

УДК 544.182.5

L₁-РЕГУЛЯРИЗИРОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ. ТЕСТОВАЯ СИСТЕМА F₂**В.В. Иванов**

В работе тестируется предложенный ранее метод L₁-регуляризации решений уравнений теории связанных кластеров. На примере двухатомной молекулы F₂ анализируется структура волновой функции и кривая потенциальной энергии. Показано, что даже при больших величинах регуляризирующего параметра, когда размер амплитудного набора значительно сокращается, расчетный метод приводит к качественно корректному описанию процесса диссоциации. Среди различных полученных величин, с помощью нескольких точек на потенциальной кривой, были рассчитаны ошибки непараллельности L₁-приближенных кривых. Было продемонстрировано подобие приближенных кривых точной потенциальной кривой метода CCSD.

Ключевые слова: теория связанных кластеров, L₁-регуляризация.

В квантовой химии не прекращается поиск эффективных подходов минимизирующих разложение волновой функции по конфигурационному составу. За последние десятилетия было предложено и исследовано несколько методов, позволяющих создать компактный орбитальный набор, гарантирующий сокращение вычислительных затрат, при включении значительной части электронной корреляции. Такие разработки особенно важны для теории связанных кластеров (*Coupled Cluster*, **CC** [1,2]), которая гарантирует высокую точность расчета, однако сопряжена со значительными вычислительными затратами. Среди методов использующихся в рамках теории **CC** прежде всего следует упомянуть подходы основанные на идее локальности корреляционных эффектов [3,4] (один из таких методов был предложен нами [5,6]) и методы связанные с трансформацией и компактизацией слишком широкого набора вакантных орбиталей [7,8]. Последнее инспирировано характерной «раздутостью» современных базисов АО. Отметим также работы, в которых применялись натуральные орбитали [9,10].

Определенную альтернативу вышеперечисленным подходам, по нашему мнению, может составить метод регуляризации. В основе общего метода регуляризации лежит трансформация исходной задачи с целью улучшения численной стабильности решений. Регуляризация хорошо известна в статистической науке. Так, метод Тихонова [11,12] – добавка евклидовой нормы искомой величины (L₂-регуляризация) к минимизируемой функции – используется для решения плохо обусловленных задач метода наименьших квадратов (*Least Squares*, **LS**). Таким образом, в задаче нахождения коэффициентов регрессии, β , регуляризирующая добавка имеет вид:

$$\|\beta\|_2 = \sum_i \beta_i^2 = \beta^+ \beta. \quad (1)$$

В последние годы приобретает популярность метод L₁-регуляризации **LS**. В этом методе (*Least Absolute Selection and Shrinkage operator*, **LASSO**) в функционал включена норма регрессионных коэффициентов по модулю [13,14,15]:

$$\|\beta\|_1 = \sum_i |\beta_i| = \beta^+ \text{sign}(\beta) \quad (2)$$

что приводит к сокращению предикторного набора.

Регуляризация применяется и в квантовой химии. Так, в [16,17] использовалось сингулярное разложение для сжатия набора амплитуд теории **CC**. Явное включение L₂-регуляризирующего параметра по Тихонову, в работе [18], используется для удаления сингулярностей в решениях линеаризованной теории **CC**. См. также работы [19,20].

L₁-регуляризация уравнений **CC** (**L₁-CC**) впервые была предложена нами [21]. Формальное выражение для L₁-регуляризованной общей квантовомеханической модели, с волновой функцией Ψ , и гамильтонианом H , может быть получено из соотношения Релея:

$$W^{(\lambda)} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle + \lambda |\Psi|_1 \quad (3)$$

Очевидно, что параметр $\lambda \geq 0$, характеризует силу фактора $|\Psi|_1$. Интерпретация модуля, $|\Psi|_1$, как и общие, результирующие уравнения теории, зависят от структуры волновой функции, Ψ . Алгоритм описывающий полуэмпирический вариант метода L_1 -СС с учетом двукратных возбуждений (L_1 -CCD) описан нами в [21].

В настоящей работе описаны первые результаты L_1 -регуляризованных *ab initio* расчетов методом СС с учетом однократных и двукратных возбуждений (L_1 -CCSD). Реализация неэмпирического метода L_1 -CCSD технически не отличается от представленного в [21]. При этом регуляризирующая добавка использовалась как при расчете амплитудной матрицы двукратно-возбужденных конфигураций (t_2) так и при вычислении матрицы для однократно-возбужденных конфигураций (t_1). Блок молекулярных интегралов в базе АО был взят из программы GAMESS [22].

В качестве примера в данной работе проанализированы результаты расчета диссоциации двухатомной молекулы F_2 . Эта система является классическим примером мультиреференсной задачи (см. например работу [23] и соответствующие ссылки в ней). Тестовые расчеты проводились в достаточно простом и легком для интерпретации базисе 6-31G. Энергии и волновые функции (кластерные амплитуды) были вычислены для пяти значений межъядерного расстояния. Среди них близкое к равновесному расстоянию $R_e = 1.736 \text{ \AA}$ и четыре конфигурации с «растянутыми» связями: $R = 1.5R_e$, $R = 2R_e$, $R = 2.5R_e$ и $R = 3R_e$. Параметр λ сканировался в интервале $\lambda = 0 \div 0.1$. Таким образом, расчет L_1 -CCSD, при условии $\lambda = 0$, соответствовал стандартному методу CCSD, тогда как большая величина λ приводит к наипростейшей структуре волновой функции CCSD.

Для молекулы F_2 , последовательность МО, при равновесном межъядерном расстоянии, $R = R_e$ имеет вид:

$$(core)2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 3\sigma_g^2 | 3\sigma_u 3\pi_x 3\pi_y 4\sigma_u 4\sigma_g 4\pi_x 4\pi_y 5\sigma_g 5\sigma_u \quad (4)$$

В расчете методом CCSD, из более чем 23000 возможных двукратно-возбужденных конфигураций, амплитуды 2177 конфигураций (t_2) оказываются, по абсолютной величине, больше чем 10^{-8} . При этом доминирующий вклад в точную волновую функцию вносит одна конфигурация, которая соответствует промотированию пары электронов с верхней занятой орбитали на вакантную орбиталь: $3\sigma_g^2 \rightarrow 3\sigma_u$. Именно эта конфигурация ($| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\sigma_u \\ 3\sigma_g 3\sigma_g \end{smallmatrix} \rangle$), соответствующая амплитуда $-t_2(\begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\sigma_u \\ 3\sigma_g 3\sigma_g \end{smallmatrix}) = -0.3738$) гарантирует учет нестационарных корреляций^{*)}.

При сканировании параметра λ мы фиксируем внимание на тех коэффициентах, при двукратно-возбужденных конфигурациях, которые по абсолютной величине больше 0.01. Профиль изменения этих амплитуд как функция λ показан на Рис. 1. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что некоторые, значимые при $\lambda = 0$, конфигурации довольно быстро, при увеличении λ , теряют вес. Среди них, например, конфигурация:

$$\left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\sigma_u \\ 2\pi_x 2\pi_x \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\sigma_u \\ 2\pi_y 2\pi_y \end{smallmatrix} \right\rangle \quad (5)$$

При больших значениях $\lambda \sim 0.08$ волновая функция приобретает простой вид:

$$\begin{aligned} |\Psi_{L_1\text{-CCSD}}^{\lambda=0.08}(R_e)\rangle = & |0\rangle - 0.342 \left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\sigma_u \\ 3\sigma_g 3\sigma_g \end{smallmatrix} \right\rangle - 0.005 \left(\left| \begin{smallmatrix} 4\sigma_u 3\sigma_u \\ 3\sigma_g 3\sigma_g \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u 4\sigma_u \\ 3\sigma_g 3\sigma_g \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 3\pi_y 3\pi_y \\ 2\pi_x 2\pi_x \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 3\pi_x 3\pi_x \\ 2\pi_y 2\pi_y \end{smallmatrix} \right\rangle \right) \\ & - 0.002 \left(\left| \begin{smallmatrix} 4\pi_y 4\pi_y \\ 2\pi_x 2\pi_x \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 4\pi_x 4\pi_x \\ 2\pi_y 2\pi_y \end{smallmatrix} \right\rangle \right) + \mathbf{n.c.} \end{aligned} \quad (6)$$

В этом выражении символом $|0\rangle$ обозначен хартри-фоковский детерминант. Совокупность нелинейных компонент, которые порождаются указанными в (6) конфигурациями обозначены как **n.c.** Таким образом, при $\lambda = 0.08$, из более чем двух тысяч электронно-возбужденных конфигураций ненулевыми остаются лишь семь.

При растяжении химической связи ($\lambda = 0$) вклад доминирующей конфигурации значительно возрастает $t_2(\begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\sigma_u \\ 3\sigma_g 3\sigma_g \end{smallmatrix}) = -0.917$.

^{*)} В настоящей работе мы анализируем лишь двукратно возбужденные конфигурации расчет которых составляет основную вычислительную проблему теории CCSD.

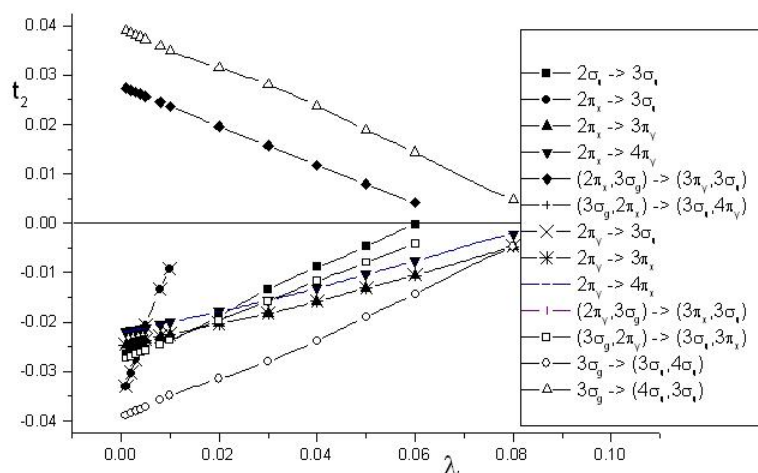


Рисунок 1. Изменение кластерных амплитуд ($R = R_e$) метода L_1 -CCSD при сканировании параметра λ (в график не включена доминирующая конфигурация, $3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u$).

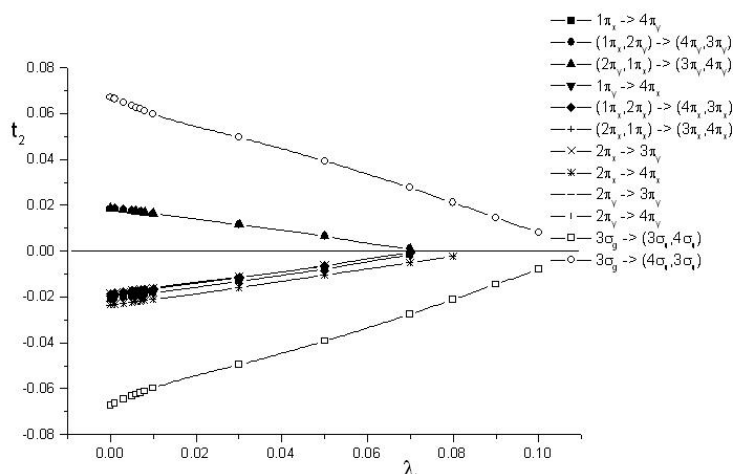


Рисунок 2. Изменение кластерных амплитуд ($R = 2R_e$) метода L_1 -CCSD при сканировании параметра λ (в график не включена доминирующая конфигурация, $3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u$).

Рис. 2. описывает характеристики значимостей конфигураций при удлинённой межъядерной конфигурации $R = 2R_e$. Качественная картина остается той же. Конфигурации, описывающие динамические корреляции довольно быстро аннулируются по мере увеличения параметра λ . При $\lambda = 0.08$ волновая функция имеет простой вид:

$$\begin{aligned} |\Psi_{L_1\text{-CCSD}}^{\lambda=0.08}(2R_e)\rangle = & |0\rangle - 0.917 \left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u & 3\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g & 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right\rangle - 0.002 \left(\left| \begin{smallmatrix} 4\sigma_u & 3\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g & 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u & 4\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g & 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right\rangle \right) \\ & - 0.002 \left(\left| \begin{smallmatrix} 4\pi_x & 4\bar{\pi}_x \\ 2\pi_y & 2\bar{\pi}_y \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 4\pi_y & 4\bar{\pi}_y \\ 2\pi_x & 2\bar{\pi}_x \end{smallmatrix} \right\rangle \right) + n.c. \end{aligned} \quad (7)$$

Полученные оценки волновой функции вполне согласуются с химической интуицией. Так, доминирующая конфигурация $\left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u & 3\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g & 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right\rangle$ сохраняет свою значимость во всем интервале λ , при всех значениях межъядерного расстояния.

Рассмотрим теперь характеристики потенциальных кривых (*Potential Energy Curve, PEC*) полученных при различных значениях параметра λ . Фрагменты PEC для нескольких межъядерных расстояний представлены на Рис. 3.

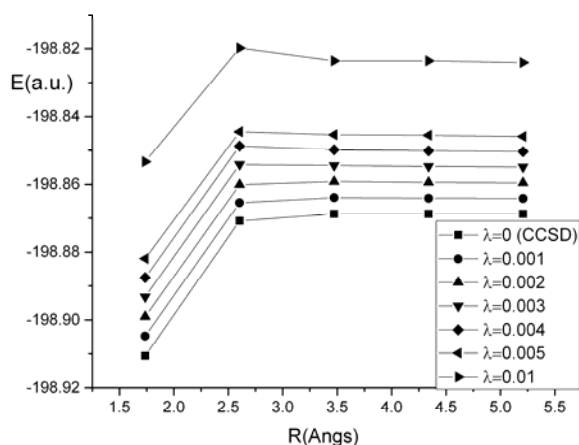


Рисунок 3. Пять точек потенциальной кривой диссоциации молекулы F_2 в методе L_1 -CCSD/6-31G.

Внешний вид графиков говорит об адекватном описании **ПЕС** при малых величинах параметра λ . Однако, при $\lambda = 0.01$, уже очевидно отличие приближенной кривой от точной, полученной при $\lambda = 0$ (**CCSD**). Численная характеристика подобия приближенной кривой и точной может быть дана с помощью параметра «ошибка непараллельности» (*nonparallelity error*, **NPE**) [23]. Эта величина обычно определяется как разность по модулю между максимальным и минимальным отклонением приближенных ($E_i^{\lambda \neq 0}$) и точных ($E_i^{\lambda=0} = E_i^{\text{CCSD}}$) значений энергии для заданного набора точек **ПЕС**.

$$NPE = |\max_i (E_i^{\lambda=0} - E_i^{\lambda \neq 0}) - \min_i (E_i^{\lambda=0} - E_i^{\lambda \neq 0})|, \quad i = 1, 5 \quad (8)$$

Результаты расчетов представлены в Табл. 1. Можно видеть, что при достаточно малых величинах параметра λ достигается значительное сокращение (до 50 %) количества ненулевых амплитуд. При этом **ПЕС** практически совпадает с точной. Лишь при достаточно больших величинах $\lambda > 0.005$ на порядок ухудшается параметр **NPE**.

Таблица 1. Параметр регуляризации (λ), усредненный процент ненулевых амплитуд двукратно возбужденных конфигураций $N(t_2)$ и ошибка непараллельности (**NPE**) для фрагмента кривой диссоциации молекулы F_2 .

λ	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.01	0.05	0.08	0.1
$N(t_2)$, %	68.3	62.2	54.7	54.3	49.2	36.5	5.2	0.3	0.1
NPE , 10^{-3} a.u.	1.2	2.4	3.6	4.7	5.8	12.6	27.3	17.7	12.0

Разумеется, более точными являются расчеты при малых значениях λ , но и предварительный расчет системы при больших значениях λ дает «дешевую» в вычислительном отношении реалистичную оценку волновой функции и энергии. Кроме того, очевидно, что такой предварительный расчет дает хорошее начальное приближение амплитудных матриц для последующего, более точного расчета.

В целом, представленные данные демонстрируют возможности нового метода, который позволяет эффективно ранжировать электронно-возбужденные конфигурации. В реальных вычислениях, сканируя параметр λ от больших значений к нулю, можно получить прогрессивную систему приближений к точным значениям параметров исследуемой системы.

Литература / References

1. Cizek J., Paldus J. // Int. J. Quant. Chem. – 1971. – V. 5. – P. 359-379.
2. Bartlett R. J. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1981. – V. 32. – P. 359-401.
3. Saebø S., Pulay P. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1993. – V. 44. – P. 213-236.
4. Correlation and Localization / P. Surjan (ed.), New York, Springer. – 1999. – 232 p.

5. Ivanov V. V., Zakharov A. B. and Adamowicz L. // Mol. Phys. – 2013. – V. 111. – P. 3779-3792.
6. Zakharov A. B., Ivanov V. V. Adamowicz L. // J. Phys. Chem. C – 2014. – V. 118. – P. 8111-8121.
7. Adamowicz L. // Mol. Phys. – 2010. – V. 108. – P. 3105-3112.
8. Neogrady P., Pitoňák M., Granatier J., and Urban M. Coupled Cluster Calculations: OVOS as an alternative avenue towards treating still larger molecules / Čarsky et al. (eds.), in. Recent Progress in Coupled Cluster Methods. Springer Science+Business Media B.V. – 2010. – P. 429-454.
9. Taube A. G., Bartlett R. J. // Coll. Czech. Chem. Comm. – 2005. – V. 70. – P. 837-850.
10. Taube A. G., Bartlett R. J. // J. Chem. Phys. – 2008. – V. 128. – P. 164101 (17 pages).
11. Tikhonov A. N., Arsenin V. Y. Solutions of ill-posed problems. New York, John Wiley & Sons, 1977. – 270 p.
12. Morozov V. A. Regulation Methods for ill-posed problems. New York, CRC Press. – 1993. – 273 p.
13. Tibshirani R. // J. Roy. Statist. Soc. – 1996. – B58, № 1. – P. 267–288.
14. Hastie T., Tibshirani R., Wainwright M., Statistical Learning with Sparsity. The LASSO and Generalizations. CRC Press. – 2015. – 335 p.
15. Chatterjee S., Hadi A. S. Regression Analysis by Example. J. Wiley & Sons. – 2006. – 375 p.
16. Kinoshita T., Hino O. and Bartlett R. J. // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 119. – P. 7756-7762.
17. Hino O., Kinoshita T., Bartlett R. J. // J. Chem. Phys. – 2004. – V. 121. – P. 1206-1213.
18. Taube A. G., and Bartlett R. J. // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 130. – P. 144112 (14 pages).
19. Kowalski K. and Fan P.-D. // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 130. – P. 084112 (12 pages).
20. Kowalski K. and Valiev M. // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 131. – P. 234107 (12 pages).
21. Berdnyk M. I., Ivanov V. V. // Kharkov University Bulletin. Chemical Series. – 2016. – V. 26 (49). – P. 58-64.
22. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 1. – P. 1347-1363.
23. Ivanov V.V., Adamowicz L., Lyakh D. I.// Int. J. Quant. Chem. – 2006. – V. 106. – P. 2875–2880.

Поступила до редакції 7 квітня 2017 р.

V.V. Ivanov. L₁-регуляризовані розв'язки рівнянь теорії зв'язаних кластерів. Тестова система F₂.

У роботі тестується запропонований раніше метод L₁-регуляризації розв'язків рівнянь теорії зв'язаних кластерів. На прикладі двохатомної молекули F₂ аналізується будова хвильової функції і крива потенціальної енергії. Показано, що навіть при великих значеннях регуляризуючого параметру, коли розмір амплітудного набору значно скорочується, розрахунковий метод приводить до якісно коректного опису процесу дисоціації. Серед різних отриманих величин, за допомогою кількох точок на потенціальній кривій, були розраховані похибки непаралельності кривих що відповідають наближеним L₁-розв'язкам. Була продемонстрована подібність наближених потенціальних кривих до точної кривої методу CCSD.

Ключові слова: теорія зв'язаних кластерів, L₁-регуляризація.

V.V. Ivanov. L₁-regularized solutions of coupled cluster theory equations. Test system F₂.

A recently proposed L₁-regularization of coupled cluster theory solutions has been tested. The wave function structure and potential energy curve of F₂ diatomic molecule was analyzed. It was shown that even for large values of regularization parameter, when the size of amplitude space significantly reduced, the computational method gives qualitatively correct description of dissociation process. Among the different obtained values the nonparallelity errors have been calculated for approximate L₁-solutions by using several points at the potential energy curves. It was demonstrated that approximate potential curves rather similar to exact CCSD curve.

Keywords: Coupled Cluster theory, L₁-regularization.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 28 (51), 2017