B 3738

PhD értekezés tézisei

Új módszer N-reprezentálható sűrűségmátrixok előállítására. Alkalmazás elektronkorrelációs energia számítására.

Írta:
Dezső Gergely

Témavezetők:
Dr. Gyémánt Iván
Dr. Bálint Imre

Elméleti Fizikai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem
Szeged, 2001

A téma előzményei, célkitűzések

Az atomi rendszerek tulajdonságait a XX. század első negyedében kifejlesztett kvantummechanika írja le. A kvantummechanika alapegyenlete, a Schrödinger-egyenlet megoldásaként kapjuk a hullámfüggvényt, amelynek ismeretében megadhatjuk a rendszert jellemző fizikai mennyiségek várható értékeit és a rendszer állapotának időbeli fejlődését.

Az atomok és molekulák időtől független, nemrelativisztikus Schrödinger-egyenletének megoldására számos közelítő eljárást dolgoztak ki. Történeti és elvi szempontból egyaránt jelentős a függetlenrészecske- vagy Hartree-Fock modell, az elektronkorreláció legteljesebb leírását pedig a teljes konfigurációs kölcsönhatás (full configurational interaction, röv.: FCI) módszere adja.

A hullámfüggvényt variációs vagy perturbációs módszerekkel közelíthetjük. Míg a variációs módszerek a rendszer teljes energiájára mindig felső becslést adnak, a perturbációs módszerekre ez nem igaz, ami miatt túlbecsülhetik a korrelációs energiát.

A hullámfüggvény sokkal több információt hordoz, mint amennyi a párkölcsönhatásokat tartalmazó rendszerek jellemzéséhez szükséges. A hullámfüggvény kiiktatása a kvantummechanikából ("hullámmechanika hullámfüggvény nélkül") az 1960-as évektől kezdve igen intenzíven kutatott kérdéskörré vált.

A Hohenberg-Kohn tétel (1964) szerint a molekula alapállapoti elektronsűrűségéhez kölcsönösen egyértelműen hozzárendelhető az alapállapoti hullámfüggvény. Az e tételen alapuló sűrűségfunkcionál elméletben (density functional theory, DFT) az elektronsűrűségből egy univerzális funkcionálon keresztül számolható ki az energia, amely már a korrelációs energiát is magában foglalja. Sajnos az utóbbi néhány évtizedben folytatott igen intenzív kutatómunka ellenére sem ismert az egzakt energia-funkcionál.

Egy kvantummechanikai rendszer leírására a hullámfüggvény helyett mind elméleti mind számítási szempontok miatt előnyösebb a másodredű redukált sűrűségmátrix. A kétrészecske redukált sűrűségmátrix a legfeljebb párkölcsönhatásokat tartalmazó rendszer leírásához szükséges minden információt magában foglal. A sűrűségmátrix formalizmus számos fizikai probléma tárgyalásában hatékonyan alkalmazható. Az elektronkorreláció leírására és a molekulák tulajdonságának vizsgálatára is a másodrendű redukált sűrűségmátrix a legegyszerűbb matematikai eszköz. Az ún. N-reprezentálhatósági probléma azonban jelentősen megnehezíti a másodredű redukált sűrűségmátrixok alkalmazását a kvantummechanikai számításokban. Az energiának a variációs elv által kijelölt minimalizálása nem végezhető el a sűrűségmátrix , mint változó szerint, mert a sűrűségmátrix nem variálható szabadon, és a variálását megszorító feltételeket (N-reprezentálhatósági feltételek) nem ismerjük.

Olyan variációs eljárás kifejlesztését tűztük ki célul, amely a FCI módszerrel egyenértékűen írja le az elektronkorrelációt, rendelkezik a másodredű redukált sűrűségmátrix egyszerűségéből fakadó előnyökkel, és annak N-reprezentálhatóságát midvégig egzaktul biztosítja.

Vizsgálni kívántam három különböző variációs funkcionál esetén a módszer pontosságát, konvergenciasebességét, stabilitását. Végül a módszer hatékonyságának bemutatása céljából számításokat végeztem atomokra és molekulákra.

Vizsgálati módszerek

Molekuláris rendszerek elektronszerkezetének meghatározására adtunk meg eljárást, amelyet kizárólag a kvantummechanika alapelveiből vezettünk le egzaktul, közelítések alkalmazása nélkül. Az N számú elektront tartalmazó rendszer hullámfüggvényét egy adott, M dimenziós egyelektron-bázis felett képzett $\binom{M}{N}$ számú Slater-determináns lineárkombinációjaként vettük fel. A másodredű redukált sűrűségmátrixot megadtuk geminál bázisban. A sűrűségmátrix struktúráját biztosító, az elektronrendszerek statisztikus tulajdonságai alapján felírható szerkezeti mátrixot adtunk meg. Az alapállapoti sűrűségmátrixot a variációs elv alapján közelítettük véges bázisban. Az energia konfigurációs együtthatók szerinti minimumát kerestük, ami nem más, mint az egzakt alapállapoti energia adott véges bázisban elérhető legjobb közelítése. A min-

imumkeresést BFGS módszerrel végeztük, ehhez szükségünk volt az energia gradiensének kifejezésére, amit megadtunk. Az energia minimalizálásának ezt a módját *C-algoritmus*nak neveztük. A variációs paraméterek száma ebben az esetben $\binom{M}{N}$.

Egy számítási módszer alkalmazásának mindig határt szabnak a rendelkezésre álló véges számítási kapacitások. A variációs eljárások esetében ennek fő oka a variációs paraméterek nagy száma.

A variációs paraméterek számának jelentős csökkentését értük el a konfigurációs együttható vektor speciális variálásával. Ebben az esetben kisszámú paraméter szerinti minimumkeresések véges sorozatával találjuk meg a minimumot. Az egyes minimumkeresések változóinak száma $\binom{M}{2}^2$, ami nagyságrendileg kevesebb, mint $\binom{M}{N}$. Ezt az eljárást *B-algoritmus*nak neveztük.

A variációs paraméterek száma úgy is csökkenthető, hogy az egyelektron függvények terében egy alacsonyabb dimenziójú alteret választunk ki, és ezen altér bázisvektoraiból képzett Slater-determinánsok együtthatóit variáljuk, ugyanakkor az altér bázisvektorait forgatásokkal optimalizáljuk. A variációs paraméterek száma a kiválasztott egyelektron-altér k dimenziójától függ: $\binom{k}{N} + \binom{M}{2}$. Az energia minimalizálásának ezt a stratégiáját *D-algoritmus*nak neveztük.

Új tudományos eredmények

1. *Kifejlesztettünk a másodredű redukált sűrűségmátrix előállítására és optimalizálására egy olyan eljárást, amely során az N-reprezentálhatóság mindvégig egzaktul teljesül. A másodredű redukált sűrűségmátrix elemeinek kiszámítására olyan algoritmust készítettem, amely nem igényli a mátrixelemek számolásához szükséges igen nagy adatmennyiség tárolását* [1, 4, 5, 7].

2. *A sűrűségmátrix formalizmusra alapozva az N-reprezentálhatóság biztosításával új módszert adtunk meg a korrelációs energia kiszámítására (ún. C-algoritmus). Megírtam a korrelációs energia kiszámítására szolgáló C-algoritmus számítógépen való alkalmazásához szükséges kódot. Mintaszámításaim során megfigyeltem, hogy a megírt kóddal az energiafunkcionál kiszámítása hatékonyan megvalósítható, és a minimalizálás gyorsan konvergál.* [3].

3. *A Slater-determinánsok terének dimenziójánál lényegesen kevesebb, a másodredű redukált sűrűségmátrix elemszámával megegyező számú paramétert bevezetve írtuk fel az energiafunkcionált (ún. B-algoritmus). Ezzel az energia minimalizálásához szükséges paraméterek száma nem* $\binom{M}{N}$*-nel, hanem a bázisméret negyedik hatványával arányos, az elektronszámtól pedig nem függ. Összehasonlítottam a C- és B-algoritmusokat. Megállapítottam, hogy a két eljárás azonos indítási feltételekkel ugyanazokat*

a lokális minimumokat állítja elő [2, 4].

4. *A Slater-determinánsok* $\binom{M}{N}$ *dimenziós teréből az egyrészecske függvények forgatásával egy, a korrelációs energia számítása szempontjából optimális* $\binom{k}{N} \ll \binom{M}{N}$ *dimenziós alterér bázisvektorait választottunk ki (ún. D-algoritmus). Előállítottam a D-algoritmushoz szükséges formulákat megírtam a számítógépes kódot és megmutattam, hogy a D-algoritmus konvergenciáját a forgatási paraméterek szerinti minimumkeresés rontja ugyan, azonban ez az eljárás a változók számának jelentős csökkentése esetén is méretkonzisztens módon számot ad a korrelációs energia nagy hányadáról. A változók száma széles skálán szabályozható* [5].

5. *A C-, B- és D-algoritmusok hatékonyságának bemutatására különböző bázisokkal számításokat végeztem. Kiszámoltam a korrelációs energiát Li, C atomokra, valamint LiH,* Li_2, CH_4, NH_3, H_2O, *HF molekulákra. Kiszámoltam a LiH és a* Li_2 *molekulák potenciális energia görbéit. Megadtam a spin négyzetének várható értékét a magtávolság függvényében* [2, 3, 4, 5, 8, 9, 10].

Az eredmények hasznosításának lehetőségei

A molekulamodellezés napjainkban mind a tudományos, mind az ipari kutató-fejlesztő tevékenység elengedhetetlen részévé vált. A modellszámításokkal sok időt és anyagi ráfordítást lehet megtakarítani. A technológia fejlődése a

molekulák tulajdonságainak egyre nagyobb pontosságú ismeretét kívánja meg. Ezt az igényt az elektronkorrelációt is egzaktul leíró, ugyanakkor hatékony módszerek tudják maradéktalanul kielégíteni. A bemutatott módszer ezeknek a követelményeknek megfelel. Lehetőség van aktuális anyagtudományi és biológiai problémákban szóba kerülő molekulák modellezésére.

A bemutatott formalizmus az elméleti kutatások szempontjából is érdekes. A szerkezeti mátrix lehetőséget ad az N-reprezentálhatósági probléma újszerű tárgyalására, amivel kapcsolatosan a kutatómunka már folyamatban van.

A jelölt témával kapcsolatos közleményei

1. I.Bálint, G.Dezső, I.Gyémánt
   A perfectly N-representable two-particle density matrix for the electron correlation problem
   Journal of Molecular Structure,THEOCHEM **501-502** 125 (2000)

2. I.Bálint, G.Dezső, I.Gyémánt
   Construction of perfectly N-representable two-electron density matrix carrying full information on an interacting system
   J.Chem.Inf.Comp.Sci. **41** 806 (2001)

3. G.Dezső, I.Bálint, I.Gyémánt
   Application of two-electron reduced density matrices for determining correlation energy

Journal of Molecular Structure,THEOCHEM **542** 21 (2001)

4. I.Bálint, G.Dezső, I.Gyémánt
A novel approach for calculating correlation energy based on the two-electron density matrix formalism
Int.J.Quant.Chem. **84**(1) 32 (2001)

5. G.Dezső, I.Bálint, I.Gyémánt
Two-electron density matrices and full-CI wave functions
Kem. Ind. **50**(3) 125 (2001)

6. G.Dezső, I.Bálint, I.Gyémánt
Full-CI calculation of correlation energy based on optimized one-electron basis functions (To be published)

7. I.Bálint, G.Dezső, I.Gyémánt
Construction of perfectly N-representable pure-state two-electron density matrices for atomic and molecular calculations
Abstract Book, Conference on Density functional theory and its applications to materials, University of Antwerpen, June 8-10, 2000.

8. G.Dezső, I.Bálint, I.Gyémánt
On the construction of perfectly N-representale two-electron density matrix for energy optimization
a. Abstract Book pp.21., CECM-1 conference, Varazdin, 15-17 June 2000.

b. Abstract Book pp.16., Math/Chem/Comp 2000 conference Dubrovnik, 19-25 June 2000.

9. **G.Dezső**, I.Bálint, I.Gyémánt
   A novel approach for calculating correlation energy based on the two-electron density matrix formalism
   Abstract Book pp.56., EUCO-CC3 conference, Budapest, 4-8 Sep. 2000. (book of abstracts pp.56.)

10. I.Bálint, **G.Dezső**, I.Gyémánt
    The pattern of data-compression in perfectly N-representable fermion density matrices
    Abstract Book, Symposium on Molecular Informatics and Combinatorial Quantum Chemistry, Budapest, February 19-21, 2001