

**TALLER DE JOVENES EN LA INVESTIGACION
CINVESTAV 2000**

***NUEVOS DESARROLLOS PARA LA
OPTIMIZACION
DE GEOMETRIAS***

**J.Ulises Reveles y Andreas M. Köster
Departamento de Quimica, CINVESTAV,
Av. Instituto Politecnico Nacional 2508
A.P. 14-740 Mexico D.F. 07000, MEXICO
Tel: 525-747-3800 Ext. 4011,
Fax: 525-747-7113**

Correo electronico:

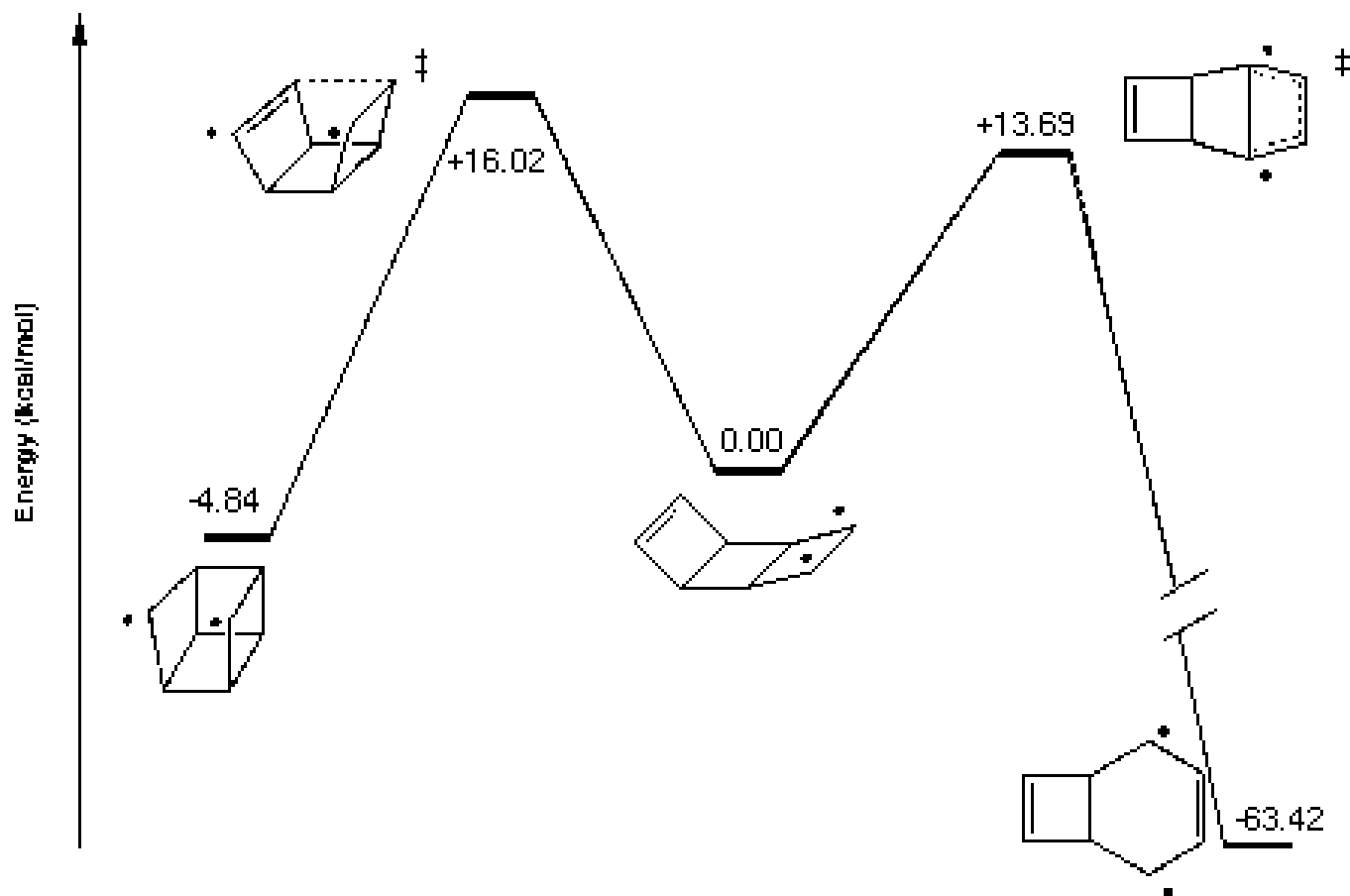
jreveles@mail.cinvestav.mx

akoster@mail.cinvestav.mx

OCTUBRE 2000

SUPERFICIE DE ENERGIA POTENCIAL

PARA HIDROCARBUROS C_8H_8 ¹



¹Dr.E.J.Wucherer,Phillips Laboratory, Propulsion Directorate, Edwards Ari Force Base,CA

Para una superficie $E(x_1, \dots, x_n)$ que depende de n variables independientes x_i , es posible caracterizar un punto estacionario como aquel en el cual se cumple:

I. - $\partial E / \partial x_i = 0$, esto es, que la primera derivada de la energía con respecto a todas las variables sea cero.

II.- Adicionalmente, un mínimo corresponde a un punto que posee curvaturas positivas $\partial^2 E / \partial x_i^2 > 0$ para todas las variables.

En un máximo todas las curvaturas son negativas : $\partial^2 E / \partial x_i^2 < 0$

Finalmente, en un punto de silla de orden μ , existen μ variables para las cuales el punto tiene una curvatura negativa y $(n - \mu)$ curvaturas positivas.

OPTIMIZACIÓN EN TRES SISTEMAS COORDENADOS ²

<i>sistema</i>	<i>Variables</i>	<i>Cartesianas</i>		<i>Delocalizadas</i>		<i>Naturales^a</i>	
		def	mech	def	mech	def	mech
Cubano	2	7	8	9	8	f	f
Peryleno	16	23	10	8	10	f	f
Spiro[2,2]octaplano	33	54	13	20	13	f	f
Zingiberona	78	88	29	18	26	17	25
Tetrahydrocannabinol	159	189	33	23	20	23	18
Yohimbine	150	258	110	45	25	33	23
R-hexadecano	198	256	89	35	18	26	18
Jawsamycin	246	642	409	60	71	f	f

- a). Para sistemas pequeños o de mediano tamaño que muestran rigidez (menos de 15 átomos) las coordenadas cartesianas y la internas muestran similar desempeño.
- b). Para sistemas de mediano tamaño (15 - 30 átomos) muestran similar desempeño cartesianas e internas si disponen de una buena matriz Hessiana.
- c). Para sistemas de gran tamaño (mas de 30 átomos) las coordenadas cartesianas no compiten ni aun con una buena matriz Hessiana.

²J.Baker, A.Kessi and B.Delley, J.Chem.Phys. **105**. 192 (1996).

MÉTODO DE NEWTON ³

Para una superficie de n variables independientes, la expansión de Taylor permite explorar la vecindad de un punto $\vec{x}^{(k)}$:

$$E(\vec{x}^{(k)} + \vec{\delta}) \approx q^{(k)}(\vec{\delta}) = E(\vec{x}^{(k)}) + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{\vec{x}^{(k)}} \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\vec{x}^{(k)}} \delta_i \delta_j$$

Donde $q^{(k)}(\vec{\delta})$ es la aproximación cuadrática resultante. De este modo la iteración $x^{(k+1)}$ en el método Newton esta dada por $x^{(k)} + \delta^{(k)}$, donde la corrección $\delta^{(k)}$ minimiza $q^{(k)}(\vec{\delta})$.

El método requiere las primera y segunda derivadas de la función disponibles en todos los puntos.

³R.Fletcher, Practical Methods of Optimization Vol.1 (John Wiley and Sons Salisbury,1980)

La condición para un extremo de la función (exácta para una superficie cuadrática) es:

$$\frac{\partial q^{(k)}}{\partial \delta_r} = \left(\frac{\partial E}{\partial x_r} \right)_{\vec{x}^{(k)}} + \sum_j \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_r \partial x_j} \right)_{\vec{x}^{(k)}} \delta_j = 0 \quad \forall \quad r$$

$$\vec{\delta}^{(k)} = -\mathbf{H}^{(k)-1} \vec{g}^{(k)}$$

De este modo la k-esima iteración del método Newton puede ser escrita como:

(a) Se resuelve $\vec{\delta}^{(k)} = -\mathbf{H}^{(k)-1} \vec{g}^{(k)}$

(b) La nueva estimación del vector \mathbf{x} es : $\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + s \vec{\delta}^{(k)}$

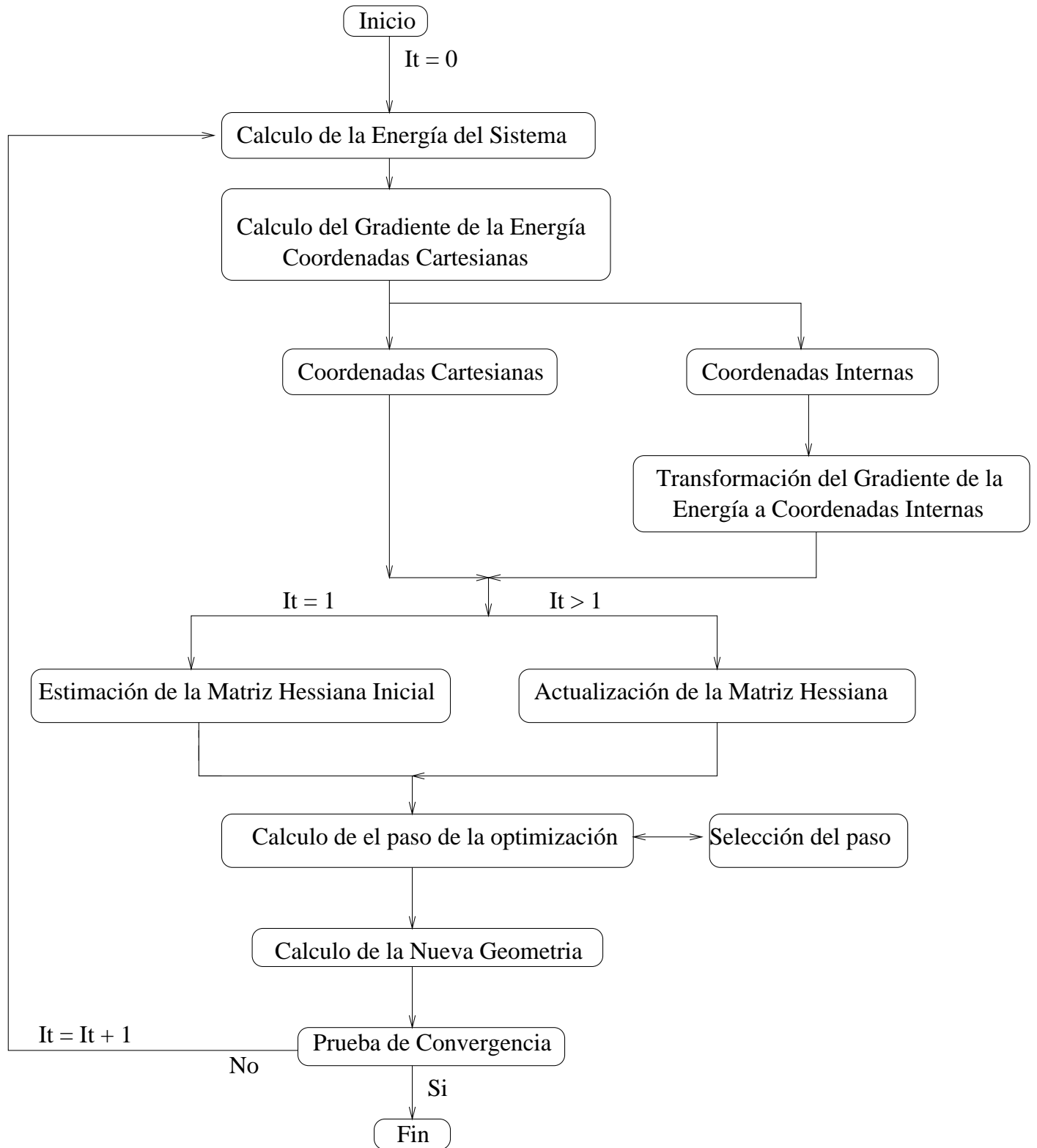
MÉTODO QUASI-NEWTON

(a) Sea $\vec{\delta}^{(k)} = -\mathbf{H}^{(k)} \vec{g}^{(k)}$

(b) \mathbf{x} es : $\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + s \vec{\delta}^{(k)}$

(c) Se actualiza $\mathbf{H}^{(k)}$ para obtener $\mathbf{H}^{(k+1)}$

ALGORITMO DE OPTIMIZACIÓN MÉTODO QUASI-NEWTON



TRANSFORMACIÓN DEL GRADIENTE DE LA ENERGIA

La transformación del gradiente de la energía del sistema con respecto a las coordenadas cartesianas al gradiente de la energía con respecto a las coordenadas internas se efectúa a través del método descrito por Pulay y Fogarasi ⁴. Si \mathbf{B} es la matriz de Wilson ⁵

$$B_{ij} = \left(\frac{\partial q_i}{\partial x_j} \right)$$

que define la transformación de desplazamientos cartesianos a desplazamientos internos:

$$\partial \vec{q} = \mathbf{B} \partial \vec{x}$$

⁴P.Pulay and G.Fogarasi, J.Chem.Phys. **96**, 2856 (1992).

⁵E.B.Wilson, J.C.Decius, P.C.Cross, Molecular Vibrations (Mc Graw-Hill New York, 1955).

En la cual q son las coordenadas internas del sistema. Entonces, es posible contruir a través de la regla de la cadena la transformación del gradiente:

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = \sum_j \left(\frac{\partial E}{\partial q_j} \right) \left(\frac{\partial q_j}{\partial x_i} \right)$$

$$\vec{g}_x = \tilde{\mathbf{B}} \vec{g}_q \quad (1)$$

La inversa de la matriz \mathbf{B} se contruye:

$$\tilde{\mathbf{B}}^{-1} = \mathbf{G}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{u}$$

Donde:

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \tilde{\mathbf{B}}$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{I}$$

De este modo el gradiente con respecto a las coordenadas internas es:

$$\vec{g}_q = \tilde{\mathbf{B}}^{-1} \vec{g}_x \quad (2)$$

TRANSFORMACIÓN DE LA MATRIZ HESSIANA ⁶

Por diferenciación de la ecuación (1), resulta que la transformación de la matriz Hessiana involucra la derivada de la matriz de **B** de Wilson, **B'**.

$$B'_{ijk} = \frac{\partial^2 q_i}{\partial x_j \partial x_k}$$

Entonces:

$$\mathbf{H}_x = \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{H}_q \mathbf{B} + \tilde{\mathbf{B}}' \vec{g}_q \quad (3)$$

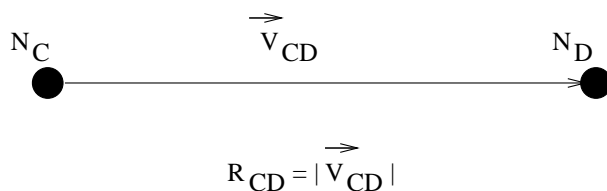
Donde \mathbf{H}_x es la matriz Hessiana en coordenadas cartesianas y \mathbf{H}_q es la matriz Hessiana en coordenadas internas. La inversa de esta transformación esta dada por:

$$\mathbf{H}_q = \mathbf{G}^- \mathbf{B} \mathbf{u} (\mathbf{H}_x - \tilde{\mathbf{B}}' \vec{g}_q) \tilde{\mathbf{u}} \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{G}^- \quad (4)$$

⁶C.Peng, P.Y.Ayala, H.B.Shlegel, M.J.Frisch. J. Comp. Chem. 17, 49 (1996).

Las anteriores transformaciones fueron implementadas en el programa ALLCHEM ⁷

PRIMERA DERIVADA DE LA DISTANCIA ENTRE DOS ÁTOMOS



$$V_{CD}(1) = (X_{N_D} - X_{N_C})$$

$$V_{CD}(2) = (Y_{N_D} - Y_{N_C})$$

$$V_{CD}(3) = (Z_{N_D} - Z_{N_C})$$

$$R_{CD} = \sqrt{V_{CD}(1)^2 + V_{CD}(2)^2 + V_{CD}(3)^2} \quad (5)$$

⁷A.M.Köster, M.Krack, M.Leboeuf, B.Zimmermann, ALLCHEM, Universität Hannover, 1998.

$$\frac{\partial R_{CD}}{\partial X_{\alpha}} = \frac{1}{R_{CD}} \left\{ \left[V_{CD}(1) * \frac{\partial V_{CD}(1)}{\partial X_{\alpha}} \right] + \left[V_{CD}(2) * \frac{\partial V_{CD}(2)}{\partial X_{\alpha}} \right] + \left[V_{CD}(3) * \frac{\partial V_{CD}(3)}{\partial X_{\alpha}} \right] \right\}$$

La segunda derivada de forma similar se calcula como:

$$facta = \left[\frac{\partial V_{CD}(1)}{\partial X_{\alpha}} * \frac{\partial V_{CD}(1)}{\partial X_{\beta}} \right] + \left[\frac{\partial V_{CD}(2)}{\partial X_{\alpha}} * \frac{\partial V_{CD}(2)}{\partial X_{\beta}} \right] + \left[\frac{\partial V_{CD}(3)}{\partial X_{\alpha}} * \frac{\partial V_{CD}(3)}{\partial X_{\beta}} \right]$$

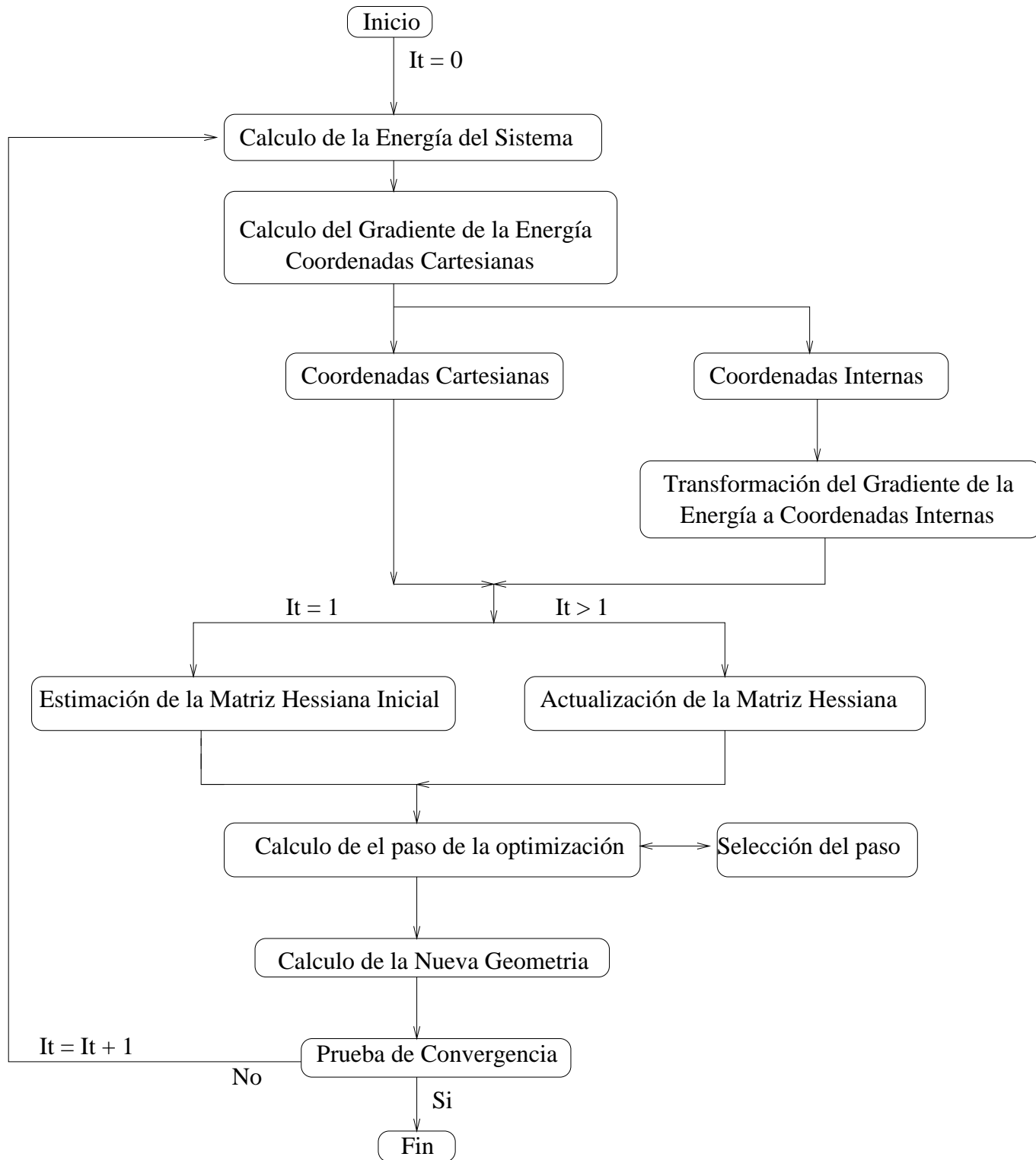
$$factb = \left[V_{CD}(1) * \frac{\partial V_{CD}(1)}{\partial X_{\alpha}} \right] + \left[V_{CD}(2) * \frac{\partial V_{CD}(2)}{\partial X_{\alpha}} \right] + \left[V_{CD}(3) * \frac{\partial V_{CD}(3)}{\partial X_{\alpha}} \right]$$

$$\frac{\partial^2 R_{CD}}{\partial X_{\beta} \partial X_{\alpha}} = \frac{1}{R_{CD}^2} * \left\{ [R_{CD} * facta] - \left[factb * \frac{\partial R_{CD}}{\partial X_{\beta}} \right] \right\}$$

Optimización de Geometrias versión propuesta y versión estándar en la transformación del gradiente de la energía.

<i>Sistemas</i>	<i>Funcionales de Intercambio y Correlación</i>	<i>Funciones de base</i>	<i>Ciclos para la Optimización versión estándar</i>	<i>Ciclos para la Optimización versión propuesta</i>
H_2O_2	BLYP	DZVP-A2	12	12
HNC	BLYP	DZVP-A2	4	8
PF_3	BLYP	DZVP-A2	5	5
Na_2	BLYP	DZVP-A2	10	10
S_2Cl_2	BLYP	DZVP-A2	8	8
C_2H_6	BLYP	DZVP-A2	4	4
C_3H_8	BLYP	DZVP-A2	9	9
CH_3CHO	BLYP	DZVP-A2	25	27
$HCOOCH_3$	BLYP	DZVP-A2	8	11
$C_3H_4 - C_{2v}$	BLYP	DZVP-A2	8	8
C_6H_6	BLYP	DZVP-A2	5	6
BF_3NH_3	BLYP	DZVP-A2	9	10
BF_3CO	BLYP	DZVP-A2	5	7
HCl-HF	BLYP	DZVP-A2	14	16
F_3NO	BLYP	DZVP-A2	5	5
SF_4	BLYP	DZVP-A2	9	9
NO	VWN	DZVP-A2	3	3
O_2	VWN	DZVP-A2	3	3
CrO_3	VWN	DZVP-A2	4	4
$FeCl_2$	VWN	DZVP-A2	5	5
NiCpNO	VWN	DZVP-A2	9	9
ZnC_2H_6	VWN	DZVP-A2	8	7
Al_2Br_6	VWN	DZVP-A2	8	8
Li_2Cl_2	VWN	DZVP-A2	3	3

ALGORITMO DE OPTIMIZACIÓN MÉTODO QUASI-NEWTON



1. PERSPECTIVAS

Planteamos concluir la implementación de una interfase con el programa MSINDO ⁸, para extraer una matriz Hessiana que emplearemos como matriz inicial en el cálculo de energía en el programa ALLCHEM.

Implementar un sistema de coordenadas internas delocalizadas para mejorar la optimización de sistemas complejos.

Explorar la búsqueda de estados de transición en este sistema de coordenadas internas delocalizadas.

⁸Ahlswede, K.Jug, J. Comp. Chem. 20,563 (1999)