

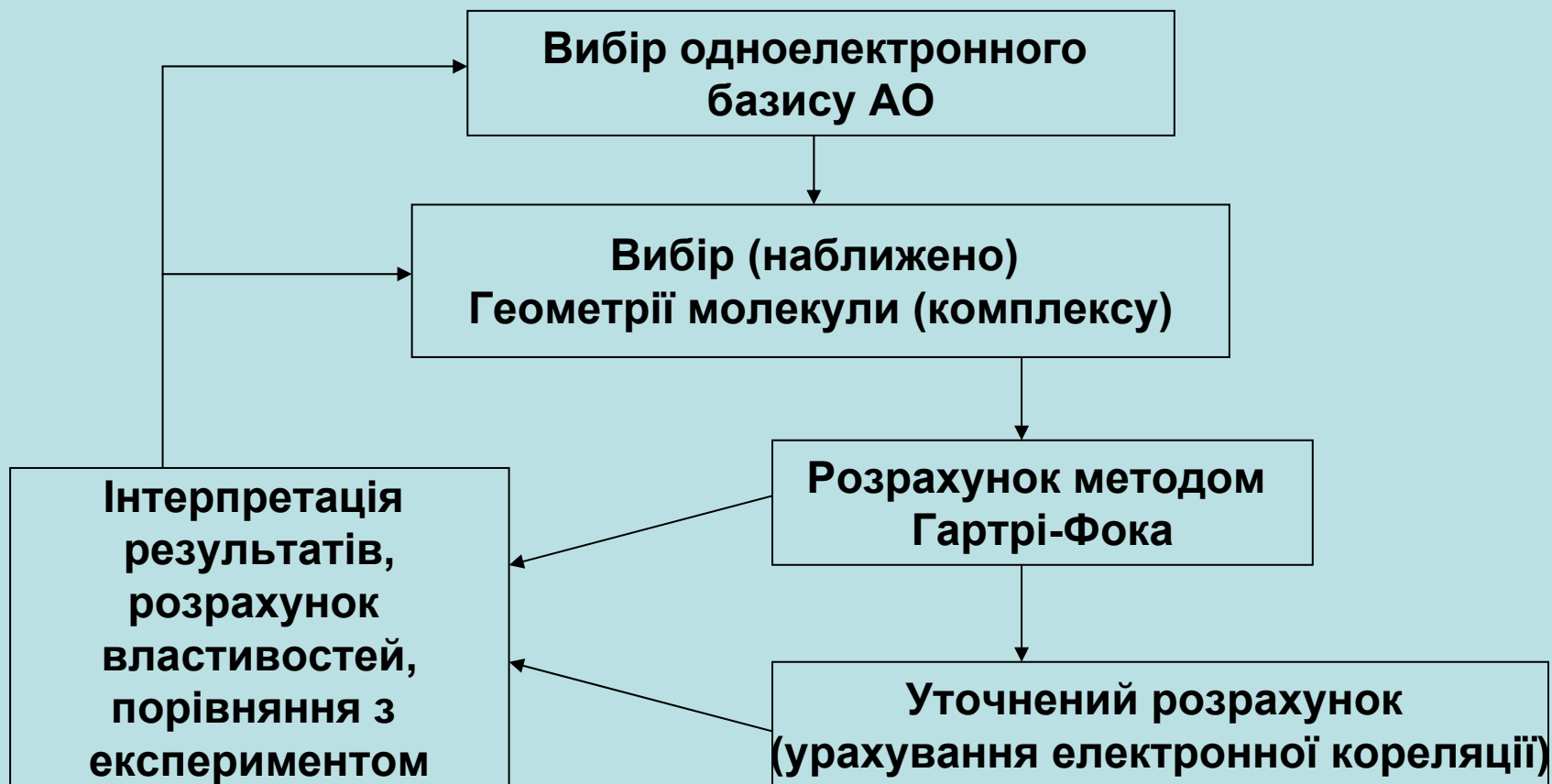
# Методи оптимізації (геометрії молекул)

В. В. ІВАНОВ

*Chemical Materials Department  
V. N. Karazin National University,  
61077, Kharkiv, Ukraine*

*vivanov@karazin.ua*

# Типова схема квантовохімічного (*ab initio*) розрахунку



# Число ступенів свободи молекули (геометрія)

Для N-атомної молекули число можливих зсувів атомів =  $3N$

Трансляція молекули як цілого - 3

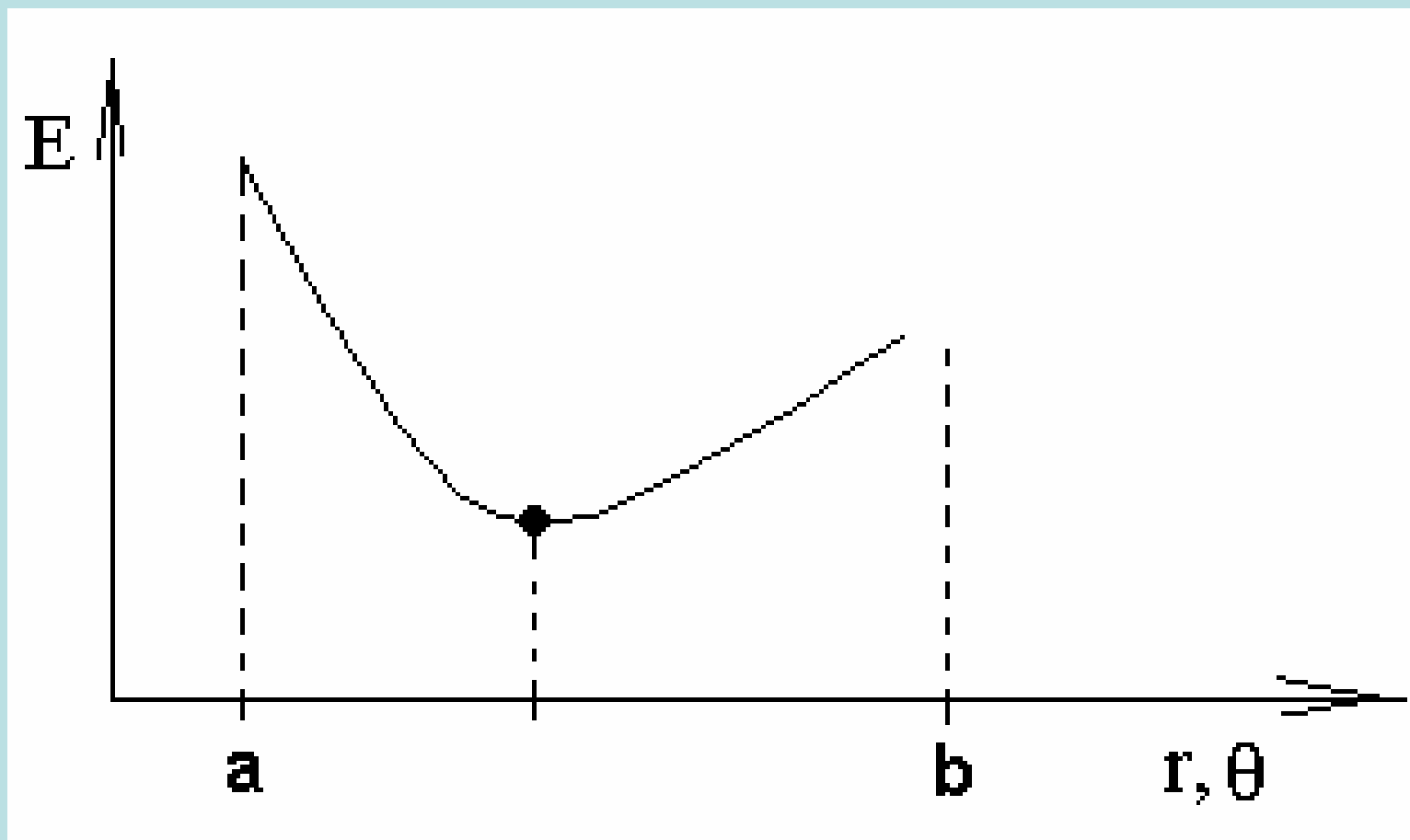
Обертання молекули як цілого - 3

$3N - 6$       Число ступенів свободи нелінійної N – атомної молекули

$3N - 5$       Число ступенів свободи лінійної N – атомної молекули

$3N - 7$       Число ступенів свободи нелінійного N – атомного  
перехідного комплексу (сідловина )

## ППЕ – поверхня потенціальної енергії



$$E(r_i, \theta_k), \quad \{i, k\} = 3N - 6$$

# Характеристики стаціонарної точки (min)

$$\min f(x)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} > 0$$

$$\min E = f(x_1, x_2, \dots, x_{3N-6})$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \frac{\partial f}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial f}{\partial x_{3N-6}} = 0$$

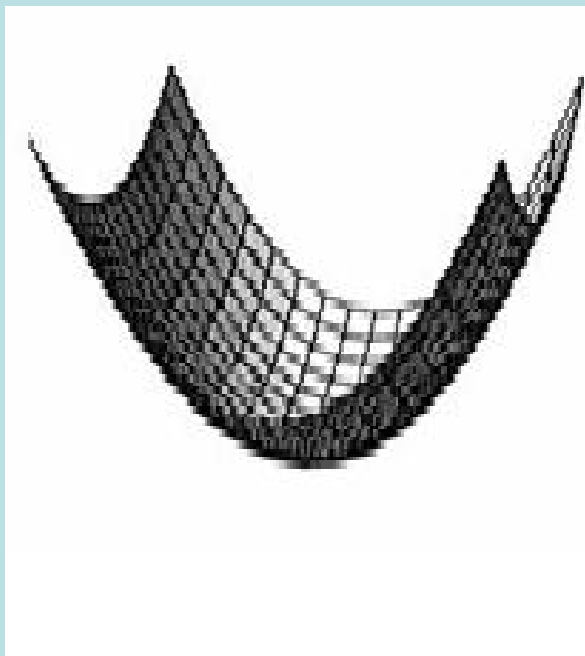
$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_{3N-6}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_{3N-6} \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_{3N-6} \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_{3N-6} \partial x_{3N-6}} \end{pmatrix}$$

# Діагональне представлення матриці других похідних

$$\left( \begin{array}{cccc} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_{3N-6}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_{3N-6} \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_{3N-6} \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_{3N-6} \partial x_{3N-6}} \end{array} \right) \rightarrow \left( \begin{array}{cccc} \frac{\partial^2 f}{\partial z_1 \partial z_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 f}{\partial z_2 \partial z_2} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial z_{3N-6} \partial z_{3N-6}} \end{array} \right)$$

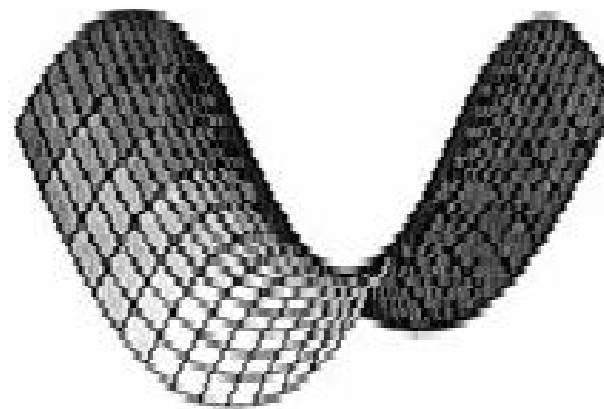
В мінімумі (оптимальна геометрія) [ N,0,0 ]

**Минімум**



**[ N, 0, 0 ]**

**Сідловина**



**[ N-1, 1, 0 ]**

# Градєнт

$$E(r_i, \theta_k), \{i, k\} = 3N - 6$$

$$X = \{r_i, \theta_k\}$$

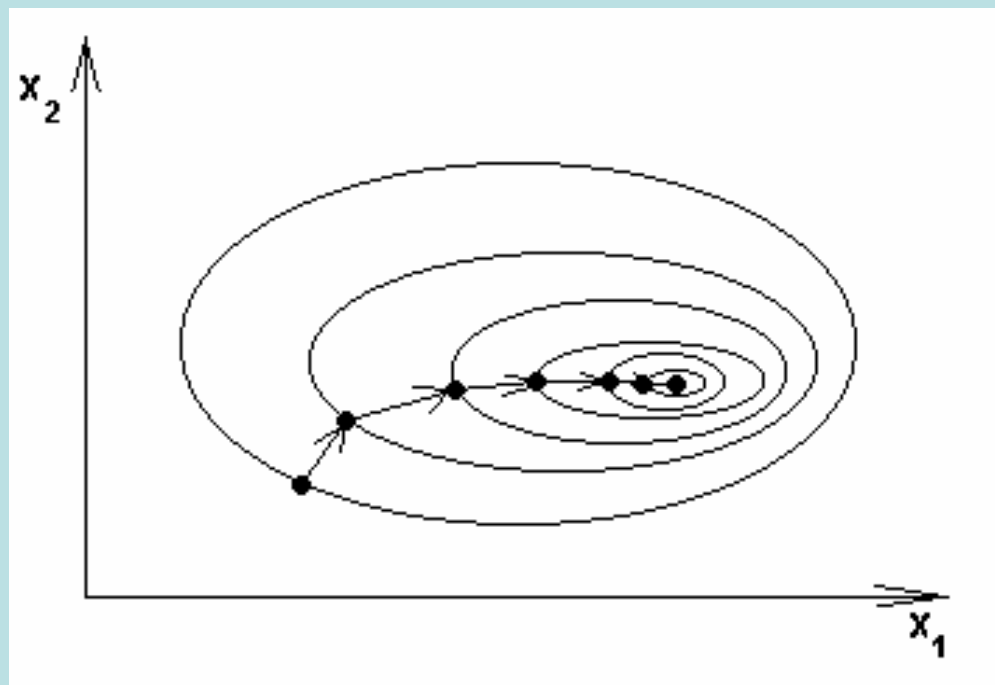
$$X = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \dots \\ X_{3N-6} \end{pmatrix} \quad g_i = \frac{\partial E}{\partial X_i} \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial E}{\partial X_1} \\ \frac{\partial E}{\partial X_2} \\ \dots \\ \frac{\partial E}{\partial X_{3N-6}} \end{pmatrix}$$

$$\|g\| \leq \text{eps} = 0.001 \quad \text{Kcal/(A.mol)}$$



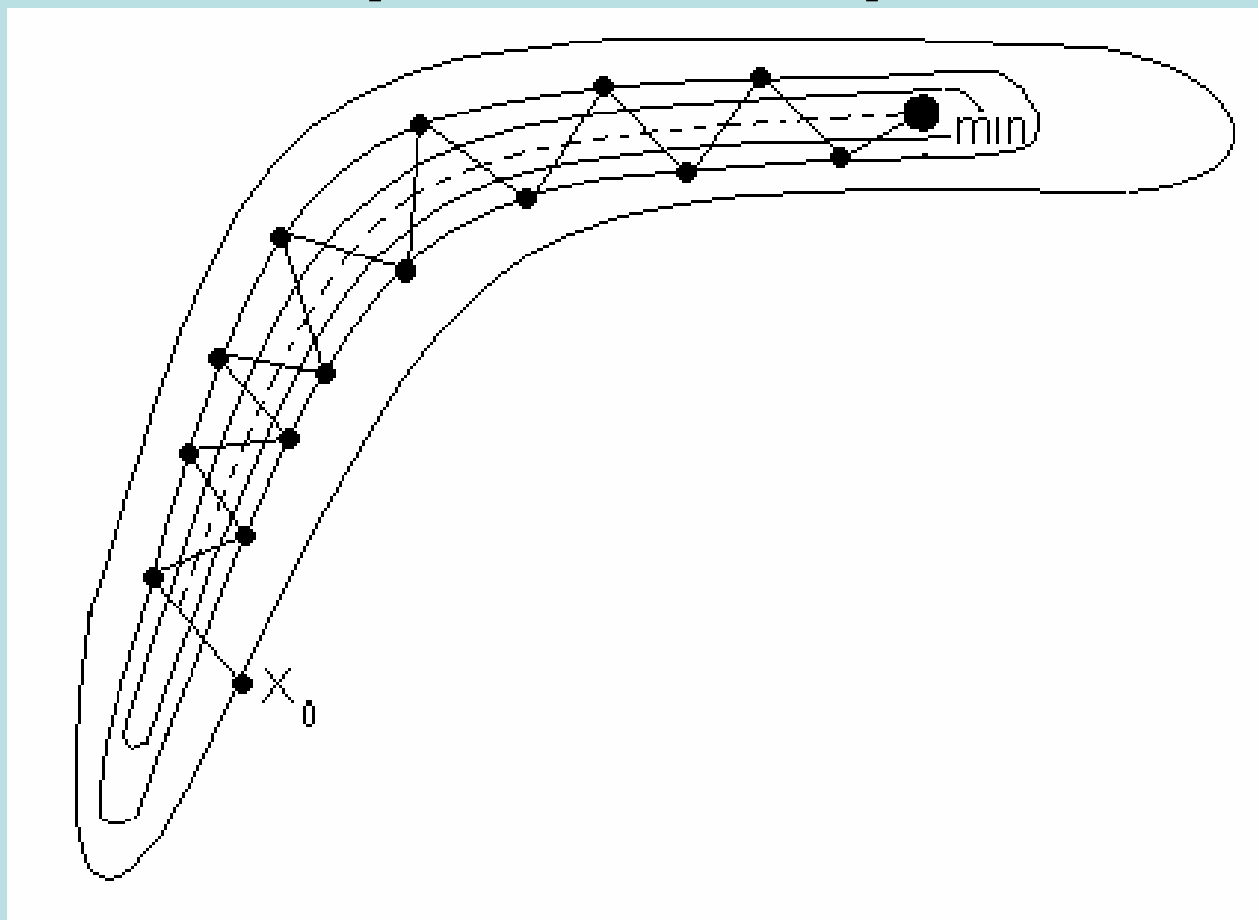


# Метод найскорішого спуску (Steepest Descent)



$$X_{(k)} = X_{(k-1)} - \alpha_{(k-1)} g_{(k-1)} \quad \text{Знаходимо } \alpha \text{ мінімізацією } E(X^{(k)})$$
$$X_{(0)} \rightarrow X_{(1)} \rightarrow X_{(2)} \rightarrow \dots \rightarrow X_*$$

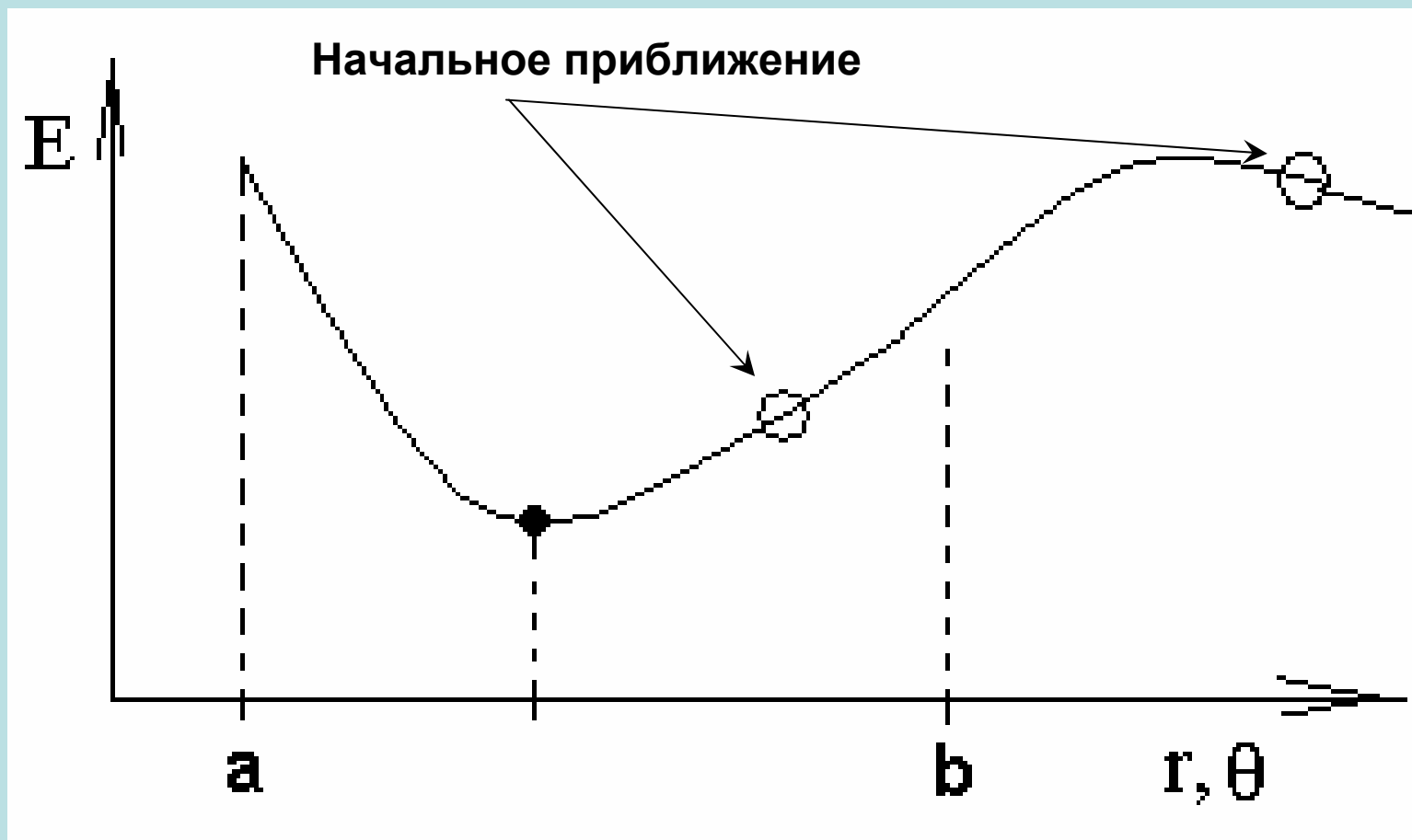
# Проблема оврагів



## Квазіньютоніві методи

$$\mathbf{X}_{(k)} = \mathbf{X}_{(k-1)} - \alpha_{(k-1)} \mathbf{H}_{(k-1)}^{-1} \mathbf{g}_{(k-1)}$$

# Важливо обирати добре наближення (початкову геометрію) !!!



## ОПЦИИ GAMESS

градієнт і гессіан можуть бути знайдені

1. Аналітично (швидкий метод)
2. Чисельно (повільний метод)

```
$control numgrd=.true. $end
```

Точність оптимізації геометрії і кол-во кроків:

```
$statpt  
opttol=1e-5 nstep=50  
$end
```

NSERCH= 44 ENERGY= -1365.0182790

-----  
GRADIENT (HARTREE/BOHR)  
-----

| ATOM | ZNUC | DE/DX | DE/DY      | DE/DZ      |            |
|------|------|-------|------------|------------|------------|
| 1    | AL   | 13.0  | 0.0000041  | -0.0000100 | 0.0000063  |
| 2    | AL   | 13.0  | -0.0000251 | -0.0000263 | 0.0000152  |
| 3    | O    | 8.0   | 0.0000059  | 0.0000024  | -0.0000241 |
| 4    | SI   | 14.0  | -0.0000350 | -0.0000317 | 0.0000005  |
| 5    | SI   | 14.0  | 0.0000037  | 0.0000375  | -0.0000201 |

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000375 RMS GRADIENT = 0.0000161

\*\*\*\*\* EQUILIBRIUM GEOMETRY **LOCATED** \*\*\*\*\*

COORDINATES OF ALL ATOMS ARE (ANGS)

| ATOM | CHARGE | X             | Y             | Z             |
|------|--------|---------------|---------------|---------------|
| AL   | 13.0   | 0.0722278997  | 0.0420774565  | 3.7713557809  |
| AL   | 13.0   | 1.8600680440  | 1.4537918605  | 1.4466944061  |
| O    | 8.0    | 1.2067051691  | 0.9524349136  | 2.9181865457  |
| SI   | 14.0   | -1.6729777729 | 1.4110882472  | 1.4877902217  |
| SI   | 14.0   | 0.0702419855  | -0.0380169106 | -0.7766354571 |

NSERCH= **200** ENERGY= -1365.232790

-----  
GRADIENT (HARTREE/BOHR)  
-----

| ATOM | ZNUC | DE/DX     | DE/DY      | DE/DZ      |
|------|------|-----------|------------|------------|
| 1 AL | 13.0 | 0.041000  | -0.0000100 | 0.0000063  |
| 2 AL | 13.0 | -0.510000 | -0.0000263 | 0.0000152  |
| 3 O  | 8.0  | 0.059000  | 0.0000024  | -0.0000241 |
| 4 SI | 14.0 | -0.035000 | -0.0000317 | 0.0000005  |
| 5 SI | 14.0 | 0.0000037 | 0.0000375  | -0.0000201 |

MAXIMUM GRADIENT = 0.375 RMS GRADIENT = 0.161

\*\*\*\*\* **FAIL** TO LOCATE STATIONAR POINT \*\*\*\*\*

COORDINATES OF ALL ATOMS ARE (ANGS)

| ATOM | CHARGE | X             | Y             | Z            |
|------|--------|---------------|---------------|--------------|
| AL   | 13.0   | 0.0722278997  | 0.0420774565  | 3.7713557809 |
| AL   | 13.0   | 1.8600680440  | 1.4537918605  | 1.4466944061 |
| O    | 8.0    | 1.2067051691  | 0.9524349136  | 2.9181865457 |
| SI   | 14.0   | -1.6729777729 | 1.4110882472  | 1.4877902217 |
| SI   | 14.0   | 0.0702419855  | -0.0380169106 | 0.7766354571 |

Молекулярне Моделювання  
(Квантова Хімія)

# To be Continued

## “Метод Гартрі-Фока”