

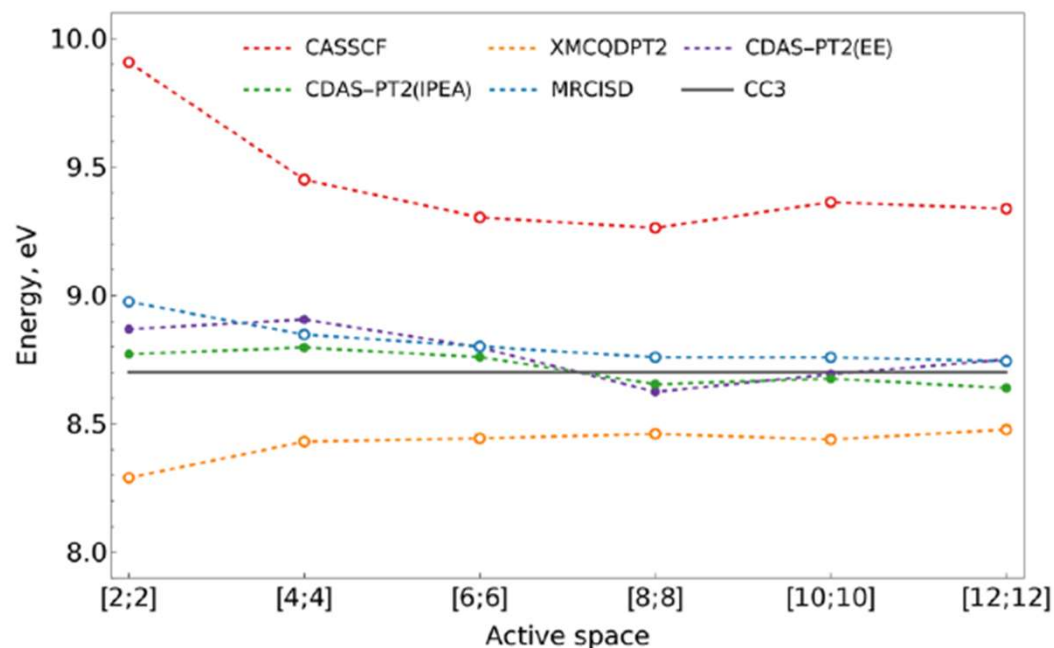
Сшивая гиперповерхность

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ АЛГЕБРА ХИМИИ
Школяр Владимир, Хайбрахманов Артур

1.1 Введение

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

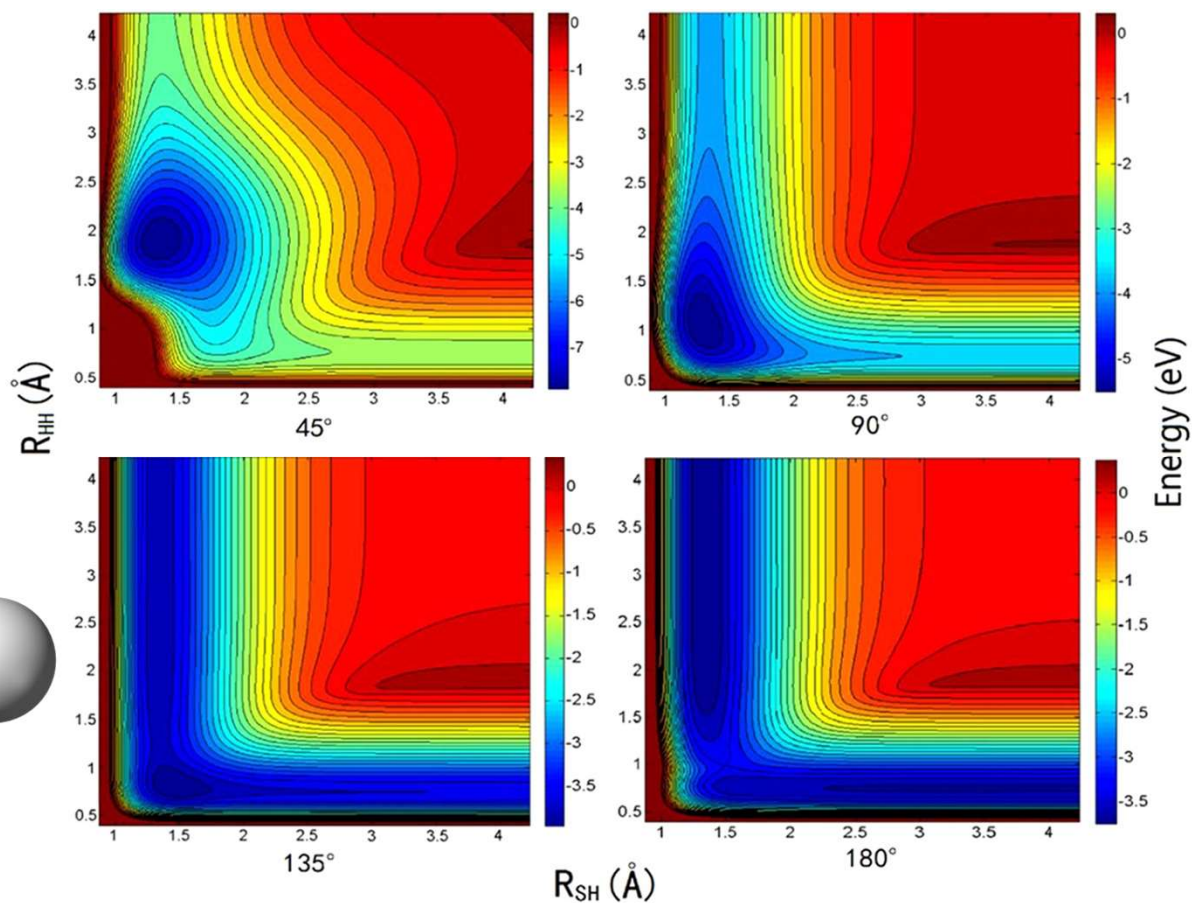
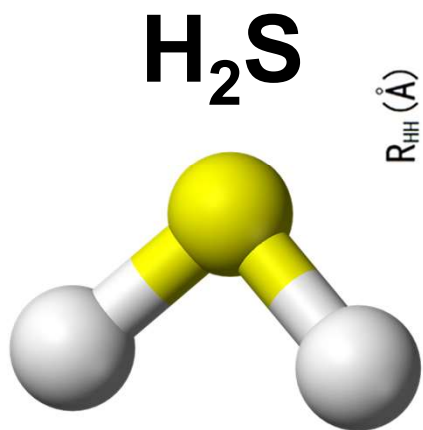
$$\hat{H}^{(0)}\hat{R}^{(1)}|\Psi_I^{(0)}\rangle + \hat{V}|\Psi_I^{(0)}\rangle = E^{(0)}\hat{R}^{(1)}|\Psi_I^{(0)}\rangle + E_I^{(1)}|\Psi_I^{(0)}\rangle$$



Dependence of the ground to V state excitation energy on the active space size (cc-pVDZ basis set). CASSCF is indicated in red, XMCQDPT2 in orange, CDAS-PT2(EE) in purple, CDAS-PT2(IPEA) in green, and MRCISD in blue. The benchmark value calculated by CC3 is drawn as the black horizontal line.



1.1 Введение



min
↓
Термодинамика

седло
↓
Кинетика



1.2 Проблема

$$\lambda_i \rightarrow 0$$

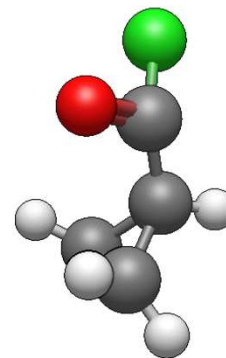
ППЭ терпит разрыв → Градиент зашкаливает → Проблемы с оптимизацией

Валидироваться будем по **градиенту**, смотреть на время работы нет смысла, так как бутылочное горлышко заключено в дальнейшем численном вычислении интегралов. Чем более гладкий будет градиент, тем будет меньше вычислений этих интегралов.

Уже реализованное решение – **Truncated SVD**
В данной задаче показало себя малоэффективно

2.1 Опробованные методы

- Регуляризация Тихонова с/без обрезки: $O(N)$
- FFT (фильтрация высоких частот) с обрезкой: $O(N^2 \log N)$
- Регуляризация малых СЗ: $O(N)$
- Масштабирование с.в.: $O(N^2)$
- Сдвиг всех СЗ: $O(N)$



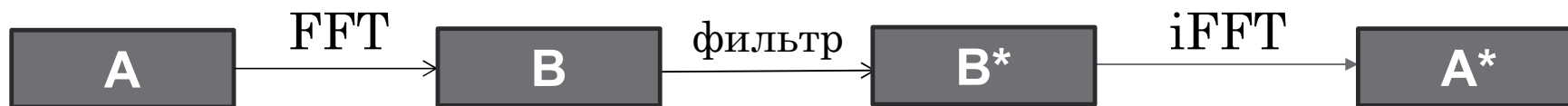
Хлорангидрид циклопропанкарбоновой кислоты

2.2 Описание методов

- Регуляризация Тихонова: $A \rightarrow A + \mu I \rightarrow \lambda_i(A) \geq \mu$
- Регуляризация малых СЗ: *if* $\lambda_i(A) \leq \epsilon$: $\lambda_i \rightarrow \lambda_i + \mu$
- Масштабирование с.в.: *if* $\lambda_i(A) \leq \epsilon$: $S_{ij} \rightarrow S_{ij} * \mu$
- Сдвиг всех СЗ: $\lambda_i(A) \rightarrow \lambda_i(A) + \mu$

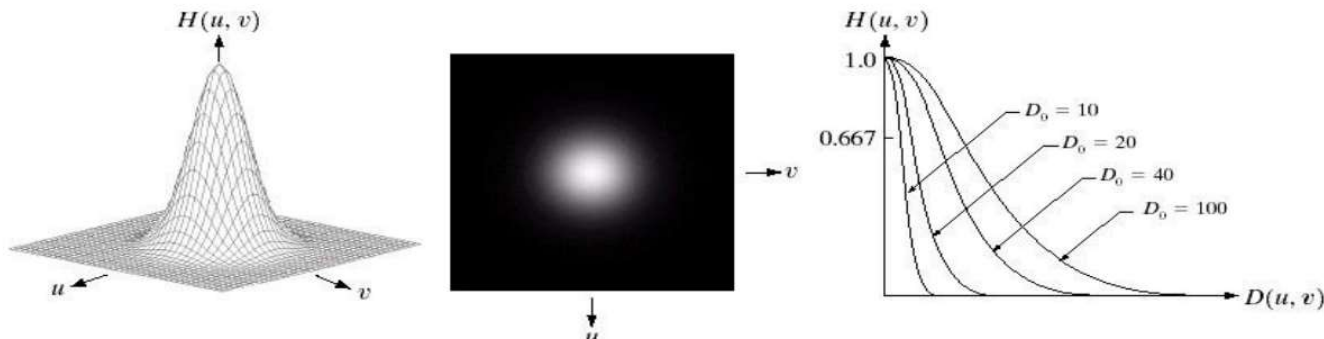
2.2 Описание методов

○ FFT фильтрация



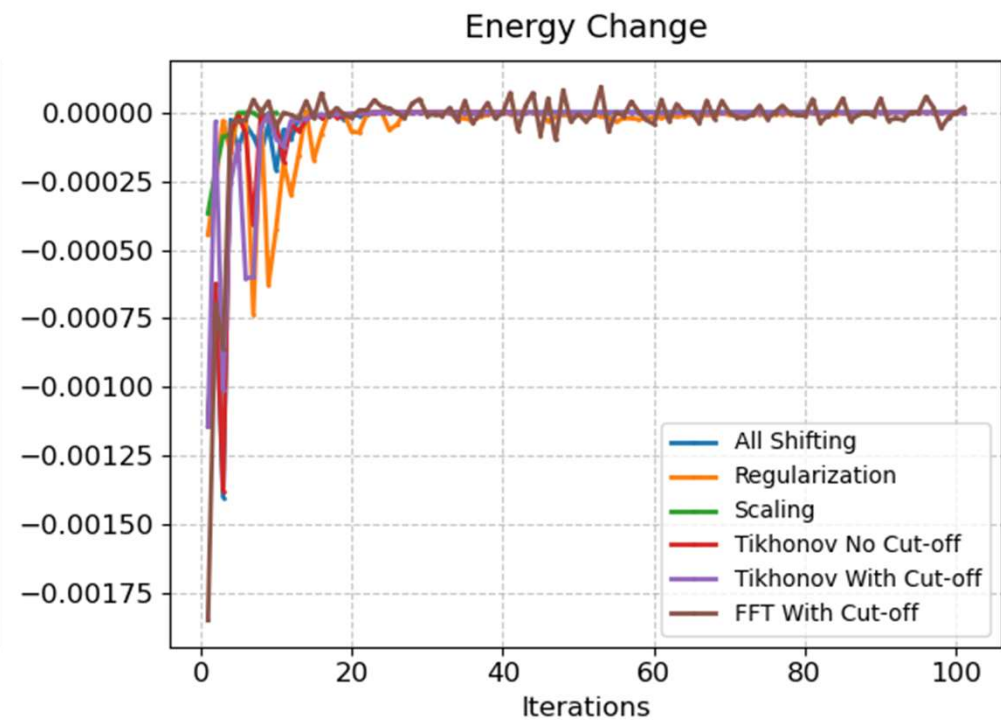
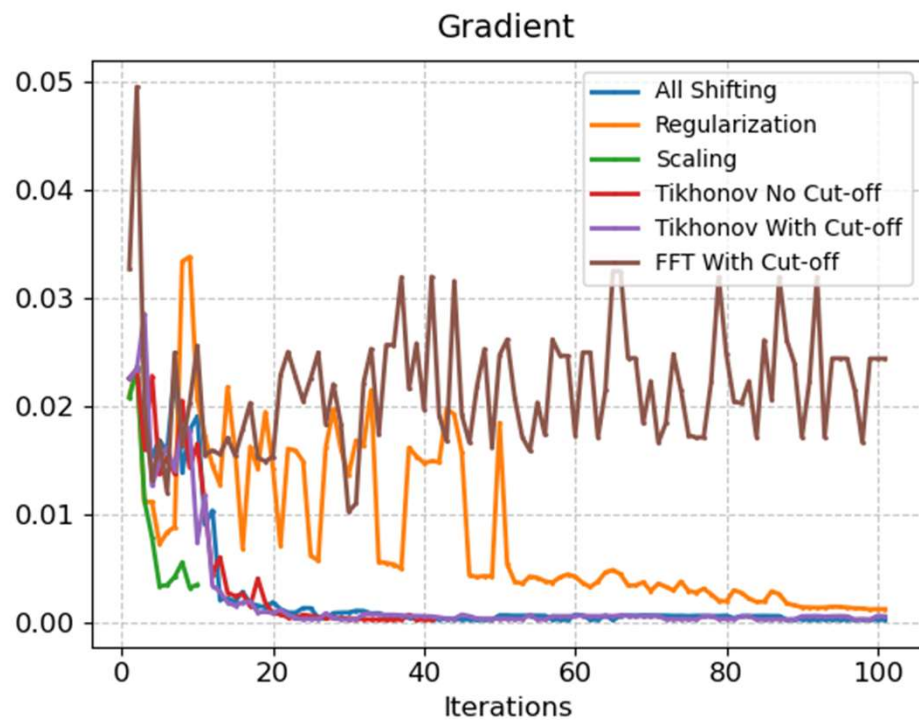
Фильтр низких частот Гаусса:

$$H(u, v) = e^{-D^2(u, v) / 2D_0^2}$$

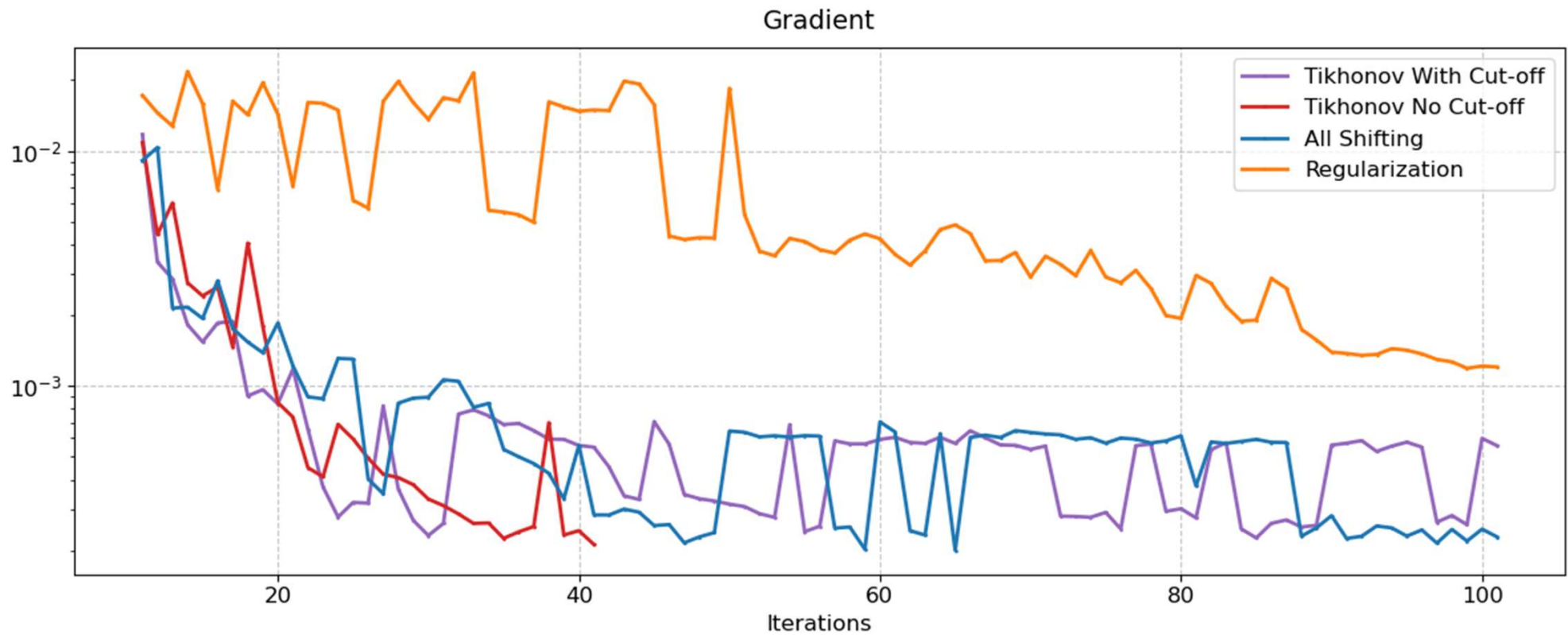


2.3 Результаты

https://github.com/blackwood168/nla_qc



2.3 Результаты



https://github.com/blackwood168/nla_qc



2.4 Обсуждение результатов

- FFT без обрезки и масштабирование нарушали сходимость дальнейших интегралов, хотя на начальных этапах и сходились быстро. Это делает их непригодными для стабильного решения поставленной задачи.
- Лучшими решениями оказались регуляризации Тихонова и сдвиг СЗ.
- SVD была заменена на Tikhonov No cut-off.

Спасибо за внимание

P.S. Распределение работы

1:1 😊