Известия ТСХА, выпуск 4, 1985 год

УДК 539.192

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЛАНЦОША ПРИ РЕШЕНИИ НЕАДИАБАТИЧЕСКОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЗАДАЧИ

В. И. БАРАНОВ, Ю. В. НЕФЕДОВ

(Кафедра физики)

Одним из наиболее универсальных методов решения квантово-химических задач является вариационный метод [4]. Вариационное решение задачи сводится к вычислению матричных элементов гамильтониана рассматриваемой молекулы в некотором базисе вариационных функций, формированию вариационной матрицы и ее последующей диагонализации. Существенное значение имеет выбор базиса; базисные функции должны быть максимально близки к искомым волновым функциям задачи, так как в противном случае размерность базиса и соответственно вариационной матрицы существенно возрастает и может достигать нескольких тысяч и более, что приводит к необходимости обработки на ЭВМ матриц очень высокого порядка.

Однако далеко не всегда при вариационном решении квантово-химических задач можно выбрать оптимальный набор базисных функций, при котором задача сведется к диагонализации матрицы (одной или нескольких) невысокого порядка (200÷300). В связи с этим возникает необходимость развития методов диагонализации и обработки матриц высокого порядка (1000 и более) и их реализации на современных ЭВМ.

При вариационном решении неадиабатической электронно-колебательной задачи [2] в качестве базисных удобно выбрать электронно-колебательные функции $\Phi_{nv}=\Psi_n=\varphi_v$, где электронные ($\Psi_n$) и колебательные ($\varphi_v$) составляющие представляют собой решение адиабатической чисто электронной и колебательной (в основном электронном состоянии) задачи. Данный базис, по-видимому, является оптимальным (или близким к нему), но его размерность очень высока и, например, для 3—4-атомных молекул равна 1500 и более (число колебательных обертонов составляет 7—10, возбужденных электронных состояний — 5—7) [1].

Несмотря на высокую разреженность вариационной матрицы (95 %) и характерную ленточную структуру [1], разбивка матрицы на невзаимодействующие блоки невысокого порядка не достигается. Размерность отдельных блоков для малых 3—4-атомных молекул — порядка 500 и более, что не позволяет хранить и обрабатывать их целиком в оперативной памяти ЭВМ среднего класса. Единственная операция, которая

возможна для матриц таких размеров, — это их умножение на вектор. Данную операцию можно осуществить и над «сжатой» матрицей, для которой в памяти ЭВМ хранятся только ненулевые элементы, что особенно важно, поскольку рассматриваемая матрица является высокоразреженной. Причем для симметричных матриц (как в нашем случае) в этом массиве может быть записан только ее верхний или нижний треугольник. Для умножения на вектор матрица может вызываться в оперативную память ЭВМ по частям. Такой способ умножения не накладывает практически никакого ограничения на размеры диагонализуемой матрицы.

Принцип умножения матрицы на вектор лежит в основе алгоритма Ланцоша, впервые предложенного автором в [7], как итерационный метод нахождения нескольких собственных значений и собственных векторов больших матриц. Однако из-за неустойчивого поведения алгоритма в вычислительном процессе этот метод не мог конкурировать с появившимися позже методами Гивенса [5] и Хаусхолдера [6]. Между тем после выяснения особенностей, определяющих устойчивость алгоритма Ланцоша, авторами работы [8] был предложен очень эффективный метод «выборочной ортогонализации», который позволил алгоритму Ланцоша «конкурировать» с методом Хаусхолдера (по скорости и точности нахождения нескольких собственных значений даже для небольших ~ 150 разреженных матриц).

Алгоритм Ланцоша с выборочной ортогонализацией был реализован нами в виде фортран-программ для ЕС ЭВМ. Данный комплекс программ позволяет диагонализировать матрицы при решении неадиабатической спектральной задачи, размеры невзаимодействующих блоков которых достигают $N=8000$.

Программа LANSO 3000 может диагонализировать матрицы до 3000-го порядка и находить от 6 (для $N=3000$, где N — размерность матрицы) до $2\sqrt[3]{N}$ (для $N<736$) пар собственных значений с каждого конца спектра. Все нужные собственные векторы хранятся в оперативной памяти в одномерном массиве, длина которого определяется возможностями оперативной памяти ЭВМ и составляет для этого варианта программы 40 000. Программа LANSO 3000 требует 500К оперативной памяти ЭВМ.

Для контроля ортогональности векторов Ланцоша на каждом шаге итераций вычисляется произведение $q^*_1 q_j$ (где $q_1 q_j$ — векторы Ланцоша; j — номер шага), и при превышении заданного порога, определяемого как $100 q^*_1 q_2$, т. е. в 100 раз превышающего минимально возможную неортогональность, алгоритм делает остановку, во время которой вычисляются собственные значения и собственные векторы сформированной к этому шагу трехдиагональной матрицы. Для экономии оперативной памяти на этом шаге собственные векторы трехдиагональной матрицы вычисляются с помощью обратной итерации со сдвигом по Релею [3].

Быстрота нахождения собственного вектора зависит от точности начального приближения, поэтому в нашей программе особое внимание уделяется нахождению нулевого приближения собственного вектора. Как правило, в качестве нулевого приближения берется либо случайный единичный вектор, либо вектор, определяемый соотношением

$$\{1,\ \chi_1(\theta)/\beta(1),\ \ldots\ \chi_{n-1}(\theta)/[\beta(1)\times \times\beta(2)\ldots\beta(n-1)]\}, \qquad (1)$$

где $\chi_1(\theta),\ \ldots\chi_{n-1}(\theta)$ — последовательноость характеристических многочленов трехдиагональной матрицы; $\beta(i)$ — наддиагональные элементы матрицы. Однако для нахождения собственного вектора с заданной точностью первым способом требуется большое количество инерации. Приближение к собственному вектору, полученное вторым способом, может быть ортогональным точному вектору. Наш алгоритм вычисляет нулевое приближение способом, который обеспечивает хорошую точность нулевого вектора. Наряду с собственными значениями трехдиагональной матрицы находятся также некоторые из компонент точного собственного вектора $[j_0/2]$, $[j_0/2]+1$, j_0, где j_0 — номер шага остановки. Эти компоненты можно найти при незначительных дополнительных затратах времени и оперативной памяти ЭВМ. По первым двум компонентам строится собственный вектор нулевого приближения по формулам, аналогичным (1):

$$s(i) = -\{s(i-1)\cdot[\alpha(i-1)-\theta]+ +\beta(i-1)\,s(i-2)\}/\beta(i)\ \ i=[j_0/2+ +2,\ \ldots\ j_0,$$

$$s(i) = -\{s(i+1)\cdot[\alpha(i+1)-\theta]+ +\beta(i+2)\,s(i+2)\}/\beta(i+2)\ \ i=[j_0/2]- -1,\ \ldots\ 1,$$

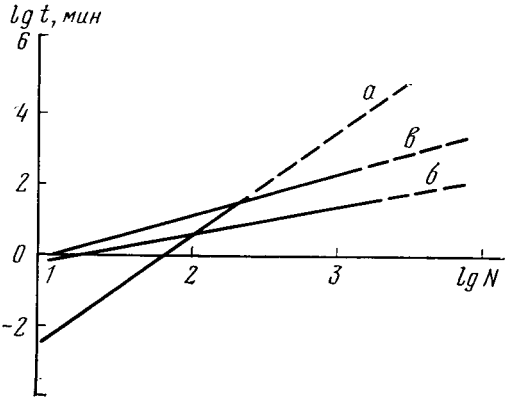
где $\alpha(i)$ — диагональные элементы матрицы.

Часто уже такой вектор нулевого приближения дает отношение Релея, практически совпадающее с собственным значением, и он не уточняется. Последние компоненты собственных векторов трехдиагональной матрицы позволяют получить информацию о сходимости пар Ритца (т. е. приближенных значений собственных чисел и собственных векторов, получившихся на j_0-м шаге рекурсии) к собственным парам исходной матрицы. Для векторов, у которых последние компоненты меньше 10^{-6}, вычисляются векторы Ритца исходной матрицы, и ортогонализация векторов Ланцоша производится только к этим векторам. Такая же ортогонализация производится и на j_0+1 шаге. После остановки рекурсия Ланцоша возобновляется и ортогональность контролируется по произведению $q^*_{j_0} q_j$.

Эффективность выборочной ортогонализации можно проиллюстрировать на следующем примере. Для нахождения двух наименьших собственных значений неадиабатической матрицы 631-го порядка с точностью 10^{-8} алгоритму потребовалось сделать 101 шаг, при этом неортогональность векторов Ланцоша не превысила 10^{-4}. Если же собственные значения вычисляются с помощью простого алгоритма Ланцоша (без переортогонализации), то формируются дубликаты пар Ритца, затрудняющие анализ спектра матрицы. Таким образом, использование выборочной ортогонализации в методе

Ланцоша позволяет без существенного увеличения времени счета вычислять с высокой точностью не только собственные значения, но и собственные векторы матрицы.

В результате проведения систематических расчетов для неадиабатических матриц различного порядка была эмпирически найдена зависимость времени диагонализации от размеров матрицы $t=kN^{0,8}$, где k зависит от быстродействия используемой ЭВМ и структуры матрицы, например для ЕС-1033 и вариационной матрицы одного электронного состояния $k=0,1$. Аналогичная зависимость получена и при диагонализации методом Хаусхолдера: $t=k'N^{2,7}$. Для матриц произвольного вида оценка быстродействия этих алгоритмов дает соответственно $t\sim\eta N$ (при числе шагов, равном N) и $t\sim N^3$, где η — число ненулевых элементов матрицы [3, 7]. Отклонение от теоретической зависимости в первом случае связано с нахождением части спектра матрицы, а во втором — с увеличением разреженности матрицы при возрастании ее порядка. Время диагонализации методом Хаусхолдера резко возрастает и становится неприемлемым по экономическим соображениям для матриц порядков более 1000 (даже при наличии ЭВМ с соответствующей памятью); графически это представлено на рисунке.



Эмпирически полученная зависимость времени диагонализации и размерности разреженной (около 95 %) вариационной неадиабатической матрицы.

а — метод Хаусхолдера для всего спектра; *б* — метод Ланцоша для 5 нижних собственных значений; *в* — метод Ланцоша для всего спектра (ЭВМ ЕС-1033; FORTRANH, OPT-2).

Значительное различие во времени диагонализации в зависимости от порядка матрицы объясняется, во-первых, тем, что методом Ланцоша находится не весь спектр собственных значений, во-вторых, тем, что в данном случае работа ведется только с ненулевыми элементами разреженной матрицы, которые записаны в сплошном массиве, и их количество составляет всего несколько процентов от общего числа элементов. При диагонализации методом Хаусхолдера матрица хранится в оперативной памяти полным массивом и, даже если она разреженная, алгоритм обрабатывает все ее элементы, в том числе и нулевые, на что требуется существенно больше машинного времени. При переходе к заполненным матрицам время работы алгоритма Ланцоша приближается к времени диагонализации методом Хаусхолдера ($t\sim\eta N=N^3$, так как $\eta\sim N^2$). Преимущества метода Ланцоша возрастают с увеличением размеров разреженной матрицы. И если нужно найти несколько крайних собственных значений (как правило, в вариационной задаче ограничиваются уточнением нескольких нижних уровней энергии), то алгоритм Ланцоша работает быстрее уже для матрицы 120-го порядка (рисунок). Точность получающихся собственных значений и собственных векторов может легко контролироваться, так как алгоритм Ланцоша итерационный. В связи с этим в разработанном комплексе программ предусмотрена возможность задавать пользователем требуемую точность диагонализации, при которой обеспечивается получение собственных значений, гарантированно лежащих в некотором заранее известном интервале ошибок.

Возможность управления точностью преобразования вариационной матрицы имеет важное значение, так как, с одной стороны, выбираемая квантово-химическая модель решаемой задачи отличается от истинной в силу ряда определенных, используемых при выборе этой модели, приближений и, следовательно, нет необходимости решать задачу с более высокой точностью; с другой, скорость алгоритма Ланцоша существенно зависит от требуемой точности диагонализации. Например, при уменьшении необходимой точности расчета электронно-колебательных переходов с 10 до 100 $см^{-1}$ время счета уменьшается в 1,5 раза.

Вторая программа комплекса LANSO 8000 может работать с матрицами до 8000-го порядка и в отличие от предыдущей более активно использует внешнюю память. Например, все векторы Ритца хранятся во внешней памяти ЭВМ в сжатом виде (ненулевыми элементами) и по мере необходимости вызываются в оперативную память, где производятся их уточнение и ортогонализация к ним векторов Ланцоша. Программа может находить до 90 пар собственных значений и собственных векторов с каждого конца спектра. Реальное время работы программы увеличено по сравнению с предыдущей примерно в 1,4 раза (для матриц аналогичного порядка).

Третья программа комплекса LANSO позволяет находить весь спектр собственных значений большой разреженной матрицы. Программа осуществляет рекурсию Ланцоша до шагов $n>N$, поэтому в получаемой трехдиагональной матрице, помимо «истинных», собственных значений (т. е. собственные значения исходной матрицы), имеется также много «посторонних», которые нужно отсеять. Конечная трехдиагональная матрица T, порядок которой может достигать 10 000 и более, диагонализируется быстродействующим PWK алгоритмом — алгоритмом диагонализации без использования квадратных корней [3]. Для того чтобы отбросить посторонние собственные значения, диагонализируется матрица T_{-1}, полученная из T вычеркиванием первой строки и первого столбца. «Посторонними» считаются те собственные значения, которые совпадают в обеих матрицах в пределах точности вычислений. Далее из матрицы T отбрасываются дубликаты собственных значений. Оставшиеся после тестовой проверки собственные

значения будут «истинными» с точностью, зависящей от параметра рекурсии. Для неадиабатических матриц при точности нахождения собственных значений 10^{-6} ($1\ см^{-1}$) он составляет примерно 2, т. е. для нахождения всех собственных значений матрицы 1000-го порядка необходимо проделать 2000 шагов Ланцоша. Приведем в качестве примера время работы программы LANSO, в последнем случае для ЭВМ ЕС-1045: время, необходимое для построения трехдиагональной матрицы 2000-го порядка, равно 145 мин, время диагонализации матриц T, T_{-1} — 34 мин, тестовая проверка и отсеивание «посторонних» собственных значений — 0,5 мин. Таким образом, полное время диагонализации матрицы 1000-го порядка составило около 3 ч процессорного времени. Заметим, что эта программа не сохраняет векторы Ланцоша, поэтому может находить только собственные значения большой разреженной матрицы.

Проведенные контрольные расчеты показали высокую работоспособность данного комплекса программ для диагонализации больших матриц, возникающих при вариационном решении неадиабатических электронно-колебательных задач, при этом необходимые затраты ресурсов ЭВМ (оперативная память и время) соизмеримы с затратами при решении квантово-химических задач того же уровня сложности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. И., Нефедов Ю. В. Исследование вариационных матриц неадиабатической электронно-колебательной задачи. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 6, с. 172—175. — 2. Грибов Л. А., Прокофьева Н. И. Алгоритм вариационного решения электронно-колебательной задачи в теории молекулярных спектров. — ЖПС, 1979, т. 31, с. 1054—1059. — 3. Парлетт Б. Симметричная проблема собственных значений. Численные методы. М.: Мир, 1983. — 4. Эпштейн С. Вариационный метод в квантовой химии. М.: Мир, 1977. — 5. Givens W. — ORNL-1574. Oak Ridge, Tenn. Oak Ridge National Laboratory, 1954. — 6. Householder A. S. — J. Soc. Ind. Appl. Math., 1958, vol. 6, p. 189—195. — 7. Lanczos C. — J. Res. Nat. Bur. Standards, Sect. B, 1950, vol. 45, p. 225—280. — 8. Parlett B. N., Scott D. S. — Math. Comp., 1979, vol. 33, p. 217—238.

Статья поступила 7 декабря 1984 г.

SUMMARY

The article describes a complexfprogrammes for the ES computer designed for finding proper values and proper vectors of large rarefied matices, realizing the Lanzosh method in various modifications. The complex is applied for solving nonadiabatic electron-oscillating problem by method of variations.