計算科学技術特論B

大規模量子化学計算(1)

小林　正人

(北海道大学理学研究院)

K-masato@mail.sci.hokudai.ac.jp

2016/07/07

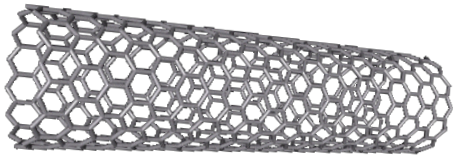
講義概要

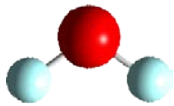
- 7/7 量子化学計算の概要と構成要素、高速化
  - 量子化学計算の目的と種類
    - 量子化学計算ソフトウェア
  - 量子化学計算の手順、構成要素と高速化
    - SCF計算: 2電子積分の高速計算アルゴリズム
    - Post HF計算: MP2エネルギー計算のOpenMP並列化

- 7/14 大規模系に適用するための量子化学計算法
  - フラグメント分割に基づく方法
  - ラプラス変換MP2法
  - 2電子積分の密度フィッティング法

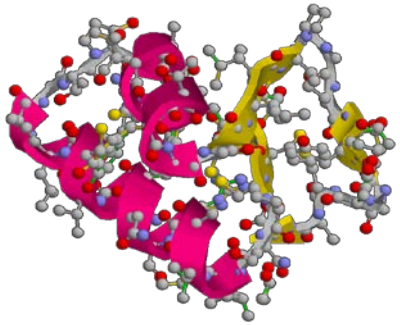
量子化学計算とは

- 化学(物質科学)の対象 ＝ 分子(集団)・固体
  - 構成要素 { 原子核 / 電子





(原子核と)電子の量子論的な振舞い ⇒ 物質のあらゆる性質



数値的に求める = 量子化学計算

- 典型的量子化学計算(*ab initio*)
  - 入力: 原子の座標、電子数、計算手法・基底関数
  - 出力: 分子のエネルギー、電子分布(分子軌道)、プロパティ、エネルギー微分(場合によって)

量子化学計算ソフトウェア

- 商用ソフトウェア
  - Gaussian 09, Q-Chem, MOLPRO, Molcas, Turbomole, ADF
- 無料ソフトウェア
  - バイナリのみ提供
    - NTChem, ORCA, Firefly, CONQUEST
  - ソースコード開示 (ライセンス制限あり)
    - GAMESS, DIRAC, SIESTA
  - オープンソース (GPL, Apache license等)
    - NWChem, ACES III, SMASH, OpenMX

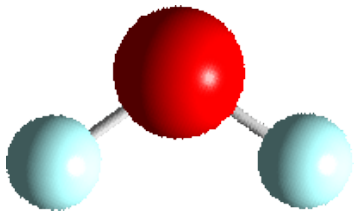
入力ファイルの例

- SMASHプログラムによる水分子の計算
  - SMASH: 高並列量子化学計算パッケージ (by Dr. K. Ishimura, IMS)

計算法の指定
(B3LYPは密度汎関数の一種)

基底関数系の指定

```
job runtype=energy method=B3LYP basis=cc-pVDZ
geom
O   0.000    0.000    0.122
H   0.000    0.793   -0.487
H   0.000   -0.793   -0.487
```



量子化学計算の種類

- Hartree-Fock (HF)法: 量子化学計算の基本
  - 非経験的な電子状態の平均場理論
  - 2電子積分計算と密対称行列対角化
- 密度汎関数理論(DFT)計算: 現在主流の計算法
  - 形式的にはほぼHFと同じだが、高精度化が可能
  - HF + 密度汎関数の空間数値積分
- Post-HF法: HF計算の後に実行する高精度計算
  - 前二者とは基本的に異なる演算タイプ
  - MP法, CC法: 積分変換とテンソル縮約
  - CI法: 大規模疎行列の対角化

量子化学計算にかかる時間と精度

分子の大きさの3乗に比例して計算時間増大

方法	Hartree-Fock (HF)法	密度汎関数理論(DFT)	MP2法 (摂動法)	CCSD法	CCSD(T)法
計算時間	$O(N^3)$	$O(N^3)$	$O(N^5)$	$O(N^6)$	$O(N^7)$
近似レベル	← 平均場理論 →		← 電子相関理論 →		
計算精度	定性的 →				正確

計算時間は

- ✓ 精度の低い理論でも$O(N^3)$
- ✓ 精度が上がるにつれて莫大に

Hartree-Fock(-Roothaan)法: 基本

- 分子中の電子のSchrödinger方程式

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \cdots r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \cdots r_N)$$

  - 直接*N*電子波動関数Ψを決定するのは難しい

- 1体近似 (Hartree-Fock近似)

$$\Psi(r_1, r_2, \cdots, r_N) \approx \left|\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\cdots\psi_N(r_N)\right|$$

$$\hat{H}_{\text{eff}}\psi_p(r_1) = \varepsilon_p\psi_p(r_1)$$

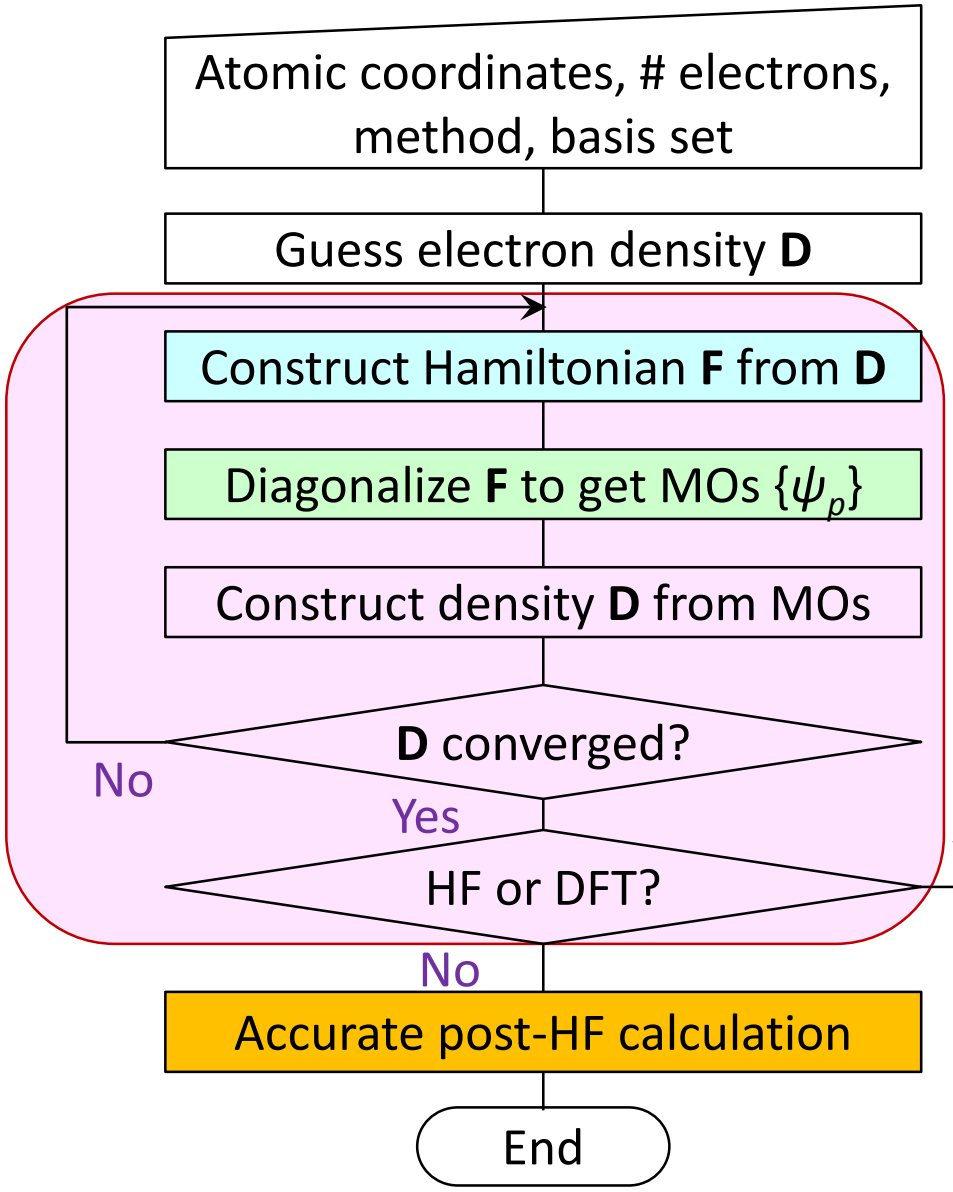
  - 電子が作る平均の場の中で運動する1電子問題に帰着
  - ψを所与の関数(基底関数)で展開: Roothaan法

$$\psi_p(r) = \sum_{\mu} C_{\mu p}\phi_{\mu}(r)$$

量子化学計算の基底関数

- 原子に局在した関数(原子軌道)
  - 「分子 = 原子の集まり」という描像に一致
    - 基底関数の数を大幅に削減
    - 行列要素の計算に必要な分子積分が複雑化
  - スレーター型関数: $\chi^S = N\, x^l\, y^m\, z^n \exp(-\zeta\, r)$
    - 水素原子の正確な波動関数に一致
    - 分子積分の計算が非常に面倒
  - ガウス型関数: $\chi^G = N\, x^l\, y^m\, z^n \exp(-\alpha\, r^2)$
    - ガウス型関数の積がガウス型関数になるので、計算が簡略
    - 量子化学計算のスタンダード
  - 原子様数値基底 (cf: 尾崎先生)
- 有限要素基底, Wavelet基底, 平面波基底

量子化学計算の手順



N: system size (# atoms)

・・・ $O(N^{2\text{-}4})$ time

・・・ $O(N^3)$ time

$$D_{\mu\nu} = 2\sum_{i}^{\mathrm{occ}} C_{\mu i} C_{\nu i}$$ (BLAS3)

Self-consistent field (SCF)

・・・ $O(N^{5\text{-}7})$ time

SCFの構成要素(1): Fock行列生成

- Fock行列: **F** = $\mathbf{H}^{core}$ + **G** (対称行列)
  - $\mathbf{H}^{core}$: 電子密度に依存しない定数項(メモリに保存)
  - $G_{\mu\nu} = \Sigma_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma} [2\Gamma_{\mu\nu,\sigma\lambda} - \Gamma_{\mu\lambda,\sigma\nu}]$

クーロン項J（古典的な項）　交換項K（量子力学的な項）

  - 密度行列**D**に依存 [繰り返し計算される]
  - $\Gamma_{\mu\nu,\sigma\lambda}$: 2電子積分(後述) [4階のテンソル、メモリ保存不可]
    - $\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \Gamma_{\mu\nu,\sigma\lambda} = \Gamma_{\nu\mu,\lambda\sigma} = \Gamma_{\nu\mu,\sigma\lambda} = \Gamma_{\lambda\sigma,\mu\nu} = \Gamma_{\sigma\lambda,\mu\nu} = \Gamma_{\lambda\sigma,\nu\mu} = \Gamma_{\sigma\lambda,\nu\mu}$: 高い対称性

2つの方針

- ✓ Conventional SCF: Γを外部記憶に保存
- ✓ Direct SCF: Γを毎回計算して捨てる

Fock行列生成(Direct SCF)の擬似コード

```
 1: F ← 0
 2: Loop over μνλσsh (μsh ≥ νsh, λsh ≥ σsh, [μν]sh ≥ [λσ]sh)
    sh: シェル（同中心のいくつかの基底関数をまとめた単位）
 3:   If (MOD(μνλσsh,NPROC)==MYRANK) Then
 4:     If (Estimate_Magnitude(μνλσsh,D)>=thresh) Then
 5:       Call ConstructGamma(gamma,μνλσsh)
 6:       Loop over μνλσ
 7:         F(μν) ← F(μν) + 4*D(λσ)*gamma(μνλσ)
 8:         F(λσ) ← F(λσ) + 4*D(μν)*gamma(μνλσ)
 9:         F(μλ) ← F(μλ) - D(νσ)*gamma(μνλσ)
10:         F(μσ) ← F(μσ) - D(νλ)*gamma(μνλσ)
11:         F(νλ) ← F(νλ) - D(μσ)*gamma(μνλσ)
12:         F(νσ) ← F(νσ) - D(μλ)*gamma(μνλσ)
13:       End Loop
14:     End If
15:   End If
16: End Loop
17: Call MPI_AllReduce(F)
18: F ← F + HCORE
```

Fはthread privateにしてReduction

- ✓様々な並列化パターンが検討
- ✓OpenMP並列も同時に可
- ✓対称性を利用
- ✓Dを用いたスクリーニング

Fock行列計算のスクリーニング

- Cauchy-Schwarzの不等式の利用

$$\left|x_1 y_1 + x_2 y_2 + \cdots\right| \le \sqrt{\left(x_1^2 + x_2^2 + \cdots\right)\left(y_1^2 + y_2^2 + \cdots\right)}$$

$$\left|\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma}\right| \le \sqrt{\Gamma_{\mu\nu,\mu\nu}} \cdot \sqrt{\Gamma_{\lambda\sigma,\lambda\sigma}}$$

  - $\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma}$にかけられる密度行列の最大絶対値:

    $D_{\max} = \mathrm{Max}(4|D_{\mu\nu}|, 4|D_{\lambda\sigma}|, |D_{\mu\lambda}|, |D_{\mu\sigma}|, |D_{\nu\lambda}|, |D_{\nu\sigma}|)$

$$D_{\max} \sqrt{\Gamma_{\mu\nu,\mu\nu}} \cdot \sqrt{\Gamma_{\lambda\sigma,\lambda\sigma}} \ge \varepsilon_{\mathrm{thresh}}$$

を満たす$\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma}$のみ計算

  - 実際にはシェルごとに見積もり

ガウス型基底に対する2電子積分

$$\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda(\mathbf{r}_2)\phi_\sigma(\mathbf{r}_2)$$

- 4重ループ(μ, ν, λ, σ)内で計算
  - 演算量: 形式的に$O(N^4)$ → スクリーニングで$O(N^{2\text{-}3})$
  - MPIおよびOpenMP並列化
    - 計算量が一定でなく、スクリーニングも存在するため、ロードバランシングはそれほど簡単ではない
- 各2電子積分の計算については、並列化不要
- 縮約の存在: 計算が複雑化　　$\chi_\mu^i(\mathbf{r})$: 原始ガウス関数

$$\phi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{K_\mu} c_\mu^i (x - R_x^\mu)^{n_x} (y - R_y^\mu)^{n_y} (z - R_z^\mu)^{n_z} \exp\left(-\alpha_\mu^i \left|\mathbf{r} - \mathbf{R}^\mu\right|^2\right)$$

ガウス型基底に対する2電子積分

$$\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda(\mathbf{r}_2)\phi_\sigma(\mathbf{r}_2)$$

$$= \sum_{i,j,k,l}^{K_\mu,K_\nu,K_\lambda,K_\sigma} c_\mu^i c_\nu^j c_\lambda^k c_\sigma^l \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_\mu^i(\mathbf{r}_1)\chi_\nu^j(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \chi_\lambda^k(\mathbf{r}_2)\chi_\sigma^l(\mathbf{r}_2)$$

- 原始ガウス関数に対する積分: Rys求積法
  - Kが大きい場合に計算量が大幅に[$O(K^4)$]増加
- 軌道角運動量量子数Lに応じて、expの中身は同じで方向だけが異なる関数をいくつも計算
  - L=0 (s) → 1, L=1 (p) → 3, L=2 (d) → 6(5), L=4 (f) → 10(7)

縮約と角運動量計算の演算順序を
最適化して高速化できる余地あり

新しい2電子積分計算アルゴリズムの開発

- 2電子積分の随伴座標展開(ACE)表式

$$\Gamma_{\lambda\mu,\nu\xi} = \sum_{\{\mathbf{N}_3\}} C_4^{\mathrm{ABCD}}\{\mathbf{N}_3\} H_{4\lambda\mu\nu\xi}^{\mathrm{ABCD}}\{\mathbf{N}_3\}$$

随伴座標部 [$O(K^0)$]

核部 [$O(K^4)$]

K : Gauss関数の縮約長

$$H_{4\lambda\mu\nu\xi}^{\mathrm{ABCD}}\{\mathbf{N}_3\} = S^{\mathrm{AB}} S^{\mathrm{CD}} \sum_{i_1}\sum_{i_2} G_{i_1 i_2} \sigma_{\mathrm{A}}{}^{b_{\mathrm{A}}+d_{\mathrm{A}}} \sigma_{\mathrm{B}}{}^{a_{\mathrm{B}}+c_{\mathrm{B}}} \sigma_{\mathrm{C}}{}^{d_{\mathrm{C}}+b_{\mathrm{C}}} \sigma_{\mathrm{D}}{}^{c_{\mathrm{D}}+a_{\mathrm{D}}} \frac{\sigma_1{}^{M_{\mathrm{A}}+M_{\mathrm{B}}-i_1} \sigma_2{}^{M_{\mathrm{C}}+M_{\mathrm{D}}-i_2}}{(\sigma_1+\sigma_2)^{M-i_1-i_2}}$$

$$\times \sum_{s_1}\sum_{s_2} (-)^{s_1+s_2} \binom{a_{\mathrm{B}}+b_{\mathrm{A}}}{s_1} \binom{c_{\mathrm{D}}+d_{\mathrm{C}}}{s_2} \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_1+\sigma_2}\right)^{i'+j'} \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1+\sigma_2}\right)^{k'+h'}$$

- 核部に対して2つの漸化関係式(RR)を導出
  - ACE水平漸化関係式(ACE-HRR)
  - ACE垂直漸化関係式(ACE-VRR)

ACE-RR法

RRの計算はKのループの外側で実行!

2電子積分の計算コスト

$$\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \sum_{i,j,k,l}^{K_\mu,K_\nu,K_\lambda,K_\sigma} c_\mu^i c_\nu^j c_\lambda^k c_\sigma^l \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_\mu^i(\mathbf{r}_1)\chi_\nu^j(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \chi_\lambda^k(\mathbf{r}_2)\chi_\sigma^l(\mathbf{r}_2)$$

- 浮動小数点演算(FLOP)数で評価
  - FLOP = $x\,K^4 + y\,K^2 + z$ (K一定の場合)

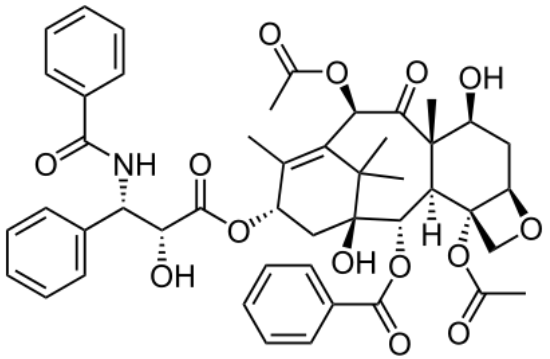
例) (*sp sp* | *sp sp*) タイプの2電子積分計算コスト

Algorithm	*x*	*y*	*z*
ACE-RR (Kobayashi & Nakai)	155	774	4 548
ACE-b3k3 (Ishida)	349	572	4 282
Ishimura & Nagase	180	1 100	5 330
Ten-no	180	510	4 040
Pople & Hehre	220	2 300	4 000
Gill, Head-Gordon, & Pople	450	1 300	1 700
Dupuis, Rys, & King	1 056	30	0

昨今では、必ずしもFLOPが適切な指標とは言えない

2電子積分の計算時間

- タキソール分子を計算した時の2電子積分計算にかかる時間[1]
  - 基底関数: STO-*K*G (*K* = 1-6)
  - Direct SCF (スクリーニングあり)



Taxol

Method	Time [s]					
	***K* = 1**	***K* = 2**	***K* = 3**	***K* = 4**	***K* = 5**	***K* = 6**
ACE-RR	11.0	42.1	91.4	187.7	360.5	631.4
Pople-Hehre	13.0	47.4	111.5	237.7	463.1	814.0
Dupuis-Rys-King	10.0	96.4	376.1	1075.7	2462.2	4855.0

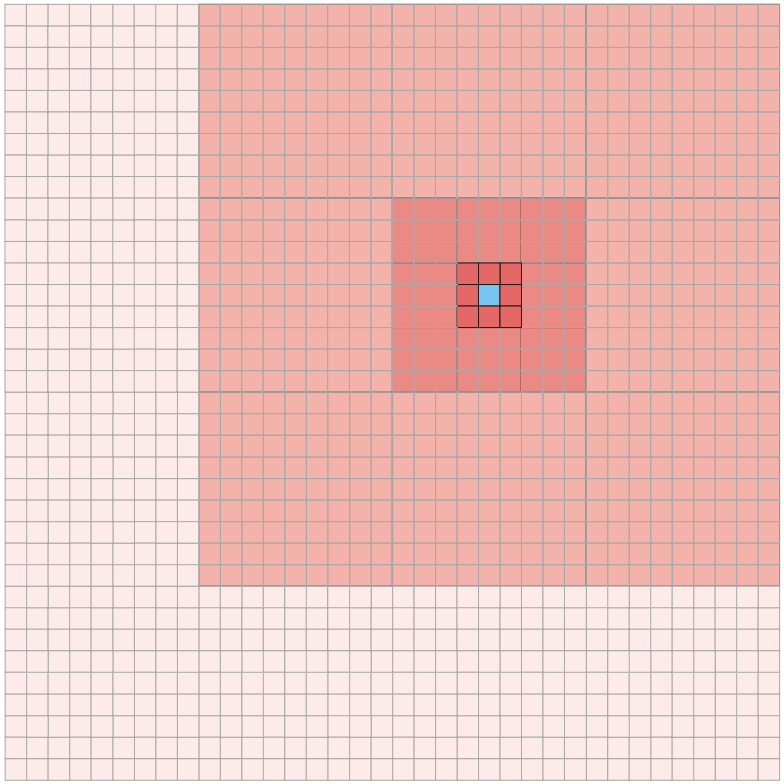
Pentium4/3.06 GHz (1 node)

*K*が大きくなるほどACE-RRにより計算時間短縮

[1] M. Katouda, M. Kobayashi, H. Nakai, and S. Nagase, *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 139 (2005).

高速多重極展開法(FMM)の利用

- 古典ポテンシャルでも用いられるFMMは、電荷分布に対して拡張可能[1]
  - 系全体の空間を多段階のboxに分割
    - 注目するboxからの距離に従ってboxの大きさを変化
  - 分割されたboxごとに多重極展開を行い、クーロン項評価
  - 交換項には利用できない
    - が、絶縁体では指数関数的に寄与が減衰するため、打ち切りによる近似が可能[2]



[1] C.A. White and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **101**, 6593 (1994).
[2] E. Schwegler and M. Challacombe, *J. Chem. Phys.* **105**, 2726 (1996).

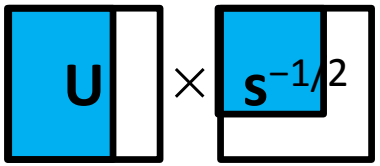
SCFの構成要素(2): 一般化固有値問題

- SCF方程式: **FC = SCε** (一般化固有値問題)
  - **F**: Fock行列 (一般に密行列)
  - **S**: 重なり積分行列 ($S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}\, \phi_\mu(\mathbf{r})\, \phi_\nu(\mathbf{r})$)
    - **S**に小さい固有値がある場合は、線形従属性を回避する必要あり
  - 全根が必要
    - SCFだけでよければ、占有軌道だけでも良いが、それでも全体の1/5程度は必要

既存の線形代数ライブラリを利用

線形従属性を回避したコード

- SCF方程式: **FC = SCε** (一般化固有値問題)
  - 重なり積分**S**を対角化: **SU = Us** (**s**: 対角行列)
  - **X = Us**$^{-1/2}$を用いて直交化
    - 固有値**s**が小さい部分を除去 (線形従属回避)



  - **F’ = X**$^{\mathrm{T}}$**FX** の通常固有値問題 **F’C’ = C’ε** に帰着
    - **C = XC’** で元の固有ベクトルに逆変換

```
1: call calc_Fprime(F,X,Fpr) ;密行列積(blas3)
2: call dsyev(Fpr,Cpr,eps) or dsyevd ;(lapack)
3: call dgemm(X,Cpr,C) ;密行列積(blas3)
```

行列積部分は簡単にMPI並列化可能

SCFの構成要素(3): 密度汎関数の積分

- Hartree-Fock法
  - エネルギー: $E = \frac{1}{2}\,\mathrm{Tr}\,[\mathbf{D}(\mathbf{F} + \mathbf{H}^{\mathrm{core}})]$
  - ハミルトニアン(=フォック行列): $\mathbf{F} = \mathbf{H}^{\mathrm{core}} + 2\mathbf{J} - \mathbf{K}$
    - $J_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\,\Sigma_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma} \Gamma_{\mu\nu,\sigma\lambda}$, $K_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\,\Sigma_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma} \Gamma_{\mu\lambda,\nu\sigma}$
- 密度汎関数理論
  - エネルギー: $E = \frac{1}{2}\,\mathrm{Tr}\,[\mathbf{D}(2\mathbf{H}^{\mathrm{core}} + 2\mathbf{J})] + E_{\mathrm{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$
    - $E_{\mathrm{xc}} = \int d\mathbf{r}\, V_{\mathrm{xc}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \ldots]$
  - ハミルトニアン: $\mathbf{H}^{\mathrm{KS}} = \mathbf{H}^{\mathrm{core}} + 2\mathbf{J} + \mathbf{V}_{\mathrm{xc}}$
    - $(V_{\mathrm{xc}})_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}\, \phi_\mu(\mathbf{r})\, V_{\mathrm{xc}}\, \phi_\nu(\mathbf{r})$
    - $V_{\mathrm{xc}} = \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}}{\delta \rho}$

数値積分が必要

密度汎関数の空間積分

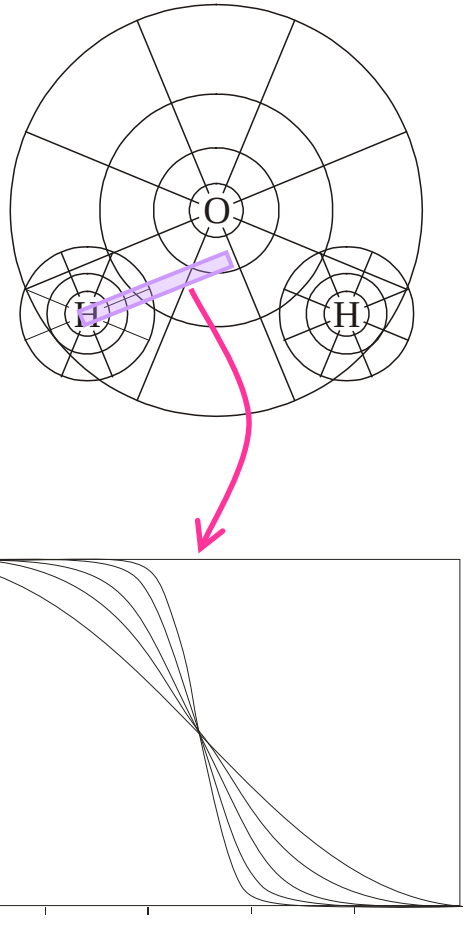
- 原子中心の極座標グリッドを用いた求積

$$\int d\mathbf{r} V_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) \approx \sum_{A}^{\mathrm{atom}} \sum_{g}^{\mathrm{grid}} \omega_g \, p_A(\mathbf{r}_g) V_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}_g)$$

  - ω_g: グリッドの重み
  - グリッドの重なりによる多重カウントを回避するため、分割関数pを導入[1]

$$\sum_{A}^{\mathrm{atom}} p_A(\mathbf{r}_g) = 1$$

  - 計算量: $O(N_A)$ [N_A: 原子数]
  - 並列化は容易



[1] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).

SCFの構成要素(4): DIIS

- Direct inversion in the iterative subspace (DIIS)
  - 必須の要素ではないが、繰り返し回数の削減に有効
    (HF計算時間 ∝ 繰り返し回数　なので重要)
  - Fock行列を過去数回分の線形結合として予測

$$\mathbf{F}^{n,\mathrm{DIIS}} = \sum_{i=1}^{n} x_i \mathbf{F}^i \qquad \left(\sum_{i=1}^{n} x_i = 1 \right)$$

  - 予測に用いる条件: 誤差ベクトル**e**　$\Delta\mathbf{e} = \sum_{i=1}^{n} x_i \mathbf{e}^i \rightarrow \mathbf{0}$
    - (1) $\mathbf{e}^i = \mathbf{F}^i - \mathbf{F}^{i-1}$ (Anderson mixingと一致)
    - (2) $\mathbf{e}^i = \mathbf{FDS} - \mathbf{SDF}$
  - $B_{ij} = \mathbf{e}^{i\mathrm{T}} \cdot \mathbf{e}^j$ として $\begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 & \cdots & -1 \\ -1 & B_{11} & B_{12} & \cdots & B_{1n} \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ -1 & B_{n1} & B_{n2} & \cdots & B_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\lambda \\ x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$ を解く (lapack)

Post HF計算: MP2法の構成要素

- もっとも簡単なpost HF計算

$$\Delta E_{\mathrm{MP2}} = \sum_{i,j}^{\mathrm{occ}} \sum_{a,b}^{\mathrm{vir}} \frac{(ia|jb)\left[2(ia|jb) - (ib|ja)\right]}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

$$(ai|bj) = \sum_{\mu,\nu,\lambda,\sigma} C_{\mu a} C_{\nu i} C_{\lambda b} C_{\sigma j} \Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma}$$

  - ボトルネック: 分子積分$(ai|bj)$の計算 [積分変換]
    - 演算量: 段階的に積和すれば$O(N^5)$
    - メモリ量: すべてを一度に実行するには$O(N^4)$必要
  - μ, ν: 原子軌道(AO)
  - i, j: 占有軌道(occ)
  - a, b: 仮想(非占有)軌道(vir)

軌道の数:
AO > vir > occ

MP2計算手続きの例: GAMESSの場合

- MP2計算コードの実装が4種類存在
  - 計算量はすべて$O(N^5)$
  - GAMESSの並列化はmessage passingのみ

N: 原子軌道数
O: 占有軌道数
V: 仮想軌道数

コード	ローカルメモリ	グローバルメモリ	スクラッチディスク
SERIAL	$O(N^3)$	-	-
DDI	$O(N^2)$	$O(N^4)$	-
IMS	$O(NO^2)$	-	$O(NVO^2)$
RIMP2	(近似MP2計算)		

SERIAL, DDI, IMSをOpenMP化

OpenMP版SERIAL MP2の擬似コード

MPI parallel
OpenMP parallel
Hybrid parallel

```
 1: DO IBATCH=1, NBATCH
 2:  DO μSH=1, NSHELL
 3:   DO νSH=1, μSH
 4:    DO λSH=1, νSH
 5:     IF ([μSH,νSH,λSH].EQ.MYTASK) THEN ;(OpenMP)
 6:      DO σSH=1, λSH
 7:       calculate gamma [μSH,νSH,λSH,σSH]
 8:       1st(occ) transform. [σ → I] for my I -> ローカルメモリ
 9:      END DO
10:     END IF
11:    END DO
12:   END DO
13:  END DO
14:  2nd&3rd&4th transform. for my I ;(BLAS3)
15:  evaluate energy for my I ;(OpenMP)
16: END DO
17: accumulate energy over MPI processes
```

Atomic演算

MP2アルゴリズムにおけるAtomic演算

- $\mu \geq \nu \geq \lambda \geq \sigma$を満たすAOのセット($\mu$, ν, λ, σ)に対して
  - $\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma}$, $\Gamma_{\mu\lambda,\nu\sigma}$, $\Gamma_{\mu\sigma,\nu\lambda}$に関する演算を実行　　μ, ν, λ: スレッド並列
  - $(\mu\nu|\lambda i) \mathrel{+}= C_{\sigma i}\, \Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma}$ (足しこみ演算)
    - $\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \Gamma_{\mu\nu,\sigma\lambda} = \Gamma_{\lambda\sigma,\mu\nu} = \Gamma_{\lambda\sigma,\nu\mu}$

スレッドセーフでない
(同時メモリアクセスの可能性)

```
 1: (Loop over all (μ,ν,λ,σ) quartet)
 2:   Calculate gamma(μν,λσ)
 3:   DO I=MyOCCb, MyOCCf
 4:     !#OMP ATOMIC
 5:     int1(μν,λ,I) += gamma(μν,λσ)*C(σ,I)
 6:     int1(μν,σ,I) += gamma(μν,λσ)*C(λ,I)
 7:     int1(λσ,μ,I) += gamma(μν,λσ)*C(ν,I)
 8:     int1(λσ,ν,I) += gamma(μν,λσ)*C(μ,I)
 9:   END DO
10:   Calculate gamma(μλ,νσ) ...
11:   Calculate gamma(μσ,νλ) ...
12: (End loop)
```

OpenMP版SERIALコードの改良

```
 1: DO IBATCH=1, NBATCH
 2:  DO μSH=1, NSHELL
 3:   DO νSH=1, μSH
 4:    IF ([μSH,νSH].EQ.MYTASK) THEN ;(OpenMP)
 5:     DO λSH=1, NSHELL
 6:      DO σSH=1, λSH
 7:       calculate gamma [μSH,νSH,λSH,σSH]
 8:       1st(occ) transform. [σ → i] for my I -> ローカルメモリ
 9:      END DO
10:     END IF
11:    END DO
12:   END DO
13:  END DO
14:  2nd&3rd&4th transform. for my I ;(BLAS3)
15:  evaluate energy for my I ;(OpenMP)
16: END DO
17: accumulate energy over MPI processes
```

DOとIFを交換
ループ長を延長

Atomic演算なし!

MPI parallel
OpenMP parallel
Hybrid parallel

OpenMP版IMS MP2の擬似コード

```
 1: DO μSH=1, NSHELL
 2:  IF (μSH.EQ.MYTASK) THEN ;(MPI parallel)
 3:   DO λSH=1, NSHELL
 4:    DO σSH=1, λSH
 5:     !$OMP DO
 6:     DO νSH=1, NSHELL
 7:      calculate gamma [μSH,νSH,λSH,σSH]
 8:     END DO
 9:     1st&2nd(occ) transform. [νσ → IJ] ;(OpenMP)
10:    END DO
11:   END DO
12:   3rd(vir) transform. [λ → B] ;(BLAS3) -> ディスク
13:  END IF
14: END DO
15: 4th(vir) transform. [μ → A] for my IJ ;(BLAS3) <- ディスク
16: evaluate energy for my IJ ;(BLAS3)
17: accumulate energy over MPI processes
```

MPI parallel
OpenMP parallel
Hybrid parallel

OpenMP版DDI MP2の擬似コード

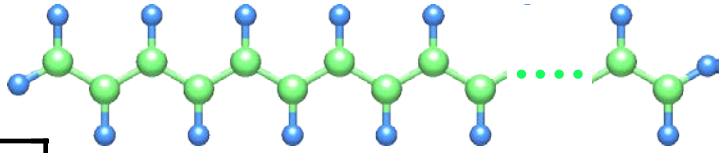
```
 1: DO μSH=1, NSHELL
 2:  DO νSH=1, μSH
 3:   IF (μνSH.EQ.MYTASK) THEN ;(MPI parallel)
 4:    !$OMP DO
 5:    DO λSH=1, NSHELL
 6:     DO σSH=1, NSHELL
 7:      calculate gamma [μSH,νSH,λSH,σSH]
 8:      1st(occ) transform. [σ → J]
 9:     END DO
10:    END DO
11:    2nd(vir)&3rd(occ) transform. [νλ → IA] ;(OpenMP)
                                    -> グローバルメモリ
12:   END IF
13:  END DO
14: END DO
15: 4th(vir) transform. for my IJ ;(BLAS3) <- グローバルメモリ
16: evaluate energy for my IJ ;(OpenMP)
17: accumulate energy over DDI processes
```

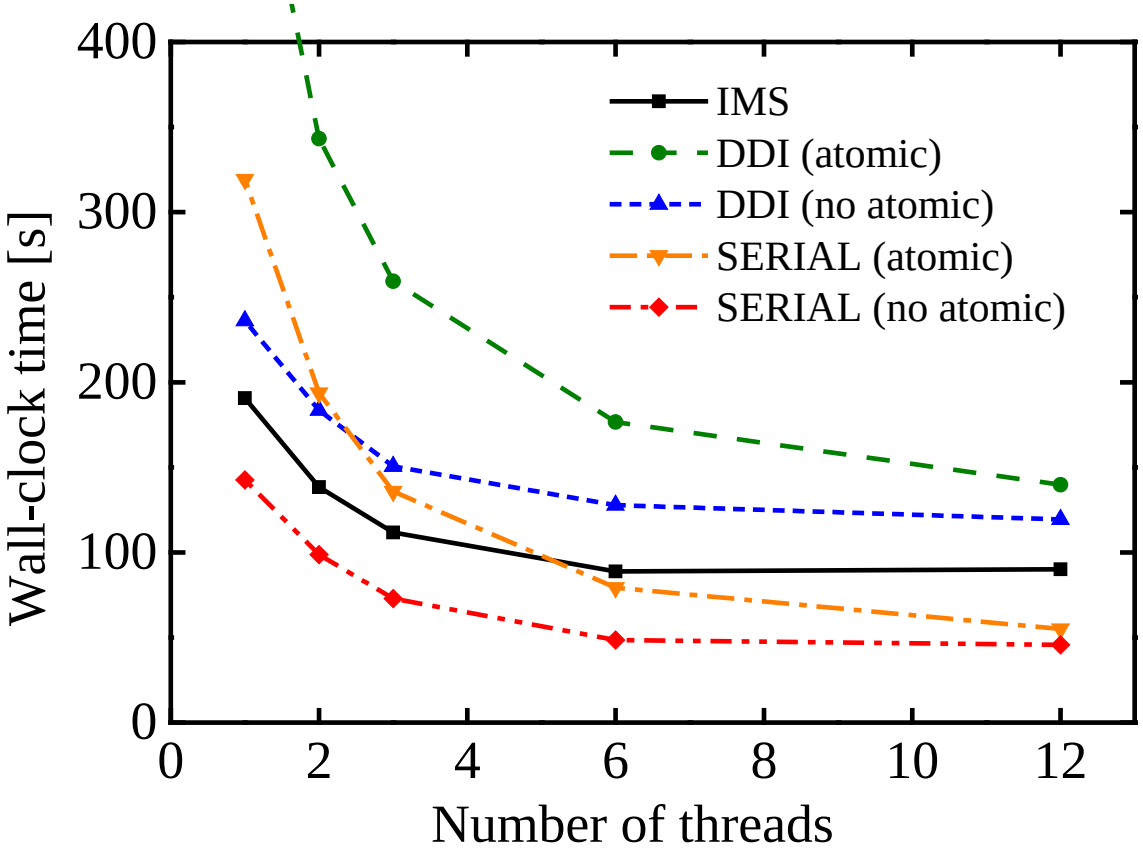
ループ長を延長して
atomic演算回避

MPI parallel
OpenMP parallel
Hybrid parallel

OpenMP並列MP2の効率

- 計算時間のスレッド数依存性
  - 計算対象: ポリエン$C_{30}H_{32}$ (DC-MP2/6-31G)
  - Intel Xeon X5650 x 2 (1 node)





- ✓ 12スレッド利用時
  SERIAL < IMS < DDI
  (MPI並列効率は考慮なし)
- ✓ Atomic演算を回避することにより、大幅にパフォーマンス改善

Post HF計算: CI法の構成要素

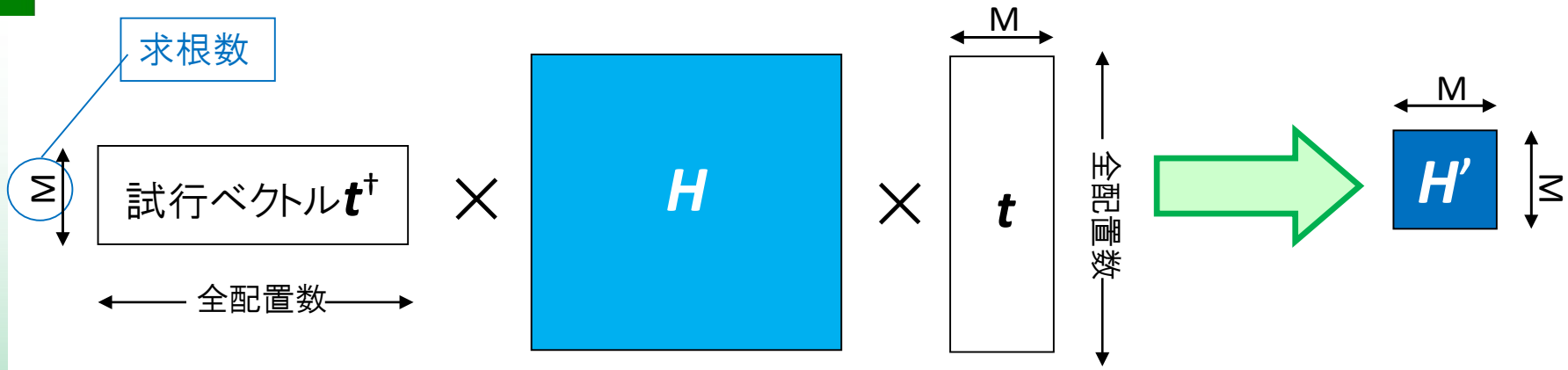
- CI波動関数: $\Psi_{\mathrm{CI}} = t_0\Phi_0 + \sum_{i}^{\mathrm{occ}}\sum_{a}^{\mathrm{vir}} t_i^a \Phi_i^a + \sum_{i,j}^{\mathrm{occ}}\sum_{a,b}^{\mathrm{vir}} t_{ij}^{ab}\Phi_{ij}^{ab} + \cdots$
  - Φ_0: HF配置関数, Φ_i^a: $i \rightarrow a$の励起配置関数, ...
  - 変分的にtを決定: $\mathbf{Ht} = E_0\mathbf{t}$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle & 0 & \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle & \cdots \\ 0 & \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_k^c \rangle & \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle & \\ \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_k^c \rangle & \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix}$$

  - 大規模対角化が必要
  - 必要な根の数は数本

疎行列の対角化: Davidson法

- 試行ベクトルを用いた繰り返し計算

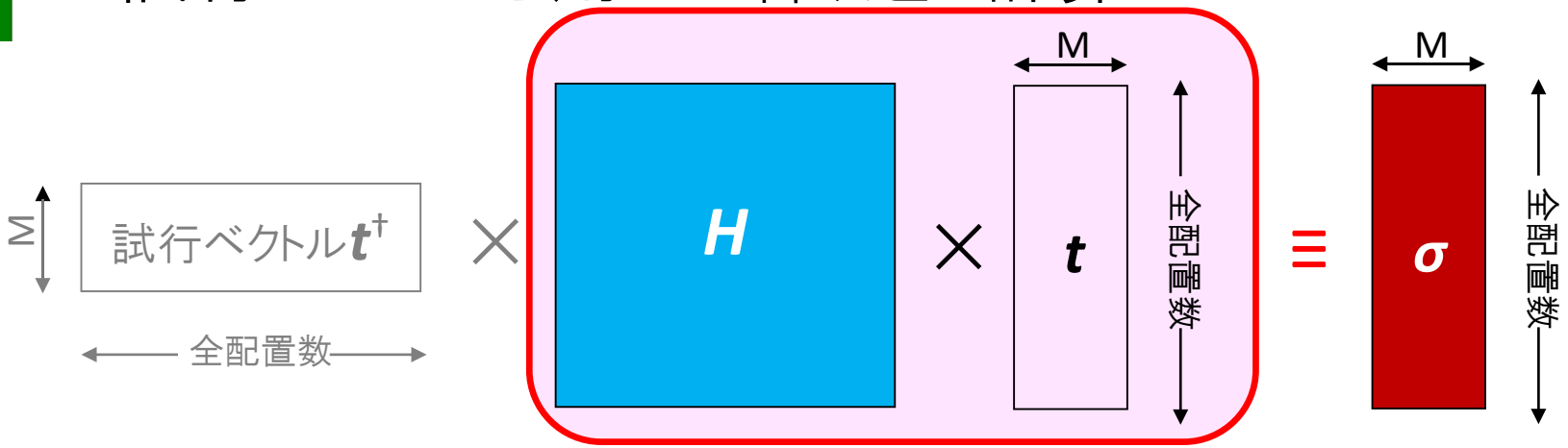


  - 準Newton法に基づき、数状態の固有解のみ求根
    - ***H***をメモリに載せて対角化することを回避
  - ***H'***の対角化 → ***t***のアップデート
  - 基底状態に対しては$t_0 = 1$ (その他は0)が良い出発点

Hをスクラッチに載せる必要あり？

CI法: Knowles-Handyアルゴリズム

- 試行ベクトルを用いた繰り返し計算



  - ***H***の行列要素: 分子積分[$\Gamma_{pq,rs}$, H^{core}_{pq}]の線形結合
    - 分子積分はスクラッチに保存[$O(N^4)$]
    - ***H***を保存せずに***Ht*** ≡ ***σ***を構築可能

要求メモリ量:
配置数×配置数 → 配置数 × *M*

    - 分子積分と配置に対する並列化が可能

本日のまとめ(1)

- 量子化学計算は手法に応じて様々な計算技術が利用される
  - HF, DFT: 2電子積分計算[$O(N^{2\text{-}4})$]と密行列対角化[$O(N^3)$]
    - Gauss型基底の2電子積分計算は特に特殊な演算で、さまざまな計算アルゴリズムが開発
    - 密行列対角化は(ほぼ)全根が必要
  - MP2, CC: 積分変換[$O(N^5)$]、テンソル縮約
    - 積分変換は2電子積分計算+縮約を含む
    - DGEMM等を用いた実装が可能
  - CI: 積分変換、大規模疎行列対角化
    - Davidson法のように全根を求めない疎行列対角化

本日のまとめ(2)

- 量子化学計算の効率化における注意点
  - 演算量の削減
    - 対称性の高いテンソルの再利用
      - 高並列化を考える場合には副作用も
    - FLOP数による見積もりを鵜呑みにする必要はないが有用
    - SIMD化、キャッシュミスの削減も重要
  - 繰り返し計算の収束性の向上
    - 計算時間は(1サイクルの時間)×(繰り返し回数)
  - 基礎的な演算(行列積、密行列対角化等)はライブラリコール
  - 並列化
    - OpenMPではatomic演算の回避が性能に重要
    - データ分散も考えたMPI並列化