

УДК 539.19

УСКОРЕНИЕ СХОДИМОСТИ ИТЕРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ МЕТОДА СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

© 2002 В.В.Иванов, Л.А.Слета, А.А.Толстая*

Метод прямого обращения в итерационном подпространстве (в английской аббревиатуре DIIS) применен для ускорения сходимости итерационного процесса решения нелинейных уравнений для амплитуд метода связанных кластеров.

Метод связанных кластеров (coupled cluster, CC) [1] представляет собой один из наиболее перспективных методов решения электронной задачи для молекулярных систем малого и среднего размеров (на сегодняшний день это до 10 “тяжелых” атомов в достаточно развитых базисах). Одной из проблем численной реализации этого метода является медленная сходимость итерационной процедуры вычисления кластерных амплитуд. Традиционно для ускорения сходимости CC уравнений используются методы в духе теории возмущений [2], которые, в свою очередь, могут быть интерпретированы как вариант метода сопряженных градиентов с предположением [3]. Нужно отметить, что такие подходы связаны порой со значительными накладными расходами, поскольку требуют существенных дополнительных вычислений. В связи с этим определенным интересом могут представлять интерполяционные методы, использующие данные предыдущих итераций. Среди таких методов в квантовой химии особенно заметен метод прямого обращения в итерационном подпространстве (direct inversion in the iterative subspace, DIIS) [4]. Ранее он с успехом применялся при решении уравнений Хартри-Фока, и интерес к нему не ослабевает до настоящего времени [5]. Вместе с тем, в литературе имеется лишь упоминание о применении DIIS-интерполяции к проблеме получения решений CC-уравнений, но отсутствует подробное описание самой процедуры (в контексте метода CC) и ее эффективности при различных структурно-химических обстоятельствах. В данной заметке мы попытаемся восполнить этот пробел. Методика DIIS используется нами для нахождения решений простейшего варианта CC-теории – метода, учитывающего двукратно-возбужденные конфигурации (CCD). Численная апробация проводится на примере расчета молекулы воды при двух межатомных расстояниях.

Волновая функция метода CCD в общем виде может быть представлена так:

$$|\Psi_{CCD}\rangle = \exp(T_2)|0\rangle = (1 + T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots)|0\rangle. \quad (1)$$

В последнем выражении $|0\rangle$ обозначает референсный хартри-фоковский детерминант, а кластерный оператор T_2 , генерирующий двукратно-возбужденные конфигурации относительно $|0\rangle$, выражается через матрицу амплитуд \mathbf{t} .

Как известно [6], решения уравнений теории CCD сводятся к вычислению термов включающих линейную и нелинейную (по амплитудам) компоненты. С формальной точки зрения это уравнение для \mathbf{t} может быть записано следующим образом:

$$\Delta t_K = A_K + \sum_J B_{KJ} t_J + \frac{1}{2} \sum_{I,J} C_{KIJ} t_I t_J = 0, \quad (2)$$

где матрицы A_K , B_{KJ} и C_{KIJ} содержат одно- и двухэлектронные интегралы, а мультииндексы I, J, K включают набор спин-орбитальных индексов определяющих электронно-возбужденную (в данном случае двукратно) конфигурацию. Разделив уравнение (2) на диагональный элемент матрицы B (B_{KK}), получаем уравнение для амплитуды t_K в текущей итерации:

$$t_K = -B_{KK}^{-1} (A_K + \sum_{J \neq K} B_{KJ} t_J + \frac{1}{2} \sum_{I,J} C_{KIJ} t_I t_J) \quad (3)$$

* Фармацевтический национальный университет

Схема интерполяции **DIIS**, применительно к задаче **CCD**, заключается в построении “подправленной” амплитудной матрицы \tilde{t} , которая на ℓ -той итерации выражается через аналогичные матрицы, полученные на предыдущих m итерациях:

$$\tilde{t}^{(\ell)} = c_0 t^{(\ell)} + c_1 t^{(\ell-1)} + \dots + c_m t^{(\ell-m)}, \quad (4)$$

при этом интерполяционные коэффициенты c_0, c_1, \dots, c_m вычисляются при условии:

$$\sum_{i=0}^m c_i = 1. \quad (5)$$

Тогда величина вектора проекции (2) на ℓ -той итерации ($\Delta \tilde{t}^{(\ell)}$), в пренебрежении нелинейными членами, также может быть выражена через коэффициенты c :

$$\Delta \tilde{t}^{(\ell)} \approx c_0 \Delta t^{(\ell)} + c_1 \Delta t^{(\ell-1)} + \dots + c_m \Delta t^{(\ell-m)} \quad (6)$$

Величина нормы вектора $\Delta \tilde{t}$ выражается через интерполяционные коэффициенты и соответствующие скалярные произведения:

$$\langle \Delta \tilde{t}^{(\ell)} | \Delta \tilde{t}^{(\ell)} \rangle = \sum_{i,j=0}^m c_i c_j \langle \Delta t^{(\ell-i)} | \Delta t^{(\ell-j)} \rangle. \quad (7)$$

Для минимизации (7) получаем систему уравнений:

$$\frac{\partial \langle \Delta \tilde{t}^{(\ell)} | \Delta \tilde{t}^{(\ell)} \rangle}{\partial c_i} = 0, \quad i = 0 \div m, \quad (8)$$

или в развернутом виде:

$$\begin{cases} c_0 \langle \Delta t^{(\ell)} | \Delta t^{(\ell)} \rangle + c_1 \langle \Delta t^{(\ell)} | \Delta t^{(\ell-1)} \rangle + \dots + c_m \langle \Delta t^{(\ell)} | \Delta t^{(\ell-m)} \rangle = 0 \\ c_0 \langle \Delta t^{(\ell-1)} | \Delta t^{(\ell)} \rangle + c_1 \langle \Delta t^{(\ell-1)} | \Delta t^{(\ell-1)} \rangle + \dots + c_m \langle \Delta t^{(\ell-1)} | \Delta t^{(\ell-m)} \rangle = 0 \\ \dots \\ c_0 \langle \Delta t^{(\ell-m)} | \Delta t^{(\ell)} \rangle + c_1 \langle \Delta t^{(\ell-m)} | \Delta t^{(\ell-1)} \rangle + \dots + c_m \langle \Delta t^{(\ell-m)} | \Delta t^{(\ell-m)} \rangle = 0 \end{cases}, \quad (9)$$

которую необходимо решить относительно коэффициентов интерполяции c_0, c_1, \dots, c_m с учетом ограничения (5). В матричной форме эти уравнения приобретают известный компактный вид:

$$\begin{pmatrix} \langle \Delta t^{(\ell)} | \Delta t^{(\ell)} \rangle & \langle \Delta t^{(\ell)} | \Delta t^{(\ell-1)} \rangle & \dots & \langle \Delta t^{(\ell)} | \Delta t^{(\ell-m)} \rangle & 1 \\ \langle \Delta t^{(\ell-1)} | \Delta t^{(\ell)} \rangle & \langle \Delta t^{(\ell-1)} | \Delta t^{(\ell-1)} \rangle & \dots & \langle \Delta t^{(\ell-1)} | \Delta t^{(\ell-m)} \rangle & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \Delta t^{(\ell-m)} | \Delta t^{(\ell)} \rangle & \langle \Delta t^{(\ell-m)} | \Delta t^{(\ell-1)} \rangle & \dots & \langle \Delta t^{(\ell-m)} | \Delta t^{(\ell-m)} \rangle & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \dots \\ c_m \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Прямое обращение приведенной матрицы позволяет вычислить интерполяционные коэффициенты разложения (4) для амплитуд. Далее, используя уравнение (3), вычисляем t на следующей ($\ell+1$) итерации. Процесс повторяем до тех пор, пока $\langle \Delta t | \Delta t \rangle$ на текущей итерации не окажется меньше заданной точности ε .

Численные данные

Для численной иллюстрации эффективности процедуры **DIIS** мы провели расчет молекулы воды при равновесной геометрии ($R_e(\text{OH})=0.95 \text{ \AA}$) и симметричном растяжении двух ОН связей на величину равную $2R_e=1.9 \text{ \AA}$ в базисе **6-31G**. Расчетные данные представлены в таблице 1. Величина N_{diis} равна числу членов в разложении (4) ($N_{\text{diis}} = m+1$). Отсутствие интерполяции соответствует одному члену разложения $N_{\text{diis}}=1$. Данные таб-

лицы говорят, что сходимость метода при равновесной геометрии оказывается достаточно быстрой и нет существенного различия в числе итераций при расчете с интерполяцией и без нее. При растяжении двух ОН связей сходимость метода резко ухудшается, поскольку референсный хартри-фоковский детерминант уже не является доминирующим в разложении волновой функции (1). В отсутствие интерполяции точность $\epsilon=10^{-7}$ по $\langle \Delta t | \Delta t \rangle$ достигается за 58 итераций. Использование интерполяции по двум точкам ($N_{\text{diis}}=2$) вдвое сокращает время счета и число итераций. Дальнейшее расширение разложения (4) монотонно снижает вычислительные затраты достигая при $N_{\text{diis}}=4, 5$ некоторого "насыщения" (ускорение в 4 раза!).

В целом представленные данные говорят о том, что методология DIIS оказывается эффективной в описании структурных ситуаций характеризующихся затрудненной сходимостью итерационной процедуры.

Таблица 1. Количество итераций и относительное время расчета

молекулы воды в модели CCD

(Точность $\epsilon=10^{-7}$, N_{diis} – число точек DIIS интерполяции. При $N_{\text{diis}}=1$ интерполяции нет)

N_{diis}	$R(\text{OH})=R_e=0.95 \text{ \AA}$		$R(\text{OH})=2R_e=1.9 \text{ \AA}$	
	Число итераций	Относительное время счета	Число итераций	Относительное время счета
1	16	1	58	1
2	11	0.71	29	0.5
3	10	0.63	22	0.38
4	10	0.65	17	0.3
5	9	0.58	15	0.27
6	9	0.59	14	0.24

Литература

1. Cizek J.J. Chem.Phys. 1966. V.45. P.4256-4266.
2. Purvis G.D. III, Bartlett R.J. J.Chem.Phys. 1981. V.75, No.3. P.1284-1292.
3. Wormer P.E.S., Visser F., Paldus J. J.Comp.Phys. 1982. V.48. P.23-44.
4. Pulay P. J.Comput.Chem. 1982. V.3. P.556-560.
5. Cancès Eric, Claude Le Bris. Int.J.Quant.Chem. 2000. V.79. P.82-90.
6. Paldus J. J.Chem.Phys. 1977. V.67. No.1. P.303-318.

Поступила в редакцию 12 ноября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). V.V.Ivanov, L.A.Sleta, A.A.Tolstaya. Acceleration of the convergence of iteration process in coupled cluster method by using DIIS interpolation scheme.

The direct inversion in the iterative subspace, DIIS, has been used for acceleration of convergence in solving coupled cluster nonlinear equations for amplitudes.