

Belső koordináták és ortogonalitás Császár és Pulay GDIIS módszerében

Internal coordinates, orthogonality and the GDIIS method of Császár and Pulay

Dr. PONGOR¹ Gábor H.C. egyetemi docens, EÖRI² János tanár, doktorandusz

¹Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A, +36308063000, fax: +3613722592, intezet@chem.elte.hu, <https://chemistry.elte.hu/>

²Hunfalvy János Két Tanítási Nyelvű Közgazdasági Technikum, 1011 Budapest, Ponty u. 3, +36303696354, fax: +3615503944, iskola@hunfalvi.com, <https://www.hunfalvy-szki.hu/>

ABSTRACT

The use of internal coordinates is an interesting topic both in vibrational calculations and in quantum chemistry. The system of the valence-type internal coordinates provides the most significant and physically meaningful description of the vibrational potential energy. In quantum chemical calculations the Cartesian coordinates are used directly, however the internal coordinates are especially suitable for accurately characterizing and specifying the equilibrium structures of the molecules. Császár and Pulay have shown in their classical paper (Császár P, Pulay P, (1984) J Mol Struct 114:31) that the determination of the equilibrium structures is very effective using internal coordinates appropriately. The Hessian matrix could be very well approximated with a simple diagonal matrix in terms of suitable internal coordinates. In this presentation, we use simple linear algebraic tools to show that the system of unit vectors of the internal coordinates is not orthogonal. This unusual conclusion, previously published by us, have been somewhat corrected and propose a small modification for the GDIIS method.

Keywords: Internal coordinates, Non-orthogonal, Pseudoinverse, B-matrix, GDIIS

KIVONAT

A belső koordináták alkalmazása érdekes terület mind a rezgési számítások, mind a kvantumkémia tárgykörében. A vegyérték-típusú belső koordináták a rezgési potenciális energia legjelentősebb, fizikailag jelentéssel bíró leírását szolgáltatják. A kvantumkémiai számításokban ugyan közvetlenül a Descartes-féle koordinátákat alkalmazzuk, azonban a belső koordináták különösen előnyösek a molekulák egyensúlyi szerkezetének pontos leírására. Császár és Pulay klasszikus cikkükben (Császár P, Pulay P, (1984) J Mol Struct 114:31) kimutatták, hogy az egyensúlyi geometriák meghatározásakor is igen hasznos megfelelő belső koordináták használata. A Hesse-mátrix nagyon jól közelíthető egy egyszerű diagonális mátrixszal, ha alkalmas belső koordinátákat választunk. Ebben az előadásban egyszerű lineáris algebrai tárgyalással megmutatjuk, hogy a belső koordináták egységvektorainak rendszere nem ortogonális. Ezt a szokatlan következtetésünket korábban ugyan már közöltük, de most javított alakban adjuk meg, és a GDIIS eljárás kismérvű módosítását javasoljuk.

Kulcsszavak: belső koordináták, nem-ortogonális, pszeudoinverz, B-mátrix, GDIIS

