

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):

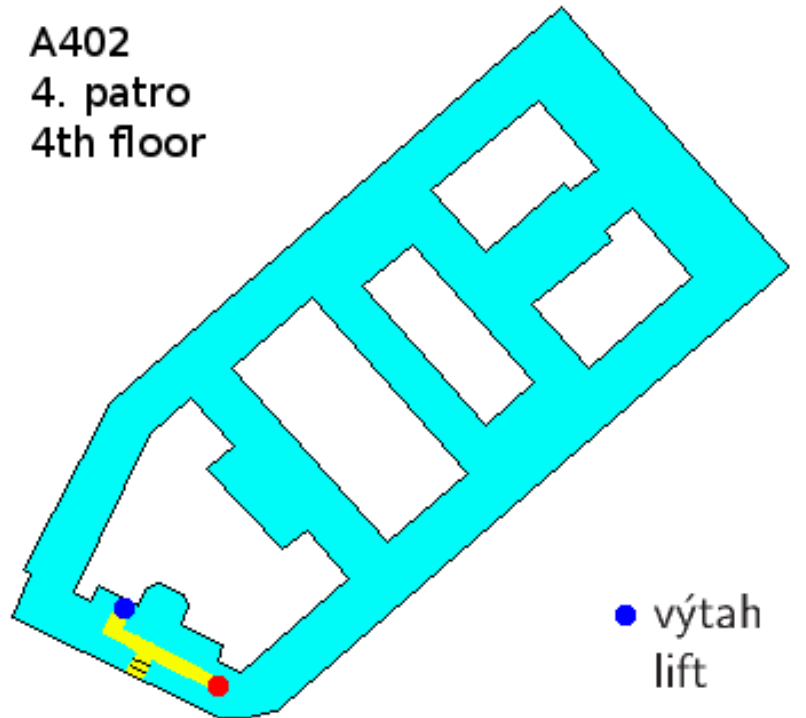
<http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/kolafa/B403011.html>

● 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>

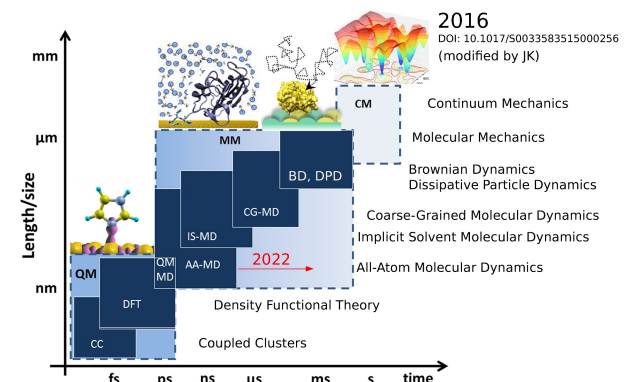
● level=4 (PhD.) <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/kolafa/P403005.html>

Kromě počítačové chemie existují i anglické verze.



- ? *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)
- *implicitní rozpouštědlo*: kontinuum + náhodné síly
- *hrubozrnné/zhrubené (coarse-grained) modely*: mezo/nanoskopická škála
element = víceatomová skupina (surfaktant = 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...

multiscale modeling: QM/MM (enzymy);
atomy + e spojitě (tok tepla/el v kovech)



(Hyper)plocha potenciální energie

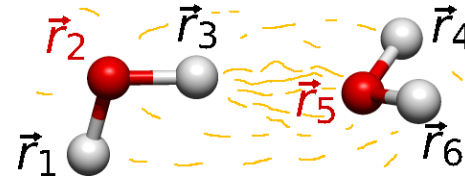
Jádra jsou mnohem těžší než elektrony \Rightarrow elektronové pohyby jsou mnohem rychlejší
(**Bornova–Oppenheimerova aproximace**)



potential energy surface (PES)

energie jako funkce souřadnic poloh všech atomových jader

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



Jak získám PES?

z kvantových výpočtů (Schrödingerova rovnice):

- ⊖ velmi drahé, zvl. pro mnoho atomů
- ⊕ nepotřebuje „silové pole“ \Rightarrow velká predikční schopnost
- ⊖ pro některé jevy dost nepřesné

aproximujeme vzorcem = **silové pole**, též molekulová mechanika, potenciál, model:

- ⊕ levné
- ⊖ jen tak přesné, jak přesné je silové pole \Rightarrow malá predikční schopnost

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

něco mezi: neuronovou síť naučím na přesných QM metodách

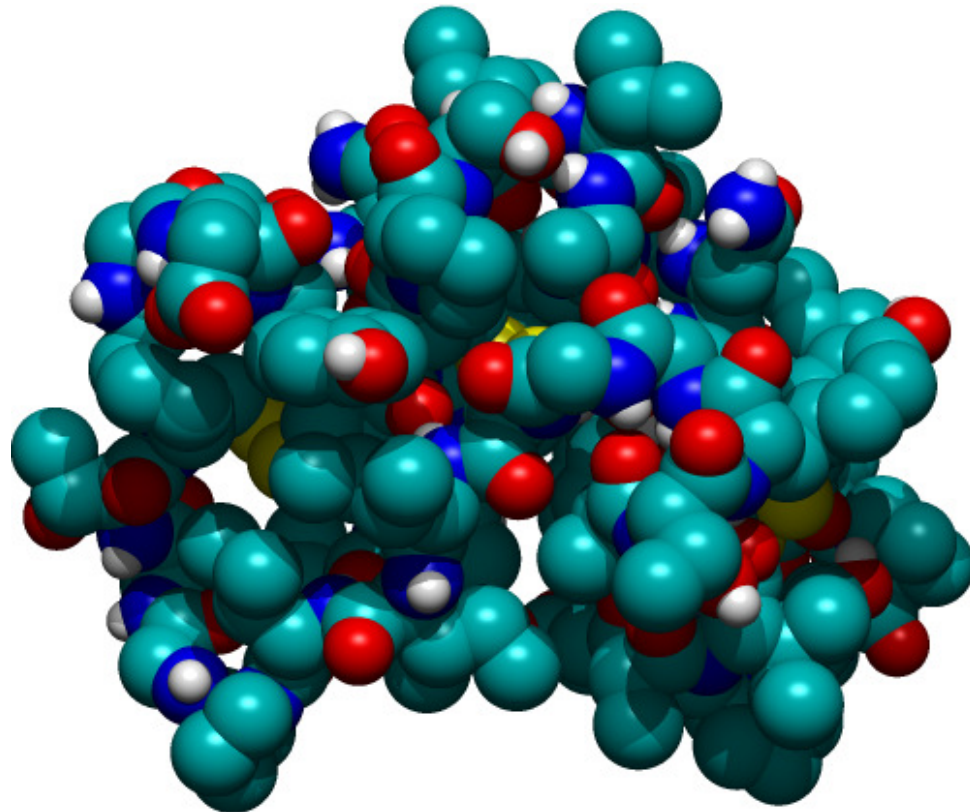
- použiju klasickou mechaniku:
 - na statické výpočty (minimum energie, potenciál v okolí aj.)
 - na výpočet vývoje systému v čase (**m**olekulová **d**ynamika, MD);
s ab initio PES = AIMD (náročné!)
 - na výpočet termodynamických veličin vzorkováním (**M**onte **C**arlo, MC)
- použiju kvantovou mechaniku 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 = „**m**olekulová **m**echanika“ (MM); v užším smyslu nezahrnuje MC a MD

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?

- 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 rostoucím krystalu, 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)

● Kapaliny:

- vliv struktury na vlastnosti (anomálie vody), roztoky
- fázové rovnováhy, rozpustnost
- povrchy a rozhraní, surfaktanty

● Pevné látky:

- struktura krystalů, materiály (poruchy)
- adsorpce (zeolity)

● Biochemie:

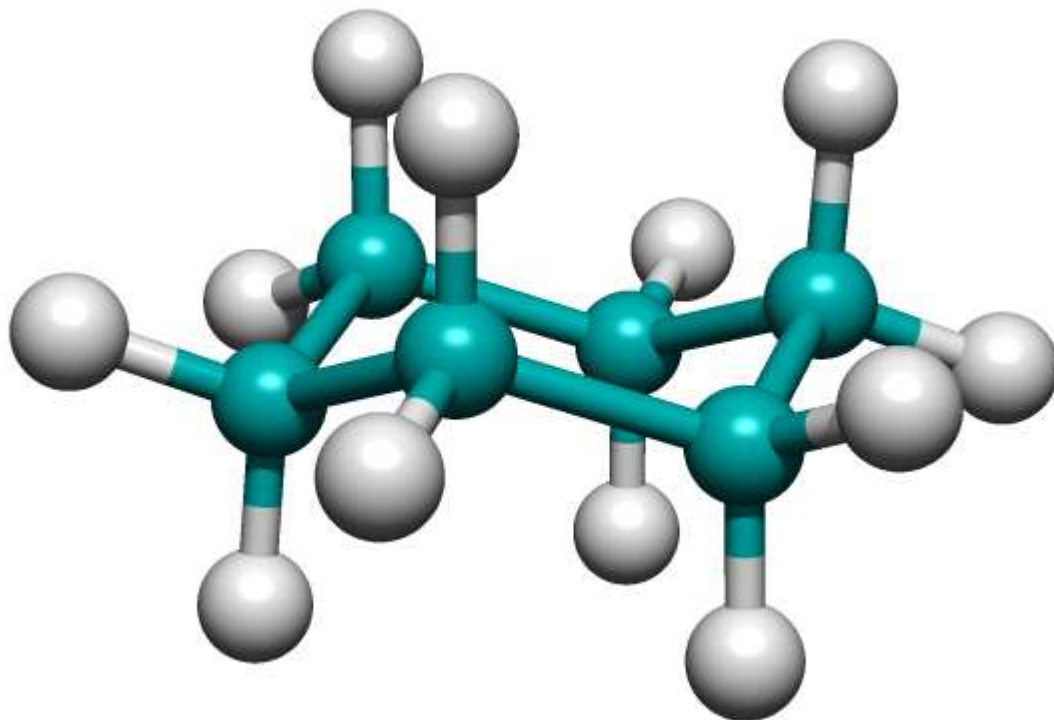
- proteiny, nukleové kyseliny, iontové kanály, lipidické membrány

● Nanoobjekty:

- micely, polymery, samoskladba (coarse-grained modely, mřížky)

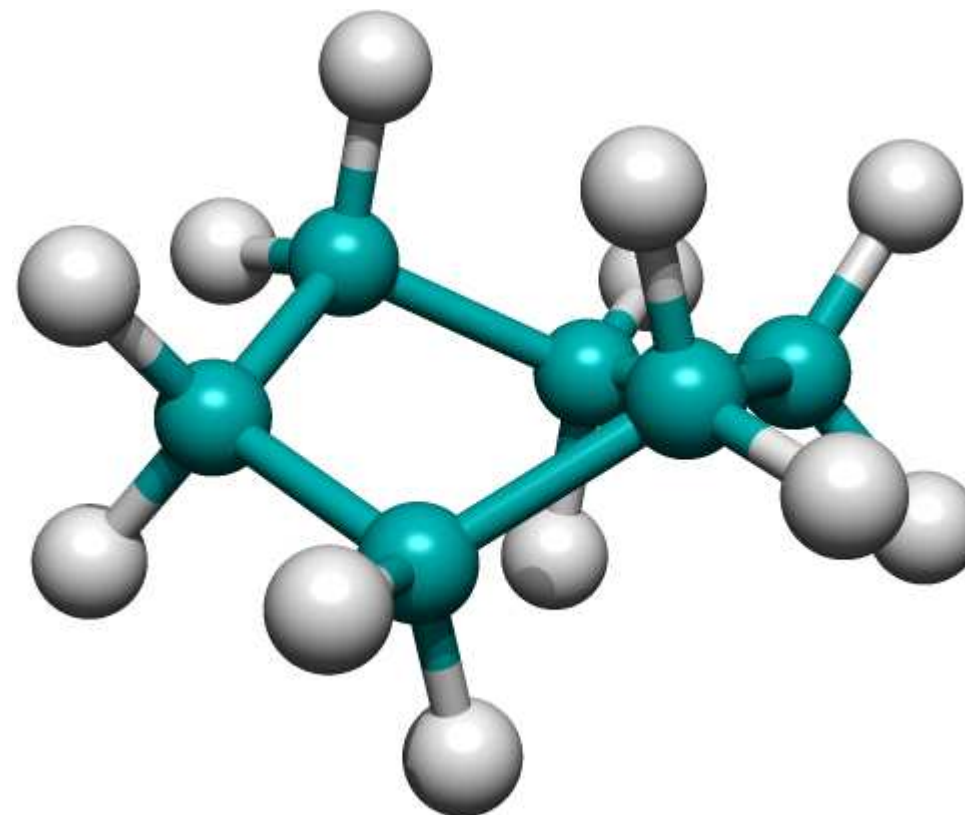
● Podobnými metodami lze studovat:

- sypké materiály, optimalizace, šíření epidemií, aktivní hmota a další modely „agentů“, evo-devo (evoluční vývojová biologie)...



židlička
chair

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

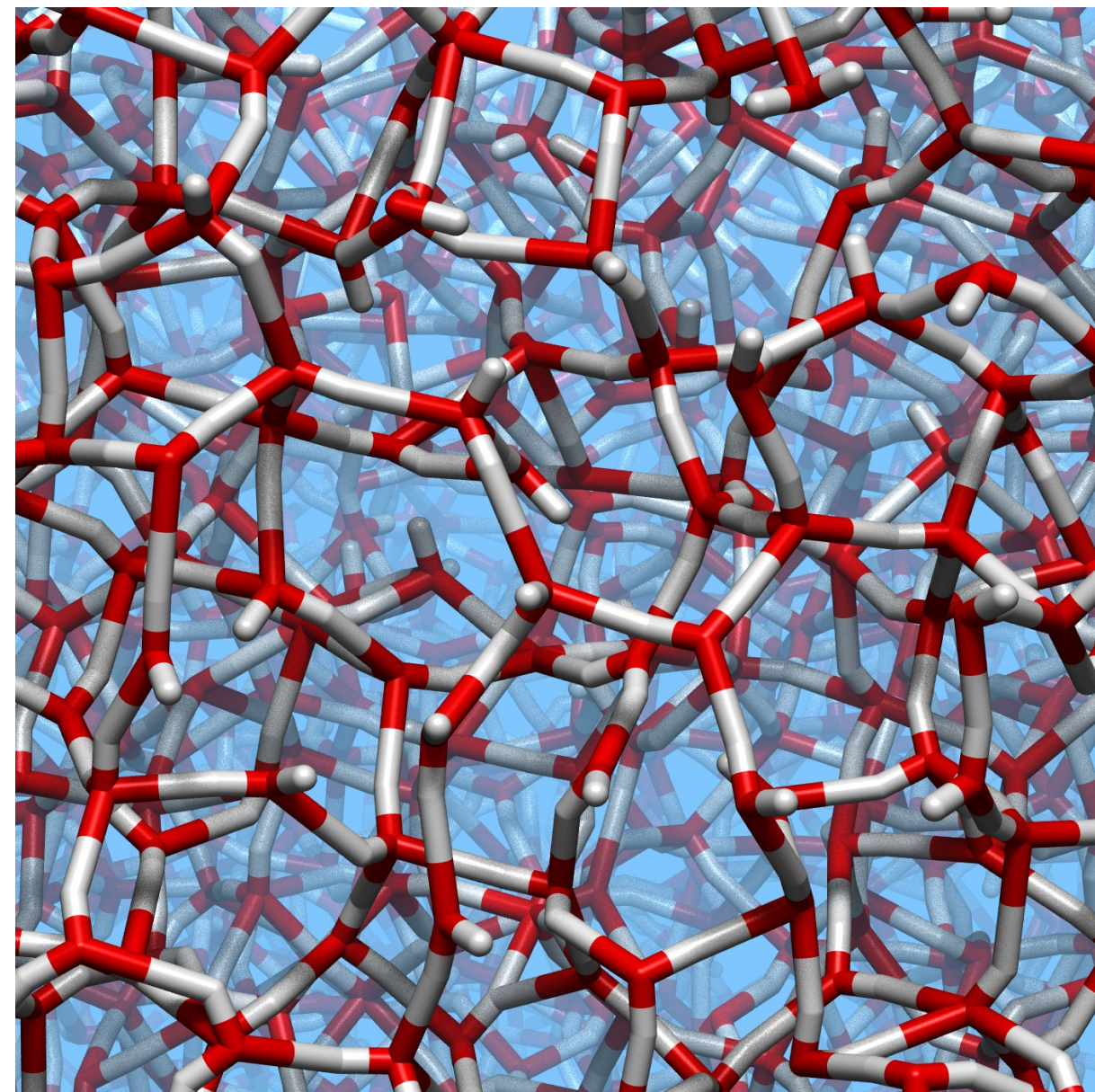


zkřížená vanička
twist (skew) boat

experiment: 45 kJ/mol
model: 53 kJ/mol

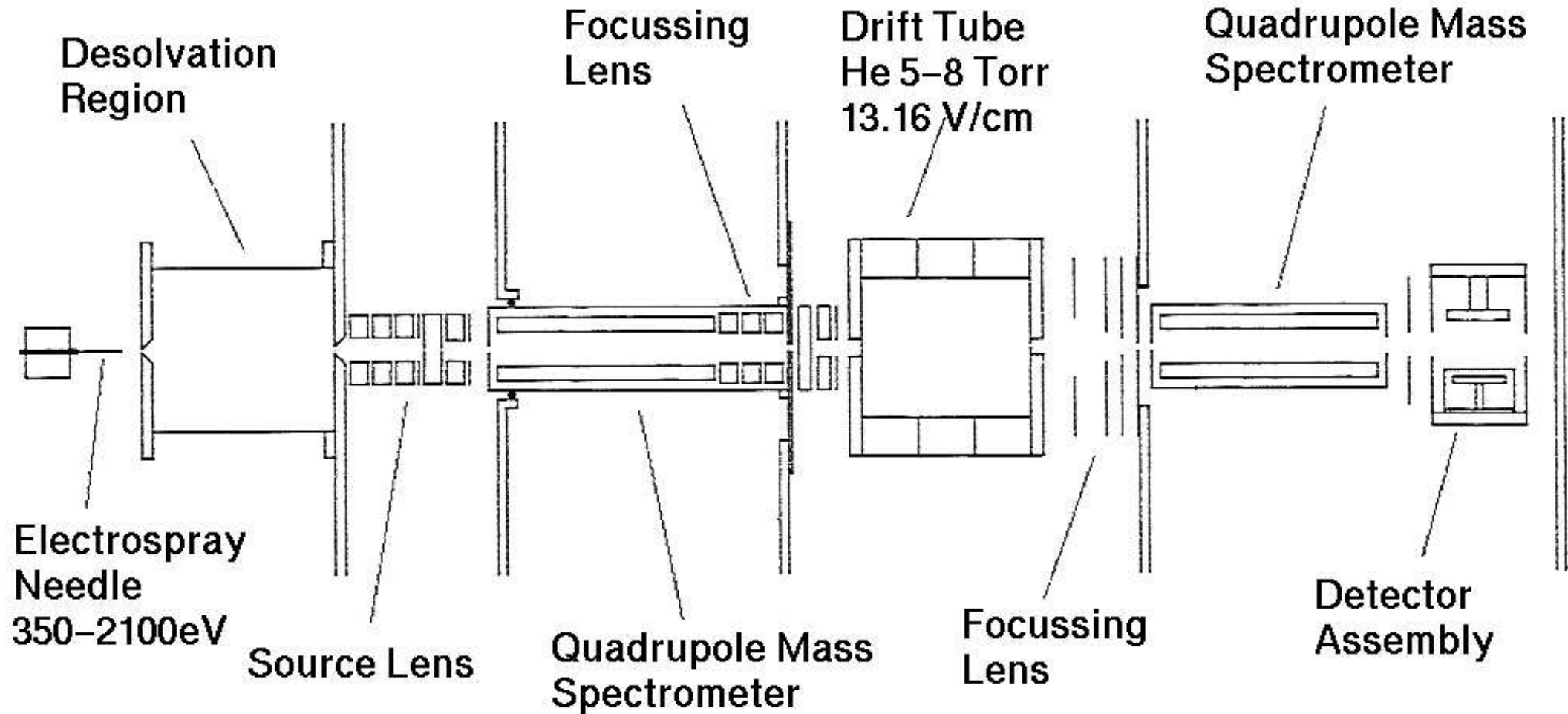
Kapalná voda (rovnovážná MD)

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



Elektrosprej cytochromu C

- Elektrosprej: rozprašování nabitých částic
- Měří se účinný průřez

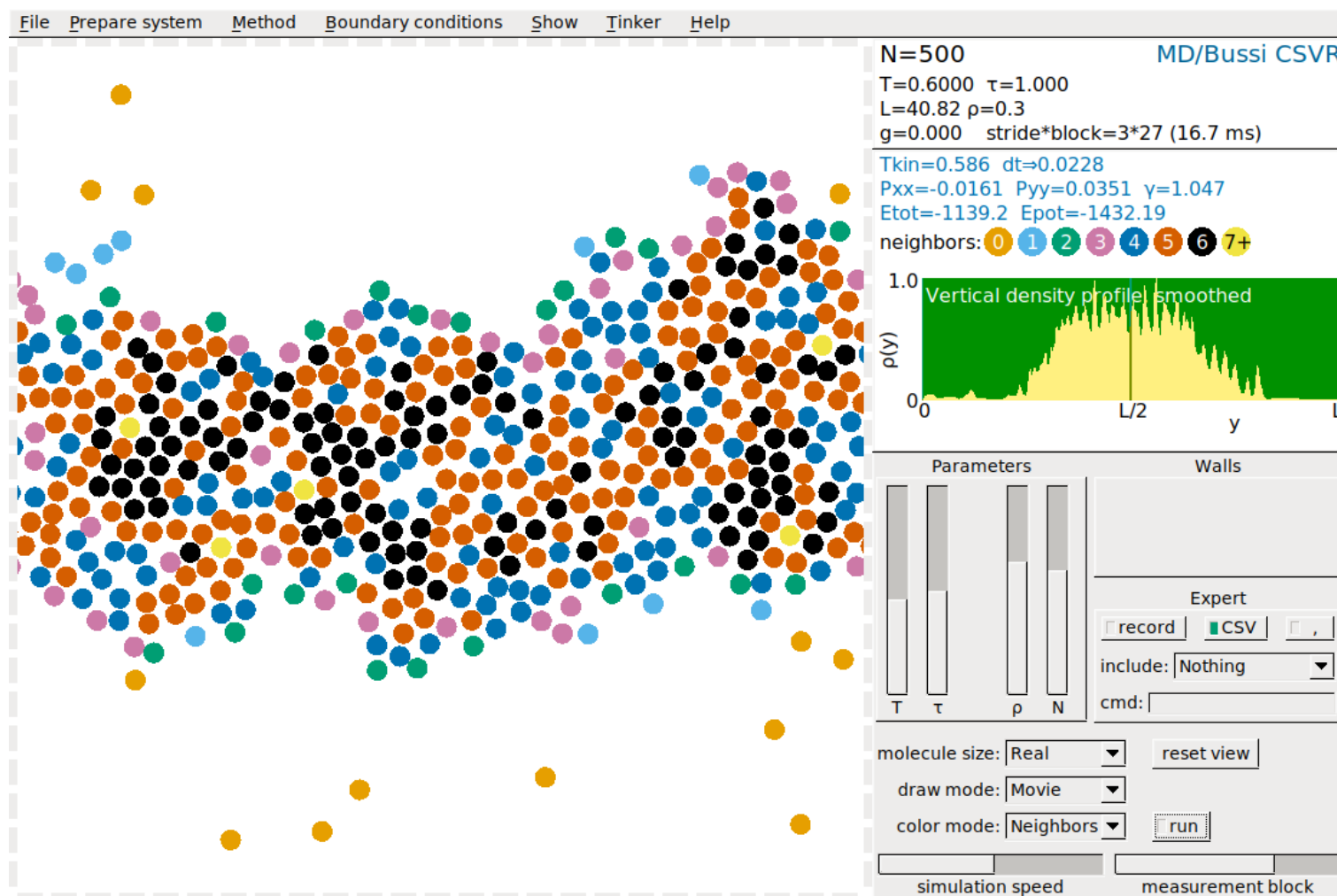


Vlastnosti:

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

Jevy:

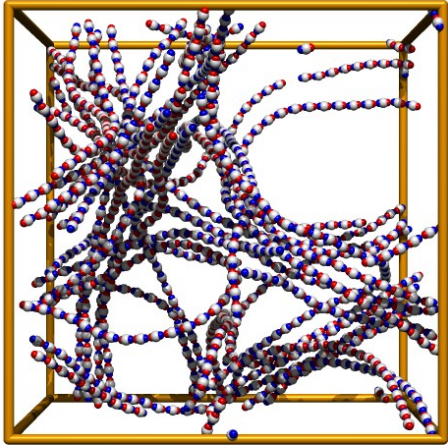
- kondenzace plynu
- zmrznutí kapky
- poruchy krystalu
- kapilární deprese a elevace
- plyn v gravitačním poli
- rovnováha kapalina–pára
- nukleace



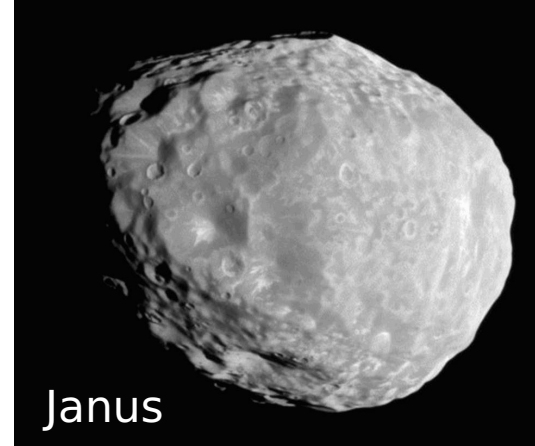
Self-assembly (samoskladba)

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

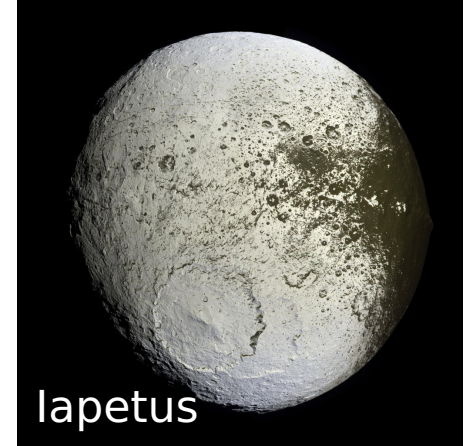
● Ukázka: dvoufunkční částice v roztoku \approx Janus particles



Janus



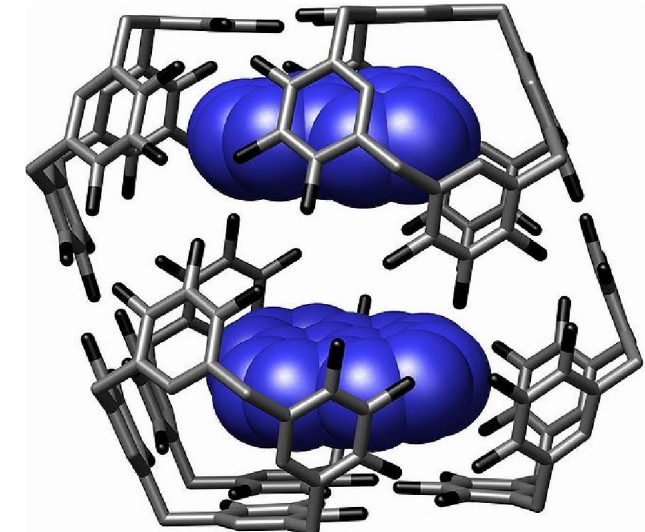
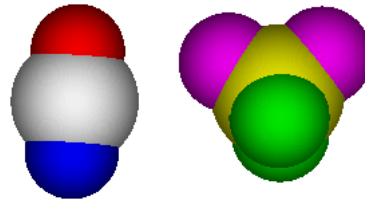
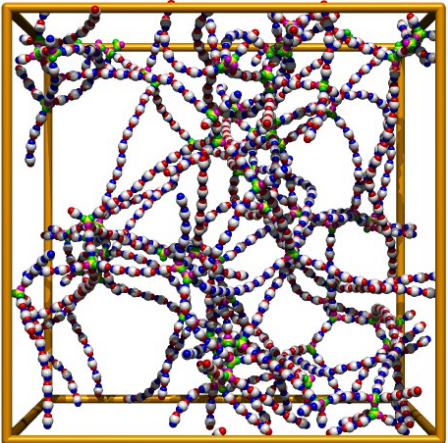
Janus



Iapetus

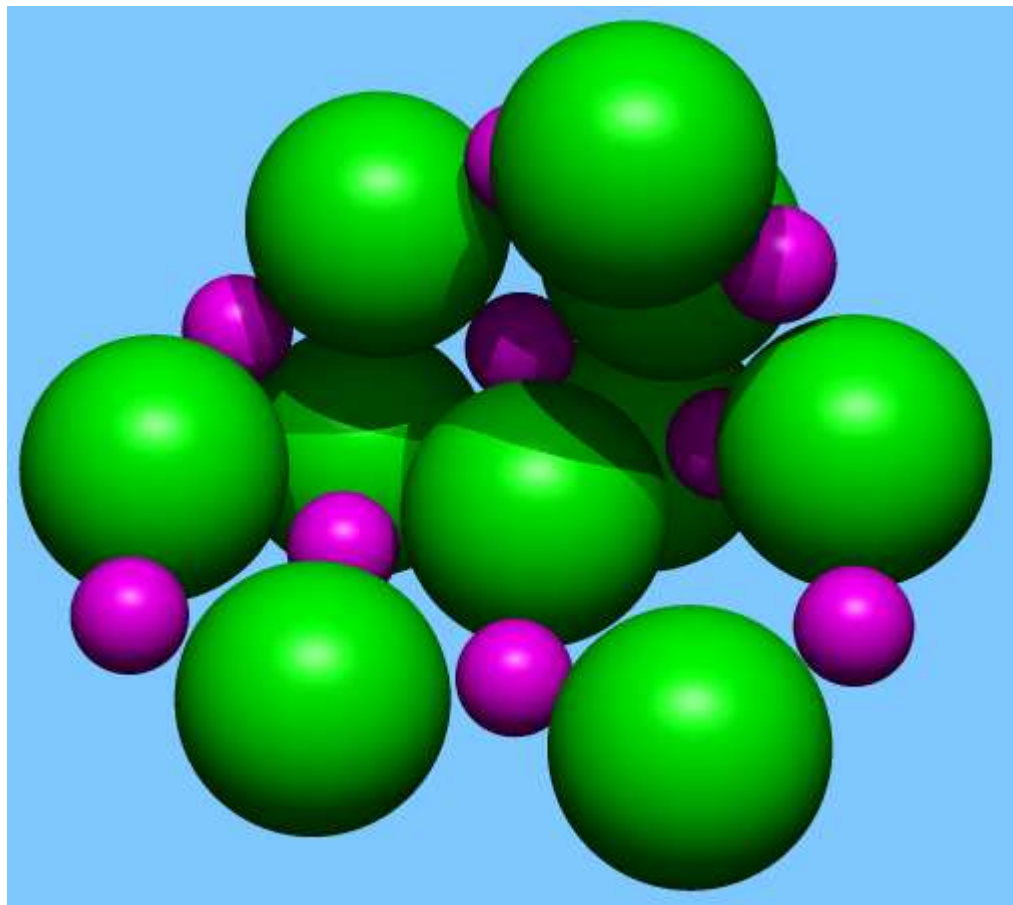
credit: wikipedia, www.nasa.gov/mission_pages/cassini

● Ukázka: + čtyřfunkční částice

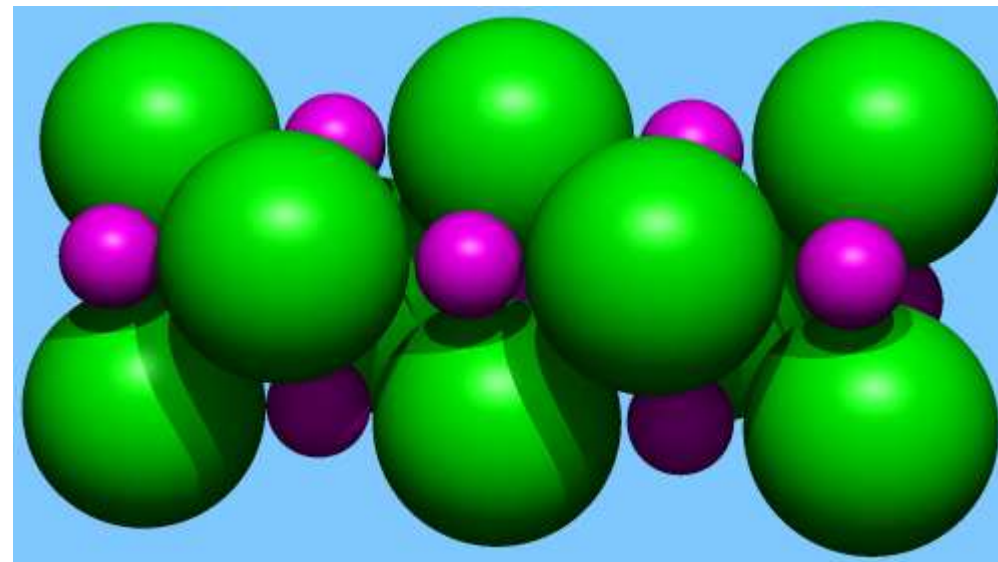


credit: Atwood et al., *Science* 309, 2037 (2005)

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)

Simulované žíhání (*simulated annealing*)

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

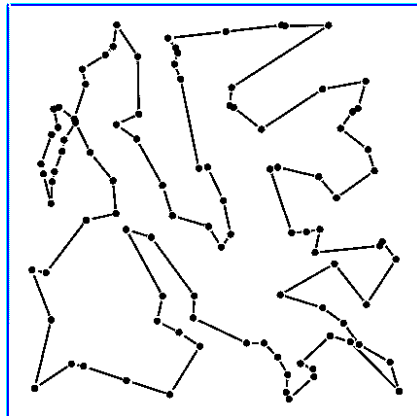
- Začneme nějakou špatnou konfigurací (např. náhodnou)
- Navrhujeme vhodné změny konfigurace $A_i \rightarrow A_j$
- Aplikujeme Metropolisovu metodu za snižující se „teploty“ T

Příklad: Problém obchodního cestujícího (*traveling salesman*)

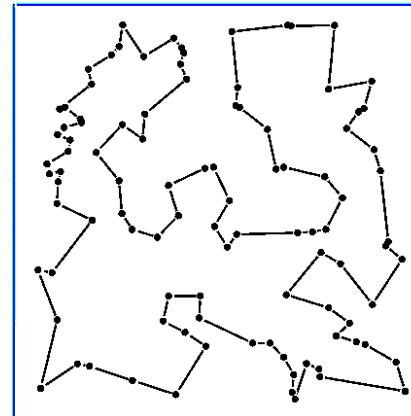
- 100 měst náhodně ve čtverci 1×1
- Konfigurace = pořadí měst
- „energie“ = délka cesty
- Změna konfigurace = záměna 2 náhodně zvolených měst

```
for me (uvodsim/salesman.sh):  
- random start  
- numerical results in the console
```

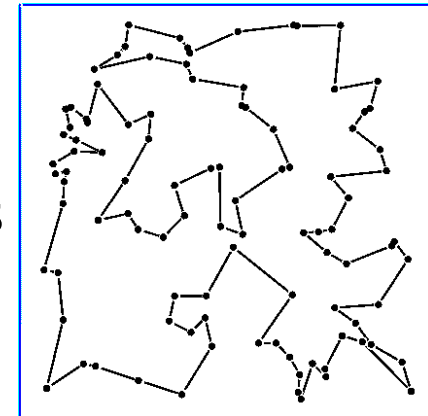
“greedy”
(Metropolis $T = 0$)
 $l = 8.5778$



simulované
žíhání
 $l = 7.6663$



genetický
algoritmus
 $l = 8.1817$



Hledáme maximum funkce zvané zde „fitness“

● konfigurace → jedinec → genom = chromozom = seznam alel („sloupec 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

0 0000

1 0001

2 0011

3 0010

4 0110

5 0111

6 0101

7 0100

8 1100

9 1101

10 1111

11 1110

12 1010

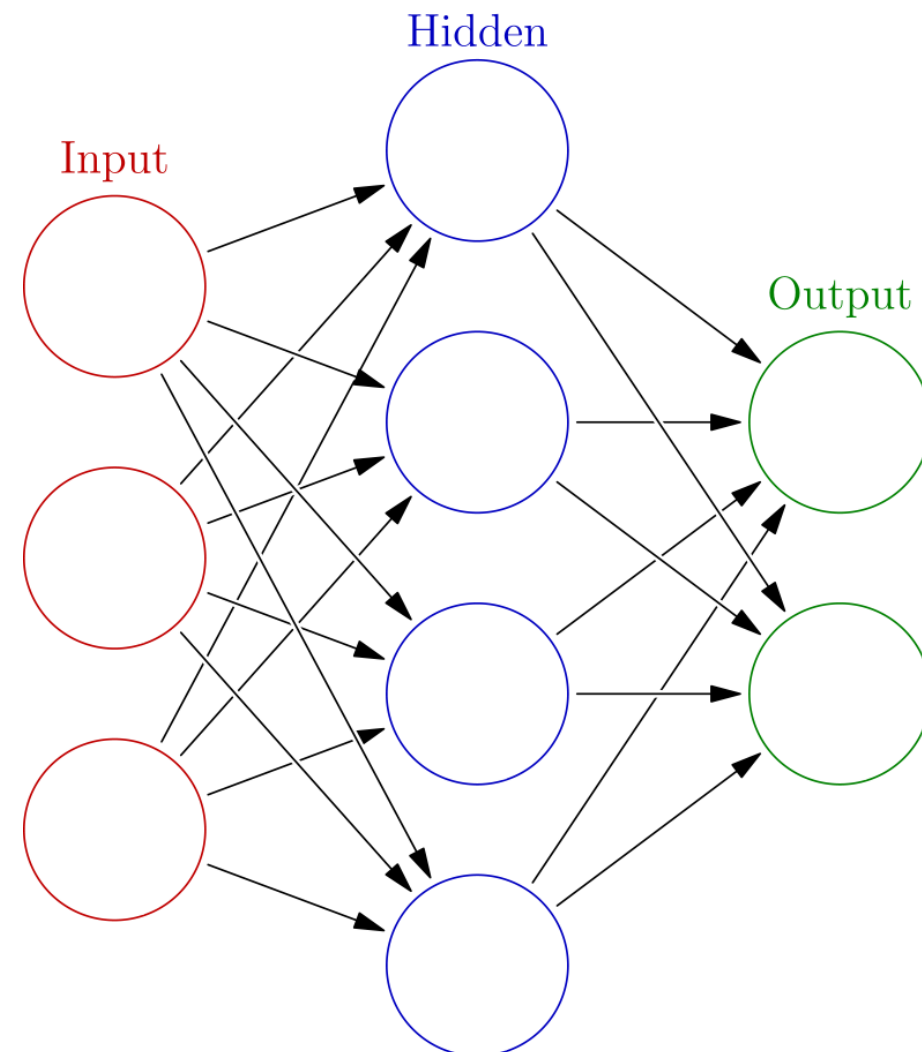
13 1011

14 1001

15 1000

- několik vrstev
- signál spojitý nebo diskrétní
- většinou \rightarrow , výjimečně zpětná vazba
- nelineární přenosová funkce (sigmoid)
- nastavitelné váhy pro míchání vstupního signálu

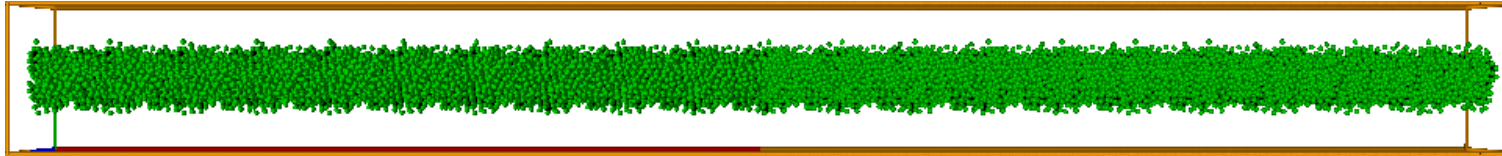
učení = nastavení vah podle trénovací sady dat



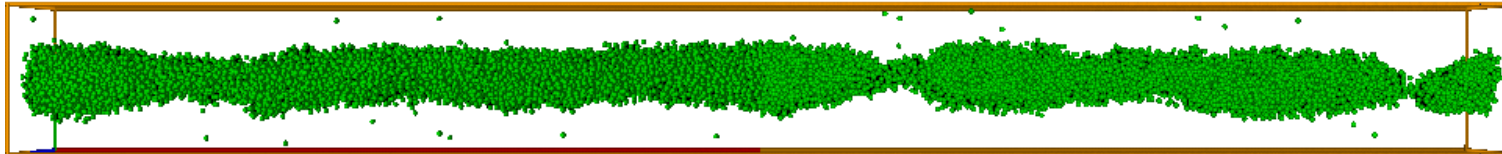
(Plateauova-)Rayleighova nestabilita

Čúrek vody se rozpadá na kapky.

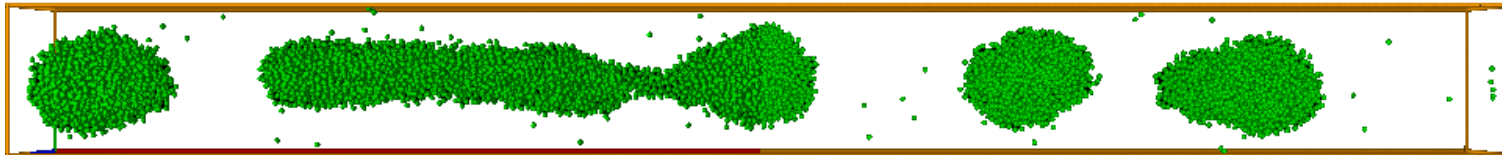
Pro poruchu $\propto \sin(kz)$ vznikne nestabilita pro $kr < 1$,
maximální nestabilita pro $kr = \ln 2$.



1/2101



992/2101



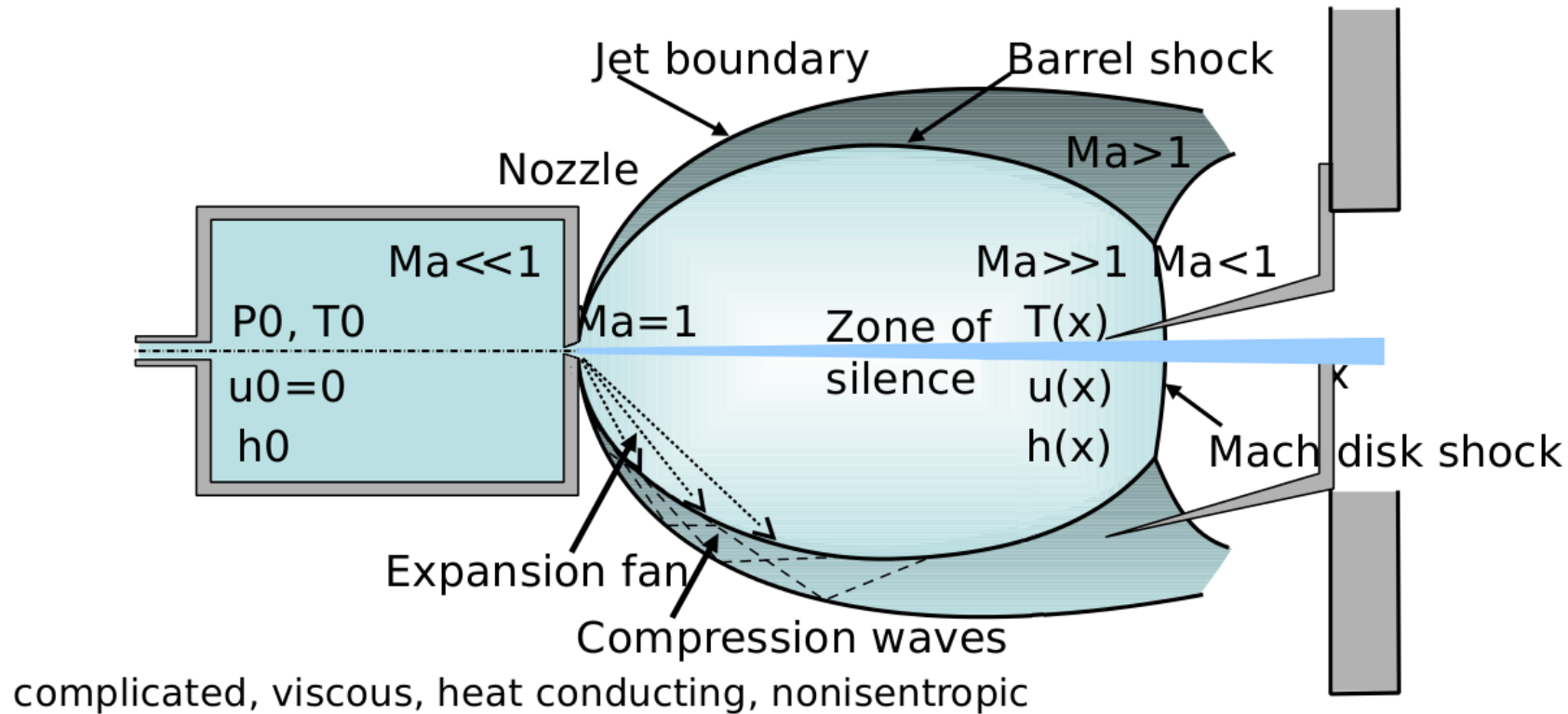
1366/2101



Nukleace při supersonické expanzi

Vodní pára o tlaku cca 5 bar se pouští velmi úzkým otvorem přes trysku do vakua a adiabaticky se ochlazuje pod bod mrazu. Lze tak studovat např. chemické reakce ve stratosféře.

Free Jet Expansion



credit: M. Fárník

Otázka: Jaký je tvar, velikost a struktura klastrů ledu?

J. Klíma, J. Kolafa: *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 2332–2340 (2018)

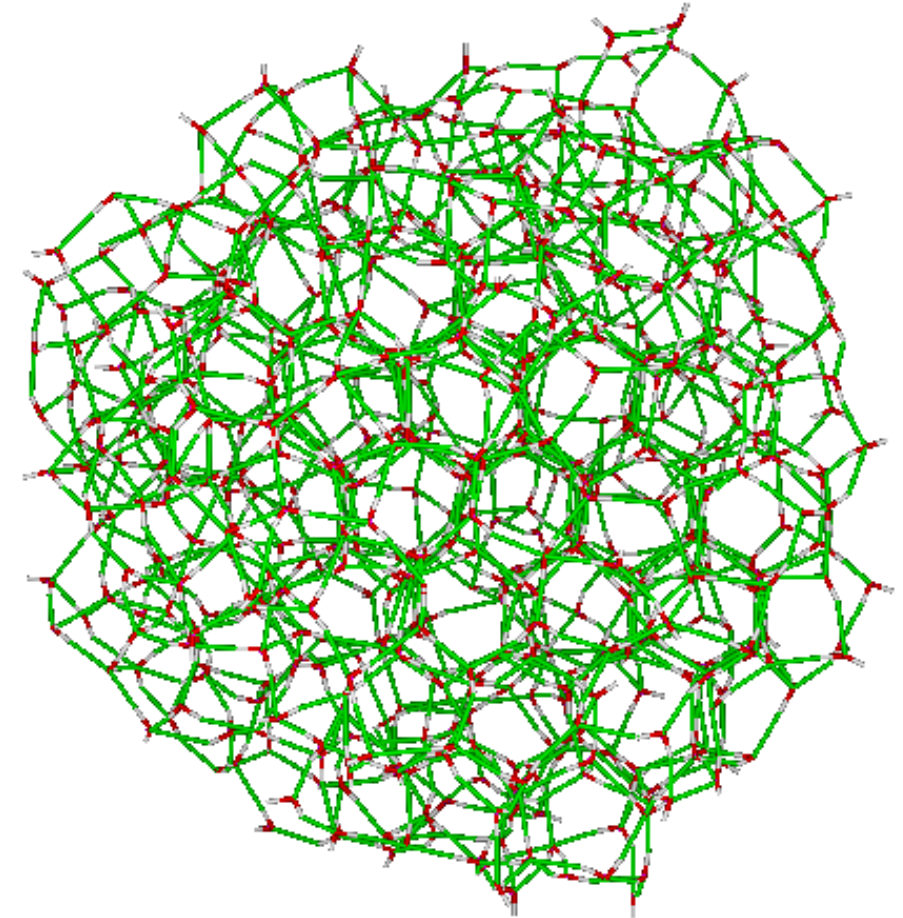
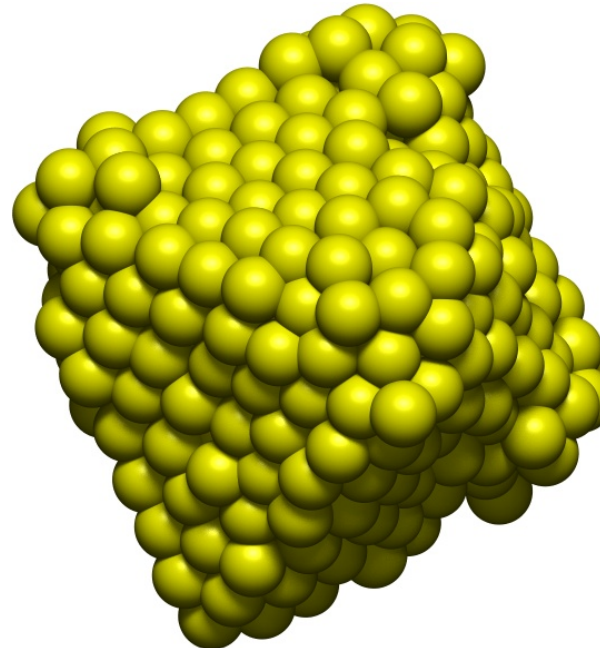
led

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

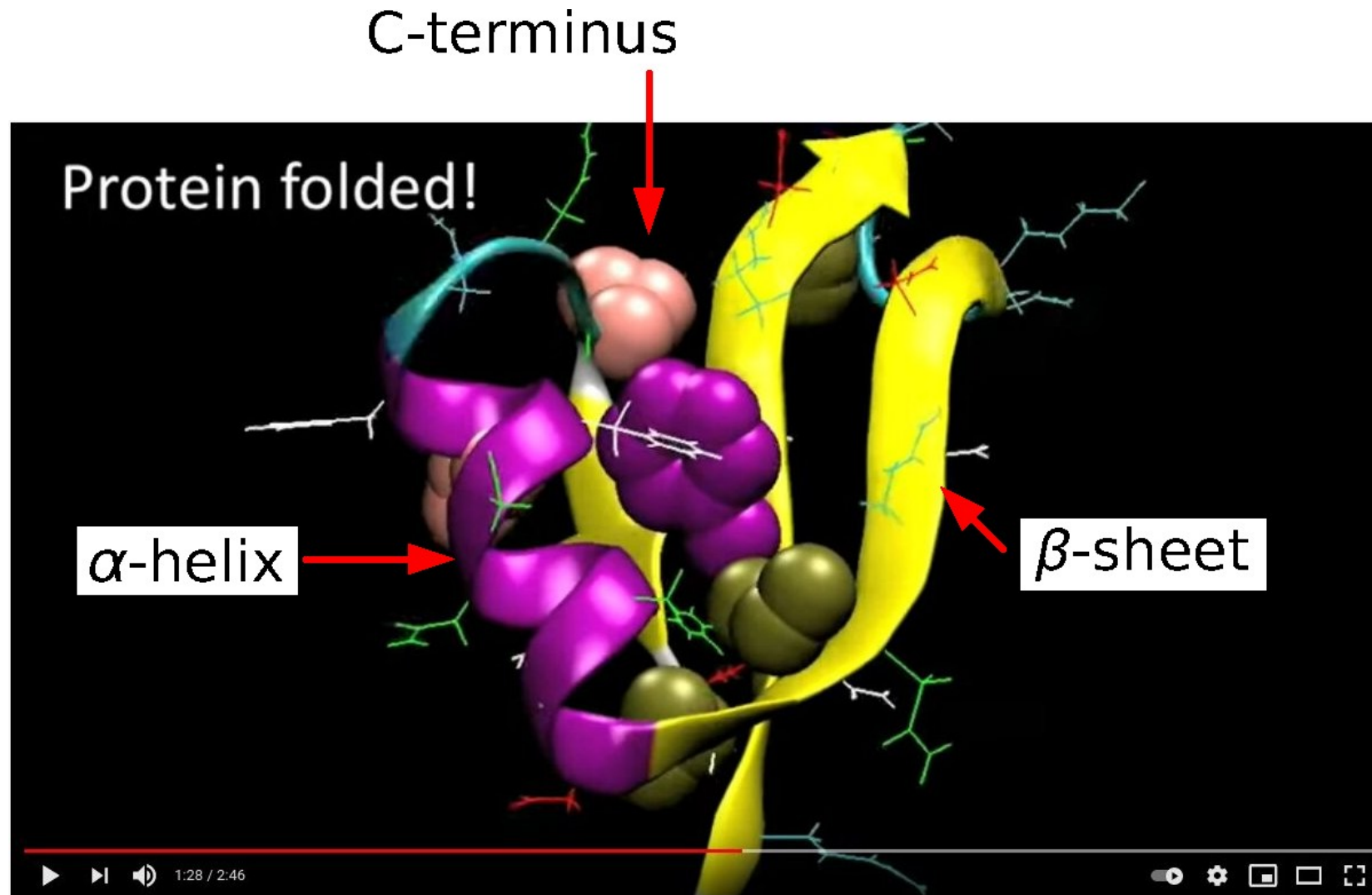
zlato

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

nanočástice tají při nižší teplotě



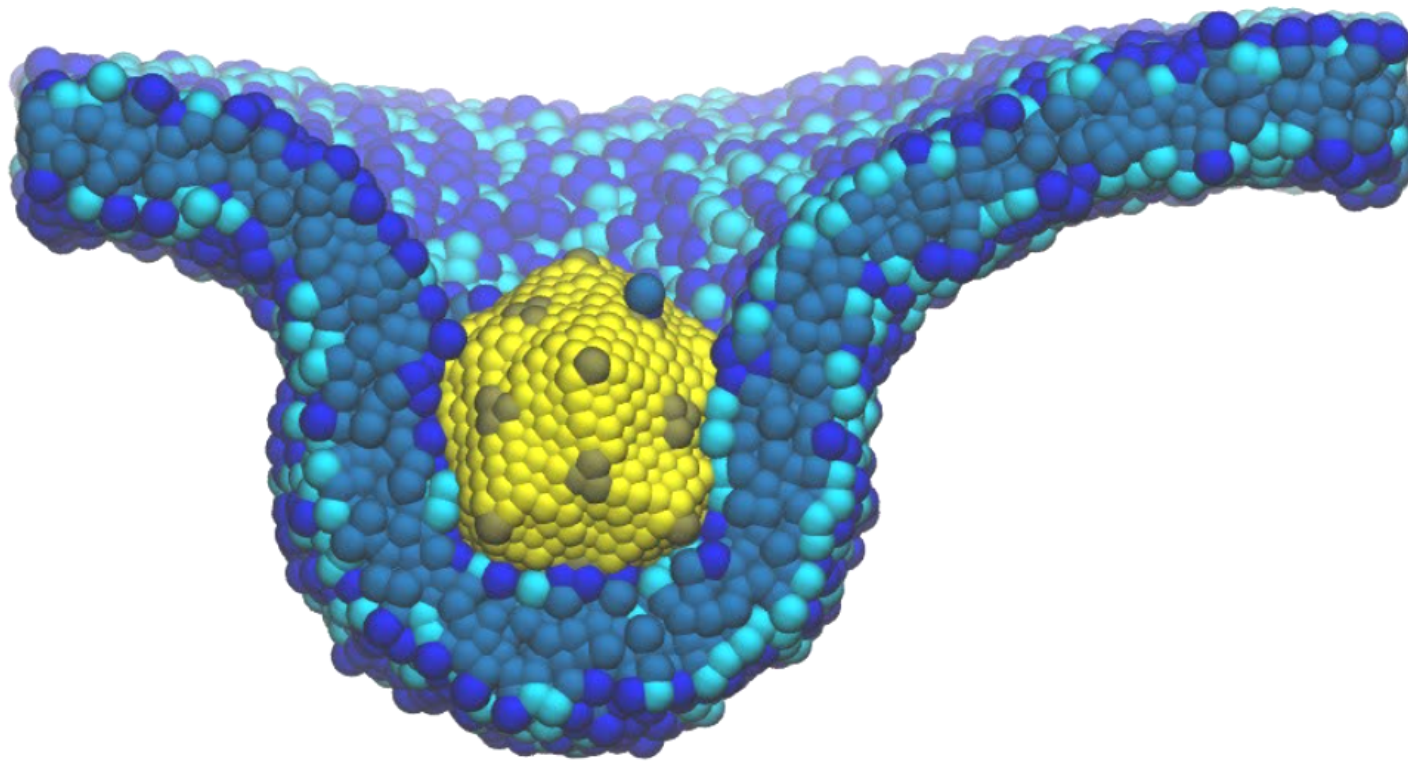
Protein folding on the millisecond timescale



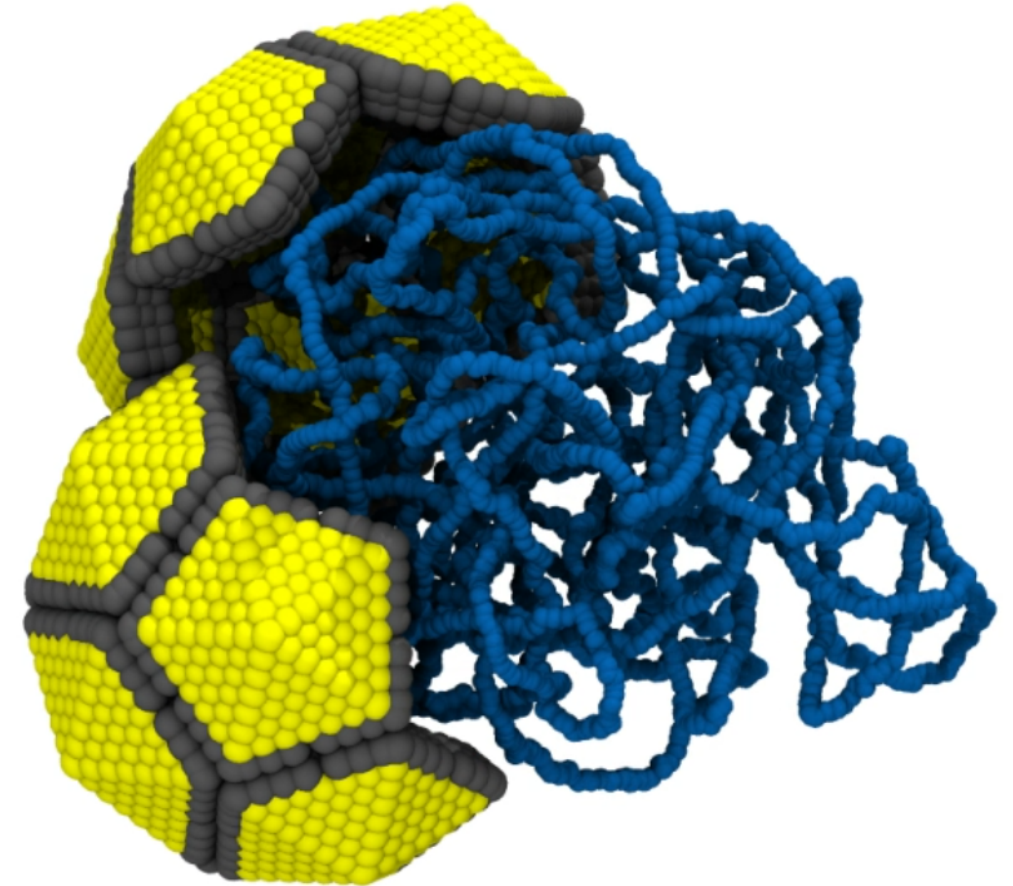
Credit: Pande Lab Science, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja9090353>

● zhrubený (hrubozrný, *coarse-grain*) model, Langevinův termostat (náhodné síly)

● voda není ukázána

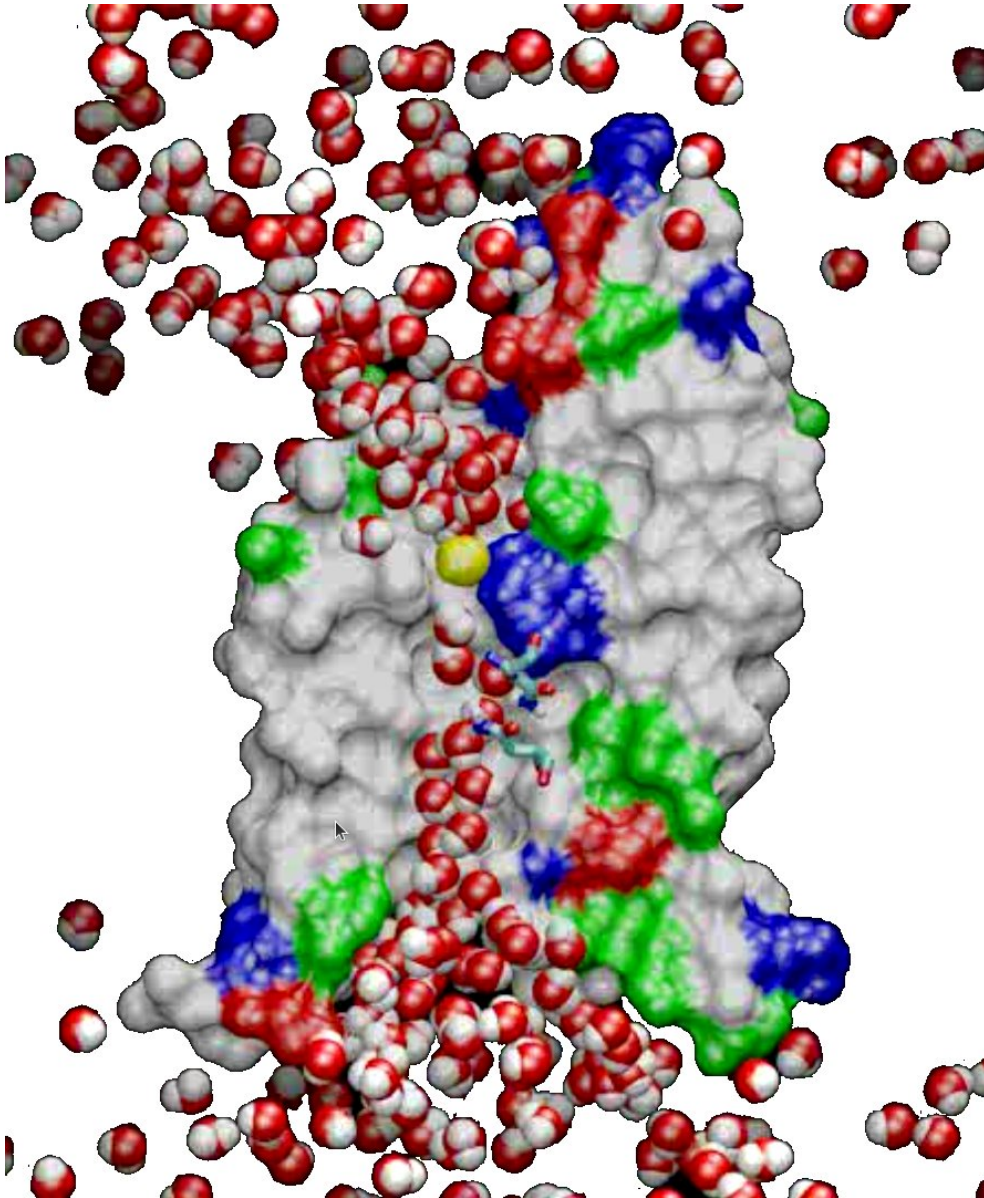


endocytoza

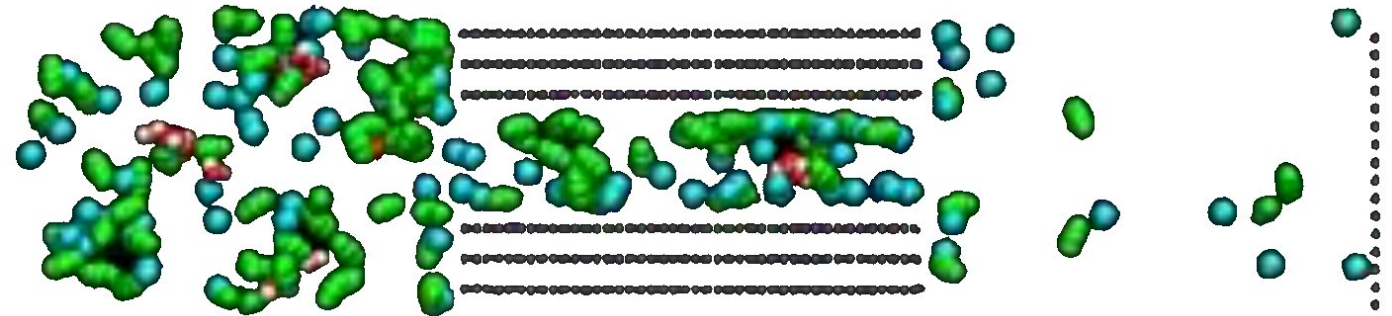


uvolnění RNA z kapsidy

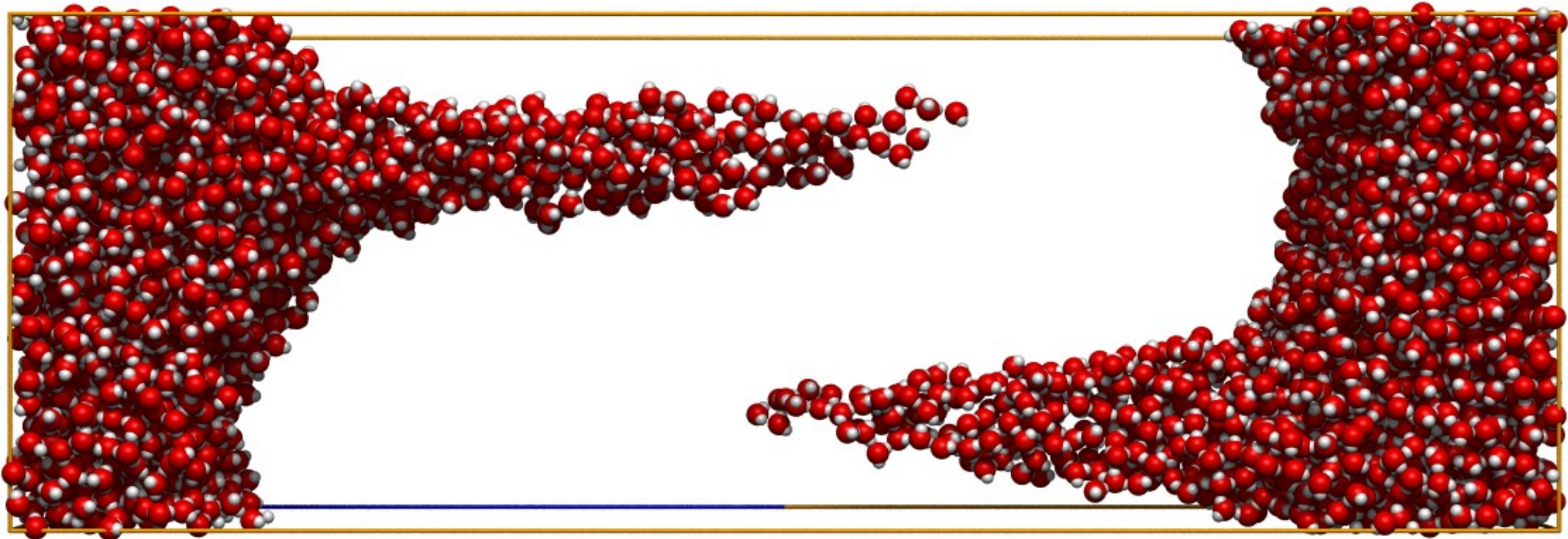
difuze vody kanálem akvaporinu



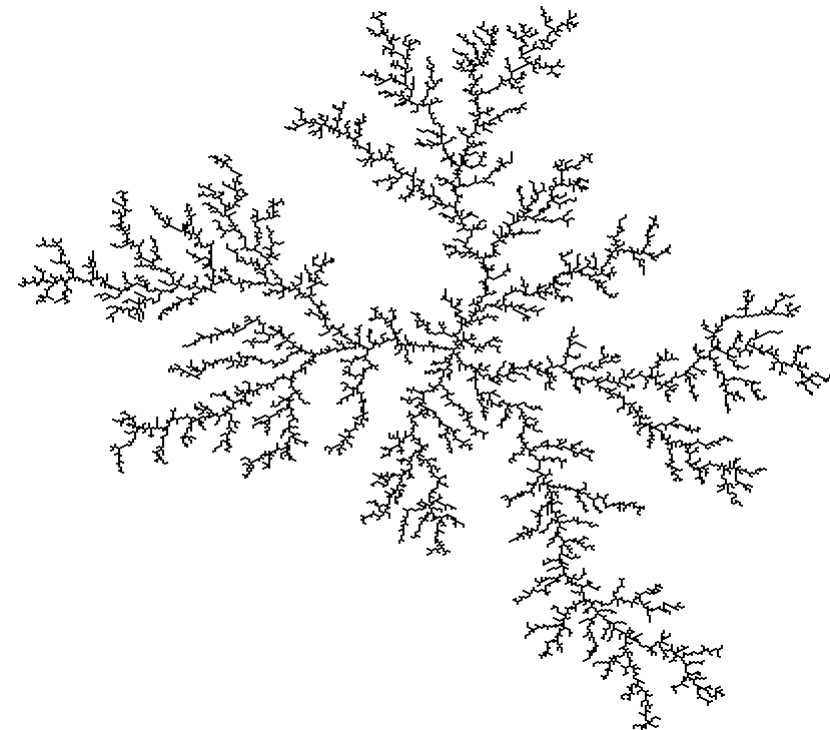
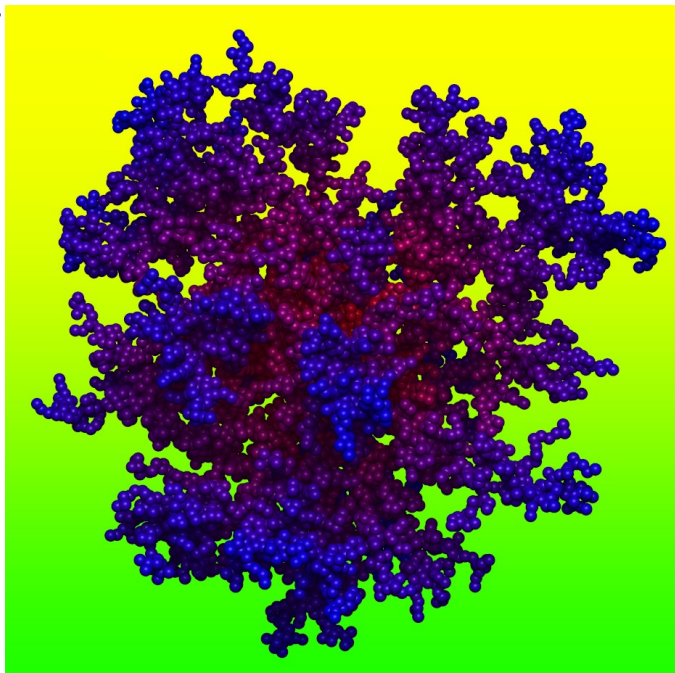
difuze směsi vodní páry, dusíku a oxidu uhličitého
uhlíkovou nanotrubičkou



- 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



- Trajektorie Brownova pohybu (náhodná procházka s protínáním, lineární polymer v θ -rozpouštědle): $D = 2$
- 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 plic $D = 2.97$



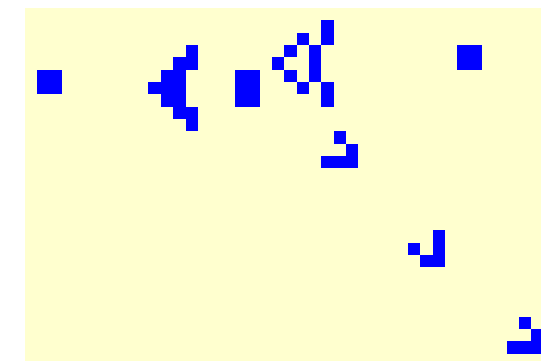
elektrodepozice mědi →

credit: wikipedia



Deterministický příklad: Conwayova hra „Life“

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

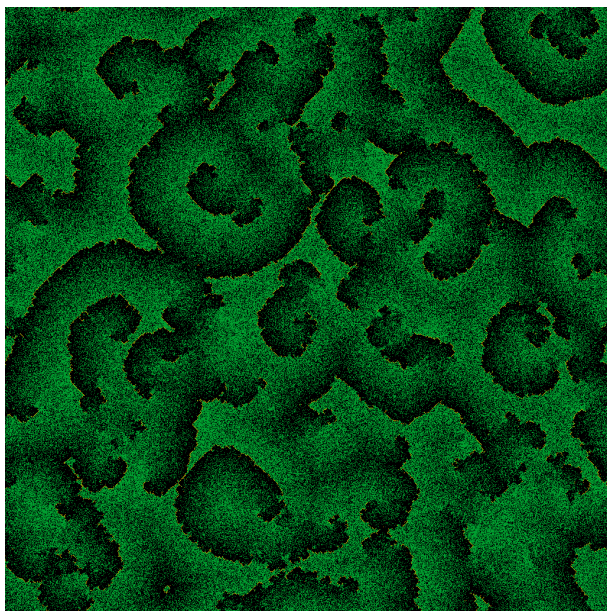
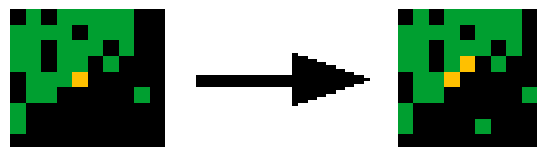


Stochastický příklad: „Požár pralesa“: tři stavy: ■ popel / ■ strom / ■ oheň:

● Má-li živý strom hořícího souseda, vzplane.

● Hořící strom se změní na popel.

● Na spáleništi vyroste nový strom s pravděpodobností p

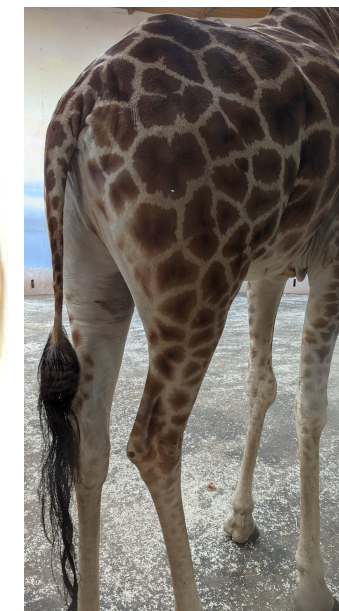


Kontext: reakčně–difuzní mechanismus vzniku vzorů
(*pattern formation*, Turing)

← Požár pralesa, $p = 0.001$

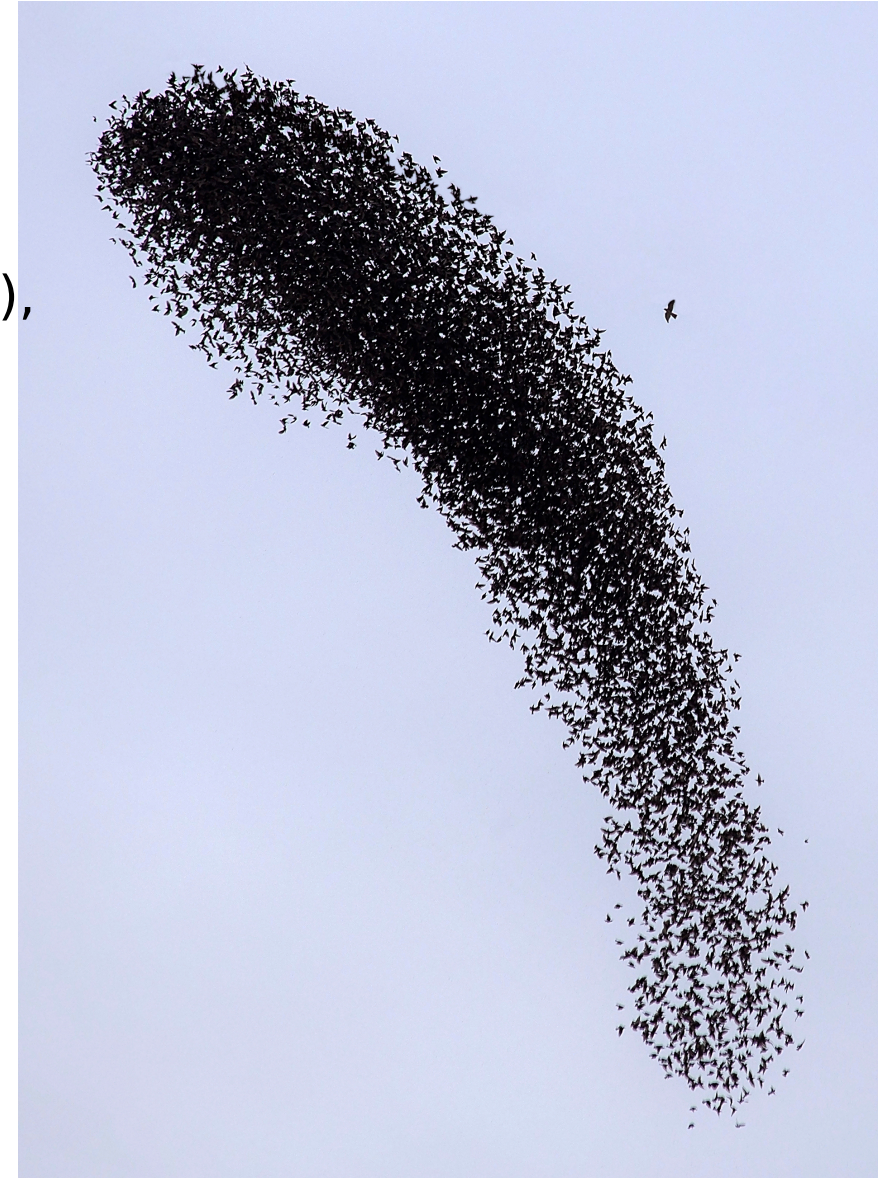
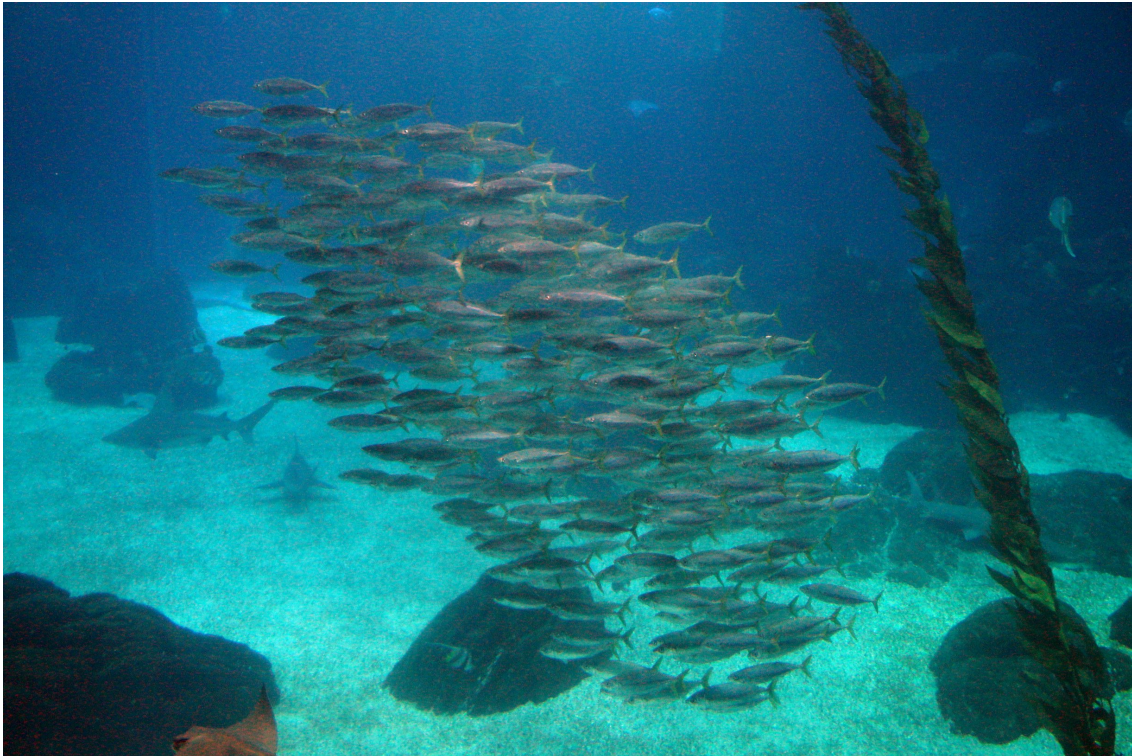
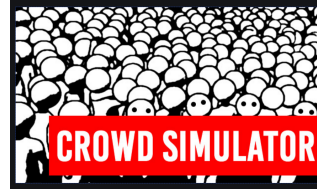
Reakce Bělousova–Žabotinského →

Vzory na kůži žirafy →→



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

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

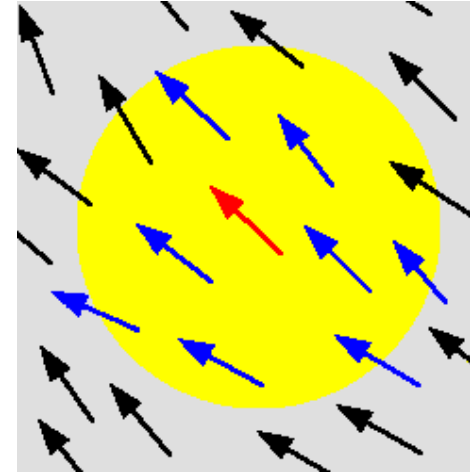
Agent i je popsán polohou \vec{r}_i a rychlostí \vec{v}_i .

Simulace postupuje v cyklech, každý přes všechny agenty:

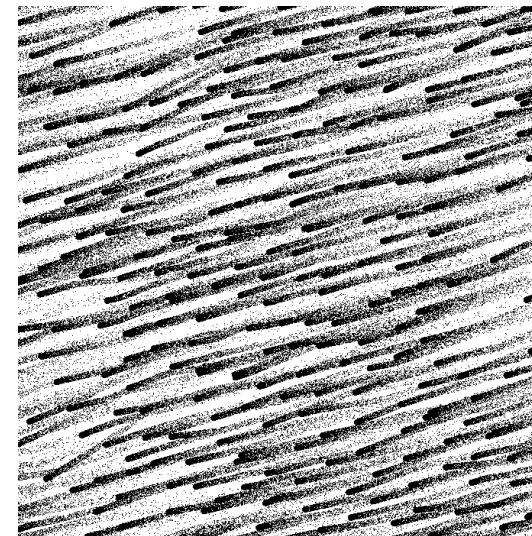
- Nová rychlost = průměr z rychlostí sousedů (do určité vzdálenosti c).
- Přičte se náhodná izotropně rozložená rychlost (šum).
- Rychlost agenta je normalizovaná, $|\vec{v}_i| = v_0$.

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

Model vykazuje fázový přechod 1. druhu:

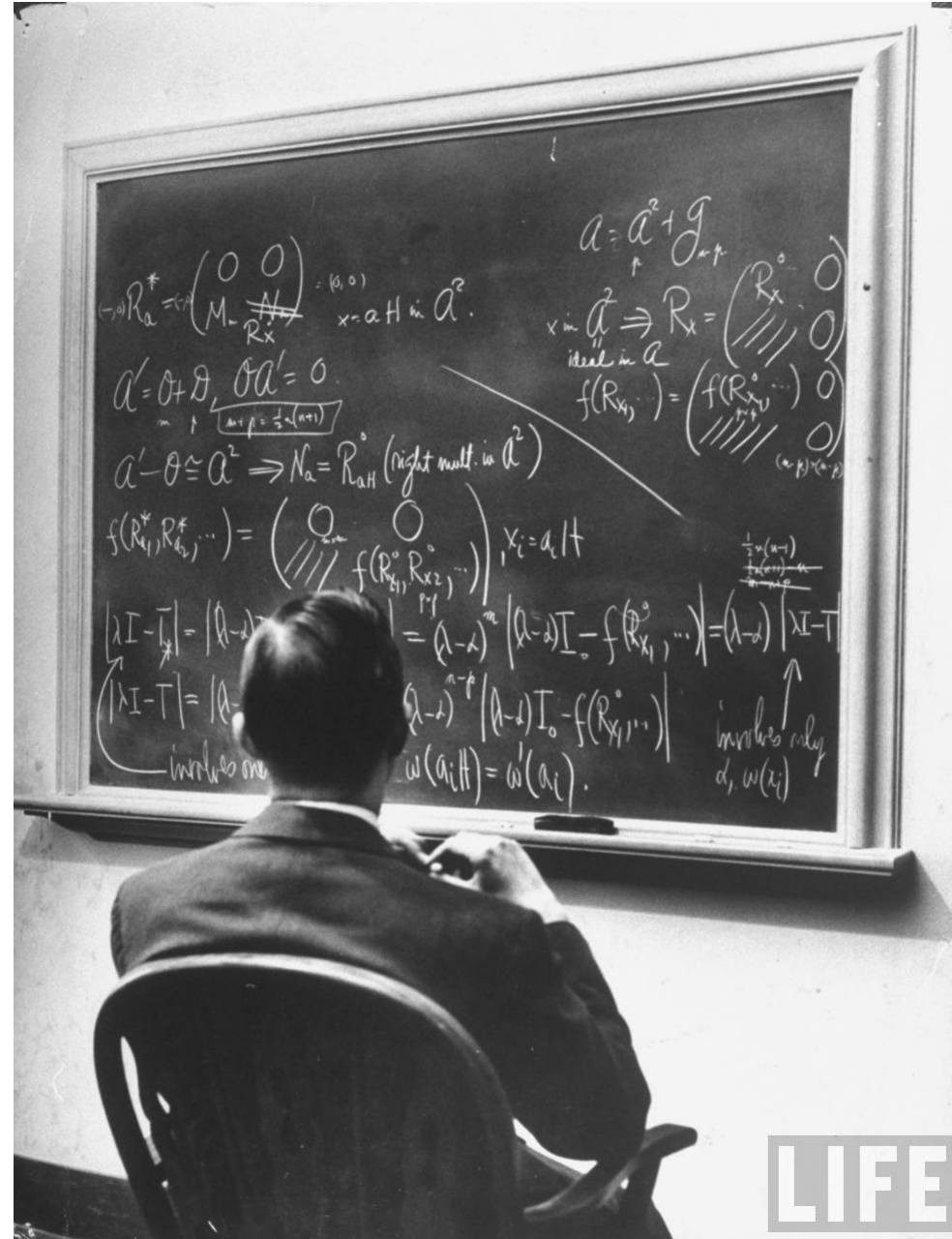


chaotický pohyb



velké uspořádané oblasti

Konec úvodu – teď nastane přednáška...



LIFE