

Fortsetzung Lösungsverfahren, Arnoldiverfahren

Problem schlechte Konvergenz Arnoldi

⇒ Neustart

Idee: Berechne die Arnoldi in Schritt Faktorisierung mit immer besser initialen Vektoren!

Ausführung: Wir verwenden die Ritzvektoren als dominante Eigenvektoren!

↗ ↘
↳ \leftarrow Subdominante Anteil

Wichtig: Um nicht nur einen Eigenvektor zu bekommen müssen die schon gut approximierten EV gelockert werden!
(werden nicht mehr modifiziert!)

$$V_m = \left[\underbrace{V_{1:l}^{(k)}}_{\substack{\text{schon konvergiert} \\ \text{Eigenvektoren}}} \mid \underbrace{V_{k+1:m}^{(n)}}_{\substack{\text{actin} \\ \text{Vektoren um} \\ \text{diese werden} \\ \text{aktualisiert}}} \right]$$

↑ ↗
Aber Orthogonalisierung erfolgt bzgl. beide Vektoren.

Arnoldi mit Deflation

Matrix A , Anzahl der Schritte m , $V_{1:k}$, $h_{1:k}$ mit k und V_{k+1} mit M_{k+1}

For $j = k+1, \dots, m-1$

$$w = Av_j$$

Orthogonalisierung von w bzgl. V_j (ergibt $h_{1:j,j}$)

$$h_{j+1,j} = \|w\|_2$$

falls $h_{j+1,j} = 0$ stoppe

$$V_{j+1} = w / h_{j+1,j}$$

end

$$f = A v_m$$

f ist bzgl. v_m orthogonal (ergibt k_1, \dots, k_m)
 $\beta = \|f\|_2$

(Explizit neustartende Arnoldi)

Eingang Matrix A , initialer Vektor v_1

Dimension des Unterraums m

Normalisiere v_1

Setze $V_m = [v_k], k=0$

Restart Schritte

$m-k$ Schritte Arnoldi-Befläge

Reduziere H_m auf (quasi)Dreieckform $H_m \leftarrow V_1^x H_m V_1$ (z.B. QR)

Bei Entartung \rightarrow weitere 1×1 oder 2×2 diagonale Blöcke: $H_m \leftarrow U_2^x H_m U_2$

$U = U_1 U_2$

Bestimme Eigenvektoren von H_m , $H_m y_i = \lambda_i y_i$

Berechne residuum $\tau_i = \beta |e_k^x y_i|$

Locke konvergente Eigenvektoren

$V_m \leftarrow V_m U$

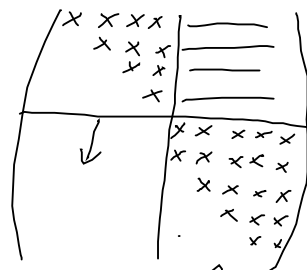
end

Wir sehen das Verfahren wird sehr kompliziert

Algorithmus
 strukturiert von

$$H_m =$$

Solange ausgefüllt
 bis spärlich
 Eigenvektoren vertauscht
 sind



Hessenberg

\Rightarrow Wichtiges Verfahren Krylov-Sektor (konvergiert superschnell!!)
 Verfahren, ähnelnd wie Arnoldi.

Grundidee: Dieser Verfahren kann für große Matrizen
kleine Unterein, die Eigenvektoren und -werte
gut approximieren!

⇒ Wichtiges Resultat, Forschungsfeld für sich, behaltet
fertige Solver für eigene wissenschaftliche Projekte!

II.6) Preconditionierung von Matrizen

Problem bei iterativen Verfahren.

Die Konvergenz kann sehr langsam sein.

Meist hängt die Konvergenz von der Konditionszahl ab:

$$\kappa(A) = \frac{|\lambda_{\max}(A)|}{|\lambda_{\min}(A)|} \quad \left\{ \begin{array}{l} \leftarrow \text{größte Eigenwert} \\ \leftarrow \text{kleinste Eigenwert} \end{array} \right.$$

Falls $\kappa(A) \gg 1$, schlecht konditioniertes Problem,
sonst gut konditioniert. (Kontext Spiel system)

Problem schlecht konditioniertes System konvergieren schnell
(Man kann sich vorstellen falls

$\begin{array}{ccc} \uparrow & \xrightarrow{A} & \downarrow \\ & & \end{array}$ hohe numerische Ungenauigkeit.

⇒ Lösung Preconditioning (Verkonditionieren), geschieht jeweils
Problem abhängig und verändert Spalten.

Idee: z.B. Spiel system

$$\underline{A} \cdot \underline{x} = \underline{b} \quad \text{mit einer regulären Matrix } M \quad \underline{M} \cdot \underline{A} \cdot \underline{x} = \underline{M} \cdot \underline{b}$$

invertiert

werden, bzw. $\underline{A} \cdot \underline{M} \cdot \underline{y} = \underline{b}$ mit $\underline{y} = \underline{M}^{-1} \cdot \underline{x}$ solved wird.

Dabei wird eine Matrix konstruiert, deren Inverses sich leicht für den wichtigsten Teil approximieren lässt (verschiedene Faktorisierung, unvollständig, Gaußverfahren)

⇒ Approximate LSS des Problem um schnelle Konvergenz zu bekommen.

Beispiel

Jacobi Preconditioning

Falls die Diagonale dominant ist (z.B. bipart DGL)

$$M = \text{diag}(A) \quad \text{und} \quad M_{ij}^{-1} = \frac{\delta_{ij}}{A_{ij}} \quad (A_{ij} \neq 0)$$

• Unvollständige Cholesky Faktorisierung

• Unvollständige LU Faktorisierung... (Teile der Matrix solved)

⇒ Wenn Konvergenz zu langsam mit der Beschäftigung.

III. Quantenchemie

III.7 Basisssysteme

(Literatur: F. Jensen, Introduction to computational Chemistry, Wiley)

Sehen wir ein Schritt weiter bzgl. der Formulierung der Schrödingergleichung.

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

die Berechnung von Eigenwerten von Molekülen.

Viel einfacher funktioniert über die Berechnung der Energie

Erste Zugs, Berechnung der Grundzustandsenergie:

erste Idee Schrödingergleichung diskretisierung im Raum

$$\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3, \dots)$$

\uparrow Elektron 1 \uparrow Elektron 2 \uparrow Elektron 3

Schlechte Idee nur für sehr wenige Teilchen machbar.

vielleicht H, H^+, He, H_2^+ aber nicht mehr (auch keine Macht!)

⇒ Geeignete Approximationen Basis für die Einzeile Wellenfunktion (z.B. in Slater determinanten)

$$\psi(\underline{r}) = \sum_i c_i \chi_i(\underline{r}) \quad \left(\begin{array}{l} \text{für das Orbital } \Rightarrow \\ \text{Vielteiler später} \end{array} \right)$$

? wie viele Funktionen!

Bestimmung des Grundzustats z.B. über Ritzprinzip: wasser

$$\langle H \rangle_{\psi} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad \text{für beliebigen Zustand } |\psi\rangle$$

d.h. wenn wir $\langle \psi |$ variieren, so ist das Minimum eine obere Schranke für den tatsächlichen Grundzustand.

Die Basis system kann z.B. für Berechnung eines solchen Grundzustands verwendet werden.

Wichtige Punkte für Basis system

• Dazwischen von Erwartungswert

z.B. $\int \psi^*(\underline{r}) - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\underline{r}) d\underline{r}$ für Energie

oder $\iint \frac{\psi_1^*(\underline{r}) \psi_2^*(\underline{r}') \psi_2(\underline{r}) \psi_1(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r} d\underline{r}'$ Hartree-Tam
Beitrag

oder $\iint \frac{\psi_1^*(\underline{r}) \psi_2^*(\underline{r}') \psi_2(\underline{r}) \psi_1(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|}$ Austausch oder
Fock-Tam
Beitrag

muss skaliert sein

• Möglichst akkurat Beschreibung der Wellenfunktion, aber größtmögliche Ausdehnung

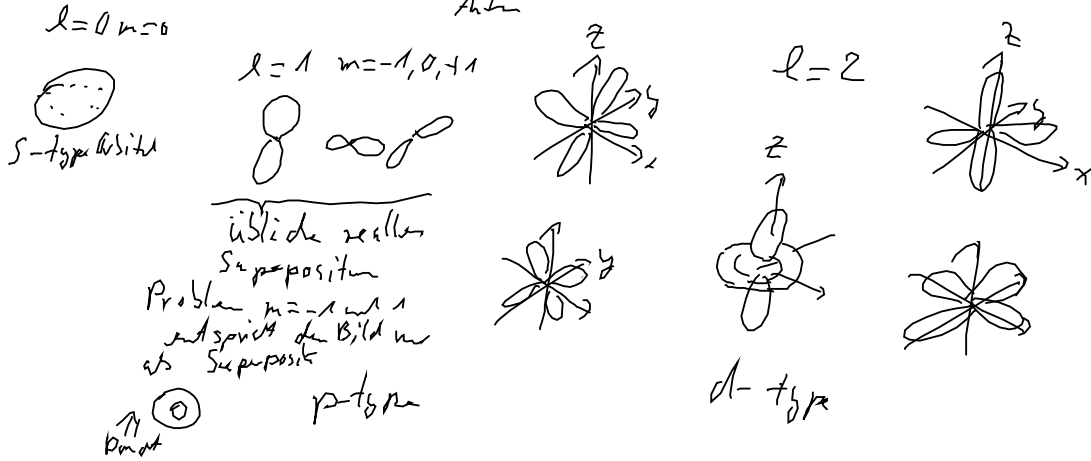
Slater v.s. Gaußwellenfunktion Orbitale ← Basis sprach

Slater Type Orbitale (STO)

- für

$$\chi_{l,m}(\vartheta, \varphi) = N Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) r^{l-1} e^{im\varphi}$$

Winkelanteil \rightarrow Polynom in radial Abh. \rightarrow Typische Zerfallsfaktoren wie bei H-Atom



Vorteil = - Exponentialfunktion führt zu schneller Konvergenz
 - keine radiale Knoten (bei Kombination notwendig)

Nachteil: Drei - 4 Zeta (also mehrere Atome involviert)
 Coulombintegral können nicht analytisch berechnet werden
 (Analytische Form ist Geschwindigkeitsverteilung)

Hauptanwend.: 1 Atomiges System oder 2 Atomiges System,
 wo diese Integral nicht vorkommt (oder DF7 Anwendung,
 wo das nicht in Austausch-Funktion vorkommt)....