

Übersicht

Dieser Bericht fasst die bisherigen Bemühungen, Teile des Papers von Lehtola (2019) zu reproduzieren sowie die Aussagekräftigkeit der verwendeten Metrik (f-score, “fraction of electron density covered”) zu untersuchen, zusammen. Außerdem wurden noch zwei weitere Metriken zum Vergleich von Guessing Schemes getestet.

Folgendes wurde unternommen:

1. Verifizierung der f-scores in Tabelle 1 (pcseg-0 und aug-pcseg-2) basierend auf beiliegenden Tabellen (supporting informations)
2. Reproduktion der f-scores in Tabelle 1 (pcseg-0) basierend auf eigenen Berechnungen
3. Vergleich der f-scores aller in Tabelle 1 zusammengefassten Moleküle mit Unterscheidung der Entartung von Molekülorbitalen
4. Vergleich von drei Metriken für verschiedene Guessing Schemes anhand der Anzahl an benötigten Iterationen vom Initial Guess bis zur konvergierten Lösung

Zusammenfassung:

1. Tabelle 1 kann mit beiliegenden Tabellen nicht exakt reproduziert werden, offensichtlich liegen Schlampigkeitsfehler im Paper vor.
2. Bei der eigenen Berechnung von Tabelle 1 liegen teils große Abweichungen (bis zu 80% relativer Fehler) vor. Dies scheint aber nicht wie ursprünglich vermutet an Molekülen mit entarteten Orbitalen zu liegen. Bisher habe ich noch keine Erklärung für die Abweichungen (es ist anzumerken, dass Lehtola nicht Psi4 zur Berechnung der Wavefunctions verwendet hat).
3. Keine der drei Metriken erscheint als sonderlich gut geeignet, Initial Guesses bezüglich verbleibender Anzahl an Iterationen bis zur Konvergenz zu bewerten.

1 Verifizierung von Tabelle 1

Die beiliegenden Tabellen für pcseg-0 sowie aug-pcseg-2 wurden ausgewertet, um Tabelle 1 nachzubilden. Wie in Abbildung 1 ersichtlich, wurden im Paper mehrfach Werte in der Tabelle vertauscht. Bei geeigneter Vertauschung von Paaren innerhalb der Tabellen ergeben sich aber dieselben Zahlenwerte wie aus den beiliegenden Tabellen berechnet. Interessanterweise sind nicht ganze Zeilen, sondern nur Werte innerhalb der gleichen Kategorie (singlet vs non-singlet), jedoch zwischen verschiedenen Guessing Schemes vertauscht.

2 Reproduktion von Tabelle 1

Für sämtliche Moleküle der beiliegenden Tabellen für pcseg-0 wurden die f-scores für die diversen Guessing Schemes berechnet. Daraus wurde dann Tabelle 1 neu berechnet. Die beiden Tabellen sowie die relativen Fehler zueinander sind in Abbildung 2 zu sehen. Die Abweichung zum Paper ist großteils signifikant.

3 Einfluss der Entartung

Alle zur Berechnung von Tabelle 1 verwendeten Moleküle wurden je nachdem, ob Entartung für Molekülorbitale (innerhalb derselben irrep) vorliegt, kategorisiert. Für jedes Guessing Scheme und jedes Molekül wurde dann der relative Fehler von selbst berechnetem f-score und f-score aus den Tabellen von Lehtola berechnet. Die relativen Fehler sind in Abbildung 3 zu sehen. Zwischen Entartung und relativem Fehler lässt sich m.M.n. keine Korrelation feststellen, auch wenn die Threshold zur Erkennung von numerisch ähnlichen Energieniveaus variiert wird. Ich gehe davon aus, dass die Abweichung zur Tabelle 1 in Lehtolas Paper einen anderen Ursprung hat.

4 Vergleich von Metriken mit der Anzahl an Iterationen bis zur Konvergenz

In Abbildungen 4-6 sind für die Metriken f-score, DIIS Error und Energiedifferenz zur Konvergenz für alle verfügbaren Guessing Schemes als Funktion der tatsächlichen Iterationen vom Guess zur Konvergenz geplottet. Es wurde jedes 2. Molekül von Lehtolas singlets und non-singlets für die Berechnung verwendet.

Prinzipiell würde sich eine gute Metrik linear zum Aufwand bis zum Erreichen der Konvergenz verhalten. Dies ist bei keinen der Metriken der Fall, oftmals liefern die Metriken gleiche Werte bei wesentlich verschiedenen Iterationszahlen.

Dementsprechend sind m.M.n. die drei untersuchten Metriken nicht für einen Vergleich von Guesses verwendbar, da die Qualität letzterer eigentlich im Wesentlichen vom Rechenaufwand bis zur Lösung bestimmt wird.

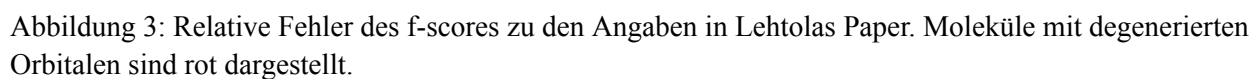
Abbildungen

	singlet_min	singlet_mean	non_singlet_min	non_singlet_mean			singlet_min	singlet_mean	non_singlet_min	non_singlet_mean
GWH	405	587	458	558		GWH	0	443	285	450
CORE	523	680	557	662		CORE	435	585	417	610
SAD	711	908	739	871		SAD	700	901	730	864
SADNO	758	973	861	959		SADNO	701	964	715	946
HUCKEL	950	979	901 (lehtola)	964 (lehtola)		HUCKEL	910	970	847	956 (lehtola)
GSZ	752	935 (lehtola)	809	947		GSZ	726	926	802	939
LDA-X	898	979	851 (lehtola)	975 (lehtola)		LDA-X	893	974	849	969
CAP-X	901	979	868 (lehtola)	974 (lehtola)		CAP-X	896	974	898 (lehtola)	973 (lehtola)
CHA-X	897	980	843	976		CHA-X	892	976	898 (lehtola)	973 (lehtola)
Table 1, PCSEG-0						Table 1, AUG-PCSEG-2				

Abbildung 1: Vergleich von Tabelle 1 im Paper mit eigener Auswertung. Grüne Zellen sind ident, bei nicht identen wurde der Wert vom Paper mit (lehtola) markiert.

Table 1 pcseg-0 built from supporting infos:				
	singlet_min	singlet_mean	non_singlet_min	non_singlet_mean
GWH	0.405	0.587	0.458	0.558
CORE	0.523	0.680	0.557	0.662
SAD	0.711	0.908	0.739	0.871
SADNO	0.758	0.973	0.861	0.959
HUCKEL	0.950	0.979	0.901	0.964
SAP	0.899	0.979	0.854	0.975
Table 1 pcseg-0 reproduced:				
	singlet_min	singlet_mean	non_singlet_min	non_singlet_mean
GWH	0.742	0.906	0.800	0.898
CORE	0.523	0.680	0.550	0.663
SAD	0.711	0.908	0.739	0.871
SADNO	0.651	0.973	0.858	0.956
HUCKEL	0.950	0.981	0.885	0.972
SAP	0.876	0.972	0.923	0.980
Relative error:				
	singlet_min	singlet_mean	non_singlet_min	non_singlet_mean
GWH	0.832	0.543	0.747	0.609
CORE	0.000	-0.000	-0.013	0.001
SAD	0.000	0.000	0.000	-0.000
SADNO	-0.141	-0.000	-0.003	-0.003
HUCKEL	0.000	0.002	-0.018	0.008
SAP	-0.025	-0.007	0.081	0.005

Abbildung 2: Unterschied in Tabelle 1 gemäß supporting infos aus dem Paper und eigener Berechnung für die gleichen Moleküle



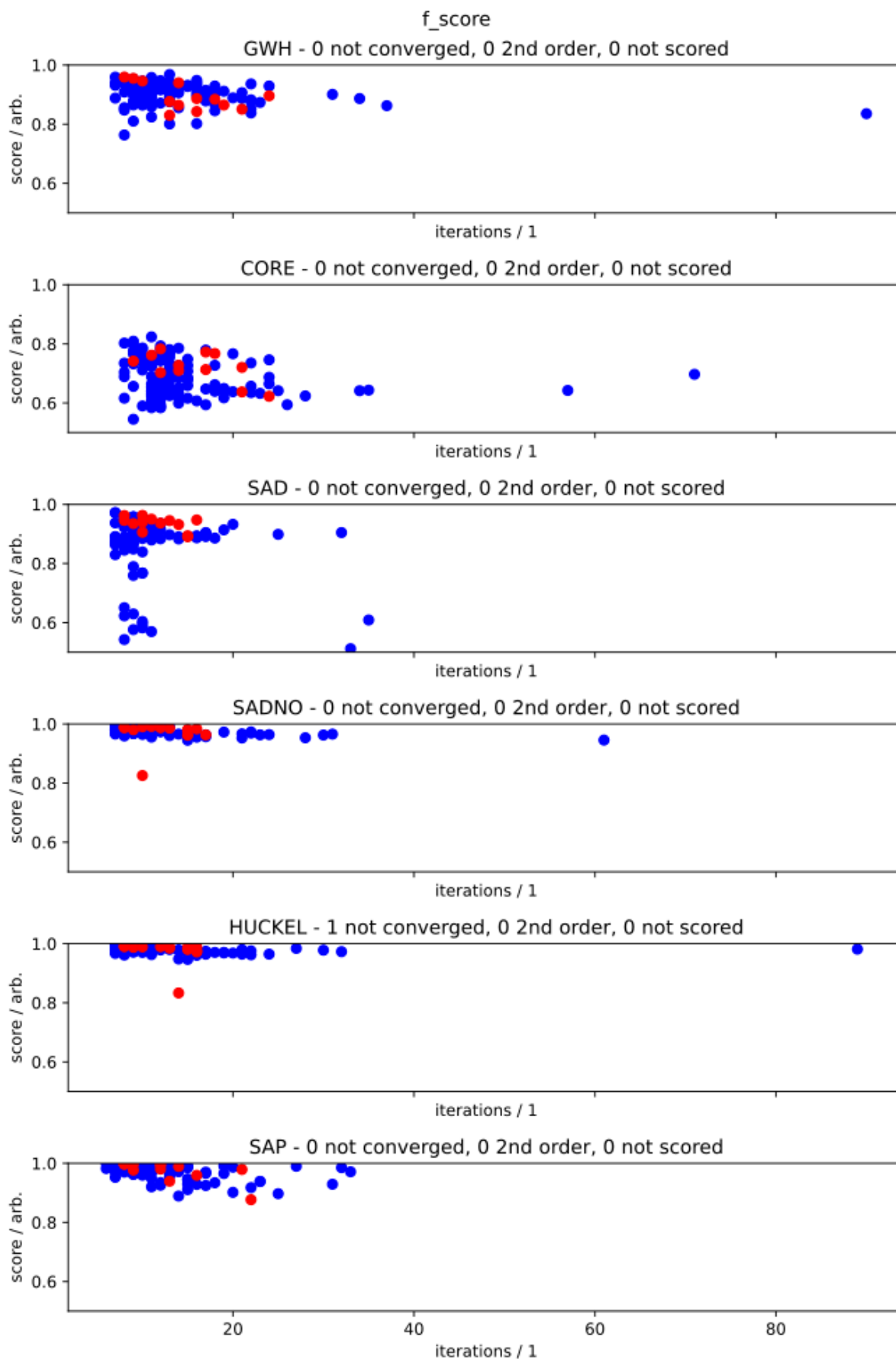


Abbildung 4: f-score für verschiedene Moleküle und jeweils die verfügbaren Guessing Schemes. Moleküle mit entarteten Orbitalen sind rot dargestellt.

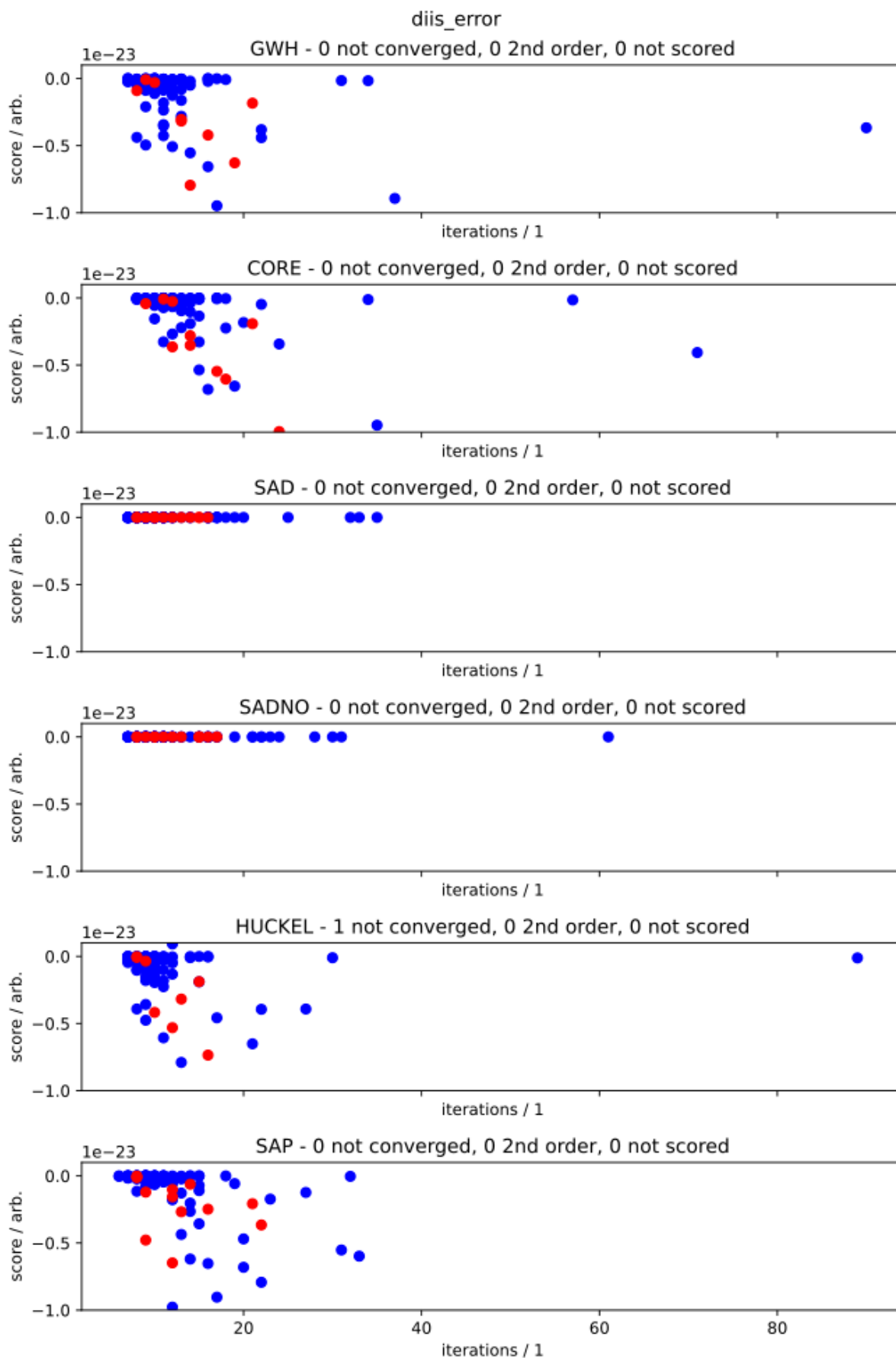


Abbildung 5: DIIS Error für verschiedene Moleküle und jeweils die verfügbaren Guessing Schemes. Moleküle mit entarteten Orbitalen sind rot dargestellt.

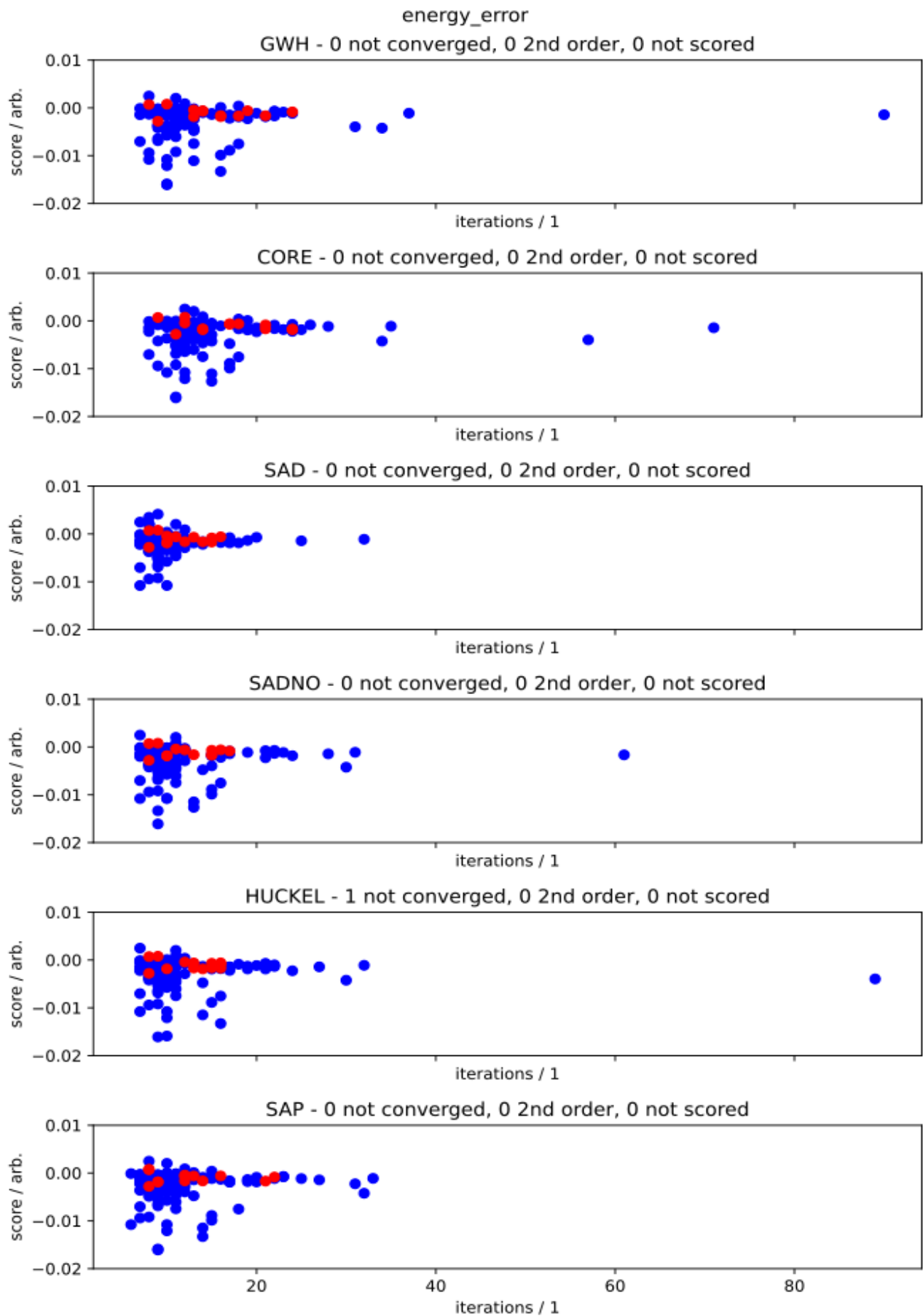


Abbildung 6: Energieunterschied zwischen 0. und letzter Iteration für verschiedene Moleküle und jeweils die verfügbaren Guessing Schemes. Moleküle mit entarteten Orbitalen sind rot dargestellt.