

量子化学における超大規模半正定値計画問題と並列計算による高速求解 SemiDefinite Programming arising from Quantum Chemistry and Parallel Solver

山下 真

Makoto Yamashita

神奈川大学 工学部 情報システム創成学科
Department of Information Systems Creation
Faculty of Engineering
Kanagawa University

Yokohama 221-8686, Japan

Makoto.Yamashita@is.kanagawa-u.ac.jp

概要

量子化学の分野において、原子や分子などの基底状態のエネルギーを計算することは基本的かつ重要な問題である。この問題が半正定値計画問題として定式化できることは1960年代には既に知られていたが、十分な成果をあげるためには1990年代後半の主双対内点法などのアルゴリズムの開発やソフトウェアへの実装を待たねばならなかった。2000年代になり、これらの開発実装により数値実験が実際に行えるようになると、その数値精度の高さから半正定値計画問題への定式化が注目を浴びるようになった。この問題から発生する半正定値計画問題は大規模なものであるが、現在ではPC-clusterなどの並列計算環境を導入することで、それらを実用可能な時間で解くことが可能となっている。

本稿では、基底状態エネルギー計算の概要を述べた後、半正定値計画問題への帰着の過程を説明する。そして、それらが並列計算で効率良く解けることを数値実験で示すことで、これらの研究の一連の流れを紹介したい。

Keywords: 半正定値計画問題, 量子化学, 基底状態, 並列計算

1 はじめに

数値最適化の分野を研究しているものにとって、量子化学はあまりなじみのない分野かもしれない。しかし、一歩足を踏み入れてみると、2つの分野には驚くほど共通した部分が多い。

数値最適化でも特に連続最適化では、アルゴリズムの設計やその解析を Hilbert 空間の性質に強く依存している。一方、量子化学が土台としている量子力学の代表的な定式化としては、Schrödinger の波動方程式と Heisenberg の行列力学があるが、この2つの定式化は Hilbert 空間上での内積の計算結果が一致するという点から、物理学的に同等であることが知られている [17]。特に、Schrödinger 方程式の解でもある波動関数は Hilbert 空間の要素として、またハミルトニアンは Hilbert 空間上の線形作用素として捉えることもできる。

Hilbert 空間を介すると数値最適化と量子論の共通点を見通し良く把握することができるが、数値最適化など数学的な道具が計算物理、化学の分野にまだまだ十分にいきわたっていない。

る状態とはいいい難い。たとえば、Brown のサーベイ [3] では量子制御にどのような数学的課題が未開拓であるかがまとめられており、多くの研究テーマを知ることができる。

量子化学の分野では、原子や分子などの基底状態のエネルギー (the ground state energy, 以下 GSE) とその電子構造を求める問題は、基本的かつ重要な問題である。たとえば、水素と酸素から水が生じる化学反応で発生するエネルギーは、水素と酸素の GSE から水の GSE を差し引いたものとして計算される。

GSE を求める計算が半無限線形計画問題に帰着されることは 1960 年代には既に Garrod ら [8] によって指摘されており、さらにその半正定値計画問題への緩和が理論上可能であることは Coleman [4] や Garrod ら [9] によって示されていた。半正定値計画問題 (SemiDefinite Programming, 以下 SDP) は、錐計画問題の一種であるが、Hilbert 空間における線形計画問題という性質も持ち合わせ、量子論における密度行列理論との親和性が極めて高い。1960-70 年代当時は主双対内点法などの効果的なアルゴリズムが開発される以前であり、切除平面法やペナルティ法などで解いてたようである [9, 10, 13]。また、Erdahl [6] は共役勾配法を用いて一般の SDP に対する独自のアルゴリズムも提案している。しかしながら、ベリリウム原子ではいい精度が得られたものの、原子核構造などでは SDP 緩和手法が不十分であったために芳しい成果をあげることができなかった。そのため、当時は既存の手法に打ち勝つには至らず、長い間忘れ去れてしまっていた。

その後、1990 年代半ばには主双対内点法の一般化 [16] が進み、SDPA [21] に代表される計算機上のソフトウェアの成熟が促された。これら SDP に関する数理最適化分野の成果に基づいて、GSE を SDP で計算したのが、2001 年の中田らの論文 [15] である。一般に、電子構造は半正定値行列として表現できる。しかし、任意の半正定値行列が電子構造に対応しているわけではなく、電子構造と対応するためには Coleman [4], Garrod ら [8] によって示された N -representability 条件を満たす必要がある。ところが、 N -representability 条件は組合せ的な要素を含む必要十分条件であり、そのすべてを含むことは実用的ではない。中田らは、 N -representability 条件の一部である P, Q, G の 3 つの条件 [4, 8] を主に採り入れた SDP を解くことにより、良好な精度で多くの原子、分子の GSE を計算することに成功した。

しかしながら、SDP による GSE 計算にも問題点がある。それは標準形に定式化すると SDP のサイズが大規模となることである。Hilbert 空間の基底関数の数で GSE 計算の SDP のサイズは決定されるが、系が大きくなり電子数が増えるにつれて基底関数も増やす必要があり、2004 年に計算対象としていた系の時点で既に単体の PC で扱えないサイズの SDP となっていた。

一方、その頃、計算機科学の分野では PC を複数つないで並列計算環境とする PC-cluster が十分安定した技術水準に達し、数理最適化のアルゴリズムの並列計算ソフトウェアへの実装が行われるようになった。先にあげた SDPA に対しても MPI, ScaLAPACK [2] などの並列計算用数値ライブラリを用いることで並列計算ソフトウェア SDPARA [22] が実装された。SDPARA により、従来の SDP ソフトウェアが扱うことのできなかった超大規模 SDP を数値的に安定して解くことが可能となった。

Zhao ら [23] は SDP を標準形の双対問題側に帰着して SDP のサイズを小さくし、より大規模な問題が解けるようにした。さらに、 P, Q, G 条件に新たに $T1, T2$ 条件 [5] を加えた SDP を SDPARA で解き、量子化学の分野で信頼性の高いと評価されている CCSD(T) 法と同程度の精度の結果を得た。これらの数値実験から、SDP による GSE 計算は新たな量子化学の計算手法になりうると認識されるに至っている。

本稿では、研究内容全体を俯瞰しやすいように、まずは量子化学における GSE 計算の概説から始める。そして、GSE 計算の SDP への帰着の過程を述べた後、並列計算環境における数値実験結果を報告したい。本稿の内容は量子化学、数理最適化、並列計算に幅広く横断するため、様々な研究観点をかいま見ることができるものと考えている。

2 基底状態と既存の計算手法

まずは GSE が何かを説明するためにもっとも簡単な原子である水素原子から始めることとする。この節では数理最適化からも読みやすいと思われる [19] をベースとして GSE を説明する。水素原子は、陽子 1 個と電子 1 個からなる原子であるが、その電子状態は以下のような時間に依存しない Schrödinger 波動方程式で記述できる。

$$\mathcal{H}\Psi(x, y, z, \sigma) = E\Psi(x, y, z, \sigma) \quad (1)$$

ここで、 $\Psi(x, y, z, \sigma)$ は電子に関する波動関数である。波動関数には 3 次元空間座標の x, y, z に加えて、上向き ($\sigma = 1$) と下向き ($\sigma = -1$) の量子的なスピン σ を持つ。本稿ではスピンの詳細は触れないこととし、必要に応じて結果のみを紹介することとする。波動関数に関する解釈はさまざまであるが、代表的な Born の確率解釈では空間 $V = \{(x, y, z) : \bar{x} \leq x \leq \bar{x} + \Delta x, \bar{y} \leq y \leq \bar{y} + \Delta y, \bar{z} \leq z \leq \bar{z} + \Delta z\}$ に電子を発見する確率が

$\sum_{\sigma=\pm 1} \int_{\bar{z}}^{\bar{z}+\Delta z} \int_{\bar{y}}^{\bar{y}+\Delta y} \int_{\bar{x}}^{\bar{x}+\Delta x} \Psi^*(x, y, z, \sigma)\Psi(x, y, z, \sigma) dx dy dz$ に一致するものとして波動関数を解釈している。なお、一電子波動関数 Ψ は一般に $\mathbb{R}^3 \times \{-1, 1\} \rightarrow \mathbb{C}$ への写像であり、* は複素共役を示している。全空間で電子を発見する確率は 1 であるため、波動関数は次の Hilbert 空間に属している。

$$\mathcal{W} = \{\Psi(x, y, z, \sigma) : \sum_{\sigma=\pm 1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, y, z, \sigma)\Psi(x, y, z, \sigma) dx dy dz = 1\}$$

また、 $\Psi, \Phi \in \mathcal{W}$ の内積は、 $\sum_{\sigma=\pm 1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, y, z, \sigma)\Phi(x, y, z, \sigma) dx dy dz$ となる。

(1) にあるハミルトニアン \mathcal{H} は波動関数に対する演算子である。原子単位系を用いると水素原子の場合には、電子の運動エネルギーと電子陽子間のポテンシャルエネルギーの和として、 $\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{2\|\mathbf{r}\|}$ と表わすことができる。ただし、 $\mathbf{r} = (x, y, z, \sigma)^T$, $\|\mathbf{r}\| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ である。また、 E はエネルギーである。なお、ここから先では積分を略記するために $\sum_{\sigma=\pm 1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z, \sigma) dx dy dz = \int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ のような表現を用いる。

さて、Schrödinger 方程式 (1) は、ハミルトニアン \mathcal{H} に対する固有方程式としてみなすことができる。つまり、 \mathcal{H} に関してエネルギー E が固有値、波動関数 Ψ が固有関数である。基底状態とは、(1) を満たす E, Ψ について、エネルギー E が最小になっている Ψ を示す。直感的な説明でいえば、水素原子として存在するにもっとも安定した電子状態が基底状態である。逆に最小固有値でないエネルギーに付随する波動関数は励起状態と呼ばれている。したがって GSE を求めることは、Schrödinger 方程式 (1) の最小固有値を求めることに帰着される。

さらに、Hilbert 空間 \mathcal{W} の正規直交基底関数を $\phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r}), \dots$ として、波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ を $\Psi(\mathbf{r}) = \sum_j c_j \phi_j(\mathbf{r})$ と展開したとすると、(1) に関して以下のような計算を行うことができる。

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \Leftrightarrow \mathcal{H} \left(\sum_j c_j \phi_j(\mathbf{r}) \right) = E \left(\sum_j c_j \phi_j(\mathbf{r}) \right)$$

$$\Leftrightarrow \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \left(\sum_j c_j \phi_j(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) E \left(\sum_j c_j \phi_j(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \Leftrightarrow \sum_j \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} c_j = E c_i$$

したがって、 $H_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ を (i, j) 成分とする行列 H を定義すると、行列表現された固有値問題 $Hc = Ec$ に帰着できる。ここで、 c のノルムの大きさを固定しても一般性を失わないため、GSE は以下のように Ritz の変分法の形式でも表すことができる。

$$GSE = \min \frac{\int \Psi^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \quad (2)$$

Hilbert 空間 \mathcal{W} の基底関数の取り方は様々であるが、 H_{ij} の数値積分が容易になるように Gauss 関数の和で構成されることが多い。良く使われる計算パッケージとしては、Gaussian[1], GAMESS [18] などがある。

今まで見てきたように、単一電子のみである水素原子の場合には行列の固有値問題に帰着することができ、ここでは省略するが Schrödinger 方程式自身も球面調和関数を用いると解析的に解ける。しかしながら、多電子をもつ一般の原子、分子では、固有値問題に帰着すると大規模な行列の固有値を求めねばならず、Schrödinger 方程式も解析的には解けなくなる。

まず、ハミルトニアン \mathcal{H} については、分子内に M 個の原子核と N 個の電子があるときにそれぞれの 3 次元位置を $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ と $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ とし、原子核の原子番号を Z_1, Z_2, \dots, Z_M とすると

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial^2 x_i} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y_i} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z_i} \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j\|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{Z_i Z_j}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j\|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \end{aligned}$$

となる。ここで、原子核は電子に関して十分重いいため位置は動かないと仮定して (Born - Oppenheimer 近似)、電子だけに注目するとそれぞれの電子で独立している項と電子間の項とに別けることができ、

$$h^1(i) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial^2 x_i} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y_i} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z_i} \right) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j\|}, \quad H^2(i, j) = \frac{1}{2} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|}$$

を定義して、原子核に関する部分を \mathcal{H}_{core} とおけば $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h^1(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N H^2(i, j) + \mathcal{H}_{core}$ と表せる。Born - Oppenheimer 近似から \mathcal{H}_{core} による影響は定数となるため、今後は $h^1(i)$ と $H^2(i, j)$ によるハミルトニアン $\mathcal{H}^2 := \sum_{i=1}^N h^1(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N H^2(i, j)$ に注目することとする。

次に、 N 個の電子を持つ多電子波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ を考えることとする。まず、一電子波動関数の属する Hilbert 空間の基底関数を $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{2K}$ とする。(電子にはスピンがあるため、本稿では基底関数は偶数個を準備すると仮定する)。このとき、 N 電子波動関数の属する空間の基底関数全体を

$$\mathcal{B}(2K, N) = \{ \mathcal{S}(\phi_{\sigma_i(1)}, \phi_{\sigma_i(2)}, \dots, \phi_{\sigma_i(N)}) : \sigma_i \in \Sigma(2K, N) \}$$

と表現することができる [12]。ここで、 \mathcal{S} は

$$\mathcal{S}(\phi_{\sigma_i(1)}, \phi_{\sigma_i(2)}, \dots, \phi_{\sigma_i(N)}) := \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_{\sigma_i(1)}(\mathbf{r}_1) & \phi_{\sigma_i(2)}(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_{\sigma_i(N)}(\mathbf{r}_1) \\ \phi_{\sigma_i(1)}(\mathbf{r}_2) & \phi_{\sigma_i(2)}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_{\sigma_i(N)}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{\sigma_i(1)}(\mathbf{r}_N) & \phi_{\sigma_i(2)}(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_{\sigma_i(N)}(\mathbf{r}_N) \end{pmatrix}$$

で定義され、Slater determinant と呼ばれている。また、

$$\Sigma(2K, N) := \{(\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(N)) : 1 \leq \sigma(p) \leq 2K (\forall p = 1, 2, \dots, N), \sigma(p) < \sigma(q) (1 \leq \forall p < \forall q \leq N)\}$$

は、 $1, \dots, 2K$ からの N 個の組合せである。これらを用いると、 N 電子に関する任意の波動関数は

$$\Psi = \sum_{\mathcal{S}_i \in \mathcal{B}(2K, N)} c_i \mathcal{S}_i \quad (3)$$

という一次結合で表せる。なお、基底関数が Slater determinant の形を取っているのは、パウリの排他規則を満たすために、電子の入れ換えに対して以下のように波動関数が反対称となる必然性があるからである。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4)$$

多電子波動関数による GSE 計算でもっとも基本的なのは Hartree-Fock 近似である。これは、Self Consistent Field と呼ばれる手法によって得られた $2K$ 個の一電子基底関数 $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{2K}$ の中から、エネルギーの低い順に N 個の関数 $\chi_{\sigma(1)}, \chi_{\sigma(2)}, \dots, \chi_{\sigma(N)}$ を選び、それらから得られる Slater determinant $\mathcal{S}(\chi_{\sigma(1)}, \chi_{\sigma(2)}, \dots, \chi_{\sigma(N)})$ を基底状態とみなすものである。(3) の項のひとつのみしか利用していないが、Self Consistent Field 手法でかなりの条件が考慮されており、Hartree-Fock 近似は正確な GSE と誤差 1% 程度の計算ができる。

また、(3) の一次結合の全ての項について、水素原子のときと同様に最小固有値に帰着する方法が Full Configuration Interaction (Full CI) である。Full CI では、理論的に係数が 0 となるものが解かれている項を取り除いても、一次結合に含まれる項の数は ${}_{2K}C_N$ のオーダーと極めて多く、それだけ正確でもあり、Full CI から得られる GSE は観測結果を高い精度で再現することができる。しかしながら、Full CI の場合には、 ${}_{2K}C_N$ のオーダーの行列の固有値分解が必要であり、適用できる分子のサイズが小さいものに限られるという欠点がある。例えば、 H_2O ($N = 10, 2K = 50$) では、固有値分解の対象となる行列の大きさは約 2800 万であるが、 C_2H_6 ($N = 18, 2K = 120$) になると、 2×10^{19} の大きさの行列を計算しなければならない [14]。この行列の大きさも基底関数の選び方に依存しているが、この例では DZp と呼ばれる基底関数の種類を用いて行列の大きさを特定している。

3 半正定値計画問題への帰着

前節で見たように、Full CI の欠点は、基底関数の数が多くなると極端に計算量が大きくなり、小さな分子しか扱えないことにある。その一方で、Full CI から得られる情報は分子・原子の性質を記述するには冗長な情報を多く含んでいると言われてきた。量子化学では 2 つの物体の相互作用までを計算すれば十分であり、2 次の縮約密度行列と呼ばれる量を用いれば系のエネルギーや性質を計算できる。さらに、2 次の縮約密度行列を変数として問題をとらえると、変数の数も系の電子数に依存せず必ず 4 つとなるため、波動関数を扱うより、密度行列を直接求めるほうが簡単ではないかと考えられてきた。

つまり、Full CI では、

$$\Gamma^{FullCI}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_3, \dots, \mathbf{r}'_N) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_3, \dots, \mathbf{r}'_N)$$

なる von Neumann 密度行列と同じだけの情報量を計算するのに対して、系のエネルギーや物理的性質の計算に実際に必要とされるのは 3 個目以降の電子の情報を積分した 2 次の縮約密度行列

$$\Gamma^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = N(N-1) \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N$$

である。 Γ^2 の定義に Γ^{FullCI} が入り込んでいるために表面上は Γ^{FullCI} を求めるほうが簡単に見えるが、実際には Γ^2 を求めるほうが簡単である。このことは、行列全部の要素を計算するよりも、行列の Trace のみを計算するほうが簡単であることと類似している。 Γ^2 を一般の $2K$ 個の基底関数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{2K}$ で離散化して得られる 2 次の縮約密度行列 Γ の $(i, j; k, l)$ 成分は

$$\Gamma_{ij;kl} = \int \int \int \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \Gamma^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \phi_k(\mathbf{r}'_1) \phi_l(\mathbf{r}'_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2$$

となる。

ここで、 Γ は N -representability 条件を満たすために半正定値行列でなければならない。これは、電子の存在確率は非負にならないという物理的条件に対応すると直観的には解釈できる。このことから、GSE の計算が Γ を変数行列とする SDP に帰着できるという過程が浮き彫りになってくる。以下では、この過程を順を追ってみることにしよう。

まずは簡単のために、 \mathcal{H}^2 のハミルトニアンのうち電子間反発を除いた $\mathcal{H}^1 := \sum_{i=1}^N h^1(i)$ に着目して、SDP に帰着する過程を見てみよう。最終的に帰着される SDP の標準形を確認しておく

$$\begin{aligned} (P) \quad & \min \quad C \bullet X & \text{s.t.} \quad & A_k \bullet X = b_k \quad \text{for } k = 1, \dots, m & \quad X \succeq O \\ (D) \quad & \max \quad \sum_{k=1}^m b_k z_k & \text{s.t.} \quad & \sum_{k=1}^m A_k z_k + Y = C & \quad Y \succeq O \end{aligned}$$

のように主問題 (P) とそれに等価な双対問題 (D) の主双対ペアで表現される。ここで、 \mathbb{S}^n を $n \times n$ の対称行列とすると、(P) と (D) の変数行列 X, Y はともに $X, Y \in \mathbb{S}^n$ であり、入力行列も $C, A_1, \dots, A_m \in \mathbb{S}^n$ である。また、 $U, V \in \mathbb{S}^n$ の内積は $U \bullet V := \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n U_{ij} V_{ij}$ であり、 $X \succeq O$ ($X \succ O$) は X が半正定値行列 (正定値行列) であることを表している。なお、波動関数は複素数範囲であるためそのまま SDP に帰着すると SDP の変数にも複素数が表れるが、基底関数などにある適切な仮定を設けることで変数をすべて実数にすることが可能である。

SDP に帰着する方法は大きくわけて 2 つあり、SDP の主問題側 (P) に帰着する方法 (中田 [15]) と双対問題側 (D) に帰着する方法 (Zhao[23]) である。特に注意すべき点は、[15] によって帰着される主双対ペア ($\mathcal{P}_1 - \mathcal{D}_1$) と [23] によって帰着される主双対ペア ($\mathcal{P}_2 - \mathcal{D}_2$) の 2 つのペアがあるという点である。この 2 つのペアの最適値は一致するが、異なった主双対ペアである。

ここでは、比較的解かりやすい (\mathcal{P}_1) に帰着をする方向で進めることとする。まず、 N 電子の波動関数を $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ とすると N 個の電子が存在する確率が全空間で 1 になるため、

$$\int \dots \int \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = 1 \quad (5)$$

となる。この条件のもとで

$$\mathcal{H}^1 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

を満たす最小固有値 E を求めることになるが、これは (5) から Ritz の変分法の形となり

$$E = \int \dots \int \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \mathcal{H}^1 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

を最小化することに等しい。ここで、数学的処理によって右辺をさらに変形することができる。計算の過程は省略するが、行列 $\mathbf{h}, \gamma \in \mathbb{S}^{2K}$ の要素をそれぞれ

$$h_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) h^1(1) \phi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

$$\gamma_{ij} = \int \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \left(N \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \right) \phi_j(\mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}'_1$$

と定義すると、

$$\int \dots \int \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \mathcal{H}^1 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \mathbf{h} \bullet \gamma$$

という結果を得る。なお、 γ は 1 次の縮約密度行列の離散化であり、2 次の縮約密度行列 Γ とは、 $\gamma_{ij} = \sum_{k=1}^{2K} \Gamma_{ik;jk}$ という関係がある。この γ を用いると (5) は

$$\mathbf{I} \bullet \gamma = N$$

と等価になる。さらに N -representability 条件から γ には $\mathbf{O} \preceq \gamma \preceq \mathbf{I}$ という条件も課す必要がある。ここで \mathbf{I} は \mathbb{S}^{2K} の単位行列である。この $\mathbf{O} \preceq \gamma \preceq \mathbf{I}$ という条件を物理的に直感的な解釈を与えることもできる。 γ を $P\Lambda P^\dagger$ の形に固有値分解すると $\chi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{2K} p_{ji} \phi_j(\mathbf{r})$ を得られるが、 $\chi_i(\mathbf{r})$ に存在する電子の確率は λ_j となる。したがって、 $\mathbf{O} \preceq \gamma \preceq \mathbf{I}$ という条件は確率を 0 から 1 の間の値に制限していると解釈できる。

ここまでをまとめると、 \mathcal{H}^1 に関する GSE を計算する問題は、

$$\min : \mathbf{h} \bullet \gamma \quad \text{s.t.} \quad \mathbf{I} \bullet \gamma = N, \mathbf{O} \preceq \gamma \preceq \mathbf{I}$$

という SDP に帰着できる。ただし、この SDP は $\gamma \preceq \mathbf{I}$ の部分が標準形 (\mathcal{P}) から逸脱するため、若干の変換が必要である。変数行列を $2K$ のサイズの行列 2 つからなる次の形の対角ブロックとし、

$$\begin{bmatrix} \gamma^1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \gamma^2 \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} \gamma & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{I} - \gamma \end{bmatrix}$$

以下のように変形することで、最終的にハミルトニアン \mathcal{H}^1 に関する主問題側に帰着した標準形 SDP ($\mathcal{P}_1 : \mathcal{H}^1$) を得る。

$$(\mathcal{P}_1 : \mathcal{H}^1)$$

$$\min : \begin{bmatrix} \mathbf{h} & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{O} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} \gamma^1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \gamma^2 \end{bmatrix} \quad \text{s.t.} \quad \begin{cases} \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{O} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} \gamma^1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \gamma^2 \end{bmatrix} = N, \\ \begin{bmatrix} \mathbf{E}_{ij} & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{E}_{ij} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} \gamma^1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \gamma^2 \end{bmatrix} = \delta_{ij} \quad (1 \leq i \leq j \leq N), \\ \begin{bmatrix} \gamma^1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \gamma^2 \end{bmatrix} \succeq \mathbf{O} \end{cases}$$

ここで、 \mathbf{E}_{ij} は $(i, j), (j, i)$ 要素のみが 1 で他の要素が 0 という行列であり、 δ_{ij} は Kronecker の δ である。

次に、 $(\mathcal{P}_1 : \mathcal{H}^1)$ の SDP としてのサイズを見てみよう。SDP のサイズは主問題側で見たときには、等式制約の本数 (m) と変数行列の大きさ (n) で決定される。変数行列については $\gamma \in \mathbb{S}^{2K}$

を含むが、 γ は \mathbb{S}^K の 2 つの行列の対角ブロックに分解できるように $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{2K}$ を選ぶことができる。したがって、一般に $\mathbb{S}^{k_1}, \mathbb{S}^{k_2}, \dots, \mathbb{S}^{k_s}$ の行列から構成される対角ブロック行列のブロック構造を $n = [k_1, k_2, \dots, k_s]$ と表現するのであれば、 $(\mathcal{P}_1 : \mathcal{H}^1)$ では $n = [K, K, K, K]$ である。これを省略して $n = [K \times 4]$ と書くこととする。等式制約については $m = 2K(K+1)+1$ となる。

このように主問題側で定式化すると $\gamma^1 + \gamma^2 = I$ を表す制約式の本数 (m) が、 K を大きくすると著しく大きくなってしまふ。この欠点を抑えるのが Zhao ら [23] の提案した双対問題側への定式化である。 $(\mathcal{P}_1 : \mathcal{H}^1)$ を同等な双対問題側に定式化すると以下の $(\mathcal{D}_2 : \mathcal{H}^1)$ が得られる。

$$\begin{aligned}
& (\mathcal{D}_2 : \mathcal{H}^1) \\
& \max : & -\sum_{i=1}^{2K} h_{ii}\gamma_{ii} - 2\sum_{i=1}^{2K} \sum_{j=i+1}^{2K} h_{ij}\gamma_{ij} \\
& \text{s.t.} : & \sum_{i=1}^{2K} \sum_{j=i}^{2K} \begin{bmatrix} \delta_{ij} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta_{ij} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{E}_{ij} & \mathbf{O} \\ 0 & 0 & \mathbf{O} & -\mathbf{E}_{ij} \end{bmatrix} \gamma_{ij} + \mathbf{Y} = \begin{bmatrix} N & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -N & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{I} & \mathbf{O} \\ 0 & 0 & \mathbf{O} & \mathbf{O} \end{bmatrix} \\
& & \mathbf{Y} \succeq \mathbf{O}
\end{aligned}$$

$(\mathcal{D}_2 : \mathcal{H}^1)$ での SDP のサイズは $n = [1 \times 2, K \times 4]$, $m = K(K+1)$ となる。 $(\mathcal{P}_1 : \mathcal{H}^1)$ と比較すると、変数行列は若干大きくなるのと引きかえに等式制約本数を半分にまで減らすことを可能としている。第 4 節で説明する主双対内点法で解く場合には、 $\mathcal{O}(m^2)$ のメモリ空間と $\mathcal{O}(m^2n^2 + mn^3)$ の計算時間を必要とするため、 m が小さい $(\mathcal{D}_2 : \mathcal{H}^1)$ のほうが有利である。特にメモリ消費量を抑えられることは、大きな分子を扱えることを意味しているだけでなく、縮約密度行列に関する条件付けを増やせることも意味している。条件付けの増加は、1 次の縮約密度行列 γ では $\mathbf{O} \preceq \gamma \preceq \mathbf{I}$ が N -representability の必要十分条件であるため影響はないが、2 次の縮約密度行列 Γ を用いることになると大きく影響してくる。

さて、その Γ であるが、電子間反発を採り入れる \mathcal{H}^2 を計算するときには、 Γ も変数として持ち込む必要がある。しかしながら、 Γ が満たすべき N -representability 条件は、組合せ的な要素を含んでおり、それをそのまま SDP に帰着してしまうと Full CI 同様に小さな分子にしか適用できなくなってしまう。そこで、 P, Q, G 条件 [4, 8] など、一部の条件ではあるが N -representability の中でも効果的な条件のみを制約とすることで、基底状態のエネルギー計算を SDP 緩和して求めるという手法が開発された。この SDP 緩和は計算量が Full CI と比較して極めて少ないが、第 5 節の数値実験で述べるように精度は十分高い。

Γ に関する P, Q, G 条件がどのような条件であるかを説明する前に、1 次の γ に関する条件を振り返ってみると、それは $\gamma \succeq \mathbf{O}, \mathbf{I} - \gamma \succeq \mathbf{O}$ であった。これらは、以下の要素をもつ行列 γ^1, γ^2 の半正定値性と同等であることが簡単な計算から示される。

$$\gamma_{ij}^1 = \int \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) \phi_j(\mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}'_1, \quad \gamma_{ij}^2 = \int \int \phi_i(\mathbf{r}_1) \gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) \phi_j^*(\mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}'_1$$

ただし、 $\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ である。同様に、 Γ に関する P, Q, G 条件は、(5) の $\Gamma^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ を用いて以下の式で要素が定義される P, Q, G 行列が半正定値であることに対応する。

$$\begin{aligned}
P_{ij,kl} &= \int \int \int \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \Gamma^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \phi_k(\mathbf{r}'_1) \phi_l(\mathbf{r}'_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \\
Q_{ij,kl} &= \int \int \int \int \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \Gamma^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \phi_k^*(\mathbf{r}'_1) \phi_l^*(\mathbf{r}'_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \\
G_{ij,kl} &= \int \int \int \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \Gamma^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \phi_k^*(\mathbf{r}'_1) \phi_l(\mathbf{r}'_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2
\end{aligned}$$

ここで、 P, Q, G がそれぞれ Γ から線形変換で得られる性質は、標準形の SDP に帰着できるという観点から重要である。特に、 $P = \Gamma$ であるため、 P 条件は $\Gamma \succeq O$ と等価である。さらに、ハミルトニアンに対しても行列 H を次のようにしてその要素を定義する。

$$H_{ij;kl} = \int \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) H^2(i, j) \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

これらを用いると、ハミルトニアン \mathcal{H}^2 に関する基底状態のエネルギー計算の SDP 緩和 ($\mathcal{P}_1 : \mathcal{H}^2$) は以下ようになる。

$$\begin{aligned} (\mathcal{P}_1 : \mathcal{H}^2) \quad \min : & \mathbf{h} \bullet \boldsymbol{\gamma} + \mathbf{H} \bullet \Gamma \\ \text{s.t.} \quad & \mathbf{I} \bullet \boldsymbol{\gamma} = N, \quad \mathbf{I} \bullet \Gamma = N(N-1) \\ & P \succeq O, Q \succeq O, G \succeq O. \end{aligned}$$

Zhao ら [23] は、($\mathcal{P}_1 : \mathcal{H}^2$) を双対問題側に定式化した ($\mathcal{D}_2 : \mathcal{H}^2$) を解いているが、 P, Q, G 条件に加えて、3次の縮約密度行列に関する条件から導かれる $T1, T2$ 条件も加えて解くことに成功している。 $T1, T2$ 条件も、 P, Q, G 条件と同じように Γ の線形変換で得られる行列の半正定値条件と等価であり、SDP 緩和に取り込むことができる。 $T1, T2$ 条件により近似の精度は著しく向上し、化学的精度 0.0016 Hartree/mol (1 kcal/mol) より良い値を得るようになった。また、数値計算の観点では、双対問題側への定式化によるメモリ空間の節約が $T1, T2$ 条件の導入を可能としている。以下では、 P, Q, G 条件を SDP の制約条件とすることを PQG と略記し、 $P, Q, G, T1, T2$ 条件を制約条件とすることを T1T2 と略記することにする。

($\mathcal{D}_2 : \mathcal{H}^2$) について、SDP のサイズを表すと表 1 のようになる。ただし、変数行列は (4) の反対称性やスピンの性質を用いて、 $\boldsymbol{\gamma}, \Gamma$ を小さい行列のブロック構造に変換してある。

表 1: SDP のサイズ (($\mathcal{D}_2 : \mathcal{H}^2$) への定式化に基づく)

等式制約本数 (m)		$3K^4/4 - K^3/2 + 9K^2/4 + K/2$
変数行列の ブロック構造 (n)	PQG	$[1 \times (K(K+1) + 5), K \times 4, K^2 \times 4, K(K-1)/2 \times 2, 2K^2 \times 1]$
	T1T2	$[1 \times (K(K+1) + 5), K \times 4, K^2 \times 4, K(K-1)/2 \times 2, 2K^2 \times 1, K(K-1)(K-2)/6 \times 2, K^2(K-1)/2 \times 4, K^2(3K-1)/2 \times 2]$

表 1 をみると SDP のサイズは電子数 N ではなく基底関数の数 $2K$ に依存しているのが解かる。しかしながら、すべての電子を格納するためには基底関数は電子数以上準備する必要があり ($2K \geq N$)、SDP のサイズは N から独立しているわけではない。

また、ここで改めて記しておくが、 $P, Q, G, T1, T2$ 条件だけでは Γ に関する N -representability 条件を完全には制約できていない。したがって、ここまでに得られており、数値計算の対象でもある ($\mathcal{D}_2 : \mathcal{H}^2$) は、GSE 計算に関する SDP 緩和である。この緩和で正確な GSE にどれだけ近い値を算出できるのか、という点は量子化学からだけでなく SDP の緩和の強さがどれだけか知るとい意味からも重要である。

4 主双対内点法と並列計算による高速求解

前節で定式化された GSE 計算の SDP は標準形になっているため、一般の SDP ソフトウェアで解くことができる。SDP ソフトウェアはさまざまにあるが、その中でも SDPA[21] は入力行列の疎性を有効に利用できる特徴を持っている [7]。SDPA (SemiDefinite Programming Algorithm) は東京工業大学の小島政和氏を中心に、東京電機大学の藤澤克樹氏、東京工業大学の中田和秀氏、Mituhiko Fukuda 氏、小林和博氏と著者が共同開発しているオープンソースソフトウェアであり、

<http://homepage.mac.com/klabtitech/sdpa-homepage/>

からダウンロードできるようになっている。

$(\mathcal{D}_2 : \mathcal{H}^1)$ の E_{ij} などから推測されるように、GSE 計算の SDP の入力行列は一般に要素が 0 になることが多く極めて疎であり、SDPA の特徴が十分に発揮される。しかしながら、 $2K$ が 24 を越える頃の SDP になると、メモリ使用量や計算時間などの点から 1 台の PC では扱うことが難しいサイズとなってしまふ。たとえば、 $2K = 28$ の時の SDPA のメモリ使用量はおよそ 8.6 GB である。

このような超大規模な SDP を扱うために開発されたソフトウェアが SDPA の並列版である SDPARA (SDPA paRAllel version) [22] である。SDPARA は主に PC-cluster 上で実行されており、分散メモリによる広大なメモリ空間の利用と並列計算による大幅な計算時間短縮という PC-cluster の持つ 2 つのメリットを最大限に受けている。ここでは、SDPARA がどのように SDP を並列計算で解いているかを簡単に見てみることにしよう。

まず、SDPARA およびその基本となる SDPA は主双対内点法を用いて第 3 節の主双対ペア $(\mathcal{P} - \mathcal{D})$ を同時に解いている。主双対内点法のフレームワークは以下のようにまとめられる (詳細は、[11] の論文や [20] などのサーベイを参照)。

主双対内点法のフレームワーク

Step 1 初期点 (X^0, Y^0, z^0) を $X^0 \succ O, Y^0 \succ O$ を満たすように取る。 β を $0 < \beta < 1$ とする範囲に取り、 $k = 0$ とする。

Step 2 (X^k, Y^k, z^k) が最適性条件に基づく終了基準を満たせば終了する。

Step 3 探索方向 (dX, dY, dz) を計算する。

Step 4 $X^k + \alpha dX \succeq O, Y^k + \alpha dY \succeq O$ を満たす最大の $\alpha \in (0, 1)$ を計算する。

Step 5 $(X^{k+1}, Y^{k+1}, z^{k+1}) \leftarrow (X^k, Y^k, z^k) + \beta \alpha (dX, dY, dz), k \leftarrow k + 1$ とし、Step 2 へ戻る。

このフレームワークでもっとも重要なのは探索方向 (dX, dY, dz) の計算であるが、修正ニュートン法を用いると、この計算は次の Schur complement equation を解くことに帰着される。

$$Bdz = g \tag{6}$$

ここで、 $B \in \mathbb{S}^m, g \in \mathbb{R}^m$ の要素は (X^k, Y^k, z^k) の添字 k を省略して書くと

$$B_{ij} = (XA_iY^{-1}) \bullet A_j, \quad g_i = p_i - A_i \bullet ((R - XD)Y^{-1}) \quad (7)$$

となる。ただし、 $p_i = b_i - A_i \bullet X, D = C - \sum_{i=1}^m A_i y_i, R = \beta^*(X \bullet Y)/n - XY, \beta^*$ は 0 から 1 の定数である。

SDPA の特徴は A_i, A_j の疎性を活用した B の高速計算である [7]。大まかにいうと、 A_i が密、中間、疎の計算のそれぞれに対応して B の i 行目の計算をそれぞれ $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \mathcal{F}_3$ という別々の計算方法を採用している。 A_1, A_2, \dots, A_m の密度が降順になっているときの B のそれぞれの要素の計算する方程式を表したのが図 1 である。ただし、 B は常に対称行列であるため、図 1 では上三角のみを計算している。

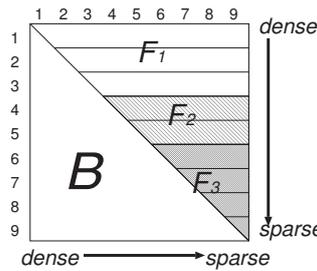


図 1: 行列 B の計算式割り当て

しかしながら、GSE 計算の SDP の場合には T1T2 条件で基底関数の数が増えるところの方法を用いて計算時間を短縮しても、なお B の要素計算のうちの \mathcal{F}_3 のところに計算時間の 70% 以上が費やされてしまう。SDPARA では、この B の計算 (7) に並列計算を適用している。

まず、SDPA にある $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \mathcal{F}_3$ の計算式を維持したまま並列計算に移行するために、 B の各行を担当するプロセッサを使用可能な複数プロセッサのうちの一つに限定する。また、 B のサイズは $m \times m$ であるが、量子化学の SDP の場合には、前節にもあるように m が $\mathcal{O}(K^4)$ と著しく大きくなるため、PC-cluster のそれぞれのプロセッサに付随しているメモリ空間に分散して B を保持する必要がある。同一規格の PC で構成された PC-cluster ではそれぞれのプロセッサのメモリはほぼ同じ容量であるため、 B を分散するときもそれぞれのプロセッサに同じ行数を分散させるのが妥当である。

これらの条件を満足するために、SDPARA では図 2 のように B の各行にプロセッサを巡回的に割り当てている。並列計算の実装の詳細は省くが、この部分のアイデア自体はシンプルなものである。しかしながら、 B を並列処理する前に $X, Y^{-1}, A_1, \dots, A_m$ を各プロセッサ上に複製しておくことで、各プロセッサは他のプロセッサと一切通信することなく自分に割り当てられた B の行を専念して計算することができる。このことにより B の要素の計算は、著しく並列効果が高く、ほぼプロセッサの台数分だけ計算時間を短縮できる。特に GSE の SDP では 70% 以上を占める計算を高速化できるため、総計算時間の大幅な短縮が見込める。

また、 B は正定値行列であるため、Schur complement equation (6) を解くために Cholesky 分解を用いると高速である。SDPARA では、この部分に ScaLAPACK [2] の並列 Cholesky

分解を利用している。特に、ScaLAPACK の性能を高められるように B を分散メモリ空間で 2 次元巡回配置に再配置してから並列 Cholesky 分解を適用している (図 3)。

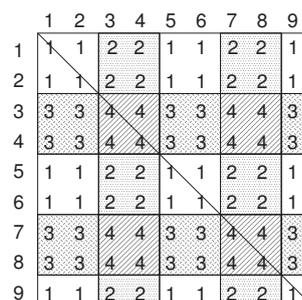
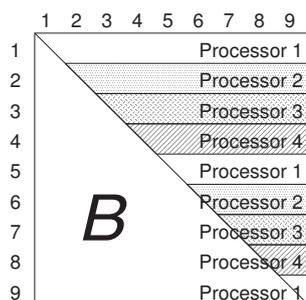


図 2: 行列 B の計算のプロセッサ割り当て 図 3: Cholesky 分解のための 2 次元巡回ブロック配置

次節の数値実験では GSE 計算の SDP を解いたときの SDPARA のパフォーマンスを報告するが、SDPARA は他の一般の SDP に対しても高い並列効果をあげている [22]。なお、SDPARA は並列計算環境を自前で準備していないユーザーでも扱えるようにオンラインソルバーが提供されている。オンラインソルバーは前述の SDPA のホームページからアクセスできるようになっており、並列計算に関する知識がなくても十分使えるように整備されているため、並列ソフトウェアを手軽に扱うことができる。

5 数値実験結果

今回、数値実験として表 2 のような系に対して SDP 緩和を生成し、SDPARA で解いた。ただし、 $2K$ は基底関数の数、 N は電子数、 m は SDP の等式制約の本数、 n_{\max} は変数行列の最大ブロックの次元をそれぞれ示している。なお、SDP の問題は東京大学の中田真秀氏と東京工業大学の Mituhiro Fukuda 氏に提供して頂いた。

表 2: GSE 計算の SDP のサイズ

化学式	$2K$	N	m	n_{\max}	
				PQG	T1T2
CH ₃	16	9	2964	128	736
NH ₄ ⁺	18	10	4743	162	1053
LiF	20	12	7230	200	1450
LiOH	22	12	10592	242	1936
NH	24	8	15018	288	2520
HF	24	10	15018	288	2520
H ₂ O	28	10	27888	392	4018

表 3: Full CI を基準とした Hartree-Fock, CCSD(T), SDP (PQG, T1T2) の数値精度

化学式	Full CI	Δ HF	Δ CCSD(T)	Δ PQG	Δ T1T2
CH ₃	-39.51776	+0.06308	+0.00041	-0.0105	-0.0001
NH ₄ ⁺	-56.48316	+0.08289	+0.00012	-0.0170	-0.0002
LiF	-106.44379	+0.07067	-0.00083	-0.0016	-0.0002
LiOH	-82.64842	+0.09402	-0.00051	-0.0086	-0.0006
NH	-54.96440	+0.11495	+0.00437	-0.0174	-0.0005
HF	-100.16092	+0.13832	+0.00032	-0.0116	-0.0003
H ₂ O	-76.15576	+0.14645	+0.00055	-0.0187	-0.0004

GSE の数値的な精度を比較する際、今回は Full CI を基準点としてそこからどれだけの差が生じているかで表現した。数値実験の結果を Hartree-Fock (HF), Coupled Cluster expansion using Single and Double excitations with perturbational treatment of Triples (CCSD(T)), SDP の P, Q, G 条件 (PQG), SDP の $P, Q, G, T1, T2$ 条件 (T1T2) について Full CI からの差をまとめたのが表 3 である。CCSD(T) は量子化学の分野で数値的に信頼されている手法の一つであり、化学的精度である 0.0016 Hartree/mol (1kcal/mol) より良い精度の結果が得られる。これと同等以上の数値を出せることが数値的にはひとつの目安とされる。なお、HF は理論的に Full CI よりも高いエネルギーを計算することが解かっているため、符号はプラスであり、逆に、SDP による方法は Full CI よりも低いエネルギーを計算するため、符号はマイナスとなる。また、単位は Hartree ($1\text{Hartree} = 4.36 \times 10^{-18}$ Joule) である。

表 3 から、PQG 条件を付加した SDP による手法は Hartree-Fock と比較して、十分に Full CI に近付いていることが解かる。さらに、 $T1, T2$ を付け加えると精度がかなり向上し、Full CI と有効数字で 6 桁以上一致する。これは、CCSD(T) と比較してもまったく遜色ない数値精度を保証できていることを示しており、GSE 計算において $P, Q, G, T1, T2$ 条件が強力な SDP 緩和を構成していることを意味している。なお、表 3 については、SDP のサイズにかなりの隔りがあるため、CH₃ などは単体のプロセッサ上の SDPA、H₂O などは PC-cluster 上の SDPARA など異なる計算環境を利用しており計算時間は本稿には載せないこととする。

次に並列計算の観点から、表 2 の中の LiOH, HF, NH に対して、プロセッサ数を変えながら解くのにかった計算時間をまとめたのが、表 4 である。ただし、LiOH, HF は PQG, NH は T1T2 である。このため、HF と NH は $2K$ が同じで m も同じだが、SDP の変数行列のサイズ n が異なっている。表 4 の中で、ELEMENTS とあるのは (7) の B の計算にかかった時間であり、CHOLESKY は並列 Cholesky 分解に要した時間である。なお、実験環境は東京電機大学の藤澤克樹氏の協力のもと、産業技術総合研究所の PC-cluster P32 を使用した。P32 の各 PC は CPU として Opteron 246 (2.0GHz) を 2 個搭載し、メモリは 6GB である。なお、LiOH, HF は 64 台で十分高速に計算できたため 128 台以上で計算しておらず、逆に NH では計算時間がかかり過ぎるために 32 台以下で計算していない。また、PC-cluster を占有して実験を行っているのではないため計算時間もその影響を受けているが、SDPARA の定性的な性能を把握するには十分な情報を得ている。

表 4: SDP の計算時間 (単位は秒)

問題名		1 台	4 台	16 台	64 台	128 台	256 台
LiOH (PQG)	総計算時間	14250	3514	969	414		
	ELEMENTS	6150	1654	308	84		
	CHOLESKY	7744	1186	357	141		
HF(PQG)	総計算時間	47483	8939	2549	1120		
	ELEMENTS	16719	4390	706	237		
	CHOLESKY	20995	3395	983	331		
NH(T1T2)	総計算時間				66015	37028	24499
	ELEMENTS				47416	19958	9875
	CHOLESKY				820	362	285

並列効率については、LiOH, HF の SDP の計算時間を「2 台のときに 2」を基準として何倍高速化されたかのスケーラビリティを図 4, 図 5 にまとめた。64 台のときに全体としてそれぞれ 33 倍, 29 倍の高速化を得ているが、特に ELEMENTS の部分の並列効率が極めて高く、理想的な並列計算を行えていることが解かる。これは、前節で説明したように ELEMENTS ではプロセッサ間の通信がまったく必要でないことに起因している。また、HF と NH の計算時間を比較すると $T1, T2$ 条件を追加すると ELEMENTS により多くの時間がかかることがわかるが、この部分の並列計算で大幅に高速化できるので、より高い並列効果が得られている。なお、NH の SDP を 1 つのプロセッサで計算したと想定すると (実際にはメモリの関係で解くことは難しい)、その計算時間は約 22 日となる。つまり、SDPARA の導入により 22 日間の計算を 7 時間に短縮できていると推測できる。

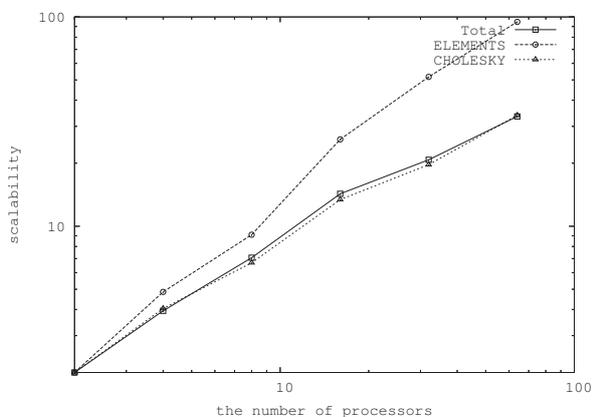


図 4: LiOH の計算時間のスケーラビリティ

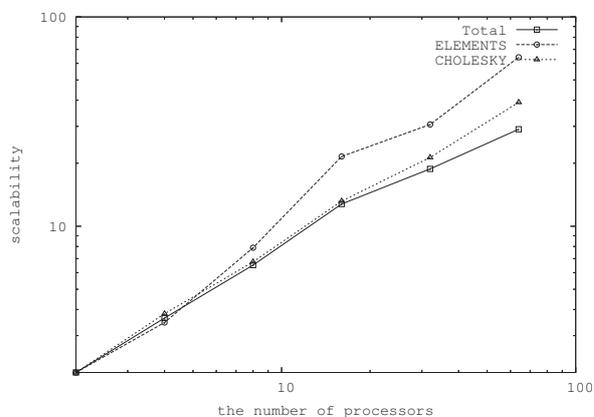


図 5: HF の計算時間のスケーラビリティ

6 おわりに

数値実験で示されたように、GSE の計算の SDP 緩和では非常に高い精度を得られるだけでなく、並列計算により短時間で計算することも可能である。このことから SDP 緩和は量子化学の新たな計算手法になりうると言える。本稿では GSE の計算のみを扱ったが、他に双極子モーメントなども同じフレームワークで計算することができ、今後は様々な対象へと適用されていくであろう。

本稿では、GSE の計算という課題に対して、量子化学から数理最適化、並列計算までの各分野の成果が相互作用していることを見てきた。複数分野の連携という点からも非常に興味深い研究対象と考えている。

謝辞

発表の機会をくださったオーガナイザーの吉瀬章子先生、有難うございました。また、中田真秀氏と Mituhiro Fukuda 氏には、注意深く原稿を読んで頂き、数多くの修正点、改良点の意見を頂きました。このお三方を含め、多くの皆さまのご協力なくしては、本稿は完成には至りませんでした。この場を借りて、感謝の意を記します。Tante Grazie.

参考文献

- [1] J. Binkley, R. Whiteside, R. Krishnan, R. Seegar, H. Schlegel, D. Defrees and J. Pople, *Gaussian 80*, program #406, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University.
- [2] L. Blackford, J. Choi, A. Cleary, E. D’Azevedo, J. Demmel, I. Dhillon, J. Dongarra, S. Hammarling, G. Henry, A. Petitet, K. Stanley, D. Walker and R. C. Whaley: *ScaLAPACK Users’ Guide*, (Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 1997).
- [3] E. Brown and H. Rabitz : Some mathematical and algorithmic challenges in the control of quantum dynamic phenomena, *Journal of Mathematical Chemistry*, **31** (2002), 17–61.
- [4] A. Coleman: Structure of Fermion Density Matrices, *Reviews of Modern Physics*, **35** (1963), 668–689.
- [5] R. Erdahl: Representability, *International Journal of Quantum Chemistry*, **13** (1978), 697–718.
- [6] R. Erdahl: Two Algorithms for the lower bound method of reduced density matrix theory, *Reports on Mathematical Physics*, **15** (1979), 147–162.
- [7] K. Fujisawa, M. Kojima and K. Nakata: Exploiting Sparsity in Primal-Dual Interior-Point Methods for Semidefinite Programming, *Mathematical Programming*, **79** (1997), 235–253.

- [8] C. Garrod and J. Percus: Reduction of the N -Particle Variational Problem, *Journal of Mathematical Physics*, **5** (1964), 1756–1776.
- [9] C. Garrod, M. Mihailović and M. Rosina: The variational approach to the two-body density matrix, *Journal of Mathematical Physics*, **16** (1975), 868–874.
- [10] L. Kijewski: Strength of the G-matrix condition in the reduced-density-matrix variational principle, *Physical Review A*, **9** (1974), 2263–2266.
- [11] M. Kojima, S. Shindoh and S. Hara: Interior-point methods for the monotone semidefinite linear complementarity problems, *SIAM Journal on Optimization*, **7** (1994), 86–125.
- [12] P. Löwdin: Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction, *Physical Review*, **97** (1955), 1474–1489.
- [13] M. Mihailović and M. Rosina: The Variational Approach to the Density Matrix for Light Nuclei, *Nuclear Physics A*, **237** (1975), 221–228.
- [14] S. Nagase, K. Hirao: *Developements in Molecule Theory, (Japanese)* (Iwanami Shoten, Tokyo, 2002).
- [15] M. Nakata, H. Nakatsuji, M. Ehara, M. Fukuda, K. Nakata and K. Fujisawa: Variational calculations of fermion second-order deduced density matrices by semidefinite programming algorithm, *Journal of Chemical Physics*, **114** (2001), 8282–8292.
- [16] Yu. Nesterov and A. Nemirovskii: *Interior Point Polynomial Methods in Convex Programming: Theory and Applications*, (Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 1994).
- [17] J. von Neumann: *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, (Princeton Univ. Press, Princeton, 1955).
- [18] M. Schmidt, K. Baldridge, J. Boatz, S. Elbert, M. Gordon, J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. Nguyen, S. Su, T. Windus, M. Dupuis and J. Montgomery: General Atomic and Molecular Electronic Structure System, *Journal of Computational Chemistry*, **14** (1993), 1347–1363.
- [19] A. Szabo and N. Ostlund: *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*, (Dover Publications Inc, New York, 1996).
- [20] M. Todd: Semidefinite optimization, *Acta Numerica*, **10** (2001), 515–560.
- [21] M. Yamashita, K. Fujisawa and M. Kojima: Implementation and Evaluation of SDPA6.0(SemiDefinite Programming Algorithm 6.0), *Optimization Methods and Software*, **18** (2003), 491–505.

- [22] M. Yamashita, K. Fujisawa and M. Kojima: SDPARA: SemiDefinite Programming Algorithm paRAAllel version, *Parallel Computing*, **29** (2003), 1053–1067.
- [23] Z. Zhao, B. Braams, M. Fukuda, M. Overton, and J. Percus: The reduced density matrix method for electronic structure calculations and the role of three-index representability, *Journal of Chemical Physics*, **120** (2004), 2095–2104.