

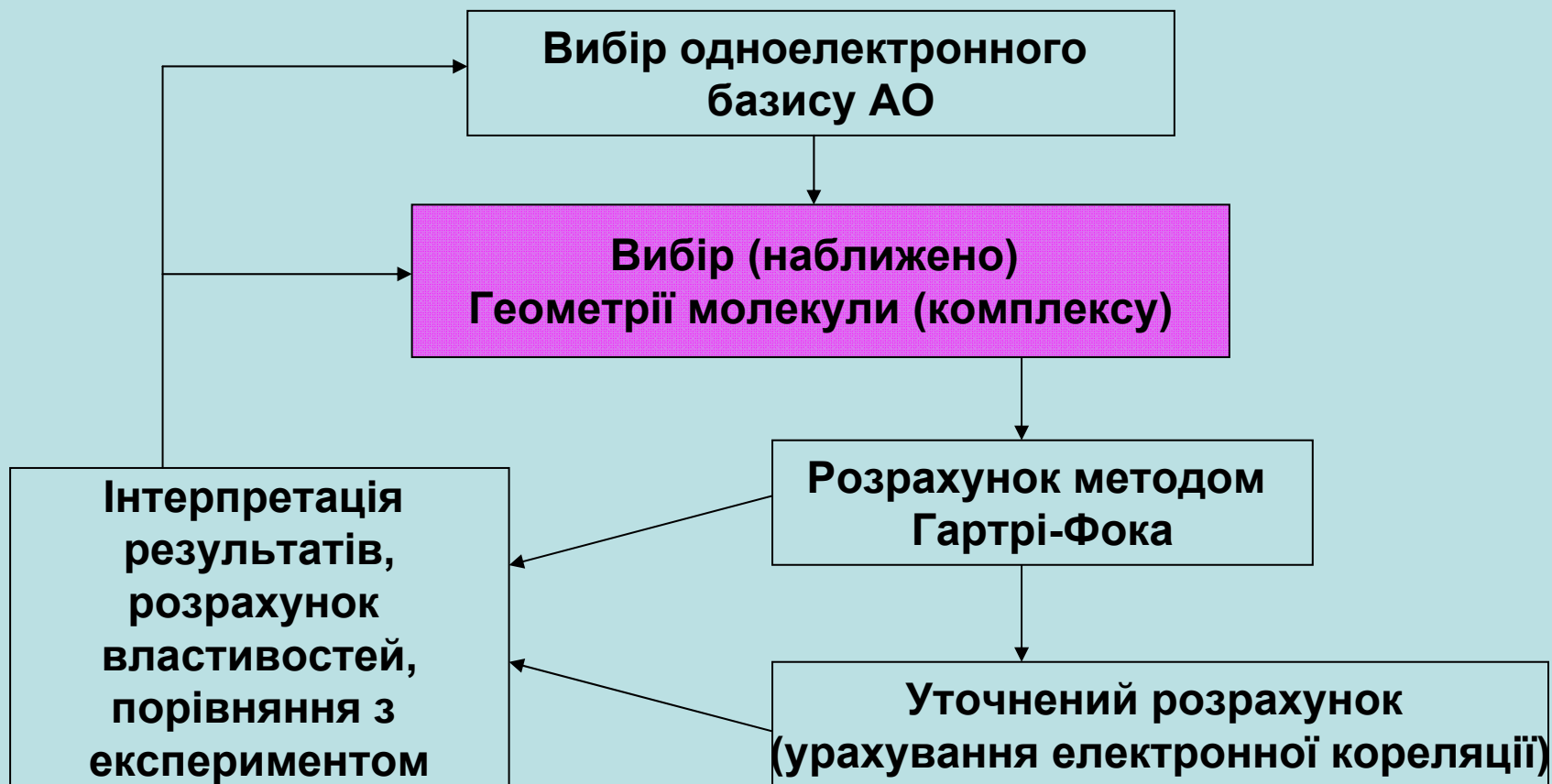
Методи оптимізації (геометрії молекул)

В. В. ІВАНОВ

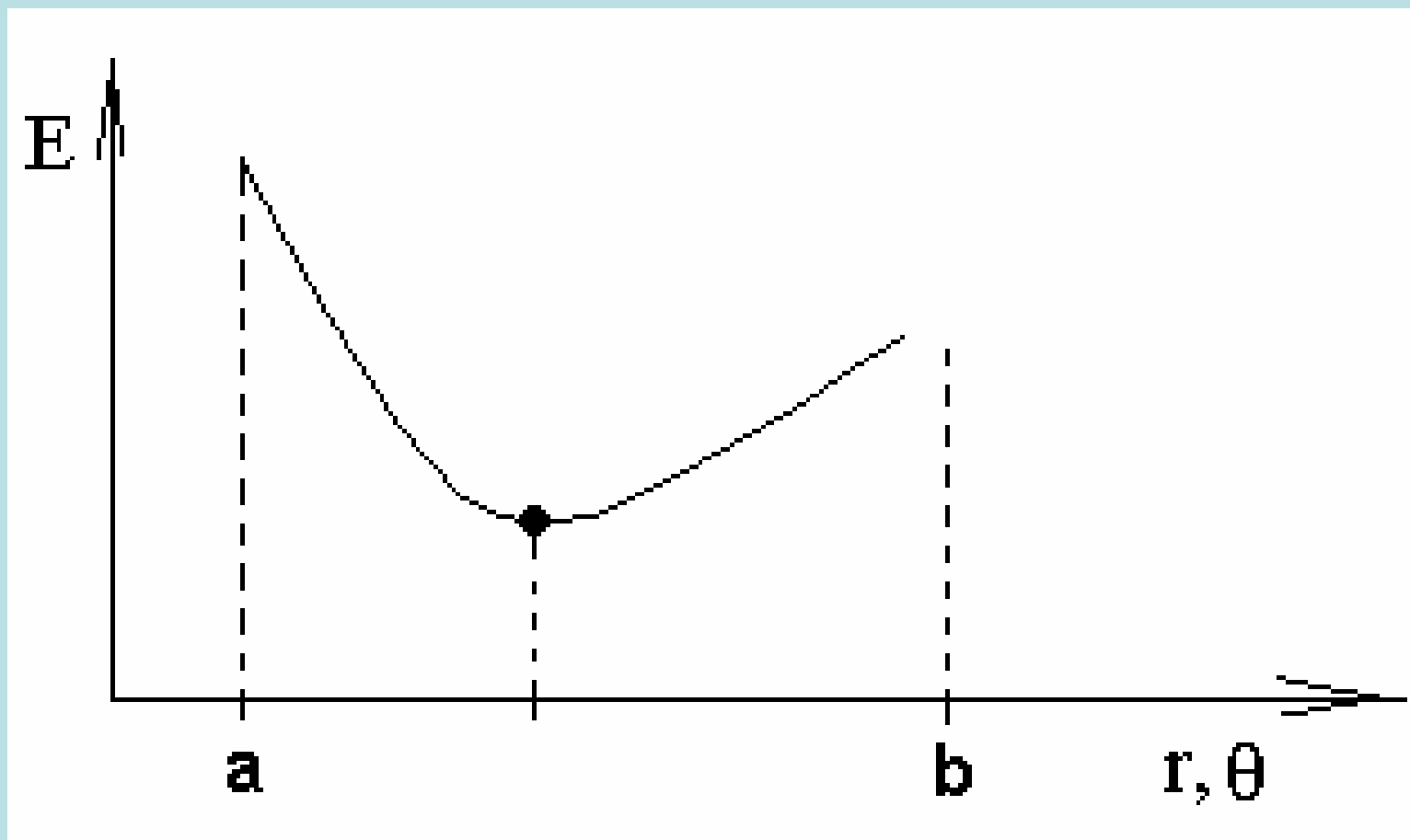
*Chemical Materials Department
V. N. Karazin National University,
61077, Kharkiv, Ukraine*

vivanov@karazin.ua

Типова схема квантовохімічного (*ab initio*) розрахунку



ППЕ – поверхня потенціальної енергії



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

Характеристики стаціонарної точки (min)

$$\min f(x)$$

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

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

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

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

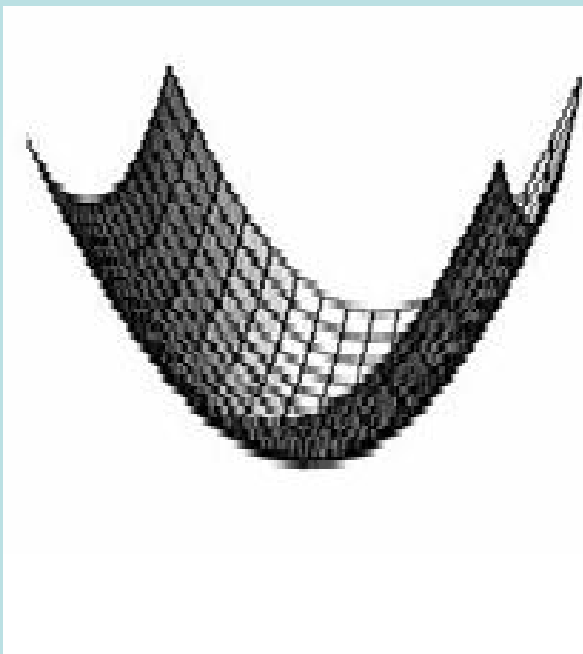
$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2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

Діагональне представлення матриці других похідних

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

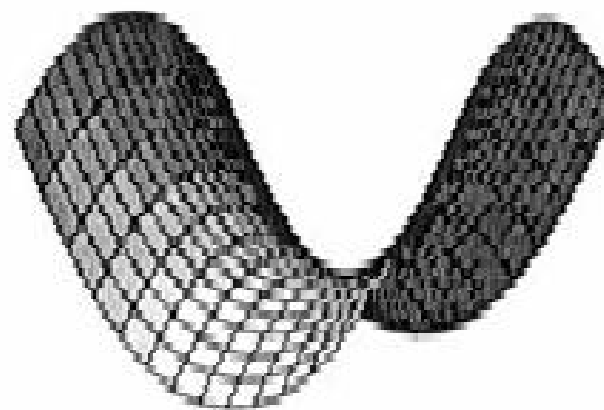
В мінімумі (оптимальна геометрія) [N,0,0]

Минімум



[N, 0, 0]

Сідловина



[N-1, 1, 0]

Градєнт

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

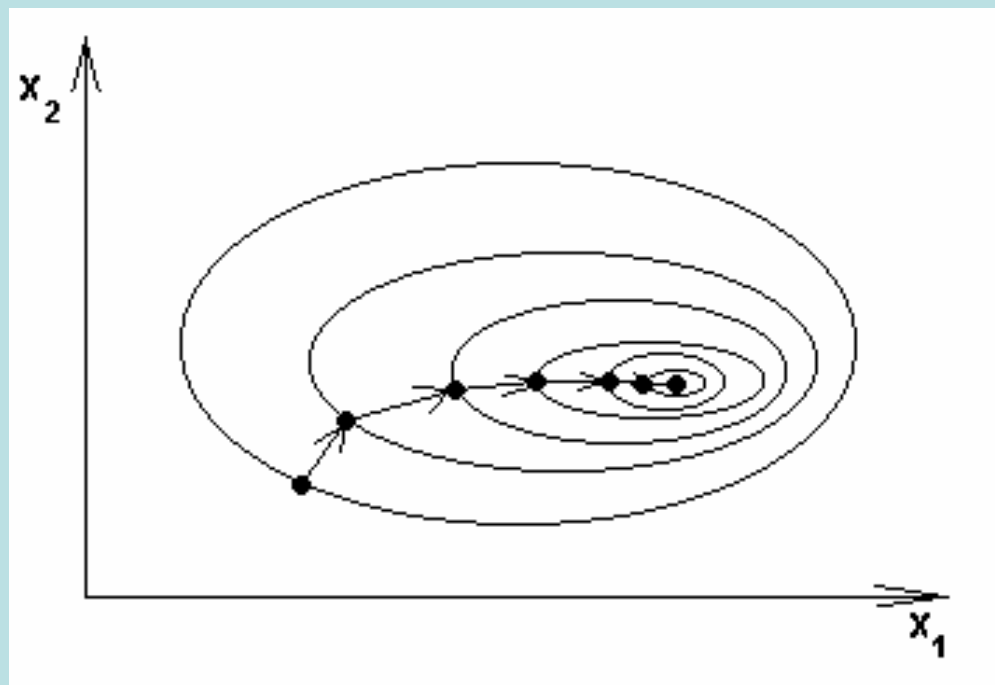
$$\mathbf{X} = \{ \mathbf{r}_i, \theta_k \}$$

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

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

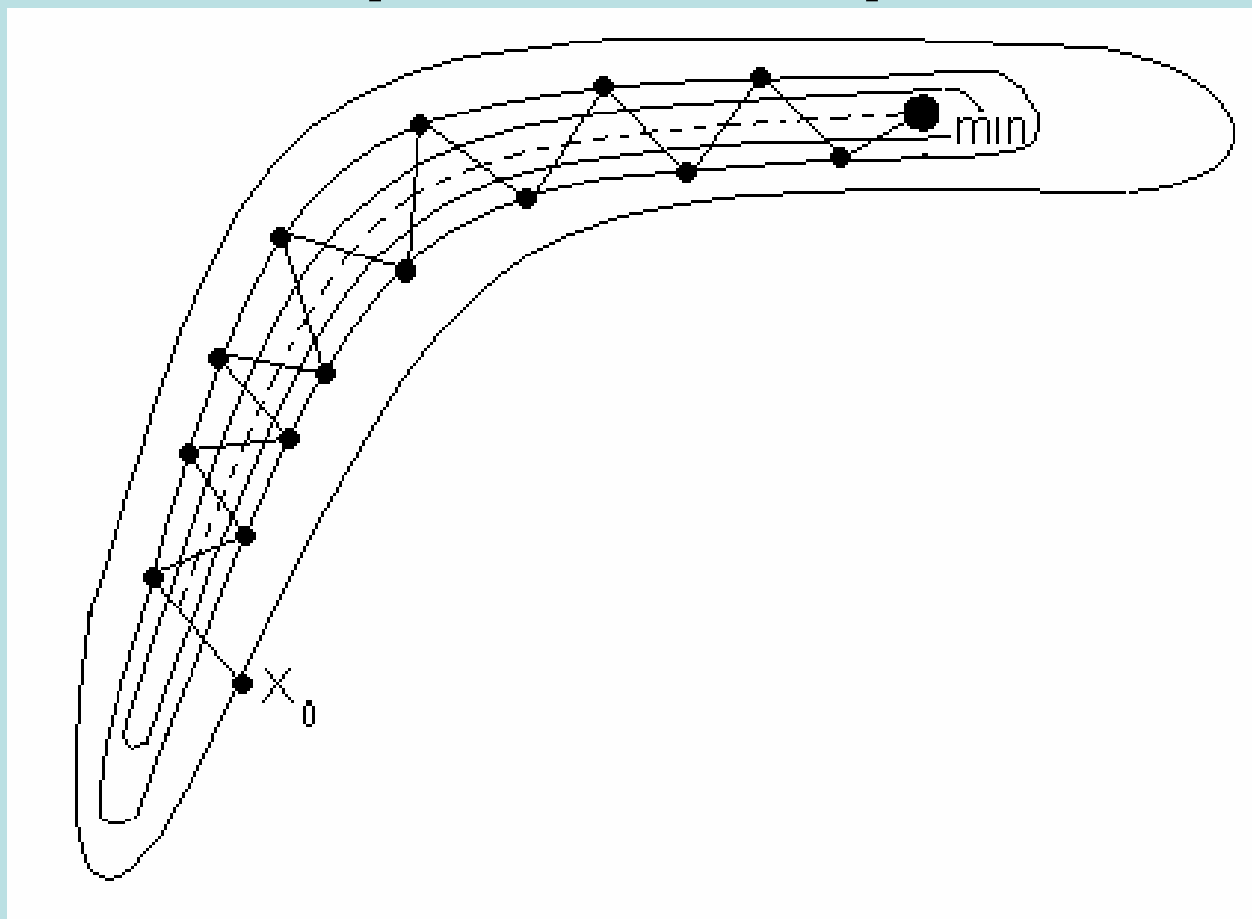


Метод найскорішого спуску (Steepest Descent)



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

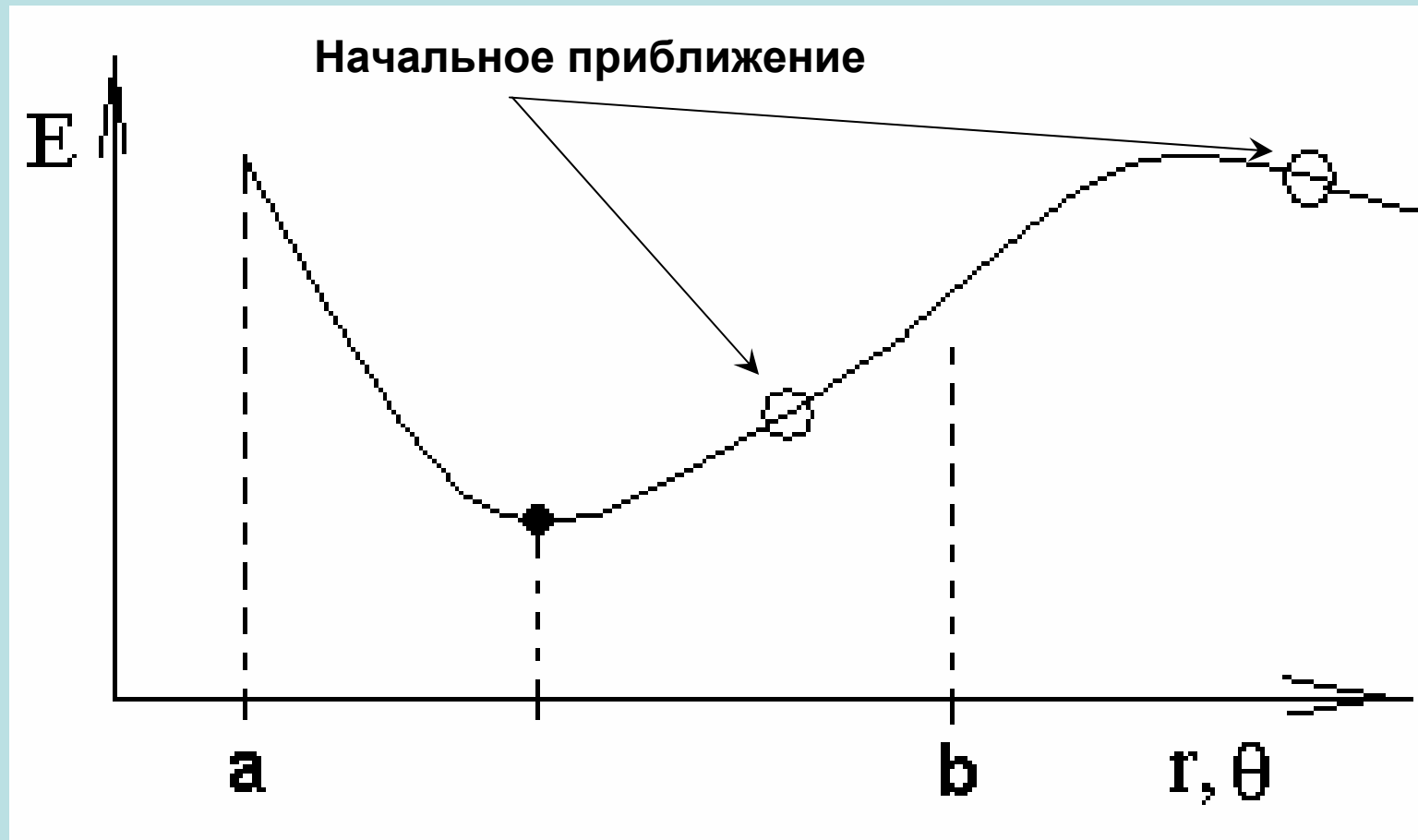
Проблема оврагів



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

Молекулярна динаміка
(Квантова Хімія)

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”