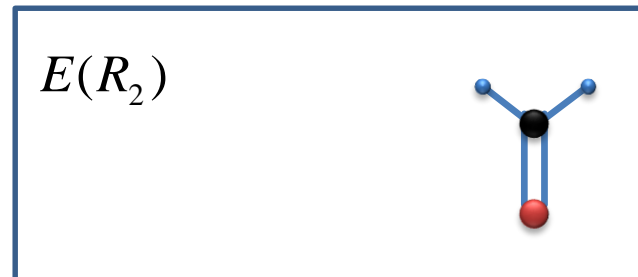
# Invariance vůči posunutí



HCHO



$E(R_1)$



$E(R_2)$

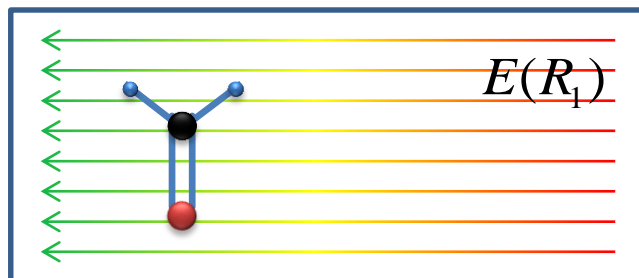
$$E(R_1) = E(R_2)$$

$$R_1 + T = R_2$$

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

vektor posunutí

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



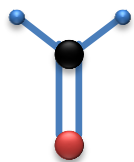
$E(R_1)$



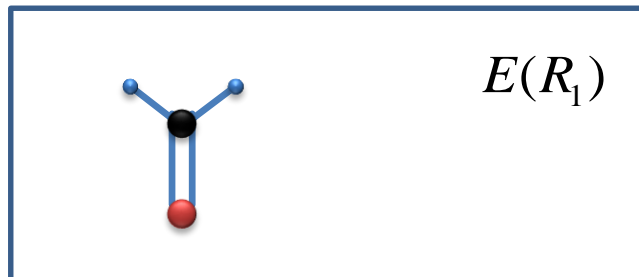
$E(R_2)$

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

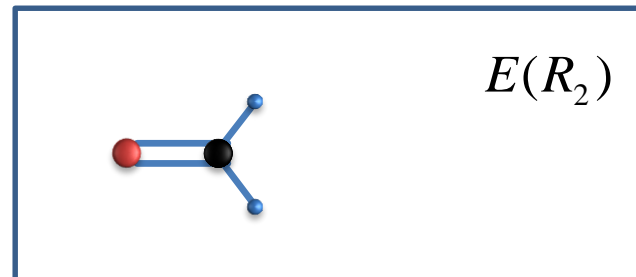
# Invariance vůči natočení



HCHO



$E(R_1)$

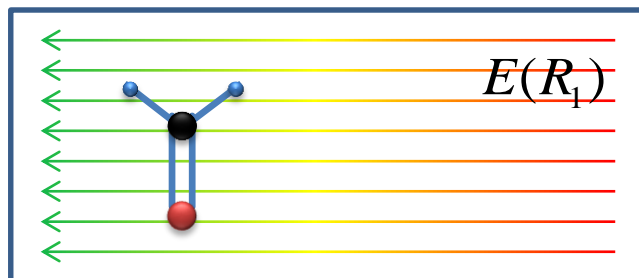


$E(R_2)$

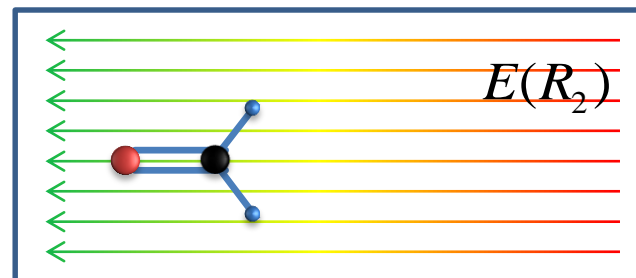
$$E(R_1) = E(R_2)$$

rotační matice  $\rightarrow \Theta R_1 = R_2$

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



$E(R_1)$



$E(R_2)$

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

# 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

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

$$6-5=1$$

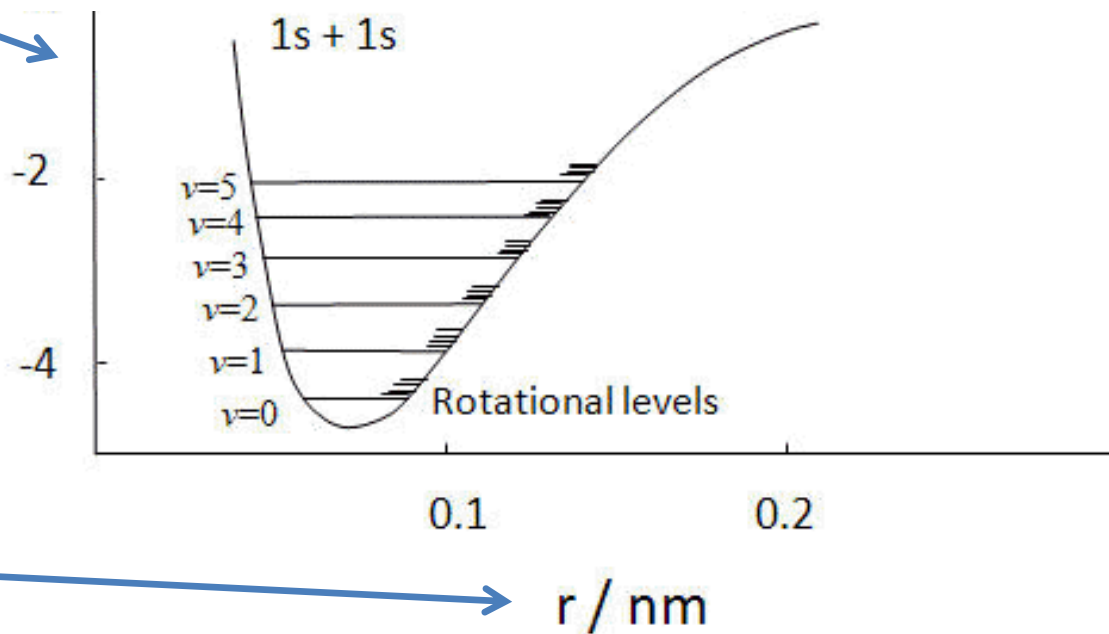
$$E(r)$$

molekula vodíku



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

molekula vodíku



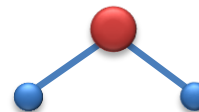
meziatomová vzdálenost



# 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

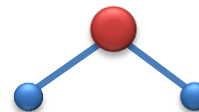
# Tříatomová molekula

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

$$9-6=3$$

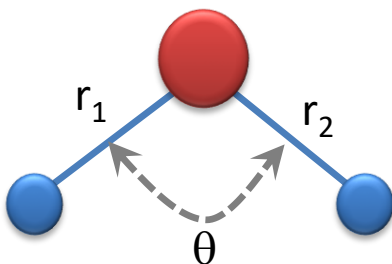
$$E(r_1, r_2, \theta)$$

molekula vody



- tři translační stupně volnosti
- tři rotační stupně volnosti

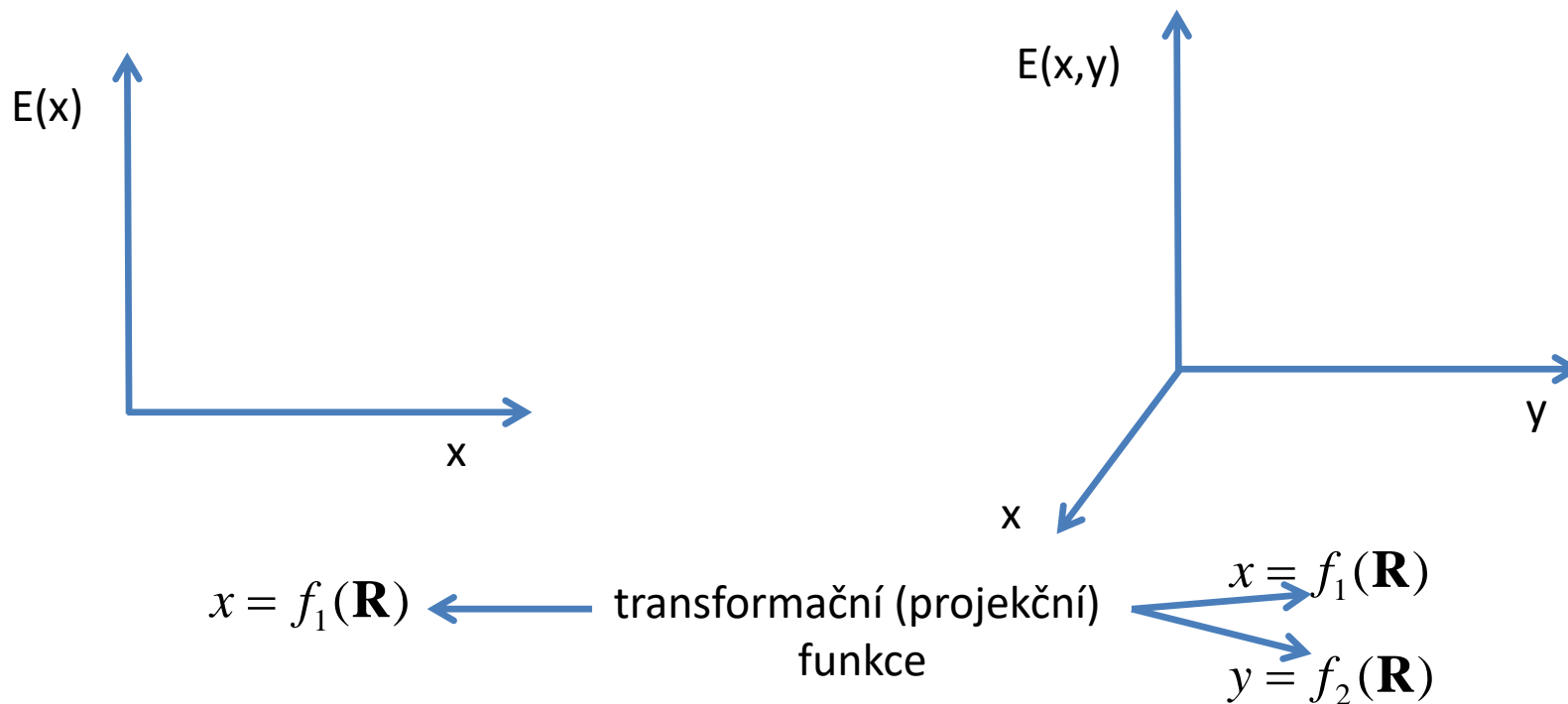
Interní souřadnice  $r_1, r_2, \theta$



zobrazitelné pouze volumetricky

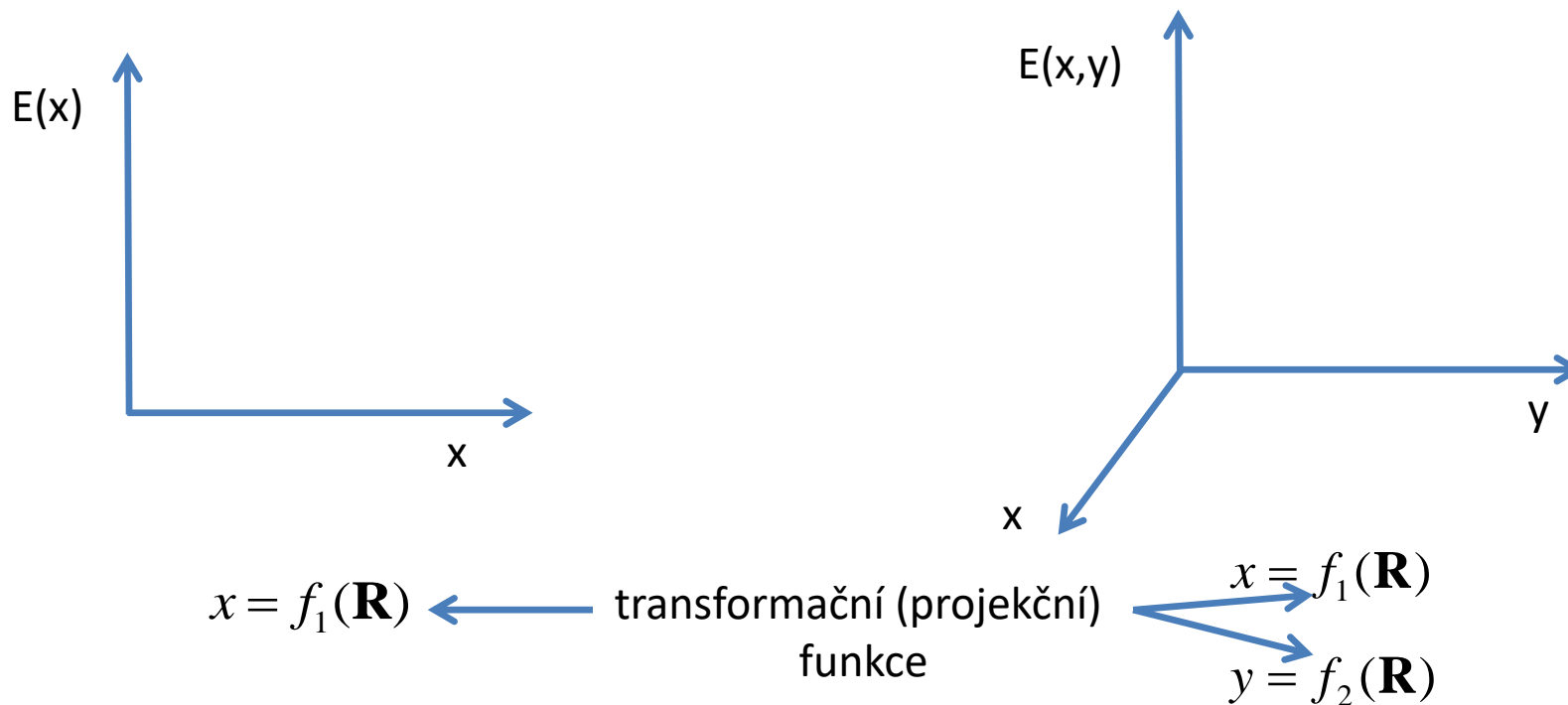
# Grafické zobrazení E(R)

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)

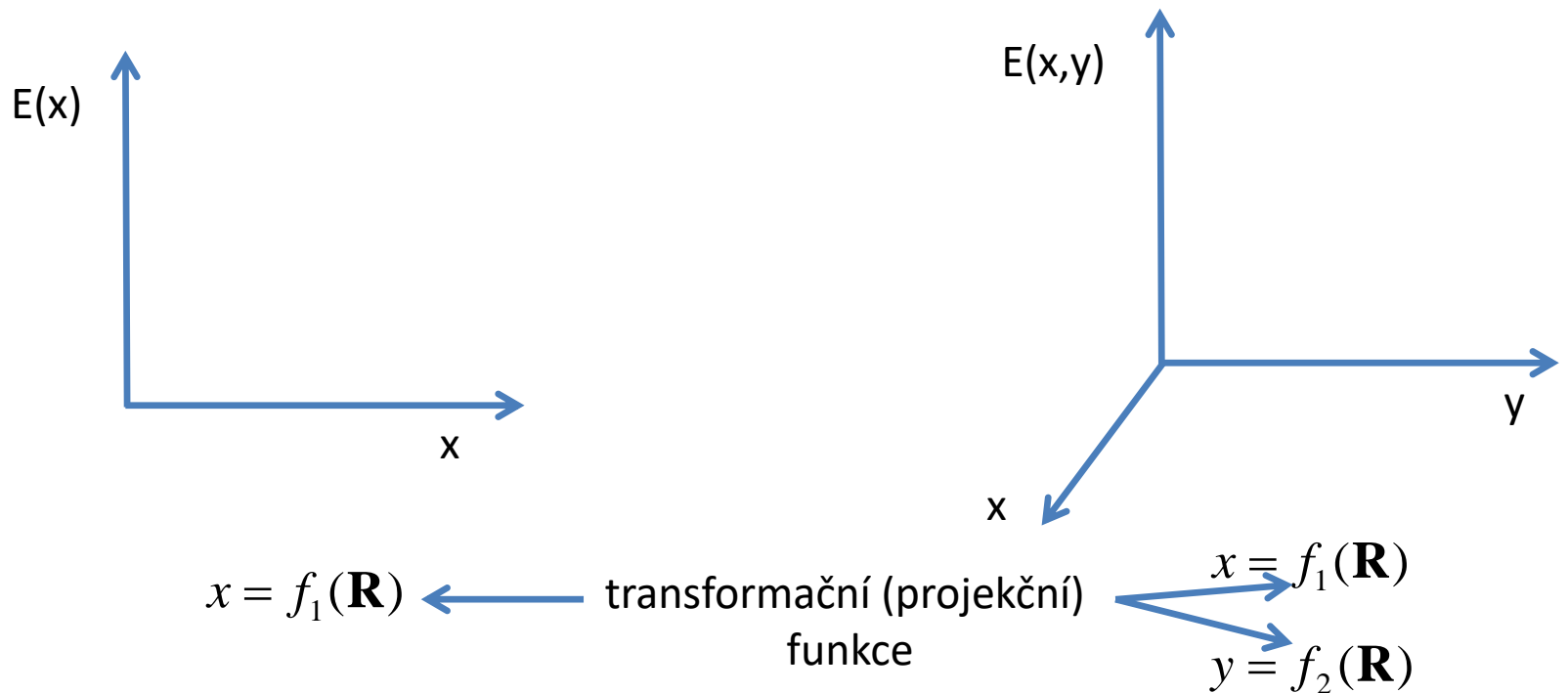
Funkce E(R) je **běžně nezobrazitelnou funkci**. Zobrazuje se z ní tedy pouze **relevantní část** v dvou či trojdimenzionálním prostoru, který co nejlépe vystihne studovaný problém.



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.

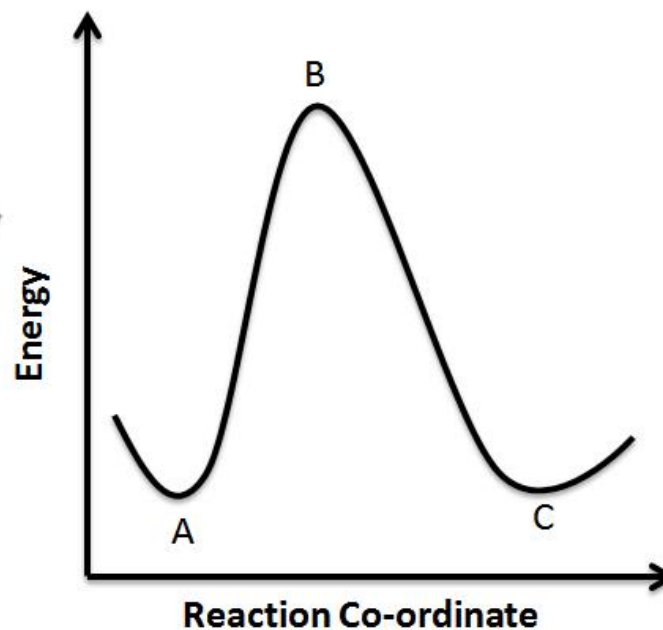
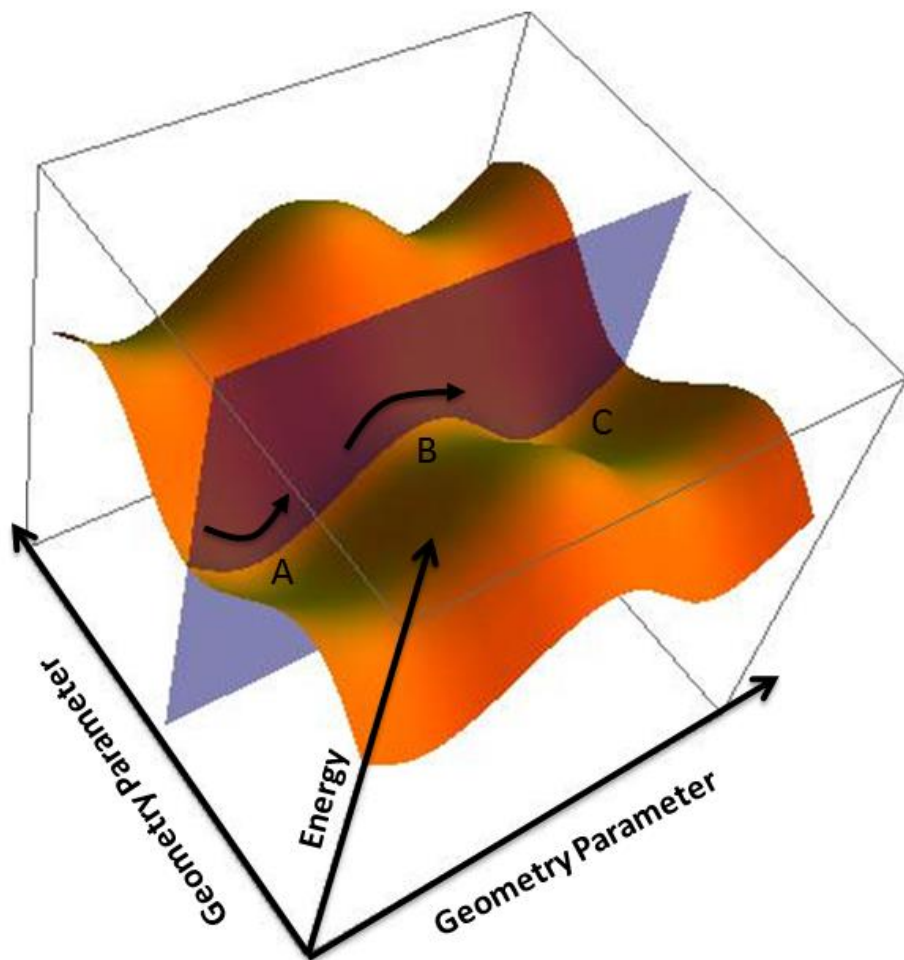


**Co ostatní stupně volnosti?**

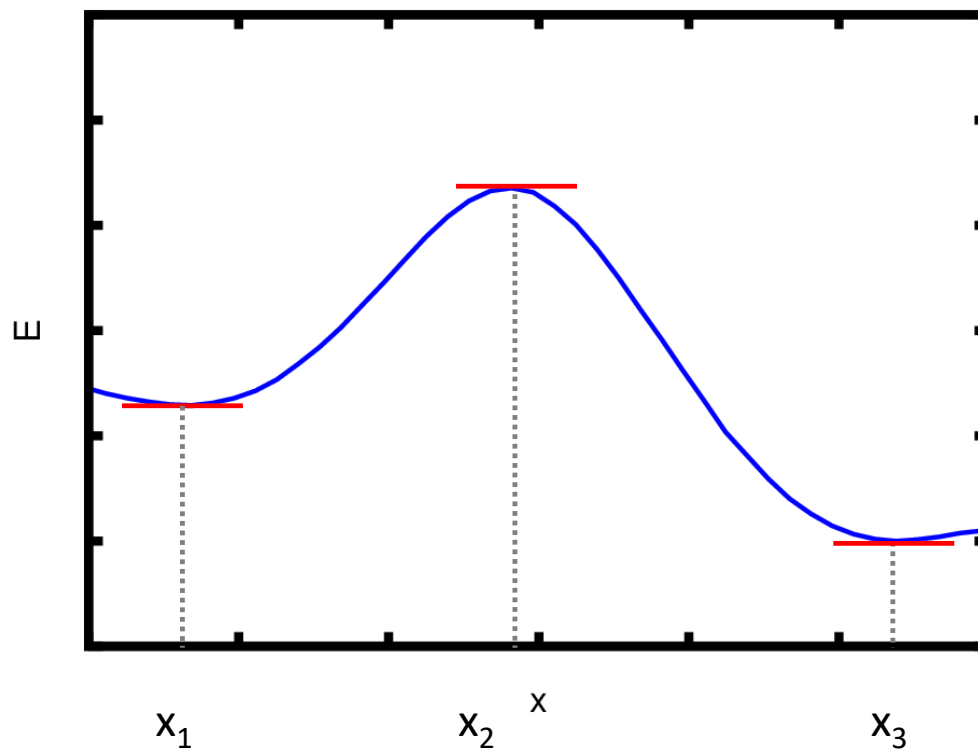
$$\mathbf{r}_c = f_2(\mathbf{R}) \longrightarrow \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{r}_c} = 0 \longleftarrow \mathbf{r}_c = f_3(\mathbf{R})$$

hodnota E(R) je vůči  $r_c$  minimální

# Ilustrativní příklad



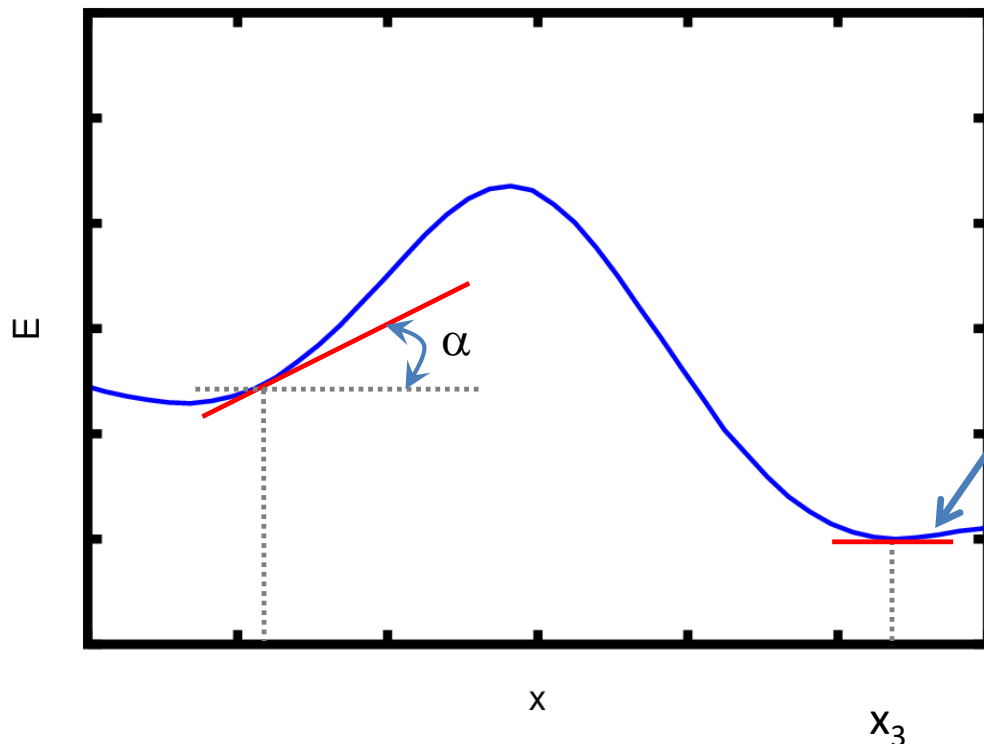
# Stacionární body



$x_1$ ,  $x_2$  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)

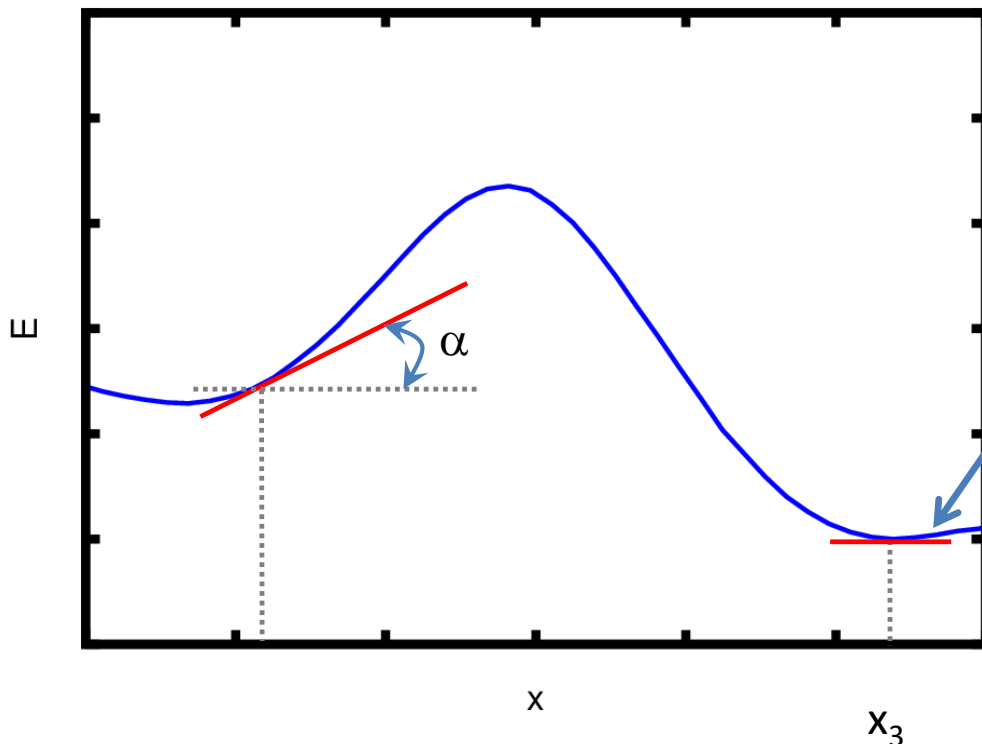
$$\tan(\alpha) = \frac{\partial E(x)}{\partial x}$$

Podmínka nutná pro stacionární bod

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



# Stacionární body



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

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

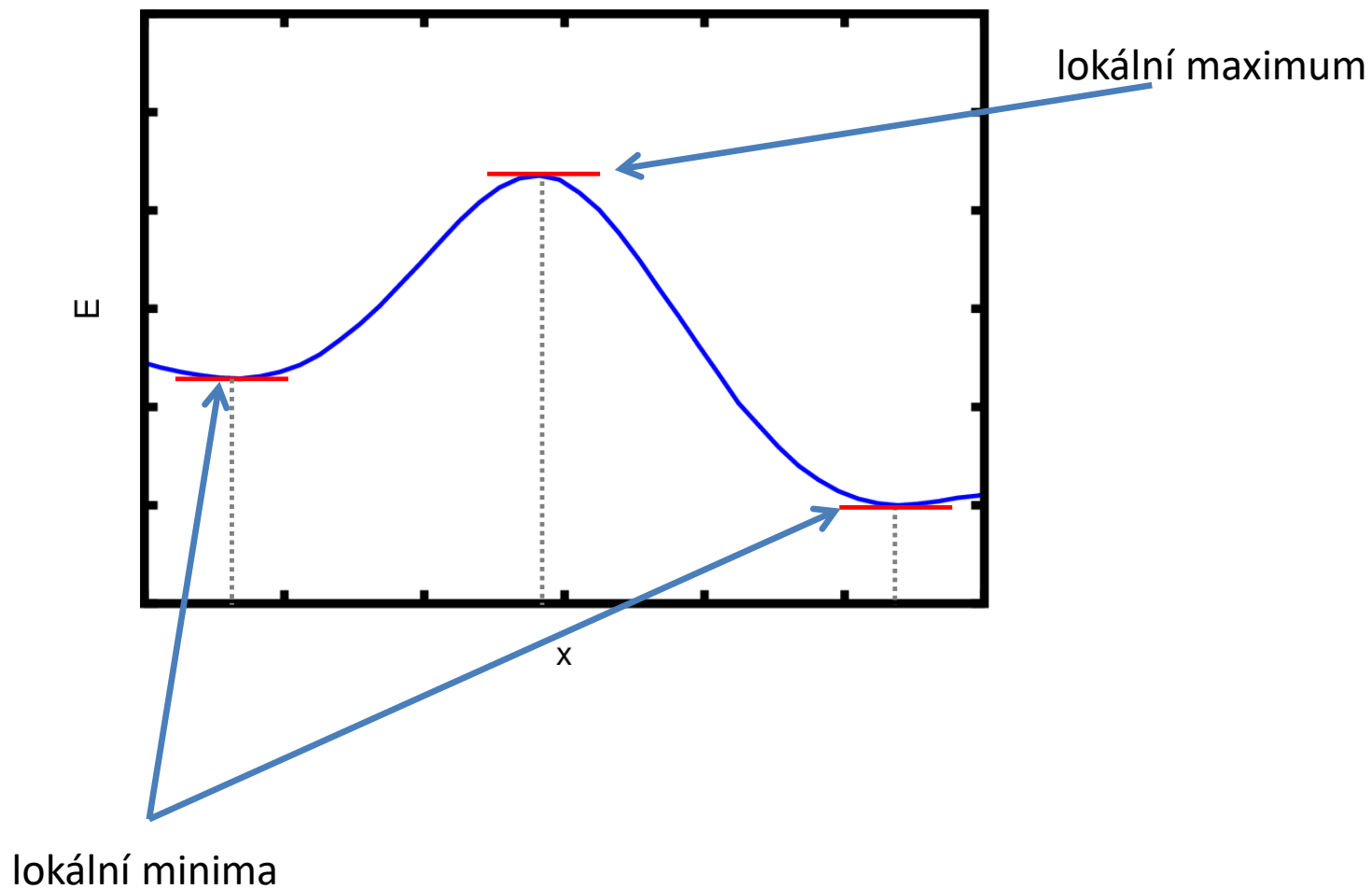
**Směrnice funkce** je dána **gradientem funkce** (tj. první derivací funkce)

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

**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:

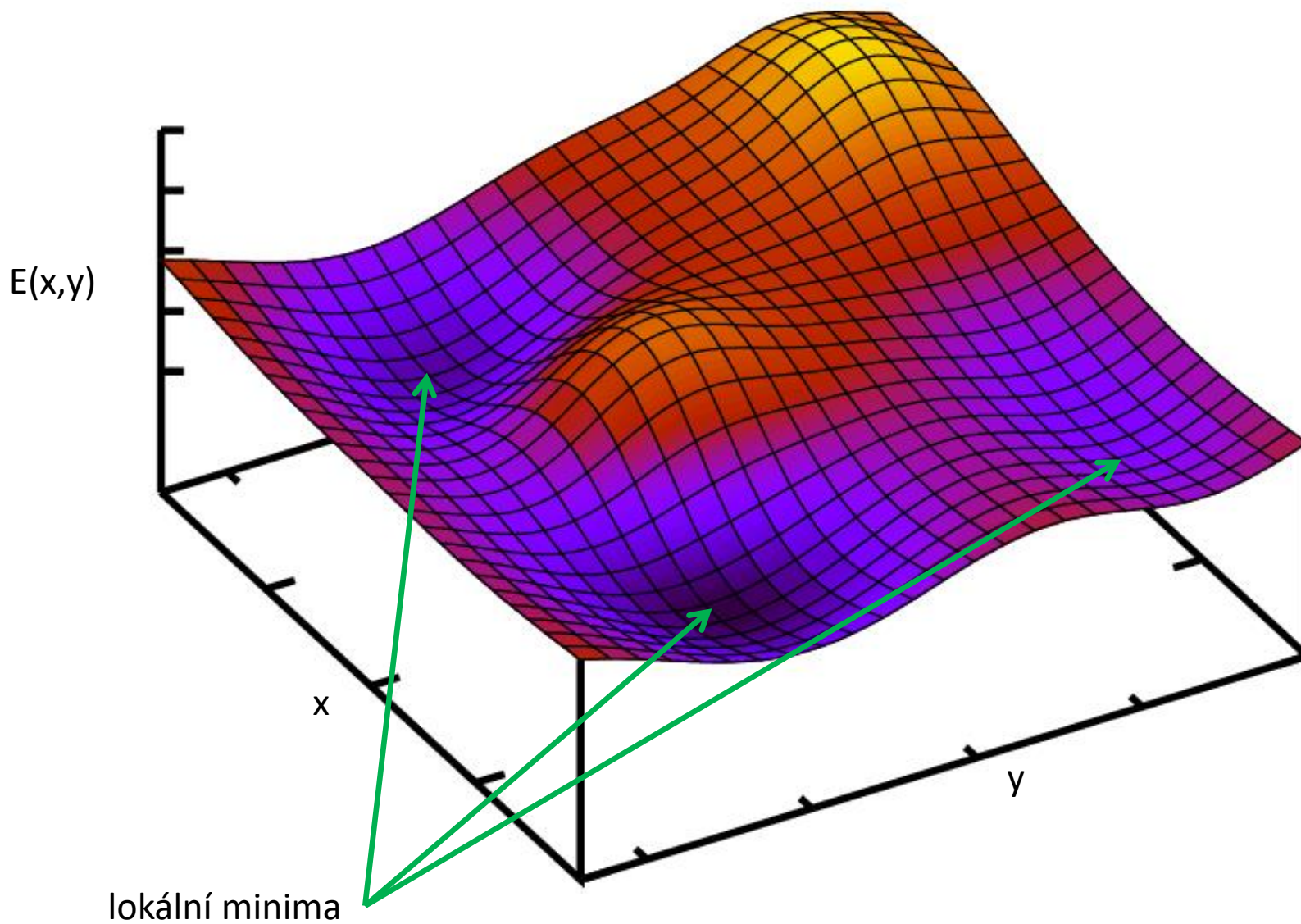
$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} > 0$$

Lokální maximum:

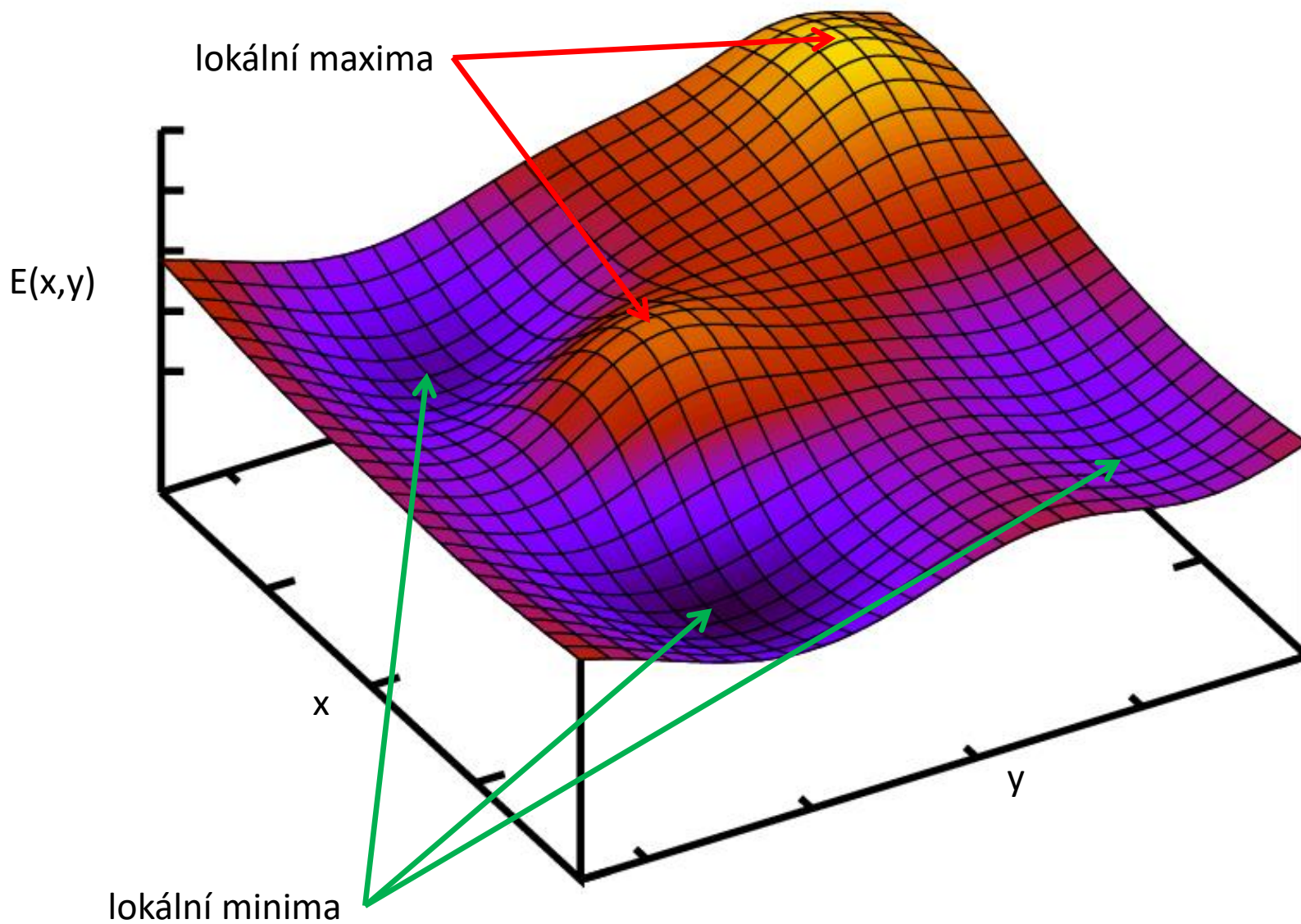
$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} < 0$$

!!! podmínka nutná !!!

# Dvourozměrný případ

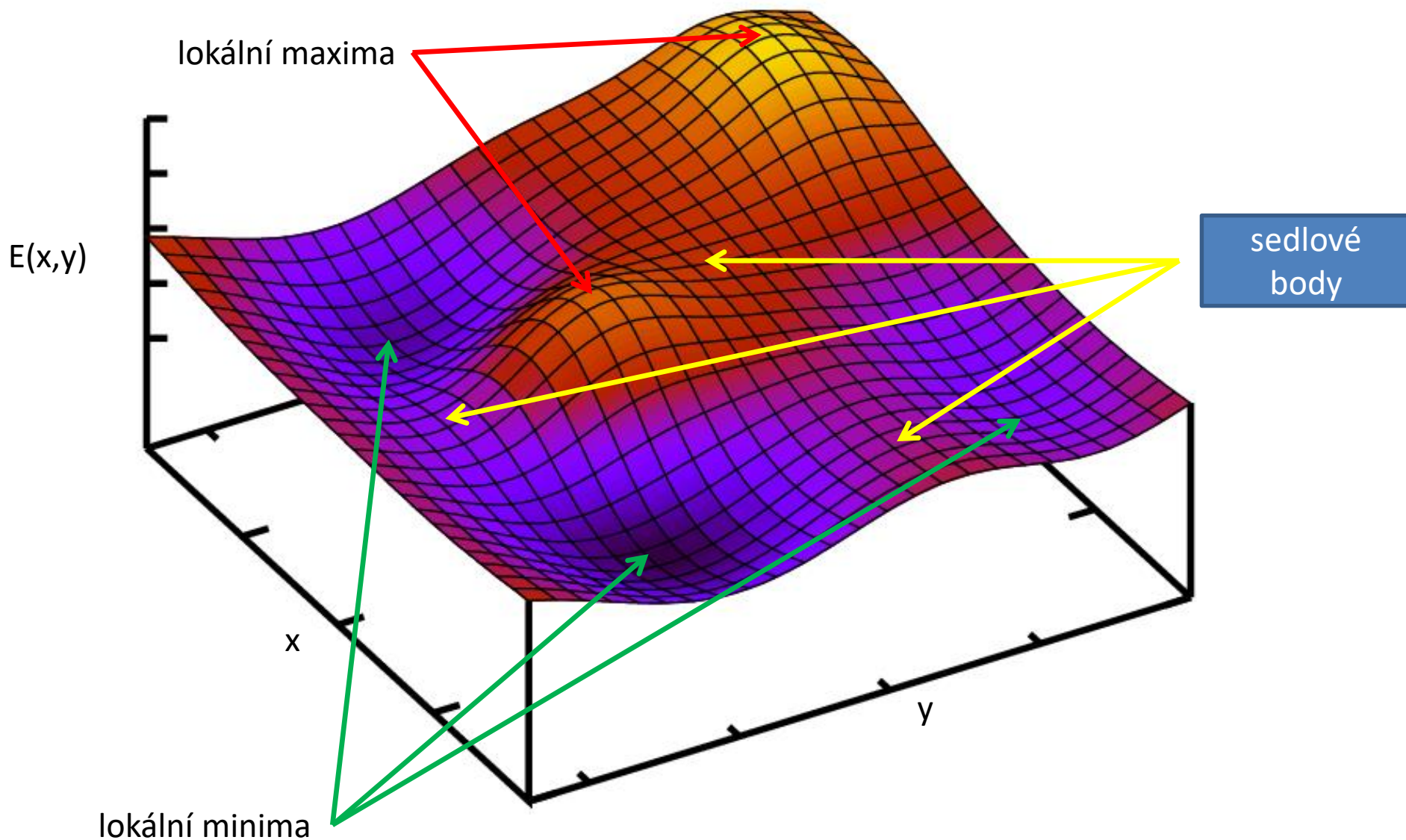


# Dvourozměrný případ





# 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

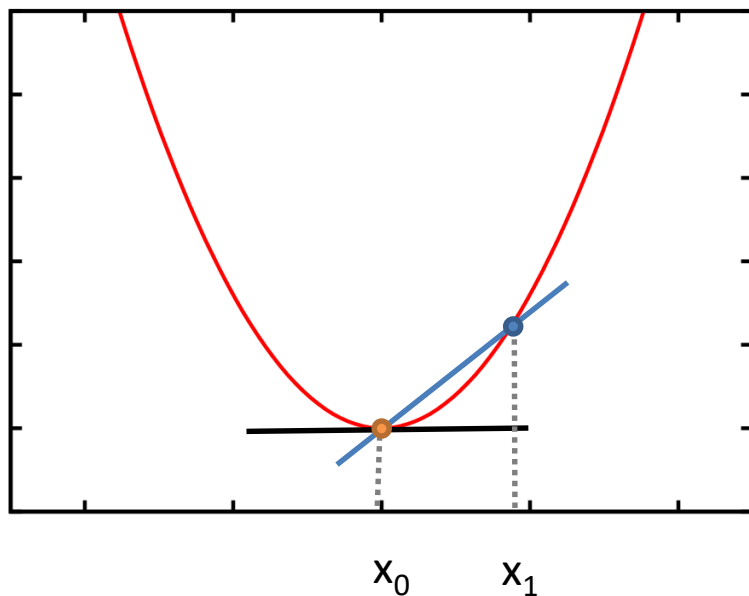
**Numerický výpočet gradientu** je využíván tehdy, pokud není analytický gradient dostupný například z důvodu složitosti implementace algoritmu jeho výpočtu.

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.**

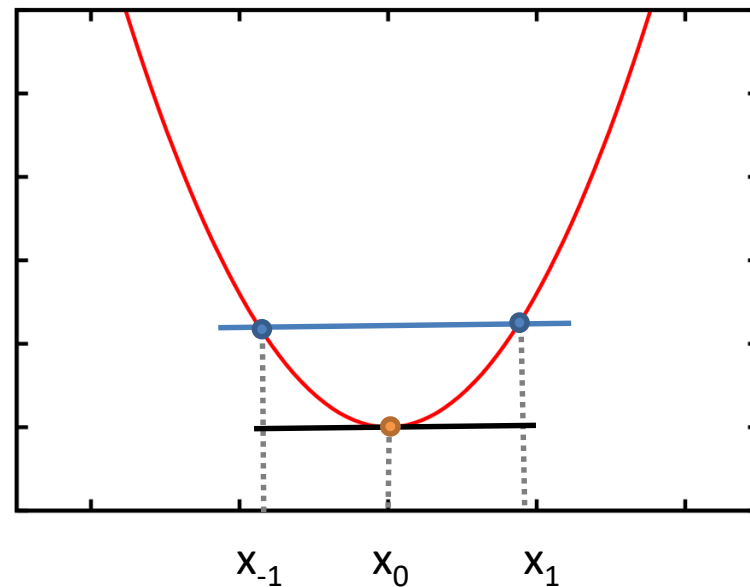
# Numerický výpočet gradientu

## Dopředné diference



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

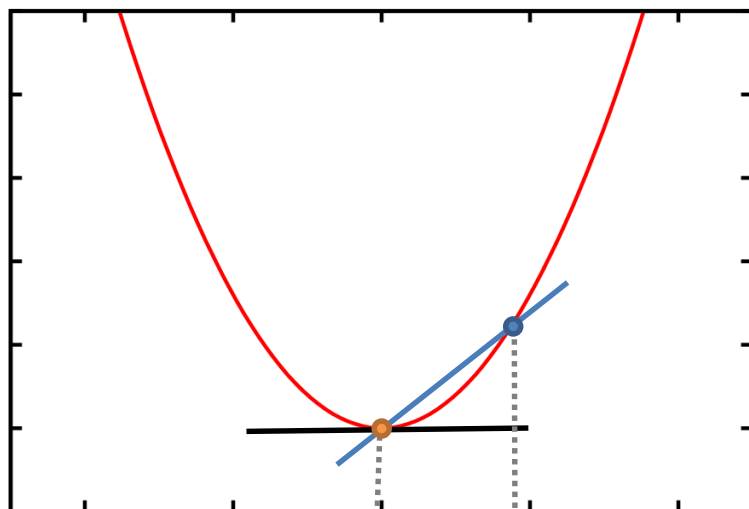
## Centrální diference



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

# Numerický výpočet gradientu

## Dopředné diference



$x_0$   $x_1$

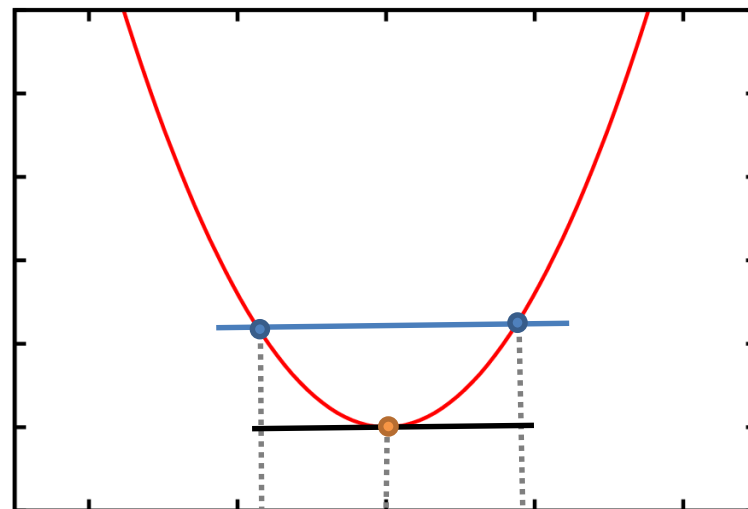
$$\left. \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial x} \right|_{x_0} = \frac{E(x_1) - E(x_0)}{x_1 - x_0} = \frac{E(x_0 + h) - E(x_0)}{h}$$

počítá se pro každou složku gradientu

počítá se jednou

celkem  $3N+1$  výpočtů energie

## Centrální diference



$x_{-1}$   $x_0$   $x_1$

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

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:

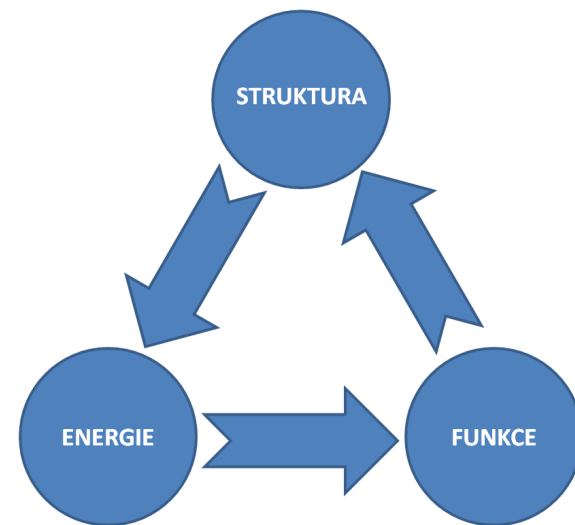
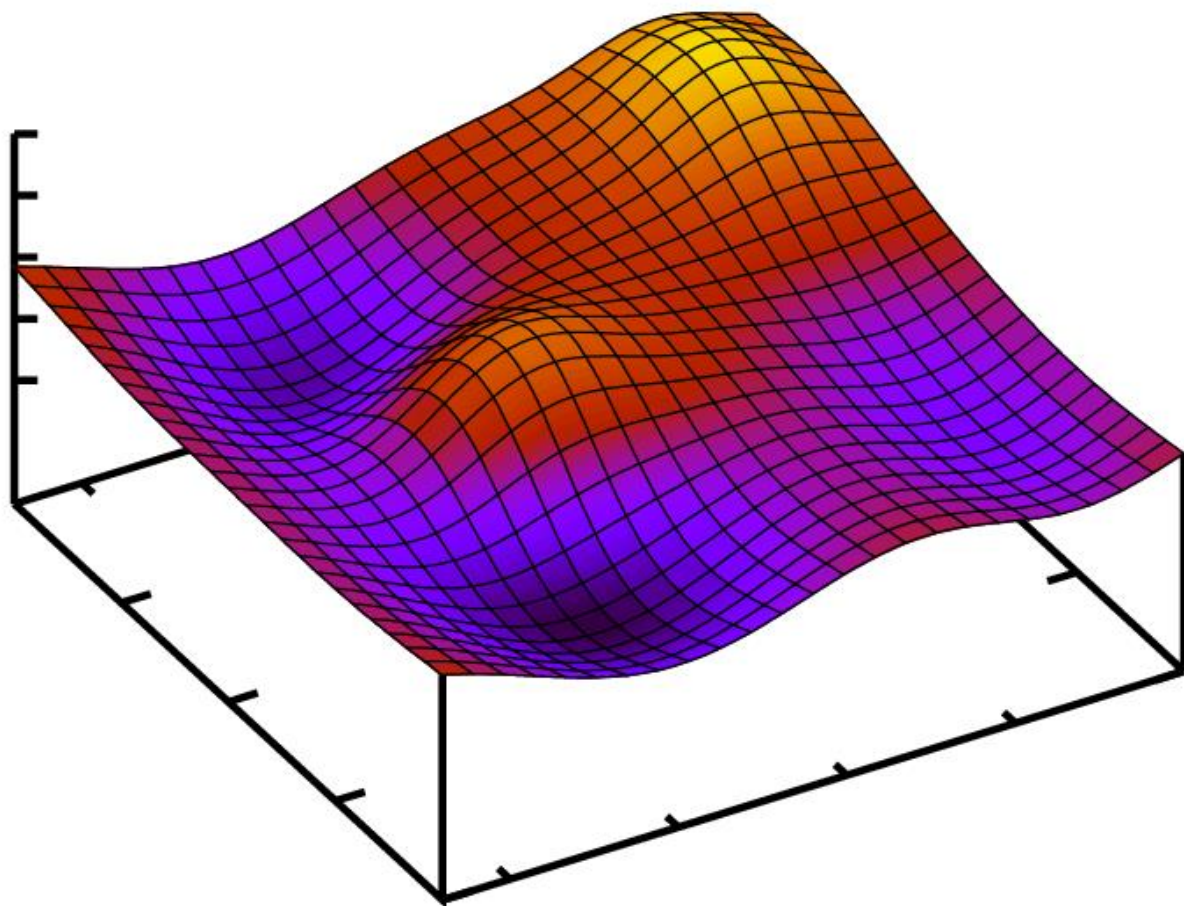
- **analyticky** (paměťově a výpočetně náročné)
- **numericky** (metodou centrálních diferencí)
  - z energií (3 x N x 3 x N x 2 výpočtů)
  - z gradientů (3 x N x 2 výpočtů)

# 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  $\xi$  a reakční koordinátou  $r_c$  (také označovanou jako  $\xi$ )?

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.