arXiv:2303.00790v1 [cond-mat.mtrl-sci] 1 Mar 2023

在实空间中求解超过 100,000 个原子的电子结构问题

Mehmet Dogan, [1] Kai-HsinLiou[2] 和 James R. Chelikowsky[1,2,3]1计算材料中心、*Oden*计算工程与科学研究所、得克萨斯大学奥斯汀分校，美国得克萨斯州 *78712*2*McKetta*化学工程系、得克萨斯大学奥斯汀分校，美国得克萨斯州 *78712*3物理系、得克萨斯大学奥斯汀分校，美国得克萨斯州 *78712*

我们采用实空间高阶有限差分方法，研究大型球形硅纳米团簇的电子结构。在 Kohn–Sham密度泛函理论框架下并使用赝势，我们报告了一个含有超过 100,000 个原子的系统的自洽场收敛情况：一个直径为 16 纳米的 $Si_{107,641}H_{9,084}$ 纳米团簇。我们的方法采用切比雪夫滤波子空间迭代来加快特征空间的收敛，并采用分块希尔伯特空间填充曲线来加速稀疏矩阵–向量乘法；这些方法均在 PARSEC代码中实现。对于最大系统，我们在得克萨斯高级计算中心的 Frontera计算机上使用了 2048 个节点（114,688 个处理器）。我们对电子结构的定量分析显示，随着纳米团簇尺寸的变化，其电子结构如何逐渐趋近于体相对应物。量子限域使纳米团簇的带隙增大，但随着系统尺寸增加，带隙会如预期般减小。我们的工作验证了实空间方法在高性能计算机平台上高效并行化超大型计算的能力；这一方法可直接推广到含有超过 10^5 个原子的其他系统。

计算材料的电子结构一直是凝聚态物理理论的主要目标，也是计算材料性质的起点。密度泛函理论（DFT） [1, 2] 和赝势方法[3] 使得人们能够将这一问题作为有效单电子问题进行处理，而不必面对困难得多的相互作用多电子问题。

在过去几十年中，计算能力的迅速提升使研究人员能够借助各种软件包，求解规模越来越大的体系的电子结构问题。目前，最常用的软件包采用平面波基组来展开Kohn–Sham波函数。尽管这种方法在实践中取得了成功，但仍存在一些缺点：（1）需要大量全局通信，从而阻碍大规模并行化；（2）无法直接计算纳米团簇等非周期结构，而必须构建大型超胞；（3）无法计算带电体系，除非引入补偿背景电荷，而这可能会改变体系的性质。

另一种方法是利用实空间网格来克服这些缺点 [4–7]。在我们的方法中，Kohn–Sham方程通过实空间中的高阶有限差分求解，即 该方法已在软件包 PARSEC（“用于实空间电子结构计算的赝势算法”）中实现[8, 9]。由于对全局通信的需求减少，并行化变得更加容易，而且不要求使用周期性模拟胞（从而克服了前述的后两个问题），不过这些模拟胞也已得到实现。实空间中还开发了其他多种实现方法，例如 多重网格 [10–12], 多小波 [13], 有限元[14, 15]），以及其他有限差分实现 [16–21]。在有限差分框架下，如果使用赝势 [22]去除全电子势的库仑奇点，就能轻松实现收敛。此外，在实空间网格上得到的哈密顿量矩阵虽然规模很大，但非常稀疏，因此可以高效地进行对角化 [23]。

在大型系统中实现自洽，往往需要处理与本征值问题求解相关的瓶颈。如果能在最初几次自洽场（SCF）迭代中近似求解本征值问题，而不必追求每个本征态的完全精确解，就能显著加快计算速度。Chebyshev 滤波子空间迭代（CheFSI）实现了这一思路。CheFSI 的重点是在连续的 SCF 迭代 [24–27] 中同时改进子空间（进而改进电荷密度）和势。CheFSI 方法并不寻求单个本征态，而是寻找一个逐步趋近于自洽场本征子空间的不变子空间。与标准对角化技术相比，CheFSI 方法可显著加快计算（最高可达十倍） [24, 27], ，因此已在实空间密度泛函理论软件包中得到广泛应用 [19–21, 28, 29]。有关我们目前在 PARSEC 中实现 CheFSI 的详情，见其他文献 [27]。

CheFSI 方法的效率取决于哈密顿量和波函数所产生的稀疏矩阵–向量乘法。为了并行化这些乘法，需要对计算域进行划分并分配给各个处理器；但当涉及数千个处理器时，这可能导致效率极低。我们最近研究了基于空间填充曲线（SFCs）进行域划分的最高效方法 [30]。空间填充曲线是连续曲线，

	h （玻尔）	机器	#节点	直径（纳米）	#网格点	#态	#SCF 步数	墙钟时间（小时）	
$Si_{1,947}H_{604}$	0.7	Cori	2	4.2	1,575,600	4,800	17	2.5	
$Si_{4,001}H_{1,012}$	0.7	Cori	8	5.3	2,707,504	9,216	19	4.0	
$Si_{10,869}H_{1,924}$	0.7	Cori	64	7.5	6,377,184	24,576	17	8.4	
$Si_{23,049}H_{3,220}$	0.7	Cori	256	9.6	15,180,904	61,440	18	27.9	
$Si_{51,071}H_{5,484}$	0.9	Frontera	512	12.5	15,522,368	114,688	15	28.6	
$Si_{107,641}H_{9,084}$	0.9	Frontera	2048	16.0	31,901,640	245,760	14	46.8	

表 I. 本研究所考察的硅纳米晶。对于每个系统，表中列出了相应的网格间距（h）、运行计算所用的机器、计算节点数、纳米晶体直径、网格点数、计算态数、达到收敛所需的自洽场步数，以及计算的墙钟时间。

遍历三维域并经过每个网格点一次。这提供了一种直接访问各点数据的方式，而空间填充曲线的自相似性则能保持曲线上网格点的局部性 [31–34]。我们发现，与简单的笛卡尔排序相比，采用分块希尔伯特空间填充曲线可使稀疏矩阵–向量乘法的速度提升六倍以上[30]。

在此，我们使用实空间代码 PARSEC 中实现的切比雪夫滤波子空间迭代和分块希尔伯特空间填充曲线，对一个由超过 100,000 个原子构成的硅纳米团簇进行了大规模 Kohn–Sham 密度泛函理论计算，并实现了自洽场收敛。我们还将该系统（$Si_{107,641}H_{9,084}$）与较小的纳米团簇进行比较，以研究电子结构随系统尺寸的演变。这一成果展现了实空间方法强大的可扩展性和并行化能力。

本文所述计算在两台超级计算机上运行：国家能源研究科学计算中心（NERSC）的 Cori 机器，以及得克萨斯高级计算中心（TACC）的 Frontera计算机。在 Cori 上，我们使用了 Knights Landing (KNL) 节点，每个节点配备一颗 Intel Xeon Phi 7250 处理器，拥有 68 个核心。在 Frontera 上，每个节点配备一颗 Intel Xeon Platinum 8280 处理器，拥有 56 个核心。我们使用了通过 Troullier–Martins 方法并以 Kleimann–Bylander 形式 [35, 36]构造的守范赝势。我们采用局域密度近似（LDA）来近似交换-相关泛函 [37, 38]。在第一个自洽场步骤中，我们进行了四次 CheFSI 迭代，之后每个步骤进行一次迭代。我们的自洽场收敛判据为 SRE < 0.0001Ry，其中 SRE（自洽残差误差）定义为：计算最后两个自洽势之差的平方的积分，并以电子密度加权后开平方。

我们在表 I 中列出并总结了所进行的计算。每项计算针对一个球形硅纳米团簇（NC），它由具有金刚石晶体结构的体硅生成，采用优化后的晶格常数 $^{\circ}$5.38 A，比观测到的晶格常数 $^{\circ}$5.43 A 小不到百分之一。表面硅原子的悬挂键由氢原子钝化。所列的六个纳米晶体中，第二、第三和第四个此前已在文献 [30]，中报道过，此处将其纳入以作比较。对于较大的纳米晶体（$Si_{51,071}H_{5,484}$ 和 $Si_{107,641}H_{9,084}$），我们从 Cori 计算机切换到 Frontera 计算机，后者具有更高的时钟频率（2,7 GHz，而非 1.4 GHz）和更大的每节点内存（192 GB，而非 96 GB）。对于这些纳米晶体，我们还将网格间距h从 0.7 玻尔增至 0.9 玻尔，使问题规模缩小了 $(0.7/0.9)^3 \simeq 0.47$ 倍。我们已针对较小的纳米晶体验证，采用 0.9 玻尔的网格间距可使能谱的本征值充分收敛，所得能量直方图与采用 $h = 0.7$ 玻尔时的结果几乎无法区分。值得注意的是，本研究中最大的纳米晶体需要使用 2048 个节点（114,688 个核心），相当于 Frontera 容量的四分之一。据我们所知，其他唯一一项规模与我们相近的密度泛函理论计算，是对一个含 107,292 个原子的硅纳米线进行单次 SCF 迭代（同样采用高阶有限差分实空间方法）；该计算使用了日本理化学研究所计算科学研究中心的京计算机上的 442,384 个核心 [39]。

在实空间中，每个态都是整个计算域上的空间函数。因此，我们最大规模计算中的自由度总数为 7.8×10^{12}（计算方式为：网格点数 $\times$ × 表 I 中列出的态数 I）。哈密顿量具有稀疏性，而且我们只计算特征空间中很小的低能子集（本征态总数的 0.77%），这大大提高了该问题的可处理性 [40]。

我们在图 1 中给出了六个纳米晶体各自的态密度。为了绘制给定系统的态密度，我们首先将最高占据态（费米能级）的特征值设为零，然后以 0.1 eV 为间隔对本征值进行统计，最后对每幅图进行归一化，使其在费米能级以下的总面积相同。我们观察到，随着纳米晶体增大，态密度变得不那么“嘈杂”，体相态密度的典型特征也更加明显。较大纳米晶体的 -8 eV 附近的凹陷和 -7 eV 附近的范霍夫奇点变得更加尖锐 [41]。我们注意到，

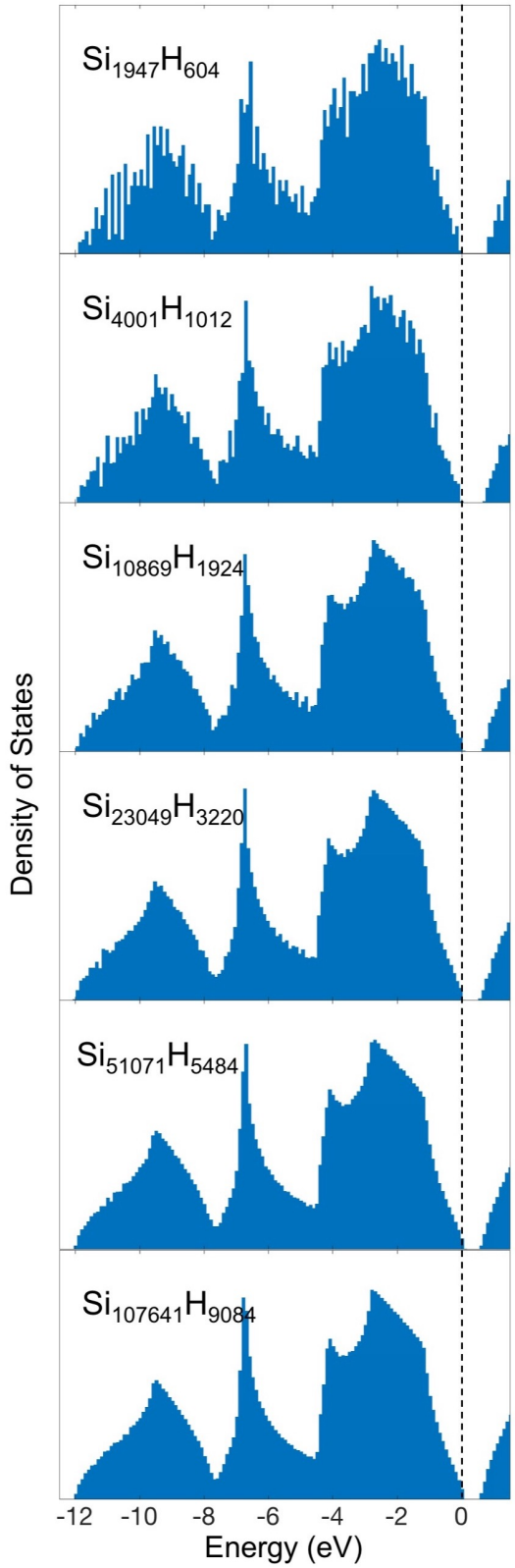

图 1. 本研究中考察的六个纳米晶体的态密度（DOS）。每种情况下的态密度均通过以 0.1 eV 为区间绘制本征态直方图得到。每种情况下的最高占据态（费米能级）均设为零。

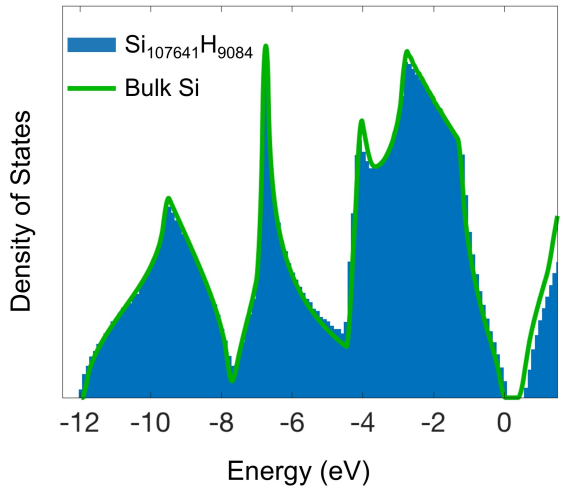

图 2. $Si_{107,641}H_{9,084}$NC 的态密度（蓝色柱）与体硅的态密度（绿色曲线）绘于同图，二者均由 PARSEC 使用相近的网格间距计算得到。纳米晶体的态密度通过以 0.1 eV 为区间绘制本征态直方图得到，随后进行归一化，使其价带部分下方的面积与体硅曲线对应部分相等。纳米晶体的最高占据态设为零，并调整体相态密度的价带边位置，使两条曲线之间的均方根（RMS）差异最小。

尽管这些尖锐特征可以从能带理论的角度理解，但它们仍然出现在我们的实空间计算中，而该计算并未用到布洛赫定理。

为了系统地研究纳米晶体的电子结构如何收敛至体相，我们使用 PARSEC 进行了体硅计算，采用 $h = 0.86$ 周期性边界条件 [7, 42]，并使用$36 \times 36 \times 36$ Monkhorst–Pack k点采样，对 8 原子简单立方晶胞进行计算 [43]。为了比较体相态密度与 $Si_{107,641}H_{9,084}$ 纳米晶体的态密度，我们首先在用于生成纳米晶体态密度的相同能量值处对体相态密度进行采样。随后对纳米晶体的态密度进行归一化，使其价带部分下方的总面积等于体相对应部分的面积。接着，我们计算两条曲线之差的均方根（RMS），并通过水平移动体相态密度曲线，自洽地将其最小化。图 2 展示了均方根差异最小时的比较结果。体相态密度的所有特征都以很高的精度在纳米晶体态密度中重现。导带边处的偏差是量子限域所导致的预期结果。

对较小的纳米晶体重复相同的分析后，我们得到了图3，其中展示了带隙的变化，以及各态密度相对于体相态密度的均方根偏差。我们观察到，随着纳米晶体尺寸增大，其电子结构与体相的偏差单调减小，且在达到 ~ 10 纳米之前减小得更为显著。基本带隙（即 基态

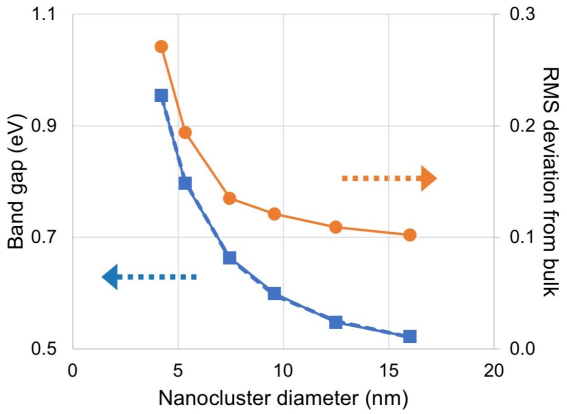

图 3. 本研究所考察的六种经计算的硅纳米晶的带隙，以及各自态密度相对于体相态密度的均方根偏差的变化。带方形标记的蓝色曲线表示带隙（左轴），带圆形标记的橙色曲线表示相对于体相态密度的 TMS偏差（右轴）。带隙曲线还附有一条具有幂律关系和垂直偏移量的最佳拟合曲线（虚线）。拟合结果为 $R^2 = 0.9998$。

HOMO–LUMO带隙）遵循幂律，这与此前关于量子限域的研究结果一致 [44–49]。将带隙随直径 d 的变化拟合到预期方程后，我们得到

$$E_{\mathrm{gap}}\,(d) = 0.46\ \mathrm{eV} + \frac{4.64}{(d\ \mathrm{in\ nm})^{1.56}}\ \mathrm{eV},$$

决定系数为 0.9998（图 3 中以蓝色虚线绘出）。0.46 eV 的数值也与我们体相硅计算所得的带隙一致。此前对更小硅纳米晶的研究发现了更小的指数（介于 1.1 和 1.39 之间） [46–48]。我们的指数较大，这与预期相符：在体相极限下，量子限域的有效质量理论将变得适用，且指数趋近于 2 [44–46]。

总之，我们展示了在Kohn–Sham密度泛函理论中，成功实现迄今规模最大的系统之一（直径为16 nm的$Si_{107,641}H_{9,084}$ 纳米团簇）的自洽场收敛。这是通过在PARSEC代码中实现的实空间有限差分方法实现的。我们的方法采用切比雪夫滤波子空间迭代来加速特征空间的收敛，并采用分块希尔伯特空间填充曲线来加速稀疏矩阵–向量乘法。在这项工作中，我们在TACC Frontera上使用最多2048个节点（114,688个核心）进行了高度并行化的计算。我们还系统地研究了电子结构随纳米团簇尺寸变化而向其体相对应结构收敛的过程。我们证实了纳米团簇中的量子限域会使带隙增大的预测行为。本研究展示了实空间方法在现代超级计算机上实现极高并行度的能力，并能针对前所未有规模的系统提供准确的电子结构结果。随着超级计算机不断发展，迈入所谓的百亿亿次计算时代，日益壮大的电子结构研究群体需要能够扩展并应对这一挑战的软件。我们已证明，现在可以在（~ 10 nm）^{3} 尺度上开展完全从头算 计算，这将为百亿亿次计算时代的进一步应用铺平道路。

致谢

MD 感谢“领导级计算设施特色科学应用”项目的支持，该项目由美国国家科学基金会第 2139536 号奖项资助。JRC 和 KHL 感谢能源材料激发态现象计算研究中心（C2SEPEM）提供的分项资助。该中心隶属于劳伦斯伯克利国家实验室，由美国能源部根据合同编号 DE-AC02-05CH11231 资助，作为计算材料科学计划的一部分。计算资源由国家能源研究科学计算中心（NERSC）和得克萨斯高级计算中心（TACC）提供。JRC 还感谢韦尔奇基金会通过 F-2094 号拨款提供的支持。我们感谢 TACC 的李俊杰博士提供出色的技术支持。

[1] P. Hohenberg and W. Kohn, 《物理评论》136，B864（1964）。[2] W. Kohn and L. J. Sham, 《物理评论》140，A1133（1965）。[3] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, 载于《半导体手册》之《半导体的基本性质》（爱思唯尔，1992）。[4] J. R. Chelikowsky、N. Troullier and Y. Saad, 《物理评论快报》72，1240（1994），出版方：美国物理学会。[5] A. Stathopoulos、S. Ogut、Y. Saad、J. Chelikowsky and H. Kim, 《科学与工程计算》2，19（2000），会议名称：《科学与工程计算》。[6] J. R. Chelikowsky、L. Kronik、I. Vasiliev、M. Jain and Y. Saad, 载于《数值分析手册》特刊《计算化学》第10卷（爱思唯尔，2003），第613–637页。[7] M. M. G. Alemany、M. Jain、L. Kronik and J. R. Chelikowsky, 《物理评论B》69，075101（2004），出版方：美国物理学会。[8] L. Kronik、A. Makmal、M. L. Tiago、M. M. G. Alemany、M. Jain、X. Huang、Y. Saad and J. R. Chelikowsky, 《固体物理学现状》（b辑）243，1063（2006），电子版：
htt
ps://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.2005
41463。

[9] V. Gavini、S. Baroni、V. Blum、D. R. Bowler、A. Buc- cheri、J. R. Chelikowsky、S. Das、W. Dawson、P. Delu- gas、M. Dogan、C. Draxl、G. Galli、L. Genovese、P. Gian- nozzi、M. Giantomassi、X. Gonze、M. Govoni、A. Gulans、F. Gygi、J. M. Herbert、S. Kokott、T. D. Kühne、K.- H. Liou、T. Miyazaki、P. Motamarri、A. Nakata、J. E. Pask、C. Plessl、L. E. Ratcliff、R. M. Richard、M. Rossi、R. Schade、M. Scheffler、O. Schütt、P. Suryanarayana、M. Torrent、L. Truflandier、T. L. Windus、Q. Xu、V. W.- Z. Yu and D. Perez，“百亿亿次时代电子结构代码路线图”，（ 2022 2209 12747 ），[ ]arXiv：。凝聚态物理，物理学。[10] J. Bernholc、M. Hodak and W. Lu，《物理学杂志：凝聚态》20，294205（2008）。[11] O. Cohen、L. Kronik and A. Brandt，《化学理论与计算杂志》9，4744（2013），出版方：美国化学会。[12] J. Zhang、Y. Cheng、W. Lu、E. Briggs、A. J. Ramirez- Cuesta and J. Bernholc，《化学理论与计算杂志》15，6859（2019），出版方：美国化学会。[13] S. R. Jensen、S. Saha、J. A. Flores-Livas、W. Huhn、V. Blum、S. Goedecker and L. Frediani，《物理化学快报》8，1449（2017），出版方：美国化学会。[14] J. E. Pask、B. M. Klein、P. A. Sterne and C. Y. Fong，《计算机物理通讯》135，1（2001）。[15] B. Kanungo and V. Gavini，《物理评论B》100，115148（2019），出版方：美国物理学会。[16] J.-I. Iwata、D. Takahashi、A. Oshiyama、T. Boku、K. Shi- raishi、S. Okada and K. Yabana，《计算物理学杂志》229，2339（2010）。[17] X. Andrade、D. Strubbe、U. D. Giovannini、A. H. Larsen、M. J. T. Oliveira、J. Alberdi-Rodriguez、A. Varas、I. Theophilou、N. Helbig、M. J. Verstraete、L. Stella、F. Nogueira、A. Aspuru-Guzik、A. Castro、M. A. L. Marques and A. Rubio，《物理化学化学物理》17，31371（2015），出版方：英国皇家化学会。[18] W. Mi、X. Shao、C. Su、Y. Zhou、S. Zhang、Q. Li、H. Wang、L. Zhang、M. Miao、Y. Wang and Y. Ma，《计算机物理通讯》200，87（2016）。[19] V. Michaud-Rioux、L. Zhang and H. Guo，《计算物理学杂志》307，593（2016）。[20] S. Ghosh and P. Suryanarayana，《计算机物理通讯》212，189（2017）。[21] S. Ghosh and P. Suryanarayana，《计算机物理通讯》216，109（2017）。[22] J. R. Chelikowsky，《物理学杂志D：应用物理》33，R33（2000）。[23] Y. Saad、J. R. Chelikowsky and S. M. Shontz，《SIAM评论》52，3（2010），出版方：工业与应用数学学会。[24] Y. Zhou、Y. Saad、M. L. Tiago and J. R. Chelikowsky，《物理评论E》74，066704（2006），出版方：美国物理学会。[25] J. R. Chelikowsky、M. L. Tiago、Y. Saad and Y. Zhou，《计算机物理通讯》；《2006年计算物理学会议论文集》，177，1（2007）。[26] Y. Zhou、J. R. Chelikowsky and Y. Saad，《计算物理学杂志》274，770（2014）。[27] K.-H. Liou、C. Yang and J. R. Chelikowsky，《计算机物理通讯》254，107330（2020）。[28] B. Kanungo 和 V. Gavini，《物理评论B》95，035112（2017），出版商：美国物理学会。[29] A. S. Banerjee、L. Lin、P. Suryanarayana、C. Yang 和 J. E. Pask，《化学理论与计算杂志》14，2930（2018），出版商：美国化学会。[30] K.-H. Liou、A. Biller、L. Kronik 和 J. R. Chelikowsky，《化学理论与计算杂志》17，4039（2021），出版商：美国化学会。[31] J. K. Lawder 和 P. J. H. King，载于《数据库进展》，《计算机科学讲义》，B. Lings 和 K. Jeffery 编（施普林格，柏林，海德堡，2000年），第 20–35 页。[32] B. Moon、H. Jagadish、C. Faloutsos 和 J. Saltz，《IEEE知识与数据工程汇刊》13，124（2001年），会议名称：《IEEE知识与数据工程汇刊》。[33] A.-J. N. Yzelman 和 D. Roose，《IEEE并行与分布式系统汇刊》25，116（2014），会议名称：《IEEE并行与分布式系统汇刊》。[34] P. Xu 和 S. Tirthapura，《ACM数据库系统汇刊》39，10:1（2014）。[35] N. Troullier 和 J. L. Martins，《物理评论B》43，1993（1991），出版商：美国物理学会。[36] L. Kleinman 和 D. M. Bylander，《物理评论快报》48，1425（1982），出版商：美国物理学会。[37] D. M. Ceperley 和 B. J. Alder，《物理评论快报》45，566（1980）。[38] J. P. Perdew 和 A. Zunger，《物理评论B》23，5048（1981）。[39] Y. Hasegawa、J.-I. Iwata、M. Tsuji、D. Takahashi、A. Oshiyama、K. Minami、T. Boku、F. Shoji、A. Uno、M. Kurokawa、H. Inoue、I. Miyoshi 和 M. Yokokawa，载于《SC ’11：2011年国际高性能计算、网络、存储与分析会议论文集》（2011年），第 1–11 页，ISSN：2167-4337。[40] G. Schofield、J. R. Chelikowsky 和 Y. Saad，《计算机物理通讯》183，497（2012）。[41] M. L. Cohen 和 J. R. Chelikowsky，《半导体的电子结构与光学性质》，《施普林格固态科学丛书》第 75 卷（施普林格，柏林，海德堡，1988年）。[42] A. Natan、A. Benjamini、D. Naveh、L. Kronik、M. L. Tiago、S. P. Beckman 和 J. R. Chelikowsky，《物理评论B》78，075109（2008年），出版商：美国物理学会。[43] H. J. Monkhorst 和 J. D. Pack，《物理评论B》13，5188（1976），出版商：美国物理学会。[44] L. E. Brus，《化学物理学杂志》80，4403（1984），出版商：美国物理联合会。[45] L. Brus，《物理化学杂志》90，2555（1986），出版商：美国化学会。[46] C. Delerue、G. Allan 和 M. Lannoo，《物理评论B》48，11024（1993），出版商：美国物理学会。[47] S. Öğüt、J. R. Chelikowsky 和 S. G. Louie，《物理评论快报》79，1770（1997），出版商：美国物理学会。[48] V. Kocevski、O. Eriksson 和 J. Rusz，《物理评论B》87，245401（2013），出版商：美国物理学会。[49] E. G. Barbagiovanni、D. J. Lockwood、P. J. Simpson 和 L. V. Goncharova，《应用物理评论》1，011302（2014）

，出版方：美国物理联合会。