

## Laplace-MP2 法におけるエネルギー分母最適近似法の開発

(名大院・情報科学<sup>1</sup>、CREST<sup>2</sup>、Max-Planck-Institut MIS<sup>3</sup>)高塚明夫<sup>1,2</sup>, Wolfgang Hackbusch<sup>3</sup>, 天能精一郎<sup>1,2</sup>

E-mail: akio@info.human.nagoya-u.ac.jp

【序】多体摂動論において大規模計算を行うためには、まずそのエネルギー分母の取り扱いが問題となる。大規模 MP2 では、Laplace 変換を用いる事がよく知られている。[1,2]本研究では、非線形関数の近似に用いられる、ミニマックス近似を基礎とした最良近似法の開発を行った。指数関数の和に対する最良の近似式を得た。

【理論】MP2 エネルギー表式におけるエネルギー分母の分解を行う。Laplace 変換を行うと、

$$\frac{1}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} = \int_0^{\infty} \exp(-\Delta_{abij}t) dt \quad (\Delta_{abij} \equiv \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)$$

となる。実際の計算では、Gauss 積分とよばれる離散化表現が用いられるが、

$$\int_0^{\infty} \exp(-\Delta_{abij}t) dt \approx \sum_{\tau=1}^k w_{\tau} f(x_{\tau})$$

変数変換に用いる関数の選択が問題となる。また、計算時間等の問題を考えると、積分点の数が小さく且つ、精度のよい方法論が求められる。そこで本研究では指数関数の和により、直接的に以下の近似を行う。

$$\frac{1}{x} \approx \sum_{\tau=1}^k \omega_{\tau} \exp(-\alpha_{\tau}x) \equiv E_k(x) \quad (1 \leq x \leq R)$$

本研究では  $\omega_{\tau}$  と  $\alpha_{\tau}$  とを最良近似を用いて求める。最良近似とは、定義域内の誤差の最大値を最小にする方法で、以下の式で表される。

$$\left\| E_k(x) - \frac{1}{x} \right\|_{[1,R]} = \min$$

この方法による近似は Chebyshev の定理により、最良の近似となることが保証されている。最良近似を得る方法としては、Remez のアルゴリズム[3]を用いた。

【Remez のアルゴリズム】 $E_k(x)$  と  $\frac{1}{x}$  とは  $2k$  個の交点を持つ。交点と定義域の端点 ( $x=1, R$ ) とによって、 $2k+1$  個の領域に分けられる。この各領域において誤差の最大値を与える点の集合を  $T := (t_1, \dots, t_{2k+1})$  とし、それぞれの領域における誤差を  $\delta_{\tau}$  とする。以上の手順をまとめると次のようになる。

- (1)  $E_k(x)$  と  $\frac{1}{x}$  との交点を求める。
- (2) 誤差の最大値を与える点  $T := (t_1, \dots, t_{2k+1})$  を各領域で求める。
- (3) 上記の方程式を解き、 $\omega_{\tau}, \alpha_{\tau}$  の組を得、関数  $E_k(x)$  を更新する。
- (4) (1)から(3)を が収束するまで繰り返す。

【結果】MP2 エネルギーに対する誤差の振る舞いを示した。図 1 は  $k=5$  において最良近似を行ったもので、 $1 \leq x \leq R$  の範囲で最適化している。この範囲内で均一な振幅で振動していることが分かる。図 2 は図 1 と積分点の数を等しくし、Gauss-Laguerre 法を用いたものである。

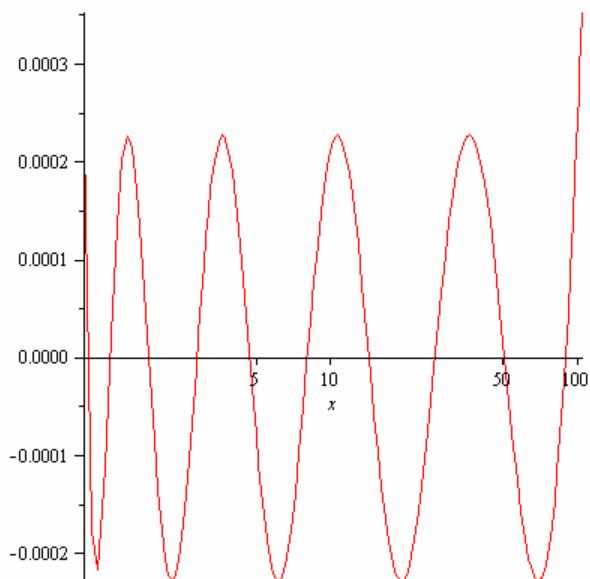


図 1 最良近似による誤差の振る舞い(k=5,R=100)

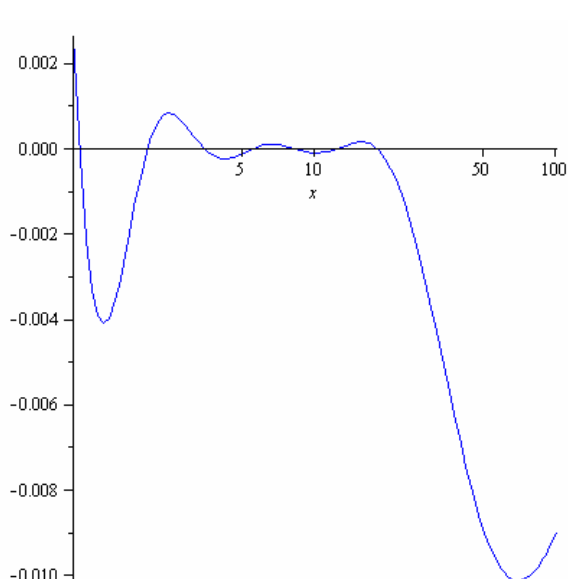


図 2 Gauss-Legendre 法による誤差の振る舞い(k=5)

また、実際に MP2 エネルギーを計算し、最適近似法、Gauss-Laguerre 法、Gauss-Legendre 法に於いて、積分点数を変化させ誤差の推移を調べた。(表 1)なお、基底関数には cc-pvdz を用い、Gauss-Legendre 法の変数変換には  $s = \frac{t}{1-t}$  を用いた。(\*)

最良近似法では、積分点が 7 の段階で既に  $10^{-8}$  のオーダーであるのに対し、Gauss-Laguerre 法、Gauss-Legendre 法とでは、それぞれ 6, 3 桁の違いがある。Gauss-Legendre 法で同程度の誤差を得るには積分点を 14 個必要とする。また、変数変換後の関数形が

$$f(t) = \frac{1}{(1-t)^2} \exp\left(-\frac{t}{1-t} \Delta_{abij}\right)$$

となることから、単に積分点の数以上の計算コストの違いが生じることが分かる。なお、本研究の詳細は当日紹介する。

[1] J.Almlöf, Chem. Phys. Lett. **181**,319 (1991)

[2] M.Häser and J.Almlöf, J. Chem. Phys. **96**,489 (1992)

[3] E.J.Remez, Compt. Rend. Acad. Sc. **198**,2063 (1934)

表 1 ベンゼン分子における MP2 エネルギー誤差の比較

積分点 (k)	最良近似法 (本研究)	Gauss-Laguerre	Gauss-Legendre*
1	3.050193E-02	4.854684E-01	3.695237E-01
2	1.753305E-02	2.535659E-01	1.806220E-02
3	2.676088E-03	1.305805E-01	6.298271E-03
4	1.249521E-04	6.992301E-02	1.934695E-03
5	6.409693E-06	3.964708E-02	6.610262E-04
6	1.722646E-06	2.404557E-02	2.974177E-04
7	8.129467E-08	1.568878E-02	7.131765E-05
8	3.612273E-08	1.101448E-02	4.067803E-06
9	1.352537E-08	8.269836E-03	1.453954E-06
10	4.707908E-09	6.567834E-03	2.878332E-06
11	7.931220E-10	5.447228E-03	9.554481E-07
12	1.375491E-10	4.661977E-03	3.570667E-07
13	1.195410E-11	4.077628E-03	3.580500E-07
14	2.798994E-11	3.618974E-03	3.876855E-08
15	3.874900E-11	3.242944E-03	8.152059E-08
20	1.110223E-16	1.989406E-03	6.586339E-10