

# Alsó becslés molekulák energiaszintjeihez

Tóth Zsuzsanna

Vegyész MSc

Témavezető: Szabados Ágnes

2013

# Tartalomjegyzék

|          |                                                               |           |
|----------|---------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Bevezetés</b>                                              | <b>3</b>  |
| <b>2</b> | <b>Felhasznált ismeretek és módszerek</b>                     | <b>5</b>  |
| 2.1.     | Löwdin közrefogó függvénye . . . . .                          | 5         |
| 2.1.1.   | Egy ekvivalens alak . . . . .                                 | 8         |
| 2.2.     | A Davidson-algoritmus . . . . .                               | 9         |
| 2.3.     | Mayer-ortogonalizáció . . . . .                               | 10        |
| 2.4.     | Gersgorin-körök . . . . .                                     | 11        |
| <b>3</b> | <b>Elméleti eredmények</b>                                    | <b>13</b> |
| 3.1.     | Számoljunk egyszerűen alsó korlátot! . . . . .                | 13        |
| 3.2.     | Variációs elv . . . . .                                       | 16        |
| 3.2.1.   | Variációs elv a közrefogó funkcionálra . . . . .              | 16        |
| 3.2.2.   | A közrefogó funkcionál variálása altérben . . . . .           | 18        |
| 3.3.     | Az alsó korlát maximálása . . . . .                           | 21        |
| 3.4.     | Energia formulák ekvivalenciája . . . . .                     | 22        |
| 3.4.1.   | Kapcsolat a CEPA0 energiával . . . . .                        | 25        |
| 3.5.     | Mátrixelemek közelítése . . . . .                             | 25        |
| <b>4</b> | <b>Számítási eredmények</b>                                   | <b>29</b> |
| 4.1.     | A Gersgorin-körök tesztje . . . . .                           | 32        |
| 4.2.     | Melyik a jobb? Az alsó korlát vagy a várható érték? . . . . . | 33        |
| 4.3.     | Hullámfüggvény javítása alsó korláttal . . . . .              | 33        |

|                                                |           |
|------------------------------------------------|-----------|
| 4.4. Mekkora legyen a blokk? . . . . .         | 36        |
| 4.5. Mit tud a közelítő alsó korlát? . . . . . | 38        |
| <b>5 Összefoglalás</b>                         | <b>43</b> |

# 1. fejezet

## Bevezetés

Ebben a dolgozatban molekuláris rendszerek Hamilton-operátorának sajátérték problémájával foglalkozunk 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 irodalom nem tud könnyen számítható és kellően szoros alsó korlátról.

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.

Csakhogy 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 indíttatást jelent arra, hogy olyan közelítéseket keressünk amelyek csökkentik a számításigényt és a pontosságot nem rontják lényegesen.



## 2. fejezet

# Felhasznált ismeretek és módszerek

### 2.1. Löwdin közrefogó függvénye

Ebben a fejezetben Löwdin közrefogó függvényét 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 becslést kapható, mint amilyen szoros a függvénybe helyettesített felső korlát.

Löwdin közrefogó függvényének kifejezése[1] a következő:

$$f(\varepsilon) = \langle \varphi | H | \varphi \rangle + \langle \varphi | H T(\varepsilon) H | \varphi \rangle \quad (2.1)$$

A fenti képletben  $\varphi$  egy  $\mathcal{H}$  Hilbert-térbeli tetszőleges normált függvény,  $H$  a Hamilton operátor,  $\varepsilon$  egy valós szám és  $T(\varepsilon)$  az  $(\varepsilon - H)$  inverze  $\mathcal{H}$   $\varphi$ -re merőleges alterében.

Két lépésben fogjuk belátni, hogy  $f(\varepsilon)$  és  $\varepsilon$  közrefog egy sajátértéket. Először megmutatjuk, hogy  $f(\varepsilon) = \varepsilon$  pontosan akkor teljesül, ha  $\varepsilon$  sajátértéke  $H$ -nak. A második lépésben pedig megmutatjuk, hogy  $f(\varepsilon)$  szigorúan monoton csökkenő függvény.

Vezessük be a következő két projektort:

$$O = |\varphi\rangle\langle\varphi| \quad \text{és} \quad P = 1 - |\varphi\rangle\langle\varphi|. \quad (2.2)$$

Ezek segítségével  $T(\varepsilon)$  a következőképpen írható:

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

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

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

A most bevezetett  $\phi$  jelölést használva:

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

Behelyettesítve  $P$  (2.2)-beli képletét, kapjuk, hogy

$$(1 - |\varphi\rangle\langle\varphi|)(\varepsilon - H)|\phi\rangle = (1 - |\varphi\rangle\langle\varphi|)H|\varphi\rangle.$$

Most végezzük el a szorzást mindkét oldalon:

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

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

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

További átrendezéssel kapjuk, hogy

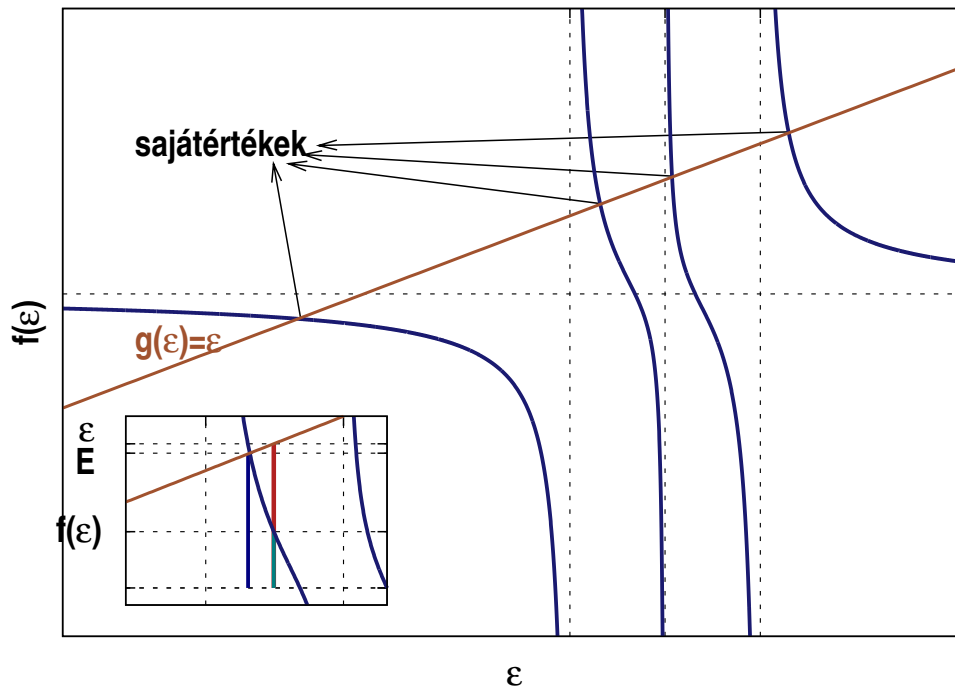
$$(f(\varepsilon) - \varepsilon)|\varphi\rangle = (H - \varepsilon)|\phi + \varphi\rangle. \quad (2.3)$$

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

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

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

mindenhol negatív.



2.1. ábra. A közrefogó függvény grafikonja

Próbáljuk meg elképzelni a közrefogó függvényt! Az (2.1) képletből látszik, hogy singularitásai vannak  $PHP$  sajátértékeinél. Mivel  $f(\varepsilon)$  csökkenő függvény, ezért ha  $\varepsilon$  balról tart  $PHP$  egy sajátértékéhez, akkor  $f(\varepsilon)$  tart a mínusz végtelenhez, ha jobbról, akkor  $f(\varepsilon)$  a plusz végtelenhez tart. Az is leolvasható (2.1)-ből, hogy ha  $\varepsilon$  tart valamelyik végtelenhez, akkor  $f(\varepsilon)$   $\langle \varphi | H | \varphi \rangle$ -hez tart. Az  $f(\varepsilon)$  grafikonját a 2.1 ábra mutatja.

A 2.1 ábra bal alsó sarkában lévő kis ábra szemlélteti azt, hogy  $f(\varepsilon)$  és  $\varepsilon$  közrefognak egy sajátértéket. A piros és a zöld szakasz hossza  $\varepsilon$ , a kék szakasz hossza pedig  $E$ ,  $H$  egyik sajátértéke. A kis ábrán jelölt  $\varepsilon$   $E$ -nél nagyobb, de nem nagyobb  $PHP$  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  $\varepsilon$ -t választani ahhoz, hogy alsó becslést kapjunk a legkisebb sajátértékhez:  $\varepsilon$ -nak  $H$  és  $PHP$  legkisebb sajátértéke között kell lennie.

### 2.1.1. Egy ekvivalens alak

A (2.3) egyenletből levezethető a közrefogó függvény egy másik alakja. Szorozzuk be (2.3)-et balról  $(H - \varepsilon)$  inverzével:

$$(f(\varepsilon) - \varepsilon)(H - \varepsilon)^{-1}|\varphi\rangle = |\phi + \varphi\rangle. \quad (2.4)$$

Szorozzunk  $\langle\varphi|$ -vel:

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

Végül fejezzük ki  $f(\varepsilon)$ -t:

$$f(\varepsilon) = \varepsilon + \langle\varphi|(H - \varepsilon)^{-1}|\varphi\rangle^{-1}. \quad (2.5)$$

Ezzel a képlettel első ránézésre több probléma is van. Az egyik, hogy  $H$  sajátértékeinél nincs értelme. Másfelől pedig nem látszik, hogy  $PHP$  sajátértékeinél szingularitása lenne.

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

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow E_i} (H - \varepsilon)|\Psi_i\rangle &= 0, \quad \text{és} \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow E_i+} \langle\Psi_i|(H - \varepsilon)^{-1}|\Psi_i\rangle &= -\infty \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow E_i-} \langle\Psi_i|(H - \varepsilon)^{-1}|\Psi_i\rangle &= +\infty \end{aligned} \quad (2.6)$$

Most írjuk fel  $\varphi$ -t a sajátvektorok lineáris kombinációjaként:  $\varphi = \sum_j c_j \Psi_j$ . Ha  $c_i \neq 0$ , akkor (2.6) miatt:

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

Ebből következik, hogy  $\lim_{\varepsilon \rightarrow E_i} f(\varepsilon) = \varepsilon$  a (2.1)-gyel összhangban. Ha  $c_i = 0$ , akkor az eredeti (2.1) képlet sem értelmes, mert az  $\varepsilon \rightarrow E_i$  határesetben  $O + P(\varepsilon - H)P$  nem invertálható, ugyanis:

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

vagyis van egy 0 sajátértéke.

Most vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor  $\varepsilon$  sajátértéke  $PHP$ -nek! Válasszunk egy  $\{\varphi, \chi_1, \chi_2, \dots\}$  ortonormált bázist.  $(H - \varepsilon)$  mátrixrepresentációját ezen a bázison jelölje  $\overline{H - \varepsilon}$ . Ennek segítségével (2.5) második tagja a következőképpen írható:

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

Mivel  $\varepsilon$  sajátértéke  $PHP$ -nek, ezért:

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

Tehát a (2.5) függvénynek is szingularitásai vannak  $PHP$  sajátértékeinél!

A későbbiekben többnyire a (2.5) alakot fogom használni, még hozzá nem feltétlenül normált próbafüggvénnyel. Ekkor korrigálni kell  $\varphi$  normájával:

$$f(\varepsilon) = \varepsilon + \frac{\langle \varphi | \varphi \rangle}{\langle \varphi | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle}. \quad (2.7)$$

## 2.2. A Davidson-algoritmus

A Davidson-algoritmus[2] 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  $\Psi'$  egy közelítő sajátvektor,  $E' = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$  a vele számolt közelítő energia,  $\Psi$  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  $\Psi'$  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:

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

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

$$|\Delta\Psi\rangle = -(H - E)^{-1}|r\rangle \approx -(\text{diag}(H) - E')^{-1}|r'\rangle, \quad (2.8)$$

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 ( $\Psi'$ ) és sajátértéket ( $E'$ ).
4. Kiszámítjuk az  $|r'\rangle$  reziduális.
5. Kiszámítjuk a  $|\Delta\Psi\rangle$  korrekciót.
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 pontra.

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

## 2.3. Mayer-ortogonalizáció

A Mayer-ortogonalizáció[3, 4] akkor alkalmazható, amikor adott egy  $\phi_1$  vektor, amely a  $\{\chi_1, \chi_2 \dots \chi_N\}$  orotonormált bázisvektorokon van kifejtve és keresünk  $N - 1$  darab  $\phi_1$ -re merőleges  $\{\chi'_2 \dots \chi'_N\}$  vektort. A  $\{\chi'_2 \dots \chi'_N\}$  vektorok explicit alakja több helyütt is

megtalálható[3, 4]. Megmutatható, hogy a Mayer-ortogonalizáció a Gram-Schmidt- és a Löwdin-ortogonalizáció kombinációja[5].

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.

## 2.4. Gersgorin-körök

A Gersgorin-körök[6] segítségével egyszerűen tudunk durva becslést adni a sajátértékek elhelyezkedésére. Legyen az  $N$  dimenziós  $H$  mátrix egy  $E$  sajátértékéhez tartozó sajátvektora  $\Psi$ . A  $Hc = Ec$  sajátértékegyenletet komponensenként írva:

$$\sum_{j=1}^N H_{ij} c_j = E c_i.$$

Ezzel ekvivalens a következő egyenlet:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N H_{ij} c_j = (E - H_{ii}) c_i.$$

Válasszuk úgy az  $i$  indexet, hogy  $c_i$  a  $\Psi$  vektor legnagyobb abszolút értékű eleme legyen. Ezután kapjuk:

$$E - H_{ii} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N H_{ij} \frac{c_j}{c_i}$$

A háromszög egyenlőtlenség alapján a következő közelítést tehetjük:

$$|E - H_{ii}| \leq \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |H_{ij}| \left| \frac{c_j}{c_i} \right| \leq \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |H_{ij}| =: R_i.$$

A fenti sor második egyenlőtlenségénél kihasználtuk, hogy  $|c_i| > |c_j|$ .

Tehát a  $H_{ii}$  középpontú és  $R_i$  sugarú intervallumok egyesítése tartalmazza az összes sajátértéket. Ha a  $H$  mátrixot eltranszformáljuk egy olyan unitér mátrixszal, aminek oszlopai  $H$  sajátvektorait közelítik, akkor a transzformált mátrixhoz kiszámolt Gersgorin-körök rászűkülnek a sajátértékekre.

## 3. fejezet

# Elméleti eredmények

Ez a fejezet önmagukban is érdekes elméleti eredmények mellett tartalmazza az összes levezetést, ami a számításokat előkészítette. Az első alfejezetben egy tanulságos módon kudarcba fulladt ötletet részletezek. Ezután következnek a „jól végződő” meggondolások: variációs elv az alsó korlátra, majd a CEPA0 energia egy újabb levezetése. A fejezet végén az alkalmazott közelítésekről lesz szó.

### 3.1. Számoljunk egyszerűen alsó korlátot!

Az előző fejezetben láttuk, hogy az

$$f(\varepsilon) = \varepsilon + \frac{\langle \varphi | \varphi \rangle}{\langle \varphi | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle}. \quad (3.1)$$

képlet alsó becslést ad, ha  $\varepsilon$  megfelelő felső becslés. De a képlet nehezen használható amiatt, hogy  $(H - \varepsilon)$  inverzét tartalmazza. Mivel  $\varphi$  tetszőleges, elég kézenfekvő az az ötlet, hogy  $\varphi$ -t válasszuk olyan speciális alakban, hogy az inverzet egyszerű legyen kiszámítani.

A  $\varphi = (H - \varepsilon)\varphi'$  helyettesítéssel egy sokkal egyszerűbben számolható alsó becslést kapunk:

$$E_{lb} = \varepsilon + \frac{\langle \varphi' | (H - \varepsilon)^2 | \varphi' \rangle}{\langle \varphi' | H - \varepsilon | \varphi' \rangle}. \quad (3.2)$$

A formulát kipróbáltam egy egyszerű teszt rendszeren: a kvartikus anharmonikus osz-

cillátor példáján. Az anharmonikus oszcillátor Hamilton-operátora

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

ahol  $p$  az impulzus- és  $q$  a koordináta-operátor,  $\gamma$  egy pozitív szám. A Hamilton-operátornak elkészítettem a mátrixreprezentációját a  $H^0 = \frac{1}{2}(p^2 + q^2)$  harmonikus oszcillátor első 60 sajátfüggvényének bázisán. Az anharmonikus oszcillátor sajátértékeinek számítására bevett módszer a perturbációs számítás harmonikus-anharmonikus partícióval. Az első rendig pontos hullámfüggvényt  $\Psi^{[1]}$ -gyel fogom jelölni. A kvartikus anharmonikus oszcillátorra a perturbációs számítás jól alkalmazható kis  $\gamma$  esetén, annak ellenére, hogy a perturbációs sor divergens[7].

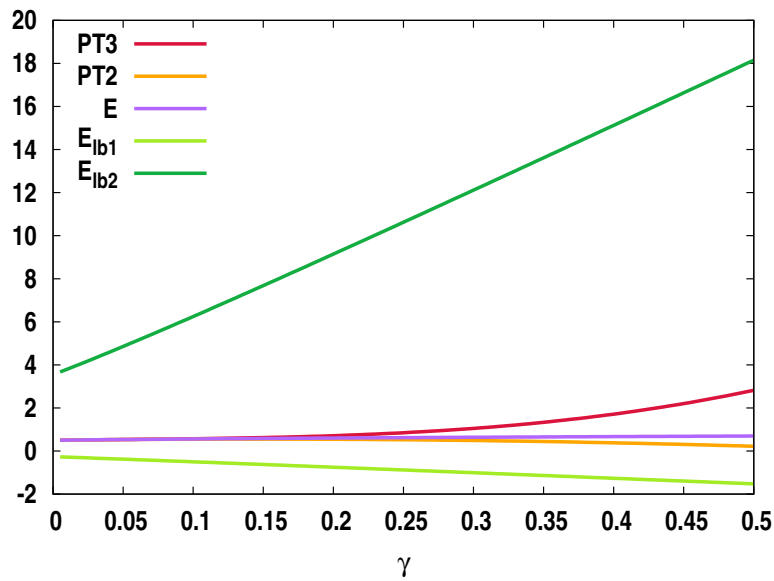
A legkisebb sajátértékhez kerestem alsó becslést. Kétféle választással is kiszámítottam  $E_{lb}$ -t:

1. A harmonikus oszcillátor legkisebb sajátértékéhez tartozó sajátfüggvénye adja  $\varphi'$ -t,  $\varepsilon$  a  $\Psi^{[1]}$ -gyel számolt várható érték. A számolt alsó korlátot  $E_{lb1}$  jelöli.
2.  $\varphi' = \Psi^{[1]}$  és a felső korlát  $\varepsilon = H_{11}$  a  $H^0$  harmonikus oszcillátor legkisebb sajátértékéhez tartozó sajátfüggvényével számolt várható érték. A számolt alsó korlát  $E_{lb2}$ .

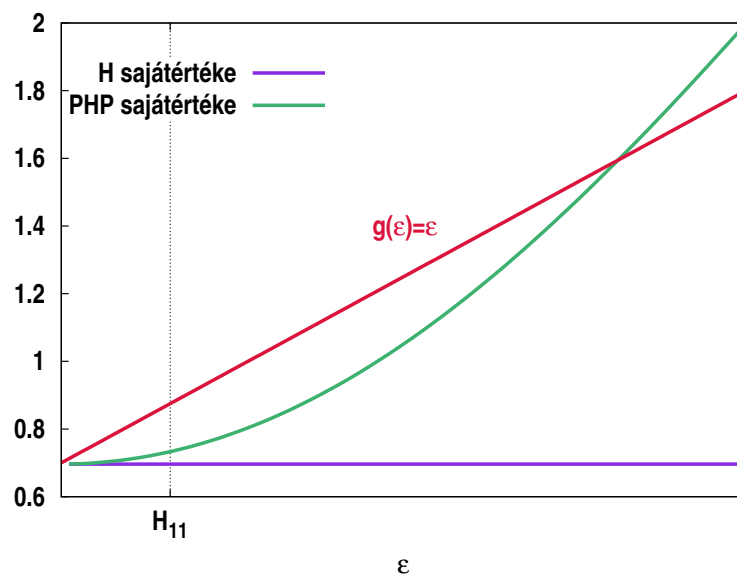
A kiábrándító eredmények a 3.1 ábrán láthatók. Az eredményeket összehasonlítottam perturbációs számítással kapott másod- és harmadrendig pontos energiákkal.  $E_{lb1}$  egyszerűen csak egy pocsék alsó közelítés. Viszont meglepő, hogy  $E_{lb2}$  nemcsak rossz közelítés, de minden  $\gamma$ -ra nagyobb a pontos sajátértéknél!

Mi lehet a probléma? Ránézve ismét a 2.1 ábrára, azt lehet látni, hogy az alsó korlát jelleg csak úgy romolhat el, ha  $\varepsilon$  a  $PHP$  legkisebb sajátértéke fölé csúszik. Itt  $P$  továbbra is a  $\varphi$ -re merőleges altérbe vetítő projektor. Kiszámítottam  $PHP$  legkisebb sajátértékét a  $\varphi = (H - \varepsilon)\Psi^{[1]}$  választással, úgy, hogy  $\varepsilon$ -t  $H$  első és második sajátértéke között változtattam. Az eredmény a 3.1 ábrán látható. Mivel  $E_{lb2}$  számításakor a  $H_{11}$  felső korlátot használtam, értéke az ábrán jelölve szerepel. Látható, hogy itt  $PHP$  sajátértéke valóban kisebb  $\varepsilon$ -nál, tehát a 2.1 ábrán rossz szektorba kerültünk!

Vajon csak nem volt „szerencsém” az anharmonikus oszcillátorral, vagy a (3.2) közelítés általában sem használható? Írjuk föl  $\varphi'$ -t  $H$  sajátvektorainak lineáris kombinációjaként:



3.1. ábra. A (3.2) formula szerint számított becslés az anharmonikus oszcillátor legkisebb sajátértékéhez,  $\gamma$  függvényében.



3.2. ábra. A  $H$  és a  $PHP$  sajátértéke,  $\varepsilon$  függvényében,  $\gamma = 0.5$ .

$\varphi' = \sum_i c_i \Psi_i$ . Ennek felhasználásával:

$$\varphi = \sum_i c_i (E_i - \varepsilon) \Psi_i.$$

Hogyha  $\varepsilon$  közel van  $E_1$ -hez, akkor  $\varphi$  közel merőleges  $\Psi_1$ -re. Így a  $P$  által meghatározott altér tartalmazza  $\Psi_1$  nagy részét, ezért  $PHP$  legkisebb sajátértéke ráhúzódik  $H$  legkisebb sajátértékére. A (3.2) tehát csak akkor ad alsó korlátot ha  $\varepsilon$  is nagy és a próbafüggvény sem jó, ekkor viszont nem várható jó becslés. .

## 3.2. Variációs elv

Ismét induljunk ki a (2.7) képletből! Ha  $\varepsilon$  egy szoros felső becslése egy sajátértéknek, akkor  $f(\varepsilon)$  ennek alsó becslése. Az előző fejezetből tudjuk, hogy rögzített  $\varepsilon$  mellett nem lehet  $\varphi$ -t akárhogy változtatni. Mégis próbáljuk ki, mi lesz akkor, ha  $\varphi$ -t bázisfüggvények lineáris kombinációjaként keressük és az együtthatók szerint maximáljuk a (2.7) kifejezést. Azt találtuk, hogy ekkor megkapjuk az egzakt sajátértéket! A következő fejezetben átlában is megmutatom, hogy a közrefogó függvény variációs tulajdonságú: rögzített  $\varepsilon$  esetén pontosan akkor stacionárius, ha  $\varphi$  sajátvektor.

### 3.2.1. Variációs elv a közrefogó funkcionálra

Legyen  $\mathcal{H}$  Hilbert-tér,  $\varphi \in \mathcal{H}$  normált és vezessük be a  $\tilde{f}_\varepsilon : V \rightarrow \mathbb{R}$  a közrefogó funkcionált:

$$\tilde{f}_\varepsilon(\varphi) = \varepsilon + \langle \varphi | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle^{-1} \quad (3.3)$$

Ekkor  $\tilde{f}_\varepsilon$  stacionárius  $H$  sajátfüggvényeinél:

$$\delta \tilde{f}_\varepsilon = 0 \Leftrightarrow H|\varphi\rangle = \tilde{f}_\varepsilon|\varphi\rangle$$

Az állítást először Lagrange-multiplikátoros módszerrel bizonyítom. A mellékfeltétel:

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

A variálandó funkcionál:

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

$\lambda$  a Lagrange-multiplikátor. Azt kell belátni, hogy  $L$  első variációja 0, ha  $\varphi$  sajátfüggvénye  $H$ -nak:

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

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

$$\frac{(H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle^2} = \lambda | \varphi \rangle. \quad (3.4)$$

Balról szorozva  $\varphi$ -vel kapjuk, hogy

$$\lambda = \tilde{f}_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon.$$

Helyettesítsük vissza  $\lambda$ -t a (3.4) egyenletbe:

$$(\tilde{f}_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)^2 (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle = (\tilde{f}_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon) | \varphi \rangle.$$

Egyszerűsítsünk  $(\tilde{f}_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon)$ -nal:

$$(\tilde{f}_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon) (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle = | \varphi \rangle. \quad (3.5)$$

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

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

Végül egyszerűsítés után kapjuk a sajátérték egyenletet:

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

Az állítás úgy is bizonyítható, hogy nem tesszük fel külön  $\varphi$  normáltságát, hanem korrigálunk a normával. Induljunk ki a következő funkcionálból:

$$f_\varepsilon(\varphi) = \varepsilon + \langle \varphi | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle^{-1} \langle \varphi | \varphi \rangle. \quad (3.6)$$

Ennek variációja:

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

Egyszerűsítés után kapjuk, hogy

$$\langle \delta\varphi | \varphi \rangle - (f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon) \langle \delta\varphi | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle = 0. \quad (3.7)$$

Ebből az egyenletből kapjuk a (3.5)-nek megfelelő egyenletet és innen ismét következik a sajátérték egyenlet.

Felmerül a kérdés, hogy egy konkrét  $\varepsilon$  mellett stacionáriussá téve a közrefogó függvényből kapott funkcionált, vajon a sajátértékprobléma melyik megoldását kapjuk. 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  $\varepsilon$  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  $\varphi$ -t és annak variációját egy altérre megszorítjuk. Erre vonatkoznak a következő megfontolások.

### 3.2.2. A közrefogó funkcionál variálása altérben

Legyen  $O$  a következő projektor operátor:

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

ahol  $\{\Psi_1, \dots, \Psi_n\}$   $H$   $n$  darab sajátértékéhez tartozó sajátfüggvényei. Tegyük fel, hogy  $\varphi$  merőleges az  $n$  sajátfüggvényre, és  $\varphi$ -t ugyanebben az altérben változtatjuk:

$$O\varphi = \varphi \quad \text{és} \quad O\delta\varphi = \delta\varphi. \quad (3.8)$$

A  $\varphi$  nem feltétlenül normált, ezért megint a következő funkcionált variáljuk:

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

Az  $f_\varepsilon$  variációja is ugyanaz, mint korábban:

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

Az előző levezetés alapján megint azt kapjuk, hogy

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

A (3.8) szerint  $|\varphi\rangle$  helyére írhatunk  $O|\varphi\rangle$ -t:

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

Megint szorozzunk balról  $(H - \varepsilon)$ -nal:

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

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

$$f_\varepsilon(\varphi)|\varphi\rangle = OHO|\varphi\rangle.$$

Ez az eredmény is megkapható Lagrange-multiplikátoros módszerrel, éppen úgy, ahogy a várható értékre vonatkozó variációs elv is levezethető gerjesztett állapotokra Lagrange-multiplikátoros módszerrel[4].

A mellékfeltételeket alkalmazó levezetéshez induljunk ki megint az (3.3) alakból:

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

A  $\varphi$  normáltsága mellett még azt is ki kell kötni, hogy  $\varphi$  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:

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

ahol  $\lambda, \mu_i, \nu_i$  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

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

Az új Lagrange-multiplikátorokkal felírva a variálandó funkcionál:

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

Az első variáció:

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

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

$$-\frac{(H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle^2} + \lambda | \varphi \rangle + \sum_{i=1}^n \tau_i | \Psi_i \rangle = 0. \quad (3.9)$$

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

$$\lambda = \tilde{f}_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon.$$

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

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

Helyettesítsük vissza  $\lambda$ -t és  $\tau_i$ -ket a (3.9) egyenletbe:

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

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

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

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

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

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

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

### 3.3. 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  $f_\varepsilon$  továbbra is a következő funkcionál:

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

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

$$\varphi = \chi_0 + \sum_{i=1}^n c_i \chi_i. \quad (3.10)$$

Legyen  $\chi_0$  közelítő sajátfüggvény és  $\varepsilon$ -t válasszuk úgy, hogy  $f_\varepsilon(\chi_0)$  a keresett sajátérték alsó korlátja legyen.

Egy jobb közelítő hullámfüggvénnyel számolt  $f_\varepsilon$  is alsó korlát. Legyen

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

A projektált Hamilton-operátor ekkor a következő:

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

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

Most vizsgáljuk meg, milyen egyenlet adódik a (3.10)-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:

$$\frac{\partial f_\varepsilon(\varphi)}{\partial c_i} = \frac{c_i \langle \varphi | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle - \langle \varphi | \varphi \rangle \langle \chi_i | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | (H - \varepsilon)^{-1} | \varphi \rangle^2} + c.c. = 0 \quad (3.11)$$

A fenti egyenletrendszerből egyszerűsítések után kapjuk a (3.7)-re emlékeztető egyenletrendszert:

$$c_i - (f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon) \sum_{j=1}^n c_j \langle \chi_i | (H - \varepsilon)^{-1} | \chi_j \rangle = (f_\varepsilon(\varphi) - \varepsilon) \langle \chi_i | (H - \varepsilon)^{-1} | \chi_0 \rangle. \quad (3.12)$$

Ez az egyenletrendszer könnyen megoldható iterációval:  $\chi_0$ -al kiszámítjuk az alsó korlátot és ezt behelyettesítve (3.12)-be már csak egy lineáris egyenletrendszert kell megoldani. A kapott koefficiensekkel megint kiszámítjuk az alsó korlátot, ismét behelyettesítjük (3.12)-be és így tovább. A programozható képlet az iterációra:

$$\sum_{j=1}^n \left( \delta_{ij} - (f_\varepsilon^{(k-1)} - \varepsilon) \langle \chi_i | (H - \varepsilon)^{-1} | \chi_j \rangle \right) c_j^{(k)} = (f_\varepsilon^{(k-1)} - \varepsilon) \langle \chi_i | (H - \varepsilon)^{-1} | \chi_0 \rangle. \quad (3.13)$$

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

Megfelelő  $\varepsilon$  választással az iterációs eljárás során kapott  $f_\varepsilon^{(k)}$  a  $\{\chi_0, \dots, \chi_n\}$  bázison felépített Hamilton-mátrix legkisebb sajátértékét becsli alulról. Nem ad feltétlenül alsó becslést a Hamilton-operátor megfelelő sajátértékéhez.

### 3.4. Energia formulák ekvivalenciája

Ebben a fejezetben egy érdekes összefüggést bizonyítok: a linearizált (3.11) egyenletrendszer megoldásával kapott hullámfüggvénnyel számolt energia megegyezik a kiindulási hullámfüggvénnyel számolt alsó korláttal.

Induljunk ki a (3.11) egyenletrendszerből és egyszerűsítsük úgy, hogy beszorzunk a nevezővel:

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

Elhagyva ebből az összes nemlineáris tagot, a következőt kapjuk:

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

Rendezzük át az így kapott lineáris egyenletrendszert:

$$\sum_{j=1}^n \left( \delta_{ij} \langle \chi_0 | (H - \varepsilon)^{-1} | \chi_0 \rangle - \langle \chi_i | (H - \varepsilon)^{-1} | \chi_j \rangle \right) c_j = \langle \chi_i | (H - \varepsilon)^{-1} | \chi_0 \rangle. \quad (3.14)$$

A felső korlát legyen a  $\chi_0$ -al számolt várható érték:

$$\varepsilon = \langle \chi_0 | H | \chi_0 \rangle.$$

A következőkben azt fogom belátni, hogy a linearizált (3.11) egyenletrendszer megoldásával kapott  $\varphi$ -vel számolt energia megegyezik a  $\chi_0$ -al számolt alsó korláttal:

$$E_{lin} = \langle \chi_0 | H | \chi_0 \rangle + \langle \chi_0 | H | \varphi \rangle = f_\varepsilon(\chi_0). \quad (3.15)$$

Vezessük be a következő jelölést  $(H - \varepsilon)$  mátrixreprezentációjára:

$$\overline{H - \varepsilon} = \left( \begin{array}{c|c} 0 & a \\ \hline a^T & b \end{array} \right), \quad (3.16)$$

ahol a blokkok elemei a következők:

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

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

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

Analóg módon az inverz mátrixreprezentációja:

$$(\overline{H - \varepsilon})^{-1} = \left( \begin{array}{c|c} x & y \\ \hline y^T & z \end{array} \right) \quad (3.17)$$

Az új jelölésekkel a (3.14) egyenletrendszer tömör alakban írható:

$$(x - z)c = y^T,$$

ahol  $c$  a  $(c_1, \dots, c_n)$  koeficiensekből álló vektor. Ebből kifejezhetjük a lineáris kombinációs koeficienseket:

$$c = (x - z)^{-1} y^T.$$

Az (3.15) szerinti nemszimmetrikus energia formula a következőképpen számolható:

$$E_{lin} = \varepsilon + a(x - z)^{-1}y^T. \quad (3.18)$$

Ezt a kifejezést a  $\chi_0$ -al számolt alsó korláttal hasonlítjuk össze. Az alsó korlát az új jelölésekkel:

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

A probléma leegyszerűsödött, már csak azt kell belátni, hogy

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

Az (3.16) és (3.17)-beli mátrixok szorzata az  $n$  dimenziós egységmátrix:

$$\left( \begin{array}{c|c} 0 & a \\ \hline a^T & b \end{array} \right) \left( \begin{array}{c|c} x & y \\ \hline y^T & z \end{array} \right) = I_n$$

Blokkonként felírva az összefüggést kapjuk, hogy

$$ay^T = 1 \quad \text{és} \quad az = 0.$$

A második egyenletből következik, hogy

$$a(x - z) = ax, \quad (3.19)$$

itt  $(x - z)$  helyett értsünk  $(xI_{n-1} - z)$ -t, ahol  $I_{n-1}$  az  $n - 1$  dimenziós egységmátrix. A (3.19) egyenlet azt jelenti, hogy  $a$  sajátvektora  $(x - z)$ -nek  $x$  sajátértékkel. Ezért  $a$  az  $(x - z)$  inverzének is sajátvektora,  $\frac{1}{x}$  sajátértékkel:

$$a(x - z)^{-1} = \frac{1}{x}a. \quad (3.20)$$

A (3.20)-t balról  $y^T$ -tal szorozva meg is kapjuk a kívánt összefüggést:

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

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

### 3.4.1. 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[8]. Ebben a rövid fejezetben megmutatom, hogy a CEPA0 energia levezethető az alsó korlátból is. Írjuk föl  $f_\varepsilon(\chi_0)$ -t a (2.1) eredeti formula szerint:

$$f_\varepsilon(\chi_0) = \varepsilon + \langle \chi_0 | HT(\varepsilon)H | \chi_0 \rangle = \varepsilon + ab^{-1}a^T.$$

Ez épp a CEPA0 energia, ha  $\chi_0 = |HF\rangle$  és  $\varphi$ -t a HF-determináns és a kétszeresen gerjesztett determinánsok terében keressük, másodkvantáltan[9] felírva:

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

ahol  $r^+$  és  $s^+$  keltő,  $a^-$  és  $b^-$  eltüntető operátorok. Tehát a CEPA0 mindig alsó korlát lenne? Nem az, van rá ellenpélda[10]. A látszólagos ellentmondásnak az oka, hogy ha a teret leszűkítjük, akkor nem áll fenn a közrefogó függvény két alakja közötti ekvivalencia.

## 3.5. Mátrixelemek közelítése

Az alsó korlát számításához és a (3.13) egyenlet megoldásához szükség van  $(H - \varepsilon)^{-1}$  mátrixelemeinek ismeretére. Egy  $n$  dimenziós mátrix mind az inverz mátrix számításának időigénye, mind a sajátértékprobléma megoldásáé  $n^3$ -bel arányos. Ezért az inverz mátrix elemeit közelítőleg kell számítani.

Jelöljön  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$  olyan vektorokat, amelyek bázisán a Hamilton-operátor  $n \cdot n$ -es mátrixreprezentációja diagonális. Legyenek  $\{\psi_{n+1}, \dots, \psi_N\}$  a  $\varphi_i$ -kre merőleges vektorok. A  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_n, \psi_{n+1}, \dots, \psi_N\}$  vektorkészlet ortonormált bázist alkot. Ebben a fejezetben a  $(H - \varepsilon)^{-1}$  operátornak ezen a bázison számított mátrixelemeit fogom közelítőleg előállítani.

A kis  $o, p$  és  $q$  jelöljék a következő indexhalmazokat:  $o = \{1, 2, \dots, n\}$ ,  $p = \{n+1, \dots, n+$

$m\}$  és  $q = \{n + m + 1, \dots N\}$ . A bázis-vektorokkal felépíthetők a következő projektorok:

$$O = \sum_{i \in o} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$$

$$P = \sum_{i \in p} |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

$$Q = \sum_{i \in q} |\psi_i\rangle\langle\psi_i|.$$

Két operátor összegének az inverzére fennáll az

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

összefüggés, amit balról  $(A + B)$ -vel szorozva egyszerűen beláthatunk. Egymás után alkalmazva a fenti egyenlőséget egy végtelen sort kapunk:

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

Ha  $A^{-1}B$  „elég kicsi”, akkor a sor konvergens és a sorfejtés pár tag után megszakítható. Ezt fogjuk most alkalmazni a  $(H - \varepsilon)$  inverzének mátrixrepresentációjára.

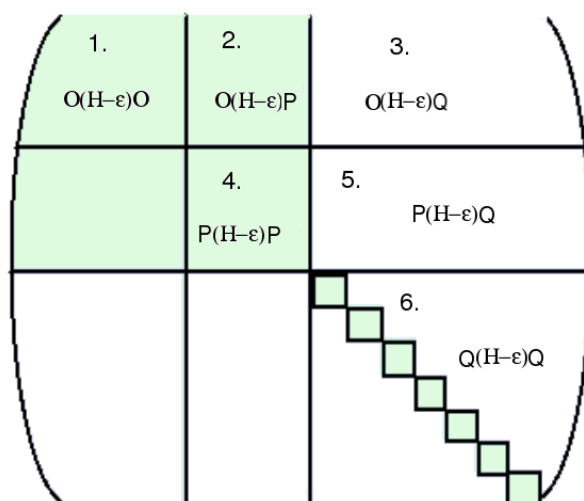
Bontsuk fel  $(H - \varepsilon)$ -t két tag,  $A$  és  $B$  összegére:

$$A = (P + O)(H - \varepsilon)(P + O) + \sum_{i \in q} \langle\psi_i|H - \varepsilon|\psi_i\rangle$$

$$B = H - \varepsilon - A$$

A felbontást a 3.5 ábra szemlélteti, a világoszölddel színezett rész felel meg  $A$ -nak. A  $(H - \varepsilon)^{-1}$  mátrixelemeinek számolásához használjuk a következő közelítést használjuk:

$$(H - \varepsilon)^{-1} \approx A^{-1} - A^{-1}BA^{-1} + A^{-1}BA^{-1}BA^{-1} \quad (3.21)$$

3.3. ábra.  $(H - \varepsilon)$  mátrixának felbontása



## 4. fejezet

# Számítási eredmények

Ebben a fejezetben néhány alkalmazást fogok bemutatni. Az elektronikus Hamilton-operátor sajátértékproblémájával foglalkoztam, ezen belül is az alapállapotra végeztem számításokat. A Hamilton-operátort a konfigurációs téren ábrázoljuk. A konfigurációs teret az  $n$ -részecskés hullámfüggvények feszítik ki, amelyeket egyrészecskés hullámfüggvényekből, determináns képzésével építhetünk. A konfigurációs térben egy bázis elemei lehetnek determinánsok, vagy ezek lineáris kombinációi. A konfigurációs térben megoldva a sajátértékproblémát kapjuk a FCI energiákat és hullámfüggvényeket. Kvantumkémiaiában a bázis szó arra vonatkozik, hogy az egyrészecskés hullámfüggvényeket milyen altéren írjuk föl. Ebben a fejezetben a bázis szót használok matematikai és kvantumkémiai értelemben is.

A számításokat kis rendszerekre, a víz és hidrogén molekulákra végeztem. Természetesen lehet találni olyan rendszereket, amelyek jobban megdobogtatják a vegyész szívét, de ezek a kis molekulák a kutatás kezdeti fázisában alkalmasak arra, hogy rajtuk a fő tendenciákat felismerjük. Ugyanilyen okból használtam kis bázist.

A számításokhoz szükséges programokat FORTRAN nyelven írtam. A Davidson-iterációt implementációja elérhető volt a kutatócsoportban. Ebben a kódban az alsó korláttal kapcsolatos programrészleteket írtam én.

A hidrogén molekulás számolások esetén az input mátrixot  $6 - 31G$  bázison számolt Hartree-Fock determinánssal és az ebből kapható gerjesztett determinánsokkal számoltuk.

A Hartree-Fock determinánssal számolt várható érték a Hartree-Fock-, röviden HF energia

A vízmolekula esetén először APSG[11] számítást végeztünk minimális *STO* – 6*G* bázison. Az APSG hullámfüggvény többdetermináns-, vagy 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 hullámfüggvényből, rá merőleges többdetermináns hullámfüggvényekből és az összes determinánsból, ami nem szerepel az APSG kifejtésében.

A referencia energia mindkét rendszernél a FCI energia. Kiindulópontunk víz esetén az APSG, hidrogén esetén a HF energia, illetve hullámfüggvény. Az eredményeket összehasonlítottam az Epstein-Nesbet[8] (vagyis diagonális+offdiagonális) felbontással számolt másod- és harmadrendig pontos PT energiákkal is. Kiszámítottam továbbá az alsó korlátot a *HF* illetve *APSG* hullámfüggvénnyel. Ezt CEPA0 szerű energiának fogom nevezni a 3.4.1 fejezet alapján, nem egyezik meg az irodalmi CEPA0-val, ugyanis számításakor a teret nem szorítottam meg a kétszeresen gerjesztett állapotokra.

Az 1 táblázatban összefoglalom azokat a rövidítéseket, amelyeket a továbbiakban használni fogok.

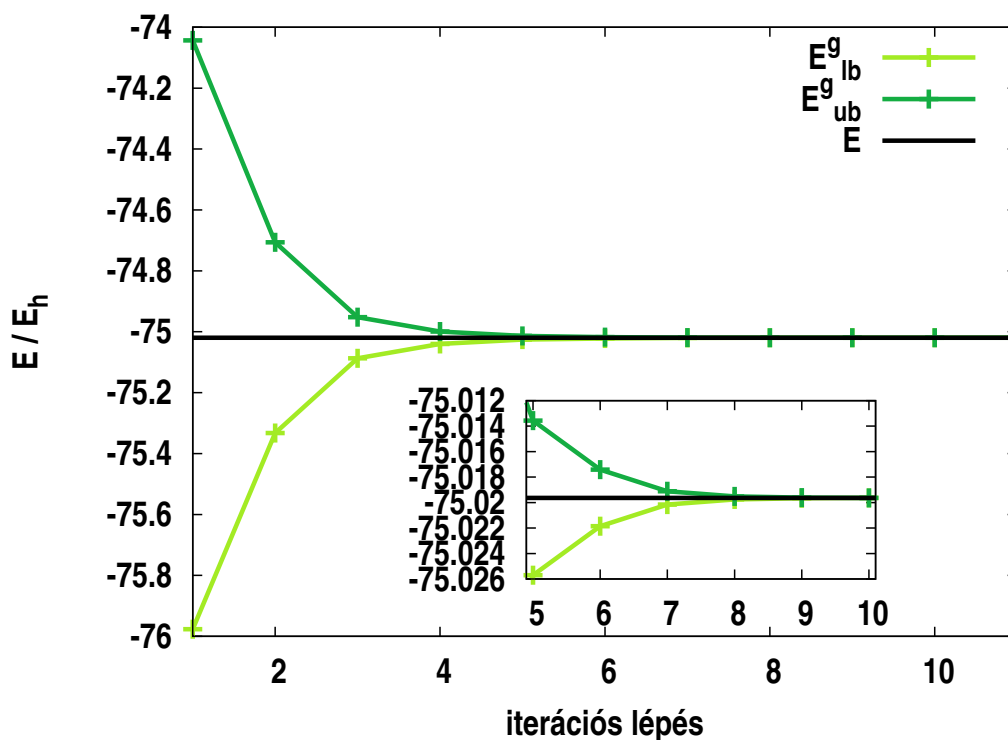
1. táblázat. *Használt rövidítések*

|                |                                                                                                                                                   |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $FCI$          | FCI energia                                                                                                                                       |
| $HF$           | Hartree-Fock energia                                                                                                                              |
| $APSG$         | APSG energia                                                                                                                                      |
| $EN2$          | Epstein-Nesbet PT-vel számolt másodrendig pontos energia                                                                                          |
| $EN3$          | Epstein-Nesbet PT-vel számolt harmadrendig pontos energia                                                                                         |
| $CEPA0$        | CEPA0 szerű energia                                                                                                                               |
| $E_{lb,lin}$   | a linearizált (3.14) egyenletrendszer megoldásával kapott hullámfüggvénnyel számolt alsó korlát;<br>( $H - \varepsilon$ ) inverze közelítve van   |
| $E_{ub,lin}$   | a linearizált (3.14) egyenletrendszer megoldásával kapott hullámfüggvénnyel számolt várható érték;<br>( $H - \varepsilon$ ) inverze közelítve van |
| $E_{lb,iter}$  | a nemlineáris (3.12) egyenletrendszer megoldásával kapott hullámfüggvénnyel számolt alsó korlát;<br>( $H - \varepsilon$ ) inverze közelítve van   |
| $E_{lb,g}$     | Gersgorin-körökkel kapott alsó korlát                                                                                                             |
| $E_{ub,g}$     | Gersgorin-körökkel kapott felső korlát                                                                                                            |
| $E_{lb}$       | a (2.7) formula szerint közelítés nélkül számolt alsó korlát                                                                                      |
| $E_{lb}^{mod}$ | a (2.7) formula szerint közelítés nélkül számolt alsó korlát<br>a módosított Davidson-iteráció lépéseiben                                         |
| $E_{ub}$       | felső korlát a $\frac{\langle \varphi   H   \varphi \rangle}{\langle \varphi   \varphi \rangle}$ formulával számolva                              |

## 4.1. A Gersgorin-körök tesztje

A Davidson-iteráció  $n$ -edik lépése után kapunk  $n$  darab ortonormált vektort, amelyek lineáris kombinációjaként a keresett sajátvektor jól közelíthető. Ezeket a vektorokat Davidson-vektoroknak hívom. Viszont ahhoz, hogy alsó korlátot számoljunk, vagy az alsó korlát maximálásának elvén számoljunk hullámfüggvényt szükség van ezekre a vektorokra merőleges vektorokra is, amelyek a Davidson-vektorokkal együtt kifesztik a teljes teret. Ezeket a vektorokat Mayer-ortogonalizációval konstruáljuk meg, ezért Mayer-vektoroknak nevezem őket.

Ebben a fejezetben a Davidson- és Mayer-vektorok bázisán felépített Hamilton-mátrixból számított Gersgorin-köröket vizsgáljuk. Ha csak a legkisebb sajátérték érdekel, akkor elegendő a mátrixreprezentáció első sorából kiszámítani a Gersgorin-kört. Víz molekulára



4.1. ábra. Gersgorin-kör számolása a legkisebb sajátértékhez vízmolekulára, Davidson iteráció lépéseiben. A jelölések magyarázata megtalálható a 1 táblázatban. O–H kötéstávolság: 1Å. Bázis: STO-3G

számítottam alsó és felső becslést a Davidson-iteráció lépéseiben. Az 4.1 ábrán látható, hogy a Gersgorin-„kör” egyre inkább rászűkül a legkisebb sajátértékre, ahogy az iteráció halad előre. A 4.2 ábrával összevetve látható, hogy az így kapott alsó becslés hibája lényegesen nagyobb, mint a közrefogó függvényből számolt alsó becslés hibája. Viszont a Gersgorin-kör jóval olcsóbban számítható, mint a közrefogó függvény.

## 4.2. Melyik a jobb? Az alsó korlát vagy a várható érték?

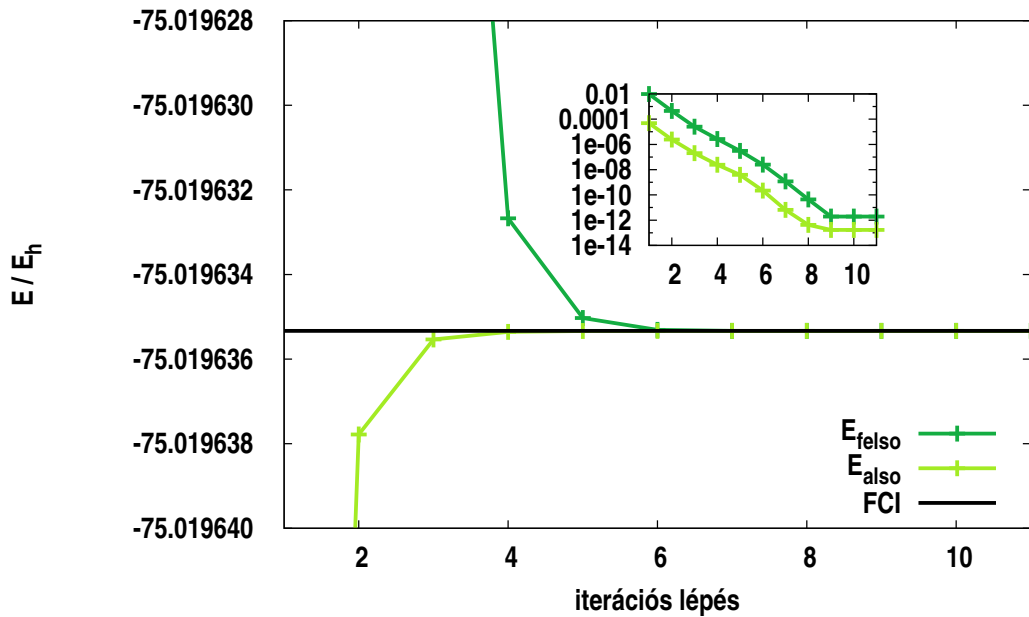
Ebben a fejezetben azt illusztrálom, hogy a közrefogó függvényből számolt alsó korlát jóval szorosabb lehet a várható értéknél.

A Davidson-iterációs eljárás minden lépésében kiszámítottam a közrefogó függvényt és a felső korlátot adó várható értéket az első sajátvektort közelítő Davidson vektorral. A közrefogó függvény számolásakor az APSG energiát használtam felső korlátnak. A számítás során nem használtam közelítő invertálást. Az eredmények a 4.2 ábrán láthatók. A kis képen a hibák abszolút értékét ábrázoltam logaritmikus skálán. 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.

## 4.3. Hullámfüggvény javítása alsó korláttal

A (3.12) 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 a (3.13) sémával számolom a (2.8) helyett. A (3.12) egyenletrendszer megoldása előtt ki kell választani, hogy mely altéren maximáljuk az alsó korlátot. Az altérbe beválasztjuk a korábbi lépésben kapott közelítő sajátvektor mellé az összes olyan Mayer-vektort, amely a  $H$  mátrixon keresztül kölcsönhat az alapállapottal.



4.2. ábra. A legkisebb sajátértékhez számolt alsó korlát és felső korlát összehasonlítása vízmolekulára, Davidson iteráció lépéseiben. A jelölések magyarázata megtalálható a 1 táblázatban.  $O - H$  kötéstávolság:  $1\text{\AA}$ . Bázis: STO-3G. A (2.7) formula számításakor  $\varepsilon$  az APSG energia.

Nem kell feltétlenül az összes ilyen vektort beválogatni. Lehetőség van arra, hogy egy küszöbértékkel szabályozzuk, hogy mekkora legyen az altér. Ha a  $\langle \varphi_1 | H | \psi_i \rangle$  mátrixelem anszolút értéke nagyobb ennél a küszöbnél, akkor a  $\psi_i$  Mayer-vektort bevesszük az altérbe. A küszöbértéket  $\xi$ -vel, a bevett Mayer-vektorok számát pedig  $n$ -nel jelölöm.

A nemlineáris egyenletrendszer megoldásakor a (3.13) sémabeli alsó korlátban  $(H - \varepsilon)$  inverzét pontosan számítottam. A nemlineáris egyenletrendszer megoldása során kapott új hullámfüggvénnyel alsó korlátot számította, amihez felső korlátnak az APSG-t használtam. Az első eredményeket a 2 táblázat tartalmazza. A táblázat első oszlopában az iteráció sorszáma áll, a második oszlopban az altér dimenziója és 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 egzaktul. Ezzel

2. táblázat. A módosított Davidson-iteráció során számított alsó korlát összehasonlítása az eredeti Davidson-iteráció során számolt alsó korláttal és várható értékkel.  $E_{FCI} = -75.019635333701 E_h$ ,  $\xi = 10^{-8} E_h$ , a használt felső korlát: *APSG*. A jelölések magyarázata megtalálható a 1 táblázatban.

| iterációs lépés | n   | $E_{lb}^{mod} / E_h$ | $E_{ub} / E_h$   | $E_{lb} / E_h$   |
|-----------------|-----|----------------------|------------------|------------------|
| 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 |

szemben az eredeti Davidson-iteráció csak 12 lépésben konvergál.

Megismételtem a számítást nagyobb küszöbvel is. Az eredmények a 3 és 4 táblázatokban láthatók. Feleakkora,  $10^{-4} E_h$  küszöböt választva hasonlóan szép eredményeket kapunk, viszont az altér dimenziója sem kisebb lényegesen.

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!

3. táblázat. Alsó korlát a módosított Davidson-iteráció során.  $E_{FCI} = -75.019635333701E_h$ ,  $\xi = 10^{-4} E_h$ , a használt felső korlát: *APSG*.

| iteráció | n   | $E_{lb}^{mod} / E_h$ |
|----------|-----|----------------------|
| 1        | 136 | -75.019636158539     |
| 2        | 149 | -75.019635333703     |
| 3        | 11  | -75.019635333702     |
| 4        | 4   | -75.019635333702     |

4. táblázat. Alsó korlát a módosított Davidson-iteráció során.  $E_{FCI} = -75.019635333701E_h$ ,  $\xi = 10^{-2} E_h$ , a használt felső korlát: *APSG*.

| iteráció | n  | $E_{lb}^{mod} / E_h$ |
|----------|----|----------------------|
| 1        | 29 | -75.019639154197     |
| 2        | 4  | -75.019639054263     |
| 3        | 3  | -75.019639054263     |

## 4.4. Mekkora legyen a blokk?

Az elméleti fejezetekben láttuk, hogy az alsó korlát számításához szükség van  $(H - \varepsilon)$  inverzére. Ezt az inverzet a 3.5 fejezetben tárgyalt módon közelítjük. Ehhez  $(H - \varepsilon)$ -t két mátrix,  $A$  és  $B$  összegére bontjuk föl. Az  $A$  mátrix blokkdiagonális, pontosabban  $(H - \varepsilon)$  diagonális elemein kívül csak egy teli blokkot tartalmaz. Ebben a fejezetben azt vizsgálom, hogy az inverz mátrix közelítéséhez milyen nagyra érdemes választani ezt a blokkot. Víz molekulára, rögzített geometriánál (az  $O - H$  kötéstávolság  $1.5 \text{ \AA}$ ) egyre nagyobb blokk méret mellett kiszámítottam az  $E_{lb,lin}$ ,  $E_{ub,lin}$  és  $E_{lb,iter}$  energiákat. A számítások során az APSG hullámfüggvényből indultam ki.

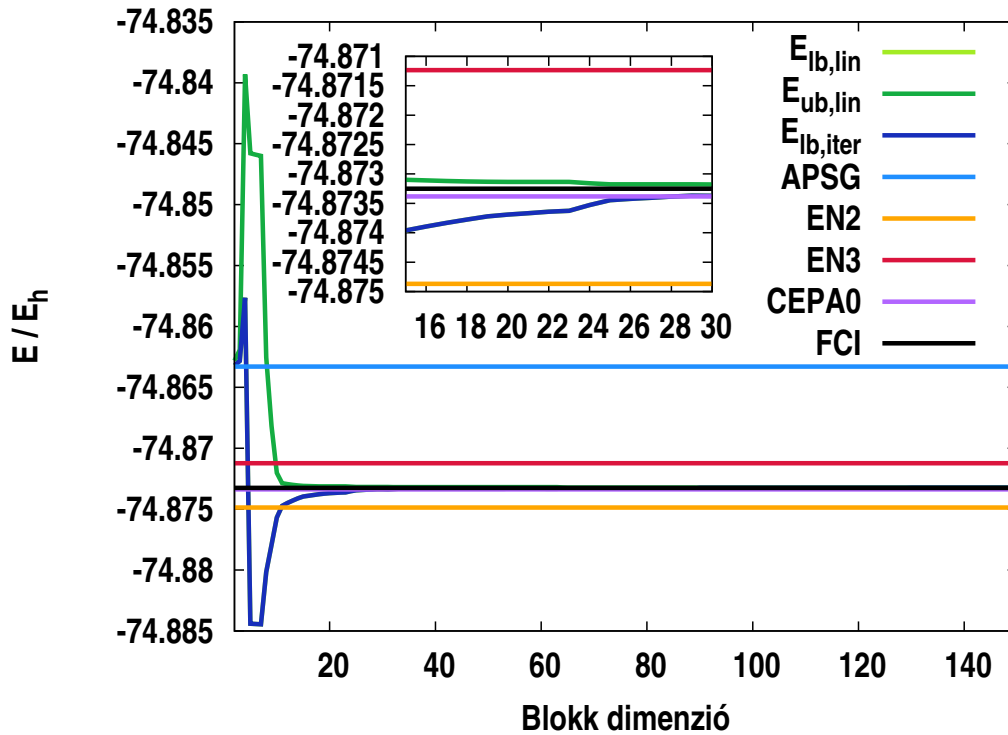
A blokkot meghatározó  $P$  altérbe tartozó függvényeket aszerint választjuk ki, hogy melyek hatnak leginkább kölcsön az alapállapottal. Praktikusan ez a következőt jelenti. Legyen  $N$  a teljes dimenzió és  $n$  az altér dimenziója. Minden bázisfüggvényre kiszámítjuk

a

$$\frac{H_{i1}}{H_{ii} - H_{11}}, \quad i \in \{2, \dots, N\} \quad (4.1)$$

mennyiségeket. Az első  $n - 1$  legnagyobb abszolút értékűhöz tartozó függvények alkotják a  $P$  teret az alapállapottal együtt. Az ezekhez tartozó indexeket berakjuk egy  $n$  hosszú  $\nu$  vektorba. A  $\nu$  vektor legelső eleme 1, mert az alapállapotot mindenképp benne van  $P$ -ben. A  $\nu$  indexvektor segítségével az  $A$  mátrix könnyen felírható:

$$A_{ij} = \begin{cases} (H - \varepsilon)_{ij} & \text{ha } i, j \in \nu \\ (H - \varepsilon)_{ij} \delta_{ij} & \text{egyébként} \end{cases}$$



4.3. ábra. Közelítő alsó korlát a blokk méretének függvényében a vízmolekula alapállapot energiájának példáján.  $O - H$  kötéstávolság:  $1.5\text{\AA}$ . Bázis:  $STO-3G$ . A jelölések magyarázata megtalálható a 1 táblázatban. A közrefogó függvényben használt felső korlát:  $APSG$

A számítási eredmények a 4.3 ábrán láthatók. A kis ábrán a hiba látható az  $n = 15 \dots 30$  tartományon. A teljes FCI dimenzió 441.

Az ábrán feltűnő, hogy túl sok a felirat és kevés a görbe! Két görbe is hiányzik: a *CEPA0* és az  $E_{lb,lin}$ . A *CEPA0* görbét azért nehéz észrevenni, mert nagyon jó: a nagy ábrán a *FCI* fekete vonala alatt van, a kis ábrán viszont már megkülönböztethető a *FCI*-től. A másik hiányzó görbe,  $E_{lb,lin}$  még a kis ábrán sincs meg! Ennek oka, hogy  $E_{lb,lin}$  és  $E_{lb,iter}$  6 – 7 tizedesjegy pontosságig megegyeznek. Ez azt jelenti, hogy linearizáláskor nem követünk el nagy hibát!

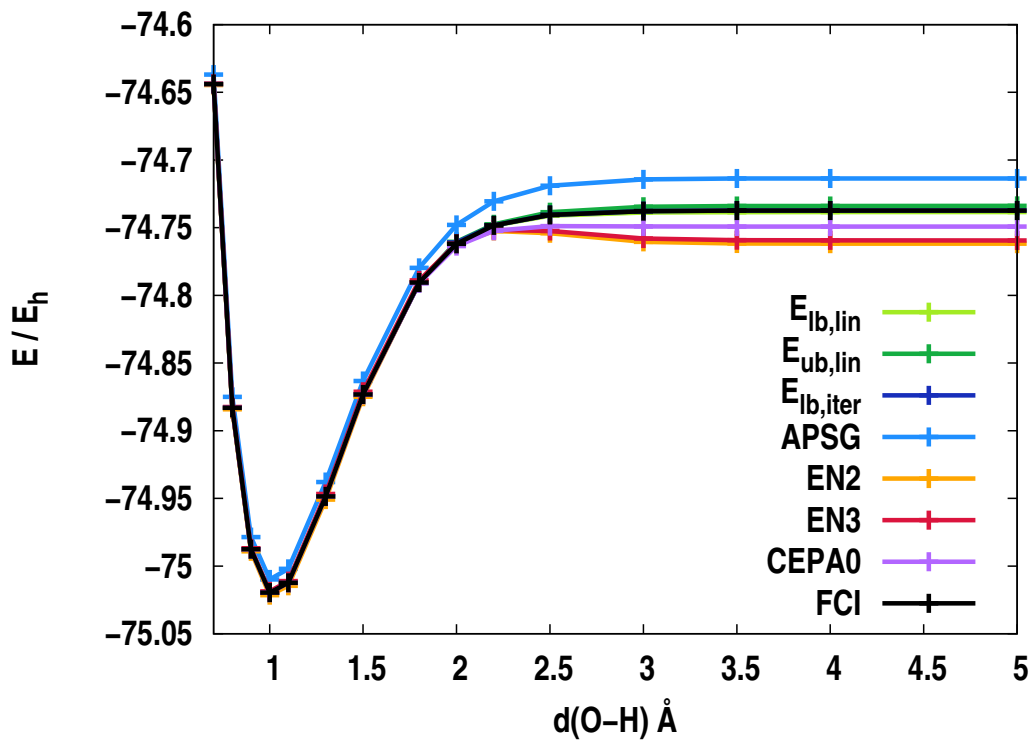
A görbe eleje is igen érdekes! Ha nagyon kicsi a blokk, akkor  $E_{lb,lin}$  és  $E_{lb,iter}$  nemcsak gyatrák, de még nagyobbak is a *FCI* energiánál. Ebből az a tanulság szűrhető le, hogy durva közelítés során az alsó korlát tulajdonság elveszhet.

A teljes mátrix 441 dimenziós. Látható, hogy egészen kis, 10 dimenzió körüli blokk is elég ahhoz, hogy az *EN2* és *EN3* energiáknál jobbat kapjunk. A kis ábrán az látható, hogy 20 – 30 dimenziós blokk mellett a közelítő alsó korlát már összemérhető a *CEPA0*-val. Végül még azt érdemes megjegyezni, hogy az ugyanazzal a hullámfüggvénnyel számolt felső korlát ezen a példán jobb az alsó korlátnál.

## 4.5. Mit tud a közelítő alsó korlát?

Az előző fejezetben láttuk, hogy jó alsó korlátot lehet kapni úgy, hogy az inverz mátrix közelítő számításakor kis blokkot választunk. A közelítő alsó korlátokkal potenciálgörbéket számítottam a vízmolekula szimmetrikus kötésnyújtására. A számításokat a különböző geometriákra rögzített méretű (20 dimenziós) blokk mellett végeztem. Az eredmények a 4.4 és 4.5 ábrákon láthatók. A 4.4 ábrán azt lehet megfigyelni, hogy az  $E_{lb,lin}$ ,  $E_{ub,lin}$  és  $E_{lb,iter}$  görbék egyaránt jól írják le a disszociációt. A 4.5 ábrán a hibákat ábrázoltam az egyensúlyi geometria környékén. Az  $E_{lb,lin}$ ,  $E_{ub,lin}$ ,  $E_{lb,iter}$  és *CEPA0* görbék hasonlóan jók és lényegesen jobbak, mint az *EN2* és *EN3* görbék. Itt is megfigyelhető, hogy  $E_{ub,lin}$  szorosabb felső korlát, mint amilyen szoros alsó korlát  $E_{lb,lin}$ . Az is látható, hogy az  $E_{lb,iter}$  és  $E_{lb,lin}$  energiák minden geometriánál egybeesnek, a két érték mindenhol 6 – 7 tizedesjegyre megegyezik.

Hasonló számításokat végeztem a hidrogén molekulára is. Egydetermináns hullámfüggvényből kiindulva a disszociáció leírására nem alkalmasak a *CEPA0* és a perturbációs

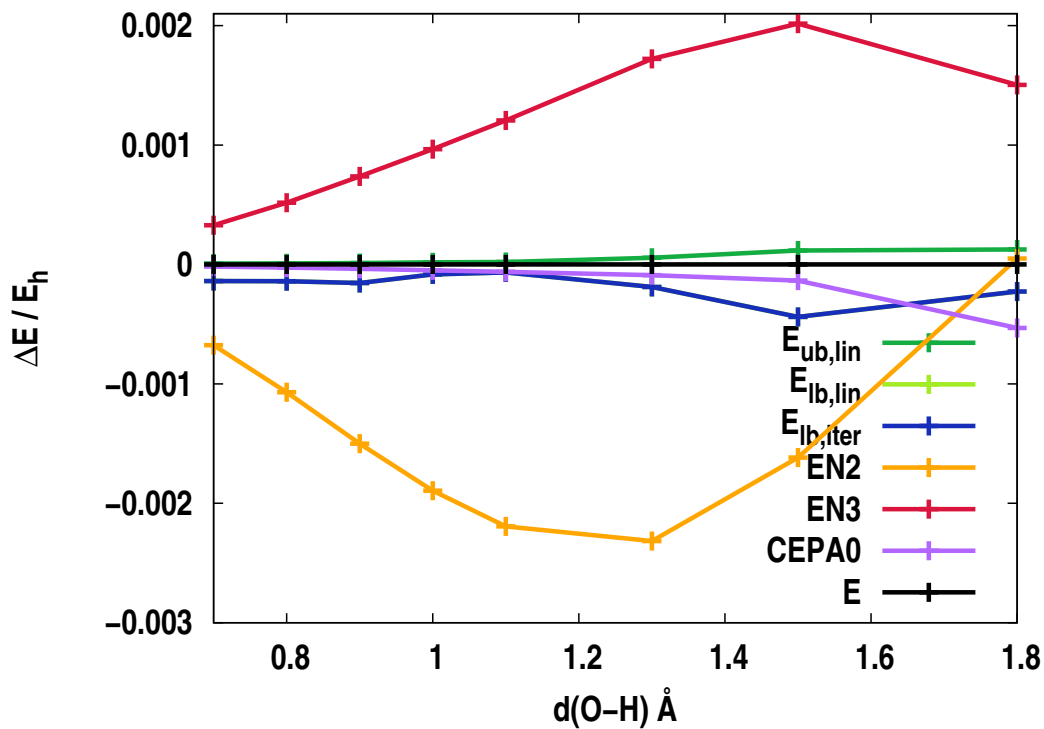


4.4. ábra. Teljes energia a víz szimmetrikus kötődisszociációjának példáján. Bázis: STO-3G. A jelölések magyarázata megtalálható a 1 táblázatban. A közrefogó függvényben használt felső korlát: APSG . Blokk dimenzió: 20, FCI mátrix dimenziója: 441

módszerek. Ezt jelzi, hogy a 4.6 ábrán ezek a módszerek durva hibát adnak 1.5 Å felett.

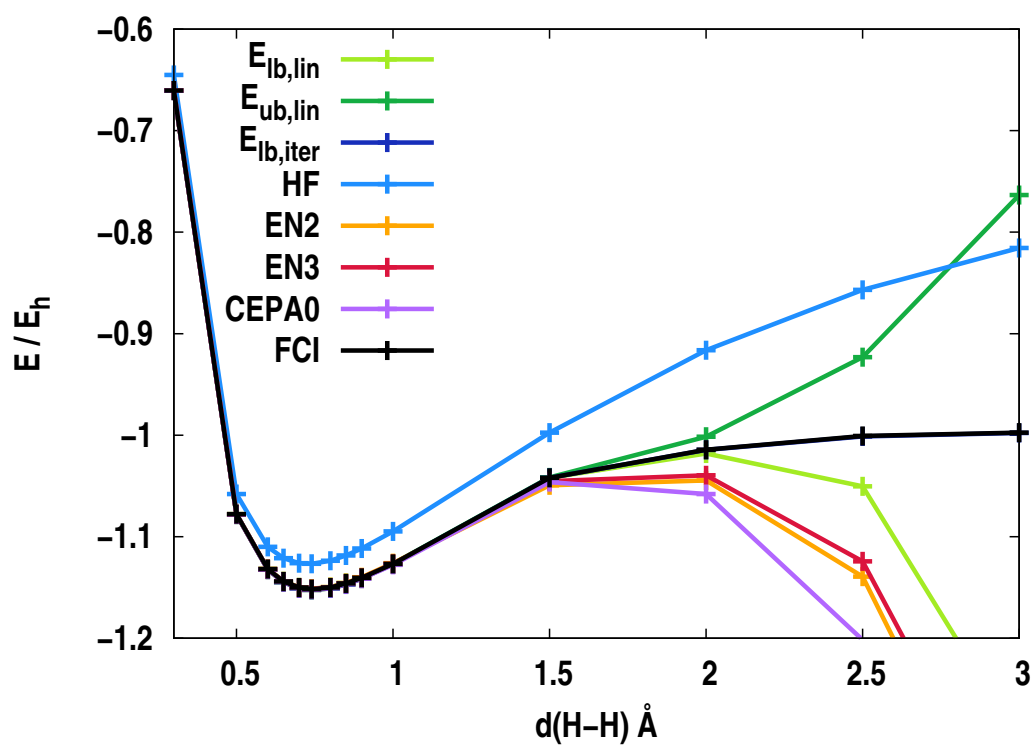
Lássuk mit tudnak a közelítő alsó korlátok! A számítások során nem a blokk dimenzióját rögzítettem, hanem azt a küszöbértéket, amit ha egy (4.1)-beli elem elér, akkor a hozzá tartozó index bekerül a  $\nu$  indexvektorba. Ez jobb megoldás, mint a blokkdimenzió rögzítése, ugyanis függ a geometriától, hogy mekkora az alapállapottal kölcsönható altér. A küszöbértéket  $10^{-3}$ -nak választottam, ezzel a blokkok dimenziója 3 és 5 között változik. A konfigurációs tér dimenziója 8. A 4.7 ábrán látható, hogy egyensúly környékén a CEPA0-hoz és EN3-hoz képest annyira nem jó a közelítő alsó korlát, ennek oka valószínűleg a túl nagy küszöb lehet.

Megfigyelhető, hogy egyensúlyhoz közel  $E_{lb,iter}$  és  $E_{lb,lin}$  görbéje egymáson van, akárcsak a vizes multireferencia példa esetén, viszont egyensúlytól távolodva a két görbe egyre

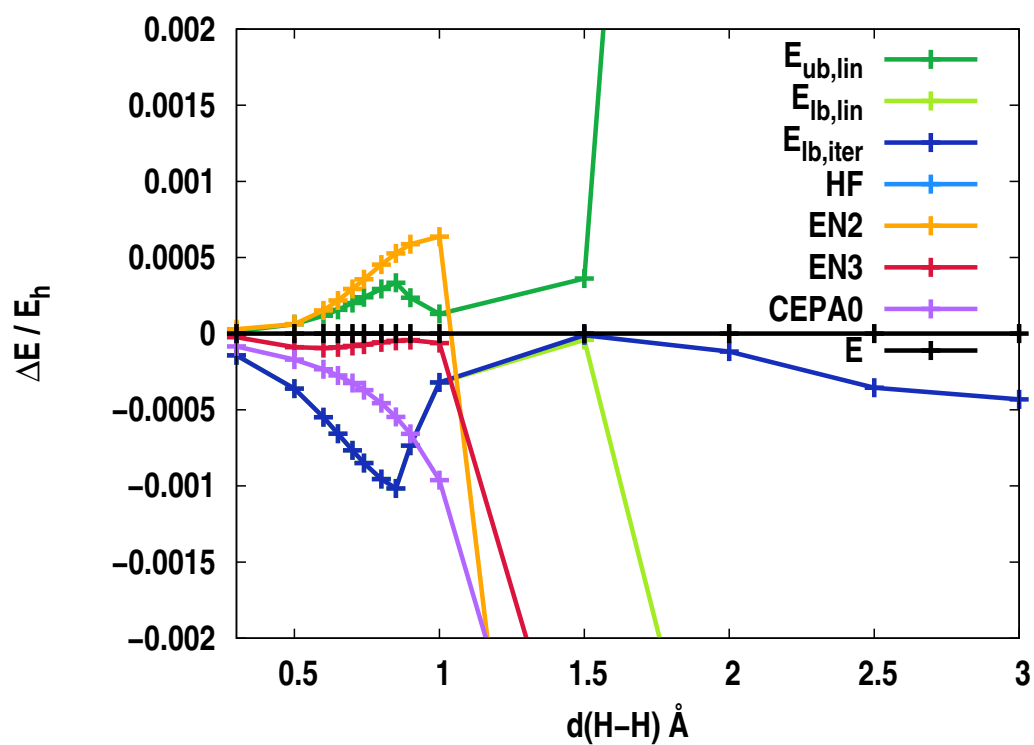


4.5. ábra. A FCI energiával számított hiba a víz szimmetrikus kötédisszociációjának példáján. Bázis: STO-3G. A jelölések magyarázata megtalálható a 1 táblázatban. A közrefogó függvényben használt felső korlát: APSG . Blokk dimenzió: 20, FCI mátrix dimenziója: 441

inkább szétválnak. Az  $E_{lb,lin}$  görbe letörik, viszont  $E_{lb,iter}$  az egyensúlytól távol is jó marad és helyesen írja le a disszociációt!



4.6. ábra. Teljes energia a hidrogén molekulára. Bázis: 6-31G. A jelölések magyarázata megtalálható a 1 táblázatban. A közrefogó függvényben használt felső korlát: HF . Blokkdimenzió: 3 – 5 , FCI mátrix dimenziója: 8



4.7. ábra. A *FCI* energiával számított hiba a hidrogén molekulára. Bázis: 6-31*G*. A jelölések magyarázata megtalálható a 1 táblázatban. A közrefogó függvényben használt felső korlát: *HF*. Blokkdimenzió: 3 – 5, *FCI* mátrix dimenziója: 8

## 5. fejezet

# Összefoglalás

Dolgozatom a közrefogó függvény segítségével számítható alsó korláttal foglalkozik. A dolgozat első felében beláttam, hogy a közrefogó funkcionál variációs természetű. Ez lehetővé teszi hogy tetszőlegesen pontos alsó korlátot számítsunk. Levezettem egy sémát a hullámfüggvény korrekció számítására az alsó korlát maximálásának elvén. Az alsó korlát maximálásának ötlete elvezetett a CEPA0 szerű energia egy újabb levezetéséhez.

A dolgozat második felében a számítási eredményeket mutattam be. A számítások kivitelezésének központi kérdése a mátrix inverzió. Ha az inverz mátrixot pontosan számítjuk, akkor a közrefogó függvényből kapott alsó korlát két nagyságrenddel jobb, mint a várható érték. Az inverz pontos számításának költsége azonban összemérhető a sajátértékprobléma megoldásának költségével, ezért közelítő utakat kerestünk. Eredményeink mutatják, hogy még közelítő invertálást alkalmazva is elfogadható alsó korlát számítható és van olyan alsó korlát, amely helyesen írja le a disszociációt.

Beprogramoztam egy új Davidson-iteráció szerű algoritmust, amelynek lépéseiben a korrekcióvektort az alsó korlát maximálásával kapjuk. Láttuk, hogy az inverzet nem közelítve, az egzakt sajátértéket megkaphatjuk az iteráció második-harmadik lépésében.

Rengeteg teendő maradt a továbbiakra. Szeretném megvizsgálni, hogy általában milyen operátorokra teljesülnek a 2.1 és 3.2 fejezetek állításai. Kézzel foghatóbb tennivaló a közelítő invertálás implementációja a módosított Davidson-algoritmusba. Ugyanitt szeretném kipróbálni, vajon javul-e a konvergencia ha az iteráció lépéseiben a felső korlátot

is változtatom. Amennyiben ezek az ötletek jól használható eljárást eredményeznek, akkor meg kell vizsgálni a módszer bázisfüggését, méretkonzisztenciáját és számításokat kell végezni nagyobb molekulákra.

# Irodalomjegyzék

- [1] P.-O Löwdin. *Phys. Rev.*, 139:A357–A372, 1965.
- [2] E. R. Davidson. *J. Comp. Phys.*, 17:87, 1975.
- [3] I. Mayer. *Theor. Chem. Acc.*, 104(2):163, 2000.
- [4] Mayer I. *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. Kluwer, New York, 2003.
- [5] P. R. Nagy P. R. Surján, Á. Szabados. *Theor. Chem. Acc.*, 131:1109, 2012.
- [6] Rózsa P. *Lineáris algebra és alkalmazásai*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1991.
- [7] C. M. Bender and T.T. Wu. *Phys. Rev.*, 184:1231, 1969.
- [8] Attila Szabó and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, INC., Mineola, New York, 2003.
- [9] Surján P. *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.
- [10] *Reinhold Fink szóbeli közlése alapján.*
- [11] P. R. Surján. *Topics in current chemistry*, 203:63–88, 1999.