

Alsó becslés molekulák energiaszintjeihez

Szakdolgozat
Vegyész mesterszak

Tóth Zsuzsanna

Témavezető: Szabados Ágnes
Elméleti Kémia Laboratórium



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
Természettudományi Kar
Kémia Intézet

2014

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	5
2	Matematikai alapok	7
2.1.	Definíciók és tételek funkcionálanalízisből	7
2.1.1.	Normált terek	8
2.1.2.	Hilbert-terek	9
2.1.3.	A $H^1(\mathbb{R}^N)$ tér	11
2.2.	Az elektronikus Hamilton-operátor	13
3	Irodalmi áttekintés	15
3.1.	Becslés szórásnégyzettel	15
3.2.	Belső projekció	17
3.3.	Löwdin közrefogó függvénye	20
3.3.1.	A belső projekció és a közrefogó függvény összekapcsolása	24
4	Felhasznált számítási módszerek	27
4.1.	A Davidson-algoritmus	27
4.2.	Mayer-ortogonalizáció	28
4.3.	Közelítő invertálás	29
4.4.	Az alkalmazott kvantumkémiai számítási módszerek	29
5	Eredmények	31
5.1.	Variációs elv	31
5.1.1.	Variációs elv a közrefogó funkcionálra	31
5.1.2.	A közrefogó funkcionál variálása altérben	33

5.2.	Melyik a jobb? Az alsó korlát vagy a várható érték?	36
5.3.	Az alsó korlát maximálása	37
5.3.1.	Hullámfüggvény javítása alsó korláttal	39
5.4.	Energia formulák ekvivalenciája	41
5.4.1.	Kapcsolat a CEPA0 energiával	43
5.5.	A közrefogó függvény és a Temple-féle alsó korlát kapcsolata	44
5.6.	Közelítő invertálás alkalmazása	47
5.6.1.	Számítások minimális bázison	48
5.6.2.	Számítások 6-31G bázison	51
6	Összefoglalás	55
7	Summary	57

1. fejezet

Bevezetés

Dolgozatomban atomok és molekulák Hamilton-operátorának sajátérték problémájával foglalkozom a Born-Oppenheimer közelítés keretei között. A variációs elven alapuló közelítő kvantumkémiai módszerek mindig egy felső becslést adnak a sajátértékekhez. Ha alsó becslést is ismernénk, akkor ezzel közre lehetne fogni az energiaszinteket. Ennek az egyszerű elképzelésnek a megvalósítása nehézkes, mert a kvantumkémiai irodalomban nem található egyszerűen számítható és kellően szoros alsó becslés.

Dolgozatomban az irodalomban ismert közrefogó függvényből indultam ki, amely felső becsléshez alsót rendel és viszont. Beláttam, hogy a közrefogó függvény által kapott alsó korlát variációs, vagyis stacionárius a Hamilton-operátor sajátfüggvényeinél. A variációs tulajdonságból következően a közrefogó függvény egyre jobb próbafüggvénnyel számolva, egyre jobb becslést ad. Így lehetőség van arra, hogy az alsó korlát maximálásának elvén számoljunk hullámfüggvényt és szoros alsó korlátot.

A közrefogó függvénnyel számított alsó korlát és így az ennek maximálásán alapuló eljárás igen számításigényes. Azt tapasztaltuk, hogy egy adott hullámfüggvénnyel számolt alsó korlát sokkal jobb közelítés, mint ugyanezzel a hullámfüggvénnyel számolt várható érték. Ez lehetőséget ad arra, hogy olyan közelítéseket keressünk amelyek csökkentik a számításigényt és a várható értékkel összemérhető pontosságú alsó becsléshez vezetnek.

2. fejezet

Matematikai alapok

Dolgozatomban számos olyan matematikai fogalmat használok, amit kémiai tanulmányaim során nem vagy csak felületesen tanultam. Az elméleti kémiai irodalomban sem mindig szabatos alapvető fogalmak használata. Ezért szükségesnek érzem, hogy részletes matematikai bevezetőt írjak a szakdolgozatomhoz.

2.1. Definíciók és tételek funkcionálanalízisből

A kvantummechanikában a fizikai mennyiségekhez önadjungált operátorokat rendelünk, amelyek egy absztrakt Hilbert-téren vannak értelmezve. Ebben a fejezetben igyekszem összeszedni az összes Hilbert-terekkel kapcsolatos fogalmat és tételt, amit a dolgozat későbbi részeiben – általában említés nélkül – használok. Ehhez szükségem lesz normált terekkel kapcsolatos fogalmakra is. A fejezet végén a $H^1(\mathbb{R}^N)$ Szoboljev-teret vezetem be, azért, hogy ne csak „absztrakt” Hilbert-terekben vizsgálódjunk, hanem pontosan meg tudjuk mondani hol van értelmezve egy molekula Hamilton-operátora. A definíciókat és tételeket kis módosítással az [1] és [2] elektronikusan is elérhető jegyzetekből vettem át. Ugyanitt megtalálhatók a tételek bizonyításai.

2.1.1. Normált terek

Jelölés. $\mathbb{R}$ jelöli a valós számokat, $\mathbb{R}^+$ a pozitív valós számokat és $\mathbb{C}$ a komplex számokat.

2.1. Definíció. Legyen $\mathcal{X}$ vektortér $\mathbb{C}$ felett. Egy $\|\cdot\| : \mathcal{X} \rightarrow \mathbb{R}^+$ függvényt normának nevezünk, ha a következők teljesülnek:

(a) minden $x \in \mathcal{X}$: $\|x\| \geq 0$ és $\|x\| = 0$ pontosan akkor, ha $x = 0$,

(b) minden $c \in \mathbb{C}$ és $x \in \mathcal{X}$ esetén $\|cx\| = |c| \cdot \|x\|$,

(c) minden $x, y \in \mathcal{X}$ esetén $\|x + y\| \leq \|x\| + \|y\|$.

Az $(\mathcal{X}, \|\cdot\|)$ párt normált térnek nevezzük.

2.2. Definíció. Egy normált tér teljes, ha benne minden Cauchy-sorozat konvergens.

Jelölés. Egy $A : \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{Y}$ leképezés értelmezési tartománya $\mathcal{D}(A)$ és $\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{X}$.

2.3. Definíció. Egy $A : \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{Y}$ leképezést korláatosnak nevezünk, ha van olyan $M \geq 0$, hogy

$$\|Ax\| \leq M\|x\| \quad \forall x \in \mathcal{D}(A)$$

.

A korlátosság szemléletesen azt jelenti, hogy a leképezés egy vektort maximum egy konstansszorása nyújt meg.

2.4. Definíció. Egy $A : \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{Y}$ korlátos lineáris leképezés normája:

$$\|A\| = \sup_{x \in \mathcal{D}(A)} \frac{\|Ax\|}{\|x\|}$$

.

2.5. Definíció. $\mathcal{X}$ sűrű $\mathcal{Y}$ -ban, ha minden $y \in \mathcal{Y}$ esetén $y \in \mathcal{X}$ vagy y torlódási pontja $\mathcal{X}$ -nek.

2.6. Definíció. Egy normált tér szeparábilis, ha van megszámlálható sűrű altere.

2.1.2. Hilbert-terek

2.7. Definíció. Legyen $\mathcal{H}$ vektortér $\mathbb{C}$ felett. Egy $\langle \cdot, \cdot \rangle : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{R}$ függvényt skalárszorzatnak nevezünk, ha minden $x, y \in \mathcal{H}$ esetén:

(a) az $x \rightarrow \langle x, y \rangle$ leképezés lineáris,

(b) $\langle y, x \rangle = \langle x, y \rangle^*$,

(c) $\langle x, x \rangle \geq 0$ és $\langle x, x \rangle = 0$ pontosan akkor, ha $x = 0$.

A $(\mathcal{H}, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ párt skalárszorzattérnek nevezzük.

2.1. Állítás. Az $\|x\| = \sqrt{\langle x, x \rangle}$ képlet normát definiál $\mathcal{H}$ -n. Ezt a normát a skalárszorzat által indukált normának nevezzük.

2.8. Definíció. A $(\mathcal{H}, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ skalárszorzatteret Hilbert-térnek nevezzük, ha $\mathcal{H}$ az indukált normával teljes.

2.9. Definíció. Egy $\{e_n\} \subset \mathcal{H}$ vektorsorozat teljes rendszer, ha minden $x \in \mathcal{H}$ esetén fennáll a következő: ha x merőleges minden e_n -re, akkor $x = 0$.

2.2. Állítás. Egy Hilbert-tér pontosan akkor szeparábilis, ha van benne teljes ortonormált rendszer.

Kvantumkémiában gyakran keressük a hullámfüggvényt ismert függvények lineáris kombinációjaként. Ehhez feltételezzük, hogy a Hilbert-tér, amiben dolgozunk szeparábilis és a lineáris kombinációhoz használt függvények bázist alkotnak.

2.3. Állítás. $y \in \mathcal{H}$ esetén a

$$\phi_y : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}, \quad \phi_y x = \langle x, y \rangle$$

leképezés lineáris, korlátos és $\|\phi_y\| = \|y\|$.

2.10. Definíció. A $\mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$ korlátos lineáris leképezések halmazát $\mathcal{H}$ duális terének nevezzük és $\mathcal{H}^*$ -gal jelöljük.

2.4. Állítás (Riesz reprezentációs tétele). Minden $\phi \in \mathcal{H}^*$ leképezéshez létezik egyetlen olyan $y \in \mathcal{H}$, hogy $\phi = \phi_y$.

Riesz tétele azt mondja ki, hogy a $\mathcal{H}^*$ duális tér minden eleme reprezentálható egy $\mathcal{H}$ -beli elemmel és a $\mathcal{H}^*$ -beli elem hatása egy $\mathcal{H}$ -belire skaláris szorzatként számolható.

2.5. Állítás. *Ha $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ korlátos lineáris leképezés, akkor létezik $\tilde{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ korlátos kiterjesztése, hogy $\mathcal{D}(\tilde{A}) = \mathcal{H}$.*

Jelölés $A \in B(\mathcal{H})$, ha $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ korlátos lineáris leképezés és $\mathcal{D}(A) = \mathcal{H}$.

2.6. Állítás. *Bármely $A \in B(\mathcal{H})$ esetén létezik egyetlen olyan $A^\dagger \in B(\mathcal{H})$, melyre*

$$\langle Ax, y \rangle = \langle x, A^\dagger y \rangle \quad \forall x, y \in \mathcal{H}.$$

Az $A^\dagger$ operátort az A adjungáltjának nevezzük.

A kvantummechanikai operátorok általában nem korlátosak, például a koordináta operátornak minden valós szám sajátértéke, a kinetikus energia operátornak pedig minden pozitív valós szám. Egy nem korlátos lineáris operátor adjungáltját is lehet értelmezni, de ügyelni kell az értelmezési tartományokra:

2.11. Definíció. *Legyen $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ sűrűn definiált (azaz $\mathcal{D}(A)$ sűrű $\mathcal{H}$ -ban). Ekkor A adjungáltja az az operátor, melyre*

$$\mathcal{D}(A^\dagger) = \{y \in \mathcal{H} : \exists y^* \in \mathcal{H}, \text{ hogy } \langle Ax, y \rangle = \langle x, y^* \rangle \quad \forall x \in \mathcal{D}(A)\}, \text{ és}$$

$$A^\dagger y = y^* \quad \forall y \in \mathcal{D}(A^\dagger).$$

Az adjungált operátor egyértelműségéhez szükséges, hogy A sűrűn definiált legyen.

2.12. Definíció. *Egy $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ operátor önadjungált, ha $A = A^\dagger$.*

2.7. Állítás. *Egy $A \in B(\mathcal{H})$ önadjungált operátor sajátértékei valósak és a különböző sajátértékekhez tartozó sajátvektorok ortogonálisak.*

2.13. Definíció. *Egy $P \in B(\mathcal{H})$ operátor projektor, ha létezik $\mathcal{K} \subset \mathcal{H}$ zárt altér, hogy minden $x \in \mathcal{H}$ esetén $Px \in \mathcal{K}$.*

2.8. Állítás. *Egy $P \in B(\mathcal{H})$ operátor pontosan akkor projektor, ha idempotens (azaz egyenlő a négyzetével) és önadjungált.*

Dolgozatomban a Dirac-féle bra-ket formalizmust fogom használni.

Jelölés. A bra-vektorok $\mathcal{H}^*$ elemei és jelölésük: $\langle \cdot |$.

A ket-vektorok $\mathcal{H}$ elemei és jelölésük: $|\cdot\rangle$.

A Riesz-tétel alapján

$$\langle x|y\rangle = \langle y, x\rangle.$$

Az önadjungált operátorokat középre írjuk:

$$\langle x|A|y\rangle = \langle x|Ay\rangle = \langle Ax|y\rangle.$$

A bra-ket formalizmus többek között azért praktikus, mert segítségével explicit módon meg lehet adni projektor operátorokat. Például a normált φ által kifeszített altérre vetítő projektor:

$$P_\varphi = |\varphi\rangle\langle\varphi|$$

Egyszerűen felírható egy operátor spektrális alakban is. Jelölje az $A \in B(\mathcal{H})$ önadjungált operátor sajátértékeit $a_0 \leq a_1 \leq \dots$ és a hozzájuk tartozó sajátvektorokat $\psi_0, \psi_1, \dots$. Ekkor

$$A = \sum_i a_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|.$$

Ha $\mathcal{H}$ komplex Hilbert-tér, akkor a braket második változójában komplex konjugálunk:

$$\langle x|y\rangle = \langle y^*, x\rangle.$$

2.1.3. A $H^1(\mathbb{R}^N)$ tér

2.14. Definíció. Adott $a \in \mathbb{R}^N$ és $r > 0$ esetén $B(a, r)$ jelöli az a középpontú, r sugarú nyílt gömböt, azaz:

$$B(a, r) = \{x \in \mathbb{R}^N : |x - a| < r\}.$$

2.15. Definíció. Egy $A \subset \mathbb{R}^N$ halmaz korlátos ha van olyan $r > 0$ szám, hogy $A \subset B(0, r)$.

2.16. Definíció. Legyen $f \in C(\mathbb{R}^N)$. Ekkor f tartója a következő:

$$\text{supp} f = \{x \in \mathbb{R}^N : \text{tetszőleges } r > 0 - \text{ra } f \text{ nem azonosan } 0 \text{ } B(x, r) - \text{en}\}$$

2.17. Definíció. Egy $f : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$ függvény $C^\infty(\mathbb{R}^N)$ -beli, ha akárhányszor folytonosan differenciálható.

2.18. Definíció. $C_0^\infty(\mathbb{R}^N)$ jelöli az olyan $C^\infty(\mathbb{R}^N)$ -beli függvények vektorterét, amelyek tartója korlátos.

2.19. Definíció. $L^2(\mathbb{R}^N)$ jelöli a Lebesgue-értelmben négyzetesen integrálható függvények vektorterét:

$$L^2(\mathbb{R}^N) = \left\{ f : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R} : \int_{\mathbb{R}^N} |f|^2 < \infty \right\}$$

Szórakoztató bevezetés olvasható a Lebesgue-integrálhoz a [3] könyvben. A Lebesgue-integrál általánosítása a Riemann-integrálnak, akkor is használható, ha az integrálandó függvény megszámlálható sok pontban nem értelmezhető.

2.9. Állítás. $L^2(\mathbb{R}^N)$ szeparábilis Hilbert-tér az

$$\langle f, g \rangle_{L^2} = \int_{\mathbb{R}^N} fg$$

skalárszorzattal.

2.10. Állítás. $C_0^\infty(\mathbb{R}^N)$ sűrű lineáris altér $L^2(\mathbb{R}^N)$ -nek.

2.20. Definíció. $f \in H^1(\mathbb{R}^N)$, ha $f \in L^2(\mathbb{R}^N)$ és léteznek olyan $g_1, \dots, g_N \in L^2(\mathbb{R}^N)$ függvények, hogy minden $h \in C_0^\infty(\mathbb{R}^N)$ és $i = 1, \dots, N$ esetén

$$\int_{\mathbb{R}^N} f \partial_i h = - \int_{\mathbb{R}^N} g_i h.$$

2.21. Definíció. Bármely $f \in H^1(\mathbb{R}^N)$ függvény gradiensét a

$$\nabla f = (g_1, g_2, \dots, g_N)$$

képlettel értelmezzük.

Ha f mindenhol differenciálható és lecseng a végtelenben, akkor parciális integrálással látható, hogy a $g_1, \dots, g_N$ függvények f hagyományos parciális deriváltjai.

2.11. Állítás. $C_0^\infty(\mathbb{R}^N)$ sűrű lineáris altér $H^1(\mathbb{R}^N)$ -nek.

2.2. Az elektronikus Hamilton-operátor

A Born–Oppenheimer-közelítés után kapott elektronikus Hamilton-operátor a következő:

$$H = - \sum_i^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_i^N \sum_\nu^K \frac{Z_\nu}{|x_i - a_\nu|} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|x_i - x_j|} + \sum_{\mu>\nu}^K \frac{Z_\mu Z_\nu}{|a_\mu - a_\nu|}.$$

A képletben K az atommagok száma, N az elektronok száma, Z_ν az ν -edik atommag töltését jelöli, $x_i \in \mathbb{R}^3$ az elektronok koordinátái és $a_\nu \in \mathbb{R}^3$ az atommagok rögzített koordinátái és atomi mértékegységeket használtam.

Próbáljuk meg kitalálni, melyik az a legbővebb Hilbert-tér, ahol a Hamilton-operátor értelmezhető[4]! Az az elvárás, hogy a koordinátáktól függő $\phi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ hullámfüggvény normálható legyen és a molekulától távolodva lecsengjen:

$$\langle \phi | \phi \rangle < \infty. \quad (2.1)$$

Ezen kívül ki kell tudni számolni az energia várható értékét:

$$\langle \phi | H | \phi \rangle < \infty. \quad (2.2)$$

A (2.1) követelmény azt jelenti, hogy $\phi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$.

Gondoljuk meg, mi következik a (2.2) feltételből! Jelölje T a kinetikus energia tagot és V a Coulomb-potenciált:

$$T = - \sum_i \frac{1}{2} \Delta_i \quad \text{és}$$

$$V = - \sum_{i,\nu} \frac{Z_\nu}{|x_i - a_\nu|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|x_i - x_j|} + \sum_{\mu>\nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|a_\mu - a_\nu|}.$$

Megmutatható, hogy ha $\phi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$, akkor $\langle \phi | V | \phi \rangle < \infty$ [4]. Így $\langle \phi | T | \phi \rangle$ -t kell vizsgálni:

$$\langle \phi | T | \phi \rangle = - \frac{1}{2} \sum_i \int_{\mathbb{R}^N} \phi \Delta_i \phi = \frac{1}{2} \sum_i \int_{\mathbb{R}^N} \nabla_i \phi \nabla_i \phi = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^N} |\nabla \phi|^2 < \infty$$

Azaz, $\nabla \phi \in (L^2(\mathbb{R}^{3N}))^{3N}$, így a keresett Hilbert-tér a $H^1(\mathbb{R}^{3N})$ tér.

Mivel $C_0^\infty(\mathbb{R}^{3N})$ sűrű $H^1(\mathbb{R}^{3N})$ -ben, ezért nem okoz gondot olyan mennyiségek számítása, amelyekhez a hullámfüggvény magasabb rendű deriváltjainak ismerete szükséges, például $\langle \phi | H^2 | \phi \rangle$. Ugyanis ϕ -t tetszőleges pontossággal közelíthetjük akárhányszor deriválható függvénnyel.

A kvantumkémiai számításokat mindig $H^1(\mathbb{R}^{3N})$ -nek egy véges dimenziós alterén végezzük. Az elektronokhoz $H^1(\mathbb{R}^3)$ -beli egyelektron hullámfüggvényeket rendelünk és az N -elektronos hullámfüggvényt ezek direktszorzatatterében, az úgynevezett konfigurációs térben keressük. A kvantumkémiában használt konfigurációs tér nem összekeverendő a klasszikus mechanikából ismert konfigurációs térrel: a kettőnek semmi köze egymáshoz. A dolgozat számításai során az egyelektron hullámfüggvények Gauss-típusú függvények lineáris kombinációi voltak.

A dolgozat további részeiben a Hamilton-operátor mindig ezen a véges dimenziós Hilbert-téren lesz értelmezve, amit $\mathcal{H}$ -val jelölök. Itt a Hamilton-operátor önadjungált és korlátos, sajátértékeit $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{n-1}$ -gyel jelölöm. A $\mathcal{H}$ megfeleltethető az $\mathbb{R}^n$ térnek, azaz van $f : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{R}^n$ bijekció, hogy minden $\phi, \psi \in \mathcal{H}$ esetén $\langle \phi | \psi \rangle = f\phi \cdot f\psi$, ahol „ $\cdot$ ” az $\mathbb{R}^n$ tér szokásos skaláris szorzata. A $H \in \mathcal{H}$ operátor megfeleltethető egy $\mathbf{H} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ mátrixnak, úgy hogy

$$fH\phi = \mathbf{H}f\phi.$$

A $\mathbf{H}$ mátrixelemek úgy számolhatók, hogy választunk egy $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n\}$ ortonormált bázist, ekkor:

$$\mathbf{H}_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle.$$

A továbbiakban az $\mathbb{R}^n$ beli vektorokat és $\mathbb{R}^{n \times n}$ -beli mátrixokat vastag betűkkel fogom jelölni. Teljesen mindegy, hogy az $\mathbb{R}^n$ teret használjuk a $\mathbf{H}$ Hamilton-mátrixszal, vagy a $\mathcal{H}$ teret a H operátorral. Programozáskor az előbbi a praktikusabb, levezetésekhez az utóbbi megközelítést használom.

3. fejezet

Irodalmi áttekintés

Az első publikáció, melyben – többek között – a Hamilton-operátor legkisebb sajátértékéhez keresnek alsó becslést, 1928-ból származik, két évvel Schrödinger hullámmechanikája és egy évvel Heitler és London híres cikke[5] után. Annak ellenére, hogy már a kvantumkémia kialakulásakor megvolt az igény arra, hogy az energiaszintekre jó alsó becslést is adjanak, viszonylag kevés publikáció született a témában.

3.1. Becslés szórásnégyzettel

Az első becslések Temple-től[6], Weinsteintől[7] és Stevensontól[8, 9] származnak, mindannyian a várható érték és a szórásnégyzet segítségével közelítették az energiaszinteket.

3.1. Definíció. Legyen egy rendszer Hamilton-operátora H és állapotfüggvénye ψ . Ekkor az energia várható értéke:

$$\overline{H} = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

és szórásnégyzete:

$$\sigma = \overline{H^2} - \overline{H}^2.$$

3.1. Állítás. Jelölje a H Hamilton operátor sajátértékeit $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$ és legyen

$$E_T = \overline{H} - \frac{\sigma}{E_1 - \overline{H}}. \quad (3.1)$$

E_T -t Temple-féle alsó korlátnak nevezzük és

$$E_0 \geq E_T, \quad \text{ha} \quad \overline{H} < E_1.$$

Bizonyítás

A $(H - E_0)(H - E_1)$ operátor pozitív, mert az összes sajátértéke 0 vagy pozitív. Azaz minden $\phi \in \mathcal{H}$ -ra:

$$\langle \phi | (H - E_0)(H - E_1) | \phi \rangle \geq 0$$

A zárójeleket felbontva kapjuk:

$$\overline{H^2} - E_0 \overline{H} - E_1 \overline{H} + E_0 E_1 \geq 0$$

Rendezzük át az egyenlőtlenséget:

$$E_0(E_1 - \overline{H}) \geq E_1 \overline{H} - \overline{H^2} = E_1 \overline{H} - \overline{H}^2 - \sigma$$

Leosztva $(E_1 - \overline{H})$ -val kapjuk a bizonyítandó egyenlőtlenséget, ha $(E_1 - \overline{H}) > 0$. $\square$

A Temple-féle alsó korlátban szerepel az első gerjesztett állapot energiája, ami általában nem ismert. Az E_1 számítását elkerülendő a Temple-féle alsó korlát egy alsó becslését alkalmazzák[10, 11]:

$$E_T \geq E'_T = \overline{H} - \frac{\sigma}{E'_1 - \overline{H}}, \quad \overline{H} < E'_1 \leq E_1.$$

3.2. Állítás. *A Weinstein-féle alsó korlát:*

$$E_0 \geq E_W = \overline{H} - \sqrt{\sigma}, \quad \text{ha} \quad \overline{H} \leq \frac{E_0 + E_1}{2}.$$

Bizonyítás

Jelölje H sajátfüggvényeit $\{\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_n\}$. Egy tetszőleges normált $\phi \in \mathcal{H}$ sorbafejthető a sajátfüggvények bázisán :

$$\phi = c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1 + \dots + c_n \Psi_n \quad \sum_{i=0}^n c_i^2 = 1$$

Ennek felhasználásával fejezzük ki a következő várható értéket:

$$\langle \phi | (H - \overline{H})^2 | \phi \rangle = \sum_{i=0}^n (E_i - \overline{H})^2 c_i^2.$$

Ha $\overline{H} \leq \frac{E_0 + E_1}{2}$, akkor minden $i > 0$ esetén $|E_i - \overline{H}| \geq |E_0 - \overline{H}|$, így

$$\langle \phi | (H - \overline{H})^2 | \phi \rangle \geq \sum_{i=0}^n (E_0 - \overline{H})^2 c_i^2 = (E_0 - \overline{H})^2 \sum_{i=0}^n c_i^2 = (E_0 - \overline{H})^2$$

Vegyük észre, hogy $\langle \phi | (H - \bar{H})^2 | \phi \rangle$ éppen σ . Gyököt vonva mindkét oldalból kapjuk, hogy

$$\bar{H} - \sqrt{\sigma} \leq E_0 \leq \bar{H} + \sqrt{\sigma} \quad \square$$

A Weinstein-féle alsó korlát nem tartalmaz nehezen számítható mennyiségeket, viszont a feltétel, ami mellett alsó becslést kapunk, erősebb, mint a Temple-féle alsó korlát esetén.

Stevenson becslése általánosítása Weinstein becslésének:

3.3. Állítás. *Legyen $E_0 < \alpha \leq \frac{1}{2}(E_0 + E_1)$, a Stevenson-féle alsó korlát:*

$$E_0 \geq E_S = \alpha - \sqrt{(\alpha - \bar{H})^2 + \sigma}$$

Bizonyítás

A bizonyítás ugyanúgy megy, mint a Weinstein-féle alsó korlátnál: a $\langle \phi | (H - \alpha)^2 | \phi \rangle$ várható értéket becsüljük alulról. $\square$

A Stevenson-féle becslés a Weinstein-féle korlátot adja $\alpha = \bar{H}$ választással és $\alpha = \frac{E_1^2 - \bar{H}^2}{2(E_1 - \bar{H})}$ választással a Temple-félét kapjuk.

Számosan foglalkoztak a fenti három klasszikus alsó-korláttal. Visszatérő ötlet az alsó korlát maximálása. Kinoshita maximálta a Temple-féle alsó korlátot[12]. Hall és Fröman vizsgálták a hullámfüggvény optimálását a Weinstein- és Temple-féle alsó korlátok maximálásának elvén[13]. Caldow és Coulson minimálták a szórásnégyzetet, majd a kapott hullámfüggvénnyel kiszámították a Weinstein-féle alsó korlátot[14]. Ugyancsak a szórásnégyzetet minimálták Kleindienst és Müller[15], de ők a Temple-féle alsó korlátot számolták ki ezután.

3.2. Belső projekció

3.2. Definíció. *Legyen $A, B \in B(\mathcal{H})$ önadjungált operátorok. Azt mondjuk, hogy $A < B$, ha minden $\phi \in \mathcal{H}$ esetén $\langle \phi | A | \phi \rangle < \langle \phi | B | \phi \rangle$.*

3.4. Állítás. *Legyenek A sajátértékei $a_0 \leq a_1 \leq \dots \leq a_n$ és B sajátértékei $b_0 \leq b_1 \leq \dots \leq b_n$. Ha $A < B$, akkor minden $i = 0, 1, \dots, n$ -re $a_i < b_i$.*

Bizonyítás

Jelölje az A a_i sajátértékéhez tartozó sajátvektorát ξ_i és B b_i -hez tartozó sajátvektorát

χ_i . A legkisebb sajátértékre a variációs elvből adódik, hogy:

$$a_0 \leq \langle \chi_0 | A | \chi_0 \rangle < \langle \chi_0 | B | \chi_0 \rangle = b_0$$

Most válasszunk egy vektort $\varphi = \beta_0 \chi_0 + \beta_1 \chi_1$ alakban úgy, hogy φ normált legyen, azaz $\beta_0^2 + \beta_1^2 = 1$ és $\langle \xi_0 | \varphi \rangle = 0$ teljesüljön. Mivel φ merőleges ξ_0 -ra, ismét a variációs tételből következik, hogy $\langle \varphi | A | \varphi \rangle$ felülről becsli a A második legkisebb sajátértékét:

$$a_1 \leq \langle \varphi | A | \varphi \rangle < \langle \varphi | B | \varphi \rangle = \langle \beta_0 \chi_0 + \beta_1 \chi_1 | B | \beta_0 \chi_0 + \beta_1 \chi_1 \rangle = b_0 |\beta_0|^2 + b_1 |\beta_1|^2 \leq b_1$$

Hasonló gondolatmenettel ($\varphi = \sum_{i=0}^k \chi_i \beta_i$ normált próbafüggvényt választva, melyre $0 \leq i < k$: $\langle \xi_i | \varphi \rangle = 0$) belátható, hogy: $a_k < b_k$. $\square$

A fenti tétel azt jelenti, hogy alsó becslést kaphatunk az energiaszintekhez úgy, hogy keresünk egy olyan operátort, ami kisebb a Hamilton-operátornál és megoldjuk a sajátértékproblémáját[16].

A kvantumkémiában az egyetlen eszköz, amivel a Hamilton-operátornál kisebb operátort konstruálnak, a belső projekció[17, 18, 19].

3.5. Állítás. Legyen $A \in B(\mathcal{H})$ pozitív önadjungált operátor és $O \in B(\mathcal{H})$ projektor. Az

$$A' = \sqrt{A} O \sqrt{A}$$

operátort az A belső projektáltjának nevezzük és fennáll a következő egyenlőtlenség:

$$0 < A' < A.$$

Bizonyítás Az O operátor idempotens és önadjungált, ezért pozitív is:

$$\langle \phi | O | \phi \rangle = \langle \phi | O^2 | \phi \rangle = \langle O \phi | O \phi \rangle \geq 0, \quad \forall \phi \in \mathcal{H}.$$

A kiegészítő altérbe vetítő $P = I - O$ projektor is pozitív, ezért

$$0 \leq O \leq I, \quad \text{azaz} \quad \forall \phi \in \mathcal{H} \text{ esetén:}$$

$$0 \leq \langle \phi | O | \phi \rangle \leq \langle \phi | \phi \rangle.$$

A ϕ helyére $\sqrt{A}\phi$ -t helyettesítve kapjuk, hogy

$$0 \leq \langle \phi | \sqrt{A} O \sqrt{A} | \phi \rangle \leq \langle \phi | A | \phi \rangle, \quad \forall \phi \in \mathcal{H}.$$

Az utolsó lépésnél használtuk ki, hogy A pozitív. $\square$

A Hamilton-operátorról pontosan lehet tudni, hogy nem pozitív, mert a kötött állapotok energiája negatív. Ezért a belső projekciót úgy alkalmazzák a kvantumkémiai gyakorlatban, hogy a Hamilton-operátort felbontják

$$H = H^{(0)} + V, \quad V > 0$$

alakban és a V operátort becsülik alulról a belső projekcióval:

$$H > H' = H^{(0)} + V' = H^{(0)} + \sqrt{V}O\sqrt{V}.$$

A belső projekció használatát az teszi nehezzé, hogy úgy kell választani az O és V operátorokat, hogy V' egyszerűen számítható legyen, H' sajátértékproblémáját könnyebb legyen megoldani, mint H sajátértékproblémáját és teljesüljön a $V > 0$ feltétel is.

Legyen $\phi = (\phi_1, \phi_2 \dots, \phi_m)$ lineárisan független vektorokból álló vektor. A $\{\phi_1, \phi_2 \dots, \phi_m\}$ által kifeszített altérre vetítő projektor:

$$O = \phi \Delta^{-1} \phi^\dagger$$

ahol Δ az átfedési mátrix:

$$\Delta = \phi^\dagger \phi, \quad (\Delta)_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

A projektornak ezzel a felírásával kifejezhető V' :

$$V' = \sqrt{V} \phi \Delta^{-1} \phi^\dagger \sqrt{V}. \quad (3.2)$$

Mivel V pozitív, elvégezhető a $\phi = \sqrt{V} \chi$ helyettesítés. Ezzel a belső projekció Aronszajn-féle alakjához[20] jutunk.

$$V' = V \chi \Delta^{-1} \chi^\dagger V, \quad \Delta = \chi^\dagger V \chi.$$

Ha ϕ helyébe (3.2)-ban $V^{-1/2} \psi$ -t helyettesítünk, megkapjuk a belső projekció Bazley-féle alakját:

$$V' = \psi \Delta^{-1} \psi^\dagger, \quad \Delta = \psi^\dagger V^{-1} \psi.$$

Az Aronszajn-alak előnye, hogy könnyen számítható, de H' sajátértékproblémája épp olyan nehéz, mint az eredeti. Ezzel szemben a Bazley-projekcióval H' sajátértékproblémája könnyebb lehet, ugyanis V' minden $\{\phi_1, \dots, \phi_m\}$ által kifeszített altéren kívüli vektort 0-ba visz. Viszont a Bazley-alakhoz ki kell számítani V inverzét $\mathcal{H}$ -n, amit általában csak közelítő módon tudunk megtenni.

3.3. Löwdin közrefogó függvénye

Ebben a fejezetben Löwdin közrefogó függvényét[21, 22] ismertetem részletesen. Az elnevezés onnan ered, hogy a függvény argumentuma és függvényértéke közrefogja a Hamilton-operátor legalább egy sajátértékét. Például, ha az első két sajátérték közötti számot helyettesítünk a közrefogó függvénybe, akkor a függvény értéke jó esetben alsó becslés a legkisebb sajátértékhez (rossz esetben pedig felső becslés a második legkisebbhez). Látni fogjuk hogy a közrefogó függvénnyel szorosabb alsó becslés kapható, mint amilyen szoros a függvénybe helyettesített felső korlát.

Jelölés. Legyen $O \in B(\mathcal{H})$ projektor, egy $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ operátor OAO megszorítását az O által meghatározott altérre A_O -val fogom jelölni.

3.6. Állítás. Legyen $\varphi \in \mathcal{H}$, $\varepsilon \in \mathbb{R}$. Vezessük be a következő két projektort: $O = |\phi\rangle\langle\phi|$, $P = I - O$, és legyen $T_\varepsilon = ((\varepsilon I - H)_P)^{-1}$ az úgynevezett redukált rezolvens. Ekkor az $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$

$$f(\varepsilon) = \langle\varphi|H|\varphi\rangle + \langle\varphi|HT_\varepsilon H|\varphi\rangle \quad (3.3)$$

függvényt közrefogó függvénynek nevezzük és minden ε -ra ε és $f(\varepsilon)$ közrefogja H egy sajátértékét.

Bizonyítás

Két lépésben fogjuk belátni az állítást. Először megmutatjuk, hogy $f(\varepsilon) = \varepsilon$ pontosan akkor teljesül, ha ε sajátértéke H -nak. A második lépésben pedig megmutatjuk, hogy $f(\varepsilon)$ szakaszonként szigorúan monoton csökkenő függvény.

A T_ε az O és P projektorok segítségével a következőképpen írható:

$$T_\varepsilon = P(O + P(\varepsilon I - H)P)^{-1}P$$

A T_ε -ra néhol használni fogom a $\frac{P}{\varepsilon I - H}$ szemléletes jelölést is, amit a $T_\varepsilon P(\varepsilon I - H)P = P$ egyenlőség indokol. Az egyenlőséget kihasználva kapjuk:

$$P(\varepsilon I - H) \underbrace{T_\varepsilon H|\varphi\rangle}_{\phi} = PH|\varphi\rangle.$$

A most bevezetett ϕ jelölést használva:

$$P(\varepsilon I - H)|\phi\rangle = PH|\varphi\rangle.$$

A P -t kifejezve φ -vel kapjuk, hogy

$$(I - |\varphi\rangle\langle\varphi|)(\varepsilon I - H)|\phi\rangle = (I - |\varphi\rangle\langle\varphi|)H|\varphi\rangle.$$

Most végezzük el a szorzást mindkét oldalon:

$$(\varepsilon I - H)|\phi\rangle + |\varphi\rangle\langle\varphi|H|\phi\rangle = H|\varphi\rangle - |\varphi\rangle\langle\varphi|H|\varphi\rangle.$$

Átrendezés után $f(\varepsilon)$ felismerhető a bal oldalon:

$$|\varphi\rangle \underbrace{\langle\varphi|H|\phi + \varphi\rangle}_{f(\varepsilon)} = (H - \varepsilon I)|\phi + \varphi\rangle + \varepsilon|\varphi\rangle.$$

További átrendezéssel kapjuk, hogy

$$(f(\varepsilon) - \varepsilon)|\varphi\rangle = (H - \varepsilon I)|\phi + \varphi\rangle. \quad (3.4)$$

És innen már leolvasható, hogy $f(\varepsilon) = \varepsilon$ pontosan akkor, ha ε sajátértéke H -nak. Az is látszik, hogy $|\phi + \varphi\rangle$ az ε -hoz tartozó sajátfüggvény

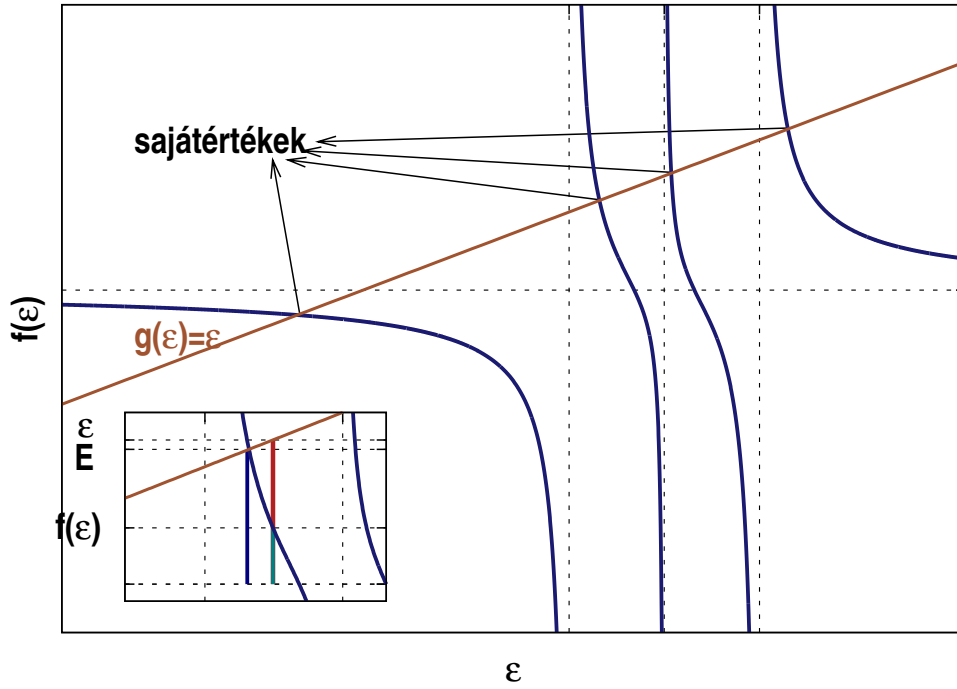
Gyorsabban megkapható, hogy $f(\varepsilon)$ szigorúan monoton csökkenő, ugyanis a deriváltja:

$$f'(\varepsilon) = -\langle\varphi|H\frac{P}{(\varepsilon I - H)^2}H|\varphi\rangle,$$

mindenhol negatív. $\square$

Próbáljuk meg elképzelni a közrefogó függvényt! A (3.3) képletből látszik, hogy szingularitásai vannak H_P sajátértékeinél. Mivel $f(\varepsilon)$ csökkenő függvény, ezért ε -nal balról tartva H_P egy sajátértékéhez, $f(\varepsilon)$ tart a mínusz végtelenhez. Az ε -nal jobbról tartva H_P egy sajátértékéhez, $f(\varepsilon)$ a plusz végtelenhez tart. Az is leolvasható (3.3)-ból, hogy ha ε tart valamelyik végtelenhez, akkor $f(\varepsilon)$ $\langle\varphi|H|\varphi\rangle$ -hez tart. Az $f(\varepsilon)$ grafikonját a 3.1 ábra mutatja.

A 3.1 ábra bal alsó sarkában lévő kis ábra szemlélteti azt, hogy $f(\varepsilon)$ és ε közrefognak egy sajátértéket. A piros és a zöld szakasz hossza ε , a kék szakasz hossza pedig E , H egyik sajátértéke. A kis ábrán jelölt ε E -nél nagyobb, de nem nagyobb H_P legközelebbi sajátértékénél. Mivel f monoton csökken ezen a szakaszon, ezért $f(\varepsilon)$ kisebb E -nél, $f(\varepsilon)$ -nak a zöld szakasz felel meg. Az is látszik, hogyan kell ε -t választani ahhoz, hogy alsó becslést kapjunk a legkisebb sajátértékhez: ε -nak H és H_P legkisebb sajátértéke között kell lennie.



3.1. ábra. A közrefogó függvény grafikonja

3.7. Állítás. A közrefogó függvény egy ekvivalens alakja:

$$f(\varepsilon) = \varepsilon + \langle \varphi | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle^{-1}. \quad (3.5)$$

Bizonyítás

Szorozzuk be (3.4)-et balról $(H - \varepsilon I)$ inverzével:

$$(f(\varepsilon) - \varepsilon)(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle = |\phi + \varphi\rangle. \quad (3.6)$$

Szorozzunk $\langle \varphi |$ -vel:

$$(f(\varepsilon) - \varepsilon)\langle \varphi | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle = 1.$$

Végül $f(\varepsilon)$ -t kifejezve meg is kapjuk az állításban szereplő alakot.

De még nincs kész a bizonyítás, mert a képlettel első ránézésre több probléma is van. Az egyik, hogy H sajátértékeinél nincs értelme. Másfelől pedig nem látszik, hogy H_P sajátértékeinél szingularitása lenne.

Először nézzük meg, mi történik akkor, ha ε tart a H egyik sajátértékéhez! Jelölje E_i a H i -edik sajátértékét, és a hozzá tartozó sajátvektor legyen Ψ_i . Világos, hogy

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow E_i} (H - \varepsilon I) |\Psi_i\rangle &= 0, \quad \text{és} \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow E_i+} \langle \Psi_i | (H - \varepsilon I)^{-1} | \Psi_i \rangle &= -\infty \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow E_i-} \langle \Psi_i | (H - \varepsilon I)^{-1} | \Psi_i \rangle &= +\infty \end{aligned} \tag{3.7}$$

Most írjuk fel φ -t a sajátvektorok lineáris kombinációjaként: $\varphi = \sum_j c_j \Psi_j$. Ha $c_i \neq 0$, akkor (3.7) miatt:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow E_i} \langle \varphi | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle^{-1} = 0.$$

Ebből következik, hogy $\lim_{\varepsilon \rightarrow E_i} f(\varepsilon) = \varepsilon$ a (3.3)-gyel összhangban. Ha $c_i = 0$, akkor az eredeti (3.3) képlet sem értelmes, mert az $\varepsilon \rightarrow E_i$ határesetben $O + P(\varepsilon I - H)P$ nem invertálható, ugyanis:

$$(O + P(H - E_i I)P) |\Psi_i\rangle = 0 |\Psi_i\rangle,$$

vagyis van egy 0 sajátértéke.

Most vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor ε sajátértéke H_P -nek! Válasszunk egy $\{\varphi, \chi_1, \chi_2, \dots\}$ ortonormált bázist. A $(H - \varepsilon I)$ mátrixreprezentációját vastag betűkkel fogom jelölni: $(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{I})$. Ennek segítségével (3.5) második tagja a következőképpen írható:

$$\langle \varphi | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle^{-1} = \frac{\det(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{I})}{\det(\mathbf{P}(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{I})\mathbf{P})}.$$

Mivel ε sajátértéke H_P -nek, ezért:

$$\det(\mathbf{P}(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{I})\mathbf{P}) = 0.$$

Tehát a (3.5) függvénynek is szingularitásai vannak H_P sajátértékeinél! $\square$

A későbbiekben többnyire a (3.5) alakot fogom használni, még hozzá nem feltétlenül normált próbafüggvénnyel. Ekkor korrigálni kell φ normájával:

$$f(\varepsilon) = \varepsilon + \frac{\langle \varphi | \varphi \rangle}{\langle \varphi | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle}. \tag{3.8}$$

A közrefogó függvényből számolható alsó becslésre a későbbiekben használni fogom a következő jelölést:

$$E_L(\varepsilon, \varphi) = \varepsilon + \frac{\langle \varphi | \varphi \rangle}{\langle \varphi | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle}. \tag{3.9}$$

3.3.1. A belső projekció és a közrefogó függvény összekapcsolása

Dolgozatomban a közrefogó függvényből próbálok könnyen számítható alsó korlátot kapni. Ez azért nehéz feladat, mert a közrefogó függvény tartalmaz egy inverzet amit közelíteni kell. A témával már előttünk is foglalkoztak, például Wang[23] és Čížek[24]. Ebben a fejezetben Čížek megközelítését fogom részletezni.

Bontsuk föl a H operátort

$$H = H^{(0)} + V$$

alakban és legyen φ a $H^{(0)}$ legkisebb sajátértékéhez tartozó sajátfüggvénye:

$$H^{(0)}\varphi = E_0^{(0)}\varphi$$

Jelölések. Az $O = |\varphi\rangle\langle\varphi|$ és $P = I - O$ projektorok, $T_\varepsilon = P(O + P(\varepsilon - H)P)^{-1}P$ a redukált rezolvens, $t = V + VT_\varepsilon V$ az ún. reakcióoperátor.

A közrefogó függvény a fenti φ választásával és a bevezetett jelölésekkel a következő:

$$f(\varepsilon) = E_0^{(0)} + \langle\varphi|V + VT_\varepsilon V|\varphi\rangle = E_0^{(0)} + \langle\varphi|t|\varphi\rangle.$$

3.8. Állítás (Lippmann–Schwinger-egyenlet[25]). Legyen $T_\varepsilon^{(0)} = P(O + P(\varepsilon - H^{(0)})P)^{-1}P$ a $H^{(0)}$ -hoz tartozó redukált rezolvens. Az imént bevezetett jelölésekkel:

$$t = V + VT_\varepsilon^{(0)}t.$$

Bizonyítás

Az A és B operátorok különbségének inverzére fennáll a következő összefüggés:

$$(A - B)^{-1} = A^{-1} + A^{-1}B(A - B)^{-1}.$$

Helyettesítsünk A helyébe $O + P(\varepsilon - H^{(0)})P$ -t és B helyébe PVP -t. Így kapjuk:

$$T_\varepsilon = T_\varepsilon^{(0)} + T_\varepsilon^{(0)}VT_\varepsilon.$$

Szorozzuk be az egyenletet jobbról V -vel:

$$T_\varepsilon V = T_\varepsilon^{(0)}t$$

Ezt behelyettesítve a reakcióoperátor képletébe megkapjuk a bizonyítandó állítást. $\square$

Következmény. A Lippmann-Schwinger egyenletből egyszerű összefüggés kapható a reakcióoperátor inverzére:

$$t^{-1} = V^{-1} - T_{\varepsilon}^{(0)}.$$

Ennek segítségével belső projekcióval könnyen alulról tudjuk becsülni a reakcióoperátort. Legyen $\phi = \{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m\}$ m darab lineárisan független vektor $\mathcal{H}$ -ban. Ekkor a reakcióoperátor belső projektáltja a Bazley-féle alakot használva

$$t \geq t' = \phi \Delta^{-1} \phi, \quad \Delta = \phi^{\dagger} (V^{-1} - T_{\varepsilon}^{(0)}) \phi.$$

Ezt felhasználva a közrefogó függvény közelítése:

$$f(\varepsilon) \geq f(\varepsilon)' = E_0^{(0)} + \sum_{i,j=1}^m \langle \varphi | \phi_i \rangle \left(\Delta^{-1} \right)_{ij} \langle \phi_j | \varphi \rangle.$$

A fenti kifejezés továbbra is tartalmazza a V operátor inverzét, ami nehézséget jelent. A V^{-1} nem jelenik meg, ha speciálisan választjuk a ϕ -beli vektorokat: legyen $\psi = V\phi$, ezzel

$$f(\varepsilon)' = E_0^{(0)} + \sum_{i,j=1}^m \langle \varphi | V | \psi_i \rangle \left(\Delta^{-1} \right)_{ij} \langle \psi_j | V | \varphi \rangle, \quad \Delta = \psi^{\dagger} (V - VT_{\varepsilon}^{(0)}V) \psi. \quad (3.10)$$

Vége megkaptuk a közrefogó függvénynek egy egyszerűen számolható alsó becslését! Ha $f(\varepsilon)'$ -be E_0 -nak kellően szoros felső becslését helyettesítjük, akkor $f(\varepsilon)'$ alsó becslés lesz E_0 -hoz. Miért nem használja a (3.10) becslést 1985 óta mindenki? Azért mert még egy feltételt ki kell elégíteni: a reakcióoperátornak pozitívnak kell lennie, amit nem könnyű biztosítani

4. fejezet

Felhasznált számítási módszerek

4.1. A Davidson-algoritmus

A Davidson-algoritmus[26] egy olyan iteratív eljárás a sajátértékprobléma megoldására, amelynek minden lépésében megbecsüljük az éppen aktuális közelítő sajátvektor és az igazi sajátvektor eltérését. Az eltérést, mint korrekciót alkalmazzuk a következő lépés közelítő vektorának konstruálásához.

Az eltérés-vektor számításának alap gondolata a következő. Legyen Ψ' egy közelítő sajátvektor, $E' = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$ a vele számolt közelítő energia, Ψ a pontos sajátvektor és E a pontos sajátérték. A reziduális vektor definíciója:

$$|r\rangle = H|\Psi'\rangle - E|\Psi'\rangle.$$

Ennek közelítése:

$$|r'\rangle = H|\Psi'\rangle - E'|\Psi'\rangle.$$

A reziduális vektor annál kisebb, minél közelebb van Ψ' a keresett sajátvektorhoz. Vezessük még be a közelítő és a pontos sajátvektor különbségét:

$$|\Delta\Psi\rangle = |\Psi\rangle - |\Psi'\rangle$$

Szorozzuk be a különbséget balról $(H - E)$ -vel:

$$(H - E)|\Delta\Psi\rangle = -(H - E)|\Psi'\rangle = -|r\rangle$$

Ennek alapján a reziduális vektorból megkapható $\Delta\Psi$:

$$|\Delta\Psi\rangle = -(H - E)^{-1}|r\rangle \approx -(\text{diag}(H) - E')^{-1}|r'\rangle, \quad (4.1)$$

ahol $\text{diag}(H)$ a H diagonális elemeit tartalmazó mátrix.

Az algoritmus a következő lépésekből áll:

1. A kezdő sajátvektor bekerül egy tömb első oszlopába.
2. A tömbben lévő vektorokkal felépítjük a H operátor mátrixreprezentációját, ezt hívjuk „kis H mátrixnak”.
3. Megoldjuk a kis H mátrix sajátértékproblémáját és ezzel kapunk egy közelítő sajátvektort (Ψ') és sajátértéket (E').
4. Kiszámítjuk a reziduális vektor $|r'\rangle$ közelítését.
5. Kiszámítjuk a $|\Delta\Psi\rangle$ korrekció közelítését (4.1) szerint.
6. A korrekciót Gram-Schmidt-ortogonalizáljuk a tömbbeli vektorokra és a kapott vektor bekerül a tömb következő oszlopába.
7. Ha a korrekcióvektor normája nagyobb egy küszöbnél, akkor ugrunk a második pont-rai. Ha kisebb a küszöbnél, akkor vége a ciklusnak és a sajátérték és sajátfüggvény legjobb közelítése a 3. pontban kapott E' és Ψ' lesz.

A kis H mátrix diagonalizálása során kapott közelítő sajátvektorokat Davidson-vektoroknak fogom hívni.

4.2. Mayer-ortogonalizáció

A Mayer-ortogonalizáció[27, 28] akkor alkalmazható, amikor adott egy ϕ_1 vektor, amely a $\{\chi_1, \chi_2 \dots \chi_N\}$ orthonormált bázisvektorokon van kifejtve és keresünk $N - 1$ darab ϕ_1 -re merőleges $\{\chi'_2 \dots \chi'_N\}$ vektort. A $\{\chi'_2 \dots \chi'_N\}$ vektorok explicit alakja több helyütt is megtalálható[27, 28]. Megmutatható, hogy a Mayer-ortogonalizáció a Gram-Schmidt- és a Löwdin-ortogonalizáció kombinációja[29].

A dolgozat számításaiban szukcesszív Mayer-ortogonalizációt fogunk alkalmazni. Az eljárás első lépésében áttérünk a $\{\chi_1, \chi_2 \dots \chi_N\}$ bázisról a $\{\phi_1, \chi'_2 \dots \chi'_N\}$ bázisra. A következő lépésben egy

$$\phi_2 = \sum_{i=2}^N c_{i2} \chi'_i$$

vektorra keresünk $N - 2$ darab merőleges vektort a $\{\chi'_2 \dots \chi'_N\}$ vektorok által kifeszített altérben. Így kapunk egy új orotonormált $\{\phi_1, \phi_2, \chi''_3 \dots \chi''_N\}$ bázist. Az eljárás tovább folytatható, minden lépésben újabb Mayer-ortogonalizációt végzünk.

4.3. Közelítő invertálás

Legyen $\mathbf{A}$ és $\mathbf{B} \in \mathbb{R}^{N \times N}$ két önadjungált mátrix. A két mátrix összegének az inverzére fennáll a korábban is említett

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} - \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}(\mathbf{A} + \mathbf{B})^{-1}$$

összefüggés, amit jobbról $(\mathbf{A} + \mathbf{B})$ -vel szorozva egyszerűen beláthatunk. Egymás után alkalmazva a fenti egyenlőséget egy végtelen sort kapunk, amit Neumann-sornak nevezünk:

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} - \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{A}^{-1} + \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{A}^{-1} \dots = \mathbf{A}^{-1} \sum_{i=0}^{\infty} (\mathbf{B}\mathbf{A}^{-1})^i$$

A Neumann-sor pontosan akkor konvergens, ha $\mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}$ sajátértékei a $(-1, 1)$ intervallumban vannak.

4.4. Az alkalmazott kvantumkémiai számítási módszerek

Ebben a fejezetben röviden összefoglalom azokat a közismert kvantumkémiai számítási módszereket, amelyeket én is használtam. Ezek részletes leírása megtalálható számos alapvető kvantumkémia tankönyvben, forrásként a [30] könyvet használtam.

A számítások kiindulópontja minden esetben egy Hartree–Fock-számítás vagy APSG-számítás volt. A Hartree–Fock közelítésben a hullámfüggvényt egyelektron pályákból felépített determináns alakjában keressük. A variációs tétel szerint az alapállapot hullámfüggvényt legjobban közelítő determináns az, amely mellett az energia várható értéke minimális. Ezt a minimális várható értéket nevezzük Hartree–Fock energiának és a kapott determinánst Hartree–Fock hullámfüggvénynek. A konfigurációs teret kifeszíti a Hartree–Fock determináns és a belőle származtatható ún. gerjesztett determinánsok. A gerjesztett determinánsokat úgy kapjuk, hogy néhány egyelektron hullámfüggvényt kicserélünk más

egyelektron hullámfüggvényre. Szemléletesebben fogalmazva: néhány elektront magasabb energiájú pályára rakunk.

Az APSG[31] (Antisymmetrised Product of Strongly Orthogonal Geminals) hullámfüggvény multireferencia hullámfüggvény, ami azt jelenti, hogy több determinánsnak a lineáris kombinációja. Az ezzel számolt várható értéket APSG energiának nevezzük. Az APSG hullámfüggvény a konfigurációs tér dimenziójához képest kevés determinánsra van kifejtve. Ezeknek a determinánsoknak a terében Mayer-ortogonalizációval állítunk elő ortonormált rendszert. Az APSG alapállapotból kiindulva a konfigurációs térnek egy bázisa a következő hullámfüggvényekből áll: az APSG hullámfüggvény, rá merőleges többdetermináns hullámfüggvények és az összes determináns, ami nem szerepel az APSG kifejtésében.

A FCI (Full Configuration Interaction) energia a választott kvantumkémiai bázisban az egzakt energia, ezért az eredményeket ehhez hasonlítottam. A FCI energiát úgy kapjuk, hogy a Hartree-Fock hullámfüggvényből elkészítjük az összes lehetséges determinánst, és ezek terében (azaz a konfigurációs térben) megoldjuk a Hamilton-operátor sajátértékproblémáját. A Hamilton-operátor mátrixreprezentációját a konfigurációs-térben FCI-mátrixnak nevezzük. A FCI-mátrix kiszámítására és tárolására csak kis bázis esetén van lehetőség. Valamelyest megnöveli a FCI-vel számítható rendszerek méretét az ún. direkt algoritmus, amellyel elkerülhető a FCI mátrix számítása és tárolása. A kvantumkémiai gyakorlatban kizárólag az utóbbi módszerrel számítanak FCI energiát.

Számítottam még CISD (Configuration Interaction Singles and Doubles) energiát. Ennek során a referencia determinánsból elkészítjük az összes egyszeresen és kétszeresen gerjesztett determinánst és a sajátértékproblémát csak a referencia, illetve az egyszeresen és kétszeresen gerjesztett determinánsok terében oldjuk meg. A Hamilton-operátor mátrixreprezentációját ebben a térben CISD-mátrixnak nevezzük.

Az eredményeket összehasonlítottam perturbációszámítással kapott energiákkal is. A FCI-, CISD- vagy az APSG hullámfüggvényből épített mátrixnak Epstein–Nesbet-féle (vagyis diagonális és nemdiagonális) partícionálása mellett Rayleigh–Schöridinger perturbációszámítással[28] számoltam másod- és harmadrendig pontos energiákat.

5. fejezet

Eredmények

Ez a fejezet vegyesen tartalmazza az elméleti és számítási eredményeket. A fejezet elején az elmélet van túlsúlyban, a vége felé közeledve egyre több a számítási példa.

A számításokat a víz molekulára végeztem, minimális bázist vagy 6-31G bázist használtam. Minimális bázison azért tanulságos számolni, mert a FCI-mátrix mindössze 441 dimenziós, így semmiféle gondot nem okoz az egész mátrix kiszámítása és tárolása. Ezzel szemben 6-31G bázis esetén a FCI mátrix dimenziója milliós nagyságrendű. A számításokhoz szükséges programokat FORTRAN nyelven írtam. A Davidson-iteráció implementációja elérhető volt a kutatócsoportban. Ebben a kódban az alsó korláttal kapcsolatos programrészleteket írtam én. A FCI-energia számításához a [32]-n alapuló kódot használtam. A Hartree-Fock, APSG és CISD számításokat MUNGAUSS[33] programcsomaggal végeztem. A mátrixok előállításához szükséges programok szintén elérhetőek voltak a kutatócsoportban.

5.1. Variációs elv

Ebben a fejezetben megmutatom, hogy a közrefogó függvény variációs tulajdonságú: rögzített ε esetén pontosan akkor stacionárius, ha φ sajátvektor.

5.1.1. Variációs elv a közrefogó funkcionálra

5.1. Definíció. Legyen $\varphi \in \mathcal{H}$ normált. A rögzített ε -hoz tartozó $f_\varepsilon : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{R}$ közrefogó funkcionál:

$$f_\varepsilon(\varphi) = \varepsilon + \langle \varphi | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle^{-1}. \quad (5.1)$$

5.1. Állítás. *A közrefogó funkcionál stacionárius H sajátfüggvényeinél:*

$$\delta f_\varepsilon = 0 \Leftrightarrow H|\varphi\rangle = f_\varepsilon|\varphi\rangle$$

Bizonyítás

Az állítást Lagrange-multiplikátoros módszerrel bizonyítom. A mellékfeltétel:

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = 1.$$

A variálandó funkcionál:

$$L = \varepsilon + \langle\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle^{-1} - \lambda(1 - \langle\varphi|\varphi\rangle),$$

λ a Lagrange-multiplikátor. Azt kell belátni, hogy L első variációja 0, ha φ sajátfüggvénye H -nak:

$$\delta L = -\frac{\langle\delta\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle^2} + \lambda\langle\delta\varphi|\varphi\rangle + c.c. = 0.$$

A fenti egyenletben $c.c.$ a komplex konjugáltat jelöli. Mivel $\delta\varphi$ tetszőleges irányú, ezért:

$$\frac{(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle^2} = \lambda|\varphi\rangle. \quad (5.2)$$

Balról szorozva φ -vel kapjuk, hogy

$$\lambda = f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon.$$

Helyettesítsük vissza λ -t a (5.2) egyenletbe:

$$(f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)^2(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle = (f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)|\varphi\rangle.$$

Egyszerűsítsünk $(f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)$ -nal:

$$(f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle = |\varphi\rangle. \quad (5.3)$$

Szorozzunk balról $(H - \varepsilon I)$ -nal:

$$(f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)|\varphi\rangle = (H - \varepsilon I)|\varphi\rangle.$$

Végül egyszerűsítés után kapjuk a sajátérték egyenletet:

$$f_\varepsilon(\varphi)|\varphi\rangle = H|\varphi\rangle. \quad \square$$

Felmerül a kérdés, hogy a sajátértékprobléma melyik megoldását kapjuk, ha egy konkrét ε mellett stacionáriussá tesszük a közrefogó függvényből kapott funkcionált. Ha a várható értékkel analóg módon az alsó korlát maximálásakor a legnagyobb sajátértéket kapnánk, akkor ez a megközelítés nem lenne túl hasznos a kvantumkémikusnak. Szerencsére nem ez a helyzet. Az ε paraméter és a kezdeti hullámfüggvény választásával szabályozható, hogy melyik megoldást kapjuk. Vagyis megfelelő választással egyaránt lehet alap és gerjesztett állapotot számolni. Az eredményt azzal is befolyásolhatjuk, hogy φ -t és annak variációját egy altérre megszorítjuk. Erre vonatkoznak a következő megfontolások.

5.1.2. A közrefogó funkcionál variálása altérben

5.2. Állítás. *Legyen O a következő projektor operátor:*

$$O = I - \sum_{i=1}^n |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|,$$

ahol $\{\Psi_1, \dots, \Psi_n\}$ H sajátfüggvényei. Tegyük fel, hogy φ az n sajátfüggvényre merőleges altérben van és ugyanebben az altérben változtatjuk:

$$O\varphi = \varphi \quad \text{és} \quad O\delta\varphi = \delta\varphi. \quad (5.4)$$

Ekkor a közrefogó funkcionál stacionárius H_O sajátfüggvényeinél.

Bizonyítás

Úgy egyszerűbb bizonyítani az állítást, ha nem kötjük ki mellékfeltételként φ normáltságát, hanem korrigáljuk a normával a közrefogó funkcionált. Jelölje $\tilde{f}_\varepsilon$ a normával korrigált közrefogó funkcionált:

$$\tilde{f}_\varepsilon(\varphi) = \varepsilon + \langle\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle^{-1} \langle\varphi|\varphi\rangle.$$

Az $\tilde{f}_\varepsilon$ variációja:

$$\delta\tilde{f}_\varepsilon = \frac{\langle\delta\varphi|\varphi\rangle\langle\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle - \langle\varphi|\varphi\rangle\langle\delta\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle^2} + c.c. = 0.$$

Egyszerűsítés után a kapjuk:

$$\langle\delta\varphi|\varphi\rangle - (\tilde{f}_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)\langle\delta\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle = 0,$$

ebből következik, hogy

$$(\tilde{f}_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle = |\varphi\rangle.$$

A (5.4) szerint $|\varphi\rangle$ helyére írhatunk $O|\varphi\rangle$ -t:

$$(\tilde{f}_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle = O|\varphi\rangle.$$

Szorozzunk balról $(H - \varepsilon I)$ -nal:

$$(\tilde{f}_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)|\varphi\rangle = (H - \varepsilon I)O|\varphi\rangle.$$

Egyszerűsítés és O -val balról szorzás után kapjuk a projektált H sajátérték egyenletét:

$$\tilde{f}_\varepsilon(\varphi)|\varphi\rangle = OHO|\varphi\rangle. \quad \square$$

Hosszabb bizonyítás

Az eredmény megkapható Lagrange-multiplikátoros módszerrel, éppen úgy, ahogy a várható értékre vonatkozó variációs elv is levezethető gerjesztett állapotokra Lagrange-multiplikátoros módszerrel[28].

A mellékfeltételeket alkalmazó levezetéshez induljunk ki megint az (5.1) alakból:

$$f_\varepsilon(\varphi) = \varepsilon + \langle\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle^{-1}$$

A φ normáltsága mellett még azt is ki kell kötni, hogy φ merőleges H n sajátfüggvényére:

$$\langle\varphi|\Psi_j\rangle = 0, \quad j = 1, \dots, n$$

Mivel $\langle\varphi|\Psi_j\rangle$ nem feltétlenül valós, ezért a $\langle\varphi|\Psi_j\rangle = 0$ valójában két egyenlet. A variálandó funkcionál:

$$L = \varepsilon + \langle\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle^{-1} - \lambda(1 - \langle\varphi|\varphi\rangle) + \sum_{i=1}^n (\mu_i \operatorname{Re}\langle\varphi|\Psi_i\rangle + \nu_i \operatorname{Im}\langle\varphi|\Psi_i\rangle),$$

ahol λ , μ_i , ν_i a Lagrange-multiplikátorok. Fejezzük ki $\langle\varphi|\Psi_j\rangle$ valós- és képzetes részét:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\langle\varphi|\Psi_i\rangle &= \frac{1}{2} (\langle\varphi|\Psi_i\rangle + \langle\Psi_i|\varphi\rangle) \\ \operatorname{Im}\langle\varphi|\Psi_i\rangle &= \frac{1}{2i} (\langle\varphi|\Psi_i\rangle - \langle\Psi_i|\varphi\rangle) \end{aligned}$$

Ennek alapján

$$\mu_i \text{Re}\langle\varphi|\Psi_i\rangle + \nu_i \text{Im}\langle\varphi|\Psi_i\rangle = \underbrace{\frac{1}{2}(\mu_i - i\nu_i)}_{\tau_i} \langle\varphi|\Psi_i\rangle + \underbrace{\frac{1}{2}(\mu_i + i\nu_i)}_{\tau_i^*} \langle\Psi_i|\varphi\rangle$$

Az új Lagrange-multiplikátorokkal felírva a variálandó funkcionál:

$$L = \varepsilon + \langle\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle^{-1} - \lambda(1 - \langle\varphi|\varphi\rangle) + \sum_{i=1}^n (\tau_i \langle\varphi|\Psi_i\rangle + \tau_i^* \langle\Psi_i|\varphi\rangle).$$

Az első variáció:

$$\delta L = -\frac{\langle\delta\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle^2} + \lambda\langle\delta\varphi|\varphi\rangle + \sum_{i=1}^n \tau_i \langle\delta\varphi|\Psi_i\rangle + c.c. = 0.$$

Mivel a fenti egyenlet tetszőleges kis $\delta\varphi$ -re fennáll, ezért:

$$-\frac{(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle^2} + \lambda|\varphi\rangle + \sum_{i=1}^n \tau_i |\Psi_i\rangle = 0. \quad (5.5)$$

A $\langle\varphi|$ -vel szorozva pedig kapjuk, hogy

$$\lambda = f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon.$$

Szorozva $\langle\Psi_i|$ -vel megkapjuk τ_i -t:

$$\tau_i = \langle\Psi_i|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle(f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)^2.$$

Helyettesítsük vissza λ -t és τ_i -ket a (5.5) egyenletbe:

$$-(f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)^2(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle + (f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)|\varphi\rangle + (f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)^2 \sum_{i=1}^n \langle\Psi_i|(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle |\Psi_i\rangle = 0.$$

Egyszerűsítsünk $(f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)$ -nal és vonjuk össze a $(H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle$ -t tartalmazó tagokat:

$$(f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon) \left(I - \sum_{i=1}^n |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \right) (H - \varepsilon I)^{-1}|\varphi\rangle = |\varphi\rangle.$$

Az egyenletben megjelent az O projektor! Az O felcserélhető H -val, ezért balról szorozva $(H - \varepsilon I)$ -nal kapjuk:

$$(f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)O|\varphi\rangle = (H - \varepsilon I)|\varphi\rangle.$$

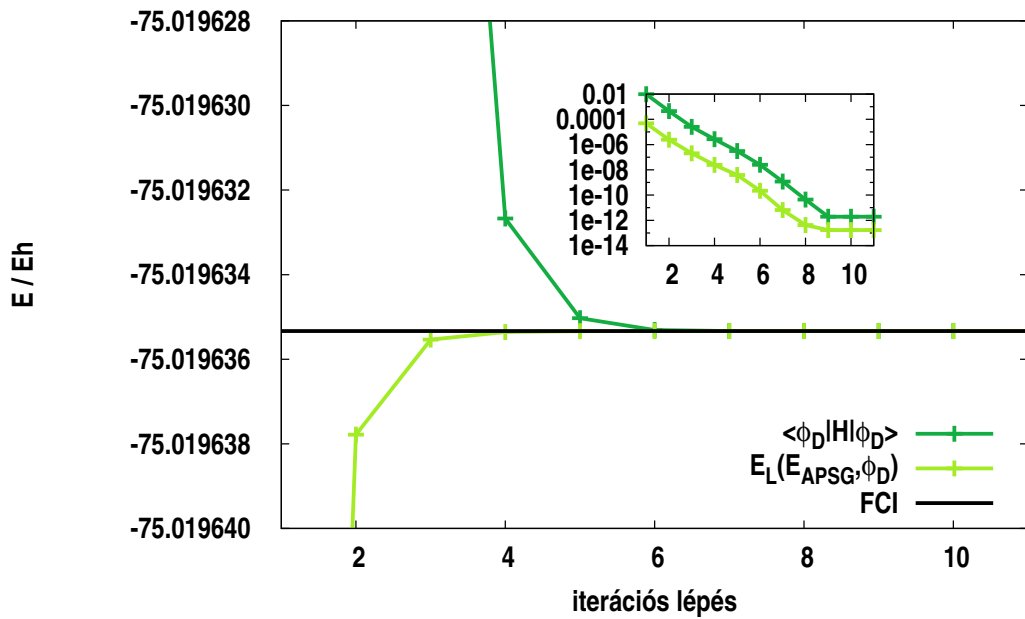
Végül kiejtve ε -okat és balról szorozva O -val megkapjuk a projektált Hamilton-operátor sajátérték egyenletét:

$$f_\varepsilon(\varphi)O|\varphi\rangle = OH|\varphi\rangle. \quad \square$$

5.2. Melyik a jobb? Az alsó korlát vagy a várható érték?

Ebben a fejezetben két dolgot is illusztrálok. Az egyik, hogy a közrefogó függvényből számolt alsó korlát jóval szorosabb lehet a várható értéknél. A másik, hogy egyre jobb hullámfüggvénnyel számolva egyre szorosabb alsó korlátot kapunk.

A Davidson-iterációs eljárás minden lépésében kiszámítottam a közrefogó függvényt és a felső korlátot adó várható értéket az első sajátvektort közelítő Davidson vektorral. Az iteráció kiindulópontja az APSG hullámfüggvény volt. A közrefogó függvény számolása-kor a (3.8) képletbe ε helyére az APSG energiát helyettesítettem. Az APSG energia egy megfelelően szoros felső becslés az alapállapot energiához, így a közrefogó függvény alsó becslést fog adni. Ezt (3.9) alapján $E_L(E_{APSG}, \phi_D)$ -vel fogom jelölni, ahol ϕ_D a Davidson-vektor. A számítást víz molekulára végeztem. A bázis kis mérete (STO-3G) lehetővé teszi az alsó korlátban szereplő mátrix inverzek pontos számítását. Az eredmények az 5.1 ábrán



5.1. ábra. A legkisebb sajátértékhez számolt alsó korlát és felső korlát összehasonlítása vízmolekulára, a Davidson iteráció lépéseiben. Mindkettő $O - H$ kötéstávolság: $1\text{\AA}$, bázis: STO-3G.

láthatók. A kis képen a hibák abszolút értékét ábrázoltam logaritmikus skálán. Egyfelől

látható, hogy – összhangban a variációs tulajdonsággal – minél jobb a hullámfüggvény, annál szorosabb alsó becslést kapunk az alapállapot energiához. Az is látható, hogy az alsó korlát az iteráció minden egyes lépésében két nagyságrenddel jobb a felső korlátnál! Természetesen ez még nem ok az elégedettségre, ki kell próbálni, milyen alsó korlát kapható, ha közelítjük az inverzet.

5.3. Az alsó korlát maximálása

Az előző fejezet alapján egy közelítő hullámfüggvény javítható azon az elven, hogy választunk rá ortogonális függvényeket, és a kapott altérben maximáljuk az alsó korlátot.

Legyen f_ε továbbra is a következő funkcionál:

$$f_\varepsilon(\varphi) = \varepsilon + \langle \varphi | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle^{-1} \langle \varphi | \varphi \rangle. \quad (5.6)$$

Válasszunk egy $\{\chi_0, \dots, \chi_n\}$ ortonormált rendszert és keressük a φ hullámfüggvényt ezek lineáris kombinációjaként:

$$\varphi = \chi_0 + \sum_{i=1}^n c_i \chi_i. \quad (5.7)$$

5.3. Állítás. *Legyenek H sajátértékei $E_0 \leq E_1 \leq \dots$ és a hozzájuk tartozó normált sajátvektorok $\Psi_0, \Psi_1, \dots$. Legyen χ_0 a Ψ_j sajátfüggvény közelítése és ε -t válasszuk úgy, hogy $f_\varepsilon(\chi_0) \leq E_j$ teljesüljön. Ekkor bármely φ esetén, melyre*

$$\frac{\langle \varphi | \Psi_j \rangle}{\|\varphi\|} \geq \langle \chi_0 | \Psi_j \rangle,$$

azaz φ jobb közelítése Ψ_j -nek, mint χ_0 : $f_\varepsilon(\varphi) \leq E_j$ is teljesül.

Bizonyítás

A χ_0 -ra merőleges altérre vetítő projektor:

$$P = I - |\chi_0\rangle\langle\chi_0|.$$

A projektált Hamilton-operátor ekkor a következő:

$$\begin{aligned}
H_P &= (I - |\chi_0\rangle\langle\chi_0|)H(I - |\chi_0\rangle\langle\chi_0|) \\
&= (I - |\chi_0\rangle\langle\chi_0|) \left(\sum_i E_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \right) (I - |\chi_0\rangle\langle\chi_0|) \\
&= \sum_i E_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| - \sum_i E_i \langle\chi_0|\Psi_i\rangle |\chi_0\rangle\langle\Psi_i| \\
&\quad - \sum_i E_i \langle\Psi_i|\chi_0\rangle |\Psi_i\rangle\langle\chi_0| + \sum_i E_i \langle\Psi_i|\chi_0\rangle \langle\chi_0|\Psi_i\rangle |\chi_0\rangle\langle\chi_0|
\end{aligned}$$

Ha $\chi_0 \rightarrow \Psi_j$, akkor $H_P \rightarrow \sum_{i \neq j} E_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$. Vagyis ahogy egyre jobb a hullámfüggvény, úgy H_P sajátértékei tartanak H azon sajátértékeihez, amit nem becslünk. Ezért ha ε egy megfelelő felső korlát akkor jobb hullámfüggvény mellett is megfelelő felső korlát lesz. $\square$

Most vizsgáljuk meg, milyen egyenlet adódik az (5.7)-beli koefficiensekre, $f_\varepsilon(\varphi)$ maximalásával. Ez a 3.2.1 fejezettel analóg feladat, azzal a különbséggel, hogy most c_i -k szerint deriválunk. Ha $f_\varepsilon(\varphi)$ maximális a $\{\chi_0, \dots, \chi_n\}$ függvények által kifeszített téren, akkor a c_i szerinti deriváltjai nullák:

$$\frac{\partial f_\varepsilon(\varphi)}{\partial c_i} = \frac{c_i \langle \varphi | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle - \langle \varphi | \varphi \rangle \langle \chi_i | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle^2} + c.c. = 0 \quad (5.8)$$

A fenti egyenletrendszerből az (5.6) és (5.7) összefüggéseket használva kapjuk következő egyenletrendszert:

$$c_i - (f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon) \sum_{j=1}^n c_j \langle \chi_i | (H - \varepsilon I)^{-1} | \chi_j \rangle = (f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon) \langle \chi_i | (H - \varepsilon I)^{-1} | \chi_0 \rangle. \quad (5.9)$$

Ez az egyenletrendszer könnyen megoldható iterációval: χ_0 -al kiszámítjuk az alsó korlátot és ezt behelyettesítve (5.9)-be már lineáris egyenletrendszert kell megoldani φ -re. A kapott koefficiensekkel újra kiszámítjuk az alsó korlátot, ismét behelyettesítjük (5.9)-be és így tovább. A programozható képlet az iterációra:

$$\sum_{j=1}^n \left(\delta_{ij} - (f_\varepsilon^{(k-1)} - \varepsilon) \langle \chi_i | (H - \varepsilon I)^{-1} | \chi_j \rangle \right) c_j^{(k)} = (f_\varepsilon^{(k-1)} - \varepsilon) \langle \chi_i | (H - \varepsilon I)^{-1} | \chi_0 \rangle. \quad (5.10)$$

A képletben $\mathbf{c}^{(k)}$ a koefficiensvektor a k -adik iterációs lépésben és $f_\varepsilon^{(k)}$ a $\mathbf{c}^{(k)}$ -val számolt alsó korlát.

Az 5.1 fejezet alapján kijelenthető, hogy az (5.10) szerinti iteráció valójában nem más, mint a FCI megoldást előállító algoritmus. Az adott bázisban egzakt (FCI) megoldás

előállításához az (5.7) kifejtésben a konfigurációs tér összes vektorár szerepeltetnünk kell. Közelítő megoldást kapunk (5.10)-zel, ha az (5.7)-beli kifejtés a konfigurációs térnek csak egy alterét érinti.

5.3.1. Hullámfüggvény javítása alsó korláttal

Az (5.9) formulával az alsó korlát maximálásának elvén tudunk hullámfüggvényt javítani. Ezt az eljárást a Davidson-iteráció módosításával tesztelem ebben a fejezetben. A 2.2 fejezetben írt algoritmus lépéseiben a korrekcióvektort az (5.10) sémával számolom a (4.1) helyett. A (5.9) egyenletrendszer megoldása előtt ki kell választani, hogy mely alteren maximáljuk az alsó korlátot. Az alterbe beválasztjuk a korábbi lépésben kapott közelítő sajátvektor mellé az összes olyan Mayer-vektort, amely a $\mathbf{H}$ mátrixon keresztül kölcsönhat az alapállapottal.

Nem kell feltétlenül az összes ilyen vektort beválogatni. Lehetőség van arra, hogy egy küszöbértékkel szabályozzuk az alter méretét. Ha a $\langle \varphi_0 | H | \psi_i \rangle$ mátrixelem abszolút értéke nagyobb ennél a küszöbnél, akkor a ψ_i Mayer-vektort bevesszük az alterbe. A ξ küszöbérték alapján beválogatott Mayer-vektorok számát (5.7)-tel összhangban n -nel jelölöm.

Példánk továbbra is a vízmolekula, a mátrixok invertálását még mindig közelítésmentesen végeztem. A módosított Davidson iteráció lépéseiben kapott közelítő hullámfüggvényt ϕ_{MD} -val, az eredeti Davidson iterációban kapottan ϕ_D -vel jelölöm. Az $E_L(E_{APSG}, \phi_{MD})$ és $E_L(E_{APSG}, \phi_D)$ mennyiségeket hasonlítottam össze.

Az eredményeket az 5.1 táblázat tartalmazza. A táblázat első oszlopában az iteráció sorszáma áll, a második oszlopban az alter dimenziója a harmadikban pedig a módosított Davidson-iterációban kapott alsó korlát. Az eredményeket összehasonlítottam a Davidson-iteráció lépéseiben számolt alsó korláttal és várható értékkel. Figyelemre méltó, hogy a módosított Davidson-iteráció során már a legelső lépésben megkaptuk a sajátértéket 5 tizedesjegyre pontosan, a 2. lépésben pedig megkaptuk számábrázolás erejéig pontosan. Ezzel szemben az eredeti Davidson-iteráció csak 12 lépésben konvergál.

Megismételtem a számítást nagyobb küszöbvel is. Az eredmények az 5.2 és 5.3 táblázatokban láthatók. Feleakkora, $10^{-4} E_h$ küszöböt választva hasonlóan szép eredményeket kapunk, viszont az alter dimenziója számottevően nem csökkent.

5.1. táblázat. *A módosított Davidson-iteráció során számított alsó korlát összehasonlítása az eredeti Davidson-iteráció során számolt alsó korláttal és várható értékkel víz molekulára, STO-3G bázisban.*

$$E_{FCI} = -75.019635333701 E_h, \xi = 10^{-8} E_h.$$

iterációs lépés	n	$E_L(E_{APSG}, \phi_{MD}) / E_h$	$\langle \phi_D H \phi_D \rangle / E_h$	$E_L(E_{APSG}, \phi_D) / E_h$
1	196	-75.019635449253	-75.009864226228	-75.019684102162
2	257	-75.019635333701	-75.019191318324	-75.019637783265
3	3	-75.019635333701	-75.019610030107	-75.019635535462
4			-75.019632672957	-75.019635358048
5			-75.019635028590	-75.019635337585
6			-75.019635308629	-75.019635333919
7			-75.019635332525	-75.019635333707
8			-75.019635333657	-75.019635333701
9			-75.019635333699	-75.019635333701
10			-75.019635333699	-75.019635333701
11			-75.019635333699	-75.019635333701
12			-75.019635333701	-75.019635333701
13			-75.019635333701	-75.019635333701

5.2. táblázat. *Alsó korlát a módosított Davidson-iteráció során. $\xi = 10^{-4} E_h$*

iteráció	n	$E_L(E_{APSG}, \phi_{MD}) / E_h$
1	136	-75.019636158539
2	149	-75.019635333703
3	11	-75.019635333702
4	4	-75.019635333702

A számítást elvégeztem egészen durva $10^{-2} E_h$ küszöbvel is. A kölcsönható altér dimenziója drasztikusan lecsökkent és még mindig megkaptuk az energiát 7 tizedesjegyre!

5.3. táblázat. Alsó korlát a módosított Davidson-iteráció során. $\xi = 10^{-2} E_h$

iteráció	n	$E_L(E_{APSG}, \phi_{MD}) / E_h$
1	29	-75.019639154197
2	4	-75.019639054263
3	3	-75.019639054263

A következő feladat az lenne, hogy kipróbáljuk, hogy működik a módosított Davidson-algoritmus, ha a mátrix inverzeket közelítően számoljuk.

5.4. Energia formulák ekvivalenciája

Ebben a fejezetben egy érdekes összefüggést bizonyítok: a linearizált (5.8) egyenletrendszer megoldásával kapott hullámfüggvénnyel számolt energia megegyezik a kiindulási hullámfüggvénnyel számolt alsó korláttal.

Induljunk ki a (5.8) egyenletrendszerből és egyszerűsítsük úgy, hogy beszorzunk a nevezővel:

$$c_i \langle \varphi | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle - \langle \varphi | \varphi \rangle \langle \chi_i | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle = 0.$$

Elhagyva ebből az összes nemlineáris tagot, a következőt kapjuk:

$$c_i \langle \chi_0 | (H - \varepsilon I)^{-1} | \chi_0 \rangle - \langle \chi_i | (H - \varepsilon I)^{-1} | \varphi \rangle = 0.$$

Átrendezve az így kapott lineáris egyenletrendszert és behelyettesítve φ (5.7)-beli definícióját, egy programozható kifejezéshez jutunk:

$$\sum_{j=1}^n \left(\delta_{ij} \langle \chi_0 | (H - \varepsilon I)^{-1} | \chi_0 \rangle - \langle \chi_i | (H - \varepsilon I)^{-1} | \chi_j \rangle \right) c_j = \langle \chi_i | (H - \varepsilon I)^{-1} | \chi_0 \rangle. \quad (5.11)$$

Jelölések. A lineáris egyenletrendszer megoldását a következőképpen fogom jelölni:

$$\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_n).$$

A koefficiensek által meghatározott hullámfüggvény:

$$\varphi = \Gamma(\varepsilon, \chi_0) \quad (5.12)$$

A $\Gamma(\varepsilon, \chi_0)$ -al számolt elsőrendig pontos perturbációs energia jelölése:

$$E_{PT1}(\Gamma(\varepsilon, \chi_0)) = \langle \chi_0 | H | \chi_0 \rangle + \langle \chi_0 | H | \Gamma(\varepsilon, \chi_0) \rangle \quad (5.13)$$

5.4. Állítás. Legyen $\varepsilon = \langle \chi_0 | H | \chi_0 \rangle$. Ekkor $E_{PT1}(\Gamma(\varepsilon, \chi_0)) = E_L(\varepsilon, \chi_0)$.

Bizonyítás

A $(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{I})$ mátrixot írjuk fel a következő blokkos alakban:

$$\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{I} = \left(\begin{array}{c|c} 0 & \mathbf{a} \\ \hline \mathbf{a}^\dagger & \mathbf{b} \end{array} \right), \quad (5.14)$$

ahol a blokkok elemei a következők:

$$0 = \langle \chi_0 | H - \varepsilon I | \chi_0 \rangle$$

$$a_i = \langle \chi_i | H - \varepsilon I | \chi_0 \rangle$$

$$b_{ij} = \langle \chi_i | H - \varepsilon I | \chi_j \rangle.$$

Analóg módon az inverz blokkos alakja:

$$(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{I})^{-1} = \left(\begin{array}{c|c} x & \mathbf{y} \\ \hline \mathbf{y}^\dagger & \mathbf{z} \end{array} \right) \quad (5.15)$$

Az új jelölésekkel a (5.11) egyenletrendszer tömör alakban írható:

$$(x - \mathbf{z})\mathbf{c} = \mathbf{y}^\dagger.$$

Ebből kifejezhetjük a lineáris kombinációs koefficienseket:

$$\mathbf{c} = (x - \mathbf{z})^{-1} \mathbf{y}^\dagger.$$

Az perturbációs a következőképpen számolható:

$$E_{PT1}(\Gamma(\varepsilon, \chi_0)) = \varepsilon + \mathbf{a}(x - \mathbf{z})^{-1} \mathbf{y}^\dagger. \quad (5.16)$$

Ezt a kifejezést a χ_0 -al számolt alsó korláttal hasonlítjuk össze. Az alsó korlát az új jelölésekkel:

$$E_L(\varepsilon, \chi_0) = \varepsilon + \langle \chi_0 | (H - \varepsilon)^{-1} | \chi_0 \rangle^{-1} = \varepsilon + \frac{1}{x}$$

A probléma leegyszerűsödött, már csak azt kell belátni, hogy

$$\frac{1}{x} = \mathbf{a}(x - \mathbf{z})^{-1}\mathbf{y}^\dagger.$$

Az (5.14) és (5.15)-beli mátrixok szorzata az n dimenziós egységmátrix:

$$\left(\begin{array}{c|c} 0 & \mathbf{a} \\ \hline \mathbf{a}^\dagger & \mathbf{b} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c|c} x & \mathbf{y} \\ \hline \mathbf{y}^\dagger & \mathbf{z} \end{array} \right) = \mathbf{I}_n$$

Blokkonként felírva az összefüggést kapjuk, hogy

$$\mathbf{a}\mathbf{y}^\dagger = 1 \quad \text{és} \quad \mathbf{a}\mathbf{z} = 0.$$

A második egyenletből következik, hogy

$$\mathbf{a}(x - \mathbf{z}) = \mathbf{a}x, \tag{5.17}$$

itt $(x - \mathbf{z})$ helyett értsünk $(x\mathbf{I}_{n-1} - \mathbf{z})$ -t, ahol $\mathbf{I}_{n-1}$ az $n - 1$ dimenziós egységmátrix. A (5.17) egyenlet azt jelenti, hogy $\mathbf{a}$ sajátvektora $(x - \mathbf{z})$ -nek x sajátértékkel. Ezért $\mathbf{a}$ az $(x - \mathbf{z})$ inverzének is sajátvektora, $\frac{1}{x}$ sajátértékkel:

$$\mathbf{a}(x - \mathbf{z})^{-1} = \frac{1}{x}\mathbf{a}. \tag{5.18}$$

A (5.18)-t balról $\mathbf{y}^\dagger$ -tal szorozva meg is kapjuk a kívánt összefüggést:

$$\mathbf{a}(x - \mathbf{z})^{-1}\mathbf{y}^\dagger = \frac{1}{x}\mathbf{a}\mathbf{y}^\dagger = \frac{1}{x}. \quad \square$$

Érdemes megjegyezni, hogy csak az energiák egyeznek meg, a hullámfüggvények nem.

5.4.1. Kapcsolat a CEPA0 energiával

A CCD (Coupled Cluster Doubles) egyenletek linearizálásával a CEPA0 (Coupled Electron Pair Approximation) vagy L-CCA (Linearised Coupled Cluster Approximation) egyenletekhez jutunk[30]. Ebben a rövid fejezetben megmutatom, hogy a CEPA0 energia levezethető az alsó korlátból is. Írjuk föl $E_L(\varepsilon, \chi_0)$ -t a (3.3) eredeti formula szerint:

$$E_L(\varepsilon, \chi_0) = \varepsilon + \langle \chi_0 | HT_\varepsilon H | \chi_0 \rangle = \varepsilon + \mathbf{a}\mathbf{b}^{-1}\mathbf{a}^\dagger.$$

Ez épp a CEPA0 energia, ha $\chi_0 = |HF\rangle$ és φ -t a HF-determináns és a kétszeresen gerjesztett determinánsok terében keressük, másodkvantáltan[34] felírva:

$$\varphi = |HF\rangle + \sum_{a < b} \sum_{r < s}^{occ \ virt} c_{ab}^{rs} r^+ s^+ a^- b^- |HF\rangle,$$

ahol r^+ és s^+ keltő, a^- és b^- eltüntető operátorok. Általában azonban nem igaz, hogy a CEPA0 energia alsó korlát, mert ha a teret leszűkítjük, akkor nem áll fenn a közrefogó függvény két alakja közötti ekvivalencia.

5.5. A közrefogó függvény és a Temple-féle alsó korlát kapcsolata

Láttuk, hogy a Temple-féle alsó korlát általánosítható úgy, hogy (3.1)-be E_1 helyett ennek ε alsó becslését helyettesítjük. alsó becslést helyettesítünk:

$$E_0 \geq E'_T = \overline{H} - \frac{\sigma}{\varepsilon - \overline{H}}, \quad \text{ha} \quad \overline{H} \leq \varepsilon \leq E_1.$$

Alakítsuk át a fenti kifejezést:

$$\begin{aligned} E'_T &= \overline{H} + \frac{\overline{H}^2 - \overline{H}^2}{\overline{H} - \varepsilon} = \frac{\overline{H}^2 - \varepsilon \overline{H}}{\overline{H} - \varepsilon} \\ &= \frac{\varepsilon(\overline{H} - \varepsilon) + \overline{H}^2 - 2\varepsilon \overline{H} + \varepsilon^2}{\overline{H} - \varepsilon} = \varepsilon + \frac{\langle \phi | (H - \varepsilon)^2 | \phi \rangle}{\langle \phi | H - \varepsilon | \phi \rangle} \end{aligned} \tag{5.19}$$

A Temple-féle korlát és a közrefogó függvény között az a tény teremt kapcsolatot, hogy (5.19) jobb oldala megkapható a közrefogó függvény (3.8)-beli képletéből, ha alkalmazzuk a $\varphi = (H - \varepsilon)\phi$ helyettesítést

Most nézzük meg, hogy a korlátokat adó képletek egysége mellett az ε -ra kapott feltételek is megegyeznek-e vagy sem. Vizsgáljuk meg először a közrefogó-függvényes megközelítést! Eszerint az ε -nak E_0 és H_P legkisebb sajátértéke – jelölje ezt $E_{0,P}$ – között kell lennie, ahol

$$P = I - \frac{|\varphi\rangle\langle\varphi|}{\langle\varphi|\varphi\rangle} = I - \frac{(H - \varepsilon)|\phi\rangle\langle\phi|(H - \varepsilon)}{\langle\phi|(H - \varepsilon)^2|\phi\rangle}$$

Ha a Temple-féle alsó becslés felől közelítünk, akkor úgy tűnik, hogy más feltételt kapunk. A feltételek összefoglalva:

A Temple alsó becslésből származó feltétel: $\langle \phi | H | \phi \rangle < \varepsilon \leq E_1$

A közrefogó függvényből származó feltétel: $E_0 \leq \varepsilon < E_{0,P}$

A fejezet hátralévő részében numerikusan próbálom eldönteni, hogy vajon az ellentmondónak tűnő feltételek közül melyik lehet a helyes: az ami a Temple-féle alsó becslésből jön vagy ami a közrefogó függvényből vagy mindkettő?

A numerikus vizsgálatot egy egyszerű teszt rendszeren, az egy dimenziós kvartikus anharmonikus oszcillátor példáján végeztem el. Az anharmonikus oszcillátor Hamilton-operátora

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + q^2) + \frac{1}{2}q^4,$$

ahol p az impulzus- és q a koordináta-operátor. A Hamilton-operátornak elkészítettem a mátrixreprezentációját a $H^0 = \frac{1}{2}(p^2 + q^2)$ harmonikus oszcillátor első 60 sajátfüggvényének bázisán.

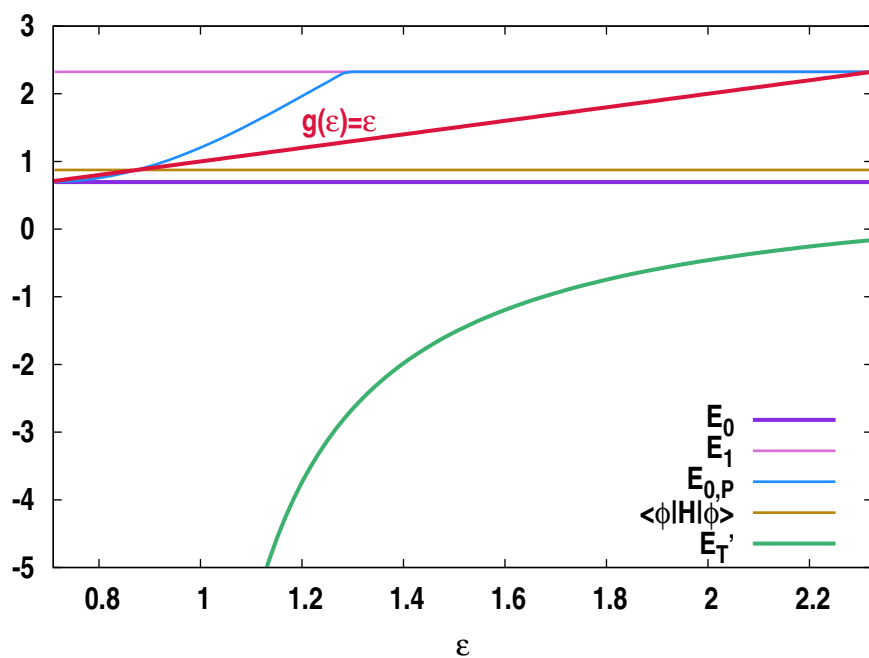
Az ε értékét E_0 és E_1 között változtattam és kiszámítottam E'_T -t. Kiszámítottam még $E_{0,P}$ -t és a $\langle \phi | H | \phi \rangle$ várható értéket is. Az eredmények a (5.5) ábrán és az 5.4 táblázatban láthatók.

Az ábráról úgy tűnik, hogy a (5.19)-beli képlet az egész $[E_0, E_1]$ intervallumon alsó becslést ad E_0 -hoz, a táblázatból kiderül, hogy ez az intervallum elején nem igaz. Az ábráról az is látszik, hogy az alsó becslés lényegesen rosszabb a várható értéknél. Leolvasható az ábráról, hogy $E_{0,P}$ E_0 -tól indul és E_1 -hez tart. A legérdekesebb talán viszont az, hogy úgy tűnik $E_{0,P} = \langle \phi | H | \phi \rangle$ éppen akkor teljesül, amikor $\varepsilon = \langle \phi | H | \phi \rangle$. Ez azt jelenti, hogy a két megközelítésből kapott feltételek megegyeznek és így a Temple-féle alsó becslés speciális esete a közrefogó függvényből kapható alsó becslésnek.

5.4. táblázat. A Temple-féle becslés és $E_{0,P}$ különböző ε értékekkel kiszámítva.

$E_0 = 0.696$, $E_1 = 2.324$, $\langle \phi | H | \phi \rangle = 0.875$

ε	$E_{0,P}$	E'_T	ε	$E_{0,P}$	E'_T	ε	$E_{0,P}$	E'_T
0.750	0.712	12.918	1.293	2.324	-2.712	1.836	2.324	-0.686
0.805	0.762	22.220	1.347	2.324	-2.300	1.890	2.324	-0.603
0.859	0.844	94.618	1.402	2.324	-1.973	1.944	2.324	-0.528
0.913	0.959	38.317	1.456	2.324	-1.707	1.999	2.324	-0.460
0.968	1.104	15.333	1.510	2.324	-1.486	2.053	2.324	-0.398
1.022	1.276	-9.341	1.565	2.324	-1.300	2.107	2.324	-0.342
1.076	1.469	-6.584	1.619	2.324	-1.142	2.162	2.324	-0.291
1.130	1.680	-4.999	1.673	2.324	-1.004	2.216	2.324	-0.244
1.185	1.901	-3.969	1.727	2.324	-0.885	2.270	2.324	-0.200
1.239	2.127	-3.247	1.782	2.324	-0.779	2.324	2.324	-0.160



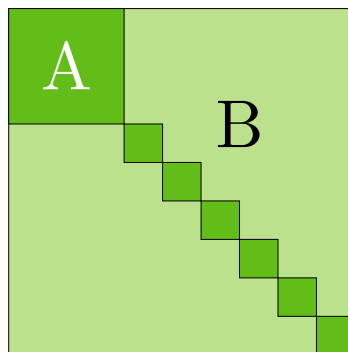
5.2. ábra. A Temple-féle alsó becslés ε függvényében.

5.6. Közelítő invertálás alkalmazása

Az elméleti fejezetekben láttuk, hogy a közrefogó függvény és a linearizált egyenletrendszer megoldásához is szükség van inverz mátrixok számítására. Az inverzeket a 4.3 fejezetben tárgyalt módon, Neumann-sorral közelítem, az első három tagot veszem figyelembe. Legyen $\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{N \times N}$ az invertálandó mátrix, $\mathbf{X}$ -et szétbontom két mátrix összegére: $\mathbf{X} = \mathbf{A} + \mathbf{B}$, ekkor a közelítő inverz:

$$\mathbf{X}^{-1} \approx \mathbf{A}^{-1} - \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{A}^{-1} + \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{A}^{-1}.$$

Az $\mathbf{A}$ mátrix blokkdiagonális, pontosabban egy n dimenziós blokkból és diagonális elemekből áll. Az n dimenziós blokkot $\mathbf{a}$ -val fogom jelölni. A felbontást az 5.3 ábra szemlélteti.



5.3. ábra. Az invertálandó mátrix felbontása

Legyen $\mathbf{e}_j$ az az egységvektor, amelynek minden eleme 0, kivéve az j -edik, ami 1. Az $\mathbf{a}$ blokkot egy projektor mátrixszal választjuk ki, amely n darab egységvektorból áll:

$$\mathbf{P} = \sum_{j=1}^n \mathbf{e}_{i_j} \times \mathbf{e}_{i_j},$$

ahol „ $\times$ ” a diadikus szorzás műveletét jelöli és $\mathbf{i}$ egy indexekből álló vektor. Az $\mathbf{i}$ indexvektort a következőképpen határozzuk meg: Minden $j \in \{1, \dots, N-1\}$ esetén kiszámítjuk a

$$\kappa_j = \frac{\mathbf{H}_{j0}}{\mathbf{H}_{jj} - \mathbf{H}_{00}} \quad (5.20)$$

mennyiséget, ami a j -edik állapot koefficiense az elsőrendű perturbációs számítás során kapott korrekcióvektorban. A 0 index és az első $n-1$ legnagyobb abszolút értékű κ -hoz tartozó j index bekerül az $\mathbf{i}$ indexvektorba.

A számításokat vízmolekulára végeztem, az egyik $O - H$ kötés hosszát $0.95 \text{ \AA}$ -n rögzítettem, a másik kötéshosszat pedig változtattam a $0.95 \text{ \AA}$ körüli intervallumban.

5.6.1. Számítások minimális bázison

Ebben a fejezetben STO-6G minimális bázison végzett számítások eredményeit mutatom be. Azt vizsgáltam, hogy a közelítő invertálás alkalmazása hogyan befolyásolja a számított becsléseket.

Felhasználva a (3.9), (5.12) és (5.13) jelöléseket, a következő mennyiségeket számítottam ki:

$$E_L(E_{HF}, \Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF}), \alpha) \quad \text{és} \quad E_{PT1}(\Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF}), \alpha),$$

ahol $\alpha \in (0, 1]$ arra vonatkozik, hogy közelítő invertáláskor az $\mathbf{a}$ blokk dimenziója hányad része a FCI dimenziónak. Az 5.4 állítás miatt

$$E_{PT1}(\Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF}), \alpha) \approx E_L(E_{HF}, \Psi_{HF}, \alpha),$$

a pontos egyenlőség az közelítő invertálás miatt nem áll fenn.

5.5. táblázat. A közelítő invertálás hatása $E_L(E_{HF}, \Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF}))$ értékére.

$O - H$ kötéstávolságok: $0.95 \text{ \AA}$ és $0.99 \text{ \AA}$, kötésszög: 104.7° , bázis: STO-6G,

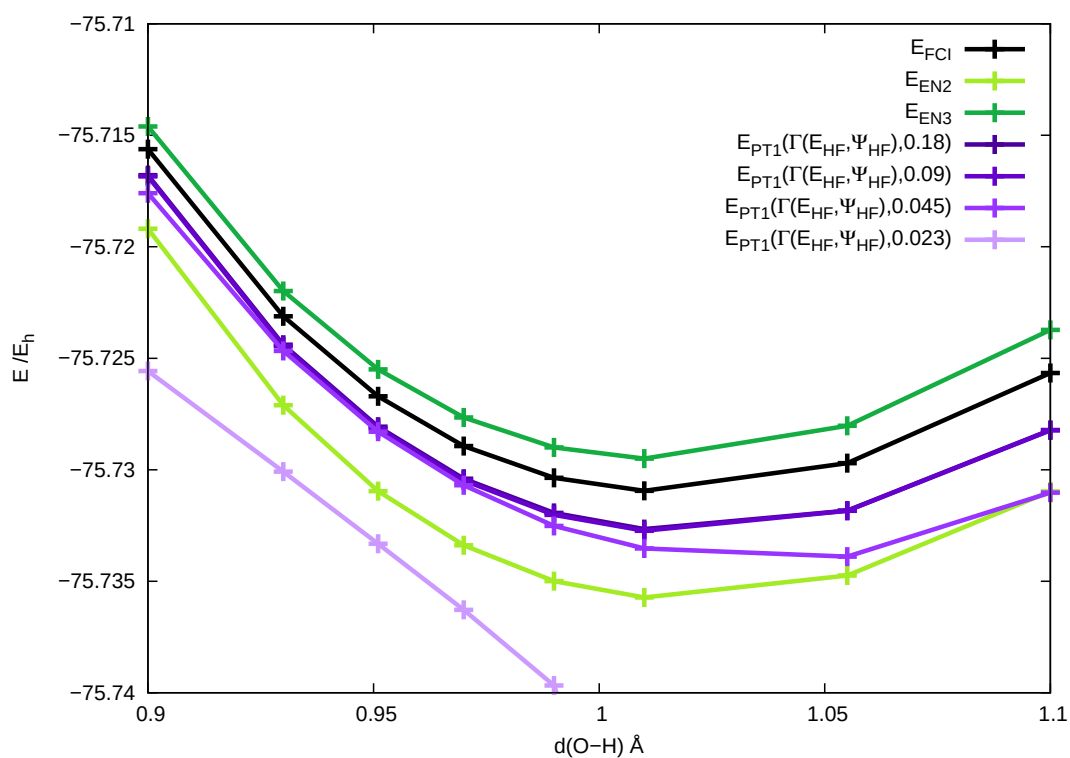
FCI dimenzió: 441, $\mathbf{a}$ dimenziója: 22

1. inverz	2. inverz	3. inverz	$E_L(E_{HF}, \Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF}), \alpha) - E_0$
pontos	pontos	pontos	-0.00000132
pontos	pontos	közelítő	-0.00051923
pontos	közelítő	pontos	-0.00000132
pontos	közelítő	közelítő	-0.00051923
közelítő	pontos	pontos	-0.00000322
közelítő	pontos	közelítő	-0.00051897
közelítő	közelítő	pontos	-0.00000322
közelítő	közelítő	közelítő	-0.00051897

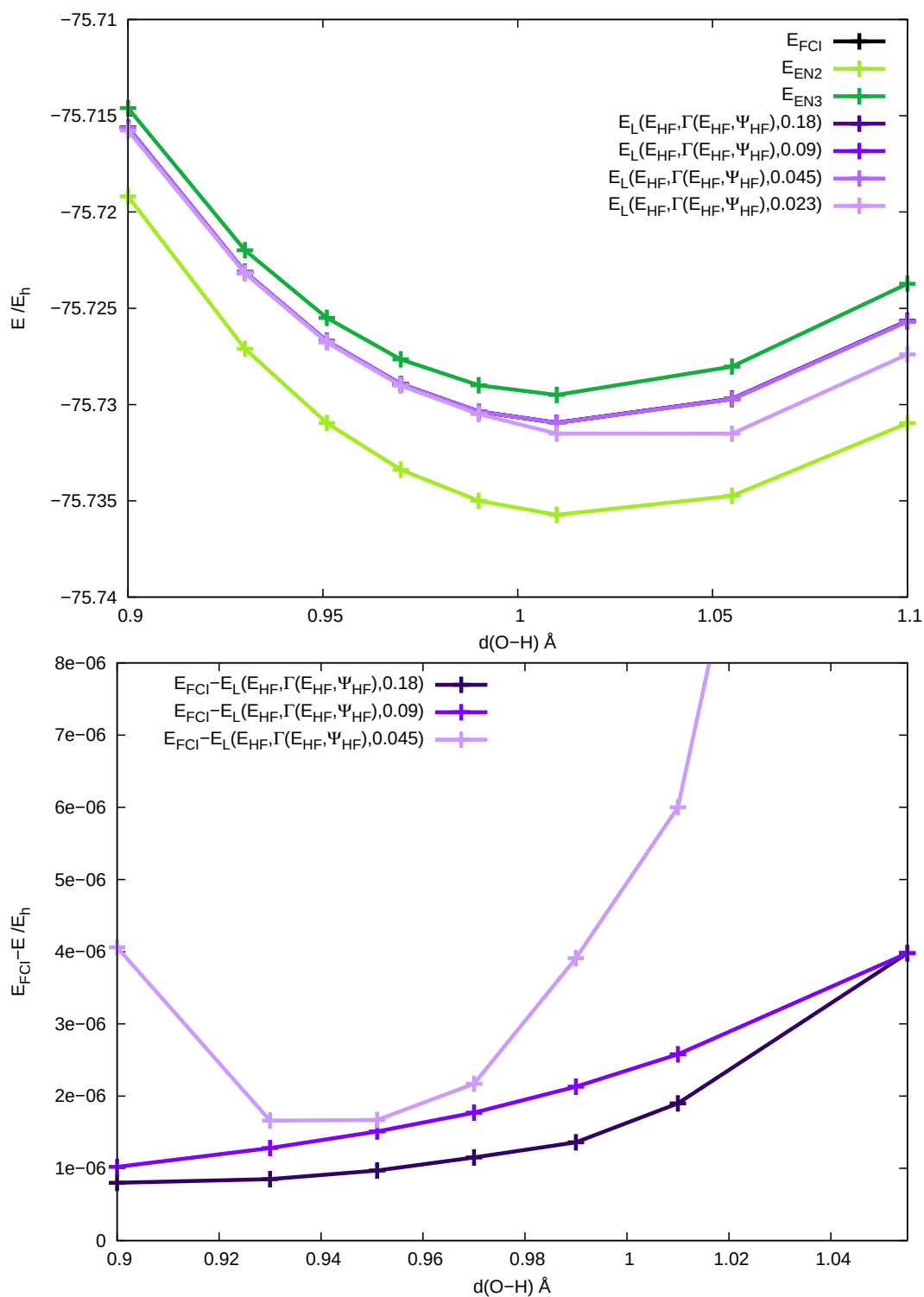
Gondoljuk meg, hogy $E_L(E_{HF}, \Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF}), \alpha)$ számításakor hány helyen kell invertálni. A $\Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF})$ kiszámításához szükség van $(H - \varepsilon I)$ inverzére (1. inverz) és az

(5.11) egyenletrendszer megoldására (2. inverz). A közrefogó függvény számolásakor szintén szükséges $(H - \varepsilon I)$ inverze (3. inverz).

Az $E_L(E_{HF}, \Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF}), \alpha)$ alsó becslést kiszámítottam nyolc féle módon, aszerint hogy a fenti három inverz számítását pontosan vagy közelítően végeztem-e. Az alsó becslés hibáját az 5.5 táblázat tartalmazza. A táblázatban a legfeltűnőbb, hogy ugyanannyi a hiba az olyan számolások esetén, amelyek csak az egyenletrendszer megoldásánál térnek el. Levonható az a tanulság, hogy az egyenletrendszer megoldásához szükséges inverz közelítésekor alig követünk el hibát. Az is látszik, hogy a legnagyobb hibát a 3. inverz közelítő számításával követjük el. A továbbiakban olyan számítási eredményeket mutatok, amelyeknél az összes invertálást közelítően végeztem.



5.4. ábra. Közelítve számolt E_{PT1} a vízmolekula alapállapotú energiájának példáján. A rögzített $O-H$ kötéstávolság: $0.95 \text{ \AA}$, kötésszög: 104.7° , bázis: $STO-6G$.



5.5. ábra. A közelítve számolt E_L alsó korlát és ennek hibája különböző blokk méret esetén a vízmolekula alapállapotú energiájának példáján.

A rögzített O – H kötéstávolság: 0.95Å, kötésszög: 104.7°, bázis: STO-6G.

Az 5.4 ábrán $E_{PT1}(\Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF}), \alpha)$ látható különböző α értékekkel számolva. Kisebb α értékekkel számolt görbéket világosabb lila színnel rajzoltam ki. Látható, hogy mindegyik lila görbe a FCI energia fekete görbéje alatt halad. Az is érdekes, hogy minél kisebb α értékkel számolunk, annál mélyebb (azaz annál rosszabb) alsó becslést kapunk. Az ábrán $\alpha = 0.18$ és $\alpha = 0.9$ görbéje nem különíthető el. Feltüntettem még az Epstein-Nesbet partícióval számolt másod- és harmadrendig pontos energiákat is. A Hartree-Fock energia görbéje nem fért rá az ábrára.

Az 5.5 ábrán $E_L(E_{HF}, \Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF}), \alpha)$ látható különböző α értékekkel számolva. A legrosszabb eredményeket itt is a legdurvább közelítő invertálás mellett kapjuk, a másik három görbe nem különíthető el a felső grafikonon. Az alsó grafikonon az alsó becslések hibáját ábrázoltam $\alpha = 0.18, 0.09$ és 0.045 esetén. Látható, hogy nagyon jó alsó becsléseket kaptunk a FCI energiához! Továbbá – akárcsak E_{PT1} számolásakor – minél kisebb α értékkel számolunk, annál kevésbé szoros az alsó becslés.

Az ábrákból az is megállapítható, hogy E_L szorosabb alsó becslés a FCI energiához, mint E_{PT1} .

5.6.2. Számítások 6-31G bázison

6-31G bázison a konfigurációs tér dimenziója 1656369, ami már kényelmetlenül nagy. Ebben a fejezetben azt vizsgálom, hogy a közelítő invertálás mellett milyen hatása van a FCI mátrix előzetes csonkolásának.

A FCI mátrixnak csak egy n dimenziós blokkját számítottam ki és a közelítő invertálásoknál az $\mathbf{a}$ blokk dimenziója m volt. A következő mennyiségeket vizsgáltam:

$$E_L(E_{HF}, \Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF}), n, m) \quad \text{és} \quad E_{PT1}(\Gamma(E_{HF}, \Psi_{HF}), n, m).$$

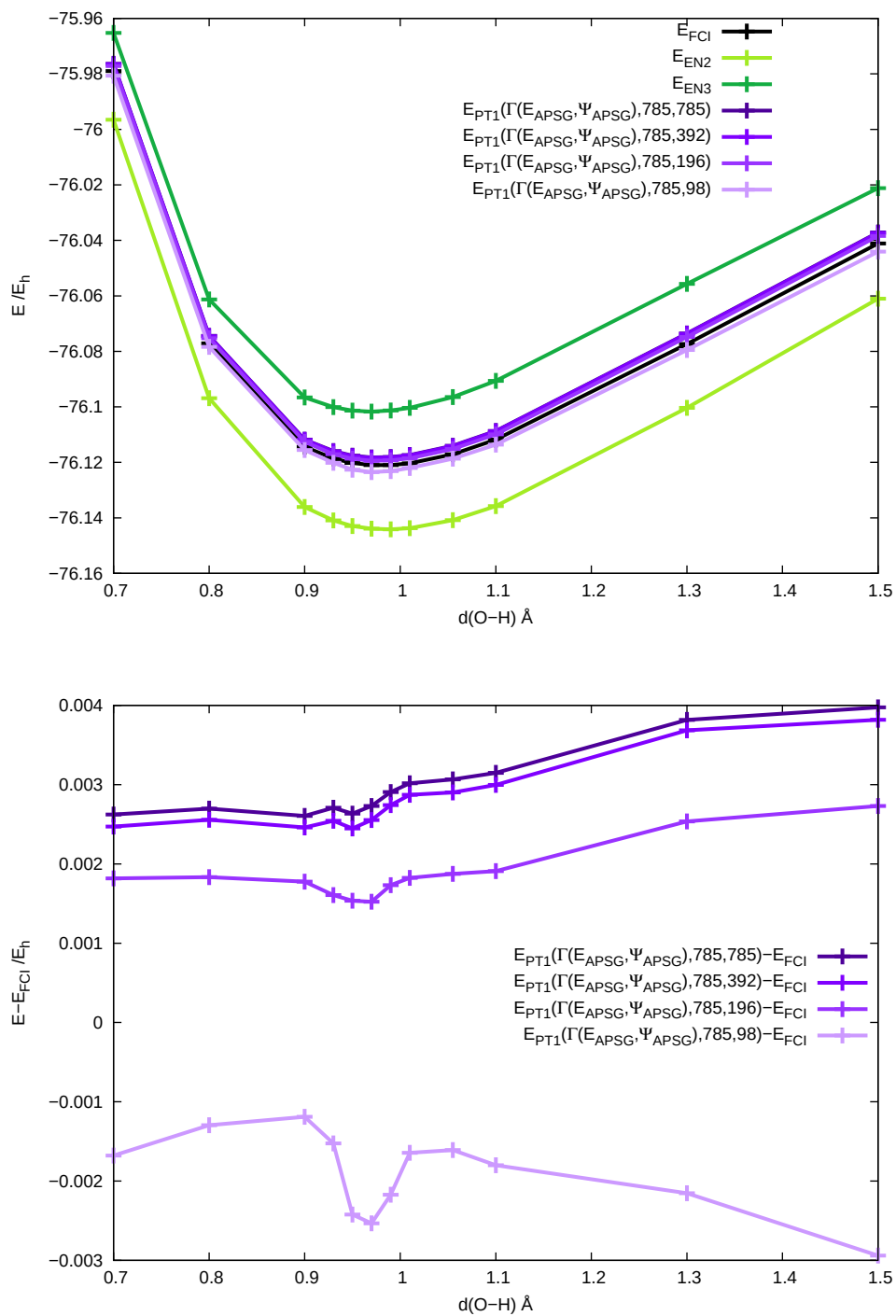
A számítások során az APSG hullámfüggvényből indultam ki. Az APSG hullámfüggvényt kételektronos függvények (geminálok) antiszimmetrizált szorzataként képezzük. Ebben a példában 5 elektronpár van, ami 5 geminálnak felel meg. Ebből 3 Hartree-Fock jellegű geminál, azaz egy térbeli pályából két ellentétes spinű elektronnal képezett determináns. A másik két – $O - H$ kötésre lokalizált geminál kifejtésében két-két pálya szerepel: 1-1 betöltött és 1-1 virtuális pálya. Egyensúlyhoz közel a virtuális pályákból épített determináns koefficiense kicsi, az APSG hullámfüggvény alig különbözik a Hartree-

Fock hullámfüggvénytől. Egyensúlytól távolodva viszont a virtuális pályákat tartalmazó determináns koefficiense egyre nagyobb lesz az APSG hullámfüggvényben. Az APSG a Hartree-Fock módszerrel szemben helyesen írja le a disszociációt, ami lehetővé teszi, hogy nagyobb kötéshossz intervallumban végezzünk számításokat.

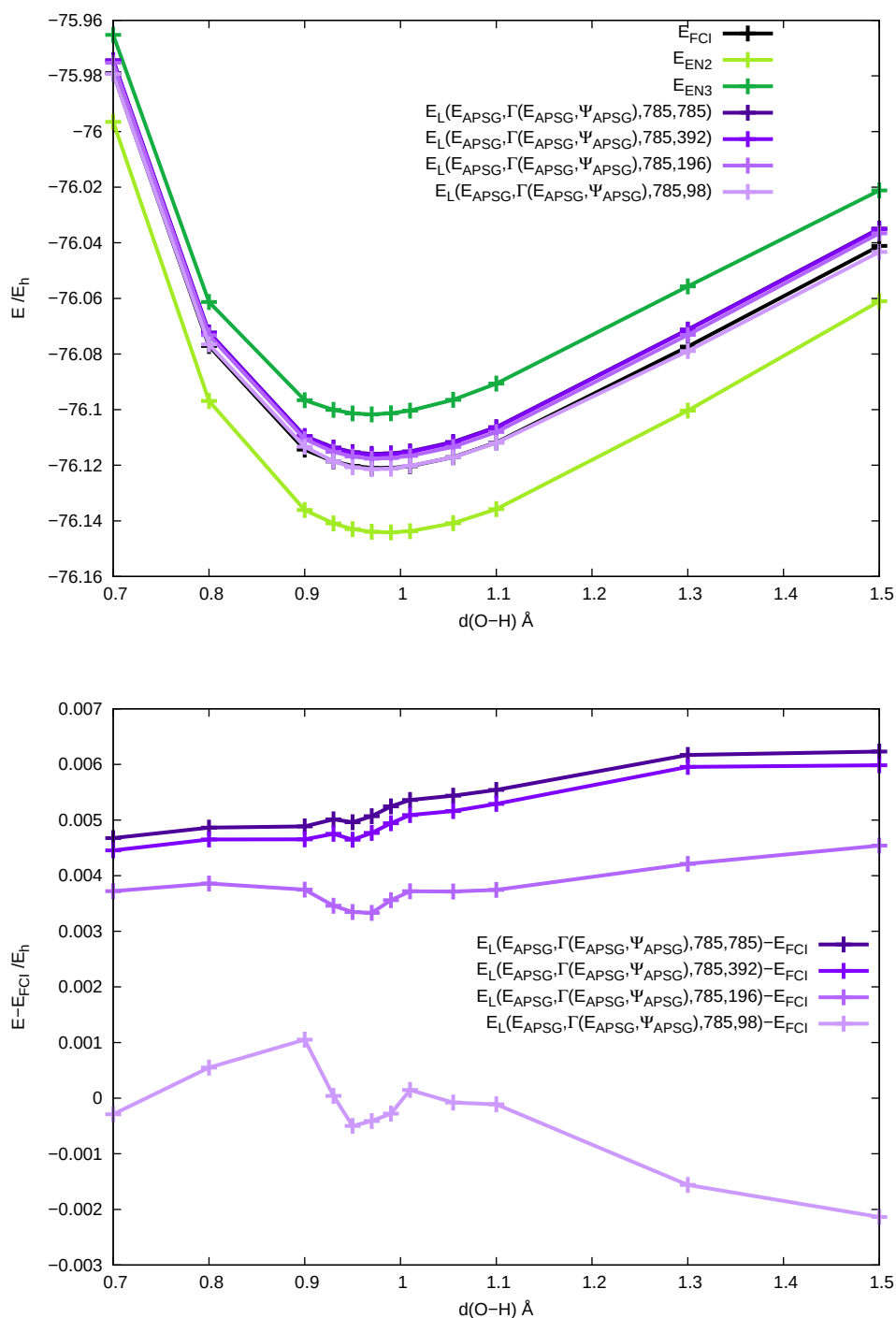
Az eredmények az 5.6 és 5.7 ábrákon láthatók. Akárcsak az előző fejezetben, egyre világosabb színnel húztam meg az egyre kisebb altéren végzett invertálással számolt görbéket. Látható, hogy most is annál mélyebb energiát kapunk, minél kisebb altéren invertálunk. Az alsó grafikonokon ábrázoltam a becslések hibáját. A hiba mE_h nagyságrendű és általában pozitív. Ez azt jelenti, hogy jó becslést kapunk ugyan a FCI energiára, de nem tudjuk garantálni az alsó korlát tulajdonságot.

Az óriási különbség a minimális bázison és a 6-31G bázison végzett számítások között, hogy a FCI mátrix csonkolása miatt az n dimenziós mátrix legkisebb sajátértékéhez kapunk alsó becslést, a FCI energiához nem mindig. Az ábrákról leolvasható, hogy akkor kapunk alsó becslést a FCI energiához, ha az első előzetes csonkolás során elkövetett hibát kompenzálja a közelítő invertálás során elkövetett ellenkező előjelű hiba.

Szintén a FCI mátrix csonkolása az oka annak, hogy a minimális bázison végzett számításokkal szemben itt nem lehet levonni azt a következtetést, hogy E_L szorosabb becslés E_{PT1} -nél.



5.6. ábra. A közelítve számolt E_{PT1} becslés és a hibája különböző blokk méret esetén a vízmolekula alapállapotú energiájának példáján. A rögzített O – H kötéstávolság: 0.95Å , kötésszög: 104.7° , bázis: 6-31G.



5.7. ábra. A közelítve számolt E_L becslés és a hibája különböző blokk méret esetén a vízmolekula alapállapotú energiájának példáján. A rögzített O – H kötéstávolság: $0.95\text{\AA}$, kötésszög: 104.7° , bázis: 6-31G.

Összefoglalás

Tóth Zsuzsanna, vegyész mesterszakos hallgató

Készült az ELTE TTK Kémia Intézet, Elméleti Kémia Laboratóriumában

A védés helye: Fizikai Kémia Tanszék

Témavezető: **Szabados Ágnes**, egyetemi adjunktus

ELTE Szervetlen Kémia Tanszék

Dolgozatom a közrefogó függvény segítségével számítható alsó korláttal foglalkozik. A dolgozat egyaránt tartalmaz elméleti és számítási eredményeket. Az elméleti eredmények a következők:

- Beláttam, hogy a közrefogó funkcionál variációs természetű. Ez lehetővé teszi, hogy a hullámfüggvényt az alsó korlát maximálása elvén keressük és hogy tetszőlegesen pontos alsó korlátot számítsunk.
- Levezettem egy sémát a hullámfüggvény korrekció számítására, az alsó korlát maximalásával.
- Megmutattam, hogy a Temple-féle alsó becslés levezethető a közrefogó-függvényből.

A számítások kivitelezésének központi kérdése a mátrix inverzió. Az inverz mátrix pontos számítása mellett a közrefogó függvényből kapott alsó becslést két nagyságrenddel jobbnak találtam a várható értéknél. Az inverz pontos számításának költsége azonban összemérhető a sajátértékprobléma megoldásának költségével. Vizsgáltam ezért közelítő invertálással kapott alsó becsléseket is. Azt találtam, hogy ha lehetőség van a FCI mátrix kiszámítására, akkor a Neumann-soron alapuló közelítés jól használható: nem romlik el a becslés alsó korlát tulajdonsága.

A FCI mátrix tárolására általában nincs lehetőség. Ekkor úgy jártam el, hogy a FCI mátrixnak egy blokkját számítottam ki és az így kapott csonkolt mátrixhoz számítottam becslést. A kapott érték nem minden esetben volt alsó becslése a FCI-energiának.

A legfontosabb feladat a továbbiakban a csonkolás kikerülése. Ehhez olyan dekompozíciós algoritmust szeretnék kipróbálni, amely lehetővé teszi a közelítő invertálást néhány FCI hosszúságú vektor kiszámításának árán.

Summary

Tóth Zsuzsanna, MSc Student in Chemistry

Place of diploma work: Laboratory of Theoretical Chemistry, Institute of Chemistry,
Eötvös University, Budapest

Place of defence: Department of Physical Chemistry

Supervisor: **Szabados Ágnes**, assistant professor

Department of Inorganic Chemistry

The subject of this thesis is lower bounds, obtained by Löwdin's bracketing function. The thesis contains both theoretical and computational results. The theoretical results are the following:

- A variational principle for the bracketing functions is proven. This enables to search for the wavefunction maximising the lower bound. With appropriate choice for the reference function, the lower bound can be set arbitrarily precise.
- A programmable scheme is derived for the wavefunction correction by maximising the lower bound.
- A connection between the Temple lower bound and the bracketing function is derived.

The main problem of the numerical application is matrix inversion, occurring at several points. If the inverse matrix is calculated exactly, then the lower bound by the bracketing function can give closer approximation than the expectation value. However, computational cost of matrix inversion is comparable to solving the eigenvalue problem. Therefore approximate inversion is also examined. Our experience with Neumann-series shows that acceptable lower bounds are obtained if the FCI matrix can be calculated and stored.

In general, computation and storage of the FCI matrix is not affordable. In this case only a block of the matrix is calculated and approximations are applied to this truncated matrix. The results obtained this way do not always approximate the FCI energy from below.

Avoiding the truncation of the FCI matrix is the most important task in the future. We plan to explore decomposition algorithms which can approximate the full matrix inverse via only a few FCI long vectors.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítettek dimplomamunkám elkészítésében. Köszönöm témavezetőmnek azt a rengeteg időt, amit első éves korom óta rám szánt és hogy mindig kimozdított a potenciálgödör mélyéről amikor megrekedtem. Köszönöm Surján tanár úrnak, hogy az évek során mindig fordulhattam hozzá kérdéseimmel. Köszönöm szüleimnek, hogy mindig hagyták, hogy azzal foglalkozzam, ami érdekel és akkor is támogattak, amikor nem értettek egyet az elképzeléseimmel.

Irodalomjegyzék

- [1] Karátson J. *Numerikus funkcionálanalízis.* Typotex, Budapest, 2013.
<http://etananyag.ttk.elte.hu>.
- [2] Besenyei Á., Komornik V., és Simon L. *Parciális differenciálegyenletek.* Typotex, Budapest, 2013. <http://etananyag.ttk.elte.hu>.
- [3] Németh J. és Varga A. *Az integrálról.* tankönyvkiadó, Budapest, 1986.
- [4] H. Yserentant. *On the electronic Schrödinger equation. Lecture notes*
<http://na.uni-tuebingen.de>, Universität Tübingen, 2003.
- [5] W. Heitler és F. London. *Zeit. Physik*, 44:455, 1927.
- [6] G. Temple. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 119:276, 1928.
- [7] D. H. Weinstein. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 20:529, 1934.
- [8] A. F. Stevenson. *Phys. Rev.*, 53:199, 1938.
- [9] A. F. Stevenson és M. F. Crawford. *Phys. Rev.*, 54:375, 1938.
- [10] F. W. King. *J. Chem. Phys.*, 109:8053, 1995.
- [11] M. G. Marmorino. *J. Math. Chem.*, 51:2062, 2013.
- [12] T. Kinoshita. *Phys. Rev.*, 115:366, 1959.
- [13] A. Fröman és G. G. Hall. *J. Mol. Spectry.*, 7:410, 1961.
- [14] G. L. Caldow és C. A. Coulson. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 57:341, 1961.
- [15] H. Kleindienst és W. Müller. *Theor. Chim. Acta*, 56:183, 1980.

- [16] P. O. Löwdin. *Theor. Chim. Acta*, 85:137, 1993.
- [17] N. W. Bazley. *Phys. Rev.*, 120:144, 1960.
- [18] N. W. Bazley és D. W. Fox. *Phys. Rev.*, 124:483, 1961.
- [19] N. W. Bazley és D. W. Fox. *J. Math. Phys.*, 3:469, 1962.
- [20] P. O. Löwdin. *Int. J. Quantum Chem.*, 4:231, 1971.
- [21] P. O. Löwdin. *Phys. Rev.*, 139:A357, 1965.
- [22] P. O. Löwdin. *J. Math. Phys.*, 3:969, 1962.
- [23] P. S. C. Wang. *J. Chem. Phys.*, 48:4131, 1968.
- [24] J. Čížek és E.R. Vrscaj. *Int. J. Quantum Chem.*, 28:665, 1985.
- [25] B. A. Lippmann és J. Schwinger. *Phys. Rev.*, 79:469, 1950.
- [26] E. R. Davidson. *J. Comp. Phys.*, 17:87, 1975.
- [27] I. Mayer. *Theor. Chem. Acc.*, 104(2):163, 2000.
- [28] Mayer I. *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. Kluwer, New York, 2003.
- [29] P. R. Nagy P. R. Surján, Á. Szabados. *Theor. Chem. Acc.*, 131:1109, 2012.
- [30] A. Szabó és N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, INC., Mineola, New York, 2003.
- [31] P. R. Surján. *Topics in Current Chemistry*, 203:63, 1999.
- [32] P. J. Knowles és N. C. Handy. *Chem. Phys. Letters*, 111:315, 1984.
- [33] R. A. Poirier és M. Peterson. *Program MUNGAUSS, Dept. Chemistry, Memorial Univ. St. Johns, Canada*, 1989.
- [34] Surján P. *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.

Nyilatkozat

Név:	Tóth Zsuzsanna
ELTE Természettudományi Kar,szak:	Vegyész MSc
NEPTUN azonosító:	C4L9V7
Szakdolgozat címe:	Alsó becslés molekulák energiaszintjeihez

A **szakdolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2014. május 13.
