

CNDO/2 几何优化的研究

陈志行
(化学系)

摘 要

用改进的Davidon优化方法结合Pulay与Török的力法建立了一个CNDO/2几何优化程序,其性能表现良好。在力法中,计算能量梯度时密度矩阵是视为不变的,但本文的研究表明这将引入一些误差,其原因在于实际迭代终止时密度矩阵尚与其真正的极限有些差别,所引入的误差并不严重而可以允许。

§1 导 言

在量子化学计算中,早期对于因素不多的几何优化采用的是轮番优化各个几何因素的方法。这就是从一个试设构型开始,逐一改变各因素来找寻能量极小时该因素的值,并且使这样的过程反复进行若干轮,直至找到代表能量极小的构型为止。Pople等^(1,2)曾用这种方法进行小分子的INDO计算。其后,数学中的一些优化方法被广泛地引入量子化学计算中,借以处理多因素的几何优化问题。其中有代表性的如:不必求能量梯度的所谓单纯形法⁽³⁾被应用于MINDO的几何优化计算⁽⁴⁾;DFP变尺度法的各种变种⁽⁵⁻⁷⁾被应用于MINDO^(8,9)、CNDO⁽¹⁰⁾等的计算中,这一类方法是要计算能量梯度的。

关于能量梯度,其计算方法也有不同的变种。例如,Pulay⁽¹¹⁾提出了所谓力法用于从头算中,其中的所谓力,是指总能量 E 对坐标 q 的负微商。Pulay在他的文章中提出用解析的方法计算这种力。McIver和Komonicki⁽⁸⁾在MINDO中也采用了解析求微商的方法。其后,Pulay和Török⁽¹²⁾把力法应用于CNDO中,并采用了最速下降法的优化方法。在他们的文章中作了明确的阐述:总能量 E 表达式中含有明显地依赖于坐标 q 的部分和通过密度矩阵 p 隐含地依赖于 q 的部分,可以写为

$$E = E(q, p(q)),$$

于是有

$$\frac{dE}{dq} = \frac{\partial E}{\partial q} + \frac{\partial E}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial q},$$

其中 $\frac{\partial E}{\partial q}$ 是把密度矩阵视为不变来求得的微商,而 $\frac{dE}{dq}$ 则是真正的微商,它加上负号就是对应于坐标 q 的力。Pulay等提出,因为对于自洽的密度矩阵来说能量具有极小值,所

以 $\frac{\partial E}{\partial p} = 0$, 这就可以用 $\frac{\partial E}{\partial q}$ 代表 $\frac{dE}{dq}$, 从而大大节省了计算量。在 Bingham 等⁽⁹⁾ 处理 MINDO/3 的几何优化时, 用的是有限差分法对微商作近似, 同时也引入了把键级矩阵看作不变的近似, 这后一点与 Pulay 和 Török 的力法类似, 可以大大节省计算量。

作者选择了 Pulay 和 Török 的力法配合基于 Davidon 法⁽⁶⁾ 的优化方法来建立 CNDO/2 的几何优化程序。本文着重讨论力法是否带来误差的问题以及 Davidon 法在这应用中某些需要改进的细节。

§2 力法在 CNDO/2 中的实施

按照 CNDO/2 法^(1,13), 总能量 E 可以分解为单原子贡献 E_A 和双原子贡献 E_{AB} (A, B 为原子编号):

$$E = \sum_A E_A + \sum_{B \neq A} E_{AB}.$$

因为 E_A 中不含明显地依赖于坐标 q 的部分, 所以计算 $\frac{\partial E}{\partial q}$ 时不必考虑 E_A :

$$\frac{\partial E}{\partial q} = \sum_{B \neq A} \frac{\partial E_{AB}}{\partial q}.$$

双原子能量贡献 E_{AB} 的表达式为

$$E_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B \left(2 P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB} \right)$$

$$+ (P_{AA} P_{BB} - P_{AA} Z_B - P_{BB} Z_A) \gamma_{AB} + Z_A Z_B / R_{AB},$$

其中 μ 和 ν 是原子轨道编号, μ 属于原子 A , ν 属于 B 。式中除实电荷 Z_A, Z_B 为常数、密度矩阵元 $P_{\mu\nu}$ 及原子上的密度矩阵对角元总和 P_{AA}, P_{BB} 被认为不变外, 其余的共振积分 $\beta_{\mu\nu}$ 、排斥积分 γ_{AB} 和核间距 R_{AB} 都是明显地依赖于坐标 q 的。因此, 计算 $\frac{\partial E}{\partial q}$ 就归结为计算

$$\frac{\partial \beta_{\mu\nu}}{\partial q}, \frac{\partial \gamma_{AB}}{\partial q} \text{ 和 } \frac{\partial (1/R_{AB})}{\partial q} \text{ 的问题。}$$

在作者所编的计算程序中采用了键长、键角和二面角作为广义坐标 q , 以利于固定一部分几何因素而优化另一部分。计算差商时, 由于所用的 DJS-21 型计算机精度上的限制, 自变量采用 $\pm 0.02 \text{ \AA}$ 和 $\pm 4^\circ$ 的变化以减少舍入误差。这个变化虽然大些, 但初步试验表明, 由于微商在此范围内不保持常数所引入的误差对小分子来说多数仍在 0.001 \AA 和 0.2° 以内。

§3 力零点与能量极小点的一致性

在建立完善的优化程序之前, 为了探明把密度矩阵视为不变来求出的能量梯度的零点 (力零点) 是否确与能量极小点相符, 作者先建立一个简易的程序进行研究。这个程序所用的方法是对各个因素轮番找寻力零点的方法, 以下简称力零点法。与此同时, 作

者又建立了类似于Pople等^[1,2]所用的对各因素轮番找寻能量极小点的程序进行计算以作对比。作者选用多种小分子作对比计算。典型的数据记于表1中。

表1 力零点法与能量极小点法的几何优化对比

分子	几何因素	力零点	能量极小点	实验值*
H ₂	键长	0.746Å	0.746Å	0.742Å
LiH	键长	1.573Å	1.573Å	1.595Å
HF	键长	1.000Å	1.000Å	0.917Å
CO	键长	1.191Å	1.191Å	1.128Å
H ₂ O	键长	1.029Å	1.029Å	0.960Å
H ₂ O ₂	键角	104.4°	104.2°	104.45°
	O-O 键长	1.219Å	1.219Å	1.475Å
	O-H 键长	1.039Å	1.039Å	0.95Å
	键角	108.6°	108.5°	94.8°
	二面角	86.4°	87.2°	111.5°

*引用Pople等^[1]所收集的数据

表1的结果表明,在绝大多数情况下,两法结果实际上是一致的。但是, H₂O₂ 二面角的结果两法有明显的差别。

引起这种差别的原因可以认为是:虽然自洽迭代达到了一定的自洽指标(前次总能量对本次总能量的相对误差不超过 10^{-6}),波函数仍与平衡时的有差别,因而 $\frac{\partial E}{\partial P}$ 不恰等于零, $\frac{\partial E}{\partial q}$ 与 $\frac{dE}{dq}$ 就有差别。

如果确是这样,则可以预期在增加自洽迭代次数时,两法结果将趋于一致。

为了证实这点,作者安排了一组计算:把过氧化氢的键长和键角固定为优化所得的值,并且在能量自洽中不管自洽指标而取不同的迭代次数,这样来对二面角进行两种方法的优化以作对比。果然,在增加迭代次数时两法趋于一致:

自洽迭代次数	1	2	3	4	5	6	7—8	9—10	11—15	
优化二面角	力法	86.3	86.3	86.4	86.6	86.8	86.9	87.0	87.1	87.2
	能法	86.7	87.1	87.2	87.2	87.2	87.2	87.2	87.2	87.2

除了这个例子外,尚对一些双原子分子的键长优化作了类似的对比,同样发现两法结果在自洽迭代次数增加时趋于一致。

从以上的讨论看来,用 $\frac{\partial E}{\partial q}$ 代替 $\frac{dE}{dq}$ 来作几何优化有时是会引入一些误差的。但是,对于CNDO那样的粗略方法,计算结果不可能很准确(参看表1的计算值与实验值对比),这样引入的误差比起CNDO法本身的误差可以相信是微不足道的。

§4 Davidson法应用于CNDO/2中的改进

Davidon优化方法⁽⁶⁾算法简单,每次迭代只需计算一个函数(能量)及对应的一组微商(梯度),正好与力法配合,因此是一种适当的方法。据报导⁽⁹⁾,在MINDO/3中采用此法得到了良好的效果。但是并非毫无问题。作者应用Davidon法于闭壳层CNDO/2几何优化时,针对遇到的问题作了一些改进,其算法要点如下:

用 g 代表总能量 E 对坐标 q 的梯度(g 和 q 作为单列矩阵)。采用一个对称正定方阵 V 来逼近二阶微商矩阵的逆阵。在每次迭代中,保留前次迭代的 g ,并用 g^* 代表本次迭代的梯度。下次迭代中所需的 V 和 q 分别记为 V^+ 和 q^+ 。预先选定三个数 α 、 β 和 ϵ 。每一迭代步中包括:

(1)算出对应于 q 的 E 和 g^* ;

(2)令 $r = Vg^*$; 令 $\rho = g^{*T}r$ (右上角 T 代表转置); 令 $\gamma = -g^T r / \rho$;

(3)若 $-\frac{\alpha}{1+\alpha} \leq \gamma < \frac{\alpha}{1-\alpha}$, 令 $\lambda = \alpha$;

若 $-\frac{\beta}{\beta+1} \leq \gamma < -\frac{\alpha}{1-\alpha}$, 令 $\lambda = -\frac{\gamma}{\gamma+1}$;

若 $-\frac{\beta}{\beta-1} \leq \gamma < -\frac{\beta}{\beta+1}$, 令 $\lambda = \beta$;

其余情况令 $\lambda = \gamma / (\gamma + 1)$;

(4)若 γ 重复地停留于 -0.3 与 -0.7 之间,则从第二次开始,向 λ 乘以 $2, 1/4, 8 \dots$;

(5)若 λ 太大以致 λr 的分量绝对值有超过 0.2 \AA 或 20° 者,则减少 λ 使不超过;

(6)若 $\lambda < \beta$ 、 r 和 λr 达到要求且 $\rho \leq \epsilon$,则 q 和 E 作为结果;

(7)令 $q^+ = q - \lambda r$ 及 $V^+ = V + (\lambda - 1)rr^T / \rho$;开始下一步迭代。

Davidon原来的算法有一个措施,是每次迭代皆从历次迭代中函数值最小的 q 出发。但因力零点与能量极小点发生差别,某一状态能量较低,算得的梯度却较大。较大的梯度要求离开这一状态,可是别的状态能量较高,按照上述措施又要回复那个能量较低的状态,来回反复,延缓了收敛。

作者采取的一个改进就是取消上述措施。在近30例的对比考察中,在改进前发生来回反复的有两例,迭代次数分别为50次和35次,改进后减至23次和27次。有三例效果稍差,都是增加了两次迭代;其余二十多例迭代次数无影响。

这个改进使程序简化,且由于保证了 $V^+g^* = \lambda r$ 注而大大有利于采取控制措施。上述算法中(5)、(6)、(7)三步的控制措施皆得力于此。

Davidon算法还有一个问题,就是有时 r 一直停留于 -0.5 附近,使 λ 总是接近于

注: $\because r = Vg^*$, $V = V^T$ (V 是对称的), $\therefore r^T = (Vg^*)^T = g^{*T}V^T = g^{*T}V$, $V^+g^* = Vg^* + (\lambda - 1)rr^Tg^*/\rho = r + (\lambda - 1)rg^{*T}Vg^*/\rho$; $\because \rho = g^{*T}r = g^{*T}Vg^*$, $\therefore V^+g^* = r + (\lambda - 1)\lambda r$.

1, 不能有效修改矩阵 V , 严重地妨碍收敛。上列算法的步骤(4)就是针对这一问题所作的改进。经此改进后, 这一问题即得到解决, 对不出现此问题的例子也无任何妨碍。

§5 算法中的一些细节

每步迭代中, λ 值决定着矩阵 V 的变动, 而 λ 的大小又受到预先选定的 α 和 β 的限制。Davidon建议的 α 和 β 分别为 10^{-3} 和 10 。从实践的结果看来, 采用这样的数值获得良好的收敛速度, 但不能保证迭代的稳定性; 把 α 和 β 改得较近于1能改善稳定性, 却延缓了收敛。经过研究, 仍取 10^{-3} 和 10 , 但加上对 λ 的另一限制, 使下次的 q 与本次的差(等于 λr)绝对值不超过 0.2 \AA 或 20° , 如上节算法的(5)。

迭代开始前要选定一个正定的对角阵作为 V 的试设。作者采用的原则是: 对于键长, 取 V 的对角元为 10 ; 对于角度则取 10^5 ; 但是如果用这样的值乘上 g 的对应分量所得的值(q 的初始改变值)绝对值超过 0.05 \AA 或 5° , 则把 V 的这个对角元减少到使不超过。开头这个改变要更为慎重。若仍限制为 0.2 \AA 和 20° , 则失败的机会颇多。

对于收敛指标, 除 $\rho \leq \epsilon$ 外, 另加键长和角度变化的要求, 暂定为不超过 0.001 \AA 和 0.2° 。按经验 ϵ 定为 10^{-8} 。 ϵ 定得大些, 例如 10^{-7} , 则由于在以后的迭代中还有可能有较大的 q 变化值, 就有可能造成某些错误(例如失去了对称性)。此外, 上次 λ 很小时, 会导致本次 ρ 值也变得很小。有时就会因此而使 $\rho \leq 10^{-8}$ 而非真正收敛, 其标志是本次 λ 很大, 仅因加上了 $\lambda \leq \beta$ 的限制而使 $\lambda = \beta$ 。因此, 若 $\lambda = \beta$, 则即使 $\rho \leq \epsilon$ 也不认为已达收敛。

§6 算法性能的考察

采用以上算法的计算机程序迄今已在DJS-21型计算机上经历了数百小时的计算实践, 计算了数百例, 表现出性能良好。在要优化的几何因素数 n 小于20时, 除了因素间相互影响过于复杂的少数例子迭代次数稍多外, 一般在大约 n 次或多几次的迭代达到收敛。

多种双原子分子的键长结果与Pople等的书^[1]中所列者比较, 大多数完全相符。稍有差别者, 例如 Li_2 , 书中结果为 2.179 \AA , 本程序得 2.182 \AA 。但若增加自洽迭代次数, 则仍得 2.179 \AA , 这反映出力法引入的误差。

二聚水 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HOH}$ 是因素间相互影响较大的例子, 优化迭代收敛比一般的慢些。优化结果与Thiel^[10]者比较, 除 OHO 角相差 1° 外, 其余因素皆一致或十分相近, 所得解离能亦与之一致。

在Pulay与Török的文章中提供的吡咯这个例子述及优化迭代中的一些情况: 从所列实验构型出发, 迭代9次得到CNDO/2平衡构型, 如表2所示。本文结果亦列于表2。两者比较是有明显差别的。Pulay与Török用的是最速下降法, 作用于原子上的力

只作为寻查方向的依据,因此结果接近能量最低点而不是力零点。他们发表的在最后一次迭代时的力,比起本文的要大数十倍以上,但总能量却比本文的低0.00088 hartree, 显见力零点与能量最低点在此例中有明显的分歧。

表2 吡咯的几何优化结果

因素*		实验	计算 ⁽¹²⁾	本文
键 长 , Å	N-C ₂	1.370	1.382	1.380
	C ₂ -C ₃	1.382	1.365	1.368
	C ₃ -C ₄	1.417	1.421	1.424
	H ₁ -N	0.996	1.060	1.065
	C ₂ -H ₂	1.076	1.111	1.110
	C ₃ -H ₃	1.077	1.110	1.112
键 角 , 度	C ₅ NC ₂	109.8	109.1	111.1
	NC ₂ C ₃	107.7	107.7	106.3
	C ₂ C ₃ C ₄	107.4	107.7	108.1
	NC ₂ H ₂	121.5	119.6	120.2
	C ₂ C ₃ H ₃	125.5	126.1	126.7

*按逆时针方向依次为N-C₂-C₃-..., H的下标亦与此对应。

Pulay与Tröök所用的最速下降法因更接近于能量最低点而优于本文的方法,但是计算时间却比本文的方法长得多。本文的计算对于吡咯迭代了11次,只比最速下降法多2次,但每次只需计算一个能量,而最速下降法则至少两个甚至更多,才能在最速下降方向找出能量最低点。

CNDO法本身就有较大的误差。为了避免力法引入的少量误差而多费许多计算时间,显然是不值得的。

§7 结 论

1. 选定适当的计算方法建立了性能良好的CNDO/2几何优化计算程序。

2. 采用了Pulay与Török的力法,也就是说,能量梯度是以能量表达式中所含的密度矩阵元视为不变来计算的。本文的研究表明,这种处理仅是一种近似,它可能使梯度的零点与能量极小点间发生某些差别。这种差别并不严重而可以容许,但在选择优化方法时必须考虑它的影响。

3. 选择了以Davidon法为基础的优化方法,但取消了该法中每次迭代皆从历次函数值最小的点为出发点的措施。此外还加进一个措施以防止所用的可变矩阵在迭代中不能有效地修改的现象。以上两点改进避免了迭代中某些不稳定性。

参 考 文 献

- [1] J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, 1970; 中译本: 分子轨道近似方法理论, 江元生译, 科学出版社, 1976.
- [2] J. A. Pople and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968), 4643.
- [3] J. A. Nelder and R. Mead, *Comput. J.*, **7** (1965), 308.
- [4] A. Brown, M. J. S. Dewar, and W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970), 5516; 转引于[9].
- [5] R. Fletcher and M. J. D. Powell, *Comput. J.*, **6** (1963), 163.
- [6] W. C. Davidon, *Comput. J.*, **10** (1968), 406.
- [7] B. A. Murtagh and R. W. H. Sargent, *Comput. J.*, **13** (1970), 185.
- [8] J. W. McIver and A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.*, **10** (1971), 303.
- [9] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975), 1285.
- [10] W. Thiel, *Theor. Chim. Acta*, **48** (1978), 357.
- [11] P. Pulay, *Mol. Phys.*, **17** (1969), 197.
- [12] P. Pulay and F. Török, *Mol. Phys.*, **25** (1973), 1153.
- [13] J. A. Pople and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966), 3289.

Study on the CNDO/2 Geometry Optimization

Chen Zhixing

Abstract

Improved Davidon optimization algorithm associated with the force method of Pulay and Török has been adopted to set up a computer program with good behavior for CNDO/2 geometry optimization. In the force method, the density matrix is kept constant to calculate the energy gradient, but this treatment, as shown by the author's research, would introduce some deviation, because the self-consistent density matrix is somewhat deviated from the true limit. The deviation is not quite significant and can be allowed.