

ПАРАЛЛЕЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВКЛАДА ТРЕХКРАТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ЧЕТВЕРТОМ ПОРЯДКЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ В ВАРИАНТЕ МЁЛЛЕРА-ПЛЕССЕ (MP4) ДЛЯ СИСТЕМ С ЗАКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ.

А. А. Грановский.

*Химический факультет Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова,
Лаборатория Химической Кибернетики.*

30 октября 2000 г.

В современной неэмпирической квантовой химии широко используются методы, основанные на использовании техники многочастичной теории возмущений. Для систем с закрытыми оболочками, хорошо описывающихся в нулевом приближении одним детерминантом Слэтера, чаще всего используются поправки к энергии в низших (2-4) порядках теории возмущений в варианте Мёллера-Плессе (MP2-MP4). Помимо чисто теоретико-возмущенческих подходов, методы теории возмущений используются также и для приближенного учета поправок на возбуждения высшей частичности (как правило, речь идет об описывающихся связными диаграммами трехкратных и, реже, четырехкратных возбуждениях) в таких, например, подходах, как CCSD, QCISD, и BD. Это приводит к методам типа CCSD(T), QCISD(T), BD(T), и BD(TQ), являющимися своего рода эталонами качества в современных квантовохимических исследованиях высокого уровня.

В рамках четвертого порядка теории возмущений традиционно выделяют четыре типа вкладов в энергию электронной корреляции – вклады, обусловленные однократными (S), двукратными (D), трехкратными (T), и четырехкратными (Q) возбуждениями. Вычислительные затраты, необходимые для расчета поправок на одночастичные возбуждения E(MP4-S), в общем случае растут как **пятая** степень N^5 размера молекулы N, а затраты на расчет энергетических вкладов от двукратных и четырехкратных возбуждений E(MP4-DQ) пропорциональны **шестой** степени размера молекулы N^6 . В то же время, вычислительные затраты, связанные с расчетом вкладов трехкратных возбуждений E(MP4-T), пропорциональны **седьмой** степени размера молекулы N^7 . Таким образом, расчет E(MP4-T) требует гигантских вычислительных затрат и является лимитирующей стадией в расчете полной энергии электронной корреляции в четвертом порядке теории возмущений E(MP4-SDTQ) уже для сравнительно небольших молекул. При этом E(MP4-T) является, как правило, доминирующей составляющей полной энергии E(MP4-SDTQ).

Очевидно, что для проведения расчетов молекул среднего и большого размера на уровне MP4, CCSD(T), QCISD(T), и BD(T) необходима эффективная параллелизация стадии расчета E(MP4-T).

В спин-орбитальном формализме E(MP4-T) дается следующим выражением:

$$E(\text{MP4-T}) = -\frac{1}{36} \sum_{i,j,k}^n \sum_{a,b,c}^v \frac{|w_{ijk}^{abc}|^2}{\Delta_{ijk}^{abc}} \quad (1).$$

Однако непосредственное использование полученного в рамках спин-орбитального формализма выражения для w_{ijk}^{abc} в случае систем с закрытыми оболочками крайне неэффективно в силу двух причин.

Во-первых, требуется явный учет специфики систем с закрытыми оболочками (одинаковые пространственные компоненты у спинорбиталей, отличающихся значением спина).

Таким образом, необходимо перейти от спинорбитальной нотации к орбитальной путем интегрирования по спиновым переменным. **Во-вторых**, эффективный формализм должен быть сформулирован на языке простых матричных операций (матричное умножение).

Нами было показано, что бесспиновые амплитуды \overline{W}_{ijk}^{abc} могут быть представлены в виде простых линейных комбинаций некоторых вспомогательных величин, которые, в свою очередь, могут быть получены как результат некоторой последовательности матрично-матричных умножений, сложений и транспозиций матриц. При этом:

1. **Число элементарных операций** (сложений и умножений), необходимых для расчета \overline{W}_{ijk}^{abc} , равно $2 \cdot n \cdot (n^2 - 1) \cdot V^3 \cdot (n + V)$ и является лучшим из описанных в литературе;
2. \overline{W}_{ijk}^{abc} рассчитываются “порциями” – для **фиксированной** тройки индексов i, j, k одновременно находятся амплитуды \overline{W}_{ijk}^{abc} для **всех** значений a, b, c . При этом **все операции над матрицами, необходимые для вычисления очередной “порции” амплитуд, являются независимыми и могут производиться параллельно на SMP системах с разделяемой памятью.** (Очевидно, что суммирование отдельных вкладов в формуле (1) также может производиться параллельно).
3. **Все операции, необходимые для расчета амплитуд \overline{W}_{ijk}^{abc} для разных троек индексов i, j, k , являются независимыми и могут производиться параллельно на системах с распределенной памятью.**

Параллельная реализация алгоритма, основанного на описанном подходе, практически очевидна из описания его основных свойств.

Различные тройки индексов i, j, k распределяются между отдельными узлами вычислительного кластера таким образом, чтобы обеспечить максимальную загруженность каждого узла. В нашей реализации алгоритма в рамках программы PC GAMESS используется статическая балансировка нагрузки и MPI в качестве интерфейса для обмена данными между узлами кластера.

Каждый узел кластера распределяет работу, необходимую для вычисления амплитуд \overline{W}_{ijk}^{abc} для обрабатываемой в данное время тройки индексов i, j, k , между всеми доступными ему процессорами. Используется многопоточковый параллелизм (multithreading) в сочетании с динамическим распределением нагрузки и полностью асинхронным вводом-выводом.