

第一原理实空间并行自适应计算程序设计原理

戴小英, 周爱辉*

中国科学院数学与系统科学研究院计算数学与科学工程计算研究所科学与工程计算国家重点实验室, 北京 100190

* 通信作者. E-mail: azhou@lsec.cc.ac.cn

收稿日期: 2016-03-28; 接受日期: 2016-08-15; 网络出版日期: 2016-10-25

国家自然科学基金(批准号: 11321061, 91330202)、国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号: 2011CB309703)和国家数学与交叉中心资助项目

摘要 第一原理计算是研究物质微观结构不可或缺的手段与工具, 但鲜有成熟的实空间离散软件. 基于我们小组长期以来的研究成果以及 PHG 平台, 研制成了一套第一原理实空间并行自适应计算程序包 RealSPACES. 该程序计算精度高、可扩展性好. 本文将扼要但系统地介绍 RealSPACES 的设计原理及其主要算法.

关键词 电子结构 有限元方法 自适应 特征值问题 并行计算

1 引言

Schrödinger 方程是描述微观物质世界的典型的第一原理数学模型. 第一原理计算指的是不用任何经验参数和实验数据来求解这类方程或其等价模型. 通过第一原理计算, 我们可以探索物质的现象和规律, 预测材料的结构和物性, 进而为新材料的开发和应用提供科学的依据. 第一原理计算已广泛应用于物理学、化学、材料科学、生物医学、药物设计等领域并取得了巨大成功.

由于(定态的) Schrödinger 方程是一高维特征值方程, 难以直接求解, 人们须寻求其简化或等价模型. 电子密度泛函理论则是其中最成功的代表. 通过密度泛函理论^[1], 人们将高维 Schrödinger 方程转化为三维空间上的 Kohn-Sham 方程^[2]. 这样, 基于密度泛函理论的第一原理电子结构计算的核心就转化为求解 Kohn-Sham 方程.

尽管相比于定义在 \mathbb{R}^{3N} 上的 Schrödinger 方程, 定义在 \mathbb{R}^3 上的 Kohn-Sham 方程求解的难度有所降低, 但由于 Kohn-Sham 方程是一含奇性且具有非局域性的非线性算子的特征值问题, 所求特征对个数会随着体系增大而增多, 且特征值重、特征值间间隙多尺度, 其数值求解仍然充满困难和挑战^[3].

现有的 Kohn-Sham 方程的离散格式大体上可分为 3 类: 倒空间方法、局部基集法以及实空间方法. 这些方法各有其优势和不足, 其中倒空间方法和局部基集法研究相对成熟, 目前材料物理或量子化学计算中使用的软件绝大多数都是基于这两类离散格式. 如凝聚态物理中常用的商业软件 Vasp¹⁾、开

1) VASP. <http://www.vasp.at>.

引用格式: 戴小英, 周爱辉. 第一原理实空间并行自适应计算程序设计原理. 中国科学: 信息科学, 2016, 46: 1421-1441, doi: 10.1360/N112016-00075

源软件 Abinit²⁾及 Quantum Espresso³⁾等, 都是采用平面波离散. 而量子化学计算中广泛使用的 Gaussian⁴⁾则采用局部基集法离散. 相对而言, 实空间方法则尚处于发展阶段, 相应软件非常少. 但是近年来, 实空间方法由于具有更好的物理真实性而受到越来越多的关注^[4~6].

我们课题组从 2000 年就开始致力于第一原理计算的实空间离散与程序实现相关研究, 包括有限元离散、有限体离散及相应自适应计算^[7~17]. 基于我们小组长期的研究成果以及科学与工程计算国家重点实验室开发的并行自适应网格平台 PHG (parallel hierarchical grid)⁵⁾, 我们研制了一套第一原理实空间并行自适应计算程序 RealSPACES (real space parallel adaptive calculation of electronic structure). 经过十几年的发展和完善, 我们的程序功能在逐步健全, 计算效率也在逐步提高. 特别要指出的是, 现有的第一原理计算商业或开源软件由于受基函数影响, 通常要么只能进行赝势计算 (如基于平面波离散的软件), 要么只能进行全势计算 (如基于原子轨道基函数方法离散的软件). 与之不同的是, RealSPACES 没有这方面的限制. 我们的程序既能进行赝势计算, 也能方便地进行全势计算.

本文将程序 RealSPACES 背后的设计原理以及使用的一些关键的算法作一较全面的介绍. 鉴于篇幅以及侧重点, 对于模型层面的内容我们不做深入探讨, 只选取我们程序中涉及部分做简单介绍, 包括不同交换关联泛函的适应范围及精度, 不同赝势的特点及适应范围等. 其次, 对于程序实现的具体细节, 我们亦不打算涉及. 关于程序实现技巧及细节, 待时机成熟, 我们会再专门介绍.

2 Kohn-Sham 方程

描述非相对论多电子体系电子结构的基本的数学模型是如下的 Schrödinger 方程^[18]:

$$(T_e + V_{ne} + V_{ee})\psi = E\psi, \quad \text{在 } \mathbb{R}^{3N} \text{ 上,} \quad (1)$$

其中

$$T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2, \quad V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad V_{ne} = \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|},$$

T_e 是电子的动能算符, V_{ne} 是核与电子相互作用算符, V_{ee} 是电子间相互作用算符, M 为原子个数, N 为电子个数, Z_I 是第 I 个原子的原子序数, R_I 是第 I 个原子的位置.

方程 (1) 是一定义在 \mathbb{R}^{3N} 上的高维特征值问题. 除了极少数体系外, 无法直接求解. 因此, 人们需要寻找其等价或简化的可计算模型. 其中最成功的可计算模型包括波函数类方法及密度泛函理论, 前者的核心是求解 Hartree-Fock 方程, 后者的核心则是求解 Kohn-Sham 方程. 我们的 RealSPACES 目前重点关注的是基于密度泛函理论的计算.

密度泛函理论的核心思想是用电子密度而不是电子波函数作为体系的“基本量”. 与波函数不同, 密度只是空间位置的函数. 于是, 原本的高维问题变成了 3 维问题, 其计算复杂度降低了. 电子密度泛函的思想最早可追溯到 1927 年 Thomas 和 Fermi 提出的 Thomas-Fermi 理论^[19~21], 但直到 1964 年密度泛函理论才有了理论基础. 这一理论基础就是 Hohenberg 和 Kohn^[1] 提出著名的 Hohenberg-Kohn 定理和 Hohenberg-Kohn 变分定理. 对包括 Coulomb 势在内的一类外势, 周爱辉在文献 [22] 中给出了

2) ABINIT. <http://www.abinit.org>.

3) Quantum Espresso. <http://www.quantum-espresso.org>.

4) Gaussian. <http://www.gaussian.com/>.

5) PHG. <http://lsec.cc.ac.cn/phg/>.

Hohenberg-Kohn 定理严格的数学证明 (也参见文献 [23]). 基于 Hohenberg-Kohn 定理和 Hohenberg-Kohn 变分定理, Kohn 和 Sham 于 1965 年将原体的多体 Schrödinger 方程转化为一个有效单体问题——Kohn-Sham 方程^[2]. 现今, Kohn-Sham 方法已成为绝大多数第一原理电子结构计算的基础, 被广泛应用于凝聚态和大分子体系的模拟. Kohn 也由于在密度泛函理论上的贡献与 Pople 共同获得了 1998 年的诺贝尔化学奖.

Kohn-Sham 方程是如下的非线性特征值问题:

$$\begin{cases} (-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}(\rho(r))) u_i = \lambda_i u_i, & \text{在 } \mathbb{R}^3 \text{ 上,} \\ \int_{\mathbb{R}^3} u_i(r) u_j(r) dr = \delta_{ij}, & i, j = 1, 2, \dots, N_s, \end{cases} \quad (2)$$

其中

$$\rho = \sum_{i=1}^{N_s} f_i |u_i|^2, \quad V_{\text{eff}}(\rho) = V_{\text{ne}}(\rho) + V_{\text{H}}(\rho) + V_{\text{xc}}(\rho),$$

$$V_{\text{ne}}(x) = - \sum_{j=1}^{N_{\text{atom}}} \frac{Z_j}{|x - r_j|}, \quad V_{\text{H}}(\rho) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr, \quad V_{\text{xc}}(\rho) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho},$$

u_i 为 Kohn-Sham 轨道, ρ 为电荷密度, N_s 为占据态的个数, f_i 为第 i 个态的占据数, N_{atom} 为原子个数, Z_j 为第 j 个原子的原子序数, 而 r_j 为第 j 个原子的位置.

尽管相比于定义在 \mathbb{R}^{3N} 上的 Schrödinger 方程, 定义在 \mathbb{R}^3 上的 Kohn-Sham 方程求解的难度降低, 但它仍然充满许多困难与挑战. 如 Kohn-Sham 方程相应的非线性算子含奇性且具有非局域性, 所求特征对多、特征值重或间隙小且多尺度等^[5].

3 有限维离散

Kohn-Sham 方程 (2) 是一个定义在空间 \mathbb{R}^3 上的一个非线性特征值问题. 注意到, 对孤立体系来说, 基态电荷密度 ρ 是指指数衰减的 (参见文献 [16, 24~27]), 因此求解区域 \mathbb{R}^3 可用某一有界区域 $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ 来近似, 即需要求解如下的非线性特征值问题: 求 $(\lambda, u) \in \mathbb{R} \times H_0^1(\Omega)$ 使得 $\|u\|_{0,\Omega} = 1$ 且

$$\begin{cases} (-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}(\rho))u = \lambda u, & \text{在 } \Omega \text{ 内,} \\ u = 0, & \text{在 } \partial\Omega \text{ 上.} \end{cases} \quad (3)$$

设 Ω 为 \mathbb{R}^3 中的有界连通开集, $\partial\Omega$ 是其边界. 我们使用 Sobolev 空间中的标准记号 $H^s(\Omega)$ 及其相应的范数及半范数^[28, 29], 而 $H_0^1(\Omega) = \{v \in H^1(\Omega) : v|_{\partial\Omega} = 0\}$, 这里 $v|_{\partial\Omega} = 0$ 为迹意义下的.

Kohn-Sham 方程相应的变分形式为: 求 $(\lambda_i, u_i) \in \mathbb{R} \times H_0^1(\Omega)$ 使得 $(u_i, u_j) = \delta_{ij} (i, j = 1, 2, \dots, N_s)$ 并且

$$a(\rho; u_i, v) = \lambda_i (u_i, v), \quad \forall v \in H_0^1(\Omega), \quad (4)$$

这里

$$a(\rho; u, v) = \frac{1}{2} (\nabla u, \nabla v) + (V_{\text{eff}}(\rho)u, v).$$

问题 (4) 定义在无穷维空间 $H_0^1(\Omega)$ 上, 通常我们需要对其作有限维逼近. 具体地, 构造 $H_0^1(\Omega)$ 的有限维子空间 $V_h \subset H_0^1(\Omega)$, 并考虑如下有限维问题 (或称离散问题): 求 $(\lambda_{h,i}, u_{h,i}) \in \mathbb{R} \times V_h$ 使得 $(u_{h,i}, u_{h,j}) = \delta_{ij}$ ($i, j = 1, 2, \dots, N_s$) 且

$$a(\rho_h; u_{h,i}, v_h) = \lambda_{h,i}(u_{h,i}, v_h), \quad \forall v_h \in V_h, \quad (5)$$

这里 $\rho_h = \sum_{i=1}^{N_s} f_i |u_{h,i}|^2$.

根据离散基函数类型的不同, Kohn-Sham 方程的离散方法或 V_h 的构造方法可分为 3 类: 倒空间 (reciprocal space) 方法 (针对周期体系)、原子轨道线性组方法 (linear combination of atomic orbitals) (有时也称局部基集方法) 和实空间 (real space) 方法. 这些方法各有优势和不足, 具体可参考文献 [5], 这里不一一详述.

有限元离散就是一类典型的实空间离散. 记 $\mathcal{T}_h(\Omega)$ 为 Ω 的一个正则协调的有限元网格剖分, 即网格是非退化的且没有悬挂点. 相应网格尺度函数记为 $h(x)$. $h(x)$ 的值为 x 所在单元 T 的直径 h_T . 定义 $S^{h,r}(\Omega)$ 为 Ω 上相应于剖分 $\mathcal{T}_h(\Omega)$ 的一连续函数空间, 它满足对任一函数 $v \in S^{h,r}(\Omega)$, v 限制到每一个单元 T 上是一个次数不超过 r 的多项式, 即

$$S^{h,r}(\Omega) = \{v \in C(\Omega) : v|_T \in P_T^r, \forall T \in \mathcal{T}_h(\Omega)\}, \quad (6)$$

其中 P_T^r 是单元 T 上的 r 次多项式空间. 为简单, 记 $S^{h,r}(\Omega)$ 为 $S^h(\Omega)$. 选 $S^h(\Omega)$ 为标准的 Lagrange 有限元空间, 其基本性质可参见文献 [29]. 令 $S_0^h(\Omega) = S^h(\Omega) \cap H_0^1(\Omega)$.

Kohn-Sham 方程 (4) 的有限元离散格式为: 求 $(\lambda_{h,i}, u_{h,i}) \in \mathbb{R} \times S_0^h(\Omega)$ 使得 $(u_{h,i}, u_{h,j}) = \delta_{ij}$ ($i, j = 1, 2, \dots, N_s$) 且

$$a(\rho_h; u_{h,i}, v_h) = \lambda_{h,i}(u_{h,i}, v_h), \quad \forall v_h \in S_0^h(\Omega). \quad (7)$$

记 $\{\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_{N_s}(x)\}$ 为 $S_0^h(\Omega)$ 的基函数集合. 以下主要是基于有限元离散来介绍相关内容.

4 有效势处理与计算

本节介绍如何处理与计算 Kohn-Sham 方程中的有效势 V_{eff} .

4.1 Hartree 势计算

电子间的静电作用 Hartree 势形式如下:

$$V_{\text{H}}(\rho) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr', \quad (8)$$

通常不直接按上式求解 V_{H} , 而是通过求解方程

$$-\Delta V_{\text{H}} = 4\pi\rho \quad (9)$$

来得到.

在实际计算 Hartree 势时, 涉及到求解区域的选取问题. 由于波函数 ψ 在无穷远处以指数速度趋近于 0 [30], 因此常采取近似的方法, 即如前所述在某有限的区域 Ω 内求解 Kohn-Sham 方程, 而在求解区域以外, 波函数值取为 0. 但对于 Hartree 势 $V_{\text{H}}(\rho)$, 由于它以 $O(\frac{1}{r})$ 的速度趋于 0, 因此如果把它

看作和波函数一样, 只在 Ω 内求解, 那么要很慎重地选择边界条件, 而 Hartree 势在边界上的值是不知道的. 若仍象波函数求解那样取为 0, 则求得的 Hartree 势显然是不够精确的. 为此, 实际计算时常会引入一个正电荷背景 $\rho_c(r)$ [31], 它满足

$$\int_{\Omega} (\rho(r) + \rho_c(r)) dr = 0, \quad (10)$$

$\rho_c(r)$ 产生的势场为 V_c . 从而原来的方程 (9) 的求解转化为求解下面的等价方程:

$$-\Delta \tilde{V} = 4\pi(\rho + \rho_c), \quad (11)$$

而 $V_H = \tilde{V} - V_c$. $\rho_c(r)$ 的选取除了满足上面电中性条件外, 还应满足如下两个条件: 一是 V_c 易求, 最好是有解析表达式; 二是 \tilde{V} 较 V_H 以更快的速度趋于 0. 这样, 可以在不扩大求解区域 Ω 的情况下采用零边值条件就能得到比较精确的结果.

$\rho_c(r)$ 的选取有很多不同的方式. 下面介绍一下 RealSPACES 程序中的两种处理办法.

我们程序提供的方法一为选取正电荷密度 $\rho_c(r)$ 为如下定义的电荷密度 $\rho_I(r)$ 的和 [8]:

$$\rho_I(r) = \begin{cases} \frac{Z_{v,I}}{(\frac{4}{3}\pi r_{c,I}^3)}, & \text{如果 } |r - R_I| < r_{c,I}, \\ 0, & \text{如果 } |r - R_I| \geq r_{c,I}, \end{cases}$$

其中 $r_{c,I}$ 是一个给定的半径, R_I 为第 I 个原子核的位置, $Z_{v,I}$ 为第 I 个原子的电子数 (全势计算) 或价电子数 (赝势计算). 电荷密度 $\rho_I(r)$ 产生的 Coulomb 势场为

$$V_I(r) = \begin{cases} \frac{Z_{v,I}}{|r - R_I|}, & \text{如果 } |r - R_I| \geq r_{c,I}, \\ \frac{3r_{c,I}^2 - |r - R_I|^2}{2r_{c,I}^3} Ne, & \text{如果 } |r - R_I| < r_{c,I}, \end{cases}$$

即

$$\rho_c(r) = \sum_{I=1}^M \rho_I(r), \quad V_c(r) = \sum_{I=1}^M V_I(r).$$

我们程序还提供了如下的选取办法 [31,32]: 相应于每一个原子 I ,

$$\rho_I(r) = -\frac{Z_{v,I}}{(\sqrt{\pi}r_{c,I})^3} \exp\left(-\frac{|r - R_I|^2}{r_{c,I}^2}\right),$$

相应的正电势场为

$$V_I(r) = -\frac{Z_{v,I}}{|r - R_I|} \operatorname{erf}\left(\frac{|r - R_I|}{r_{c,I}}\right),$$

这里 $\operatorname{erf}(x)$ 为误差函数, 其定义如下:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (12)$$

总的电荷密度及势场为

$$\rho_c(r) = \sum_{I=1}^M \rho_I(r), \quad V_c(r) = \sum_{I=1}^M V_I(r).$$

还有很多其他处理办法, 如多极展开等. 我们的程序中也有多极展开处理 [9], 这里就不做具体介绍了.

4.2 交换关联泛函选取

在前面的 Kohn-Sham 方程中, 交换关联能 $E_{xc}(\rho)$ 十分复杂, 没有解析表达式. 在实际计算中, 我们常采用某种近似. 如何选取有效的 $E_{xc}(\rho)$ 的近似表达式对整个 Kohn-Sham 方程的求解起着重要作用. 常见的近似有 X_α 近似, 局域密度近似 (local density approximation, 简称 LDA)、局域自旋密度近似 (local spin density approximation, 简称 LSDA)、广义梯度近似 (generalized gradient approximation, 简称 GGA) 等, 具体可见文献 [33,34]. 关于不同交换关联泛函的精度及适应范围, 属于模型问题, 不是本文的重点, 这里不做具体介绍, 详细可见文献 [35]. 这里只介绍我们程序中目前使用的两种, 即 X_α 近似以及局域密度近似 (LDA). 下一步计划将 Libxc 接入我们的程序, 从而使得我们的程序可以使用更多种类的交换关联泛函.

(1) X_α 近似. 早在 Kohn-Sham 方程提出之前, Slater^[36] 就针对 Hartree-Fock 方法提出了一种交换势的 X_α 逼近. 其基本想法是用简单的局域算子来近似复杂的非局域 Fock 算子, 用均匀电子气模型来进行简化, 得到交换势的如下近似:

$$V_{xc}(\rho) = \frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3}{\pi}\rho\right)^{1/3}, \quad (13)$$

其中 $\alpha \in [\frac{2}{3}, 1]$. X_α 方法没有考虑关联作用, 因此精度不高.

(2) 局域密度近似 (LDA). 对交换关联能的最简单的处理方法就是局域密度近似方法, 它是 Kohn 和 Sham 于 1965 年提出的^[2]. 其基本思想是在局域密度近似中, 可利用均匀电子气密度函数 $\rho(r)$ 来得到非均匀电子气的交换关联泛函. 具体就是假设系统的电荷密度是均匀分布的, 用均匀电子气的交换关联能密度来代替非均匀电子气的交换关联能密度:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(r), r) dr, \quad (14)$$

其中 $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(r), r)$ 表示电荷密度为 ρ 的均匀电子气的交换关联能密度. 相应的交换关联势变为

$$V_{xc}^{LDA}(\rho)(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}(\rho)}{\delta \rho}(r) = \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(r), r) + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(r), r)}{\delta \rho}. \quad (15)$$

于是 Kohn-Sham 方程可写为

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}(\rho)(r) \right) u_i = \epsilon_i u_i. \quad (16)$$

称方程 (16) 为 Kohn-Sham 局域密度近似 (KS-LDA), 通常叫作 LDA 方法. 对均匀电子气, 交换能密度函数

$$\epsilon_x^{\text{hom}}(\rho) = -c_x \rho^{1/3},$$

这里 $c_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$. 关联部分则由 Ceperley 和 Alder 在 1980 年进行的自由电子气的量子 Monte-Carlo 模拟^[37] 给出, 并得到了比较精确的关联能的参数化曲线形式^[38~40].

我们的程序中使用的 LDA, 其交换能密度取为

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}.$$

关联能密度则用 Perdew 和 Zunger^[39] 给出的参数化形式:

$$\epsilon_c(r_s) = \begin{cases} -0.1423/(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s), & \text{如果 } r_s \geq 1, \\ 0.0311 \ln r_s - 0.048 + 0.0020r_s \ln r_s - 0.0116r_s, & \text{如果 } r_s < 1, \end{cases}$$

这里 $r_s = (\frac{3}{4\pi\rho})^{1/3}$. 相应的交换关联势密度则可通过

$$V_{xc}(\rho) = \epsilon_{xc}(\rho) + \rho \frac{d\epsilon_{xc}(\rho)}{d\rho}$$

得到.

4.3 Coulomb 势处理

Kohn-Sham 方程中核与电子间相互作用势 V_{ne} (即 Coulomb 势) 表达式如下:

$$V_{ne}(x) = - \sum_{j=1}^{N_{\text{atom}}} \frac{Z_j}{|x - r_j|}. \quad (17)$$

它是一个奇异算子, 导致波函数在离子实内部区域变化剧烈, 从而使得离散时需要在离子实内部需要用大量函数去逼近.

然而, 在很多情况下, 人们最关心的是价电子, 在原子结合成固体的过程中, 价电子的运动状态发生了很大的变化, 而恰恰是在价电子所在的离子实之间的区域, 波函数变换平滑, 与自由电子的平面波很相近. 由此人们提出赝势的概念, 即在离子实内部, 用假想的势能取代真实的势能.

根据是否用赝势替换真实的 Coulomb 势 V_{ne} , 第一原理计算又分全势计算和赝势计算. 通常基于平面波离散的都是进行赝势计算, 如 Vasp, Abinit 及 Quantum Espresso. 而基于原子轨道基函数方法离散的都是全势计算, 如 Gauss. 我们的程序则既能方便地进行赝势计算, 也能方便地进行全势计算. 下面分别做简单介绍.

进行全势计算时, 即直接处理 Coulomb 势 V_{ne} , 通过自适应网格离散来处理 V_{ne} 的奇性, 从而达到用较少自由度得到高精度离散结果的目的. 关于自适应网格离散方法, 后面的第 7.1 小节将要具体介绍, 这里不再详述. 本小节重点介绍赝势处理.

赝势不是唯一的, 它可以有多种具体形式. 目前, 在第一原理计算中最常用的是 Hamann 等^[41] 提出后又经 Troullier 和 Martins^[42] 进一步发展的模守恒赝势. 此外, 还有超软赝势 (ultrasoft pseudopotential)^[43, 44], 以及一些经验赝势和半经验赝势^[34]. 我们程序中使用的是模守恒赝势^[41, 42], 关于赝势更详细的讨论参见文献 [33].

模守恒赝势的形式如下:

$$V_{\text{ion}}^{\text{PS}} = V_{\text{loc}}(r) + \sum_{l,m} |Y_{lm}(\theta, \phi)\rangle \Delta V_l^{\text{ion}}(r) \langle Y_{lm}(\theta, \phi)|. \quad (18)$$

这里 l 求和一般取到 0 ~ 2 或 3, $|Y_{lm}(\theta, \phi)\rangle$ 为球谐函数,

$$V_{\text{loc}}(r) = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i^{\text{core}} \text{erf}((\alpha_i^{\text{core}})^{\frac{1}{2}} r), \quad (19)$$

$$\Delta V_l^{\text{ion}}(r) = \sum_{i=1}^3 (A_i^l + r^2 A_{i+3}^l) e^{-\alpha_i r^2}, \quad (20)$$

其中 $\text{erf}(x)$ 为误差函数, 其定义见式 (12).

通常称 (18) 为模守恒赝势的非分离形式. 模守恒赝势还可表示成如下的分离形式^[45]:

$$V_{\text{ion}}^{\text{ps}} = V_{\text{loc}}(r) + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{|\psi_{lm}^{\text{ps}}(r, \theta, \phi) \Delta V_l^{\text{ion}}(r) \langle \Delta V_l^{\text{ion}}(r) \psi_{lm}^{\text{ps}}(r, \theta, \phi) |}{\langle \psi_{lm}^{\text{ps}}(r, \theta, \phi) | \Delta V_l^{\text{ion}}(r) | \psi_{lm}^{\text{ps}}(r, \theta, \phi) \rangle},$$

其中 $\psi_{lm}^{\text{ps}}(r, \theta, \phi)$ 为赝波函数.

由于式 (18) 右端第 2 项是非局域项, 用有限元离散时, 它会导致刚度矩阵的稀疏性遭到破坏从而导致矩阵存储量达到 $\mathcal{O}((N_g)^2)$, 这里, N_g 是有限元基函数个数. 我们的程序基于上述两种形式提供了模守恒赝势的两种实现方式. 在这两种实现中, 我们均通过细致分析, 将一个原本可能稠密的矩阵写成了若干个向量 (低阶长方阵) 的乘积形式, 这些长方阵的存储量为 $\mathcal{O}(N_g)$, 从而避免了出现 $\mathcal{O}((N_g)^2)$ 的存储量. 详细可参考文献 [8, 13, 15].

4.4 电荷密度的表示及其相关积分处理

电荷密度 ρ 是整个电子结构计算中最重要的量, 几乎所有其他的物理量都可表示成它的泛函. 根据密度泛函理论, 电荷密度可根据下式由波函数求得

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{k=1}^{N_s} f_k |u_k|^2 = \sum_{k=1}^{N_s} f_k \left| \sum_{i=1}^{N_g} u_k(z_i) \varphi_i \right|^2 \\ &= \sum_{k=1}^{N_s} f_k \sum_{i,j=1}^{N_g} u_k(z_i) u_k(z_j) \varphi_i \varphi_j \\ &= \sum_{i,j=1}^{N_g} \left(\sum_{k=1}^{N_s} f_k u_k(z_i) u_k(z_j) \right) \varphi_i \varphi_j, \end{aligned}$$

即

$$\rho = \sum_{i,j=1}^{N_g} \rho_{ij} \varphi_i \varphi_j, \quad (21)$$

其中 N_g 为基函数个数, N_s 为占据态的个数, f_k 为第 k 个态的占据数. 由于有限元基函数的紧支性, 仅当节点 i, j 在同一个单元 e 内 $\varphi_i \varphi_j \neq 0$, 故有

$$\rho_{ij} = \begin{cases} \sum_{k=1}^{N_s} f_k u_k(z_i) u_k(z_j), & z_i, z_j \text{ 在同一个单元内,} \\ 0, & z_i, z_j \text{ 不在同一个单元内.} \end{cases} \quad (22)$$

记 $\tilde{\rho} = (\rho_{ij})_{N_g \times N_g}$, 这样 $\tilde{\rho}$ 的计算及存储犹如计算质量矩阵一样简单方便.

有了 $\tilde{\rho}$, 就容易知道 ρ 在每一点的值了, 从而可以很方便地计算与 ρ 相关的所有积分.

5 自洽场迭代

Kohn-Sham 方程是一个定义在空间 \mathbb{R}^3 上的非线性特征值问题, 需要通过线性化迭代求解. 这在物理上称为自洽迭代算法. 自洽迭代通常通过密度或有效势迭代来实现. 这里, 只介绍基于密度的自洽迭代. 基于密度的自洽迭代求解步骤一般过程如下:

- (1) 选取初始电荷密度 $\rho_{\text{in}}(r)$;
- (2) 根据 $\rho_{\text{in}}(r)$ 计算有效势 $V_{\text{eff}}(\rho_{\text{in}})$;
- (3) 求解线性特征值问题

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}(\rho_{\text{in}})\right)\psi_i = E_i\psi_i, \quad i = 1, \dots, N_s, \quad (23)$$

并计算新的电荷密度 ρ_{out} ;

(4) 比较 ρ_{in} 和 ρ_{out} , 如果不收敛, 则用某种方法混合 ρ_{in} 和 ρ_{out} , 得到新的电荷密度 ρ_{in} , 回到第 2 步; 否则计算总能和误差, 并计算其他的物理量.

实际计算中常用电荷密度的变化来作为自洽场收敛的判据. 定义

$$F(\rho_{\text{in}}) = \rho_{\text{out}} - \rho_{\text{in}}, \quad (24)$$

如果 $F(\rho_{\text{in}}) = 0$, 那么说明迭代精确自洽. 实际上, 严格自洽是很难做到的. 一般通过判断 $F(\rho_{\text{in}})$ 是否小于某个事先给定的阈值判断是否自洽.

为了方便后面的叙述, 先把问题抽象成一个数学问题. 定义输入电荷密度 ρ_{in} 和输出电荷密度 ρ_{out} 的距离如下:

$$D(\rho_{\text{out}}, \rho_{\text{in}}) = \langle F(\rho_{\text{in}}) | F(\rho_{\text{in}}) \rangle^{1/2} = \langle \rho_{\text{out}} - \rho_{\text{in}} | \rho_{\text{out}} - \rho_{\text{in}} \rangle^{1/2}. \quad (25)$$

要使自洽收敛, 即尽量让 $D \rightarrow 0$. 这样, 自洽迭代最终归结为一个形如下式的优化问题: 求 ρ_{in} 使 $D(\rho_{\text{out}}, \rho_{\text{in}})$ 达到极小, 即

$$\min_{\rho_{\text{in}}} D(\rho_{\text{out}}, \rho_{\text{in}}). \quad (26)$$

自洽迭代方法有多种, 我们程序中提供了如下几种. 它们有各自的优点, 但又都有一定的局限性. 目前, 还没有一种迭代方法能保证对任何系统都是收敛的. 在我们的程序中, 实现了下述所有自洽迭代法. 实际计算中我们发现使用 Pulay 方法收敛性最好.

5.1 简单混合 (simple mixing)

最简单的改进办法是简单混合, 也称阻尼法^[46]. 简单混合只考虑当前的输入电荷密度 ρ_{in}^m , 即令下一步的输入电荷密度 ρ_{in}^m 为

$$\rho_{\text{in}}^{m+1} = \rho_{\text{in}}^m + \alpha F(\rho_{\text{in}}^m),$$

其中 $\alpha \in [0, 1]$ 为一权因子, 它可以为一常数, 也可随迭代过程而变化. 该方法的好处是简单, 而且对一些情形, 只要 α 选取合理 (一般 $\alpha < 0.1$), 一般都会收敛; 但在更多情况下, 即使 α 很小, 迭代也收敛很慢, 或根本就不收敛.

5.2 Pulay 混合法 (Pulay's mixing)

该法又称 Anderson 混合法 (Anderson's mixing), 它是 Anderson^[47] 与 Pulay^[48, 49] 分别独立提出的, 也称为 DIIS (direct inversion iterative subspace). 该方法利用当前迭代步及其前面多步的信息来构造新的输入. 具体做法如下: 设

$$\rho_{\text{in}}^{\text{opt}} = \sum_{i=0}^s \beta_i \rho_{\text{in}}^{m-i}.$$

同样, 设 ρ_{out} 关于 ρ_{in} 是线性的, 即

$$\rho_{\text{out}}^{\text{opt}} = \sum_{i=0}^s \beta_i \rho_{\text{out}}^{m-i}.$$

这里 β_i 满足 $\sum_{i=0}^s \beta_i = 1$. 下面就是如何选取 β_i 使得 $D(\rho_{\text{in}}^{\text{opt}}, \rho_{\text{out}}^{\text{opt}})$ 达到极小. 通过简单计算, 有

$$\beta_i = \frac{\sum_{j=0}^s A_{ji}^{-1}}{\sum_{k,j=0}^s A_{kj}^{-1}},$$

其中 $A_{ij} = (F^{m-i}, F^{m-j})$. 求得 β_j 后, 令下一步的输入电荷密度为

$$\rho_{\text{in}}^{m+1} = \rho_{\text{in}}^{\text{opt}} + \alpha F(\rho_{\text{in}}^{\text{opt}}),$$

其中 $\alpha \in [0, 1]$ 为混合参数, 同样, 它一般根据经验来选取.

也可将前面的 Pulay 混合格式表示成下面的形式, 它具有更好的数值稳定性. 记

$$\begin{aligned} \Delta \rho^i &= \rho_{\text{in}}^{m-i+1} - \rho_{\text{in}}^{m-i}, \quad F^m = F(\rho_{\text{in}}^m), \quad \rho^m = \rho_{\text{in}}^m, \\ \Delta F^i &= F(\rho_{\text{in}}^{m-i+1}) - F(\rho_{\text{in}}^{m-i}), \end{aligned}$$

并令

$$\rho_{\text{in}}^{\text{opt}} = \rho^m + \sum_{i=0}^{s-1} \bar{\beta}_i \Delta \rho^i,$$

这里 $\bar{\beta}_i$ 与 β_i 有一一对应关系. 通过前面类似的分析, 可得到

$$\bar{\beta}_i = - \sum_{j=0}^{s-1} \bar{A}_{ji}^{-1} (\Delta F^j, F^m),$$

其中 $\bar{A}_{ji} = (\Delta F^j, \Delta F^i)$.

而下一迭代步的输入电荷密度为

$$\rho_{\text{in}}^{m+1} = \rho_{\text{in}}^{\text{opt}} + \alpha F(\rho_{\text{in}}^{\text{opt}}) = \rho^m + \alpha F^m + \sum_{i=0}^{s-1} \bar{\beta}_i (\Delta \rho^i + \alpha \Delta F^i). \quad (27)$$

5.3 拟 Newton 方法

我们知道, 自洽迭代最终归为求解问题 (26), 对于这类形如:

$$\min_{x \in \mathbb{R}^n} f(x) \quad (28)$$

的极小问题, 优化中有很多方法专门来求解它, 比如拟 Newton 方法^[50].

用拟 Newton 方法求解问题 (28) 的一般过程如下:

- (1) 给出 $x_0 \in \mathbb{R}^n$, $H_0 \in \mathbb{R}^{n \times n}$, $0 \leq \varepsilon < 1$, $k = 0$;
- (2) 如果 $\|g_k\| \leq \varepsilon$, 则停止; 否则计算 $d_k = -H_k g_k$;
- (3) 沿方向 d_k 作线性搜索: 求 $\alpha_k > 0$, 并令 $x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k$;

(4) 校正 H_k 产生 H_{k+1} , 使得拟 Newton 条件 $H_{k+1}y_k = s_k$ 成立;

(5) $k = k + 1$, 转第 2 步.

这里 g_k 为 $f(x)$ 在 x_k 处的梯度, $y_k = g_{k+1} - g_k$, $s_k = x_{k+1} - x_k$, H_k 为 $f(x)$ 在 x_k 处的 Hessian 阵逆的近似. 不同的拟 Newton 法的差别就是如何由 H_k 产生 H_{k+1} , 其余步骤完全一样. 常见的拟 Newton 方法有对称秩一 (SR1) 校正、DFP 校正、BFGS 校正、PSB 校正等, 具体可参见文献 [50]. 因此, 对于问题 (26), 也可将上述拟 Newton 法搬过来, 只要把前面的 x_k 换成 ρ_{in}^k 即可, 物理上常说的 Broyden 方法^[51,52] 就是这类方法.

一般来说, Broyden 迭代比简单迭代收敛得要快. 但是, 它还是有它的缺陷, 并不是对所有的系统都能收敛, 比如如果初始 ρ_{in}^0 给得不是太好的话则很难收敛.

6 代数求解器

通过有限元离散与自洽场迭代, Kohn-Sham 方程的求解最终归结为一些代数问题的反复求解, 包括线性代数 (边值) 问题和代数特征值问题.

前面讲过, Hartree 势一般通过求解方程 (9) 得到. 通过有限元离散, 式 (9) 最终化为形如:

$$Ax = f \quad (29)$$

的代数方程, 其中 A 对称正定. 在我们的并行轨道更新算法中, 主要计算量也是一些形如式 (29) 的问题的求解. 对于上述系数矩阵对称正定的大规模线性代数问题, 有很多有效的代数求解器, 常见的有 GMRES 方法^[53]、预条件共轭梯度法 (PCG)^[50]、多重网格方法^[54,55] 等. 关于线性代数问题的求解器的更详细更全面的介绍参见文献 [53]. 基于这些解法器, 也发展出了很多相应的软件包, 如 Hypre⁶⁾、PETSc⁷⁾ 等, 涵盖了绝大多数常用的代数解法器. PHG 平台提供了很多现有代数解法器接口, 我们的程序通过 PHG 平台的接口可以很方便地调用现有的绝大多数代数解法器, 但是从我们目前的测试情况来看, 最有效的还是 PCG 方法.

线性化后的 Kohn-Shan 方程经过有限元离散后最终化为如下代数特征值问题

$$Au = \lambda Bu \quad (30)$$

的求解, 这里的 A 对称, B 对称正定, 且 A 和 B 均为大规模稀疏矩阵. 对于大规模广义特征值问题 (30), 目前有很多求解办法 (详细参见文献 [56]), 如 Lanczos 方法^[57]、LOBPCG 方法^[58]、Jacobi-Davidson 方法^[59,60] 等以及由这些方法加以改进得到的方法, 如显式重开始 Lanczos 方法、隐式重开始 Lanczos 方法、块 Jacobi-Davidson 等. 这些方法各有优缺点.

对应于上述求解特征值问题的各种方法, 已发展了相应的软件包, 如: ARPACK⁸⁾ 及其并行版 PARPACK, 它含用来求解大规模对称矩阵特征值问题或广义特征值问题的隐式重开始 Lanczos 方法; JDBSYM⁹⁾, 它所使用的方法是 Jacobi-Davidson 方法, 该软件已发布的目前只有串行版本, 我们已将其进行了并行化; BLOPEX¹⁰⁾, 所使用的是 LOBPCG 方法; 此外还有 PRIMME¹¹⁾, 它包含了几乎所

6) Hypre. <http://acts.nerdc.gov/hypre/>.

7) PETSc. <http://www.mcs.anl.gov/petsc/>.

8) ARPACK. <http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK/>.

9) JDBSYM. <http://www.win.tue.nl/casa/research/topics/jd/software.html>.

10) BLOPEX. <http://www-math.cudenver.edu/~aknyazev/software/BLOPEX/>.

11) Primme. <http://www.cs.wm.edu/~andreas/software/>.

有现有的特征值问题求解器. 这些软件包都已被接入 PHG, 从而为我们的调用提供了很多方便. 从我们的实际经验来看, 目前最稳健的还是 PARPACK.

7 高效离散方法

以上对 Kohn-Sham 方程求解的一些通用处理技术作了简单而系统的介绍. 本节将重点介绍我们程序中使用的一些有别于其他第一原理计算程序的部分, 即高效离散方法. 包括 Kohn-Sham 方程的自适应有限元离散 [8, 10, 13~15, 61~65]、有限体离散 [14, 66, 67]、基于对称性的两层并行离散 [9, 68]、并行轨道更新 [17, 69, 70] 与优化算法 [16, 17, 70~72] 等. 下面将一一介绍. 此外, 我们的程序中还使用了我们曾经提出的局部与并行离散格式, 包括局部高阶有限元离散、双尺度与三尺度局部离散 [8, 73, 74], 以及基于六面体网格的双尺度有限元离散 [7, 9, 10, 75, 76] 等. 具体可见相关文献, 这里不再详述.

7.1 自适应有限元离散

不管是全势计算还是采用赝势计算, Kohn-Sham 轨道在离子实内部剧烈振荡, 而在远离离子实的区域则变化缓慢. Kohn-Sham 方程解的这一特点使得采用多分辨离散或自适应离散非常自然也非常必要.

基于网格加密的有限元自适应方法的基本过程如下 [61, 77~79]:

求解 → 估计 → 标记 → 加密.

- **求解.** 在给定网格上求出原问题的有限元逼近解.
- **估计.** 对给定网格剖分 \mathcal{T}_h , 根据“求解”步求解出来的有限元逼近解, 构造有限元后验误差估计子, 对解逼近的好坏作一个评估.
- **标记.** 根据计算得到的有限元后验误差估计子, 根据某种策略挑选出需要加密的单元, 也就是逼近得不好的单元. 常见的策略包括 Dörfler 加密策略 [80]、最大加密策略 [81, 82] 等.
- **加密.** 给定剖分 \mathcal{T}_k 和标记待加密的集合 \mathcal{M}_k , 将 \mathcal{M}_k 中的单元至少加密一次得到一个新的协调网格剖分 \mathcal{T}_{k+1} .

也就是说, 在某一给定网格上求出有限元逼近解, 由这些有限元解计算后验误差估计子, 根据某种标记策略及所得后验误差估计子找出需要加密的单元, 再根据某种加密方法加密这些单元得到新的网格, 然后在新的网格上再求出有限元逼近解; 重复前面的过程, 直到达到某一事先给定的精度.

将有限元自适应方法的基本思想应用到电子结构计算, 可设计如下的 Kohn-Sham 方程的自适应有限元算法.

- 给定初始网格 \mathcal{T}_0 , 并置 $k = 0$.
- 在 \mathcal{T}_k 上求解 Kohn-Sham 方程 (33).
- 通过逼近解 u_h 的信息计算后验误差指示子.
- 由后验误差指示子及某一标记策略构造子集 $\mathcal{M}_k \subset \mathcal{T}_k$.
- 加密 \mathcal{T}_k 得到新的协调网格 \mathcal{T}_{k+1} .
- 令 $k = k + 1$, 回到第 2 步.

相关研究与探索详见文献 [7, 8, 10, 11, 13~15, 17, 61, 64, 66, 74].

自适应是否有效关键在于是否有一个好的后验误差估计子. 所谓好的后验误差估计子指的是正确反映了逼近解的质量 (误差) 分布情况的后验误差估计子. 我们的程序提供了 3 种后验误差估计子,

包括常见的后验误差估计子——平均型后验误差估计子和残量型后验误差估计子, 以及我们特别提出的基于物理电荷密度的误差估计子.

7.1.1 平均型后验误差估计子

平均型后验误差估计子又称梯度重构型后验误差估计子. 关于特征值问题的平均型后验误差估计工作, 文献 [83] 给出了一种特征值和特征函数的局部平均型后验误差估计, 而文献 [64] 又给出了另一种局部平均型后验误差估计. 这里仅介绍文献 [83] 中的后验误差估计子, 它定义如下:

$$\eta_T = \eta_{T,G} = \|A^{-\frac{1}{2}}(G_h u_h - A \nabla u_h)\|_{0,T}^2, \quad T \in \mathcal{T}_h,$$

这里 $A = \text{diag}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, 局部平均算子 $G_h : S_0^h(\Omega) \rightarrow S^h(\Omega) \times S^h(\Omega)$ 定义如下 (参见文献 [84, 85]):

$$G_h v = \sum_{z \in \partial^2 T^h} (A \nabla v)_z \phi_z, \quad (A \nabla v)_z = \sum_{j=1}^{J_z} \alpha_z^j (A(z) \nabla v)_{T_z^j}, \quad \forall v \in S_0^h(\Omega),$$

其中 $\bigcup_{j=1}^{J_z} T_z^j = \omega_z$, $\sum_{j=1}^{J_z} \alpha_z^j = 1$, $\omega_z = \bigcup_{z \in \bar{T}, T \in \mathcal{T}_h(\Omega)} T$, $\alpha_z^j \geq 0$ (例如, $\alpha_z^j = \frac{1}{J_z} \alpha_z^j = \frac{|T_z^j|}{|\omega_z|}$), J_z 为包含点 z 的单元的个数 (参见文献 [83]).

7.1.2 残量型后验误差估计子

针对 Kohn-Sham 方程设计了如下残量型后验误差估计子 [8, 11, 61]. 对每个特征对 (λ_h, u_h) , 定义单元残量及单元跳量

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_T(u_h) &= H_{\rho_h} u_h - \lambda^h \phi_h, \quad T \in \mathcal{T}_h, \\ J_E(u_h) &= \left(\frac{1}{2} \nabla u_h|_{T^+} \cdot \nu^+ + \frac{1}{2} \nabla u_h|_{T^-} \cdot \nu^- \right) = \left(\frac{1}{2} [[\nabla u_h]]_E \cdot \nu_E \right), \quad E \in \mathcal{E}_h, \end{aligned}$$

这里 E 为单元 T^+ 和 T^- 的公共面, ν^+ 和 ν^- 分别为 T^+ 和 T^- 的外法向, 且有 $\nu_E = \nu^-$.

定义单元误差指示子如下:

$$\eta_h^2(u_h, T) := h_T^2 \|\mathcal{R}_T(u_h)\|_{0,T}^2 + \sum_{E \subset \partial T} h_E \|J_E(u_h)\|_{0,E}^2,$$

从而定义误差估计子 $\eta_h(u_h, \Omega)$ 为

$$\eta_h(u_h, \Omega) := \left(\sum_{T \in \mathcal{T}_h, T \subset \Omega} \eta_h^2(u_h, T) \right)^{1/2}.$$

以上定义了单个特征对相应的后验误差指示子. 在我们的电子结构计算中, 求解 Kohn-Sham 方程时, 所需的特征对个数与系统原子个数成正比, 当系统原子个数达到数百上千个时, 所需的特征对数也将达到成千上万个. 这就提出了下面的问题: 求解多个特征对时如何设计后验误差估计子.

对此, 给出了如下定义方法. 计算每一个特征对相应的后验误差估计子, 用所有特征对的残量型后验误差估计子的和作为新的后验误差估计子, 即

$$\eta_h^2(U_h, T) := \sum_{k=1}^N \eta_h^2(u_{k,h}, T). \tag{31}$$

对于该后验误差估计子, 我们从理论上证明了其有效性和可靠性^[61]. 而对于基于该后验误差估计子得到的 Kohn-Sham 方程自适应有限元算法, 我们也证明了其具有最优收敛阶和拟最优复杂度^[61].

此外, 本文还给出了另外的后验误差估计子方法. 计算每一个特征对相应的后验误差估计子, 用所有特征对的残量型后验误差指示子中最大的一个作为新的后验误差指示子, 即

$$\eta_h(U_h, T) := \max_{k=1, \dots, N} \eta_h(u_{k,h}, T). \quad (32)$$

该误差指示子与前面定义的误差指示子 (31) 等价, 因此相应的理论分析结果亦成立.

本文还给出了其他由单个特征对相应的后验误差指示子信息来进行网格加密的方法, 具体如下: 计算每一个特征对相应的后验误差估计子, 标记单元时, 循环每一个特征对.

- (1) 对每一个特征对:
 - (a) 计算后验误差估计子;
 - (b) 根据某一标记策略标记将要被加密的单元;
- (2) 加密网格得到新的网格.

对于上面的方法, 我们没给出严格分析. 但实际计算中其效果与前面介绍的两种类似.

7.1.3 基于电荷密度的误差估计子

需要指出的是, 以上方法都不能避免要计算所有特征对的后验误差估计子. 这样, 有限元网格就会过度加密, 并导致计算规模过大. 同时, 当特征对数非常多时, 计算后验误差估计子的计算量也是不可忽略的. RealSPACES 中还用了一种新的处理办法. 考虑到在整个计算中, 电荷密度是关键, 其他的一切物理量都是它的泛函, 因此一个好的网格应该是根据电荷密度 ρ 的变化来设计的. 鉴于此, 我们用电荷密度 ρ 的梯度信息来设计后验误差估计子^[8, 14, 66]. 具体如下:

- (1) 计算电荷密度 ρ 在每一个单元的梯度, 以此作为后验误差估计子,

$$\eta_h(u_h, T) = h_T \|\nabla \rho\|_{0,T}.$$

同样, 全局误差估计子定义如下:

$$\eta_h(u_h, \omega) := \left(\sum_{T \in \mathcal{T}_h, T \subset \omega} \eta_h^2(u_h, T) \right)^{\frac{1}{2}};$$

- (2) 根据某一标记策略标记将要被加密的单元;
- (3) 加密网格得到新的网格.

虽然我们还没有从理论上给出证明, 但从实际使用的情况来看, 这样的后验误差估计子效果很好. 而且这样做也有物理意义. 比起前面的办法, 它还有如下的优点: 易于实现, 同时节省了计算量和存储量. 推荐使用该误差估计子.

7.2 对称有限体离散

由有限元方法离散得到的是一个广义特征值问题, 也就是说质量矩阵是非对角的. 我们知道, 广义特征值问题的计算量要远远大于标准特征值问题 (质量矩阵为对角矩阵). 由此, 将针对一类一般二阶椭圆特征值问题的对称有限体离散格式应用到电子结构计算中. 下面以一般二阶椭圆特征值问题为例简单介绍下该格式, 详细可参见文献 [14, 66, 67].

设 Ω 为空间 \mathbb{R}^d 中的凸多边形区域. 考虑如下对称二阶椭圆特征值问题: 找 $(\lambda, u) \in (\mathbb{R} \times H_0^1(\Omega))$, 满足 $\|u\|_{0,\Omega} = 1$ 及

$$\begin{cases} (-\nabla(A(x)\nabla u(x)) + \alpha(x)u(x) = \lambda u(x), & \text{在 } \Omega \text{ 内,} \\ u(x) = 0, & \text{在 } \partial\Omega \text{ 上.} \end{cases} \quad (33)$$

这里 $A(x) = (a_{ij}(x))_{d \times d}$ 为对称正定矩阵, 其元素 $a_{ij}(x) \in W^{1,\infty}(\Omega)$, $i, j = 1, 2, \dots, d$. $\alpha(x) \in W^{1,\infty}(\Omega)$ 且 $\alpha(x)$ 满足一定条件.

设 $\mathcal{T}(\Omega)$ 为区域 Ω 的正则单纯形剖分, $\mathcal{B}^h(\Omega)$ 为其对应的形心对偶网格. 这里考虑线性有限元空间, 仍记为 $S_0^h(\Omega)$. 定义 \mathcal{T} 上的双线性型 $a_h(u, v)$ 如下:

$$a_h(u, v) = \int_{\Omega} (\nabla u)^T A \nabla v dx + \int_{\Omega} I_h(\alpha u) I_h v dx,$$

这里 I_h 为对偶网格 $\mathcal{B}^h(\Omega)$ 上的分片常数插值算子.

求解 (33) 的对称有限体格式可表示如下: 找 $(\lambda^h, u^h) \in (\mathbb{R} \times H_0^1(\Omega))$, 满足 $\|u^h\|_{0,\Omega} = 1$ 及

$$a_h(u^h, v^h) = \lambda^h (I_h u^h, I_h v^h), \quad \forall v^h \in S_0^h(\Omega). \quad (34)$$

格式 (34) 得到如下代数特征值问题:

$$Au = \lambda Bu, \quad (35)$$

其中 $B = (b_{ij}) = (I_h \phi_i, I_h \phi_j)$ 为对角矩阵. 因此其计算量远远低于有限元离散得到的广义特征值问题所需的计算量.

同时, 对于该格式, 还严格证明了其与标准线性有限元有相同的逼近精度, 具体可参见文献 [66,67].

7.3 基于对称性的两层并行离散

当体系或问题具有某种特性, 还可利用这些性质设计高效算法. 我们利用特征值问题的对称性设计分解方法, 将原特征值问题分解为一组特征值子问题^[9,68].

以模型问题来简要描述我们的算法. 考虑如下的特征值问题:

$$\begin{cases} Lu = \lambda u, & \text{在 } \Omega \text{ 内,} \\ u = 0, & \text{在 } \partial\Omega \text{ 上.} \end{cases} \quad (36)$$

假设阶为 k 的有限群 $G = \{R\}$ 是上面特征值问题的一相应的对称群. 记 G 的所有不等价、不可约的酉表示为: $\Gamma^\nu : \nu = 1, 2, \dots, n$, 其中 n 为 G 中类的个数, Γ^ν 的维数为 d_ν . 那么特征值 (36) 可被分解为 $\sum_{\nu=1}^n d_\nu$ 个子特征值问题. 记 $n_{\text{sub}} = \sum_{\nu=1}^n d_\nu$. 对于任一 ν , 相应的 d_ν 个子问题可表示如下:

$$\begin{cases} Lu_l^\nu = \lambda_l^\nu u_l^\nu, & \text{在 } \Omega \text{ 内,} \\ u_l^\nu = 0, & \text{在 } \partial\Omega \text{ 上,} \\ u_l^\nu(Rx) = \sum_{m=1}^{d_\nu} \Gamma^\nu(R)_{lm}^* u_m^\nu(x), & \text{在 } \Omega \text{ 内, } \forall R \in G, \end{cases} \quad l = 1, 2, \dots, d_\nu. \quad (37)$$

假设对式 (36) 需要求解其最小的 N 个特征值及相应特征函数, 离散 (36) 所需自由度数为 N_g . 转化为子问题后, 对每个子问题 (37), 则只需计算其最小的 N/n_{sub} 个特征值及相应特征函数, 且每个

子问题只需存储和计算约化区域中的自由度. 这样描述子问题所需自由度数为 N_g/k , 其中 k 为对称操作数. 通过简单分析我们可知道, 通过将问题 (36) 化为 n_{sub} 个子问题 (37) 的求解后, 所需计算量大大降低. 更为重要的是, 我们的算法具有天然两层并行特性: 由于 n_{sub} 个子问题相互独立, 可以本质并行求解; 对每个子问题, 我们仍然可采用传统并行方法来并行计算. 这一特性使得我们的算法在大规模并行计算机上具有更好的表现.

7.4 并行轨道更新算法

最近我们提出了第一原理电子结构计算的并行轨道更新算法^[17,69]. 该算法避免了传统离散 Kohn-Sham 方程所不可避免的大规模代数特征值问题的求解, 转而求解一系列相互独立的源问题以及一个小规模的特征值问题. 算法大致如下, 具体见文献 [69]:

- (1) 给定初始轨道猜测及初始有限维空间;
- (2) 基于自适应网格加密扩充有限维空间;
- (3) 在扩充后的有限维空间中求解一系列相互独立的源问题以更新每个轨道;
- (4) 在这些更新后的轨道张成的子空间中求解 Kohn-Sham 方程;
- (5) 收敛性检测: 如未收敛则回到第 2 步, 否则结束.

上述算法因为避免了大规模特征值问题的计算, 大大降低了计算量. 更重要的是各个相互独立的边值问题的求解使得算法天然具有两层并行特点. 这一算法大大提高了我们程序的并行可扩展性, 使得我们的程序能更充分利用高性能计算机的计算潜力, 从而使得快速计算更大规模体系成为可能.

该轨道更新方法提供了一多层自洽迭代与并行计算框架. 数值试验表明, 该并行轨道更新方法是值得推荐的电子结构计算模式.

7.5 优化算法

基态电子结构既可通过基于 Galerkin 原理 —— 求解 Kohn-Sham 方程来获得, 也可通过其能量泛函的基于 Ritz 原理计算得到. 我们知道, 基态电子结构的极小化问题为

$$\inf \left\{ E_{\text{KS}}(\mathcal{U}) : \mathcal{U} = \{u_1, \dots, u_N\} \in (H^1(\mathbb{R}^3))^N, \int_{\mathbb{R}^3} u_i u_j = \delta_{ij}, i, j = 1, 2, \dots, N \right\}, \quad (38)$$

其中能量泛函

$$\begin{aligned} E_{\text{KS}}(\{u_i\}) = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla u_i(x)|^2 dx + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{ne}}(x) \rho(x) dx \\ & + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|} dx dy + \int_{\mathbb{R}^3} \mathcal{E}(\rho(x)) dx. \end{aligned}$$

从上述带约束极小化问题出发, 我们还设计了几类优化算法^[16,17,70~72]. 尤其是, 我们借鉴并行轨道更新算法的思想, 提出了电子结构计算的基于 Ritz 原理的并行轨道优化算法. 该算法主要想法是将原来的多变量优化问题化为多个相互独立的单变量优化子问题的求解, 从而使得大多数计算量是本质并行的. 实际计算也显示了我们新的优化方法在电子结构计算中的优势.

8 程序实现概况

实空间离散是基于实空间网格来进行的. 因此, 在实空间计算中, 网格的剖分、网格上有限元基函数的定义、相关矩阵与向量的生成与存储是非常重要的且非常基础的. 实空间计算的并行化本质上也是网格生成、矩阵与向量的存储及运算并行化. 自适应计算中则牵涉到更多更复杂的网格相关操作, 如: 网格的自适应加密时带来负载不平衡. 为提高并行效率, 如何重新负载平衡、并行加密网格上刚度矩阵如何存储、单元刚度矩阵如何合成总刚度矩阵, 等等. 这些问题我们没有直接涉及, 而是交由平台来做. 事实上, 我们的程序是在科学与工程计算国家重点实验室开发的并行自适应网格平台 PHG 上开发的, 包括四面体和六面体有限元.

PHG 是科学与工程计算国家重点实验室张林波研究员领导的小组专门为三维自适应有限元设计的并行程序开发平台, 其核心是分布式的层次网格结构. 目前, PHG 处理的网格对象是三维四面体协调网格及三维六面体网格. PHG 采用 C 语言开发, 基于 MPI 消息传递通信实现并行. PHG 通过面向对象的数据结构以及用户接口实现了带动态负载平衡的并行网格剖分与存储、有限元基函数及并行的矩阵与向量操作等底层支持. 我们则把主要精力集中在对 Kohn-Sham 方程计算的高效离散格式构造, Kohn-Sham 算子的高效实现等方面. 鉴于篇幅, 程序具体实现细节我们不在此详述.

9 总结与展望

基于小组长期以来的研究成果以及 PHG 平台我们研制和发展了第一原理电子结构实空间计算程序 RealSPACES. 该程序现已具备多个功能模块: 利用赝势能有效地计算数千个原子的体系的电子结构和基态总能、利用全势能有效地计算数百个原子的体系、结构优化等.

相比其他电子结构计算软件, RealSPACES 不是现有方法的简单实现. 基于我们自己多年的研究成果, 且随着研究的推进, 不断有更高效率的算法补充进来. 我们的程序具有自己显著的特点——计算精度高、可扩展性好. 我们采用自适应有限元方法来离散 Kohn-Sham 方程, 这样能用较少的自由度便能得到高的计算精度, 且精度随着网格加密而系统提高. 有限元基函数的局部性使得 RealSPACES 的可扩展性优于使用非局域基函数离散的程序. 最近我们提出的电子结构并行轨道更新算法, 避免了大型特征值问题的求解, 并具有天然的两层并行结构, 从而又大大提高了程序的可扩展性. 目前 RealSPACES 在天河 2 号上初步测试已成功扩展到数万个处理器核. 这些特点使得 RealSPACES 在大型体系并行全势计算中的优势尤为突出.

需要指出的是, 由于代码优化问题, 我们算法的优势还没有完全在程序中反映出来. 另外, 我们最近的并行轨道更新算法优势的最大程度发挥还有赖于代数问题解法器的进一步发展. 如何将代码不断优化, 如何设计新的满足我们需求的代数求解器都是我们下一步要考虑的问题.

程序目前仅局限于基于密度泛函理论的第一原理计算, 而在量子化学中广泛使用的波函数类方法, 如基于 Hartree-Fock 方程^[33]及后 Hartree-Fock 方程^[33]的方法, 我们之前关注较少. 目前我们正着手研究基于波函数实空间并行自适应计算. 此外, 第一原理计算的量子 Monte-Carlo 方法中亦有很多还未解决的问题, 也值得我们去研究.

致谢 我们的第一原理电子结构计算研究先后得到国家重点基础研究发展计划、国家高技术研究发展计划、国家自然科学基金委员会 (包括国家杰出青年科学基金、创新群体基金以及重大研究计划等)、中国科学院科学与工程计算国家重点实验室以及中国科学院国家数学与交叉科学中心等多方面

资助. 本文部分内容得益于我们小组的多篇博士论文 (如文献 [8,13,14]). 作者感谢合作者长期的合作, 特别是与复旦大学的龚新高教授以及周爱辉过去和现在的学生的共同探讨.

参考文献

- 1 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*, 1964, 136: B864–B871
- 2 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev A*, 1965, 140: 1133–1138
- 3 Zhou A. Some open mathematical problems in electronic structure models and calculations. *Sci China Math*, 2015, 45: 929–938 [周爱辉. 电子结构模型与计算的若干数学问题. *中国科学: 数学*, 2015, 45: 929–938]
- 4 Beck T L. Real-space mesh techniques in density-function theory. *Rev Mod Phys*, 2000, 72: 1041–1080
- 5 Dai X, Zhou A. Finite element methods for electronic structure calculations. *Sci China Chem*, 2015, 45: 800–811 [戴小英, 周爱辉. 电子结构计算的有限元方法. *中国科学: 化学*, 2015, 45: 800–811]
- 6 Torsti T, Eirola T, Enkovaara J, et al. Three real-space discretization techniques in electronic structure calculations. *Phys Stat Sol*, 2006, B243: 1016–1053
- 7 Chen H. Finite dimension approximations in density functional theory. Dissertation for Ph.D. Degree. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2010 [陈华杰. 密度泛函理论的有限维逼近. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2010]
- 8 Dai X. Adaptive and localization based finite element discretizations for the first-principles electronic structure calculation. Dissertation for Ph.D. Degree. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2008 [戴小英. 第一原理电子结构计算的有限元自适应及局部算法研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2008]
- 9 Fang J. Algorithm study for real-space first-principles calculations. Dissertation for Ph.D. Degree. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2013 [方俊. 第一原理计算的若干实空间算法研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2013]
- 10 Gao X. Hexahedral finite element methods for the first-principles electronic structure calculations. Dissertation for Ph.D. Degree. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2009 [高兴誉. 第一原理计算的若干实空间算法研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2009]
- 11 He L. Study of the first-principles electronic structure calculations: numerical analysis and numerical simulation. Dissertation for Ph.D. Degree. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2012 [何莲花. 第一原理电子结构计算研究: 数值分析与数值模拟. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2012]
- 12 Liu F. The first-principles studies: two-scale finite element discretizations and the calculations of ideal strength. Dissertation for Ph.D. Degree. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2006 [刘芳. 第一原理计算研究: 双尺度有限元组合离散与理想强度分析. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2006]
- 13 Shen L. Parallel adaptive finite element algorithms for electronic structure computing based on density functional theory. Dissertation for Ph.D. Degree. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2005 [沈丽华. 基于密度泛函理论电子结构有限元并行自适应算法. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2005]
- 14 Yang Z. Finite volume discretization based first-principles electronic structure calculations. Dissertation for Ph.D. Degree. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2011 [杨章. 基于有限体积离散的第一原理电子结构计算. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2011]
- 15 Zhang D. The application of finite element method in electronic structure calculations. Dissertation for Ph.D. Degree. Shanghai: Fudan University, 2007 [张笛儿. 有限元方法在电子结构计算中的应用. 上海: 复旦大学, 2007]
- 16 Zhang X. Algorithm study for real-space ground and excited states in first-principles calculations. Dissertation for Ph.D. Degree. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015 [张昕. 第一原理基态与激发态实空间算法和模型研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2015]
- 17 Zhu J. First-principles calculations based on mean-field model and strongly correlated theory. Dissertation for Ph.D. Degree. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014 [朱金伟. 基于平均场模型与强关联理论的第一原理计算. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2014]
- 18 Dirac P A M. *The Principles of Quantum Mechanics*. 4th ed. Oxford: Oxford University Press, 1988
- 19 Fermi E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atomi. *Rend Accad Lincei*, 1927, 6: 602–607

- 20 Fermi E. A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. *Zeit Fur Physik*, 1928, 48: 73–79
- 21 Thomas L H. The calculation of atomic fields. *Proc Cambridge Phil Soc*, 1927, 23: 542–548
- 22 Zhou A. Hohenberg-Kohn theorem for Coulomb type systems and its generalization. *J Math Chem*, 2012, 50: 2746–2754
- 23 Zhou A. *Mathematical Model of Electronic Structure*. Lecture Notes for Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2010 [周爱辉. 电子结构的数学模型. 中国科学院研究生院讲义, 2010]
- 24 Agmon S. *Lectures on the Exponential Decay of Solutions of Second-Order Elliptic Operators*. Princeton: Princeton University Press, 1981
- 25 Gårding L. On the essential spectrum of Schrödinger operators. *J Funct Anal*, 1983, 52: 1–10
- 26 Simon B. Schrödinger operators in the twentieth century. *J Math Phys*, 2000, 41: 3523–3555
- 27 Zhang X, Zhou A. A Singularity-based eigenfunction decomposition for Kohn-Sham equations. *Sci Sin Math*, 2016, 59: 1623–1634
- 28 Adams R A. *Sobolev Spaces*. New York: Academic Press, 1975
- 29 Wang L H, Xu X J. *The Mathematical Theory of Finite Element Methods*. Beijing: Science Press, 2004 [王烈衡, 许学军. 有限元方法的数学基础. 北京: 科学出版社, 2004]
- 30 Almladh C O, von Barth U. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. *Phys Rev B*, 1985, 31: 3231–3244
- 31 Fattebert J L, Nardelli M B. Finite Difference Methods in Ab Initio Electronic Structure and Quantum Transport Calculations of Nanostructures. In: *Handbook of Numerical Analysis*. Amsterdam: Elsevier, 2003
- 32 Fattebert J L, Hornung R D, Wissink A M. Finite element approach for density functional theory calculations on locally-refined meshes. *J Comput Phys*, 2007, 223: 759–773
- 33 Martin R M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004
- 34 Xie X D, Lu D. *Energy Band Theory of Solids*. Shanghai: Fudan University Press, 1998 [谢希德, 陆栋. 固体能带理论. 上海: 复旦大学出版社, 1998]
- 35 He L, Liu F, Hautier G, et al. Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density functional perturbation theory calculations. *Phys Rev B*, 2014, 89: 064305–064320
- 36 Slater J C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys Rev*, 1951, 81: 385–390
- 37 Ceperley D M, Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys Rev Lett*, 1980, 45: 566–569
- 38 Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244–13249
- 39 Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron. *Phys Rev B*, 1981, 23: 5048–5079
- 40 Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Phys*, 1980, 58: 1200–1211
- 41 Hamann D R, Schlüter M, Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys Rev Lett*, 1979, 43: 1494–1497
- 42 Troullier N, Martins J L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B*, 1991, 43: 1993–2006
- 43 Blöchl P E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations. *Phys Rev B*, 1990, 41: 5414–5416
- 44 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892–7895
- 45 Kleinman L, Bylander D M. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys Rev Lett*, 1982, 48: 1425–1428
- 46 Johnson D D. Modified Broyden’s method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Phys Rev B*, 1988, 38: 12807–12813
- 47 Anderson D G. Iterative procedures for nonlinear integral equations. *J Assoc Comput Mach*, 1965, 12: 547–560
- 48 Pulay P. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. *Chem Phys Lett*, 1980, 73: 393–398
- 49 Pulay P. Improved SCF convergence acceleration. *J Comput Chem*, 1982, 3: 556–560
- 50 Yuan Y X, Sun W Y. *Optimization Theory and Methods*. Beijing: Science Press, 1997 [袁亚湘, 孙文瑜. 最优化理论与方法. 北京: 科学出版社, 1997]
- 51 Singh D, Krakauer H, Wang C S. Accelerating the convergence of self-consistent linearized augmented-plane-wave

- calculations. *Phys Rev B*, 1986, 34: 8391–8393
- 52 Srivastava G P. Broyden's method for self-consistent field convergence acceleration. *J Phys A*, 1984, 17: 317–321
- 53 Saad Y. *Iterative Methods for Sparse Linear Systems*. 2nd ed. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2003
- 54 Brandt A. Multilevel adaptative solutions to boundary-value problems. *Math Comput*, 1977, 31: 333–390
- 55 Strakhovskaya L. An iterative method for evaluating the first eigenvalue of an elliptic operator. *USSR Comput Math Math Phys*, 1977, 17: 88–101
- 56 Saad Y. *Numerical Methods for Large Eigenvalue Problems*. New York: Halstead Press, 1992
- 57 Calvetti D, Reichel L, Sorensen D C. An implicitly restarted Lanczos method for large symmetric eigenvalue problems. *Electron Trans Numer Anal*, 1994, 2: 1–21
- 58 Knyazev A V. Toward the optimal preconditioned eigensolver: Locally optimal block preconditioned conjugate gradient method. *SIAM J Sci Comput*, 2001, 23: 517–541
- 59 Dai X, Gao X, Zhou A. An introduction to the Davidson type method and its implementation. *J Numer Methods Comput Appl*, 2006, 27: 218–240 [戴小英, 高兴誉, 周爱辉. 特征值问题的 Davidson 型方法及其实现技术. *数值计算与计算机应用*, 2006, 27: 218–240]
- 60 Sleijpen G L G, van der Vorst H A. A Jacobi-Davidson iteration method for linear eigenvalue problems. *SIAM J Matrix Anal Appl*, 1996, 17: 401–425
- 61 Chen H, Dai X, Gong X, et al. Adaptive finite element approximations for Kohn–Sham models. *Multiscale Model Simul*, 2014, 12: 1828–1869
- 62 Chen H, Gong X, He L, et al. Adaptive finite element approximations for a class of nonlinear eigenvalue problems in quantum physics. *Adv Appl Math Mech*, 2011, 3: 493–518
- 63 Fang J, Gao X, Zhou A. A Kohn-Sham equation solver based on hexahedral finite elements. *J Comput Phys*, 2012, 231: 3166–3180
- 64 Shen L, Zhou A. A defect correction scheme for finite element eigenvalues with applications to quantum chemistry. *SIAM J Sci Comput*, 2006, 28: 321–338
- 65 Zhang D, Shen L, Zhou A, et al. Finite element method for solving Kohn-Sham equations based on self-adaptive tetrahedral mesh. *Phys Lett A*, 2008, 372: 5071–5076
- 66 Dai X, Gong X, Yang Z, et al. Finite volume discretizations for eigenvalue problems with applications to electronic structure calculations. *Multiscale Model Simul*, 2011, 9: 208–240
- 67 Dai X, Yang Z, Zhou A. Symmetric finite volume schemes for eigenvalue problems in arbitrary dimensions. *Sci China Ser A*, 2008, 51: 1401–1414
- 68 Fang J, Gao X, Zhou A. A symmetry-based decomposition approach to eigenvalue problems. *J Sci Comput*, 2013, 57: 638–669
- 69 Dai X, Gong X, Zhou A, et al. A parallel orbital-updating approach for electronic structure calculations. [arXiv:1405.0260](https://arxiv.org/abs/1405.0260). 2014
- 70 Dai X, Liu Z, Zhou A. A parallel orbital-updating based optimization method for electronic structure calculations. [arXiv:1510.07230](https://arxiv.org/abs/1510.07230). 2015
- 71 Dai X, Liu Z, Zhou A. A conjugate gradient optimization method for electronic structure calculations. [arXiv:1601.07676](https://arxiv.org/abs/1601.07676). 2016
- 72 Zhang X, Zhu J, Wen Z, et al. Gradient type optimization methods for electronic structure calculations. *SIAM J Sci Comput*, 2014, 36: C265–C289
- 73 Dai X, Shen L, Zhou A. A local computational scheme for higher order finite element eigenvalue approximations. *Inter J Numer Anal Model*, 2008, 5: 570–589
- 74 Dai X, Zhou A. Three-scale finite element discretizations for quantum eigenvalue problems. *SIAM J Numer Anal*, 2008, 46: 295–324
- 75 Chen H, Liu F, Zhou A. A two-scale higher order finite element discretization for Schrödinger equations. *J Comput Math*, 2009, 27: 315–337
- 76 Gao X, Liu F, Zhou A. Three-scale finite element eigenvalue discretizations. *BIT Numer Math*, 2008, 48: 533–562
- 77 Cascon J M, Kreuzer C, Nochetto R H, et al. Quasi-optimal convergence rate for an adaptive finite element method. *SIAM J Numer Anal*, 2008, 46: 2524–2550
- 78 Chen H, He L, Zhou A. Finite element approximations of nonlinear eigenvalue problems in quantum physics. *Comput*

- Methods Appl Mech Engrg, 2011, 200: 1846–1865
- 79 Dai X, Xu J, Zhou A. Convergence and optimal complexity of adaptive finite element eigenvalue computations. Numer Math, 2008, 110: 313–355
- 80 Dörfler W. A convergent adaptive algorithm for Poisson’s equation. SIAM J Numer Anal, 1996, 33: 1106–1124
- 81 Garau E M, Morin P. Convergence and quasi-optimality of adaptive FEM for Steklov eigenvalue problems. IMA J Numer Anal, 2011, 31: 914–946
- 82 Garau E M, Morin P, Zuppa C. Convergence of adaptive finite element methods for eigenvalue problems. M³AS, 2009, 19: 721–747
- 83 Mao D, Shen L, Zhou A. Adaptive finite algorithms for eigenvalue problems based on local averaging type a posteriori error estimates. Adv Comput Math, 2006, 25: 135–160
- 84 Yan N, Zhou A. Gradient recovery type a posteriori error estimates for finite element approximations on irregular meshes. Comput Methods Appl Mech Engrg, 2001, 190: 4289–4299
- 85 Zienkiewicz O C, Zhu J Z. The superconvergence patch recovery and a posteriori error estimates. Internat. J Numer Methods Engrg, 1992, 33: 1331–1382

The design principle for the programming of real space parallel adaptive calculations for electronic structure

Xiaoying DAI & Aihui ZHOU*

State Key Laboratory of Scientific and Engineering Computing (LSEC), Institute of Computational Mathematics and Scientific/Engineering Computing, Academy of Mathematics and Systems Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*E-mail: azhou@lsec.cc.ac.cn

Abstract First principles calculations are the primary tool in investigating the micro-structure of matter. However, there exists little mature code based on real space discretizations. Through long-term investigations regarding the PHG platform, our group have developed a first principles real space parallel adaptive computation code, named RealSPACES (real space parallel adaptive calculation of electronic structure), whose calculations can be highly accurate, and which exhibits very good scalability. In this paper, we systematically but briefly introduce the main principles and algorithms in the design and implementation of RealSPACES.

Keywords electronic structure, finite element method, adaptive, eigenvalue, parallel computing



Xiaoying DAI is an associate professor at the Academy of Mathematics and Systems Science of the Chinese Academy of Sciences. She received her Ph.D. from the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences in 2008. Her research focuses on the numerical approximation and numerical analysis of electronic structure calculations.



Aihui ZHOU is a professor at the Academy of Mathematics and Systems Science of the Chinese Academy of Sciences. He received his Ph.D. from the Institute of Systems Science of the Chinese Academy of Sciences in 1991. His research focuses on the mathematical understanding and numerical approximation of electronic structure models and related applications.