

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

103. évfolyam, 1997. január

A dinamikusan definiált reakcióút (DDRP)-módszer kémiai reakcióutak meghatározására

Elmélet, és az alkalmazás bemutatása tesztpéldákon

DÖMÖTÖR Gyula és BÁN Miklós*

József Attila Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 105.

STACHÓ László

József Attila Tudományegyetem Bolyai Intézet, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

A potenciális energia-hiperfelületek (PEF) ismerete elvileg igen fontos minden kutató vegyész számára, mert ennek birtokában szinte minden fontos kémiai kérdésre választ adhatunk. Ilyen kérdések: a molekulák alakja, stabilitása, a lehetséges konformációk, átmeneti szerkezetek, reakciók és azok aktiválási energiája, stb. Sajnos már néhány atomos molekula esetén is óriási mennyiségű számítást igényel a PEF-nek még ritka rácspontokban történő meghatározása is. Ezért szokásos gyakran a PEF stacionárius pontjainak és a lehetséges reakciók reakcióútjainak és termékeinek megfelelő minimumokat összekötő reakcióutaknak a meghatározása a teljes felület kiszámítása helyett.

A stacionárius pontok meghatározása általában nem túlságosan nehéz feladat, mert e pontokban a gradiens zérusvektor, azaz a gradiens normáját kell minimalizálni. Ez a feladat viszonylag egyszerűen programozható. Nehezebb a reakcióutak meghatározása¹. Az utolsó két évtized során jelentős erőfeszítések történtek, hogy olyan elméleti módszereket, algoritmusokat és számítási programokat dolgozzanak ki, melyekkel elméletileg számíthatók és így értelmezhetők is a kísérleti reakcióutak. Egy rövid bevezetésben kilátástalan dolog teljességre törekedni, ezért csak két összefoglaló forrásmunkára hivatkozunk^{2,3}, melyekben az olvasó minden, jelen cikkünkben felhasznált fogalmat és ezen a területen jelentős munkát megtalál. Különösen nagy lendületet adott a reakcióutakra vonatkozó elméleti megfontolásoknak a Nobel-díjas Fukui munkássága és az általa bevezetett *belső reakciókoordináta*^{4,5} („intrinsic reaction coordinate”, rövidítve IRC) fogalma.

Az IRC meghatározására szolgáló első gyakorlati algoritmust Ishida és munkatársai⁶ készítették. Egyszerű kémiai reakciók tanulmányozása során a PEF-en mindig találunk egy nyeregponthoz (reagáló rendszernél ez az átmeneti állapotnak felel meg), melyből két ún. *legmeredekebb leereszkedésű* út („steepest descent path”) vezet a reakcióút ill. a termékek felé. Itt jegyezzük meg azt is, hogy nem minden esetben lehet ilyen egyszerű módon leírni egy kémiai reakciót. Bonyolultabb esetekben több nyeregponthoz is létezik, ha valamilyen reakció nem egy, hanem több lépésben történik, sőt még a reakcióút elágazása is lehetséges. Az egyik legnépszerűbb, még ma is használatos eljárás McIver és Komornicki⁷ nevéhez fűződik. Az e módszer alkalmazásával nyert reakcióút nem egyértelmű (függ az ún. reakciókoordináta megválasztásától), ezért gyakran fellép az ún. *kémiai hiszterézis*⁸.

A hagyományos reakcióút-kereső módszerek mind direkt vagy *lokális módszerek*, melyek gyorsak ugyan, de numerikusan instabilak és sok esetben nem használhatók, ha a reakcióút élesen elkanyarodik vagy elágazik. E módszerek lényege, hogy a reakcióút meghatározásánál vagy a nyeregponthoz kiindulva haladnak a reakcióút ill. termékek felé, vagy fordítva, a minimumokból kiindulva jutnak el a nyeregpontra.

Az időben később keletkezett indirekt vagy *globális módszerek*^{9–14} a reakcióutat oldalról közelítik meg. Közülük talán a Liotard-féle „lánc”-módszer^{9,10} az egyik legismertebb. Az ilyen típusú módszerek általában kevésbé gyorsak és szintén stabilitási problémákkal küszködnek. Nyilván ez az egyik — ha nem a legfontosabb — oka annak, hogy e módszerek nem tudtak szélesebb körben elterjedni. A következőkben az általunk ki-

* Szerző, akivel a levelezést folytatni kell.

dolgozott rendkívül stabilis globális eljárást mutatjuk be. Módszerünk nemcsak absztrakt matematikai függvényeknek és ezek stacionárius pontjainak, továbbá speciálisan, kémiai reakcióutaknak és ilyenek nevezetes pontjainak meghatározására, hanem akár teljes vagy részleges PEF-ek részletes vizsgálatára is alkalmas. Következésképpen a módszer minden olyan fizikai és kémiai folyamat tanulmányozására is használható, melynél a vizsgált rendszer (potenciális/össz-) energiája változik. Jelen formájában a módszer alkalmazása adiabatikus esetekre korlátozódik, de más típusú rendszerekre való kiterjesztését is tervezzük a jövőben. A DDRP-módszer felhasználhatósága igen általános. Elvileg használható bármilyen absztrakt matematikai függvény által definiált PEF-eken lévő IRC-k meghatározására is. Ilyen függvények igen alkalmasak a módszer teljesítőképességének vizsgálatára ill. tesztelési célokra^{2,3}, ezenkívül a módszer továbbfejlesztésének elősegítésére^{4,5}. Utóbbi célra ugyanis viszonylag könnyen szerkeszthetők olyan függvények, melyek felületein levő IRC-k előre tervezett sajátságokkal rendelkeznek, így módon megnehezítve meghatározásukat. A konstruált PEF-eken levő IRC-k lehetnek mélyek, kanyargósak, esetleg elágazóak is. Egyes ún. „majomnyergeken” áthaladó IRC-k esetében pedig az okozhat külön nehézségeket, hogy a PEF a nyereg-pont eléggé nagy környezetében igen lapos¹⁵ is lehet, ami rendkívüli mértékben lelassíthatja az IRC meghatározását.

A módszer fő felhasználhatósági területe mégis leginkább kémiai reakciók PEF-ein levő reakcióutak meghatározása. Felhasználásával lehetőség nyílik olyan molekuláris rendszerek reakcióútjainak felderítésére is, melyeknél az eddig alkalmazott módszerek bizonytalanok és instabilnak mutatkoztak vagy teljesen csődöt mondtak. A módszer nagy előnye, hogy nem korlátozódik a PEF kiszámításánál valamely kitüntetett számítási módra. Egyaránt használható konvencionálisan vagy kvantumkémiai módszerrel meghatározott energiák esetében. Az első fejezetben a módszer matematikai és számítástechnikai alapjait tárgyaljuk, a második fejezetben néhány matematikai és kémiai példán alkalmazásokat mutatunk be. A harmadik fejezet a módszer paramétereinek szerepével, a negyedik a konvergencia kérdéseivel, az ötödik fejezet a gyorsítás lehetőségeivel foglalkozik.

A módszer leírása

A módszer alapját képező tétel és néhány megjegyzés

A módszer rövidített elnevezése (DDRP) az angol „dynamically defined reaction path” kifeje-

zés kezdőbetűiből alkotott betűszó. Globális módszer, amely a korábbi hasonló módszerek bizonytalanságait eredményesen küszöböli ki. Stabilitása a következő — szilárd alapokat biztosító — tételen¹⁶ alapul:

Tétel.

Legyen $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ egy olyan analitikus függvény, melyre a következők teljesülnek:

(i) az $S := \{x : Df(x) = 0\}$ halmaz szingularitásainak száma véges,

(ii) f minden szingularitása Siegel típusú (azaz ha $y \in S$, akkor, $\det D^2 f(y) \neq 0$ és a $-Df(x)\partial/\partial x$ vektortér analitikusan linearizálható az y valamilyen környezetében), vagyis Morse-függvényekről van szó,

(iii) $\|x\| \rightarrow \infty$ esetében $\|Df(x)\| \rightarrow \infty$ teljesül.

E feltételek teljesülése esetében a hiperfelület S pontjaihoz tartozó ún. *gyűjtő tartományok* („catchment regions”)^{17,18} lefedik a teljes \mathbb{R}^n teret. Tegyük fel, hogy $\{c(p) : p \in [0,1]\}$ olyan, szakaszonként analitikus, görbe, amely legfeljebb véges alkalommal vált gyűjtő tartományt. Az $\exp(-tDf)(x)\partial/\partial x)c$ görbét c^t -vel jelölve és feltéve, hogy az ívhosszal arányos parametrizálás a $[0,1]$ intervallumon történik, a $\{c^t(s) : s \in [0,1]\}$ görbék $t \rightarrow \infty$ esetén valamilyen $c(0)$ -t és $c(1)$ -t összekötő IRC-hez konvergálnak¹⁹.

A tétel általánosabban is megfogalmazható, mint ahogyan most kimondtuk. Egyes feltételekre a tétel bizonyítása miatt volt szükségünk. A gyakorlati alkalmazásban elért sikerek arra utalnak, hogy az alaptétel élesíthető, azaz a feltételek közül néhány elhagyható ill. általánosabb feltétellel is helyettesíthető. A tétel általánosítása¹⁵, amikor f analitikusságát nem tételezzük fel, csupán azt, hogy korlátos és gradiense folytonos, ami nyilvánvalóan sokkal kevésbé erős megszorítás.

A későbbi felhasználás miatt most definiálunk egy fogalmat. A V vektortér exponenciálisai az $x \rightarrow x^t$ leképezések, melyek kielégítik a legmeredekebb leereszkedésű út egyenleteit:

$$\frac{d}{dt}x^t = V(x^t), \quad x^0 = x, \quad \exp(tV)(x) := x^t \quad (1)$$

és így módon alkalmasak a PEF két szinguláris pontja közötti reakcióút megközelítésére.

A tétellel kapcsolatban célszerű néhány megjegyzést tennünk. A DDRP-módszer alapját képező tétel bizonyítása igen alapos matematikai ismereteket követel meg, ezért itt bizonyítás helyett csak az irodalomra utalunk²⁰, ahol a részletek után érdeklődők megtalálhatják a bizonyítást.

A továbbiakban erre a tételre csak mint alaptételre hivatkozunk.

A reakcióút közelítése számítástechnikai okok miatt mindig valamilyen poligonon történik mind a lokális, mind a globális módszereknél. A DDRP-módszernél így szintén poligonokat használunk a reakcióút közelítésére, mely poligonokra nagy valószínűséggel feltehetjük, hogy azok a gyűjtő tartományok határait legfeljebb véges számú alkalommal metszik át.

Stacionárius pontok környezetében a vektorterek lokális linearizálhatóságával kapcsolatban a Hartman-Grobman tételre^{21,22} és annak Siegel által történt analitikus kiterjesztésére²³ hivatkozunk.

A módszer technikai megvalósítása^{24–26}

A most bemutatott alapvető tétel felhasználásával egy V vektortér két tetszőleges szinguláris pontja közötti $e^t := \exp(tV)(c^0)$ alakú érintő görbék meghatározására javasolunk eljárást. E görbék $t \rightarrow \infty$ határértékét vegyük a Hausdorff-távolság értelmében. Itt c^0 tetszőleges — szakaszonként analitikus — görbe, amely az adott szingularitásokat összeköti. Módszerünk stabilitását mutatja, hogy c^0 -nak még azt a feltételt sem szükséges kielégítenie, hogy kezdő- és végpontja az adott szingularitás legyen. Elég helyettük olyan pontokat kiválasztani, melyek az említett szingularitások gyűjtő területén vannak. Nincs szükségünk arra, hogy *a priori* elképzelésünk legyen a reakció völgyének irányáról. A pontok (a poligon csúcsainak a) mozgása nem valamilyen előre rögzített stratégia szerint történik, mint a legtöbb használatos módszer-nél, hanem ez a vektortér erővonalai mentén automatikusan a helyes irányban következik be. Eljárásunkat jól szemlélteti az a hasonlat, hogy úgy járunk el, mintha egy gumikötelet feszítenénk a PEF-re és azt addig húznánk, amíg minden pontjában rá nem feszült a reakcióútra. Kissé meglepő lehet, de a fentiek alapján érthető az az állításunk, hogy a kiindulópont csaknem tetszés szerint. Mivel kvantumkémiai módszerekkel — mint a bevezetésben már említettük — a kezdeti és végállapotoknak megfelelő minimumokat viszonylag egyszerű meghatározni, ezzel adott esetben elősegíthetjük a reakcióút-keresést. A továbbiakban először matematikai példákon szemléltetjük, hogy szinte reménytelennek tűnő kiindulási helyzetekből is az IRC-hez konvergál a közelítő poligonok sorozata. Természetesen e nagyfokú stabilitás ára a számítási idő növekedése. Az eljárás előnye viszont a szinte magától kínálkozó nagyfokú párhuzamosíthatóság. A direkt — tehát elő-

re haladó — módszereknél a párhuzamosíthatóság nagy mértékben korlátozott, ezért ettől lényeges számításiidő-csökkenést nem várhatunk. Az oldalról közelítő DDRP-módszernél az egyes pontok mozgása a potenciálfelületen a többi ponttól teljesen függetlenül számítható, csupán néhány előre meghatározott számú lépés után — az ún. *homogenizáció* során — szükséges az összes pont helyzetének egyidejű ismerete. E művelettel az egyébként egymástól függetlenül mozgó pontokat kapcsoljuk össze és nem engedjük meg, hogy ezek egyes helyeken túlságosan megritkuljanak, máshol pedig nagyon összesűrűsödjenek. Maga a homogenizáció az összes számolási időnek igen kis részét teszi ki (ez 1–5 % között van; a tényleges érték függ az aktuális függvénytől, a pontok számától, valamint attól, hogy hány elemi lépés után homogenizálunk), ezért azt mondhatjuk, hogy az eljárás gyakorlatilag teljes mértékben párhuzamosítható. (Jelenleg egyik feladatként programunk párhuzamosításán dolgozunk.) Ha lehetőség van rá, célszerű minden pontot külön processzorral számolni. Így például 100 csúcspontú közelítő poligonnál a teljes párhuzamosítás alkalmazása a számítási időt közel századrészére csökkentheti. A párhuzamosíthatóság miatt az eljárás a számítástechnika fejlődésével egyre inkább versenyképes lesz a futási idő tekintetében is a hagyományos és jelenleg elterjedtebb lokális módszerekkel, főleg ha tekintetbe vesszük, hogy a DDRP-módszernél nem szükséges a nyeregpontra („átmeneti állapot”) vagy a minimumok előzetes meghatározása, ami a legtöbb lokális módszernél elengedhetetlenül szükséges, mert azok kiindulópontjaként szerepelnek.

A DDRP-módszer nem túlságosan érzékeny a $(d/dt)x^t = V(x^t)$ differenciálegyenlet megoldására választott módszer helyi pontosságára, így tapasztalataink szerint a $\Delta y/\Delta x$ differenciahányadossal közelített gradiens is megfelelőnek bizonyul. Ha az egzakt differenciáhányados könnyen meghatározható (például analitikus függvényeknél), vagy, ha a molekuláris rendszer energiáját kiszámító program ezt automatikusan egyébként is kiszámítja, akkor persze célszerű a használatuk. Itt jegyezzük meg, hogy ha a gradiens rendelkezésünkre áll, vagy könnyen kiszámítható, a függvényértékekre nincs is szükség a számolásnál.

Az eljárás során a következőképpen járunk el. Először kiválasztunk egy c^0 kezdő görbét, ami lehet például egy olyan egyenes szakasz vagy poligon, amely a reaktánsokat és termékeket köti össze. Mint már említettük, nem szükséges a kezdeti és végpontok pontos ismerete, mert az eljárás automatikusan megtalálja azokat, ha lega-

lább a kezdő görbe végpontjai a megfelelő gyűjtő tartományokban vannak. Rögzítünk egy T számot, amely a *virtuális időt* fogja jelölni. Az első lépésben a c^T görbét határozzuk meg úgy, hogy a $(d/dt)x^t = V(x^t)$ differenciálegyenletet a $[0, T]$ időintervallumon az összes lehetséges $x^0 \in c^0$ kezdeti értékre megoldjuk. A c^T görbe ismeretében teljesen hasonló módon meghatározzuk a c^{2T} görbét és így tovább. $n \rightarrow \infty$ esetén c^{nT} egyenletesen fog konvergálni az IRC-hez.

Az algoritmus fő újdonsága a \mathcal{H} homogenizáció alkalmazása, melynek segítségével a $c^{i+\delta}$ görbe egy közelítő $Y = \{y_1, \dots, y_l\}$ reprezentációjából egy másik $Z = \{z_1, \dots, z_m\}$ reprezentációt nyerhetünk:

$$Z = \mathcal{H}(\Phi^\delta(Y)), \quad (2)$$

ahol Φ^δ az $\exp(\delta V)$ valamilyen numerikus közelítést jelent. Adott M input paraméterrel

$$\Phi^\delta(y) = \underbrace{\Phi_M^\delta(F_{\delta/M}(F_{\delta/M}(\dots(F_{\delta/M}(y)\dots)))}_{M\text{-szer}}, \quad (3)$$

ahol

$$F_h(y) := y + hV(y) \quad (h > 0, y \in \mathbb{R}^n). \quad (4)$$

Célszerűnek tűnik az eredő görbéket egy $D := \{y \in \mathbb{R}^n : \|y\| \leq R\}$ gömbre korlátozni, ahol R szabadon választható input paraméter. Ekkor az

$$\tilde{F}_h := D(F_h) \quad (5)$$

transzformáció használható F_h helyett, ahol definíció szerint

$$P := [D\text{-re való leképezés}]. \quad (6)$$

Az IRC-t közelítő görbéknek azért vágjuk le a D gömbön kívül eső részét, mert például a disszociációs reakciók esetében mindkét minimum a végtelenben van, így azokat legfeljebb közelíteni tudjuk, de véges idő alatt elérni nem. Ezért egy előre megválasztott R sugárnál nem engedjük tovább haladni a közelítő poligonoknak az origótól legtávolabb eső csúcsait. Ez a korlátozás más szempontból is praktikus, ugyanis minél inkább eltávolodnak a molekulát alkotó atomok egymástól, közismerten annál nagyobb problémát fog okozni a rendszer energiájának a kiszámítása a választott kvantumkémiai módszerrel. Egy alkalmasan választott ε paraméterrel bevezetjük a $\mathcal{H} = \mathcal{H}_\varepsilon$ homogenizálási eljárást. A

$$\{z_1, \dots, z_m\} = \mathcal{H}_\varepsilon\{y_1, \dots, y_l\} \quad (7)$$

kiszámítása céljából először a

$$d_i := \|y_{i+1} - y_i\| \quad (i = 1, \dots, l-1) \quad (8)$$

távolságokat határozzuk meg. Utána az

$$1 = i_1 < i_2 < \dots < i_p = n \quad (9)$$

indexek sorozatát választjuk ki, melyeket a

$$\sum_{i_k \leq i < i_{k+1}-1} d_i \leq \varepsilon < \sum_{i_k \leq i < i_{k+1}} d_i \quad (1 \leq k < p-1) \quad (10)$$

követelmény egyértelműen meghatároz. A $\{z_1, \dots, z_m\}$ sorozat az $\{y_{i_k} : k = 1, \dots, p\}$ sorozatból kapható meg, ha minden olyan pontot törölünk, amely nem tartozik az $\{i_1, \dots, i_p\}$ sorozathoz és hozzáveszünk *entier*(d_{i_k}/ε) számú affin interpolációval nyert y_{i_k} és $y_{i_{k+1}}$ közti új ekvidisztáns pontot, ahol $i_{k+1} = i_k + 1$, ha $d_{i_k} > \varepsilon$. A δ , M , ε vezérlő paraméterek (ide vehető még a projekciós gömb R sugara is) felhasználásával c^0 kezdeti görbét reprezentáló $Y^0 = \{y_i^0 := 1, \dots, l_0\}$ pontsorozatból iteratív módon meghatározhatjuk a többi $c^{j\delta}$ ($j = 1, 2, \dots$) görbét reprezentáló

$$Y^j = \mathcal{H}_\varepsilon(\Phi_M^\delta(Y^{j-1})) \quad (11)$$

pontsorozatokat.

Még meg kell adni egy ésszerű leállító feltételt a V vektor normája maximumának felhasználásával. Vezessünk be egy új vezérlő paramétert (λ), melynek segítségével a leállító feltétel

$$d_H(c^{j\delta}, c^{(j-1)\delta}) < \lambda \delta \max_x \|V(x)\|, \quad (12)$$

ahol d_H az \mathbb{R}^n -beli halmazok Hausdorff-távolságát jelenti. Az irodalomból nem ismerünk semmiféle *a priori* felső becslést $\|V(x)\|$ -re vonatkozóan. Másrészt, ha ismerjük is $\max_x \|V(x)\|$ értékét, még az igen egyszerű analóg

$$d_H(\bar{Y}^j, \bar{Y}^{j-1}) < \lambda \delta \max_x \|V(x)\| \quad (13)$$

feltétel sem teljesül a legtöbb esetben, ahol \bar{Y} az Y egymás után levő pontjainak összekötésével kapott poligont jelöli. Eljárásunk során megtörténhet a következő is: Y^j és Y^{j-1} összes pontja nagyon közel kerül a $c^\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} c^t$ görbéhez és V egy y szingularitása c^∞ -nek egy éles kanyarulatánál Y^{j-1} -hez tartozik, de a \mathcal{H}_ε homogenizáció y -t törli Y^j -ből. Ebben az esetben $d_H(\bar{Y}^j, \bar{Y}^{j-1})$ nagyobb lehet, mint $\varepsilon/4$. Fenti nehézség kiküszöbölhető a \mathcal{H}_ε homogenizáció kis módosításával. Ehhez csupán az szükséges, hogy módosítsuk a d_i távolságok definícióját. A régi $d_i = \|y_{i-1} - y_i\|$ definíció helyett vegyük a következőt:

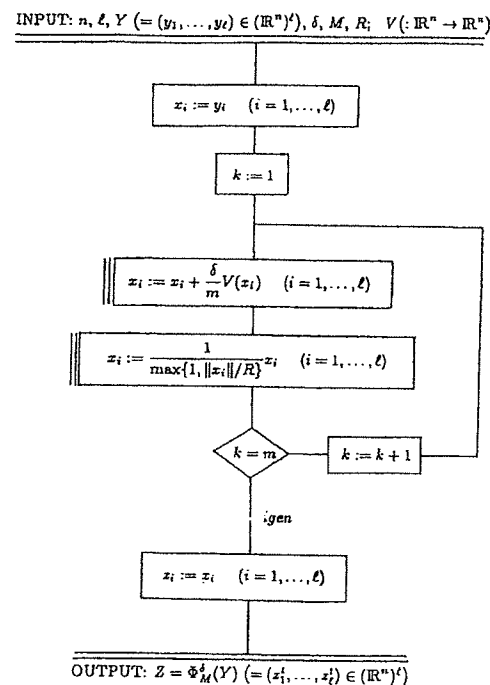
$$d_i = \|y_{i-1} - y_i\| + \frac{\varepsilon}{\lambda} \text{angle}(y_i - y_{i-1}, y_{i+1} - y_i) \quad (1 < i < l). \quad (14)$$

Ily módon a

$$d_H(Y^j, Y^{j-1}) < \Omega \quad (15)$$

alakú leállító feltétel¹⁶ megvalósítható, ha λ elég kicsi és M eléggé nagy szám. λ és ε kis értékei

olyan Y^j reprezentációkra vezethetnek, melyek túl sok pontot tartalmaznak, míg nagy M értékeknél feleslegesen sok időt igénylő számítások mellett is csak kevéssé tudjuk a pontosságot növelni.



1. ábra

NEWCRV szubrutin működésének folyamatábrája

Gyakorlati okok miatt a fent leírt egységes algoritmust két különálló részben valósítottuk meg. Ezeket két folyamatábra (1. és 2. ábra) szemlélteti.

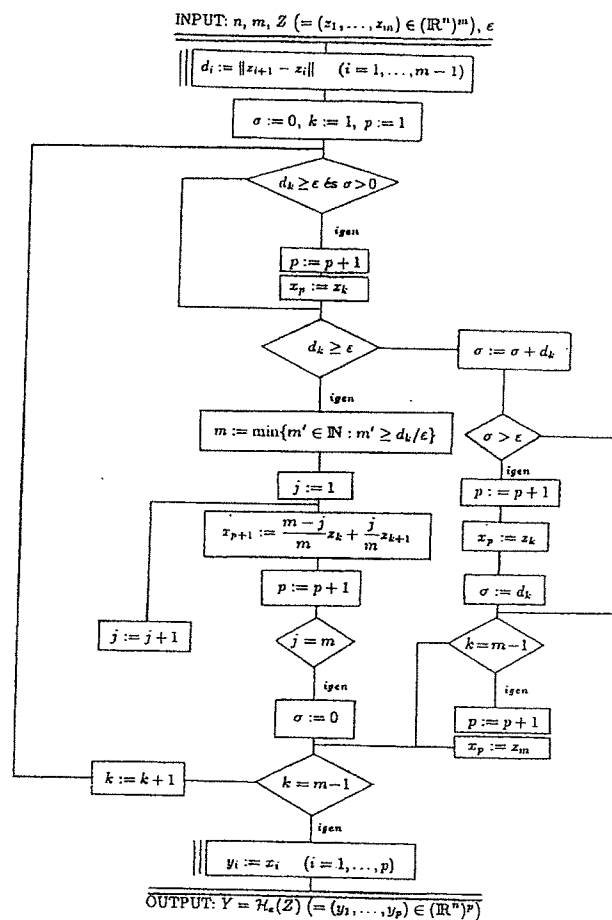
A NEWCRV nevű szubrutin számítja ki a $c^{t+\delta}$ görbe $z = \Phi_M^\delta(Y)$ reprezentációját, melyben a VFIELD nevű szubrutin generálja a V vektor értékeit. A HOMGEN nevű rész egy görbe Z reprezentációjából előállítja az $Y = \mathcal{H}_\epsilon(Z)$ homogénizált reprezentációt. A c^t görbék reprezentációi meghatározásának viszonylag kényelmes módja az, ha programunk, melyeket alkalmas input-output rutinokkal látunk el, egyszerűen meghívja a szükséges helyen és időben a NEWCRV és HOMGEN rutinokat. Praktikus célokra a görbét közelítő poligon reprezentációk Hausdorff-távolságainak kiszámítása helyett kényelmesebb a következő közelítő Hausdorff-távolság használata:

$$\bar{d}_H(Y, Z) = \max_{i=1}^l \left\{ \min_{j=2}^m d(y_i, [z_{j-1}, z_j]) \right\}, \quad (16)$$

$$\max_{j=1}^m \left\{ \min_{i=2}^l d(z_j, [y_{i-1}, y_i]) \right\}.$$

Itt $d(a, [b, c])$ az a pont és a b és c végpontok által meghatározott szakasz távolságát jelöli, azaz

$$d(a, [b, c]) := \min_{0 \leq \xi \leq 1} \|a - (\xi b + (1 - \xi)c)\|. \quad (17)$$



2. ábra

HOMGEN szubrutin működésének folyamatábrája

A (17) egyenletben szereplő ξ változó $[0, 1]$ intervallumon felvett értékei és a \overline{bc} szakasz pontjai között kölcsönösen egyértelmű megfeleltetés van. Ennek segítségével fenti pont és szakasz távolságát az általános konvenciónak megfelelően határoztuk meg. A folyamatábrákon a baloldalon párhuzamos vonalakkal megjelölt helyek azokat a részeket jelölik, ahol párhuzamos számítás használatával a gépidőszükséglet jelentősen csökkenthető. Az iterációk vezérlő paraméterei közül tapasztalataink szerint a következő három szerepe a legfontosabb: η , σ és ϵ . ϵ szerepéről már cikkünk elején írtunk. Itt csupán annyit ismételünk meg, hogy ez az IRC-t közelítő poligonok oldalainak hosszát szabályozza: nem engedi meg, hogy az oldalak túl rövidek vagy túl hosszúak legyenek. η és σ viszont a lépések hosszát szabályozó paraméterek. Szerepüket a következőkben ismertetjük.

Legyen adott az eljárás során valamely poligon a P_1, P_2, \dots, P_n csúcsokkal, melyekre

$$e_i := \overline{P_i P_{i+1}} \in E \quad (i = 1, 2, \dots, n-1), \quad (18)$$

ahol E a poligon éleinek a halmaza. Az eljárás során minden P_i pontból egy lépést megtéve egy P_i' pontba kerülünk. Az η paraméter szerepe az,

hogycsökken a gradiensvektor által meghatározott lépéshosszúságot. Értékét az inputban előre meg kell adni. Az új P_i' pontokat meghatározó egyenletek

$$P_i' = P_i + \eta \nabla U(P_i) \quad (i = 1, 2, \dots, n-1), \quad (19)$$

ahol U a potenciális energiát jelenti, ∇ pedig a gradiens operátor. A (19) egyenletből látható, hogy η minden lépés hosszát ugyanolyan arányban csökkenti. Tapasztalataink szerint nem tanácsos túl nagy lépéseket tenni, mert az a konvergenciát veszélyezteti. Ezért η értékének 1-nél jelentősen kisebbnek kell lennie. Előfordulhat viszont az, hogy η a legtöbb P_i pontnál — néhány kivétellel — biztosítja a megfelelő hosszúságú lépést. Ez azért fordulhat elő, mert a gradiensvektor abszolút értéke a koordinátatérben helyfüggő. Mivel η csupán kevés pontnál nem biztosít kellően kis lépést, nem célszerű η értékét túlságosan kicsire választani. Azoknál a pontoknál, ahol a gradiensvektor nagy abszolút értéke miatt

$$\eta \|\nabla U(P_i)\| > \sigma, \quad (20)$$

máshogyan biztosítjuk, hogy egy elemi lépés hossza ne lehessen nagyobb, mint σ . A program ezekben az esetekben automatikusan meghatároz minden a (20)-at kielégítő P_i ponthoz η_i értéket, melyre már teljesül az

$$\eta_i \|\nabla U(P_i)\| < \sigma \quad (21)$$

egyenlőtlenség. Ezeknél a pontoknál nem a (20) bal oldala által meghatározott egyetlen nagy lépést teszünk, hanem ugyanazt a távolságot (21) bal oldala által megszabott kis lépésekkel több részletben tesszük meg. Ezzel elkerülhetővé válik az, hogy a PEF nagyon meredek és kanyargós részeinél nem kívánt helyekre ugorjunk. Ha ezt az óvintézkedést elmulasztjuk, akkor a közelítő poligonunk egyes részeinél kiugrások jelenhetnek meg, amelyek nem követik a reakcióutat. Ez az anomális viselkedés könnyen megszüntethető, ha az adott kritikus viselkedésű pontokra — melyeket a (20) egyenlettel tudunk jellemezni — η helyett olyan η_i használatát követeljük meg, melyre viszont (21) teljesül.

Az eljárás lényeges vonása, hogy néhány közelítő poligon meghatározását követően homogenizációt végzünk. Ezáltal a pontok túlzott ritkulását, illetve sűrűsödését — ami egyébként az eljárás természetéből adódik — elkerülhetjük.

A konvergencia elérését a Hausdorff-féle távolságdefiníció alapján^{24,26} állapítottuk meg. Erre a kérdésre fontossága miatt később még visszatérünk. Most csupán annyit említünk meg, hogy két-dimenziós térben zárt poligonokból történő kiindulás esetén igen egyszerű további lehetőség kí-

nálkodik. Ebben az esetben a poligon területének nullához kell konvergálnia, amikor a görbe a reakcióúthoz konvergál, hiszen egy síkban egydimenziós görbéhez jutunk, ami kirajzolás után akár szabad szemmel is ellenőrizhető. Ilyenkor csupán arra kell ügyelnünk, hogy a nyeregpontra a kiindulási poligon belsejében legyen, mert ekkor a reakcióút két oldaláról ellenkező irányú mozgással közelítünk az IRC-hez. Tapasztalataink szerint azonban még ez az utóbbi kikötés sem szükséges az esetek túlnyomó többségében.

Idealizált algoritmus

Induljunk ki egy $f := \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ analitikus függvényből és egy $c : [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}^n$ szakaszonként analitikus görbéből, amely f két minimumát köti össze.

1. lépés: határozzuk meg a

$$\frac{d}{dt} c^t(p) = -Df(c^t(p)) \quad c^0(p) = c(p) \quad (22)$$

differenciálegyenlet megoldását minden $p \in [0, 1]$ értékre.

2. lépés: $\{c^t(p) : p \in [0, 1]\}$ görbét ívhosszarányosan újra paraméterezzük a $[0, 1]$ intervallumon:

$$C^t \left(\frac{\text{hossz}\{c^t(p) : p \in [0, r]\}}{\text{hossz}\{c^t(p) : p \in [0, 1]\}} \right) := c^t(r) \quad (23)$$

($r \in [0, 1], t \geq 0$).

3. lépés: vegyük az $I(r) := \lim_{t \rightarrow \infty} C^t(r)$ határértéket minden $r \in [0, 1]$ értékre. Az I görbe IRC lesz, melyre fennáll, hogy $I(0) = c(0)$ és $I(1) = c(1)$. Ha f és c kielégíti az alaptétel feltételeit, akkor a konvergencia egyenletes lesz.

Adiabatikus PEF-en fekvő reakcióutak meghatározásánál alkalmazott numerikus eljárások a DDRP-módszerben

Ismeretes, hogy az U potenciális energiára fennáll a következő összefüggés:

$$\|DU(x)\| \rightarrow 0, \quad \text{ha } \|x\| \rightarrow \infty. \quad (24)$$

Alaptételünkben következően U helyett az $f := U + g$ perturbált függvényt is vehetjük, amelyben a g függvény és deriváltjai kicsik azon a tartományon, ahol az IRC-t várjuk és

$$\|Dg(x)\| \rightarrow \infty, \quad \text{ha } \|x\| \rightarrow \infty. \quad (25)$$

Ilyen $g(x)$ függvényt nem nehéz találni, például $g(x) := \|x/R\|^N$ is megfelel, ha az R sugár és N hatványkitevő elég nagy. A legtöbb gyakorlati esetben nem szükséges ilyen perturbálás; ezzel

csak azt akartuk megmutatni, hogy könnyen lehet olyan módosított hullámfüggvényt előállítani, amely a gyakorlat számára fontos és jelentős térrészekben tetszés szerinti kis értékkel tér el az eredeti hullámfüggvénytől, továbbá kielégíti az alapvetel peremfeltételét. Erre a lehetőségre később még visszatérünk. Az f függvényen és a c^0 kezdőgörbén kívül három technikai paraméterre (t_0 , ε és $\delta > 0$) van szükségünk. Ezek megválasztásáról szintén a későbbiekben lesz szó.

Minden $x \in \mathbb{R}^n$ esetében $\Phi(x)$ jelölje a $d/dtz(t) = -Df(z(t)); z(0) = x$ egy közelítő megoldását a $t = t_0$ időben. Az l -edik lépésben ($l = 0, 1, \dots$) a pontok egy véges $c_1, \dots, c_N \in \mathbb{R}^n$ sorozatát határozzuk meg, melyek a $C^t(\varepsilon/S^t)$, $C^t(2\varepsilon/S^t), \dots, C^t([S^t/\varepsilon]\varepsilon/S^t)$ pontokat közelítik és definíciószerűen teljesül az, hogy $t := lt_0$ és $S^t := \text{hossz}\{C^t(t) : t \in [0, 1]\}$.

0. lépés: Úgy választjuk meg a p_0, \dots, p_N értékeket, hogy $p_0 = 0$ és $p_N = 1$ teljesüljön, ezenkívül a $c_k := c(p_k)$ jelölést alkalmazva $\|c_{k-1} - c_k\| \leq \varepsilon$ egyenlőtlenség is fennálljon a $k = 1, \dots, N$ indexekre. Tegyük fel, hogy az l -edik lépésben megkaptuk a c_0, \dots, c_N pontokat.

($l+1$)-edik lépés: Először minden k értékre ($k = 0, \dots, N$) meghatározzuk a $c'_k := \Phi(c_k)$ új pontokat a $c'_0 = c_0 = c(0)$ és $c'_N = c_N = c(1)$ feltételekkel. Utána meghatározzuk a $c''_1, c''_2, \dots, c''_M$ pontokat azon a poligonon, melyet az egymás után következő c'_0, \dots, c'_N pontok összekötésével kapunk. Az új pontokra fennáll, hogy $c''_0 = c'_0$, $c''_M = c'_N$ és $\|c''_{k-1} - c''_k\| \leq \varepsilon$ ($k = 1, \dots, M$). A továbbiakban M értékét az N változóban tároljuk és a $c_k := c''_k$ ($k = 1, \dots, N$) jelölést alkalmazzuk.

Megállító feltétel: Az eljárás akkor fejeződik be, ha az IRC-t közelítő egymást követő c_0, \dots, c_N csúcsokkal rendelkező poligonra teljesül, hogy

$$\arccos \left(\sum_{i=1}^n \frac{(c_{k+1} - c_{k-1})_i \frac{\partial}{\partial x_i} f(c_k)}{\|c_{k+1} - c_{k-1}\|} \right) \leq \delta \quad (26)$$

$(k = 1, \dots, N - 1).$

A módszer alkalmazásának bemutatása

Alkalmazás matematikai tesztfüggvényeknél

1. példa¹⁶

$$f(x_1, x_2) := (x_1^2 - 1)^2(x_1^2 + \frac{1}{3}) + x_2^2. \quad (27)$$

A tesztfüggvény szingularitásainak halmaza a következő:

$$S = \{(0;0), (\pm 1;0), (\pm 1/3;0)\}.$$

A megfelelő gyűjtő tartományok:

$$\Delta_{(-1,0)} = \{x : x_1 < -1/3\},$$

$$\Delta_{(-1/3,0)} = \{x : x_1 = -1/3\},$$

$$\Delta_{(0,0)} = \{x : |x_1| < 1/3\},$$

$$\Delta_{(1/3,0)} = \{x : x_1 = 1/3\},$$

$$\Delta_{(1,0)} = \{x : x_1 > 1/3\},$$

Legyen kiindulási görbénk a következő:

$$c(p) := \begin{cases} (-1; 3p), & \text{ha } 0 \leq p \leq 1/3, \\ (6p - 3; 1), & \text{ha } 1/3 \leq p \leq 2/3, \\ (1; 3 - 3p), & \text{ha } 2/3 \leq p \leq 1. \end{cases} \quad (28)$$

A virtuális idő függvényében a következő közelítő görbét kapjuk:

$$\{c^t(p) : p \in [0, 1]\} = \{(\pm 1, y) : 0 \leq y \leq \exp(-2t)\} \cup \{(x; \exp(-2t)) : -1 \leq x \leq 1\}. \quad (29)$$

Így, ha $t \rightarrow \infty$, a $\{c^t(p) : p \in [0, 1]\}$ görbék a $\{(x, 0) : -1 \leq x \leq 1\}$ által leírt IRC-hez tartanak, amely a $(-1/3; 0)$, $(0; 0)$, $(1/3; 0)$ nyeregpontokon keresztül haladva köti össze a $(-1; 0)$ és $(1; 0)$ minimumokat. Szimmetria okokból egyébként nyilvánvaló, hogy más IRC nem kötheti össze a $(-1; 0)$ és $(1; 0)$ minimumokat.

2. példa¹⁶:

$$f(x) := \prod_{j,k=0,1} \|x - ((-1)^j, (-1)^k)\|^2 + (x_1^2 - 1)^3 - (x_2^2 - 1)^3. \quad (30)$$

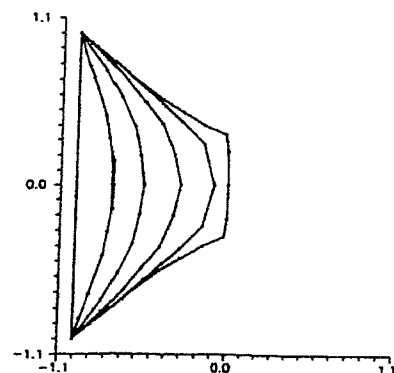
E függvénynek négy minimuma — $(\pm 1; \pm 1)$ — és három nyeregpontja — $(0; 0)$, $(0; \pm 0,37213)$ — van. Érdekes megjegyezni, hogy a $(-1; 1)$ és $(-1; -1)$ minimumokat (és természetesen ehhez hasonlóan az $(1; 1)$ és $(1; -1)$ minimumokat) összekötő IRC az f függvény összes nyeregpontján keresztülhalad. A számunkra legérdekesebb stacionárius pontokban függvényünk a következő értékeket veszi fel: $f(\pm 1; \pm 1) = 0$, $f(0; 0) = 16$ és $f(0; \pm 0,37213) = 15,793215$.

Az eljárás szemléltetése céljából a továbbiakban négy tanulságos esetet mutatunk be, melyekben láthatjuk, hogyan fejlődnek ki különböző adott kiinduló helyzetekből a görbék az IRC eléréséig.

a. eset:

A kiinduló görbe paraméteres alakja:

$c^0(x(t), y(t)) : t \in [0, 1]$ és $t \mapsto (-1, 2t - 1)$. Ez az eset a 3a. ábrán látható, az ábrázolt görbék: c^0 , $c^{0,01}$, $c^{0,03}$, $c^{0,09}$, $c^{0,27}$, $c^{1,07}$. Az összes telt körrel ábrázolt pontot DDRP-eljárással határoztuk meg, a közelítő poligonok e pontok egyenes szakaszokkal történő összekötésével nyerhetők.



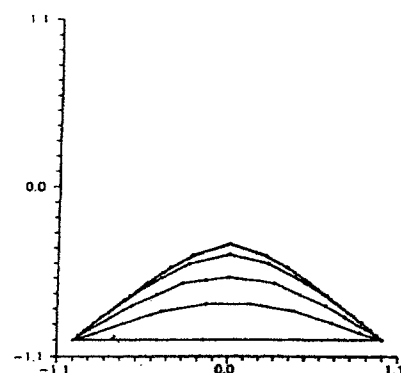
3a. ábra

A (30) egyenletben megadott $f(x)$ függvény esetében; az IRC kifejlődési fázisai az egyes szakaszokban

b. eset:

A kiinduló görbe paraméteres alakja:

$c^0(x(t), y(t)) : t \in [0, 1]$ és $t \mapsto (2t - 1, -1)$. A többi görbe rendre: $c^{0,01}$, $c^{0,03}$, $c^{0,09}$, $c^{0,27}$, $c^{1,07}$. A konvergencia ebben a tartományban észrevehetően gyorsabb: a $c^{0,27}$ és $c^{1,07}$ görbék között alig van különbség, amint a 3b. ábrán látható.



3b. ábra

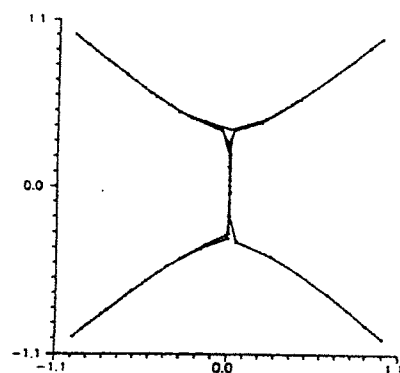
A (30) egyenletben megadott $f(x)$ függvény esetében; az IRC kifejlődési fázisai az egyes szakaszokban

c. eset:

Itt egy bonyolultabb kiinduló görbét választottunk, amely az összes gyűjtő tartományba belevág. A c^0 kiindulási görbe ezúttal a $(-1; 1)$, $(-1; 1; -0,2)$, $(0; 0,2)$, $(1; -1)$ pontokat összekötő poligon. Az eljárás végén kapott *H-alakú* IRC-t a 3c. ábrán láthatjuk. A $(-1; 1)$ és $(1; -1)$ minimumokat összekötő görbe az összes olyan lehetséges IRC darabot tartalmazza, amely az f függvény bármely két minimuma között létezik.

d. eset:

A módszer teljesítőképességét talán ez az eset mutatja meg a legszembetűnőbben és a legmeggyőzőbben. Ezúttal a kiindulási poligont négy



3c. ábra

A (30) egyenletben megadott $f(x)$ függvény esetében; a teljes IRC közvetlenül a bekonvergálás előtt, a $c^0(x(t), y(t)) : t \in [0, 1]$ és $t \mapsto (-1, 2t - 1)$ által meghatározott kiindulási görbéből

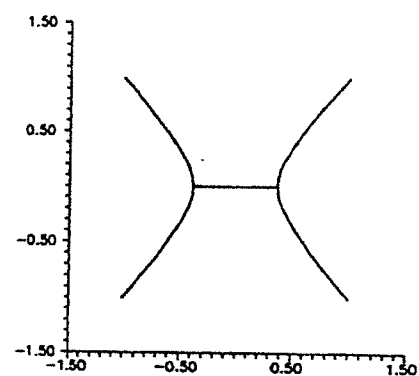
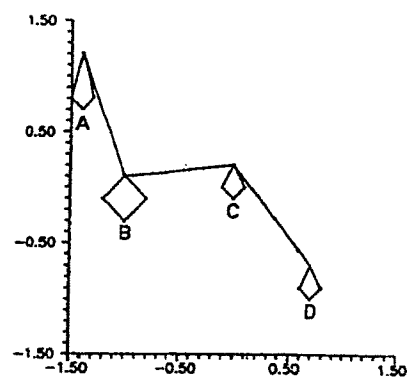
deltoid alakú „díszítéssel” is elláttuk, így az önmagát többször is átmetszi. Eljárásunk nem teljesen öncélú, mert a fenti módon nyert görbe nyilvánvalóan rendkívül megnehezíti a hozzá nem is hasonlító reakcióúthoz történő konvergenciát. A c^0 poligon egymás utáni csúcsai rendre a következők:

$((-1, 4; 1, 2), (-1, 5; 0, 8), (-1, 4; 0, 7), (-1, 3; 0, 8), (-1, 4; 1, 2), (-1, 0; 0, 1), (-0, 8; -0, 1), (-1, 0; -0, 3), (-1, 2; -0, 1), (-1, 0; 0, 1), (0, 0; 0, 2), (-0, 1; 0, 0), (0, 0; -0, 1), (0, 1; 0, 0), (0, 0; 0, 2), (0, 7; -0, 7), (0, 8; -0, 9), (0, 7; -1, 0), (0, 6; -0, 9), (0, 7; -0, 7))$.

Megjegyezzük, hogy c^0 a függvény egyetlen szinguláris pontján sem halad keresztül, ami szintén megnehezíti a konvergenciát. Ezúttal a jobb szemléltetés érdekében nem egyetlen ábrán mutatjuk be az IRC elérését, mert a poligonok kifejlődésük során jelentős részben összeesnének és az így kapott ábra áttekinthetatlenné válna. Az egymás után következő poligonok (ábrák) a következők: c^0 (3d. ábra), $c^{0,01}$ (3e. ábra), $c^{0,3}$ (3f. ábra), $c^{0,6}$ (3g. ábra) és $c^{1,0}$ (3h. ábra). Igen látványos, ahogyan a kiinduló poligon egyes részei összeolvadnak, eltorzulnak ill. ahogyan az IRC kezdetben nem is létező ágai fokozatosan kinőnek. Terjedelmi okok miatt már csak egyetlen szemléltető ábrát közölhetünk erről az esetről, noha igen tanulmányosak a kihagyottak is. A 3i. ábrán jól látható az IRC, amint az hol egy völgy fenekén, hol egy gerincen fut, valamint az a két hely is, ahol elágazik. Megemlítjük, hogy egyik cikkünkben²⁵ az érdeklődő olvasó több ábrát is találhat erről a matematikai szempontból is érdekes esetről.

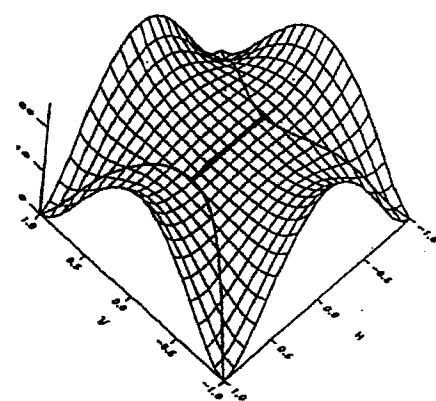
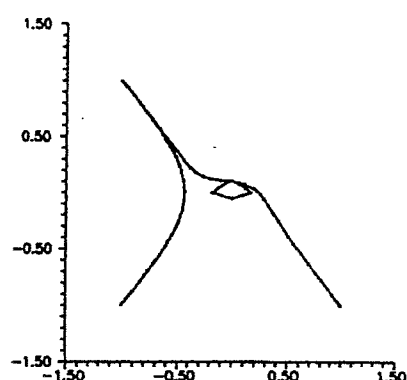
3. példa²⁷:

$$f(r, \theta) = \frac{b}{2} \left[1 - \cos \left(\frac{\ln r}{a} - \theta + \theta_0 \right) \right] + c \ln r, \quad (31)$$



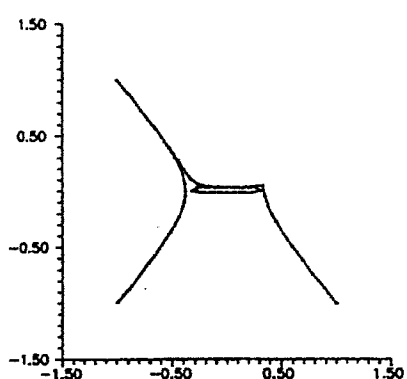
3h. ábra

A (30) egyenletben megadott $f(x)$ függvény esetében;
a bekonvergált IRC 2-dimenzióban



3i. ábra

A (30) egyenletben megadott $f(x)$ függvény esetében;
a bekonvergált IRC a potenciálfelületen



értékét az alábbiak szerint:

$$\sin \theta_0 = -2ac / (1 + a^2)b. \quad (32)$$

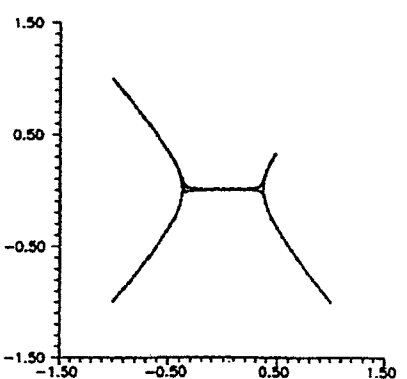
Ez a matematikai példa különösen alkalmas a módszer hatékonyságának tesztelésére, mert a logaritmikus spirál egyre szűkebb és görbülete egyre nagyobb lesz, amint előrehaladunk. Ezek után az várható, hogy a nem eléggé stabil módszerek nem alkalmasak e spirális megközelítésére.

A 4a. ábrán látható az általunk választott kiindulási poligon, melynek koordinátái a következők: $((-4,829809; -5,592056), (0,0; 3,0), (0,5; -3,0))$. Mivel mostanáig több esetet is részletesen tárgyaltunk és az ábrák önmagukért beszélnek, ezért csak annyit teszünk hozzá az eddig elmondottakhoz, hogy a közelítő poligonok kifejlődésének néhány fázisát a 4b.-4e. ábrákon láthatjuk, a bekonvergált görbét pedig a 4f. ábrán a PEF-en felülnézetben mutatjuk meg.

Alkalmazás egyszerű kémiai reakcióknál

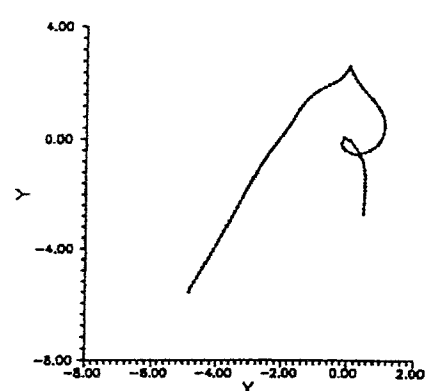
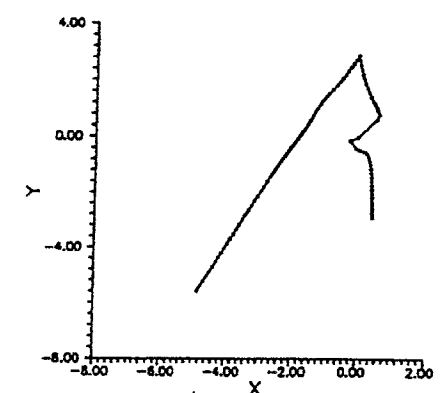
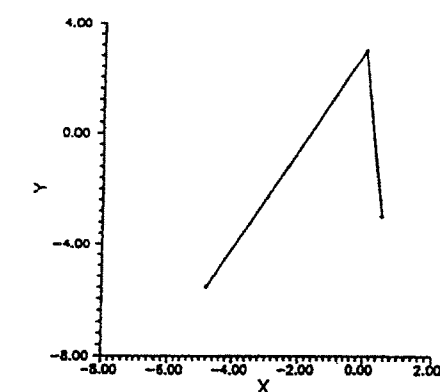
ahol r és θ polárkoordináták, $a = 1/2$, $b = 1$ és $c = 1/2$ paraméterek, amelyek meghatározzák $\sin \theta_0$

Mint ahogy az új módszereknél általában szokásos, mi is a legegyszerűbb és legkönnyeb-



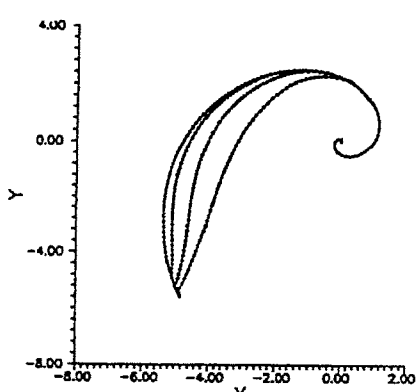
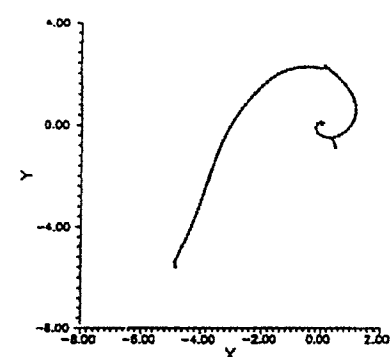
3d-g. ábra

A (30) egyenletben megadott $f(x)$ függvény esetében;
az IRC kifejlődési fázisai a nehezített kiindulási
állapotból kiindulva



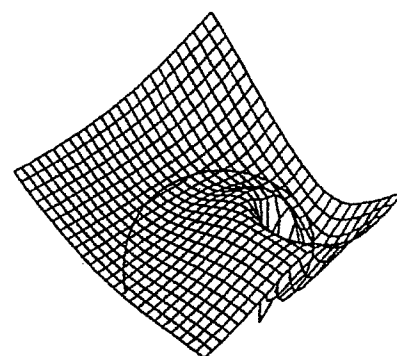
4a-c. ábra

A Schlegel-féle logaritmikus spirál esetében; az IRC kifejlődésének egyes fázisai



4d-e. ábra

A Schlegel-féle logaritmikus spirál esetében; az IRC kifejlődésének egyes fázisai



4f. ábra

A Schlegel-féle logaritmikus spirál esetében; az IRC a potenciálfelületbe ágyazva

ben ellenőrizhető esetekre alkalmaztuk módszerünket, így háromatomos kollineáris ütközési reakciókra. A kollineáris reakciók közül is leginkább a $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ használatos az új módszerek tesztelésénél, ezért elsőként mi is ezt a reakciót választottuk²⁸.

4. példa:

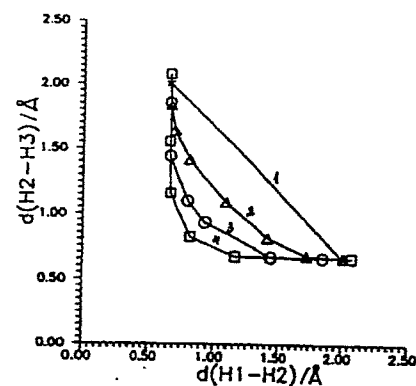
a $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ reakció.

A számolásunk során használt program a DDRP-módszerrel^{16,20,25} egybeépített — és alaposan leegyszerűsített — MNDO-program²⁹ volt, amelyet DDRP-1-nek neveztünk el és ezt bárki számára hozzáférhetővé tettük²⁶. A számításokat 80287-es matematikai koprocesszorral felszerelt IBM-kompatibilis AT 286 számítógépen végeztük.

A számolás során az $\varepsilon = 0,3$; $\eta = 0,002$ és $\sigma = 0,003$ paraméterértékeket használtuk, mely választás korábbi számolási tapasztalatainkon³⁰ alapult.

Mivel igen bonyolult matematikai tesztfüggvények IRC-inek meghatározása során^{16,25,31} azt tapasztaltuk, hogy a módszer nem érzékeny a kiindulási poligon megválasztására, ugyanezt ellenőrizni kívántuk egyszerű kémiai reakciók példáján is. A $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ reakciónál olyan kiindulási poligonokat választottunk, melyek nem is hasonlítottak a várt reakcióútra. Célszerűtlennek tűnő poligonokból azért indultunk ki, hogy a módszer

stabilitását molekuláris rendszereken is demonstráljuk. A következőkben hét esetet mutatunk be (mindegyiknél más és más a kiindulási poligon). Az 5a.-5f. ábrákon a közelítő görbék sorrendjét a poligonok csúcsai helyén levő szimbólumokkal a következőképpen jeleztük: (első) *, (második) Δ , (harmadik) \circ , (negyedik) \square , (ötödik) \star , (hatodik) $+$. A túlszűfoaltság elkerülése céljából csak néhány csúcsot tüntettünk fel az ábrákon. Ugyancsak emiatt mondtunk le arról, hogy több közbülső állapotot ábrázoljunk. Ezeket a példákon kívül más eseteket is vizsgáltunk, de terjedelmi okok miatt lemondunk ezek bemutatásáról.



5a. ábra

A HHH rendszer reakcióútjának meghatározása különböző poligonokból kiindulva

a. eset

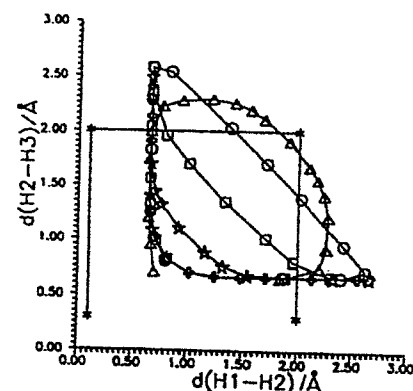
A kezdeti görbe a $(0,66;2,0)$ és $(2,0;0,66)$ végpontok által meghatározott egyenes szakasz. A kezdeti és végső görbén kívül még két görbét mutatunk be az 5a. ábrán.

b. eset

A görög Π betűhöz hasonló a kiindulási poligonunk, melyet a következő pontok határoznak meg: $(0,1;0,3)$, $(0,1;2,0)$, $(2,0;2,0)$, $(2,0;0,3)$. Az első hat esetből itt tapasztaltuk a legnagyobb kifejlődési időt, amely ahhoz volt szükséges, hogy a kezdeti görbéből a végső görbét megkapjuk. Ezt magyarázza az a tény, hogy a kiindulási nyílt poligon nagyon eltér a reakcióúttól. A jelentős mértékű változást azzal is érzékeltetni kívánjuk, hogy az 5b. ábrán a kifejlődés hat fázisát mutatjuk be.

c. eset

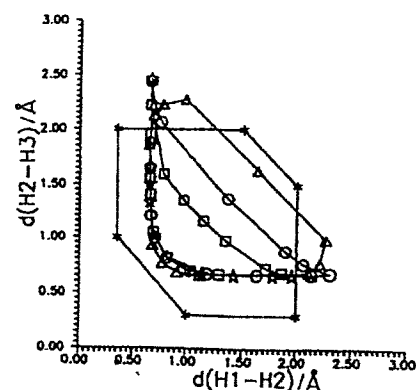
Kiinduló görbénk ezúttal egy zárt poligon, melynek csúcsai a következők: $(0,35;2,0)$, $(0,35;1,0)$, $(1,0;0,3)$, $(2,0;0,3)$, $(2,0;1,5)$, $(1,5;2,0)$. Az ezekkel a pontokkal meghatározott hatszög egyszerűen megkapható egy olyan négyzetből, melynek egyik átlóját a $(0,35;0,35)$ és a $(2,0;2,0)$



5b. ábra

A HHH rendszer reakcióútjának meghatározása különböző poligonokból kiindulva

csúcsok adják meg: az említett csúcsokat tartalmazó egy-egy háromszög alakú tartományt a négyzet másik átlójával párhuzamos egyenesekkel levágjuk. Mint az 5c. ábrából is világosan kitűnik, a hatszög egyik fele elég hamar kisimul és hozzáilleszkedik a reakcióúthoz, míg a futási idő nagyobbik része ahhoz szükséges, hogy a hatszög másik fele előbb kiegyenesedjen, majd a másik irányba görbüljön. A továbbiakban tekintsük a kezdő görbéből a végső reakcióútba átmenő görbék sorozatát egy „virtuális mozgás” fázisainak. Így, amikor fázisról beszélünk, mindig valamelyik közelítő poligonra gondolunk.



5c. ábra

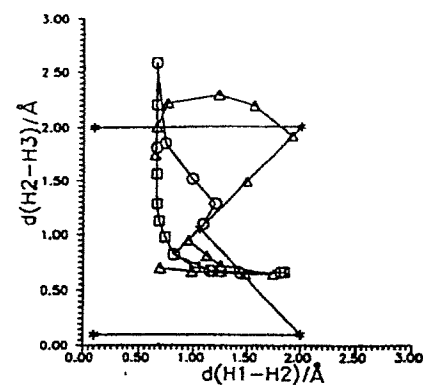
A HHH rendszer reakcióútjának meghatározása különböző poligonokból kiindulva

d. eset

Ezúttal egy fekvő M betűhöz hasonló a kiindulásunk, melynek csúcsai a következők: $(0,1;2,0)$, $(2,0;2,0)$, $(1,05;1,05)$, $(2,0;0,1)$, $(0,1;0,1)$. A görbe kifejlődésének négy fázisát mutatja az 5d. ábra.

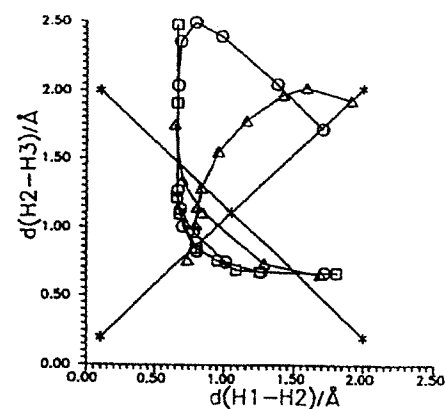
e. eset

Kiinduló poligonunk a $(0,2;1,0)$, $(1,2;1,0)$, $(2,2;1,0)$, $(1,2;0,2)$, $(1,2;1,8)$ pontok által meg-



5d. ábra

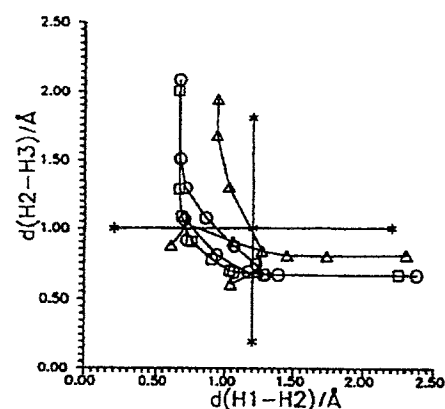
A HHH rendszer reakcióútjának meghatározása különböző poligonokból kiindulva



5f. ábra

A HHH rendszer reakcióútjának meghatározása különböző poligonokból kiindulva

tározott kereszt, amely egy önmagát átmetsző nyitott poligon. Ez a kedvezőtlen alak sem akadályozta meg a fázisok viszonylag gyors hozzásimulását a végső reakcióúthoz, amint azt az 5e. ábra mutatja.



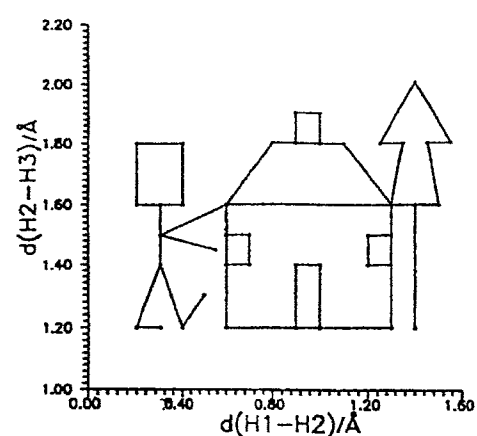
5e. ábra

A HHH rendszer reakcióútjának meghatározása különböző poligonokból kiindulva

f. eset

A kezdő alakzat az e. esethez hasonló. A $(0,1;2,0)$, $(2,0;0,2)$, $(1,05;1,1)$, $(0,1;0,2)$, és $(2,0;2,0)$ pontok által meghatározott X (5f. ábra) felfogható egy elforgatott keresztnek is. Érdekes, hogy a hasonló kiindulási alak ellenére körülbelül kétszer annyi idő kellett a konvergencia eléréséhez, mint az e. esetnél (lásd az 1. táblázatot!). Ennek oka az „X” alak jobb felső szakaszának „lassú” mozgása: először fordított „U” betűhöz hasonló begyűrődés jön létre, amely egyre soványabb és hosszabb lesz, míg végül teljesen rásimul a reakcióútra.

Az a.-f. esetenél a megfelelő ábrákon bemutatott fázisok eléréséhez szükséges futási időt (másodpercekben) és az iterációk számát az 1. táblázatban tüntettük fel.



6a-b. ábra

A HHH rendszer reakcióútjának meghatározása stilizált tájképből kiindulva

g. eset

Itt sokkal bonyolultabb „poligonból”, egy tréfas rajzocskából indultunk ki. Választásunk egyetlen célja a módszer teljesítményének és stabilitásának megmutatása, ami még az ilyen vagy ehhez hasonló reménytelennek látszó kiindulási alakzatokból is lehetővé teszi a reakcióút elérését. A

1. táblázat

A reakcióutak kifejlődésének fázisgörbéi az a-f esetbenél

Ábra	Az iterációk száma (zárójelben a futási idő másodpercben)					
	*	Δ	\circ	\square	*	+
1.	0	7 (3877)	13 (5741)	39 (9899)		
2.	0	4 (7234)	12 (17245)	21 (30576)	26 (38281)	43 (49488)
3.	0	2 (6787)	6 (16451)	9 (22001)	25 (34207)	
4.	0	2 (7229)	13 (25837)	19 (30325)		
5.	0	1 (3176)	4 (6307)	19 (14708)		
6.	0	2 (6224)	6 (13945)	19 (29319)		

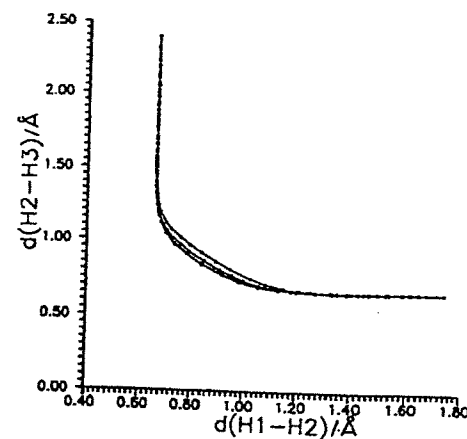
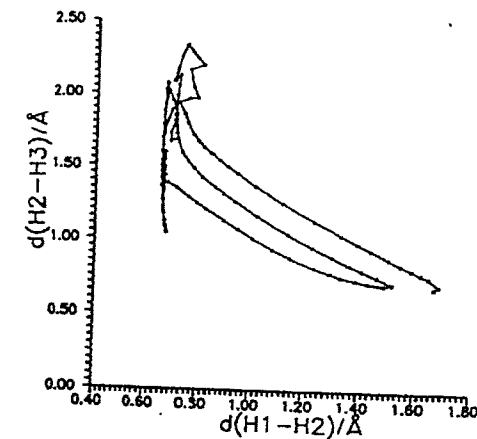
(a szimbólumok jelentései: * (1.), Δ (2.), \circ (3.), \square (4.), * (5.), + (6.) fázis)

6a. ábrán látható kiindulási poligon csúcsai a következők:

(0,30;1,20), (0,20;1,20), (0,30;1,40), (0,40;1,20),
 (0,50;1,30), (0,30;1,50), (0,55;1,45), (0,30;1,60),
 (0,20;1,60), (0,20;1,80), (0,40;1,80), (0,40;1,60),
 (0,60;1,60), (1,30;1,60), (1,30;1,40), (1,20;1,40),
 (1,20;1,50), (1,30;1,50), (1,30;1,20), (0,90;1,20),
 (0,90;1,40), (1,00;1,40), (1,00;1,20), (0,60;1,20),
 (0,60;1,50), (0,70;1,50), (0,70;1,40), (0,60;1,40),
 (0,80;1,80), (1,00;1,80), (1,00;1,90), (0,90;1,90),
 (0,90;1,80), (1,10;1,80), (1,35;1,80), (1,25;1,80),
 (1,40;2,00), (1,55;1,80), (1,45;1,80), (1,50;1,60),
 (1,40;1,60), (1,40;1,20).

Mivel itt az IRC kifejlődését egy ábrán képtelen-ség szemléltetni, ezért a fázisokat a 6b.-6d. ábrán mutatjuk be. Aki végignézi ezeket az ábrákat, nyilván meggyőzőnek fogja találni a módszer rendkívüli stabilitásának eme újabb látványos bizonyítékát.

A 7a. ábrán látható az a reakcióút, amelyet megfelelően hosszú idejű futás után lehet elérni, bármelyik eset szerinti kiindulási poligont választjuk. A 7b. ábra a H_3 rendszer PEF-én a reakcióutat és annak két közelítő fázisát mutatja, amikor egyenes szakaszú kiindulást választunk (a. eset). Itt jegyezzük meg azt is, hogy mivel mind a két minimum a végtelenben van, véges görbékből kiindulva a végpontokat legfeljebb megközelíteni tudjuk. 4 Å-nél nagyobb kötéstávolságok elérésére nem is törekedtünk, mert ez nagyon megnövelte volna a futási időt. Felszakadó kötések esetében ugyanis a gradiensvektor abszolút értéke a nullához tart, amikor a kötés hossza (ill. az annak megfelelő belső koordináta) a végtelenbe tart, ami a (19) egyenlet alapján azt jelenti, hogy az elemi lépések hosszúsága is nullához tart. Ha túl nagy kötéstávolságok elérésére törekszünk, a futási idő minden határon túl való növekedése mellett egy



6c-d. ábra

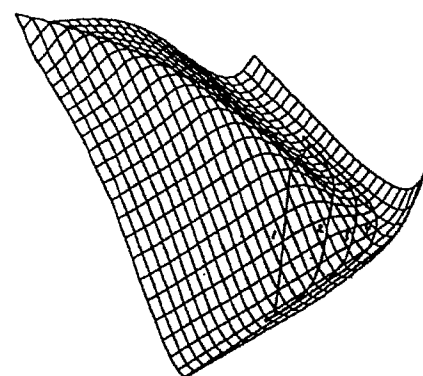
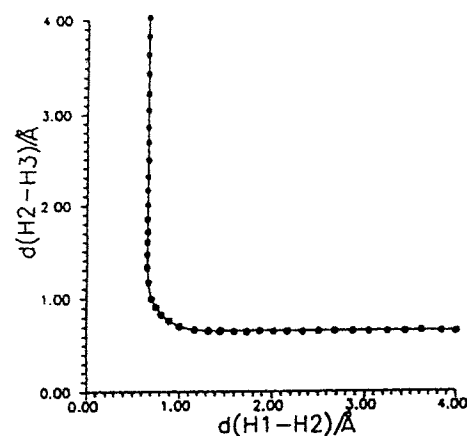
A HHH rendszer reakcióútjának meghatározása stilizált tájképből kiindulva

másik probléma is jelentkezik. Ismeretes ugyanis, hogy felszakadó kötések tartalmazó rendszerek-nél előbb-utóbb konvergenciaproblémák is fellépnek.

5. példa:

Hidrogén-klór közötti háromatomos kollineáris reakciók

A továbbiakban néhány egyszerű kollineáris reakciót³² is bemutatunk. Kényelmes összehasonlítást tesz lehetővé, ha minden esetben azonos



7a-b. ábra

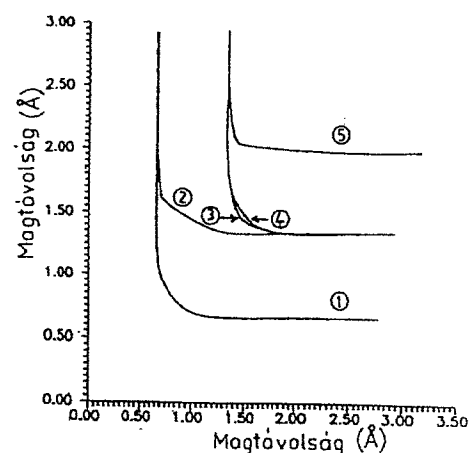
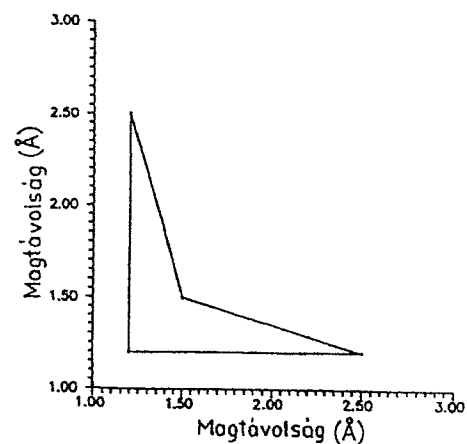
A HHH rendszer bekonvergált reakcióútja
a): 2-dimenzióban, b): a potenciálfelületen a digonból
(v.ö. 5a. ábra) történt keresés fázisgörbéivel

kiindulási poligont választunk, amely ezúttal egy zárt négyszög a következő csúcsokkal: (1,2;1,2), (1,2;2,5), (1,5;1,5), (2,5;1,2). A vizsgált rendszerek a következők: $H_2 + H$, $H_2 + Cl$, $HCl + H$, $ClH + Cl$, $HCl + Cl$. A kiindulási négyszög a 8a. ábrán, míg a módszerrel meghatározott reakcióutak a 8b. ábrán láthatók. Az iterációs lépések számát és a konvergencia eléréséhez szükséges időt a 2. táblázatban adtuk meg.

2. táblázat

Lépésszámok és futási idők összehasonlítása néhány kollineáris reakciónál

Reakció	Konvergációhoz szükséges	
	lépések száma	futási idő (s)
1. $HH + H$	4	3460
2. $HH + Cl$	10	29286
3. $HCl + H$	6	8463
4. $ClH + Cl$	21	68719
5. $HCl + Cl$	25	125268



8a-b. ábra

A $H_2 + H$ (1), $H_2 + Cl$ (2), $HCl + H$ (3), $ClH + Cl$ (4) és $HCl + Cl$ (5) reakciók a): közös kiindulási poligonja b): közös kiindulási poligonból nyert reakcióútjai.

A paraméterek megválasztásának hatása a számítási időkre

Már az első számításainknál azt tapasztaltuk, hogy a programban használatos paraméterek (ϵ , η és σ) értékeinek különböző megválasztása döntő hatással van a futási időkre²⁸. Igaz ugyan, hogy η és σ értékét elég kicsinek választva a program garantáltan a helyes IRC-hez konvergál, valamint ϵ kis értékei esetében a végső poligon oldalszáma elég nagy, így jól követi az IRC esetleges kis, éles kanyarulatait is, de éppen ilyen választásnál igen nagy futási időket kaphatunk. Ezért fontos annak ismerete, hogy a futási idő hogyan függ a paraméterek megválasztásától. ϵ szerepe csupán annyi, hogy az IRC-nek több vagy kevesebb pontját kívánjuk-e meghatározni. Itt minden világos, ennek további vizsgálata nem szükséges. Ezért később ϵ értékét célszerűen állandónak ($\epsilon = 0,3$) választottuk, modellként a $H_2 + H \rightarrow H + H_2$ reakciót használtuk, a kiindulásul választott konkáv négyszög csúcsai pedig a következő pontok voltak:

(0,5;2,0), (0,5;0,5), (2,0;0,5), (1,0;1,0). Az η értékeit 0,002 és 0,1, míg σ értékeit 0,001 és 3,0 határok között változtattuk. Minden esetben 20 görbét határoztunk meg, melyek közül a kiindulási görbét vettük az elsőnek. Minden esetben megadjuk az összes közelítő görbe kialakulásához szükséges T_{tot} teljes futási időt és a konvergencia eléréséhez szükséges T_{conv} időt. A számolási eredményeket az összes η és σ értékpárra vonatkozóan a 3. táblázatban tüntettük fel.

3. táblázat

A paraméterek változtatásának hatása a futási időre

σ	Idő (s)	η				
		0,002	0,005	0,01	0,05	0,1
0,001	T_{tot}	16214	24581	37816	142208	246012
	T_{conv}	16214	13371	13258	19449	28733
0,003	T_{tot}	7294	9714	14306	48874	83718
	T_{conv}	7294	4961	4754	6639	9769
0,01	T_{tot}	5024	5416	6036	17095	28416
	T_{conv}	5024	2298	1752	2191	3151
0,03	T_{tot}	4616	4853	4999	9310	15626
	T_{conv}	4616	1734	1116	981	1491
0,1	T_{tot}	4585	4728	4954	8046D	12871D
	T_{conv}	4585	1608	960	697D	1056D
0,3	T_{tot}	4585	4726	4908	17265D*	26346D*
	T_{conv}	4585	1606	931	670D*	1224D*
1,0	T_{tot}	4585	4726	4908	dim.	dim.
	T_{conv}	4585	1606	931	túllépés	túllépés
3,0	T_{tot}	4586	4726	4908	dim.	dim.
	T_{conv}	4586	1607	931	túllépés	túllépés

D Diffúz vonalak, a konvergencia nem állapítható meg határozottan.

* A pontok száma gyorsan növekszik.

A táblázat adatai alapján nyilvánvaló, hogy mennyire fontos a paraméterek helyes megválasztása. Ha σ értékét rögzítjük, η értékét pedig növeljük, a T_{tot} teljes számolási idő egyre nagyobb. η legnagyobb és legkisebb értékeihez tartozó idők különbsége — különösen kis σ értékek esetében — szembetűnően nagy. Ugyancsak rögzített σ érték mellett mindig találhatunk egy optimális η értéket, melynél a konvergencia eléréséhez szükséges T_{conv} számolási idő értéke a legkisebb. Kezdetben η növelésével T_{conv} csökken, majd egy minimum elérése után növekedni kezd. Amikor η értékét rögzítjük, σ értékét 0,001-től 3,0-ig növeljük, a teljes számolási idő először meredeken csökken, majd körülbelül $\sigma = 0,1$ -től kezdődően T_{tot} értékének változása elhanyagolhatóvá válik. Ebben az esetben a T_{conv} változása T_{tot} változásával azo-

nos tendenciájú, azaz η növekedése mellett végig csökken. Ha η és σ értékét egyidejűleg növeljük, egy bizonyos határon túl numerikus problémák jelentkeznek. A vizsgált esetben a határ $\sigma \geq 0,3$ és $\eta \geq 0,05$ volt. Ebben a tartományban $\sigma = 0,3$ és $\eta = 0,05$ esetén a görbék körvonalai diffúzzá váltak. $\sigma = 1,0$ vagy 3,0 és $\eta = 0,05$ vagy 0,1 esetén az eljárás instabilis lett, a görbék pontjai nem konvergáltak a reakcióúthoz, a pontok száma gyorsan nőtt, míg végül a megengedett dimenziót (jelenleg 200) túllépve a program leállt. Fontos annak hangsúlyozása, hogy a most említett típusú instabilitás nem az algoritmus korábban többször említett sajátosága, hanem az a paraméterek rendkívül kedvezőtlen megválasztásának a következménye. A táblázatból láthatjuk, hogy a paraméterek legkedvezőbb értékei σ -nál a $[0,01 - 0,1]$, η -nál a $[0,005 - 0,05]$ tartományban találhatóak. A T_{conv} -ra meghatározott minimális számolási idő is ebbe a tartományba esik. A táblázatból az is kitűnik, hogy η és σ értékének közel egyenlőnek kell lennie ahhoz, hogy a lehető legrövidebb időn belül elérjük a konvergenciát. A legjobb paraméterválasztásnak a $\sigma = 0,1$ és $\eta = 0,05$ bizonyult. Megemlítjük, hogy a gyakorlatban nem célszerű mindenáron a legkisebb számolási idő elérésére törekedni, mert itt más problémák is előfordulhatnak, pl. $\sigma = 0,3$ és $\eta = 0,05$ választásnál a korábban már említett diffúz vonalak lépnek fel. Eredményeinket összehasonlítottuk más programok által szolgáltatott értékekkel: a 2.0 verziószámú MOPAC-ban³³ levő MNDO programmal (mely a McIver-Komorniczki-féle algoritmussal végzi a keresést) ugyanazt a 0,820 Å H-H kötéstávolságot kaptuk, mint a DDRP-1 programmal²⁶, ami szintén módszerünket ill. programunkat igazolja.

A DDRP-módszer konvergenciájának elméleti és gyakorlati kérdései³⁴

Mivel egy kémiai reakció egzakt reakcióútja ismeretlen, kísérleti eredmények és/vagy kémiai intuíció alapján csupán becsülni tudjuk lefutását a többdimenziós térben. A DDRP-módszeren alapuló program használata során teljesen természetes módon vetődött fel az a kérdés, hogy közelítő poligonok sorozatáról mikor mondható, hogy kielégítő mértékben konvergált a keresett reakcióúthoz. A konvergencia bizonyos esetekben nagyon lelassulhat, azaz egymás után következő lépésekben a változás nagyon kicsi is lehet. Ebből a tényből önmagában tehát még nem következik, hogy a vizsgált eljárás során a konvergencia bekövetkezett. Ilyen kijelentésre legfeljebb egyes speciális

esetekben van lehetőség, ha az IRC olyan tartományokban van, ahol a potenciálfüggvény és annak gradiensei jól ismertek és aránylag egyszerűen meghatározhatók. Célszerűbb ehelyett más módon eldönteni, hogy mikor tekinthetjük adott poligonok sorozatát az IRC-hez konvergálnak.

Mint korábbi közleményeinkben^{28,32,35}, valamint e cikk fentebbi részében megmutattuk, a DDRP-módszernél a futási idők nagy mértékben függenek a használt paraméterek megválasztásának stratégiájától, a kiinduló poligon megválasztásától, de nyilvánvaló módon attól is, hogy az iteráció kezdeténél a poligon csúcsainak számát kicsinek vagy nagyok választjuk-e meg. Nagyon kedvezőtlen esetekben a potenciálfüggvény alkalmas transzformációjával^{32,36} is elérhető a számítási idő drasztikus csökkentése. Utóbbi lehetőségről a későbbiekben részletesen is szólnunk. Többdimenziós IRC-k meghatározásánál a konvergencia bekövetkeztének megállapítása jóval nehezebb, mint kétdimenziós esetekben. Az is nyilvánvaló, hogy bármilyen algoritmust is választunk egy módszernél, valahogyan el kell dönteni, mikor állítjuk le az iterációt. Eddigi számításainknál ezt a kérdést könnyebben megválaszolhattuk, mert mind a matematikai tesztfüggvényeknél^{16,25,32,36}, mind az általunk eddig tanulmányozott kémiai rendszereknél^{28,32,35} kétváltozós esetek fordultak elő (jelenleg dolgozunk módszerünk sokváltozós esetekre való kiterjesztésén, illetve ilyen alkalmazásokon is.) A DDRP-módszernél poligonok $C_0, C_1, \dots, C_n, \dots$, sorozatán keresztül jutunk el a reakcióúthoz. Ezért a végső IRC-tól való távolság megbecsülhető oly módon, hogy az egymást követő poligonok egymástól való távolságát ill. ennek csökkenését követjük figyelemmel. Ha a minimumhelyek a végtelenben vannak (mint sok gyakorlati esetben), akkor a C_i görbéket egy előre adott felülettel (például többdimenziós gömbbel, kockával) levágjuk, hogy a közelítő poligonok végpontjai is véges tartományon belül konvergáljanak. Ezzel természetesen az IRC-nek csak az említett véges felületen belüli darabját kapjuk meg. Semmi sem korlátoz viszont bennünket abban, hogy fentemlített gömb sugarát ill. a kocka élét tetszőlegesen nagyságúnak válasszuk meg, amiből adódóan az IRC-nek ugyan véges, de szintén tetszőlegesen nagy darabját határozhatjuk meg. Természetes módon vetődik fel itt az a kérdés, hogy a poligonok távolságát hogyan definiáljuk. Erre többféle lehetőség is kínálkozik.

a) Definiálhatjuk a C_i és C_{i+1} poligonok távolságát egymáshoz legközelebb fekvő pontjaik távolságaként. Ez nem a legszerencsésebbnek bizo-

nyuló választás, mert ha a C_i poligon egy pontja valamelyik minimum, ez a továbbiakban változatlan marad, azaz minden ezután következő poligon-pár távolsága ezen értelmezés szerint nulla lesz. Ha tehát már a kiindulási poligon is tartalmaz egy (esetleg két) minimumot, ami könnyen előfordulhat, hiszen az IRC-nek legalább két lokális minimuma van (a két végpont), így ezen távolságdefiníció használata célszerűtlen.

b) Sokkal alkalmasabb céljainkra az a távolságdefiníció, melynél a C_i és C_j poligonoknál ívhosszarányos paraméterezést vezetünk be és az azonos paraméterű pontok közti maximális $d_s(C_i, C_j)$ távolságot tekintjük a két poligon közötti távolságnak. Ez a távolságfogalom jól megkülönbözteti az egymás utáni görbéket. Korábbi eredményünkből²⁰ következik, hogy korlátos energiafüggvényekre fennáll a

$$d_s(C_i, C^*) \rightarrow 0 \quad (i \rightarrow \infty) \quad (33)$$

összefüggés, ahol C^* két stacionárius pont közötti reakcióút abban az esetben, ha a kezdeti görbe szakaszonként analitikus és legfeljebb véges sokszor metszi a gyűjtő tartományok határait. Mivel d_s kielégíti a háromszög-egyenlőtlenséget, C_i konvergenciája vizsgálható a $d_s(C_i, C_j)$ távolságok tanulmányozásával. Természetesen adódik a következő probléma: görbék szokásos numerikus reprezentációi pontok véges sorozatai. A görbék ezen pontokból interpolációs eljárással közelíthetők. A legtöbb esetben az egyszerű lineáris interpoláció is kielégítő. Ezekben az esetekben valamely nem eltűnő hibán belül becsülhetjük a valódi d_s -távolságot. $d_s(P, Q)$ meghatározására lineáris interpoláció esetében a következőkben leírt numerikus eljárás követhető. A P és Q reprezentációkat a

$$\begin{array}{l} P\text{-re } (p_1, p_2, \dots, p_{n+1}), \\ Q\text{-ra } (q_1, q_2, \dots, q_{n+1}) \end{array} \quad (34)$$

pontokkal adjuk meg. Először a P' és Q' lineárisan közelítő poligonok hosszait számítjuk ki, melyek a következők:

$$\begin{aligned} s^* &:= \sum_{i=1}^n \delta_i, & \delta_i &:= \|p_i - p_{i+1}\|, \\ t^* &:= \sum_{j=1}^m \varepsilon_j, & \varepsilon_j &:= \|q_j - q_{j+1}\|. \end{aligned} \quad (35)$$

Minden $\lambda \in [0, 1]$ esetében P' és Q' λ paraméter által meghatározott pontjára fennáll, hogy

$$\begin{aligned}
P'(\lambda) &:= p_{N(\lambda)} + \delta_{N(\lambda)}^{-1} \left[s^* \lambda - \sum_{i=0}^{N(\lambda)-1} \delta_i \right] \\
&\quad (p_{N(\lambda)+1} - p_{N(\lambda)}), \\
N(\lambda) &:= \min \left\{ k : s^* \lambda < \sum_{i \leq k} \delta_i \right\}, \quad \delta_0 := 0, \\
Q'(\lambda) &:= q_{M(\lambda)} + \varepsilon_{M(\lambda)}^{-1} \left[t^* \lambda - \sum_{j=0}^{M(\lambda)-1} \varepsilon_j \right] \\
&\quad (q_{M(\lambda)+1} - q_{M(\lambda)}), \\
M(\lambda) &:= \min \left\{ \ell : t^* \lambda < \sum_{j \leq \ell} \varepsilon_j \right\}, \quad \varepsilon_0 := 0.
\end{aligned} \tag{36}$$

A norma konvexitása alapján megmutatható, hogy a $\max_{\lambda} \|P'(\lambda) - Q'(\lambda)\|$ értéket P' vagy Q' közül az egyik poligon valamelyik csúcsánál vesszük. Így $d_s(P, Q)$ lineáris közelítő értéke

$$\begin{aligned}
d'_s(P, Q) &:= d_s(P', Q') = \max_{\lambda \in \Lambda} \|P'(\lambda) - Q'(\lambda)\|, \\
\Lambda &:= \left\{ \sum_{i \leq k} \delta_i / s^* : 1 \leq k \leq n \right\} \cup \\
&\quad \cup \left\{ \sum_{j \leq \ell} \varepsilon_j / t^* : 1 \leq \ell \leq m \right\}.
\end{aligned} \tag{37}$$

Alternatív módon vehetjük a görbék bármilyen L^e távolságát is. Ebben az esetben

$$\begin{aligned}
d^{(L^e)}(P, Q) &:= \left[\int_0^1 \|P(\lambda) - Q(\lambda)\|^e d\lambda \right]^{1/e} \approx \\
&\approx \left[\int_0^1 \|P'(\lambda) - Q'(\lambda)\|^e d\lambda \right]^{1/e}.
\end{aligned} \tag{38}$$

Gyakorlati célokra az L^1 lineáris közelítés és az L^2 -távolság jöhet szóba. Az ilyen módon definiált távolságok számítógépen történő kiszámítása már egyszerű rutinfeladat.

c) Kevésbé rutinfeladat, ha a görbék Hausdorff-távolságát akarjuk meghatározni²⁴:

$$d_H(A, B) := \max \left\{ \sup_{a \in A} \inf_{b \in B} \|a - b\|, \sup_{b \in B} \inf_{a \in A} \|a - b\| \right\}. \tag{39}$$

Ez a fogalom a fázistér kompakt alttereinek (különösen a rektifikálható görbéknek) igen hű leírását teszi lehetővé. Nemrégiben mutattuk meg³⁷, hogy ha egy energiafüggvény korlátos és gradiense folytonos, két stacionárius pontját összekötő bármely folytonos C_0 kezdeti görbéhez létezik olyan C^H reakcióút, melyre a

$$d_H(C_i, C^H) \rightarrow 0 \quad (i \rightarrow \infty) \tag{40}$$

egyenlet teljesül. Elméletileg előfordulhat, hogy $d_s(C_i, C^H) \not\rightarrow 0$ ha C_0 a gyújtó tartományok határait végtelen sokszor metszi. A Hausdorff-távolság közvetlen definícióját követve már publikáltunk²⁴ egy szubrutint, amely lineáris közelítésben végrehajtja ezt a számítást, de algoritmusá nagyon lassú.

Mivel a DDRP-program valamely C_0 kezdő poligonból kiindulva a rendszer IRC-jét közelítő poligonok sorozatát állítja elő, ezért az utolsó és utolsó előtti poligonok közti távolságot célszerű meghatározni valamelyik távolságdefiníció felhasználásával. Az utoljára meghatározott távolságérték alapján dönthetünk arról, hogy folytatjuk az IRC iteratív közelítését vagy leállítjuk az iterációt.

A DDRP-módszer gyorsításának lehetőségei

Mint már a cikk előbbi részében megmutattuk, a DDRP-módszer nagyon stabilis. Egyetlen hátrányként talán az említhető meg, hogy nem elég gyors. Azokban az esetekben, amikor a vizsgált energiafelületek nagyon meredek³², a konvergencia igen lassú is lehet. A továbbiakban egy meglehetősen általános eljárást³⁸ javasolunk, amely alkalmas a módszer konvergenciájának felgyorsítására. A gyorsítási eljárás azon a tényen alapul, hogy az IRC az U potenciális energiafelület szintvonalaira merőleges, ezért az U minden folytonosan differenciálható, szigorúan monoton $f(U)$ transzformációjára invariáns. Az ilyen transzformációk explicit analitikus formájának ismeretére nincs is szükségünk, elég ha $f(U)$ meredekségét ismerjük. Az elmondottaknak megfelelően a ∇U gradiens minden reakcióút-követő algoritmusban egyszerűen helyettesíthető bármilyen $\nabla f(U) = g(U) \nabla U$ kifejezéssel, ahol g tetszőlegesen választott szigorúan pozitív és folytonos függvény. A $g(U)$ függvényre a következő általános formulát javasoljuk:

$$g(U) = a[b + c(U + d)^{2n}]^{-1/k}. \tag{41}$$

Az egyenletben előforduló opcionális paraméterek a mindenkor vizsgált potenciálfelület szerint választhatók meg. Lehetséges választások például a következők:

$$\begin{aligned}
a = c = k = 1, \quad b = 0 \text{ és } n = 0,5; \\
f(U) = \ln(U + d), \\
a = b = c = 1, \quad d = 0, n = 1 \text{ és } k = 2; \\
f(U) = \sinh^{-1}(U), \\
a = b = c = 1, \quad d = 0 \text{ és } k = n = 1; \\
f(U) = \arctan(U).
\end{aligned} \tag{42}$$

Reakcióút-kereső módszerek tesztelésére gyakran használatos az MB-függvény³⁹:

$$U(x, y) = \sum_i \exp[a_i(x - x_{0i})^2 + b_i(x - x_{0i})(y - y_{0i}) + c_i(y - y_{0i})^2]. \quad (43)$$

Ismeretes, hogy az MB-függvény reakcióútja éles görbülettel rendelkezik, három minimuma és két nyeregpontra van. A reakcióút megtalálását az is megnehezíti, hogy a függvényértékek között nagy eltérések vannak. Utóbbi tulajdonságból következik, hogy igen nagy és kis gradiens értékek egyaránt előfordulnak, ami megnehezíti a felületen a megfelelő hosszúságú lépések megtalálását. A számítások kiindulópontjául válasszuk a $(-2, 0; 2, 0)$ és $(2, 0; -2, 0)$ pontokat összekötő egyenes szakaszt. Ha a DDRP-módszerrel kombinált MNDO-programmal²⁶ végezzük a potenciális energia kiszámítását, igen nagy futási időket kapunk (lásd a 4. táblázatot). Az itt használt, ϵ , η és σ értékek az irodalomban²⁸ megtalálhatók. Jelen számításainkban az egyszerűség kedvéért σ és η értékét egyenlőnek vettük. Igen kis lépéseket kellett választanunk ahhoz, hogy a fenti kiindulási poligonunkból az IRC-hez eljussunk, ezért a futási idő több, mint 21 óra volt.

4. táblázat

A Müller-Brown függvény reakcióútjának meghatározása gyorsítás nélkül

ϵ	$\eta = \sigma$	Megjegyzés	Futási idő (s)
0,1	0,03	Nem konvergál	—
0,1	0,01	Nem konvergál	—
0,0	0,003	Nem konvergál	—
0,1	0,001	Nem konvergál	—
0,1	0,0003	Nem konvergál	—
0,1	0,0001		75673 \approx 21 óra

5. táblázat

A Müller-Brown függvény reakcióútjának meghatározása logaritmikus transzformációval történő gyorsítással

ϵ	$\eta = \sigma$	Megjegyzés	Futási idő (s)
0,1	0,1	Diffúz vonalak	—
0,1	0,03	Diffúz vonalak	—
0,1	0,01		2680 \approx 45 perc
0,1	0,003		9187 \approx 2,5 óra

Hatékonyan meggyorsította a reakcióút megtalálását, amikor az MB-függvényre $\ln(U + d)$ vagy $\sinh^{-1}(U)$ típusú transzformációt alkalmaztunk. A $\ln(U + 160)$ transzformáció a futási idő drasztikus csökkenését eredményezte (5. táblázat). A 160 értékű additív állandó szerepe itt csupán annyi,

hogy általa a logaritmus argumentumának pozitívítását kikényszerítjük. Még kedvezőbbnek bizonyult amikor a $\sinh^{-1}(U)$ transzformációt alkalmaztuk (6. táblázat). Megjegyezzük, hogy elképzelhetőnek tartjuk gyorsító eljárásunk más módszereknél való felhasználhatóságát is.

6. táblázat

A Müller-Brown függvény reakcióútjának meghatározása area szinusz hiperbolikus függvényvel történő gyorsítással

ϵ	$\nu = \sigma$	Megjegyzés	Futási idő (s)
0,1	0,3	Dimenzió-túllépés	—
0,1	0,1	Diffúz vonalak	—
0,1	0,03		354 \approx 6 perc
0,1	0,01		785 \approx 13 perc
0,1	0,003		2939 \approx 49 perc

Kiegészítő illusztrációs anyagok (közelítő görbék, további táblázatok stb.) kérésre rendelkezésre állnak.

Köszönetet mondunk az Országos Tudományos Kutatási Alapnak a téma (OTKA 4202 sz.) támogatásáért.

Összefoglalás

A jelen cikkben új globális reakcióútkereső eljárásunkat (a dinamikusan definiált reakcióút — DDRP — módszert) mutatjuk be. Az eljárás bármilyen matematikai függvény ill. szemipirikus/ab iníció kvantumkémiai vagy konvencionális módszerrel számított potenciális energia hiperfelület tetszés szerinti minimumait összekötő IRC/reakcióút meghatározására alkalmas. Az eljárás előnye más — elsősorban lokális — módszerekkel összehasonlítva szinte robosztus stabilitása és nagyfokú párhuzamosíthatósága. Utóbbi tulajdonsága azért is említésre méltó, mert a módszer jelenlegi egyetlen hátránya nagy futásiidő-igénye, ami a párhuzamosítással — reményeink szerint a közeljövőben jelentősen — csökkenthető lesz. Absztrakt matematikai tesztfüggvényeken vizsgáljuk a paraméterválasztás hatását a futási időkre, továbbá elemezzük az iteráció konvergenciájának kérdését. Bemutatunk olyan függvénytranszformációkat, amelyekkel a futási idő jelentősen csökkenthető. A DDRP-módszer alkalmazását háromatomos kollineáris kémiai rendszerek példáján is bemutatjuk. A módszer stabilitását nagyon meggyőző módon szemléltetjük egyszerű kémiai rendszereken.

The dynamically defined reaction path (DDRP) method for path-following of chemical reactions. Gy. Dömötör, M.I. Bán and L.L. Stachó

For path-following of chemical reactions a new global procedure is presented. This procedure is suitable for the determination of any IRC/reaction path connecting minima of either a mathematical function or the potential energy hypersurface of chemical reactions calculated by any conventional or semiempirical/ab initio quantum chemistry method. Advantages of the method are its robust stability and high parallelizability. Utilizing the latter feature, a drastical reduction in run time, the copious length of which is now the only disadvantage of the procedure, is expected. Using some abstract mathematical functions, the effect of program controlling parameters on run time was studied and the convergence criteria of the iteration procedure were analysed. For accelerating the convergence a general procedure was proposed by which the run time could be drastically reduced. The use and the stability of the DDRP method are illustrated also on the examples of some triatomic collinear chemical systems.

IRODALOM

- 1 (a) I. Bálint, M. I. Bán: Theor. Chim. Acta, 63. 255. 1983. (b) I. Bálint, M. I. Bán: Int. J. Quantum Chem., 25. 655. 1984, és a bennük levő hivatkozások.
- 2 P. Jørgensen, J. Simons: Geometrical Derivatives of Energy Surfaces and Molecular Properties. Reidel, Dordrecht, 1985.
- 3 P. G. Mezey: Potential Energy Hypersurfaces. Elsevier, Amsterdam, 1987.
- 4 K. Fukui: J. Phys. Chem., 74. 4161. 1970.
- 5 A. Tachibana, K. Fukui: Theor. Chim. Acta, 49. 321. 1978.
- 6 K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki: J. Chem. Phys., 66. 2153. 1977.
- 7 J. W. McIver, A. Komornicki: J. Am. Chem. Soc., 96. 5798. 1974.
- 8 I. Bálint, M. I. Bán: Int. J. Quantum Chem., 24. 161. 1983.
- 9 D. A. Liotard, J.-P. Penot: in Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena, (J. Della Dora, J. Demongeot and B. Lacolle, Eds.), Springer, Berlin, 1981.
- 10 D. A. Liotard: Int. J. Quantum Chem., 43. 723. 1992.
- 11 L. R. Pratt: J. Chem. Phys., 85. 5045. 1986.
- 12 R. Elber, M. Karplus: Chem. Phys. Letters, 139. 375. 1987.
- 13 A. Ulitsky, R. Elber: J. Chem. Phys., 92. 1510. 1990.
- 14 S. Fischer, M. Karplus: Chem. Phys. Letters, 194. 252. 1992.
- 15 L. L. Stachó, M. I. Bán: J. Math. Chem., 17. 377. 1995.
- 16 L. L. Stachó, M. I. Bán: Theor. Chim. Acta, 83. 433. 1992.
- 17 P. G. Mezey: Theor. Chim. Acta, 58. 309. 1981.
- 18 P. G. Mezey: Theor. Chim. Acta, 62. 133. 1982.
- 19 A tétel kimondásánál a vektorterekre és differenciáloperátorokra vonatkozóan a tiszta matematikában használatos jelölések szerepelnek: \mathbb{R}^n a szokásos n -dimenziós euklideszi tér az $x := (x_1, \dots, x_n)$ pontokkal és az $\|x\| := (\sum_{k=1}^n x_k^2)^{1/2}$ normával. Az n -változós f függvény ($f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$) gradiensét az x pontban $Df(x)$ -szel jelöljük. A $(\partial^2 f / \partial x_j \partial x_k | x)_{j,k=1}^n$ által definiált Hess-mátrixot $D^2 f(x)$ -szel jelöljük. Az analitikus vektorterek konvencióival összhangban, az \mathbb{R}^n n -dimenziós vektortér valamely p pontjában feltelezünk egy $V(p) = (v_1(p), \dots, v_n(p))$ vektort, és azt formálisan a következőképpen jelöljük: $V(x)\partial/\partial x$. Szintén az analitikus vektorterek kalkulációjából szükséges ismernünk az exponenciális fogalmát. Ha adott egy $V(x)\partial/\partial x$ vektortér és egy z pont, a $t \mapsto \exp(tV(x)\partial/\partial x)z$ a $d/dtx(t) = V(x(t))$; $x(0) = z$ kezdetiérték-probléma maximális megoldása.
- 20 L. L. Stachó, M. I. Bán: J. Math. Chem., 11. 405. 1992.
- 21 J. Guckenheimer, Ph. Holmes: Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems and Bifurcations of Vector Fields. Applied Math. Sci. Vol. 42, Springer, NY, 1986.
- 22 J. Palis, W. de Melo: Geometric Theory of Dynamical Systems. Springer, NY, 1980.
- 23 C. L. Siegel: Nachr. der Acad. Wiss. Göttingen, p. 21. 1952.
- 24 L. L. Stachó, M. I. Bán: Computers Chem., 17. 21. 1993.
- 25 L. L. Stachó, M. I. Bán: Theor. Chim. Acta, 84. 535. 1993.
- 26 Gy. Dömötör, L. L. Stachó, M. I. Bán: DDRP-1. QCPE program, QCMP #149, 1995.; QCPE Bulletin 15(4). 64. 1995.
- 27 H. B. Schlegel: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90. 1569. 1994.
- 28 Gy. Dömötör, M. I. Bán, L. L. Stachó: J. Comp. Chem., 14. 1491. 1993.
- 29 W. Thiel: QCPE program #353: Molecular Orbital Calculations by the MNDO Method with Geometry Optimization.
- 30 Gy. Dömötör, T. Körtvélyesi, M. I. Bán, T. Csendes, L. L. Stachó: nem-közölt eredmények.
- 31 Gy. Dömötör, M. I. Bán, L. L. Stachó: nem-közölt eredmények.
- 32 M. I. Bán, Gy. Dömötör, L. L. Stachó: J. Mol. Struct. (Theochem), 311. 29. 1994.
- 33 J. J. P. Stewart: MOPAC 6.0, QCPE program, #455, 1990.
- 34 Gy. Dömötör, M. I. Bán, L. L. Stachó: Poszter, a 8. Nemzetközi Kvantumkémiai Kongresszuson (1994. június 19-23., Prága, Cseh Köztársaság) bemutatva; J. Comp. Chem., 17. 289. 1996.
- 35 T. Körtvélyesi, Gy. Dömötör, M. I. Bán, L. L. Stachó: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90. i oldal 1994; Poszter, a The Royal Society of Chemistry Faraday Division által rendezett 29. szimpóziumon (1993. december 15-17., Oxford, Egyesült Királyság) bemutatva.

- ³⁶ *L. L. Stachó, Gy. Dömötör, M. I. Bán*: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90. i oldal, 1994: Részleteiben bemutatva a The Royal Society of Chemistry Faraday Division 29. szimpóziumán (1993. december 15–17., Oxford, Egyesült Királyság).
- ³⁷ *L. L. Stachó, M. I. Bán*: Részleteiben bemutatva a 8. Nemzetközi Kvantumkémiai Kongresszuson (1994. június 19–23., Prága, Cseh Köztársaság).
- ³⁸ *L. L. Stachó, Gy. Dömötör, M. I. Bán*: J. Mol. Struct. (Theochem), 337. 99. 1995.
- ³⁹ *K. Müller, L. D. Brown*: Theor. Chim. Acta, 53. 75. 1979.
- Szeged, JATE Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1995. X. 3.
Közlésre elfogadtuk: 1996. III. 20.