

# Alsó korlát számítása perturbációs módszerekkel

Tóth Zsuzsanna

Tézisfüzet

Témavezető: Dr. Szabados Ágnes

Kémia Doktori Iskola

Elméleti és Fizikai Kémia, Anyagszerkezetkutatás Doktori Program

Doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Császár Attila

Doktori program vezetője: Prof. Dr. Surján Péter

Elméleti Kémia Laboratórium

Kémia Intézet

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest

2018



## Bevezetés

Doktori munkám témája alsó becslés számítása molekulák elektronikus energiaszintjeihez. A témaválasztás motivációja, hogy alsó- és felső becslés ismeretében közre lehetne fogni az energiaszinteket. Felső becslést számolni bevett eljárás a kvantumkémiaiban, az alapállapot energiához a Hamilton operátor közelítő hullámfüggvénnyel számított várható értéke felső becslést ad. Ezzel szemben a kvantumkémiai irodalomban egyelőre nincs egyszerűen számítható és kellően szoros alsó becslés.

Löwdin közrefogó függvénye lehetőséget ad arra, hogy egy közelítő hullámfüggvénnyel alsó becslést számítsunk:

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

ahol  $\varphi$  egy közelítő hullámfüggvény és  $\varepsilon$  egy valós szám. Ha  $\varepsilon$  megfelelő felső becslés egy energiaszinthez, akkor  $E_L(\varepsilon, \varphi)$  alsó becslés. A közrefogó-függvénnyel szoros és variációs tulajdonságú alsó becslést kaphatunk[1]. A Hamilton-operátor inverze azonban csak kis rendszerekre számítható, így a módszer nem praktikus.

Az inverzet hatványsorral közelítettük, melyet a Hamilton operátor

$$H - \varepsilon = (H^0 - \varepsilon) + V$$

partíciója alapján generáltunk. Az alsó becslést adó közelítő formuláknak a következő feltételeknek kell megfelelniük:

- Egy adott  $\varphi$  referencia függvény esetén az alsó becslés és a  $\langle \varphi | H | \varphi \rangle$  várható érték számításigényének nagyságrendileg egyformának kell lennie.
- Az alsó becslésnek legalább olyan szorosnak kell lennie, mint a várható értéknek.
- A közelítéssel ellenére is megbízható alsó becslésnek kell lennie.

## Eredmények, tézispontok

### Alsó becslés számítása Löwdin közrefogó függvényével[2]

1. Az inverz mátrixot a közrefogó függvény kifejezésében hatványsorba fejtettük és a hatványsor csonkolásával közelítettük. A sorbafejtéshez nyíl alakú nulladrendű Hamilton operátort választottunk. A közelítő alsó becslés formuláit kétféleképpen is levezettük: biortogonális bázist használva és projektorok segítségével.
2. Ismert, hogy a felső becslés hibája a hullámfüggvény hibájának négyzetével arányos. Megmutattuk, hogy ez az összefüggés teljesül az összes formulára, amelyet a közrefogó függvény közelítésével vezettünk le.
3. A levezetett képleteket a csoportunk által használt FCI (full configuration interaction) programkódba implementáltuk. A FCI iteráció minden lépésében a várható érték mellett a közrefogó függvény nulladrendig-, elsőrendig-, és másodrendig pontos közelítéseit is kiszámítjuk. A másodrendig pontos formulát projekcióval tovább közelítettük azért, hogy számításigénye egy nagyságrendbe essék a várható érték számításigényével. Megvizsgáltuk, hogy válasszuk a közrefogó függvény közelítő formuláiba helyettesítendő felső becslést, hogy megbízható alsó becslést kapjunk. Azt találtuk, hogy a közrefogó függvény közelítései az egzakt sajátérték szűk környezetében nem adnak jó alsó becslést, ezért kevésbé szoros felső becslést kellett alkalmaznunk.
4. A víz- és az ammónia molekulákra végeztünk példaszámításokat. A FCI iteráció során a projekcióval közelített másodrendű alsó korlát formula valóban megbízható és szoros alsó becslést ad. Az alsó korlát tulajdonság csak extrém nyújtott kötéhosszaknál sérült.
5. Pontosabb alsó becslés reményében, bevezettünk egy új nulladrendű Hamilton mátrixot, amelyre vastag nyíl alakú mátrixként hivatkozunk. Ebben az esetben a közrefogó függvénynek csak a nulladrendű közelítését tudjuk kiszámítani anélkül, hogy a számításigény számottevően növekedne. A közelítő alsó becslés kifejezését ebben az esetben is levezettük biortogonális bázisvektorokat használva és projektorok alkalmazásával.
6. A levezetett képleteket implementáltuk az általunk használt FCI programba. Megvizsgáltuk, milyen felső becslést érdemes választani. Azt találtuk, hogy a vastag nyíl alakú nulladrendű esetén a közelítő közrefogó függvény helyesen közelíti az egzakt közrefogó függvényt az alapállapot energiája szűk környezetében. Ez azt sugallja, hogy érdemes szoros felső becslést alkalmazni. A dolgozat az első tájékoztató jellegű numerikus eredményeket tartalmazza. Az egyensúlyi geometriájú vízmolekulára kapott eredmények biztatóak, míg az alsó korlát tulajdonság sérülni látszik az egyensúlytól távoli geometriáknál.

7. A közrefogó függvény értelmezhető úgy is, mint egy másodrendű perturbációs formula speciálisan választott nulladrendű rezolvenst alkalmazva. Ha a rezolvens csak a referencia függvénnyel a Hamilton operátoron keresztül kölcsönható függvények terén van felépítve, akkor ez a perturbációs számítás úgynevezett optimált partíciós PT eljárásához vezet. Ez utóbbi ekvivalens az LCCD (linearised coupled cluster doubles) vagy a CEPA0 (coupled electron pair approximation) módszerrel.

### **Egy új (bi)ortogonalizációs eljárás fejlesztése[3]**

8. A vastag nyíl alakú nulladrendű Hamilton mátrix alkalmazásához átfedő és redundáns bázisvektorokat kellett kezelni. Esetünkben a redundáns bázisvektorok száma nagyságrendileg kisebb a bázisvektorok teljes számánál. A probléma kezelésére sikerült ortogonális és biortogonális bázisvektorokat levezetni, még hozzá úgy, hogy az ezeket előállító transzformáció zárt alakban kifejezhető.
9. Az új biortogonalizációs eljárást alkalmaztuk a Bloch-egyenlet alapú multireferencia PT módszer kereteiben is.

## Publikációk

- [1] Á. Szabados, Zs. Tóth. Löwdin's bracketing function revisited *J. Math. Chem.*, 52:2210, 2014.
- [2] Zs. Tóth, Á. Szabados. Energy error bars in direct configuration interaction sequence *J. Chem. Phys.*, 143:084112, 2015.
- [3] Zs. Tóth, P. R. Nagy, P. Jeszenszki, Á. Szabados. Novel orthogonalization and biorthogonalization algorithms *Theor. Chem. Acc.*, 134:100, 2015.
- [4] Zs. Tóth, P. Pulay. Finding symmetry breaking Hartree–Fock solutions: the case of triplet instability *J. Chem. Phys.*, 135:164102, 2016.

## Konferencia előadások

- Zs. Tóth, Á. Szabados. *Calculating lower bound to the energy eigenvalues of the Hamiltonian*, Central European Symposium on Theoretical Chemistry(CESTC), Wisła, Poland, 2017
- Zs. Tóth, P. Pulay. *Revisiting Hartree-Fock instability*, Graduate Conference on Theoretical Chemistry(GCTC), Keszthely, Hungary, 2016

## Poszter prezentációk

- Zs. Tóth, Á. Szabados. *Calculating lower bound to the energy eigenvalues of the Hamiltonian*, WATOC, München, Germany, 2017
- Zs. Tóth, P. Pulay. *Revisiting Hartree-Fock instability: energy surfaces*, Low-scaling and Unconventional Electronic Structure Techniques Conference (LEUST), Telluride, Colorado (USA), 2016
- Zs. Tóth, Á. Szabados. *Lower bound via Löwdin's bracketing function*, Central European Symposium on Theoretical Chemistry(CESTC), Nagybörzsöny, Hungary, 2014
- Zs. Tóth, Á. Szabados. *Approximate lower bound via Löwdin's bracketing function*, The 8th Congress of the International Society of Theoretical Chemical Physics (ISTCP8) , Budapest, Hungary, 2013