数理解析研究所講究録
第115巻 1971年 131-139

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 $F(x_1, \cdots, x_n)$ 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

$F(\psi_1, \cdots, \psi_n)$ 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った関数で展開し、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 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 の値を以下の表に示す．

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。

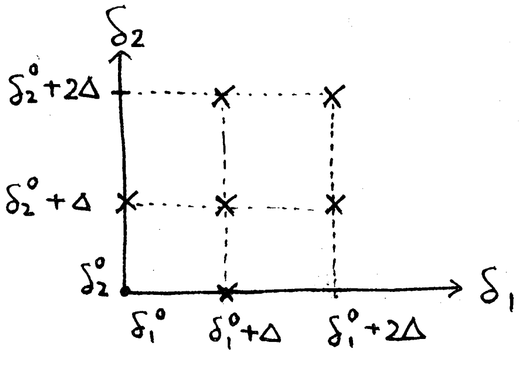
この計算誤差の問題について考えてみる。

§2. 計算誤差の問題

二変数関数を，下図の×印を付した6点を通る二次形式

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

で近似したとき，Δによって a および極小値を与える δ がどのように変るかの例を図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で展開出来て，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 $\Delta\lesssim 0.03$，不規

則になる。

一般に、ある関数 $F(x_1,\cdots,x_n)$ を展開すると、

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

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

の違いが生ずる。従って

(4) aの誤差は $\delta F + A_3\Delta^3$

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

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

と見積られる。この例では、$A_3 \sim 1$, $\delta F \sim 15\times10^{-6}$ 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、$30\times10^{-6} \sim \Delta^3$ $\therefore$ $\Delta \sim 3\times10^{-2} = 0.03$ となって、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) $$\delta x \sim \sqrt{15\times10^{-6}} \sim 4\times10^{-3}$$

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

とおくと，

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

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

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

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

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

と書かれる．ここでWは

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

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

と書かれる．$\mathbb{X}^{(k)} = (x_1^{(k)},\cdots,x_n^{(k)})$ 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) $$\mathbb{X}^{(k)} = \sum_l (\lambda_l)^k\, \mathbb{C}_l$$

となり，各 $\mathbb{C}_l$ の展開係数で見れば等比的に変化する．特に二次元の場合は

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

となる．最終的に求める x の精度を $\sqrt{\delta F/A_2}$，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) $$|\lambda_{max}|^k \Delta \sim \sqrt{\delta F/A_2}$$

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

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.

(17)
$$k \sim 4 \qquad |\lambda_{max}| \sim 1/3$$
$$k \sim 6 \qquad |\lambda_{max}| \sim 1/2$$
$$k \sim 11 \qquad |\lambda_{max}| \sim 2/3$$

となる. 我々の計算例では. minimum に達するのに. 大体 k 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. 1cycle で. x の誤差は (9) より. $A_3 \Delta^2 / A_2$ となり. $\Delta \sim 0.3$ で出発すると. $A_3 \sim A_2 \sim 1$ として. $\Delta^{(1)} \sim 0.1$, $\Delta^{(2)} \sim 0.01$, $\Delta^{(3)} \sim 0.0001$ となる.

最終的なx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 ですむ。従って点の数で比較すれば、$8n$と$(n+1)(n+2)$で$n \geqq 5$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。

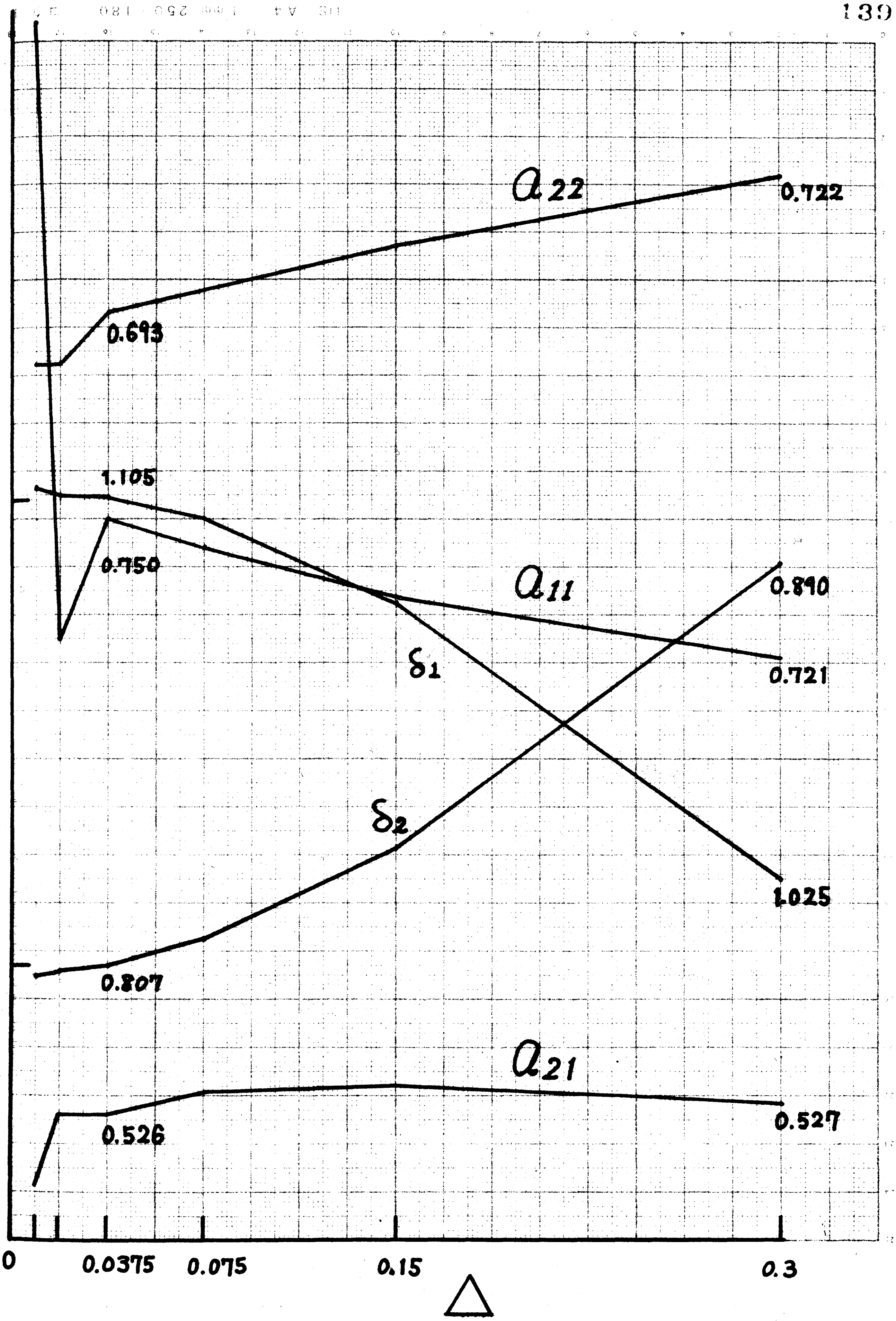

a_{22}
0.722
0.693
1.105
0.750
a_{11}
0.890
δ_1
0.721
δ_2
1.025
0.807
a_{21}
0.526
0.527
0
0.0375
0.075
0.15
0.3
△

図 1.