

原子準位の計算における non-linear parameter の最適化例

北大、理、佐々木不可止 堀野寧世

§ 1. まえおき

関数 $F(x_1, \dots, x_n)$ の最小値の計算には、大別して二つの型があるように思われる。それらは

i) 最小値を与える x_i の値そのものが計算の主要な目的である場合。

ii) x_i の値そのものは補助的な役割しかない場合。

である。ii) に属するものとして、汎関数

$F(\psi_1, \dots, \psi_n)$ の各 ψ_i を

$$\psi_i(\xi) = \sum_{ij} C_{ij} \varphi_j, x_j(\xi)$$

という x_j というパラメータを持つ関数で展開し、 x_j に関して F を最小化する種の計算がある。この場合には、実際に意味のあるものは ψ_i そのものであって、 x_j の値そのものにはあまり意味はない。

多くの場合、 C_{ij} については $\frac{\partial F}{\partial C_{ij}}$ は比較的容易に解析

的に求めることが出来るので、それらを使って C_{ij} の最適値を、相当精度良く求めることが出来る。原子分子の計算で、Roothaan SCF 方程式といわれるのは、その一例である。

普通、 x_i について $\frac{\partial F}{\partial x_i}$ の表現を求めることは、相当に面倒であって、従って $\frac{\partial F}{\partial x_i}$ を使わずに F の値だけから x の最適値を求める必要がある。このような場合、non-linear parameter の最適化という呼び方をしている。以下は Roothaan SCF の例である。この場合には、

$$\psi_i(r) = \sum_j C_{ij} r^{n_j} e^{-\delta_j r}$$

と展開した。三つの n_j と δ_j の組とそれに対する F の値と。以下の表に示す。

n_j	δ_j	δ_j	δ_j
0	3.044	3.044	3.289
0	6.229	6.102	5.979
1	1.2	1.113	1.083
1	3.23	3.124	3.063
1	0.82	0.980	0.977

1	0.3	0.430	0.348
1	0.7	0.459	0.463
1	1.5	1.712	1.740
1	5.0	5.975	6.228

F	-14.39150	-14.39470	-14.39473

この例で見られるように、 δ_j の値が相当大きく変っても、 F の値は殆んど変化しない。数値的に二次形式を求めるためには、 δ のステップは

- i) F の値が計算精度に比べて充分大きく変化すること。
 - ii) その範囲で二次形式からのずれが充分小さいこと。
- の二条件が満足されるようにとられなければならない。

この計算誤差の問題について考えてみる。

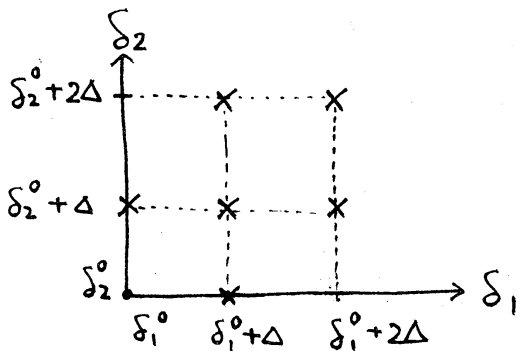
§2. 計算誤差の問題

二変数関数を、下図の×印を符した6点を通る二次形式

$$(1) \quad F(\delta_1, \delta_2) = \sum_{i,j} a_{ij} \delta_i \delta_j + \sum_i b_i \delta_i + C$$

で近似したとき、 Δ によって、 a および b 極小値を与える

δ がどのように変わるかの例を図1に示した。



(δ_1^0, δ_2^0) は最適値を選んだ。

F の値に誤差がなければ

δ, a, b, C は Δ で

展開出来る。 a, b, C

は Δ に比例する項を持ち

δ は Δ について、一次

の項はない。実際に、数

値的に求めれば、 Δ が

ある値よりも大きいときには、大体期待出来るような振舞いを示すが、 Δ が小さいとき、この例では $\Delta \leq 0.03$, 不規

則になる。

一般に、ある関数 $F(x_1, \dots, x_n)$ を展開すると

$$(2) \quad F(x_1, \dots, x_n) = a + \sum_i^n a_i x_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij}^n a_{ij} x_i x_j + \frac{1}{3!} \sum_{ijk}^n a_{ijk} x_i x_j x_k + \dots$$

と書ける。 F の計算誤差を δF とし、各 x について、 Δ 程度の大きさを持つ有限のステップで F の二次形式を求めると、理想的には三次以上の項のない場合の F の値に対して実際に求まる値は、 A_3 を a_{ijk} の程度の量として、

$$(3) \quad \delta F + A_3 \Delta^3$$

の違いが生ずる。従って

$$(4) \quad a \text{ の誤差は } \delta F + A_3 \Delta^3$$

$$(5) \quad a_i \text{ の誤差は } (\delta F + A_3 \Delta^3) / \Delta$$

$$(6) \quad a_{ij} \text{ の誤差は } (\delta F + A_3 \Delta^3) / \Delta^2$$

で見積られる。この例では、 $A_3 \sim 1$ 、 $\delta F \sim 15 \times 10^{-6}$ で見積り、誤差を最小にするステップ、 Δ は

$$\frac{\partial}{\partial \Delta} \left\{ \frac{\delta F + A_3 \Delta^3}{\Delta^2} \right\} \sim -2 \frac{\delta F}{\Delta^3} + A_3 = 0$$

より、 $30 \times 10^{-6} \sim \Delta^3$ 、 $\Delta \sim 3 \times 10^{-2} = 0.03$ となる。実際の計算例とよく一致する。

a_{ij} の大きさを A_2 程度とすれば、

$$\delta F \sim A_2 (\delta x)^2$$

以下の精度で x の値を求めることは無意味であり、従ってこの場合では $A_2 \sim 1$ だから.

$$(7) \quad \delta x \sim \sqrt{15 \times 10^{-6}} \sim 4 \times 10^{-3}$$

程度までしか求め得ない.

一方、二次形式として見積った x の値のもつ誤差は、 x の値を Δ の order とすれば、各 a_i は ΔA_2 の order となるから.

$$(8) \quad -a_i = \sum_j a_{ij} x_j$$

とよくと.

$$(9) \quad \frac{A_1}{A_2} \left\{ \frac{(\delta F + A_3 \Delta^3)/\Delta}{A_1} + \frac{(\delta F + A_3 \Delta^3)/\Delta^2}{A_2} \right\}$$

$$\sim \frac{\Delta}{A_2} \{ \delta F + A_3 \Delta^3 \} / \Delta^2 \sim \frac{\delta F}{\Delta A_2} + \frac{A_3 \Delta^2}{A_2}$$

(但し、 $A_2 \Delta^2 > \delta F + A_3 \Delta^3$ の場合)

となり、 $\frac{\delta F}{\Delta A_2}$ の項がなければ(計算精度による誤差がなければ) Δ^2 に比例することが確かめられる.

このような関数の極値問題を単純に一変数ずつ変化させて求めると二次までの項であっても有限の回数で収束しない.

二次の関数

$$(10) \quad F = \sum_{ij}^n x_i a_{ij} x_j$$

を考えてみる。 $x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}$ から出発して、順次 x_i に

ついでに $i=1, \dots, n$ の極小値を求め、その値を $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}$ とし、同様に $x^{(k)}$ から $x^{(k+1)}$ を求めると

$$(11) \quad x_i^{(k+1)} = \sum_j^n W_{ij} x_j^{(k)}$$

と書かれる。ここで W は

$$(12) \quad W = \frac{(-)^n}{\prod_i a_{ii}} \begin{pmatrix} 1 & & & 0 \\ & 1 & & \\ & & \dots & \\ & 0 & & 1 \\ a_{n,1} & a_{n,2} & \dots & a_{n,n-1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & & & 0 \\ & \dots & & & \\ & & 1 & & \\ & & & \dots & 1 \\ a_{n-1,1} & \dots & a_{n-1,n-2} & 0 & a_{n-1,n} \\ \dots & & & 0 & \dots \\ 0 & & & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\dots \begin{pmatrix} 0 & a_{1,2} & \dots & a_{1,n} \\ & 1 & & 0 \\ & & \dots & \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix}$$

と書かれる。 $x^{(k)} = (x_1^{(k)}, \dots, x_n^{(k)})$ を W の固有ベクトル \mathbb{C}_l で展開すれば、固有値を λ_l とすると

$$(13) \quad x^{(k)} = \sum_l (\lambda_l)^k \mathbb{C}_l$$

となり、各 \mathbb{C}_l の展開係数で見れば等比的に変化する。特に二次の場合は

$$(14) \quad \lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 = \frac{a_{12}^2}{a_{11} a_{22}}$$

となる。最終的に求める x の精度を $\sqrt{SF/A_2}$ 、始めに与えられた x の値の精度を Δ とすると、このように一つずつ順次に minimum を求める方法で、minimum に到達するためには

k は

$$(15) \quad |\lambda_{\max}|^k \Delta \sim \sqrt{SF/A_2}$$

$$(16) \quad R \sim \frac{\log(\Delta^2 A_2 / \delta F)}{2|\log \lambda_{\max}|}$$

となる。前の例と同様に $\Delta \sim 0.3$, $A_2 \sim 1$, $\delta F \sim 1.5 \times 10^{-5}$ とおけば λ_{\max} に対して

$$R \sim 4 \quad |\lambda_{\max}| \sim \frac{1}{3}$$

$$(17) \quad R \sim 6 \quad |\lambda_{\max}| \sim \frac{1}{2}$$

$$R \sim 11 \quad |\lambda_{\max}| \sim \frac{2}{3}$$

となる。我々の計算例では、minimum に達するのに、大体 R が 3~6 cycle となっている。変数の数に対する大体の傾向を以下の表に示す。

変数の数	= 二次形式を求める のに必要な点の数	一つずつ順次、二次形式で 近似する方法で求めた点の数
4	15	26 ~ 31
5	21	49 ~ 60
6	28	38 ~ 49
7	36	49 ~
8	45	55 ~ 71
9	55	22 ~ 64
10	66	89 ~ 133

前述の二次形式で求める方法では、1 cycle での α の誤差は (9) より、 $A_3 \frac{\Delta^2}{A_2}$ となり、 $\Delta \sim 0.3$ で出発すると、 $A_3 \sim A_2 \sim 1$ とし、 $\Delta^{(1)} \sim 0.1$, $\Delta^{(2)} \sim 0.01$, $\Delta^{(3)} \sim 0.0001$ となる。

最終的な α の精度を(7)により、0.004程度と見積ると、3 cycleを要する。

一次元で順次に探す方法と、二次形式を求める方法を比較すれば、後者は、誤差が一回毎にその2乗に比例して減少し前者は、等比的である。具体例では、前者は、3~6 cycleを要し、後者は3 cycleを要する。従って、後者の2乗に比例して減少するという利点は、それ程明らかでない。1 cycleに要する計算量は、二次形式を求めるためには、 $(n+1)(n+2)/2$ 点必要であるが、順次求めるためには、大略 $2n$ 点のevaluationで済む。従って点の数が比較すれば、 $8n$ と $(n+1)(n+2)$ で $n \geq 5$ の場合には、順次に探す方が有利である。但し、これは、rough estimationで得られた結果である。

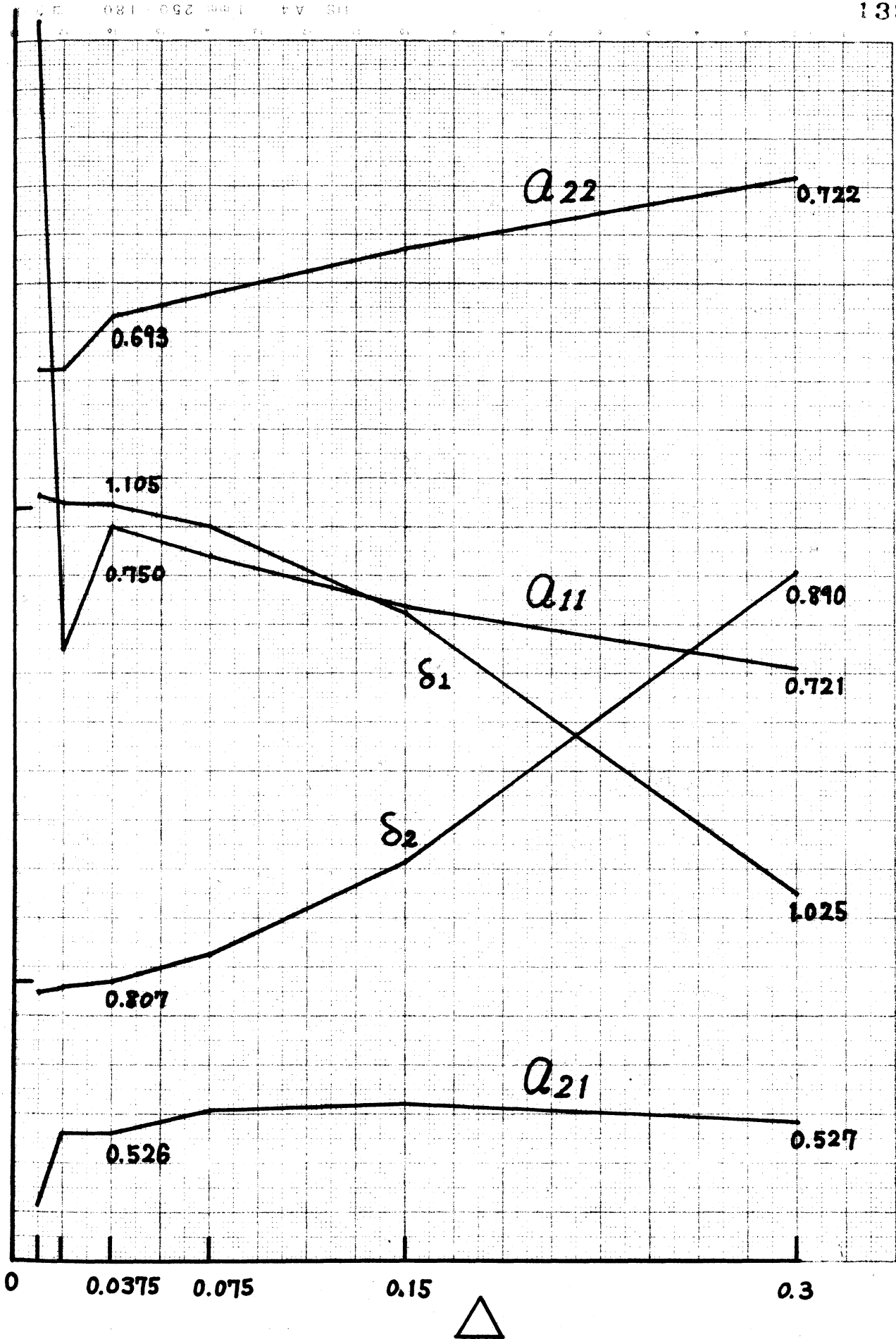


图 1.

