

# Computeranwendung in der Chemie Informatik für Chemiker(innen)

## 12. Potentialflächen und Optimierung

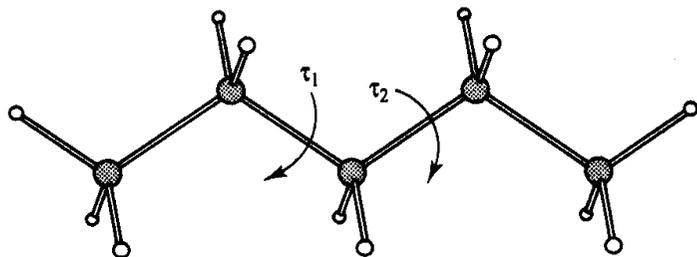
# Grundlagen

- Theoretische Methoden berechnen Energie für vorgegebene Molekülstruktur
  - Zu jeder Molekülstruktur kann ein Energiewert berechnet werden
- ⇒ Energie ist Funktion der Strukturparameter

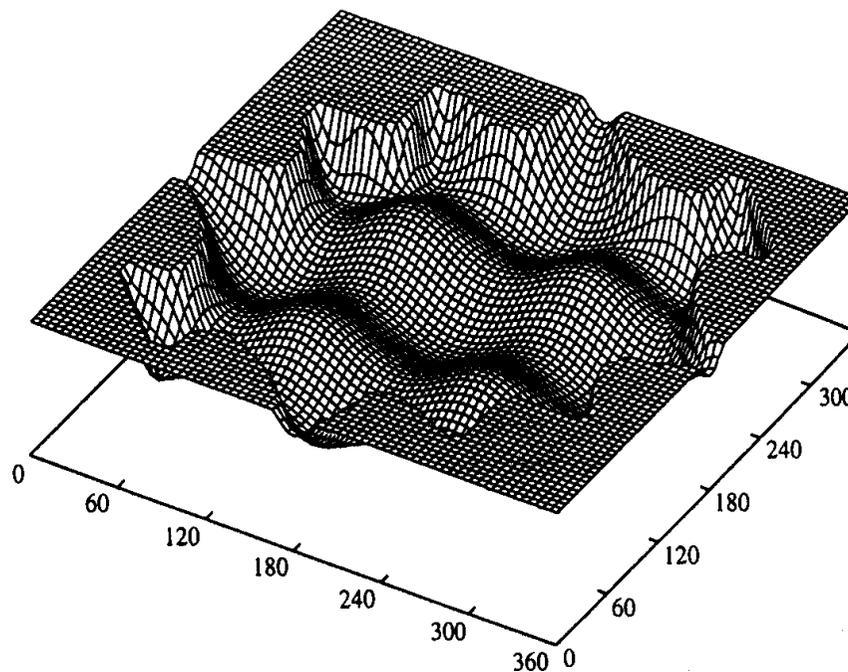
Für N Atome  $3N-6$  Strukturparameter (nicht lineares Molekül)

Energie ist eine Funktion von  $3N-6$  Variablen

# Beispiel für zwei Parameter



Torsionswinkel von  
Pentan

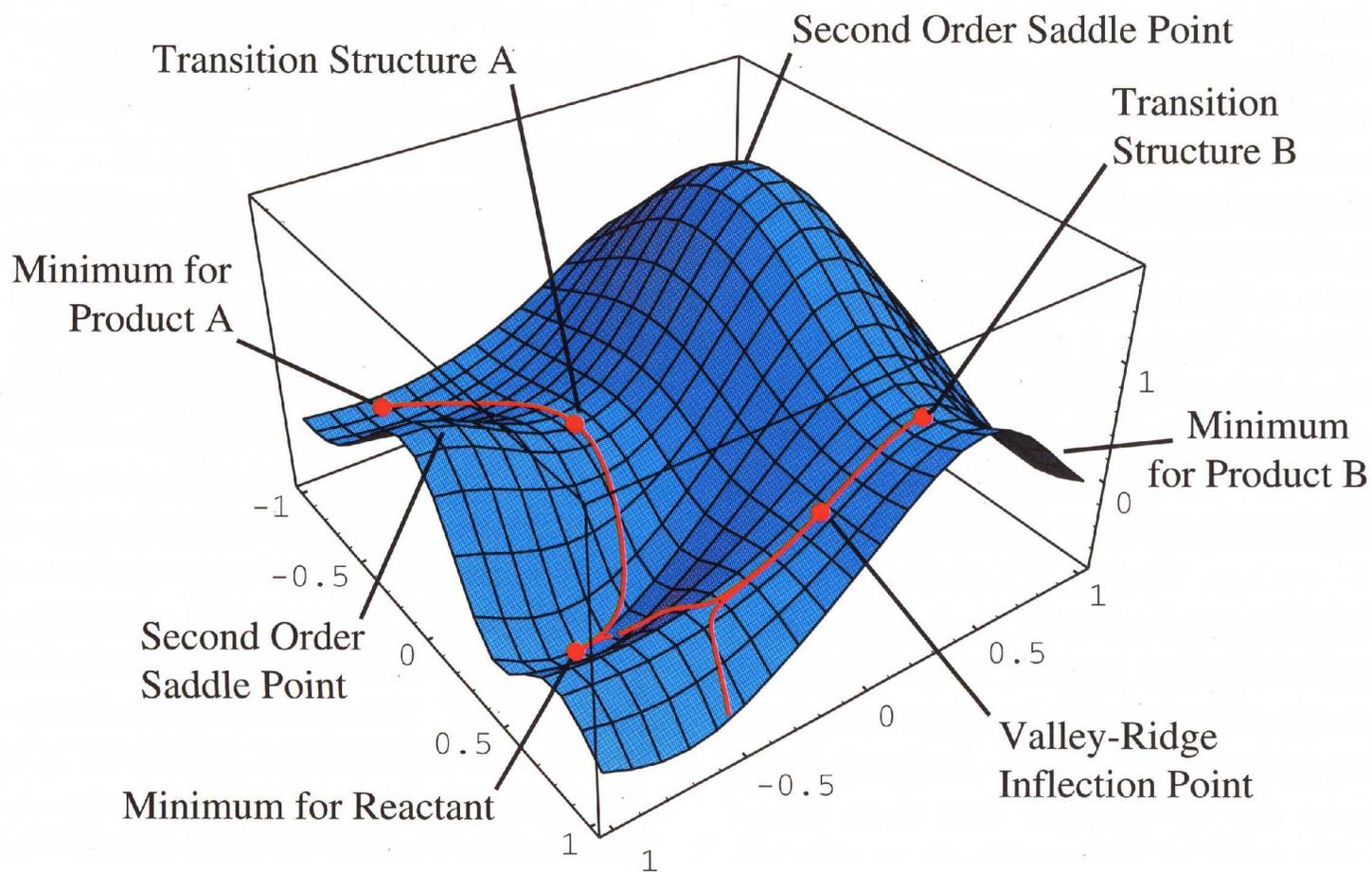


Potentialfläche

# Potentialenergiefläche

- Energie kann als Hyperfläche im  $3N - 5$  dimensionalen Raum angesehen werden
  - $3N - 6$  Strukturparameter (innere Freiheitsgrade)
  - Energie
- PES: Potentialenergiehyperfläche (engl. potential energy hypersurface)
- Minima: Stabile Strukturen
  - Oftmals verschiedene Minima, lokale Minima
  - Ein globales Minimum

# Beispiel für PES



# Stationäre Punkte

- Definition: Erste Ableitung nach Strukturparametern gleich Null
  - $\partial E / \partial x_i = 0$  für alle  $i$
- $\partial E / \partial x_i$ : Gradienten, Interpretation nach klass. Physik: Kräfte
- Möglichkeiten für stationäre Punkte:
  - Minimum
  - Sattelpunkt
  - Maximum

# Charakterisierung von stat. Punkten

- Zweite Ableitungen der Energie nach den Strukturparametern
  - $\partial^2 E / \partial x_i \partial x_j = F_{ij}$
  - Matrix mit  $(3N - 6)^2$  Werten: Hesse-Matrix (engl. hessian)
- Eigenwerte durch Diagonalisierung
  - Minimum: reelle Eigenwerte
  - Sattelpunkt n. Ordnung: n negative Eigenwerte
  - Maximum: nur negative Eigenwerte

# Interpretation von stationären Punkten

- Minimum: Stabile Struktur
  - Strukturberechnung
  - Berechnung von Reaktionsenergien
  - Berechnung von relativer Stabilität von Isomeren
- Sattelpunkte erster Ordnung
  - Übergangszustand von Reaktion
  - Berechnung von Aktivierungsenergie

# Energieminimierung

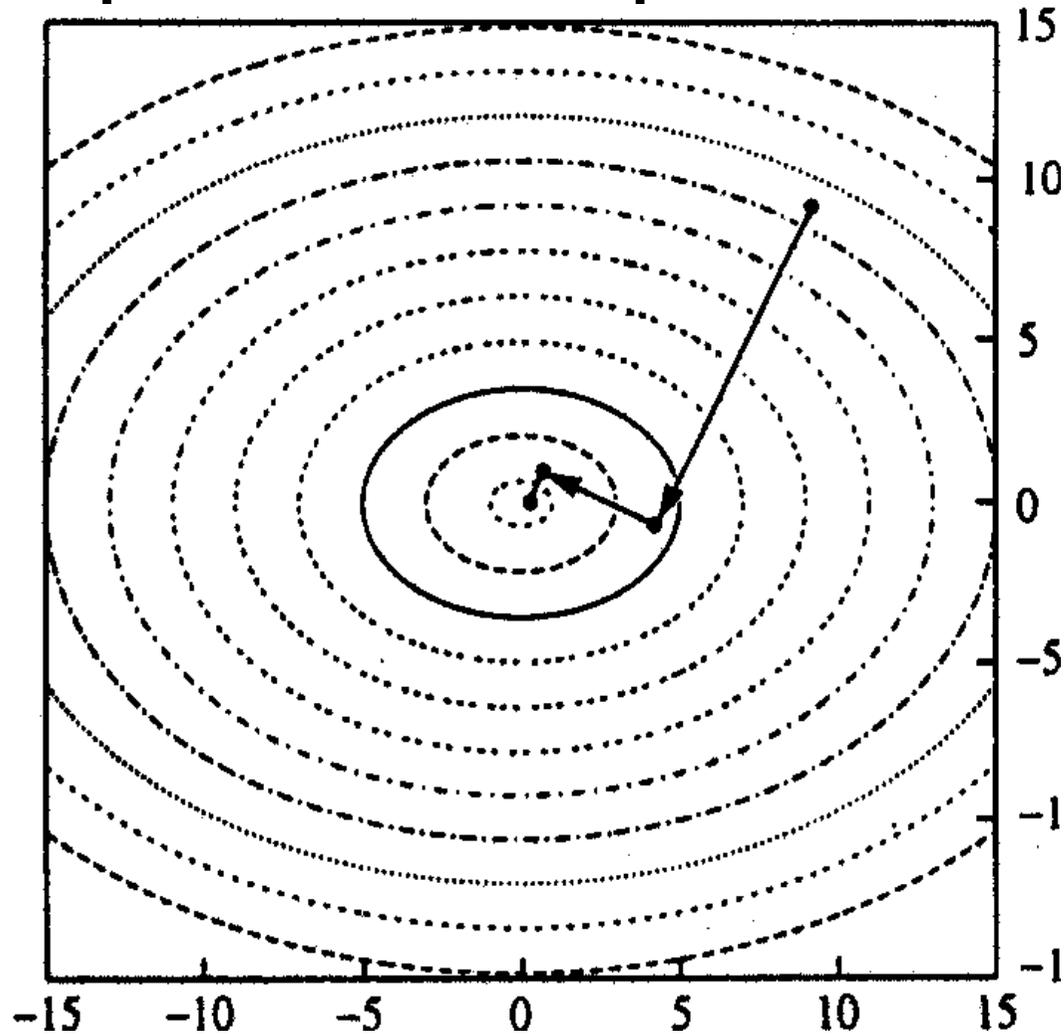
Berechnung von stationärem Punkt auf der PES

- Strukturoptimierung
- Normalerweise nicht exakt lösbar
  - Vollständige Berechnung von PES zu aufwendig
  - Multidimensionales Problem
- Iterative Algorithmen
  - Richtung/Schrittweite
- Lösung abhängig von Startstruktur

# Steepest Descent

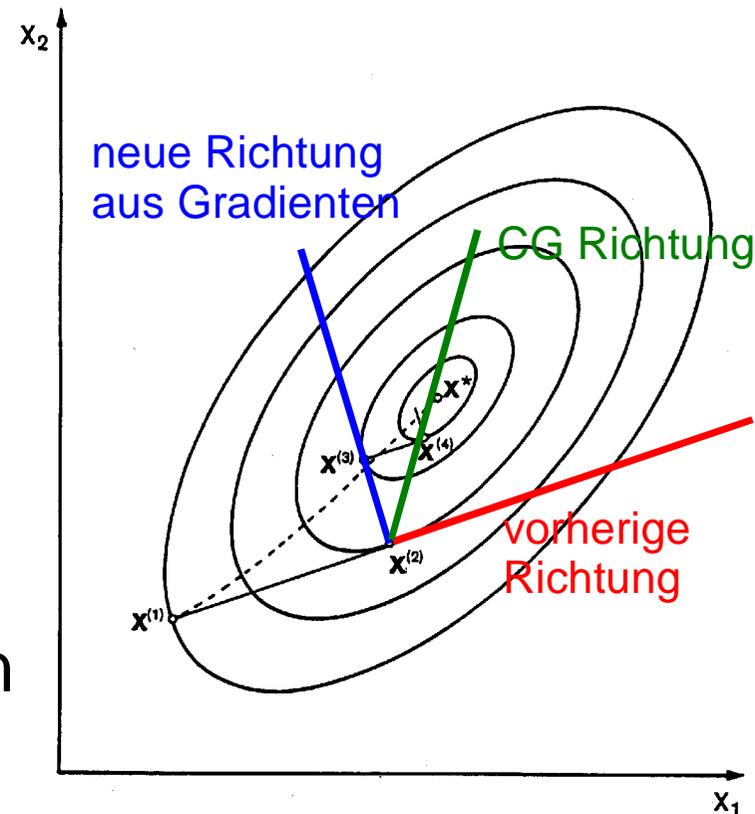
- Steepest Descent: Engl. für „steilster Abstieg“
- Richtung durch Gradienten
- Anpassung von Schrittweite, so daß Energie sinkt
  - „line search“ Berechnung von verschiedenen Schrittweiten, Interpolation von Minimum
- Iterative Berechnung/Abbruchkriterien z. B.
  - Gradienten klein
  - Änderung der Energie klein
  - Änderung der Struktur klein

# Beispiel für Steepest Descent



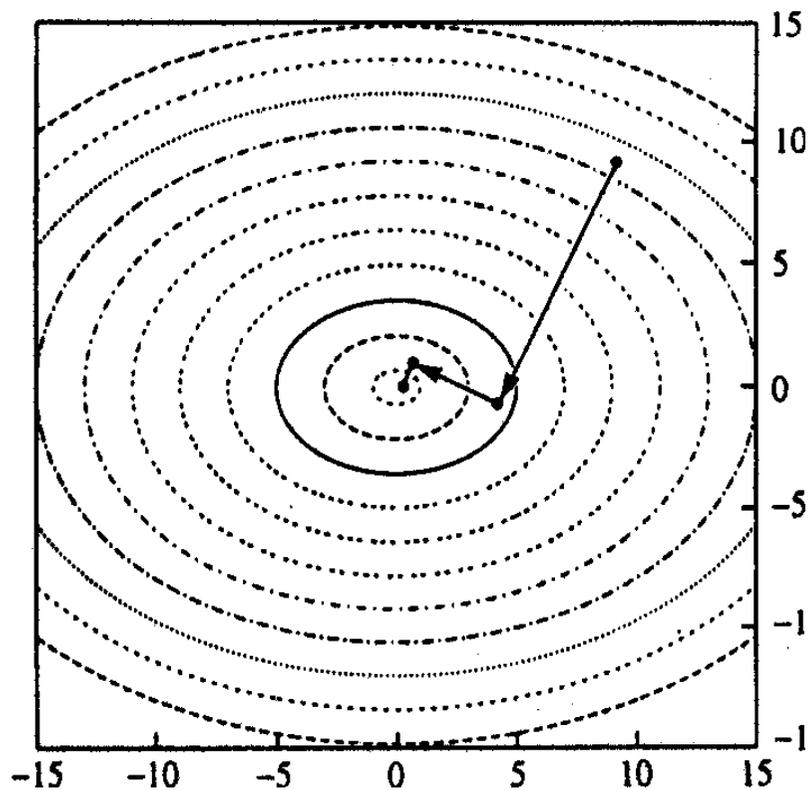
# Conjugate Gradients

- Steepest Descent liefert keine optimalen Ergebnisse
- Conjugate Gradients generiert neue Richtung aus bisheriger und aktuellen Gradienten
- Beispiele für CG-Methoden
  - Fletcher-Reeves
  - Polak-Ribiere

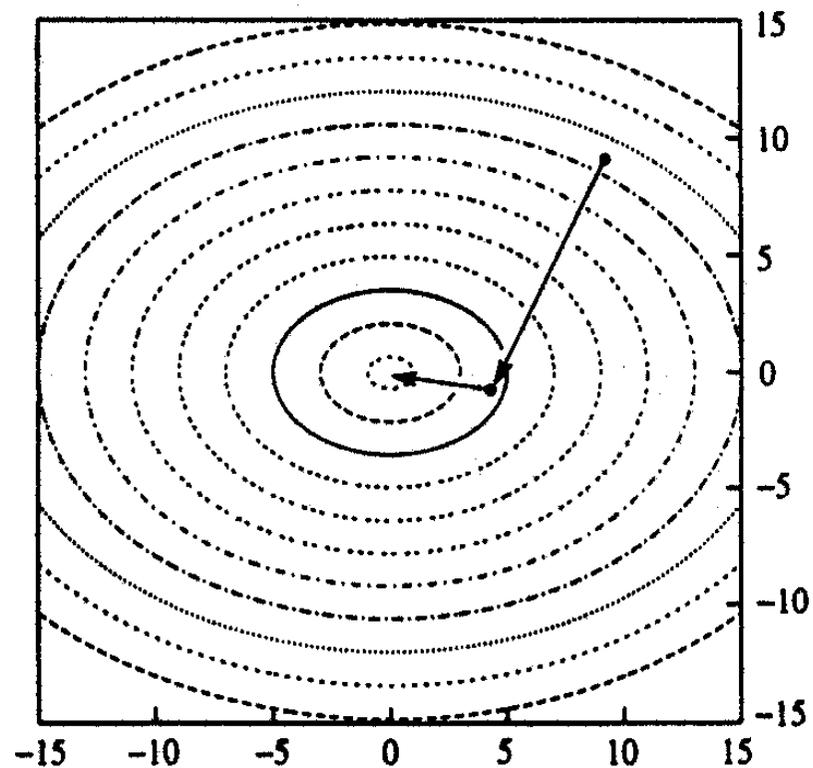


# Vergleich

## Steepest Descent



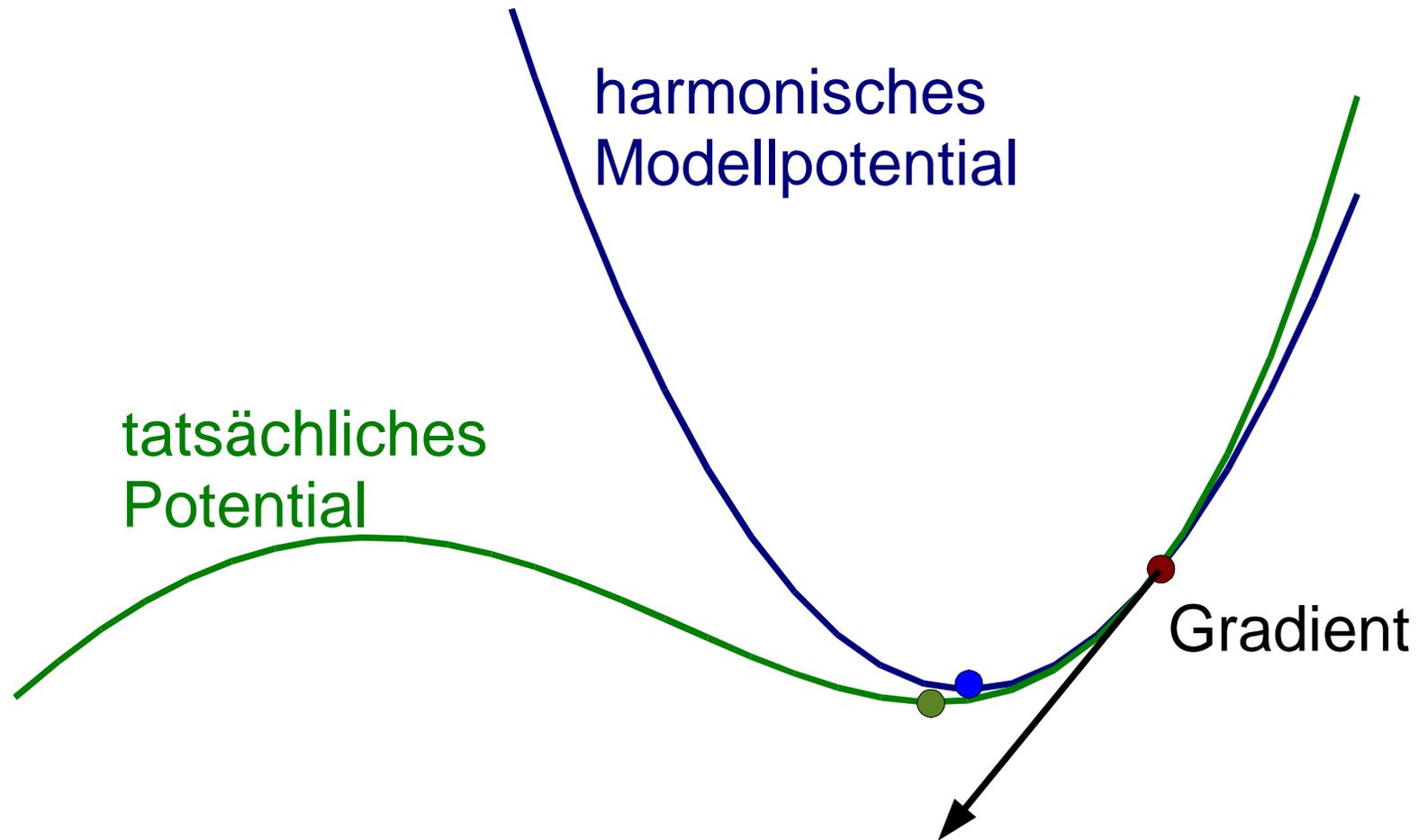
## Conjugate Gradients



# Newton-Raphson Methoden

- Verwenden erste und zweite Ableitungen der Energie
- Zweite Ableitung der Energie: Krümmung der PES
- Quadratische Modellfunktion für PES
- Quadratische PES: Harmonisches Potential
  - Gute Näherung in der Nähe des Minimum
  - Wenn PES harmonisch: Optimierung in einem Schritt

# Beispiel Newton-Raphson



# Quasi-Newton-Methoden

- Berechnung der zweiten Ableitungen aufwendig
- Quasi-Newton-Methoden verwenden Näherung für zweite Ableitungen (Hesse-Matrix)
  - Start: Diagonalmatrix
  - Verbesserung der Hesse-Matrix durch Gradienten bei jedem Optimierungsschritt
  - Algorithmen für Verbesserung der Hesse-Matrix, z.B.
    - BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon)
    - DFP (Davidon-Fletcher-Powell)