

报告正文

参照以下提纲撰写，要求内容翔实、清晰，层次分明，标题突出。
请勿删除或改动下述提纲标题及括号中的文字。

(一) 立项依据与研究内容 (建议 8000 字以下):

1. 项目的立项依据(研究意义、国内外研究现状及发展动态分析,需结合科学研究发展趋势来论述科学意义;或结合国民经济和社会发展中迫切需要解决的关键科技问题来论述其应用前景。附主要参考文献目录);

众所周知,凝聚态物质是由大量服从量子力学基本规律的微观粒子(原子核与电子)组成。通过量子力学准确模拟出物质微观状态与宏观性质是人类的终极目标之一。为了实现这一目标,科学家们发展了多种电子结构计算方法,如 Hartree-Fock 方法,量子蒙特卡洛方法 [1, 2] 等。特别是 Kohn 与 Sham 于 1965 年提出的密度泛函理论 (KS-DFT) [3], 由于兼具计算精度和效率, 成为被广泛应用于物理、化学、材料等多个学科领域最具影响力的电子结构求解方法 [2]。然而, 传统 KS-DFT 计算量随模拟体系的增大非线性增长, 导致其往往适用于模拟原子数目小于千原子以内的体系 [2]。但大多数真实材料(如合金、玻璃、复合材料等)的模拟往往需要上万甚至百万以上原子体系才能获得可靠的结果 [4,5], 此时 KS-DFT 方法并不适用。无轨道密度泛函理论 (Orbital-free DFT, OF-DFT) 由于具有线性标度的属性, 成为开展百万原子量级大尺度材料模拟的理想方法。但遗憾的是, 由于在动能密度泛函等方面限制, 该方法目前适用的体系还非常有限 [4,6]。因此, 发展出兼具 KS-DFT 计算精度与 OF-DFT 计算速度的大尺度电子结构计算方法是亟需解决的重大科学问题。

基于“分而治之, 合而求之”的思想, 人们发展了子系统密度泛函理论 (Subsystem-DFT, sDFT) [7-9]。该方法通过将研究体系分成若干子系统, 各个子系统可以相对独立求解, 可实现准线性标度, 计算量相对于传统 KS-DFT 大幅减少 [7-10]。近年来, sDFT 领域发展迅速, 国际上相关领域的科学家基于 sDFT 方法, 解决了一系列重要的科学问题, 尤其是由大量小分子以非共价键结合构成的气相、液相、超临界相等体系的静态及动力学性质的研究。相比于传统 KS-DFT, sDFT 不仅计算效率显著提升, 甚至得到与实验更接近的计算结果 [11-13]。特别值得指出的是, 近期申请人与合作者所提出的先进非局域 [9] 以及类非局域 sDFT [14], 进一步显著提升了传统 sDFT 的计算精度并且发展了相应的开源计算模拟软件包

eQE2 [10]。

在传统 sDFT 中，其高效的计算效率源于总系统可划分为小而多的子系统。每个系统可相对独立的用类 KS-DFT 求解。当有部分子系统中所包含的原子数目很多时，整个体系的计算量将由非线性标度的大子系统决定，严重降低计算效率。因此，需要利用计算量显著低于 KS-DFT 的线性标度电子结构方法用于模拟大块体材料的子系统。满足这一要求的理想方法是 OF-DFT [4]。虽然 OF-DFT 目前受动能密度泛函的精度以及部分元素缺少高精度描述离子与电子相互作用的定域赝势的限制，无法如 KS-DFT 一样得到广泛应用。但是，经过科学家几十年的努力 OF-DFT 已经成功应用于合金 [14]、液体金属 [16-18] 等静态性质与动力学过程的研究。尤其值得关注的是申请人近期与合作者发展的一系列先进非定域动能密度泛函 [19-21]、优化算法 [22]、定域赝势 [23]、以及相应的计算软件包 [24,25]，已经将 OF-DFT 可以模拟的体系拓展到对大多数简单金属元素以及大部分 III-V 族元素构成的非简单金属 [19]、半导体 [19-21]、表面界面 [20,21]、甚至团簇及量子点等孤立体系 [21]。目前，OF-DFT 已成功实现单 CPU 百万原子 [25]，并行上亿原子的大尺度电子结构计算(参见 www.atlas-ch.cn)。因此，发展有效的理论框架将 OF-DFT 有效引入 sDFT 中，对部分由金属，半导体及其表面、以及金属团簇的子系统采用 OF-DFT 计算，可以预期将极大提升 sDFT 对此类体系模拟的计算效率。

sDFT 相对于传统 KS-DFT，其计算结果的唯一区别在于电子动能的求解。在 KS-DFT 中，动能是通过 KS 波函数（轨道）精确求解的，而 sDFT 中则需要通过非可加动能密度泛函（Non-additive kinetic energy functional, NAKE）来近似 [7,9]。NAKE 一般可以写成总系统的动能密度泛函与所有子系统密度泛函的差 [7,9]。NAKE 按照构建时所需要的电子密度相关信息大体可以成局域密度近似、半定域密度近似、以及非定域密度近似三类。局域密度近似动能泛函即 Thomas-Fermi 泛函是最简单的形式，此泛函仅适用于近均匀电子气。半局域动能泛函由于考虑了除电子密度外还加入了密度梯度等信息，因此一般可以获得比简单局域密度近似更准确的基态能量与电子密度，在过去二十年，一系列这类泛函得到广泛的应用。尤其在子系统间由范得瓦尔斯、氢键、及其混合键的弱相互作用结合在一起的非共价键体系或得广泛应用 [7,26]。对于典型的非共价结合的分子对等标准测试集 S22-5 及 S66 体系 [27,28]，其计算偏差相对于高精度波函数方法可达到约 5kcal/mol [29-31]。非定域动能密度泛函由于可以考虑更为复杂的长程电子密度的相互作用，一般可以得到更为准确的结果在 OF-DFT 中广泛应用 [20,32-35]。但是，此类先进的泛函

长期并没有在 sDFT 中实现。最近，申请人与合作者构建的先进非定域动能密度泛函 [21]，并首次实现非定域 sDFT，使 sDFT 计算精度得到显著提升 [9]。但是对于由共价键或金属键等强相互作用结合的子系统，NAKE 计算精度仍需要进一步提高。值得注意的是，目前构建 NAKE 时，均采用可分解型方式即总系统与子系统一般都采用相同的泛函形式。然而，在 sDFT 计算中总系统的电子密度分布与子系统中电子密度分布差异很大，子系统电子密度更趋向于孤立体系在边界处快速衰减。因此，针对总系统与子系统不同的电子密度分布特点，采用相应的合适泛函去构建不可分解型 NAKE，有望进一步提高 sDFT 的计算精度。

基于以上分析，在 sDFT 的发展中遇到的困难主要包括：1. 当其中部分子系统是由大块金属或半导体等体材料构成的体系，sDFT 计算效率得不到有效提高。2. 对于子系统间有强相互作用（如金属键与共价键）的体系缺少高精度 NAKE。因此，发展可以有效提高由体材料构成的子系统设计效率的新方案以及准确的 NAKE 是 sDFT 需要解决的两个科学难题。

本项目拟针对 sDFT 发展的两个基本难题：通过发展由 OF-DFT 与 KS-DFT 相耦合的广义 sDFT，提高 sDFT 对有部分子系统是如金属体材料、半导体及其表面、以及量子点等大体系的计算速度，突破传统 sDFT 所能模拟体系的时间与空间尺度；通过针对 NAKE 的特殊性，依据总系统与子系统电子密度分布的差异性，发展适合相应电子密度分布特点的动能密度泛函，以提高 NAKE 计算精度，进一步提高 sDFT 的计算精度，突破传统 sDFT 所能模拟体系。同时，将发展的新理论方法与申请人前期发展的基于 sDFT 的计算模拟软件 eQE2 与基于 OF-DFT 的计算模拟软件 ATLAS 和 DFTpy 相结合，发展出新的大尺度计算模拟软件，为同行开展大尺度第一性原理计算模拟提供计算软件平台。同时，将新发展的方法用于多相复杂界面体系的大尺度长时间计算模拟，以期获得新认知。

参考文献

- [1] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, *Quantum Monte Carlo Simulations of Solids*, Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).
- [2] E. A. Carter, *Challenges in Modeling Materials Properties without Experimental Input.*, Science **321**, 800 (2008).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [4] W. C. Witt, B. G. Del Rio, J. M. Dieterich, and E. A. Carter, *Orbital-Free Density Functional Theory for Materials Research*, J. Mater. Res. **33**, 777 (2018).
- [5] R. J. Maurer, C. Freysoldt, A. M. Reilly, J. G. Brandenburg, O. T. Hofmann, T. Björkman, S. Lebègue, and A. Tkatchenko, *Advances in Density-Functional Calculations for Materials Modeling*, Annu. Rev. Mater. Res. **49**, 1 (2019).
- [6] V. V. Karasiev and S. B. Trickey, *Issues and Challenges in Orbital-Free Density Functional Calculations*, Comput. Phys. Commun. **183**, 2519 (2012).
- [7] C. R. Jacob and J. Neugebauer, *Subsystem Density-Functional Theory*, Wiley

- Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. **4**, 325 (2014).
- [8] A. Krishtal, D. Sinha, A. Genova, and M. Pavanello, *Subsystem Density-Functional Theory as an Effective Tool for Modeling Ground and Excited States, Their Dynamics, and Many-Body Interactions*, J. Phys. Condens. Matter **27**, 183202 (2015).
 - [9] W. Mi and M. Pavanello, *Nonlocal Subsystem Density Functional Theory*, J. Phys. Chem. Lett. **11**, 272 (2020).
 - [10] W. Mi, X. Shao, A. Genova, D. Ceresoli, and M. Pavanello, *EQE 2.0: Subsystem DFT beyond GGA Functionals*, Comput. Phys. Commun. **269**, 108122 (2021).
 - [11] A. Genova, D. Ceresoli, and M. Pavanello, *Avoiding Fractional Electrons in Subsystem DFT Based Ab-Initio Molecular Dynamics Yields Accurate Models For Liquid Water and Solvated OH Radical*, J. Chem. Phys. **144**, 234105 (2016).
 - [12] W. Mi, P. Ramos, J. Maranhao, and M. Pavanello, *Ab Initio Structure and Dynamics of CO₂ at Supercritical Conditions*, J. Phys. Chem. Lett. **10**, 7554 (2019).
 - [13] S. Andermatt, J. Cha, F. Schiffmann, and J. VandeVondele, *Combining Linear-Scaling DFT with Subsystem DFT in Born–Oppenheimer and Ehrenfest Molecular Dynamics Simulations: From Molecules to a Virus in Solution*, J. Chem. Theory Comput. **12**, 3214 (2016).
 - [14] X. Shao, W. Mi, and M. Pavanello, *GGA-Level Subsystem DFT Achieves Sub-Kcal/Mol Accuracy Intermolecular Interactions by Mimicking Nonlocal Functionals*, J. Chem. Theory Comput. **17**, 3455 (2021).
 - [15] J. Xia and E. A. Carter, *Orbital-Free Density Functional Theory Study of Crystalline Li-Si Alloys*, J. Power Sources **254**, 62 (2014).
 - [16] B. G. Del Rio, M. Chen, L. E. González, and E. A. Carter, *Orbital-Free Density Functional Theory Simulation of Collective Dynamics Coupling in Liquid Sn*, J. Chem. Phys. **149**, 94504 (2018).
 - [17] M. Chen, L. Hung, C. Huang, J. Xia, and E. A. Carter, *The Melting Point of Lithium: An Orbital-Free First-Principles Molecular Dynamics Study*, Mol. Phys. **111**, 3448 (2013).
 - [18] M. Chen, X. W. Jiang, H. Zhuang, L. W. Wang, and E. A. Carter, *Petascale Orbital-Free Density Functional Theory Enabled by Small-Box Algorithms*, J. Chem. Theory Comput. **12**, 2950 (2016).
 - [19] W. Mi, A. Genova, and M. Pavanello, *Nonlocal Kinetic Energy Functionals by Functional Integration*, J. Chem. Phys. **148**, (2018).
 - [20] X. Shao, W. Mi, and M. Pavanello, *Revised Huang-Carter Nonlocal Kinetic Energy Functional for Semiconductors and Their Surfaces*, Phys. Rev. B **104**, 1 (2021).
 - [21] W. Mi and M. Pavanello, *Orbital-Free Density Functional Theory Correctly Models Quantum Dots When Asymptotics, Nonlocality, and Nonhomogeneity Are Accounted For*, Phys. Rev. B **100**, 041105 (2019).
 - [22] X. Shao, W. Mi, and M. Pavanello, *Efficient DFT Solver for Nanoscale Simulations and Beyond*, J. Phys. Chem. Lett. **12**, 4134 (2021).
 - [23] W. Mi, S. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, and M. Miao, *First-Principle Optimal Local Pseudopotentials Construction via Optimized Effective Potential Method*, J. Chem. Phys. **144**, 134108 (2016).
 - [24] W. Mi, X. Shao, C. Su, Y. Zhou, S. Zhang, Q. Li, H. Wang, L. Zhang, M. Miao, Y. Wang, and Y. Ma, *ATLAS: A Real-Space Finite-Difference Implementation of Orbital-Free Density Functional Theory*, Comput. Phys. Commun. **200**, 87 (2016).
 - [25] X. Shao, K. Jiang, W. Mi, A. Genova, and M. Pavanello, *DFTpy: An Efficient and Object-Oriented Platform for Orbital-Free DFT Simulations*, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. **11**, 1 (2021).
 - [26] A. Wasserman and M. Pavanello, *Quantum Embedding Electronic Structure Methods*, Int. J. Quantum Chem. **120**, e26495 (2020).
 - [27] J. Řezáč and P. Hobza, *Benchmark Calculations of Interaction Energies in Noncovalent Complexes and Their Applications*, Chem. Rev. **116**, 5038 (2016).
 - [28] J. Řezáč, K. E. Riley, and P. Hobza, *S66: A Well-Balanced Database of Benchmark Interaction Energies Relevant to Biomolecular Structures*, J. Chem. Theory Comput. **7**, 2427 (2011).
 - [29] C. R. Jacob, T. A. Wesolowski, and L. Visscher, *Orbital-Free Embedding Applied to the Calculation of Induced Dipole Moments in CO₂···X (X=He, Ne, Ar, Kr, Xe, Hg) van Der Waals Complexes*, J. Chem. Phys. **123**, 174104 (2005).

- [30] D. Schlüns, K. Klahr, C. Mück-Lichtenfeld, L. Visscher, and J. Neugebauer, *Subsystem-DFT Potential-Energy Curves for Weakly Interacting Systems*, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 14323 (2015).
- [31] S. Laricchia, L. A. Constantin, E. Fabiano, and F. Della Sala, *Laplacian-Level Kinetic Energy Approximations Based on the Fourth-Order Gradient Expansion: Global Assessment and Application to the Subsystem Formulation of Density Functional Theory*, J. Chem. Theory Comput. **10**, 164 (2014).
- [32] L. W. Wang and M. P. Teter, *Kinetic-Energy Functional of the Electron Density*, Phys. Rev. B **45**, 13196 (1992).
- [33] Q. Xu, Y. Wang, and Y. Ma, *Nonlocal Kinetic Energy Density Functional via Line Integrals and Its Application to Orbital-Free Density Functional Theory*, Phys. Rev. B **100**, 205132 (2019).
- [34] E. Chacón, J. E. Alvarelos, and P. Tarazona, *Nonlocal Kinetic Energy Functional for Nonhomogeneous Electron Systems*, Phys. Rev. B **32**, 7868 (1985).
- [35] C. Huang and E. a. Carter, *Nonlocal Orbital-Free Kinetic Energy Density Functional for Semiconductors*, Phys. Rev. B **81**, 45206 (2010).

2. 项目的研究内容、研究目标，以及拟解决的关键科学问题（此部分为重点阐述内容）；

研究内容: 本项目拟发展有效耦合 OF-DFT 与 KS-DFT 的广义 sDFT 大尺度电子结构方法，将传统 sDFT 中各个子系统均为 KS-DFT 求解拓展到部分大子系统（如简单金属、半导体表面、或量子点）用 OF-DFT 求解，以提升 sDFT 计算速度。进一步针对不同系统电子密度分布的特点，选择合适的动能泛函构建高精度 NAKE，提高 sDFT 计算精度，拓展其适用范围。将发展的计算方法与申请人前期已发展的基于 sDFT 的软件包 eQE2 以及基于 OF-DFT 的软件包 ATLAS 和 DFTpy 相结合，开发出一套第一性原理大尺度电子结构计算方法与软件，为同行进行复杂多相界面等大尺度计算模拟提供有力的工具。具体开展以下几个方面的研究：

- (1) 基于前期已发展的非定域及类非定域 sDFT 方法，通过引入 OF-DFT 理论方法，构建广义 sDFT 理论框架，以适用于各个子系统根据需求选择 OF-DFT 或 KS-DFT 求解，提升 sDFT 计算效率。
- (2) 基于前期发展的非定域 sDFT 软件 eQE2 以及基于 OF-DFT 软件 ATLAS 及 DFTpy，结合新发展的理论方法，构建基于广义 sDFT 方法软件。
- (3) 发展不可分解（nondecomposable）型 NAKE，并通过优化前期发展的针对金属和半导体表面以及孤立体系的高精度动能密度泛函，提升 OF-DFT 计算此类系统计算精度，进而提高新型 NAKE 以及 sDFT 计算精度。

- (4) 将发展的广义 sDFT 方法及软件用于由半导体表面、简单金属表面与小分子构成的多相界面静态及动力学性质研究，为复杂界面的研究提供理论基础。

研究目标：

- (1) 构建出结合 OF-DFT 与 KS-DFT 优势的广义 sDFT，可以显著提高传统 sDFT 的计算速度，拓展其应用范围。
- (2) 发展先进的非定域动能密度泛函，提升 sDFT 及 OF-DFT 的计算精度，推动 sDFT 与 OF-DFT 领域的发展。
- (3) 开发基于以上计算方法的相应计算软件，为同行进行基于第一性原理长时间、大尺度材料模拟提供理论方法与软件支持。

拟解决的关键科学问题：

- 1) 将 OF-DFT 引入 sDFT，实现研究体系中部分子系统的高效数值求解，进而提高 sDFT 计算速度。目前，传统 sDFT 在求解各个子系统的电子结构时均采用耗时的 KS-DFT 方法，这使得在模拟有部分子系统原子数目大时（如金属表面、半导体表面、量子点等），计算效率低且所能模拟的体系时间与空间尺度有限。鉴于 OF-DFT 可以快速而相对准确求解此类体系，本项目拟在 sDFT 求解过程中引入高效的 OF-DFT 算法，发展可根据实际模拟体系的特点，自由选定 OF-DFT 或 KS-DFT 求解各个子系统，进而拓展 sDFT 的适用范围。因此，如何将 OF-DFT 引入 sDFT 实现体系中部分子系统的高效数值求解，并发展出可以根据需求选择不同子系统的求解方式的广义 sDFT 是本项目拟解决的关键科学问题之一。
- 2) 构建不可分解型高精度 NAKE，进而提高 sDFT 的计算精度。在 sDFT 中，其精度主要由 NAKE 决定。目前构建的 NAKE 均为可分解型即总系统所采用的动能密度泛函与子系统完全一样。但是，在 sDFT 中体系的总电子密度分布与子系统电子密度分布往往差异很大，且已发展的动能密度泛函普遍缺乏普适性。因此，传统的可分解型 NAKE 精度有限，无法准确模拟子系统间有强相互作用的体系。本项目拟根据总系统与子系统电子密度分布的差异性，针对不同电

子密度分布特点，构造相应的泛函形式，在此基础上构建高精度不可分解型NAKE，突破 sDFT 所能模拟体系的范围。因此，如何构建不可分解型高精度NAKE 是本项目拟解决的另一关键科学问题。

3. 拟采取的研究方案及可行性分析(包括研究方法、技术路线、实验手段、关键技术等说明)；

本项目拟采取的研究方案：

- 基于申请人前期发展的非定域 sDFT 方法以及 OF-DFT 方法，将只用 KS-DFT 求解各个子系统的传统 sDFT 框架拓展到基于 OF-DFT 与 KS-DFT 混合的广义 sDFT 方法解析理论框架。构建从解析理论框架到程序实现的各个求解模块数值化实现方案，及程序的顶层设计。
- 基于申请人前期发展的非定域 sDFT 软件包 eQE2 的主体程序构架以及基于 OF-DFT 的软件包 ATLAS 与 DFTpy 进行 KS-DFT 与 OF-DFT 计算功能模块的统一封装。结合前期设计的整体程序构架，完成初步的广义 sDFT 程序编写与测试，可初步实现如图 1 所示功能的计算程序，即每个小分子为一个子系统通过 KS-DFT 求解，每个原子数目多的金属表面、半导体表面、或量子点为一个子系统通过 OF-DFT 求解器求解。

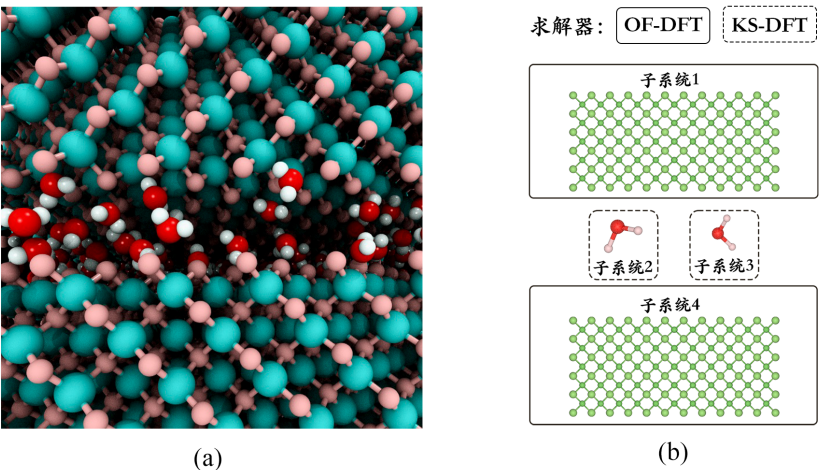


图 1：（a）由金属或半导体表面与众多小分子构成的复杂多相界面系统。
（b）子系统的划分方式及求解器的选择方案示意图。

- 利用申请人课题组前期发展的 ATLAS 软件方法及一系列先进非定域动能密度泛函（如 Mi-Genova-Pavanello, LDA-Mi-Genova-Pavanello, revHC 等），以半导体 Si 与 GaAs 表面、简单金属元素（Mg, Al, Li 等）单质及其合金构成的团簇、表面、界面为测试体系，分别针对表面、界面、量子点等体系动能密度泛函进一步优化，提升动能密度泛函的计算精度，进而构建高精度不可分解型 NAKE。
- 利用以发展好的广义 sDFT 计算方法与软件以及新发展的 NAKE，以 Si (111) 与 Al (111) 形成的界面间吸附水分子为测试体系，通过与 KS-DFT 计算得到能量、电子密度、优化结构等进行测试和优化。同时，利用优化后的广义 sDFT 方法，对由半导体（如 Si、Ge、GaAs 等）、简单金属元素（如 Mg、Al、Li 等）单质及其合金构成的界面、与水以及有机小分子构成的复杂多相界面进行大尺度结构弛豫、静态性质（如能量、电子密度、吸附能）、以及长时间分子动力学动态性质的研究。为复杂多相界面的研究提供新的认识。

可行性分析:

- 在理论方法上，sDFT 已广泛应用于子系统间非共价键及金属键结合的体系大尺度长时间计算模拟，其计算效率相对于传统 KS-DFT 有显著的提升，由于交换关联与动能密度泛函的误差抵消，计算精度甚至优于传统 KS-DFT。OF-DFT 也成功用于由简单金属元素构成的单质、合金、表面、界面、团簇以及部分半导体及其表面的计算，其计算效率相对于 KS-DFT 几乎可以忽略不计。另一方面，在 sDFT，子系统间的信息交换只是电子密度，这对于由 KS-DFT 求解器转换成 OF-DFT 求解理论上是非常自然可行的，计算效率的显著提升也是完全可以预期的。
- 项目组长期从事第一性原理电子结构理论计算方法的发展，特别是发展了一些列基于 OF-DFT 与 sDFT 的理论方法（详见研究基础），积累了丰富的发大大尺度电子结构理论方法的经验，这些研究基础与经验将为构建广义 sDFT 方法提供坚实的理论基础。
- 申请长期从事第一性原理大尺度电子结构计算机软件的开发，包括展了基于 OF-DFT 的 ATLAS 计算方法软件与 DFTpy 软件（详见工作基础），以及基于子

系统 sDFT 的开源软件 eQE2（详见工作基础），积累了丰富的算法发展与大型电子结构计算软件开发的经验，为本项目的方法发展与软件编制奠定了扎实的基础。

- 申请人近年构建了一系列先进的非定域动能密度泛函（如 MGP, LMGP, revHC, 以及 SMP）（详见工作基础），并且成功用于非简单金属体系、半导体及其表面、界面、甚至量子点等孤立体系。本项目中要解决的关键问题之一是继续发展新的动能密度泛函来提高广义 sDFT 的计算精度，这与前期发展的动能密度泛函目标是一致的，这为本项目中解决这一关键的科学问题奠定了扎实的理论基础。
- 申请人前期利用已经发展的基于传统 sDFT 的软件 eQE，开展了长时间大尺度的分子动力学模拟（详见工作基础），获得了与实验完美吻合的结果。同时也基于 OF-DFT 开展了表面、界面、量子点等体系的计算模拟，积累了丰富的开展大尺度电子结构计算模拟的经验，为本项目中利用 sDFT 计算模拟积累了宝贵经验。
- 申请人前期发展的基于 sDFT 与 OF-DFT 的计算方法与软件已经被申请人本人以及其他课题组成功应用，而本项目中新发展的计算方法与软件是对这些方法的进一步拓展与优化，因此理论上可以预期本项目中发展的计算方法与软件将会得到可靠的结果。
- 吉林大学物理学院、超硬材料国家重点实验室、计算方法与软件国际中心为项目的开展提供优越的软件和硬件环境。

4. 本项目的特色与创新之处；

- 本项目中拟将 OF-DFT 引入传统 sDFT 中的研究思路，可以有效利用 OF-DFT 的计算速度优势与 KS-DFT 的计算精度优势，提升 sDFT 的计算速度，拓展 sDFT 的应用范围，推动 sDFT 的发展。
- 本项目中为突破传统 sDFT 在构建 NAKE 时所采用的可分解型泛函，受动能密度泛函普适性的限制，精度有限的局限性，构建总系统与子系统可以分别针对各自电子密度分布特点采用相应的动能泛函的不可分解型 NAKE，这种新的构建思想是首创的。

- 本项目中通过发展先进动能密度泛函不仅可以提升 sDFT 的计算精度拓展其适用范围，同时，这些新发展的泛函也可以用于 OF-DFT 提高其计算精度，拓展其应用范围。有望推动大尺度电子结构计算领域的发展。

5. 年度研究计划及预期研究结果(包括拟组织的重要学术交流 活动、国际合作与交流计划等

2023. 01-2023. 12 拟利用申请人前期发展的基于 sDFT 与 OF-DFT 大尺度电子结构理论方法积累的经验，完成耦合 OF-DFT 与 KS-DFT 的新型 sDFT 解析理论框架。利用前期发展的 eQE2 以及 ATLAS 软件包，对计算量较大的关键计算模块进行计算效率测试，通过分析测试结果确定关键计算模块的数值实施方案。组织课题组成员参加计算物理领域国内外相关的重要会议。

2024. 01-2024. 12 基于发展的广义 sDFT 方法，完成相应的程序整体设计、代码的编写、调试、及测试。利用发展的方法与软件，以 Mg、Al、Si 表面与水分子吸附体系为典型测试体系，计算静态能量，结构优化，以及电子密度，并通过与 KS-DFT 的计算结果相比较，确定初步计算的精度与计算效率，为下一步继续优化所发展的方法与软件提供数据库。组织大尺度电子结构理论方法的研讨会。课题组成员参加电子结构理论方法领域国内外相关的重要会议。

2025. 01-2025. 12 利用课题组发展的 CALYPSO 团簇结构预测方法，产生一系列不同种类的随机团簇构型，利用 KS-DFT 计算得到这些结构相应的电子密度，能量，原子受力等信息构建数据库。利用课题组前期发展的基于 OF-DFT 软件包 ATLAS，采用前期发展的先进动能密度泛函，通过对这些随机结构的电子密度、能量、原子受力的计算结果与 KS-DFT 数据库结构比对分析，进一步优化动能密度泛函，并用于新发展的 sDFT 中，提高 sDFT 对于较强相互作用体系的计算精度。

2026. 01-2026. 12 应用新发展的方法与软件，对由半导体（如 Si、Ge、GaAs 等）、简单金属元素（如 Mg、Al、Li 等）单质及其合金构成的界面、水、及其他有机分子构成的多相复杂界面体系进行结构弛豫、静态总能量、表面能、及吸附能进行研究，并通过与分子动力学模块相结合对动力学性质进行模拟。为复杂界面研究提供

理论基础与新认知。组织课题组成员积极参加表面，界面及电化学相关的国内外重要学术会议。

学术活动安排和合作交流计划

组织大尺度电子结构理论方法研讨会；邀请美国罗格斯大学 Michele Pavanello 教授、杜克大学 Volker Blum 教授、明尼苏达大学高加力教授等线上或来学校交流访问；组织项目组成员参加国内外计算物理领域重要的学术会议每年 1-2 次，把握学科前沿科学动态，推介最新研究成果。

预期研究结果：

- (1) 发展出能将 OF-DFT 有效引入传统 sDFT 的广义 sDFT 计算方法，可以显著提升 sDFT 的计算效率与精度。突破传统 sDFT 与 OF-DFT 所能模拟体系的范围。
- (2) 构建新型不可分解型 NAKE，提升 sDFT 计算精度与应用范围。
- (3) 基于新发展的广义 sDFT 计算方法，开发出相应大尺度计算模拟软件，为同行开展基于第一性原理的大尺度，长时间计算模拟提供理论与软件支持。
- (4) 利用所发展的理论方法与软件开展复杂多相表面、界面大尺度、长时间研究，以期对复杂表面、界面获得新认知。

本项目发表 5-10 篇左右高水平的 SCI 论文，培养 2-4 名博士生，3-6 名硕士生。同时，将研究成果以讲座报告以及专授课方式带入课堂，提高学生的科研能力。

（二）研究基础与工作条件

1. 研究基础(与本项目相关的研究工作积累和已取得的研究工作成绩)；

项目申请人长期从事基于第一性原理的大尺度电子结构理论方法发展及相关计算软件的开发。在 OF-DFT 与 sDFT 领域提出了一系列先进的计算理论与相应的计算软件，其中有 10 个以上方法以专有（包括姓氏）名词命名。取得的与本项目密切相关的研究成果主要包括：

- I. 为解决传统 sDFT 只适用于模拟子系统间弱相互作用的体系限制，发展了非定

域及类非定域 sDFT 计算方法，并且编写了相应的开源计算软件包 eQE2 供同行免费学术使用（详见 <http://eqe.rutgers.edu/>）。尤其是对于子系统间由较强相互作用的体系，该方法显著提升传统 sDFT 的计算精度。适合模拟由大量小分子构成的气体、液体、晶体等体系的长时间，大尺度模拟。可实现计算量随模拟体系的增大呈准线性增长，计算精度比传统 KS-DFT 精度更高的结果。

- 1) 首次提出并发展了非定域 sDFT 计算方法，显著提高了传统局域/半局域 sDFT 对于体系电子密度及能量等物理性质的计算精度，极大拓展了 sDFT 的适用范围。对于标准的非共价键测试数据库 S22-5 计算误差相对于高精度量子化学 CCSDT 方法达到化学精度(小于 2kcal/mol)，甚至显著优于传统 KS-DFT 的计算精度。[参见 J. Phys. Chem. Lett. 11, (1), 272 (2020); [申请人为第一作者](#)]
 - 2) 通过借鉴了非定域 sDFT 的成功之处，发展了直接针对 NAKE 构建分区域类非定域 Shao-Mi-Pavanello (SMP) 泛函，不仅显著减少了 sDFT 的计算量，且获得了与非定域 sDFT 相似计算精度的结果。[参见 J. Chem. Theory Comput. 17, 3455 (2021); [申请人为共同通讯作者](#)]
 - 3) 为解决 sDFT 以及 OF-DFT 不能直接使用依赖于动能密度的 Meta-GGA 交换关联泛函的难题，发展了一系列基于 SCAN 交换关联泛函的 deorbitalized-meta-GGA 交换关联泛函，可用于 sDFT 及 OF-DFT 的计算。这些新的泛函可以显著提升对于有中远程相互作用体系的计算精度。同时，将新发展的交换关联结合已有的非定域交换关联泛函以及非定域 sDFT 方法发展了开源计算软件包 eQE2 供同行使用，通过对 CO2 体材料的测试结果显示对于所有泛函 eQE2 计算量随模拟体系及并行 CPU 数目增多都呈近理想的线性化及理想并行效率。[参见 Comput. Phys. Commun. 269, 108122 (2021); [申请人为第一作者和共同通讯](#)]
 - 4) 利用基于 sDFT 的软件包 eQE，对超临界二氧化碳进行了最大体系最长时间的第一性原理分子动力学模拟。模拟得到的结构及动力学性质与实验结果相比较高度吻合，且显著优于传统 KS-DFT 的计算结果，同等计算条件下，计算速度相对于 KS-DFT 有约 2 个数量级的提升。[参见 J. Phys. Chem. Lett. 10, 7554 (2019); [申请人为第一作者和共同通讯](#)]
- II. 为解决传统 KS-DFT 计算量随模拟体系电子数目三次方增长，所能模拟的体系有限的瓶颈问题，申请人基于 OF-DFT 发展了一系列先进的计算方法与理论及相关的的第一性原理大尺度计算模拟软件包，突破了传统第一性原理方法所能模

拟的尺度与精度。促使单 CPU 百万原子，并行上亿原子的可靠第一性原理模拟成为可能。

- 1) 利用线性积分的方法，首次通过引入“动能电子”得到了非定域动能密度泛函“核心” (kernel) 正确长程渐进行为，实现了从合理核心线性积分得到动能势，从动能势线性积分到动能密度泛函的构建动能泛函新思路。所构建的 Mi-Genova-Pavanello (MGP) 动能密度泛函突破了核心不依赖电子密度非定域动能密度泛函只可以模拟简单金属的极限。实现了非简单金属，甚至半导体的准确模拟。 [参见 J. Chem. Phys. **148**, 184107 (2018); [申请人为第一作者](#)]
- 2) 为解决传统 OF-DFT 只能模拟扩展体系的世纪难题，通过数值局域密度近似 (LDA) 方法将前期发展的 MGP 动能密度泛函核心依赖于局域电子密度，构建了 LMGP 动能密度泛函，首次实现 OF-DFT 可以准确模拟如团簇及量子点等孤立体系。 [Phys. Rev. B-Rapid Communication **100**, 041105(R) (2019); [申请人为第一作者](#)]
- 3) 提出并发展了第一性原理构建优化有效定域赝势 (OEPP) 的方法，对近二十种 s/p 型元素构建了移植性好的定域赝势，并首次揭示了传统非定域保模赝势与理想定域赝势之间的本质关系。 [参见 J. Chem. Phys. **144**, 134108 (2016); [申请人为第一作者](#)]
- 4) 揭示出前期对半导体体系模拟精度高的 Huang-Carter (HC) 动能密度泛函，数值稳定性较差与计算量过大的本质原因，通过修正此动能泛函所构建的 revHC 动能密度泛函，不仅可以实现数值稳定，计算量显著减少，而且可以拓展到准确模拟半导体及其表面的体系，拓展了 OF-DFT 可以模拟的体系。 [参见 Phys. Rev. B **104**, 045118 (2021); [申请人为共同通讯](#)]
- 5) 理论与数值揭示出困扰在 OF-DFT 领域近半个世纪的难题：KS-DFT 中广泛应用的自洽场求解器方法在 OF-DFT 中数值不稳定，甚至不收敛的本质原因，并因此发展出单轨道自洽场 (OE-SCF) 求解器方法。该求解器方法不仅数值稳定且计算量相对于 OF-DFT 中最广泛应用的能量最小化解法显著减少，尤其是对于采用先进非定域动能泛函的万原子以上大尺度 OF-DFT 计算，计算量可以实现两个数量级以上的减少 [J. Phys. Chem. Lett. **12**, 4134 (2021); [申请人为共同通讯](#)]
- 6) 利用实空间有限差分方法，编写了具有我国完全自主知识产权的基于 OF-DFT 软件包 ATLAS (详见 <http://www.atlas-ch.cn>)，其计算量随模拟体系线性增

长，且由于实空间有限差分可扩展性强，目前已经可实现高效并行计算，并完成了静态能量计算、结构优化、分子动力学计算等模块，成功实现对上亿 AI 原子的第一性原理静态计算模拟，上万原子纳秒时长的分子动力学模拟。[参见：Comput. Phys. Commun. **200**, 87–95 (2016)；[申请人为共同第一作者](#)]

- 7) 利用 Python 高级编程语言以及平面波展开基开发了基于 OF-DFT 以及含时 OF-DFT 的软件包 DFTpy (详见)。DFTpy 成功实现单 CPU 百万原子体系的第一性原理模拟。DFTpy 利用对用户友好的 Python 社区，方便与其他软件发展成熟的分子动力学等模块做接口扩展其功能。[参见：WIREs: Comput. Mol. Sci. **11**, e1482 (2021)；[申请人为共同通讯](#)]
- 8) 为解决传统周期性体系在计算赝势与电子相互作用时，计算量随模拟体系非线性（二次方）增长的难题，利用长程库仑相互作用可转化成等效的局域电子密度分布结合周期性边界条件所产生的有效库仑势基本物理思想，提出了避免求解结构因子的准线性标度计算方法。与传统基于结构因子计算方法相比，该方法具有更高的计算效率。当计算原子数目达 12000 个原子的体系，计算效率可以提高近 60 倍，对于更多原子数目的体系计算效率将近二次方增长。[参见：J. Chem. Phys. **145**, 184110 (2016) [申请人为共同第一作者](#)]

2. 工作条件（包括已具备的实验条件，尚缺少的实验条件和拟解决的途径，包括利用国家实验室、国家重点实验室和部门重点实验室等研究基地的计划与落实情况）；

本项目将依托于吉林大学物理学院以及吉林大学计算方法与软件国际中心开展研究工作。吉林大学物理学科是首批入选国家“世界一流”物理学科的 7 所高校之一。计算方法与软件国际中心致力于发展具有我国自主知识产权的计算方法与软件。目前申请人所在的团队已经开发了 CALYPSO、ATLAS、ARES 等一批有影响力的原创计算方法与软件，积累了大量发展计算方法与开发大型计算机软件的基础。项目项目组可以使用吉林大学计算方法和软件国际中心以及吉林大学超算中心的千余核的大型计算机机群，这些计算资源可以完全满足项目中的计算模拟。

3. 正在承担的与本项目相关的科研项目情况（申请人和主要参与者正在承担的与本项目相关的科研项目情况，包括国家自然科学基金的项目和国家其他科技计划项目，要注明项目的资助机构、项目类别、

批准号、项目名称、获资助金额、起止年月、与本项目的关系及负责的内容等);

无

4. 完成国家自然科学基金项目情况(对申请人负责的前一个已资助期满的科学基金项目(项目名称及批准号)完成情况、后续研究进展及与本申请项目的关系加以详细说明。另附该项目的研究工作总结摘要(限500字)和相关成果详细目录)。

无

(三) 其他需要说明的情况

1. 申请人同年申请不同类型的国家自然科学基金项目情况(列明同年申请的其他项目的项目类型、项目名称信息,并说明与本项目之间的区别与联系)。

无

2. 具有高级专业技术职务(职称)的申请人或者主要参与者是否存在同年申请或者参与申请国家自然科学基金项目的单位不一致的情况;如存在上述情况,列明所涉及人员的姓名,申请或参与申请的其他项目的项目类型、项目名称、单位名称、上述人员在该项目中是申请人还是参与者,并说明单位不一致原因。

无

3. 具有高级专业技术职务(职称)的申请人或者主要参与者是否存在与正在承担的国家自然科学基金项目的单位不一致的情况;如存在上述情况,列明所涉及人员的姓名,正在承担项目的批准号、项目类型、项目名称、单位名称、起止年月,并说明单位不一致原因。

无

4. 其他。

无