

J5

FJD
B10

TK 39.926

1972
international book year



KFKI-72-16

Sütő A.

A SZIMPLEX MÓDSZER
EGY KVANTUMKÉMIAI ALKALMAZÁSA

Hungarian Academy of Sciences

CENTRAL
RESEARCH
INSTITUTE FOR
PHYSICS



BUDAPEST

200.08 37

2017



KFKI-72-16

A SZIMPLEX MÓDSZER EGY KVANTUMKÉMIAI ALKALMAZÁSA

Sütő András

Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest
Szilárdtestfizikai Főosztály

KIVONAT

A jelen cikk röviden ismerteti a nemlineáris programozásban és a kísérlettervezésben használatos egyik szélsőérték-kereső módszert, a szimplex eljárást, és bemutatja az alkalmazását egy egyszerű esetben.

ABSTRACT

This paper provides a brief review of the simplex method, a sort of extremalization used in the non-linear programming and planning experiments. The application of it is presented in a simple case.

РЕЗЮМЕ

Статья является коротким обзором метода симплекса, являющегося разновидностью экстремализацией, применяемого в области нелинейного программирования и планирования экспериментов. Представлено применение метода в одном простом случае.

I. A SZIMPLEX MÓDSZER

A molekulák kötési energiáit kiszámoló eljárásokat gyakran alkalmazzák a molekulák geometriai jellemzőinek - vegyérték- és rotációs szögek, atomtávolságok - becslésére. A módszerekkel szemben támasztott követelmények egyike éppen az, hogy az ilyen számolások a kísérleteknek megfelelő eredményeket adjanak. Ha egy módszert ebből a szempontból akarunk megítélni, vagy ha alkalmasságát nem vitatva a nyert geometriából további következtetéseket akarunk levonni, fontos, hogy a vizsgálatot korrekten végezzük el. Ehhez a molekula kötési energiáját általában több - ha nem is az összes - geometriai változó függvényében kell minimalizálni. Ebben a közleményben ismeretjük a nem lineáris szélsőérték-keresés szimplex módszerét és ennek egy egyszerű alkalmazását.

Ez a módszer a determinisztikus, gradiens nélküli extremalizáló eljárások közé sorolható [1,2]. Kísérleti hibával terhelt függvény szélsőértékének keresésére is alkalmas /optimalizáló kísérletek tervezése vagy adaptáló optimalizálás [3,4]/. Egy közelmúltban megjelent közleményben fémhártyák konformációanalízisében való felhasználásáról számolnak be [5]. A módszer lényege a következőkben foglalható össze.

Tegyük föl, hogy egy n -változós függvény $f(\underline{x}) = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ értékeit a változók egy tartományán ki tudjuk számolni. A függvény alakját nem ismerjük, és meg kell határoznunk pl. a minimumhelyét, ha ez létezik. A függvényértékeket bizonyos pontokban kiszámoljuk. Ezek a pon-

tok az n változó terében egy $n+1$ csucsu alakzatot, szimplexet alkotnak. Az alakzat nem elfajuló: a csúcspontokat összekötő vektorok n -dimenziós teret feszítenek ki. Különnemű változók esetén célszerű a változókat dimenziómentessé transzformálni és az egységeket úgy megadni, hogy egyenlő lépések a különböző tengelyek mentén azonos nagyságrendű változásokat okozzanak a függvényértékben. Választható a szimplex szabályosnak /szabályos háromszög, tetraéder/; ez pl. a kísérlettervezésnél különösen előnyös. Egy ilyen origó középpontú szabályos szimplex csucsainak koordinátái vannak az alábbi mátrix soraiban

$$\begin{pmatrix} r_1 & r_2 & r_3 & \dots & r_n \\ -R_1 & r_2 & r_3 & \dots & r_n \\ 0 & -R_2 & r_3 & \dots & r_n \\ 0 & 0 & -R_3 & \dots & r_n \\ \vdots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -R_n \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} r_i &= 1/\sqrt{2i(i+1)}; & R_i &= i \cdot r_i \\ i &= 1, \dots, n \end{aligned} \quad /1/$$

Igy felépített alakzatunk az ún. induló szimplex. Ennek a pontjait fogjuk rendre új pontokkal felváltani úgy, hogy az újonnan kapott szimplexek mind közelebb kerüljenek a minimumhoz. Az elv ez: 1. csak jobb pontra cserélünk, 2. a jobbra cserélhetőek közül a legrosszabbat cseréljük ki. Ennek érdekében az induló szimplex csucsáiban kiszámoljuk a függvényértékeket és ezek nagysága szerint rendezzük a pontjainkat:

$$f_0 < f_1 < \dots < f_n, \quad f_i = f(\underline{x}_i) = f(x_{i1}, \dots, x_{in}) \quad /2/$$

A legrosszabb pontnak \underline{x}_n a többi súlypontjára vonatkozó tükröképét vesszük

$$x_{nj}^* = \frac{2}{n} \sum_{k=0}^{n-1} x_{kj} - x_{nj} \quad /3/$$

Az új pontban kiszámoljuk a függvényértéket. Ha

$$f_n^* < f_n \quad , \quad /4/$$

az \underline{x}_n -et elhagyjuk, helyette \underline{x}_n^* -ot tartjuk meg. A pontokat újrarendezzük a függvényértékek szerint, és megismételjük az előző eljárást. Ha /4/ nem teljesül, azaz a legrosszabb pont tükörképe a legrosszabb pont az új szimplexben, akkor csökkenő indexek szerint haladva azt az \underline{x}_i -t tükrözzük, amelyre először teljesül, hogy

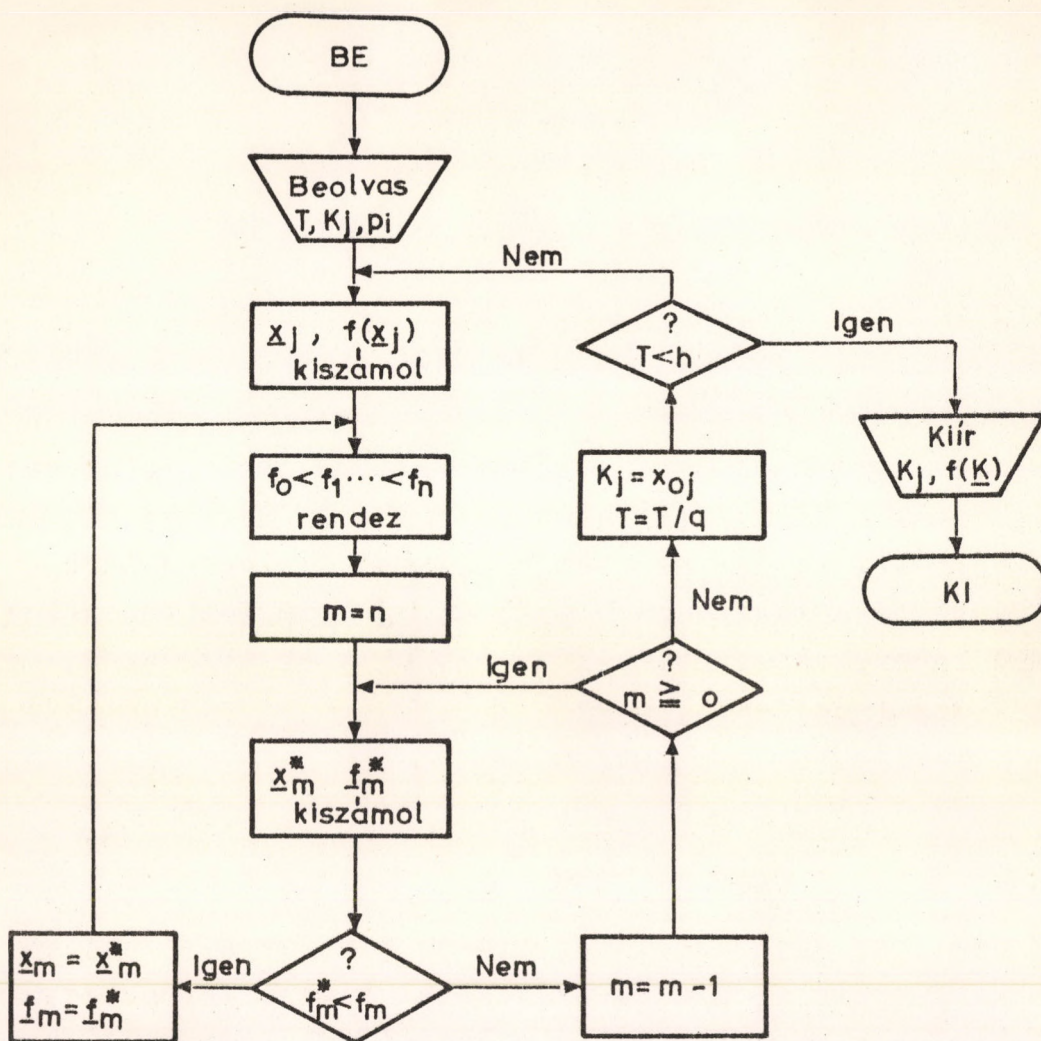
$$f_i^* < f_i \quad /5/$$

Ha /5/ nem igaz egyetlen $i=0, \dots, n$ -re sem, az eljárást befejezzük. A nyert \underline{x}_0 minimumhely körül kisebb lépésközzel folytathatjuk a keresést, amíg a kívánt pontosságot el nem érjük. A mondottakat a folyamatábra foglalja össze.

Maximumkereséshez az eljárást értelemszerűen módosítjuk, vagy a függvény negatívját minimalizáljuk.

A szimplex torzulásához vezet, de gyorsíthatja a célbaérést egy módosítás: az elhagyandó pontot a többieknek a függvényértékekkel súlyozott közepére tükrözzük, pontosabban az új szimplexcsucs az

$$x_{ni}^* = 2 \frac{\sum_{k=0}^{n-1} (f_n - f_k) x_{ki}}{\sum_{k=0}^{n-1} (f_n - f_k)} - x_{ni} \quad /3a/$$



T : 2 SZIMPLEX-CSÚCS TÁVOLSÁGA.

$\underline{K} = (K_1, \dots, K_j, \dots, K_m)$ AZ INDULÓ SZABÁLYOS SZIMPLEX SÚLYPONTJA.

p_i : A SZIMPLEXNEK A KOORD. TENGELYEKHEZ VISZONYÍTOTT ÁLLÁSÁT ADJÁK MEG.

$q > 1$: A LÉPÉSKÖZ CSÖKKENTÉS PARAMÉTERE.

h : A LEGKISEBB SZIMPLEX MÉRET JELLEMZŐJE.

FOLYAMATÁBRA A SZIMPLEX MINIMUMKERESÉSHEZ.

egyenlet szerint veendő.

Az alábbi példában az új pontokat kézzel számoltuk ki. Az eljárás könnyen programozható [6,7].

II. SZÁMOLÁS PIRIDINIUM-PIRIDINEN

Az előbb mondottak egyszerű alkalmazásaként a piridinium-piridinen vegettünk el egy számolássorozatot [8]. A hidrogénkötéses komplexet eleve egysíkúnak és lineárisnak vettük föl /1. ábra/; a két változó a N...N ill. a H-N távolság, a minimalizálandó függvény a komplex teljes kötési energiája, amelyet az alkalmazott ún. extended Hückel-közelítésben [9] az összes elektronenergia ad meg. Ezen a rendszeren egy másik kvantumkémiai módszerrel már végeztek számolást [10]. Ebben 1.05 angströmön rögzített H-N távolság esetén a molekulákat közelítve nem adódik minimális energia; mintegy 5 angströmtől az energia monoton nő.

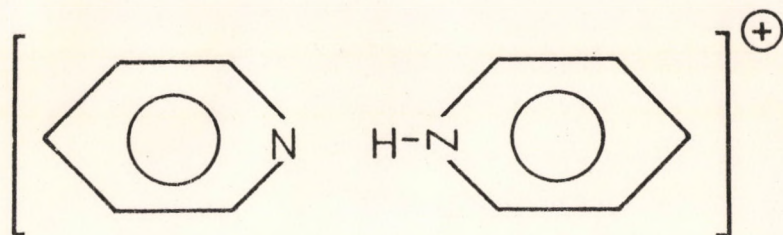
Esetünkben a két változó variációs intervalluma angströmben

N...N: 2.0-5.0

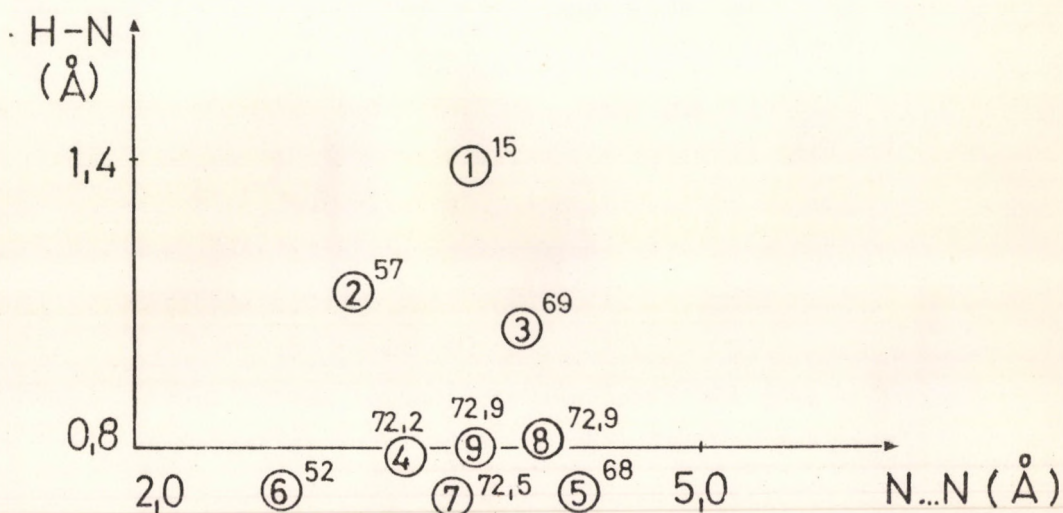
H-N: 0.8-2.0

A 2. ábra mutatja a vizsgált pontokat és bennük a függvényértékeket. A variációs intervallumok azonos hosszúságúra vannak transzfomálva. Mivel a 0.8 Å-ös kötéshossz érdekesnek bizonyult, a vizsgálat kissé túlnyulik ezen az értéken. Az ábra nem "tisztá" szimplex képe: léptékcsoökkentéssel és hat pontra illesztett másodfokú felület szélsőérték-helyeként nyert pontokat is tartalmaz.

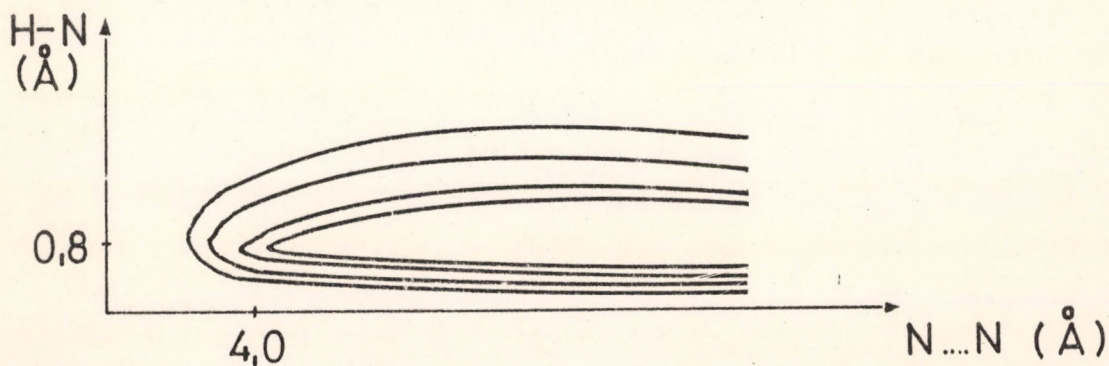
Látható, hogy 0.8 Å H-N távolságnál az energia csaknem állandó. Mivel ennél az értéknél a szeparált piridin és piridinium energiáinak összege ugyanekkora, kis intuícióval a 3. ábra által mutatott szintvonalakat rajzolhattuk meg. Módszerünk szerint tehát az így fölvetett piridinium-piridin nem stabil, a piridiniumban a hidrogén 0.8 Å-re van a nitrogentől.



1. ÁBRA. PIRIDIINIUM - PIRIDIN. FELTEVÉS A GEOMETRIÁRA.



2. ÁBRA. KÉT-VÁLTOZÓS, SZIMPLEX MINIMUM KERESÉS. A KARIKÁK FÖLÉ IRT SZÁMOK SZÁZAD eV-öt JELENTENEK. AZ ENERGIA EGÉSZ RÉSZE: -1003. eV.



3. ÁBRA. A PIRIDIINIUM - PIRIDIN - KOMPLEX ENERGIAJÁNAK SZINTVONALAI.

KÖSZÖNETEMET

fejezem ki Hegyháti Magdolna tudományos munkatársnak a kvantumkémiai számolásban nyújtott segítségért; Holderith József egyetemi docensnek a kísérlettervezés és optimalizálás témakörében tőle hallottakért.

HIVATKOZÁSOK

- [1] Benedek P., László A.: A vegyészmérnöki tudomány alapjai. Műsz. Kk., Budapest 1964, 375. lap
- [2] Pallai Iván: Akadémiai doktori értekezés, MTA AKI Közlemények 1967, 13
- [3] В.В. Налимов, Н.А. Чернова: Статистические методы планирования экстремальных экспериментов Изд. "Наука" 1965
- [4] В.Г. Горский, В.З. Бродский в книге "Новые идеи в планировании эксперимента" под редакцией Налимова Изд. "Наука" 1969
- [5] B. Maigret, B. Pullman, D. Peratria: J. Theoret. Biol. 31, 269 /1971/
- [6] J.A. Nelder, R. Mead, Comput. J. 7, 308 (1965)
- [7] J.P. Chandler, Simplex Method, Quantum Chemical Program Exchange, Indiana University, 1969
- [8] Sütő András, Szakdolgozat, 1971
- [9] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)
- [10] Sabin, Int. J. Quant. Chem. II. 23 (1968)

Kiadja a Központi Fizikai Kutató Intézet
Felelős kiadó: Tompa Kálmán, a KFKI
Szilárdtestfizikai Tudományos Tanácsának elnöke
Szakmai lektor: Vasvári Béla
Példányszám: 85 Törzsszám: 72-6414
Készült a KFKI sokszorosító üzemében,
Budapest,
1972. február hó

