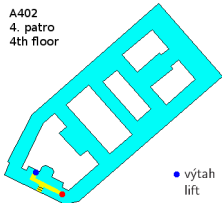


Úvodní info

1/28
s00/4

Jiří Kolafa
Ústav fyzikální chemie
VŠCHT Praha, budova A, místnost 402 (4. p. nad zadním vchodem)
<http://www.mapy.cz/s/98vc>
jiri.kolafa@vscht.cz
220 444 257



Zdroje:

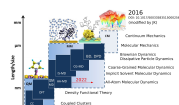
- level=1 (Bc., počítačová chemie): <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/koLafa/B403011.html>
- level=2 (Bc., pro TUL): <https://nanoed.tul.cz/course/view.php?id=56>
- level=3 (Mgr.) <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/koLafa/N403027.html>
- level=4 (PhD.) <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/koLafa/P403005.html>

Kromě počítačové chemie existují i anglické verze.

Základní prvky modelování ve fyzice a chemii

jkv -Wn -S2 pic/scaling.jpg 2/28
s00/4

- ? elementární částice + gravitace: „teorie všeho“
- (známé) elementární částice: standardní model – at. jádra...
- jádra + elektrony + fotony: QED – přesná spektroskopie...
- jádra + elektrony: Schrödingerova rovnice – vlastnosti malých molekul, spektra, rovnováhy v plynné fázi, kinetika, fotochemie...
- atomy: klasické (nebo kvantové) atomistické modelování
příp. pomocná centra / větší skupiny (-CH₃) *multiscale modeling: QM/MM (enzymy); atomy + e spojitě (tok tepla/el v kovech)*
- implicitní rozpouštědlo: kontinuum + náhodné síly
- hrubozrné/zhrubené (coarse-grained) modely: mezo/nanoskopická škála
element = víceatomová skupina (surfactant = hlava + ocas, polymer = [článek]_n...)
- mikroskopická škála: větší částice – hromada písku, micely...
- materiál jako kontinuum: tok tepla, statika, atomová bomba...
parciální diferenciální rovnice / smoothed-particle hydrodynamics
- gravitace: Einsteinovy rovnice – černé díry, gravitační vlny...



(Hyper)plocha potenciální energie

show/SPCEdimer.sh 3/28
s00/4

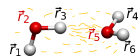
Jádra jsou mnohem těžší než elektrony ⇒ elektronové pohyby jsou mnohem rychlejší

(Bornova-Oppenheimerova aproximace)

potential energy surface (PES)

energie jako funkce souřadnic poloh všech atomových jader

$$E_{pot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$



Jak získám PES?

- z kvantových výpočtů (Schrödingerova rovnice): aproximujeme vzorcem = **silové pole**, též molekuleová mechanika, potenciál, model:
- velmi drahé, zvl. pro mnoho atomů
- nepotřebuje „silové pole“ ⇒ velká predikční schopnost
- pro některé jevy dost nepřesné
- levné
- jen tak přesné, jak přesné je silové pole ⇒ malá predikční schopnost

kombinace: QM/MM metody (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics)

něco mezi: neuronovou síť naučíme na přesných QM metodách

PES a modelování v chemii

4/28
s00/4

- použiji klasickou mechaniku:
 - na statické výpočty (minimum energie, potenciál v okolí aj.)
 - na výpočet vývoje systému v čase (molekulová dynamika, MD); s *ab initio* PES = AIMD (náročné!)
 - na výpočet termodynamických veličin vzorkováním (Monte Carlo, MC)
- použiji kvantovou mechaniku na jádra:
 - metoda dráhového integrálu (*path integral*: PI MC, PI MD); s AIMD extrémně náročné
 - klasická mechanika s kvantovými korekcemi

kombinace silové pole + klasická mechanika = „molekulová mechanika“ (MM); v užším smyslu nezahrnuje MC a MD

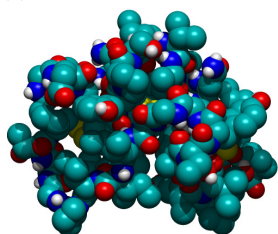
Molekulová mechanika – statický pohled

5/28
s00/4

Používáme PES, zpravidla popsanou silovým polem

- Minimalizace energie ($T = 0$), „optimalizace struktury“
- Refinement – zpřesnění struktury (z rozptylových experimentů)
- Biochemie: tvar molekul (klíč + zámek): docking, síly (hydrofilní/hydrofobní...)
- Deskriptory pro QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship)

lepší varianty mohou používat i simulace – viz dále



... ale co **pohyb**, resp. statistická termodynamika?

Molekulové simulace

6/28
s00/4

- molekulová dynamika (MD)
 - časový vývoj systému složeného z mnoha molekul
 - pohyb každého atomu je určen silami, které na něj v každém okamžiku působí
- metoda Monte Carlo (MC); přesněji Metropolisova metoda a varianty
 - posloupnost konfigurací systému generována pomocí náhodných čísel
 - provedeme náhodný pohyb molekuly a rozhodneme se, zda jej přijmeme (tak, aby pravděpodobnosti výskytu konfigurací molekul byly stejné jako v realitě)
- kinetické Monte Carlo
 - simulovaný děj je rozdělen na elementární události (např. adsorpce atomu na rostoucí krystal, reakce na katalyzátoru)
 - událost, ke které dojde, vybíráme podle známé pravděpodobnosti
- kvantové simulace – MD, MC
- metody Las Vegas – náhodná cesta k deterministickému výsledku (náhodný pivot)

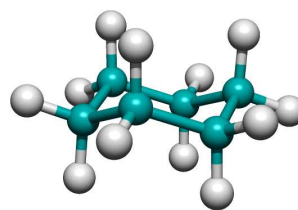
Co simulujeme

7/28
s00/4

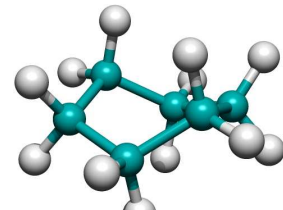
- Kapaliny:
 - vliv struktury na vlastnosti (anomálie vody), roztoky
 - fázové rovnováhy, rozpustnost
 - povrchy a rozhraní, surfaktanty
- Pevné látky:
 - struktura krystalů, materiály (poruchy)
 - adsorpce (zeolity)
- Biochemie:
 - proteiny, nukleové kyseliny, iontové kanály, lipidické membrány
- Nanoobjekty:
 - micely, polymery, samoskladba (coarse-grained modely, mřížky)
- Podobnými metodami lze studovat:
 - sympké materiály, optimalizace, šíření epidemií, aktivní hmota a další modely „agentů“, evo-devo (evoluční vývojová biologie)...

Optimalizace struktury (molekulová mechanika)

uvodsim/blend.sh 8/28
s00/4



židlička
chair
experiment: 28 kJ/mol
model: 26 kJ/mol

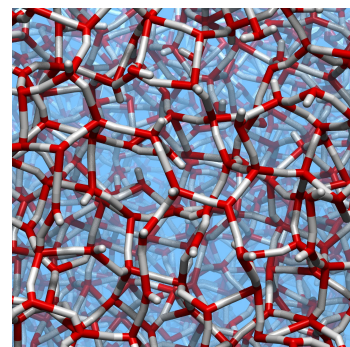


zkřížená vanička
twist (skew) boat
experiment: 45 kJ/mol
model: 53 kJ/mol

Kapalná voda (rovnovážná MD)

water/liquidwater.sh 9/28
s00/4

- 10000 molekul
- 300 K
- periodické ve směrech x, y
- adhezivní podložka
- neadhezivní poklička

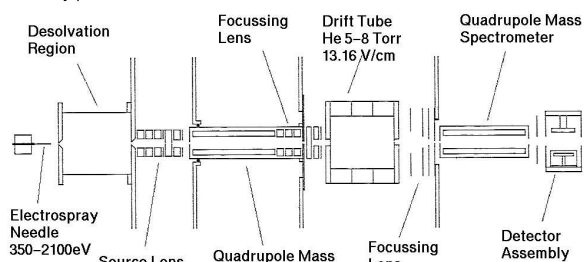


Další videa: <https://vesmir.cz/cz/on-line-clanky/2014/07/struktura-anomalie-vody.html>

Elektrosprej cytochromu C

uvodsim/cytox.sh 10/28
s00/4

- Elektrosprej: rozprašování nabitých částic
- Měří se účinný průřez



Yi Mao, J. Woenckhaus, J. Kolafa, M. A. Ratner, M. F. Jarrold: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2712–2721 (1999)

SIMOLANT

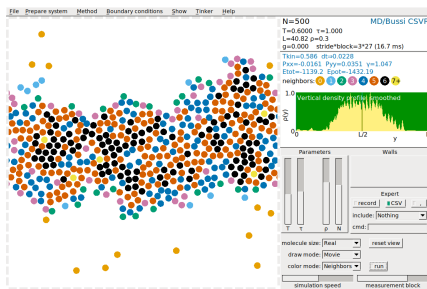
simolant 11/28
s00/4

Vlastnosti:

- 2D „atomy“ (potenciál Lennard-Jonesova typu)
- odpudivé/přitažlivé stěny, gravitace
- MC i MD
- konstantní energie i termostat

Jevy:

- kondenzace plynu
- zmrznutí kapky
- poruchy krystalu
- kapilární deprese a elevace
- plyn v gravitačním poli
- rovnováha kapalina-pára
- nukleace

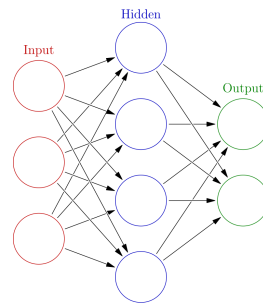


SIMOLANT WWW: <http://old.vsch.tz.cz/fch/software/simolant/index-en.html>

Neuronové sítě

+ 16/28
s00/4

- několik vrstev
 - signál spojový nebo diskrétní
 - většinou \rightarrow , výjimečně zpětná vazba
 - nelineární přenosová funkce (sigmoid)
 - nastavitelné váhy pro míchání vstupního signálu
- učení** = nastavení vah podle trénovací sady dat

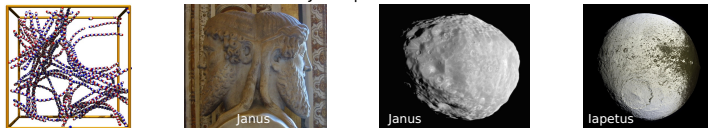


Self-assembly (samoskladba)

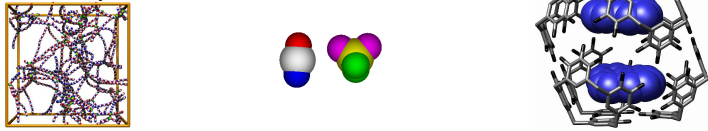
show/janus.sh 12/28
s00/4

Supramolekulární chemie: skládání molekul pomocí (zpravidla) nekovalentních sil (van der Waals, vodíkové vazby) do strukturovaných celků

- Ukázka: dvoufunkční částice v roztoku \approx Janus particles



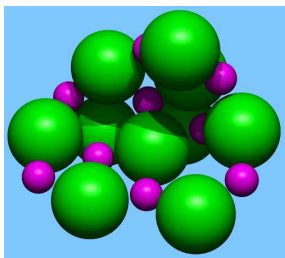
- Ukázka: + čtyřfunkční částice



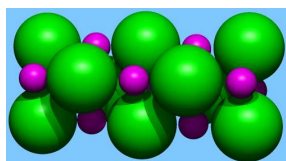
Jak dostat minimum energie

uvodsims/min.sh 13/28
s00/4

Minimum energie (modelu) klastru $\text{Na}_{10}\text{Cl}_{10}$



rychlé chlazení (kalení)
minimalizace energie metodou konjugovaných gradientů

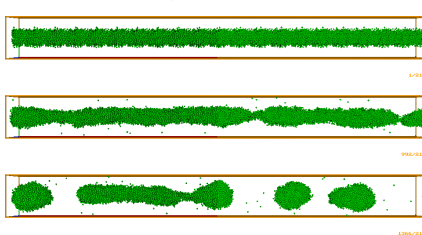


pomalé chlazení (popouštění)
„simulované žhání“
simulace MD za snižující se teploty (Berendsenův termostat)

(Plateauova-)Rayleighova nestabilita

./simul/rayleigh/show.sh 17/28
s00/4

Čárek vody se rozpadá na kapky.
Pro poruchu $\propto \sin(kz)$ vznikne nestabilita pro $kr < 1$, maximální nestabilita pro $kr = \ln 2$.



Simulované žhání (simulated annealing)

uvodsims/salesman.sh 100 14/28
s00/4

Hledáme globální minimum funkce („energie“) s mnoha lokálními minimy

- Začneme nějakou špatnou konfigurací (např. náhodnou)
- Navrhujeme vhodné změny konfigurace $A_i \rightarrow A_j$
- Aplikujeme Metropolisovu metodu za snižující se „teploty“ T

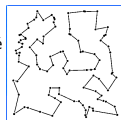
Příklad: Problém obchodního cestujícího (traveling salesman)

- 100 měst náhodně ve čtverci 1×1
- Konfigurace = pořadí měst
- „energie“ = délka cesty
- Změna konfigurace = záměna 2 náhodně zvolených měst

„greedy“ (Metropolis $T = 0$)
 $l = 8.5778$



simulované žhání
 $l = 7.6663$



genetický algoritmus
 $l = 8.1817$



Genetické algoritmy (evoluční programování)

+ 15/28
s00/4

Hledáme maximum funkce zvané zde „fitness“

- konfigurace \rightarrow jedinec \rightarrow genom = chromozom = seznam alel („slopec čísel“)
- Zvolíme (např. náhodnou) počáteční populaci
- Generování následující generace:
 - vyhodíme nejhorší část populace
 - část jedinců zkopírujeme s mutací
 - (největší) část jedinců získáme křížením (crossing over) ze dvou rodičů

Čísla se kódují Grayovým kódem (po sobě jdoucí přirozená čísla se liší v jednom bitu)

Aplikace:

- logistika, ekonomie, řízení průmyslových procesů
- biochemie - protein folding aj.
- elektronika - návrh obvodů, tvar antény
- vývoj algoritmů

15 1000

Tání nanočástic

show/kroupa.sh 19/28
s00/4

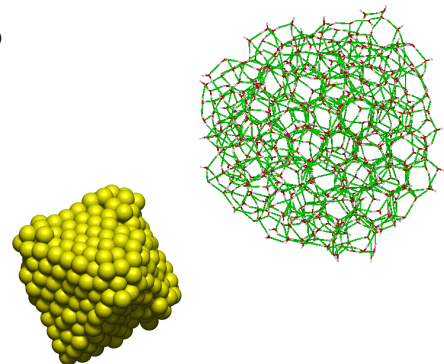
led

- kroupa z 600 molekul vody (led Ih)
- postupné ohřívání
- čas simulace = 5 ns
- tento model vody taje při 250 K

zlato

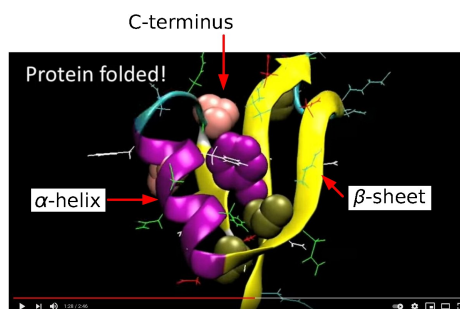
- nanokrystal s 489 atomy zlata
- postupné ohřívání
- čas simulace = 77 ps

nanočástice tají při nižší teplotě



Protein folding on the millisecond timescale

firefox <https://www.youtube.com/watch?v=gFcp2Xpd29I> 20/28
s00/4

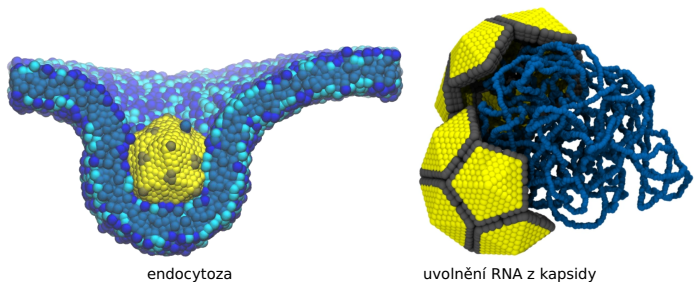


Credit: Pande Lab Science, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja909035j>

Hrubozrné simulace

vacha/vacha.sh 21/28
s00/4

- zhrubený (hrubozrný, *coarse-grain*) model, Langevinův termostat (náhodné síly)
- voda není ukázána



endocytoza

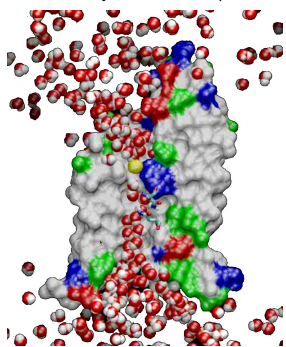
uvolnění RNA z kapsidy

Poděkování: © Robert Vácha (CEITEC)

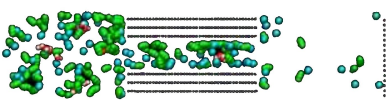
Póry

movies/jedlovsky.sh 22/28
s00/4

difuze vody kanálem akvaporinu



difuze směsi vodní páry, dusíku a oxidu uhličitého uhlíkovou nanotrubičkou

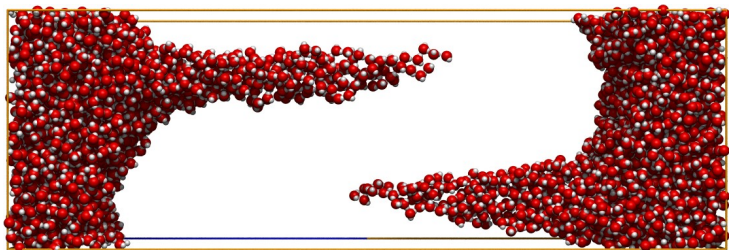


Poděkování: Pál Jedlovský

Electrospinning

.../simul/electrospinning/showcone.sh 23/28
s00/4

- 5000 molekul SPC/E vody, pole 1.5 V/nm, čas simulace 135 ps
- electrospinning začíná vznikem tzv. Taylorova kužele
- špička se protáhne na vlákno, jež je stabilizované elektrickým polem

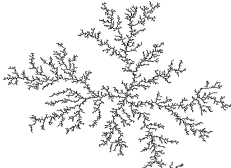
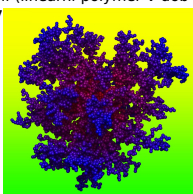


Jan Jirsák, Filip Moučka, Ivo Nezbeda: *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 8257-8264 (2014)

Fraktální dimenze – náhodné fraktály

dendrimer -n500;show/pf.sh 24/28
s00/4

- Trajektorie Brownova pohybu (náhodná procházka s protínáním, lineární polymer v θ -rozpuštědle): $D = 2$
- Náhodná procházka bez protínání (lineární polymer v dobrém rozpouštědle) ve 3D: $D = 1.7$
- Dendrimer (vzniklý difuzně řízenou agregací, ve 2D): $D = 1.7$
- Dendrimer vzniklý difuzně řízenou agregací (ve 3D): $D = 2.5$
- Brokolice $D = 2.66$
- Povrch plíc $D = 2.97$



elektrodepozice mědi →

credit: wikipedia

Buněčné automaty

show/automata.sh 25/28
s00/4

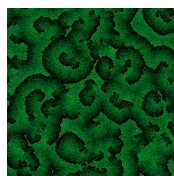
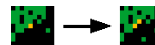
Deterministický příklad: Conwayova hra „Life“

Credits: <https://conwaylife.com>, Animation: Wikipedia



Stochastický příklad: „Požár pralesa“: tři stavy: ■ popel / ■ strom / ■ oheň:

- Má-li živý strom hořícího souseda, vzplane.
- Hořící strom se změní na popel.
- Na spáleništi vyrostou nové stromy s pravděpodobností p



Kontext: reakčně-difuzní mechanismus vzniku vzorů (pattern formation, Turing)

← Požár pralesa, $p = 0.001$

Reakce Bélousova-Žabotinského →

Vzory na kůži žirafy →→

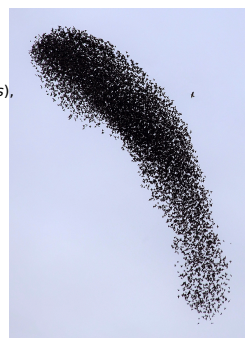
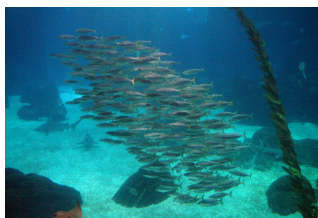


Aktivní hmota

firefox <https://www.youtube.com/watch?v=tsIaRGm62k> 26/28
s00/4

Aktivní hmota se skládá z **agentů**

- Kolektivní pohyb živočichů: 2D: stádo, dav; 3D: roj, hejno
- Částice s vlastním aktivním pohybem (*self-propelled particles*), nanoboty, nanomotory
- Biologické tkáně, migrace buněk



credit: flock of starlings: wikipedia

Crowd Simulator

Vicsekův model

simulant -116 27/28
s00/4

Tamás **Vicsek**, Maďarský fyzik (1995).

Agent i je popsán polohou \vec{r}_i a rychlostí \vec{v}_i .

Simulace postupuje v cyklech, každý přes všechny agenty:

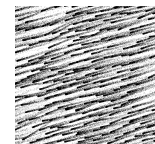
- Nová rychlost = průměr z rychlostí sousedů (do určité vzdálenosti c).
- Přičte se náhodná izotropně rozložená rychlost (šum).
- Rychlost agenta je normalizovaná, $|\vec{v}_i| = v_0$.

Parametry: max. vzdálenost souseda c , rychlost v_0 , časový krok, šum (3 jsou nezávislé)

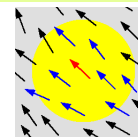
Model vykazuje fázový přechod 1. druhu:



chaotický pohyb

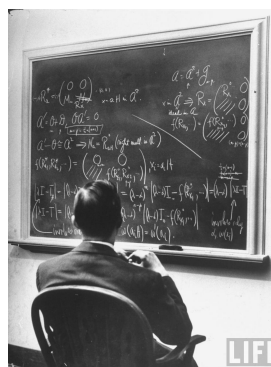


velké uspořádané oblasti



Konec úvodu – teď nastane přednáška...

showvid /home/jiri/macsimus/ray/dogrun/dogrun.vid 28/28
s00/4



LIFE