

Iterációs kvantumkémiai módszerek konvergenciatulajdonságairól

SURJÁN Péter*

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Elméleti Kémia Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32

1. Prológus

Az a tudományterület, amelyen Lukovits István munkásságának nagyobbik részét kifejtette, a kvantumkémia, csaknem mindig iterációs jellegű matematikai módszereket alkalmaz: bonyolult egyenleteinek megoldása általában nem írható fel zárt alakban. Ezért szeretettel ajánlom az alábbi kis összefoglalót Lukovits Pista emlékének, akivel éveken keresztül dolgoztam egy kutatóintézeti szobában, ahol sokat tanultam bölcsességéből, nyugalmaiból, az élet dolgainak kritikus, de megértő szemléletéből, a jó és a rossz éles szétválasztásából, valamint dolgozó szerénységéből. Váratlan halála mindnyájunkat megdöbbentett, itthon és külföldön egyaránt – jelenléte azóta is sokunknak hiányzik. *Requiescat in pacem.*

2. Bevezetés: iterációs eljárások a kvantumkémiaiában

A kvantumkémia alapmódszere a Hartree-Fock modellen alapul, amely az elektronok kölcsönhatását átlagosan veszi figyelembe. Ennek megfelelően az effektív egyelektron operátor függ a megoldástól, ezért ezt a modellt csak önkonzisztensen, iteratív módon lehet megoldani. Ugyanez vonatkozik a sűrűségfüggvény elméletben praktikusá vált eljárásra: a Kohn-Sham módszerre is.

A Hartree-Fock közelítésen túlmenve, figyelembe kell venni az elektronok korrelált mozgását. Erre a célra napjaink standardja a csatolt klaszter eljárás, amelyben a keresett hullámfüggvényt a

$$|\Psi\rangle = e^T |0\rangle$$

exponenciális Ansatz-cal parametrizáljuk, így az egyenletek nemlineárisakká válnak, amelyeket megint csak iteratív módon lehet megoldani. Több okból kevésbé népszerű, de végső fokon ugyanoda vezető eljárás a korreláció figyelembe vételére a konfigurációs kölcsönhatás módszere. Ez lineáris mátrix-sajátérték egyenletre vezet ugyan, de a mátrixok mérete olyan hatalmas (praktikusan több száz millió; elvben végtelen), hogy a sajátértékek megkeresése csak Lánczos-típusú iteratív módszerekkel lehetséges.

Bonyolultabb problémák esetén célszerű a kvantummechanika alapegyenletét, a (lineáris) Schrödinger-egyenletet átfogalmazni. Az egyik fontos átfogalmazás az úgynevezett Bloch-egyenlet, amelynek alakja

$$\hat{H}\hat{\Omega} = \hat{\Omega}\hat{H}\hat{\Omega}$$

ahol \hat{H} a Hamilton-operátor, $\hat{\Omega}$ pedig a keresett hullámfüggvény operátor. Ez az az operátor, amelyik egy tetszőleges

közelít $\hat{\Omega}$ hullámfüggvényt áttranszformál a Schrödinger egyenlet egzakt megoldásába. A Bloch egyenlet szembeötlően nem lineáris, tehát, ha egyáltalán megoldható, csak iteratív módon lehet meg. Eredményre vezethet például az alábbi algoritmus:

$$\Omega' = \Omega + \eta(1 - \Omega)H\Omega, \quad (1)$$

ahol η egy alkalmas iterációs paraméter, amely csak az iteráció menetét befolyásolja, a fixpont értékét nem. Ugyanilyen alakú egyenletnek tesz eleget a Hartree-Fock elméletben belül ortogonális bázisban a P sűrűségmátrix:

$$FP = PFP$$

ahol F az effektív egyrészesecske-kölcsönhatást tartalmazó Fock-mátrix.

A kvantummechanika egyik, esztétikailag és praktikusán egyaránt kiemelkedő formalizmusa a perturbációszámítás – ez az a terület, amelyen Lukovits Istvánnal írt két közös publikációnk^{1,2} született. Jóllehet ez a formalizmus arra irányul, hogy rendről rendre explicit egyenleteket adjon meg az energia (sajátérték) és a hullámfüggvény (sajátfüggvény) korrekcióira, a rendek egymásból következése könnyen megfogalmazható egy meglepően bonyolult (nem Markovi) iterációs feladatként.

Nemcsak matematikai megfontolások vezethetnek iterációval megoldható nemlineáris feladatokra. Ha elgondoljuk, hogy egy molekula polarizálja a környezetét, és ez a környezet visszahat a molekulára, az oldószerbe ágyazott molekula Hamilton-operátora függ a molekulát leíró sajátfüggvényétől, tehát a Schrödinger-egyenlet nemlineárisává válik.

A fenti néhány probléma felsorolásával mindössze azt kívántuk illusztrálni, hogy az iterációs módszerek alkalmazása nélkülözhetetlen a kvantumkémiaiában.

3. Iterációs eljárások stabilitásvizsgálata

Az iterációk konvergenciájának kérdése általában rendkívül összetett. Némileg könnyebben vizsgálható az a kérdés, hogy ha egy iterációs eljárásnak van fixpontja, és ennek a fixpontnak a közvetlen környezetéből indítjuk az eljárást, vajon konvergál-e az iteráció a fixponthoz, vagy éppen ellenkezőleg, eltávolodik tőle. Ezt hívjuk a fixpont stabilitásvizsgálatának. A stabilitásvizsgálat matematikai elmélete jól kidolgozott; az alábbiakban az elméleti kémia

*Tel.: 372-2932, Fax: 372-2909, e-mail: surjan@chem.elte.hu

szempontjából fontos néhány vonását tekintjük át.

Tekintsünk egy N -komponensű \underline{x} vektort, valamint a rá vonatkozó

$$x_i^{(n+1)} = f_i(\underline{x}^{(n)}), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2)$$

iterációs formulát. Legyen most \underline{a} ennek az iterációnak egy fixpontja, azaz

$$a_i = f_i(\underline{a}), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (3)$$

Írjuk föl a keresett vektort a fixponttól mért kis eltérések segítségével:

$$\underline{x}^{(n)} = \underline{a} + \underline{\xi}^{(n)}.$$

Ha ezt az Ansatz-ot (2)-ba helyettesítjük, kapjuk:

$$\begin{aligned} a_i + \xi_i^{(n+1)} &= f_i(\underline{a} + \underline{\xi}^{(n)}) \\ &= f_i(\underline{a}) + \sum_{j=1}^N \left. \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right|_{\underline{a}} \xi_j^{(n)} + O(2) \end{aligned} \quad (4)$$

ahol az f N -változós függvényt első rendig Taylor-sorba fejtettük. A (3) egyenlet segítségével és az $O(\xi^2)$ rendű tagok elhanyagolásával az alábbi eredményre jutunk:

$$\begin{aligned} \xi_i^{(n+1)} &= \sum_{j=1}^N \left. \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right|_{\underline{a}} \xi_j^{(n)} \\ &= \sum_{j=1}^N A_{ij} \xi_j^{(n)} \end{aligned} \quad (5)$$

ahol az elsőrendű ún. Ljapunov mátrix

$$A_{ij} = \left. \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right|_{\underline{a}} \quad (6)$$

nem más, mint az iterációs formula Jacobi-mátrixa. Az (5) egyenlet megoldása kereshető a

$$\underline{\xi}^{(n)} = e^{\lambda n} \underline{\xi}^{(0)}$$

alakban, ami, (5)-be helyettesítve a

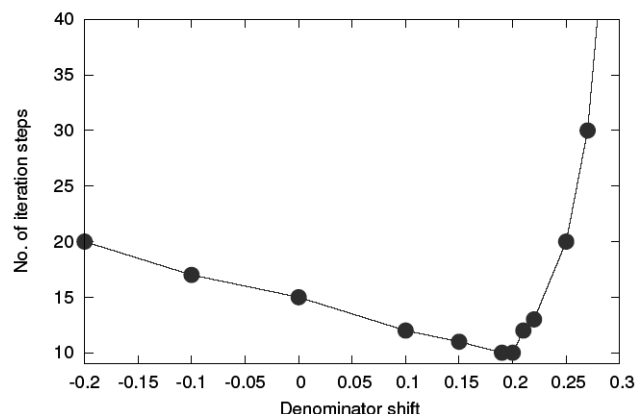
$$\mathbf{A} \underline{\xi}^{(0)} = \mu \underline{\xi}^{(0)}$$

sajátérték-egyenletet adja a $\mu = e^\lambda$ jelöléssel.

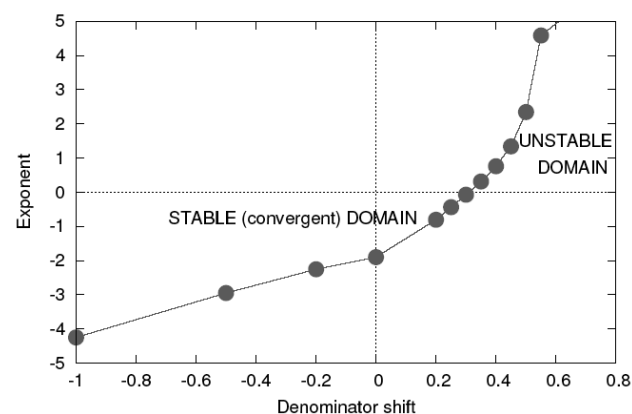
Az iteráció adott fixpontjának stabilitásvizsgálatához tehát az a feladatunk, hogy felépítsük a problémára jellemző \mathbf{A} mátrixot, és megkeressük annak sajátértékeit. Ez utóbbiak, nemszimmetrikus mátrixról lévén szó, komplexek is lehetnek, de az egyszerűség kedvéért foglalkozzunk most a valós esettel. Ha az összes sajátérték abszolút értéke kisebb, mint 1, a λ Ljapunov-exponensek negatívak, így az iteráció konvergál. Ha legalább egy sajátérték 1-nél nagyobb abszolút értékű, számíthatunk az eljárás divergálására. A konvergencia és a divergencia határán pedig jó eséllyel sorozatos bifurkációkat, illetve kaotikus szekvenciákat tapasztalhatunk.

Ha az iterációs formulában akadnak általunk választható paraméterek, amelyek értéke nem befolyásolja a fixpont

értékét, csak az iteráció menetét, akkor ezeket az értékeket úgy célszerű beállítani, hogy az eljárás minél gyorsabban konvergáljon.



1. Ábra. A szükséges CCSD iterációk száma a BeH2 molekula esetében az iterációs nevezők eltolási paramétere függvényében.



2. Ábra. A legkritikusabb Ljapunov exponens értéke a BeH2 molekula esetében az iterációs nevezők eltolási paramétere függvényében.

Ez az eredmény tekinthető pusztán formalitásnak is, hiszen az \mathbf{A} mátrix felépítéséhez szükségünk van a konvergált megoldás ismeretére. Megtehetjük azonban, hogy kémiaileg hasonló rendszerek közül egy kevés atomszámú mintán elvégezzük a fenti analízist, és az ebből kapott paraméterértékeket alkalmazzuk "élesben", a nagyobb rendszerre végzett iteráció során. Ezt a technikát alkalmaztuk például hosszú szén nanocsövek sűrűségmátrixának diagonalizáció nélkül történt felépítések: az (1) formulában szereplő η paraméter optimális értékét rövid nanocsövekre végzett analízissel állapítottuk meg.

A fenti képletek számszerű illusztrálása érdekében meghatároztuk a BeH2 molekula energiáját csatolt klaszter módszerrel, maximálisan kétszeres gerjesztéseket véve figyelembe (CCSD). A nemlineáris

$$\langle i | e^{-T} \hat{H} e^T | 0 \rangle = 0$$

CCSD egyenletek iteratív megoldása során az i gerjesztési indexekhez tartozó ϵ_i pályaenergia-különbségekhez egy konstans η paramétert adtuk hozzá. Szimbolikusan:

$$T_i' = T_i + \frac{\langle i | e^{-T} \hat{H} e^T | 0 \rangle}{\epsilon_i + \eta}.$$

Ezt az η értéket tüntettük fel az 1. és 2. ábra vízszintes tengelyén. Az első ábra a CCSD energia 6 tizedesjegy pontosságig történő konvergálásához szükséges iterációk számát ábrázolja, a 2. ábra pedig a legnagyobb Ljapunov exponens értékét. A két ábrát összevetve jól látszik, hogy a legelőnyösebb konvergenciatulajdonságot éppen a legveszélyesebb paramétertartományban érhetjük el, ahol a nevezőhöz hozzáadott paraméter értékét kicsit megváltoztatva a Ljapunov-exponens hirtelen pozitívvá válik.

Convergence Properties of Iterative procedures in Quantum Chemistry

Most practical methods of quantum chemistry apply some kind of iterative procedures. The simple Hartee-Fock equations use an effective one-electron Hamiltonian which depends on the first-order density matrix, thus the model should be solved self-consistently. The coupled-cluster method deals with exponential wave operator, which leads to nonlinear equations whose solution can only be found iteratively. Even the simple diagonalization in a configuration interaction problem is solved by some iterative Lanczos-type algorithm. Perturbative methods are not necessarily iterative at a given order, but even these equations can be recast in a recursive form, where the solution of a given order results from the previous orders via a complicated, non-Markovian iterative process.

Apart from mathematical reasons, nonlinear equations also appear due to chemical or physical problems. If a molecule polarizes its

Köszönetnyilvánítás

A szerző hálás Szakács Péter PhD hallgatónak a számítások során nyújtott segítségért, valamint az OTKANKTH NI 67702 Tudományos Iskola pályázatnak a kutatás finanszírozásáért.

Hivatkozások

- 1 Surján, P. R.; Mayer, I.; Lukovits, I. *Phys. Rev. A* **1985**, *32*, 748.
- 2 Surján, P. R.; Mayer, I.; Lukovits, I. *Chem. Phys. Letters* **1985**, *119*, 538.

environment, the effective Hamiltonian of the embedded molecule depends on its eigenvector, leading to a nonlinear Schrodinger equation to be solved iteratively.

Therefore, detailed analysis of convergence problems of various iterative procedures is quite important in quantum chemistry. In this paper, we review a simplified theory of stability analysis, which helps one to distinguish between stable and unstable fixed points. Starting iterations from the vicinity of a stable fixed point one obtains convergence. In other cases the iterations may diverge, and on the borderline of convergence and divergence one meets bifurcations or even chaotic behaviour.

Theoretical formulae are illustrated on the example of coupled cluster iterations for the BeH₂ molecule.