

VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

方法 PAW 方法与 US-PP 的学系

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行

VASP 计算的 頁子数据重建

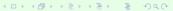
小结

VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和 赝势

姜 骏 北京市计算中心

E-mail: jiangjun@bcc.ac.cn

2023.07.05



Outline



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

VASP 计算的 原子数据重建

小结

1 VASP 软件简介

2 PAW 方法概要

- 原始的 PAW 方法
- VASP 中的 PAW 方法
- PAW 方法与 US-PP 的关系
- 3 VASP 软件的计算特色
 - VASP 的并行
 - VASP 中的电荷密度混合与矩阵迭代对角化
- 4 VASP 计算的原子数据重建
- 5 小结

VASP 软件简介



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

VASP 计算的 原子数据重建 VASP 软件是维也纳大学 (Universität Wien) G. Kresse 等开发的第一原理模拟软件包

- VASP 采用 PAW (Projector Augmented-Wave) 方法^[1, 2], 平 衡了赝势方法和全电子计算优点,兼顾了计算的精度和效率
- VASP 在实空间优化投影函数 (Projector),将主要的计算过程变换到实空间完成,大大节省了内存的开销
- VASP 通过引入多样的优化算法,提高了矩阵对角化和电荷密度搜索的效率^[3, 4]
- 在 VASP 的并行计算中,有效均衡了各节点处理 FFT 变换负载和通信,提升了软件的并行效率

相比于其他第一原理计算软件,VASP 从物理思想与方法、优化算法和并行计算实现等多个方面都有更为出色的性能^[5, 6]

VASP 的开发团队



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 万法概 要

VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色

VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代系 角化

VASP 计算的 原子数据重建

小结

The VASP team



o. Univ. Prof. Dr. Georg Kresse



DI. WEIZUK KUITUI



Dr. Doris Vogtenhuber



Dr. Ferenc Karsai



Dr. Martijn Marsman



Dr. Martin Schlipf

PAW 方法概要



原始的 PAW 方法

■ 与芯层态正交的全部价电子构成的 Hilbert 空间

■ 作线性空间变换,全电子波函数 $|\Psi\rangle$ 与赝波函数 $|\tilde{\Psi}\rangle$ 满足:

$$|\Psi\rangle = \tau |\tilde{\Psi}\rangle$$

■ 在原子核附近的 r_c 范围内,波函数用原子分波函数展开:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_{i} (|\phi_{i}\rangle - |\tilde{\phi}_{i}\rangle)\langle \tilde{p}_{i}|\tilde{\Psi}\rangle$$

ullet 在 r_c 外 $|\Psi\rangle$ 与 $|\Psi\rangle$ 变换前后保持不变,因此线性变换 au 可表 示为:

$$\tau = \mathbf{1} + \sum_{i} (|\phi_{i}\rangle - |\tilde{\phi}_{i}\rangle) \langle \tilde{p}_{i}|$$

其中 $|\tilde{p}_i\rangle$ 是 MT 球内的投影函数

i 表示原子位置 \vec{R} 、原子轨道 (l,m) 和能级 ϵ_k 的指标。

PAW Augmentation



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

方法 PAW 方法与 US-PP 的学系

VASP 软件 的计算特色

VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

VASP 计算 原子数据重建

小结

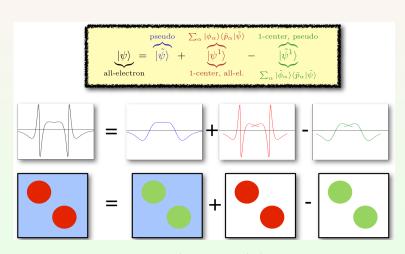
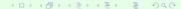


Fig.: The Augmentation of PAW.



PAW 方法的基本思想



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW

VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

VASP 计算的 原子数据重建

冰丁

在赝波函数 $|\tilde{\Psi}\rangle$ 表象下,算符期望值计算满足

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \mathbf{A} | \Psi \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \tau^\dagger \mathbf{A} \tau | \tilde{\Psi} \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\mathbf{A}} | \tilde{\Psi} \rangle$$

■ 一般赝算符 Ã 表示为

$$\tilde{A} = \mathbf{A} + \sum_{i} |\tilde{p}_{i}\rangle (\langle \phi_{i}|\mathbf{A}|\phi_{i}\rangle - \langle \tilde{\phi}_{i}|\mathbf{A}|\tilde{\phi}_{i}\rangle) \langle \tilde{p}_{i}|$$

■ 赝重叠算符 Õ 表示为

$$\tilde{O} = 1 + \sum_{i} |\tilde{p}_{i}\rangle (\langle \phi_{i} | \phi_{i}\rangle - \langle \tilde{\phi}_{i} | \tilde{\phi}_{i}\rangle) \langle \tilde{p}_{i} |$$

PAW 方法密度计算



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW

VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷器 度混合与矩阵迭代系

VASP 计算的 原子数据重建 在 PAW 框架下,将密度算符 $|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|$ 代入,可知密度表达式为

$$n(\vec{r}) = \tilde{n}(\vec{r}) + n^1(\vec{r}) - \tilde{n}^1(\vec{r})$$

这里

$$\tilde{n}(\vec{r}) = \sum_{n} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \tilde{\Psi}_n \rangle$$

$$n^1(\vec{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle$$

$$\tilde{n}^1(\vec{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle$$

PAW 方法总能量的计算



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 ≖

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

VASP 计算的 原子数据重建

小结

总能量泛函 $E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1$, 每一项分别表示为:

$$\begin{split} \tilde{E} &= \sum_{n} f_{n} \langle \tilde{\Psi}_{n} | - \frac{1}{2} \nabla^{2} | \tilde{\Psi}_{n} \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} \tilde{n} \bar{v} + \int d\vec{r} \tilde{n} \epsilon_{\text{XC}}(\tilde{n}) \\ E^{1} &= \sum_{n, (i, j)} f_{n} \langle \tilde{\Psi}_{n} | \tilde{p}_{i} \rangle \langle \phi_{i} | - \frac{1}{2} \nabla^{2} | \phi_{j} \rangle \langle \tilde{p}_{j} | \tilde{\Psi}_{n} \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{(n^{1} + n^{Z})(n^{1} + n^{Z})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} \tilde{n}^{1} \epsilon_{\text{XC}}(n^{1}) \\ \tilde{E}^{1} &= \sum_{n, (i, j)} f_{n} \langle \tilde{\Psi}_{n} | \tilde{p}_{i} \rangle \langle \tilde{\phi}_{i} | - \frac{1}{2} \nabla^{2} | \tilde{\phi}_{j} \rangle \langle \tilde{p}_{j} | \tilde{\Psi}_{n} \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{(\tilde{n}^{1} + \hat{n})(\tilde{n}^{1} + \hat{n})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} \tilde{n}^{1} \bar{v} + \int d\vec{r} \tilde{n}^{1} \epsilon_{\text{XC}}(\tilde{n}^{1}) \end{split}$$

电荷密度的重新分解



VASP 软 件: PAW 方 法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代表

VASP 计算的 原子数据重建 PAW 方法提出后有很长一段时间没有能够得到广泛应用,直到 G. Kresse 等将 Blöchl 的原始方案中电荷密度计算方案重新组合后,明确了 PAW 方法与 USPP 方法的内在联系。

■ 芯层电荷与核电荷构成离子实电荷: $n_{Zc} = n_Z + n_c$

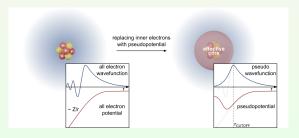


Fig.: The difference of the electron-density distributing from P. Blöchl and from G. Kresse.

电荷密度重新分解与赝势



VASP 软 件: PAW 方 法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

PAW 方法与 US-PP 的关系

的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

VASP 计算的 原子数据重建 ■ 赝离子实电荷要满足的条件

$$\int_{\Omega_c} n_{Zc}(\vec{r}) d^3 \vec{r} = \int_{\Omega_c} \tilde{n}_{Zc}(\vec{r}) d^3 \vec{r}$$

在此基础上, Blöchl 方案中的电荷可以重新分解为:

$$\begin{split} n_T &= n + n_{Zc} \equiv \underbrace{\underbrace{\left(\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}\right)}_{\tilde{n}_T}}_{+\underbrace{\left(n^1 + \hat{n} + n_{Zc}\right)}_{T} - \underbrace{\left(\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}\right)}_{\tilde{n}_T^1} \end{split}$$

注意: G. Kresse 方案中补偿电荷 \hat{n} 局域在每个缀加球内。

Hartree 势的分解



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 ^要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

方法 PAW 方法与

VASP 软件

VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

VASP 计算的 原子数据重建

小结

$$\frac{1}{2}(n_T)(n_T) = \frac{1}{2}(\tilde{n}_T)(\tilde{n}_T) + (n_T^1 - \tilde{n}_T^1)(\tilde{n}_T) + \frac{1}{2}(n_T^1 - \tilde{n}_T^1)(n_T^1 - \tilde{n}_T)$$

这里

$$(a)(b) = \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{a(\vec{r})b(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

近似: \tilde{n}_T 用 \tilde{n}_T^1 替换:

$$\frac{1}{2}(n_T)(n_T) = \frac{1}{2}(\tilde{n}_T)(\tilde{n}_T) - \frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}_T^1)(\tilde{n}_T^1)} + \frac{1}{2}\overline{(n_T^1)(n_T^1)}$$

这里

$$\overline{(a)(b)} = \int_0^{\mathbf{r}_c} \mathrm{d}\vec{r} \mathrm{d}\vec{r}' \frac{a(\vec{r})b(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

方法 PAW 方法与 HS-PP 的关系

VASP 執行 的计算特色 VASP 的并行

度混合与矩阵迭代对角化
VASP 计算的

小结

具体地,将 \tilde{n}_T 代入表达式并展开,有

1 第一项

$$\begin{split} &\frac{1}{2}(\tilde{n}+\hat{n})(\tilde{n}+\hat{n})+(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}+\hat{n})+\frac{1}{2}(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}_{Zc})\\ =&\frac{1}{2}(\tilde{n}+\hat{n})(\tilde{n}+\hat{n})+(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}+\hat{n})\boxed{+\frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}_{Zc})}}\\ &+U(\mathbf{R},Z_{\mathrm{ion}}) \end{split}$$

这里假设不同原子彼此间芯电荷不发生重叠

2 第二项

$$-\frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}^1+\hat{n})(\tilde{n}^1+\hat{n})}-\overline{(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}^1+\hat{n})}-\frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}_{Zc})}$$

3 第三项

$$\frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}^1)(\tilde{n}^1)} + \overline{(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}^1)} + \frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}_{Zc})}$$

注意到第一项展开中 $U(\mathbf{R},Z_{\mathrm{ion}})$ 表示的是均匀静电场背景下点电荷 Z_{ion} 的静电相互作用, $\frac{1}{2}\overline{(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}_{Zc})}$ 表示离子实的自相互作用,这部分将与第二项展开式中对应部分彼此抵消,

而第三项中 $\frac{1}{2}$ $(\tilde{n}_{Zc})(\tilde{n}_{Zc})$ 并未包括在最后的总能量表达式中,因为这部分能量只是影响了能量零点位置的选择

交换-相关能泛函的处理



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

US-PP 的关系 VASP 软件

的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密度混合与矩阵迭代对

VASP 计算的 原子数据重建

小结

G. Kresse 方案中电荷密度分解为

$$n_c + n = (\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c) + (n^1 + n_c) - (\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c)$$

对比原始的 Blöchl 方案中电荷分解为

$$n_c + n = (\tilde{n}) + (n^1 + n_c) - (\tilde{n}^1)$$

显然, VASP 中的交换-相关能计算表达式

$$E_{\rm XC}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] + \overline{E_{\rm XC}[n^1 + n_c]} - \overline{E_{\rm XC}[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c]}$$

但由于交换-相关能泛函是非线性的,G. Kress 的电荷分解引起的误差则为

$$\overline{E_{\text{XC}}[(\tilde{n}+\hat{n}+\tilde{n}_c)+(n^1+n_c)-(\tilde{n}^1+\hat{n}+\tilde{n}_c)]} - \overline{E_{\text{XC}}[\tilde{n}+\hat{n}+\tilde{n}_c]} - \overline{E_{\text{XC}}[n^1+n_c]} + \overline{E_{\text{XC}}[\tilde{n}^1+\hat{n}+\tilde{n}_c]}$$

总能量表达式



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW

方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行

VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

原子数据重数

最终完成体系总能量的表达式, 根据总能量表达式

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1$$

其中

$$\tilde{E} = \sum_{n} f_{n} \langle \tilde{\Psi}_{n} | -\frac{1}{2} \nabla^{2} | \tilde{\Psi}_{n} \rangle + E_{\text{XC}}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{c}] + E_{H}[\tilde{n} + \hat{n}]$$

$$+ \int v_{H}[\tilde{n}_{Zc}][\tilde{n}(\vec{r}) + \hat{n}(\vec{r})] d\vec{r} + U(\vec{R}, Z_{\text{ion}})$$

$$\tilde{E}^{1} = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \tilde{\phi}_{i} | -\frac{1}{2} \nabla^{2} | \tilde{\phi}_{j} \rangle + \overline{E_{\text{XC}}[\tilde{n}^{1} + \hat{n} + \tilde{n}_{c}]} + \overline{E_{H}[\tilde{n}^{1} + \hat{n}]}$$

$$+ \int_{\Omega} v_{H}[\tilde{n}_{Zc}][\tilde{n}^{1}(\vec{r}) + \hat{n}(\vec{r})] d\vec{r}$$

总能量表达式



VASP 中的 PAW

 $E^{1} = \sum \rho_{ij} \langle \phi_{i} | -\frac{1}{2} \nabla^{2} | \phi_{j} \rangle + \overline{E_{\text{XC}}[n^{1} + n_{c}]} + \overline{E_{H}[n^{1}]}$ $+\int_{\Omega} v_H[n_{Zc}]n^1(\vec{r})d\vec{r}$

 v_H 是电荷密度 n 产生的静电势

$$v_H[n](\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

 $E_H[n]$ 是对应的静电能

$$E_H[n] = \frac{1}{2}(n)(n) = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

 $U(\vec{R}, Z_{\text{ion}})$ 由 Ewald 求和计算

补充电荷的构造



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 ^亜

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件

VASP 的并行 VASP 中的电荷器 度混合与矩阵迭代系

VASP 计算的 原子数据重建

小结

根据约束条件

$$\int_{\Omega_{a}} (n^{1} - \tilde{n}^{1} - \hat{n}) |\vec{r} - \vec{R}|^{l} Y_{lm}^{*} (\widehat{\vec{r} - \vec{R}}) d\vec{r} = 0$$

定义电荷密度差

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^*(\vec{r})\tilde{\phi}_j(\vec{r})$$

电荷密度差的多极矩为

$$q_{ij}^L(\vec{r}) = \int_{\Omega_r} Q_{ij}(\vec{r}) |\vec{r} - \vec{R}|^l Y_{lm}^*(\widehat{\vec{r} - \vec{R}}) \mathrm{d}\vec{r}$$

因此, 补充电荷的计算为:

$$\hat{n} = \sum_{(i,j),L} \sum_{n} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \Psi_n \rangle \hat{Q}_{ij}^L(\vec{r})$$

$$\hat{Q}_{ij}^{L}(\vec{r}) = q_{ij}^{L} g_{l}(|\vec{r} - \vec{R}|) Y_{lm}(\widehat{\vec{r} - \vec{R}})$$

重叠矩阵和 Hamiltonian 的构造



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

VASP 计异时 原子数据重建 重叠矩阵

$$\langle \tilde{\Psi}_n | \mathbf{S} | \tilde{\Psi}_m \rangle = \delta_{nm}$$

其中重叠矩阵

$$S[\{\mathbf{R}\}] = 1 + \sum_{i} |\tilde{p}_{i}\rangle q_{ij}\langle \tilde{p}_{j}|$$

而

$$q_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle$$

Hamiltonian 的计算

$$H[\rho, \{\mathbf{R}\}] = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{v}_{eff} + \sum_{(i,j)} |\tilde{p}_i\rangle (\hat{D}_{ij} + D^1_{ij} - \tilde{D}^1_{ij})\langle \tilde{p}_j |$$

$$\tilde{v}_{eff} = v_H[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}] + v_{\text{XC}}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}]$$

重叠矩阵和 Hamiltonian 的构造



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密

原子数据重

$$\begin{split} \hat{D}_{ij} &= \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \rho_{ij}} = \int \frac{\delta \tilde{E}}{\delta \hat{n}(\vec{r})} \frac{\partial \hat{n}(\vec{r})}{\partial \rho_{ij}} \mathrm{d}\vec{r} = \sum_{L} \int \tilde{v}_{eff} \hat{Q}_{ij}^{L}(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r} \\ D_{ij}^{1} &= \frac{\partial E^{1}}{\partial \rho_{ij}} = \langle \phi_{i} | -\frac{1}{2} \nabla^{2} + v_{eff}^{1} | \phi_{j} \rangle \end{split}$$

其中

$$v_{eff}^{1}[n^{1}] = v_{H}[n^{1} + n_{Zc}] + v_{XC}[n^{1} + n_{c}]$$

$$\tilde{D}_{ij}^{1} = \frac{\partial \tilde{E}^{1}}{\partial \rho_{ij}} = \langle \tilde{\phi}_{i} | -\frac{1}{2} \nabla^{2} + \tilde{v}_{eff}^{1} | \tilde{\phi}_{j} \rangle + \sum_{L} \int_{\Omega_{r}} d\vec{r} \tilde{v}_{eff}^{1}(\vec{r}) \hat{Q}_{ij}^{L}$$

其中

$$\tilde{v}_{eff}^{1}[\tilde{n}^{1}] = v_{H}[\tilde{n}^{1} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}] + v_{XC}[\tilde{n}^{1} + \hat{n} + \tilde{n}_{c}]$$

Double counting correlations



VASP 软 件: PAW 方 法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PAW 方法

PAW 方法与 US-PP 的关系

的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

/ASP 计算的 原子数据重建

小结

能带计算中,总能量可通过 Kohn-Sham 本征值求和扣除 Double counting 计算更方便,其中修正项

$$\begin{split} \tilde{E}_{dc} &= -E_H[\tilde{n}+\hat{n}] + E_{\mathrm{XC}}[\tilde{n}+\hat{n}+\tilde{n}_c] \\ &- \int v_{\mathrm{XC}}[\tilde{n}+\hat{n}+\tilde{n}_c](\tilde{n}+\hat{n})\mathrm{d}\vec{r} \\ E^1_{dc} &= -\overline{E_H[n^1]} + \overline{E_{\mathrm{XC}}[n^1+n_c]} - \int_{\Omega_r} v_{\mathrm{XC}}[n^1+n_c]n^1\mathrm{d}\vec{r} \\ \tilde{E}^1_{dc} &= -\overline{E_H[\tilde{n}^1+\hat{n}]} + \overline{E_{\mathrm{XC}}[\tilde{n}^1+\hat{n}+\tilde{n}_c]} \\ &- \int v_{\mathrm{XC}}[\tilde{n}^1+\hat{n}+\tilde{n}_c](\tilde{n}^1+\hat{n})\mathrm{d}\vec{r} \end{split}$$

因此总能量的计算表达式是

$$E = \sum_{n} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | H | \tilde{\Psi}_n \rangle + \tilde{E}_{dc} + E_{dc}^1 - \tilde{E}_{dc}^1 + U(\vec{R}, Z_{\text{ion}})$$



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 ^亜

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

PAW 方法与 US-PP 的关系 VASP 软件

的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷等 度混合与矩阵迭代; 角化

VASP 计算的 原子数据重建 G. Kresse 指出只要总能量表达式中 E^1 和 \tilde{E}^1 在原子构象附近作 线性化即可得到 US-PP 的表达式。

如果电子占据数 ρ_{ij} 直接用原子态构象 ρ_{ij}^a 近似,因此电荷密度分布记作 n_a^1 、 \tilde{n}_a^1 和 \hat{n}_a ,则 E^1 中的Hartree 能和交换-相关能项在 n_a 附近线性化 $(n_a\Rightarrow n_a^1)$:

$$E_{\rm XC}(n_a^1 + n_c) + E_H(n_a^1) + \int (v_{\rm XC}[n_a^1 + n_c] + v_H[n_a^1])[n^1(\vec{r}) - n_a^1(\vec{r})]d\vec{r}$$

在 PAW 方法中, 电子密度 $n^1(\vec{r})$ 的表达式

$$n^{1}(\vec{r}) = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \phi_{i} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \phi_{j} \rangle$$

因此,Hartree 能和交换-相关能项为

$$C + \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \phi_i | v_{XC} [\frac{\mathbf{n}_a^1}{\mathbf{n}_a} + \mathbf{n}_c] + v_H [\frac{\mathbf{n}_a^1}{\mathbf{n}_a}] | \phi_j \rangle$$

这里C是常数: $E_{XC}(n_a^1 + n_c) + E_H(n_a^1) - \int (v_{XC}[n_a^1 + n_c] + v_H[n_a^1])[n_a^1(\vec{r})]d\vec{r}_{QQQ}$



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAV 方法 PAW 方法与

VASP 软件

NASP 的并行 VASP 的并行 VASP 中的电荷等 度混合与矩阵迭代系 角化

VASP 计算的 原子数据重建

小结

因此 E^1 用占据数 ρ_{ij} 近似到一阶 $(\rho_{ij} \Rightarrow \rho_{ij}^1)$,可有

$$E^{1} \approx C + \sum_{(i,j)} \rho_{i,j} \langle \phi_{i} | -\frac{1}{2} \nabla^{2} + v_{eff}^{a} | \phi_{j} \rangle$$

这里veff 是原子构象下的全电子有效势

$$v_{eff}^{a} = v_{H}[n_{a}^{1} + n_{Zc}] + v_{XC}[n_{a}^{1} + n_{c}]$$

类似地可有

$$\tilde{E}^1 \approx \tilde{C} + \sum_{(i,j)} \left[\langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v}_{eff}^a | \tilde{\phi}_j \rangle + \underbrace{\int \tilde{Q}_{ij}^L(\vec{r}) \tilde{v}_{eff}^a(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r}} \right]$$

这里 \tilde{v}_{eff}^a 是原子构象下的局域原子赝势

$$\tilde{v}_{eff}^{a} = v_{H}[\tilde{n}_{a}^{1} + \hat{n}_{a} + \tilde{n}_{Zc}] + v_{XC}[\tilde{n}_{a}^{1} + \hat{n}_{a} + \tilde{n}_{c}]$$



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PAW 方法

VASP 软件

VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代系 角化

VASP 计算的 原子数据重建 在此近似下,包含 \tilde{E} 可得体系总能量E:

$$\begin{split} E &= \sum_{n} f_{n} \langle \tilde{\Psi}_{n} | -\frac{1}{2} \nabla^{2} + \sum_{(ij)} |\tilde{p}_{i} \rangle \langle \tilde{p}_{j} | G_{ij}^{\mathrm{US}} | \tilde{\Psi}_{n} \rangle \\ &+ E_{\mathrm{XC}} [\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{c}] + E_{H} [\tilde{n} + \hat{n}] \\ &+ \int v_{H} [\tilde{n}_{Zc}] [\tilde{n}(\vec{r}) + \hat{n}(\vec{r})] \mathrm{d}\vec{r} + U(\vec{R}, Z_{\mathrm{ion}}) \end{split}$$

其中

$$\begin{split} G_{ij}^{\text{US}} = & \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^a | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v}_{eff}^a | \tilde{\phi}_j \rangle \\ & - \int \hat{Q}_{ij}^L(\vec{r}) \tilde{v}_{eff}^a(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r} \end{split}$$



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PAW 方法

_{方法} PAW 方法与 US-PP 的关系

的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷等

VASP 计算的 原子数据重建

小结

当补偿电荷 \hat{n} 用 US-PP 方案的赝化补偿电荷表示时 G_{ij}^{US} 的前两项与赝势理论中对应的是 D_{ij} ,最后一项对应的是去屏 蔽部分

$$\begin{array}{c} \underbrace{\langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^a | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v}_{eff}^a | \tilde{\phi}_j \rangle}_{D_{nm} = B_{nm} + \varepsilon_m q_{nm}} \\ & = D_{nm} = B_{nm} + \varepsilon_m q_{nm} \\ & = \int \hat{Q}_{ij}^L(\vec{r}) \tilde{v}_{eff}^a(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r} \\ & = \int D_{nm}^{(0)} \\ & = D_{nm}^{(0)} \\ & \therefore D_{ij}^1 - \tilde{D}_{ij}^1 + \hat{D}_{ij} = D_{ij}^{(0)} + \sum_L \int \tilde{v}_{eff}(\vec{r}) \hat{Q}_{ij}^L(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r} \end{array}$$

non-local-terms



PAW 方法与 US-PP 的关系

在 PAW 方法中, 如果缀加区补偿电荷 \hat{n} 满足 $\hat{n} = n^1 - \tilde{n}^1$, 并且 如果满足 $\tilde{n}_{Zc} = n_{Zc}$ 和 $\tilde{n}_c = n_c$, 则各"在位" (on-site) 项对体系 总能量的贡献,将完全来自动能部分

$$E^{1} - \tilde{E}^{1} = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \left(\langle \phi_{i} | -\frac{1}{2} \nabla^{2} | \phi_{j} \rangle - \langle \tilde{\phi}_{i} | -\frac{1}{2} \nabla^{2} | \tilde{\phi}_{j} \rangle \right)$$

显然,在这种极限情况下,PAW 与 US-PP 是等价的:如果考虑冻 芯近似,则两种方法都将逼近精确解

这也意味着 US-PP 中, 用于构造补偿电荷的电荷密度差函数满足

$$\hat{Q}_{ij}^{L}(\vec{r}) = Q_{ij}(\vec{r}) = \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^*(\vec{r})\tilde{\phi}_j(\vec{r})$$

由此可见, 在 US-PP 方案中, 如能提高赝化缀加函数 的精度, 有 可能系统提升总能量的计算精度

换言之,如 US-PP 能使用精确形式的补偿电荷,其总能泛函将逼近冻芯近似下的全电子方法的结果



PAW 方法与 US-PP 的关系

■ 前面的讨论表明, 冻芯近似下, 即使仅要求构造补充电荷的 $Q_{ij}^L(ec{r})$ 与 $Q_{ij}(ec{r})$ 有相同的多极矩,但 US-PP 随原子态电荷 分布的变化, 也能精确到一阶

这从一定程度上解释了为什么 US-PP 方法具有相当的可靠性

■ 当电荷密度变化剧烈时, US-PP 的可移植性引起的误差也将 越来越大 (因为误差与补偿电荷密切关联) 为了得到更精确的 结果,会要求 $\hat{Q}_{ij}^L \rightarrow Q_{ij}(\vec{r})$

即 \hat{Q}_{ij}^L 逼近真实电荷密度差的精确形式,不仅仅是要求多极矩相等

- PAW 方法: 构造补偿电荷容易 引入了全电子波函数,保持电荷密度差的精度 通过由荷密度差的多极矩构造补偿由荷 空间上补偿申荷更延展、更平缓
- US-PP 方法: 构造补偿电荷的代价更大 越精确的赝势越要求精确和硬(accurate and hard) 的电荷密度差 空间上补偿电荷更收缩、更局域

VASP 的主程序结构



VASP 软件: PAW 方法、并行、选代价化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 ≖

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW

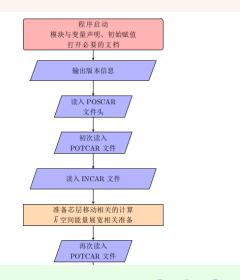
VASP 中的 PAV 方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件

VASP 的并行 VASP 中的电荷 度混合与矩阵迭代

^{用化} /ASP 计算的

.l. 4±





VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 ^亜

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW

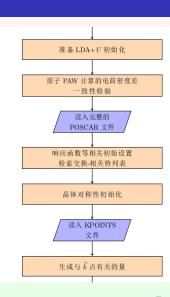
VASP 中的 PAV 方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件

VASP 的并行 VASP 中的电荷器 度混合与矩阵迭代系

VASP 中的电何密 度混合与矩阵迭代对 角化

.l. /et





VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 ≖

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW

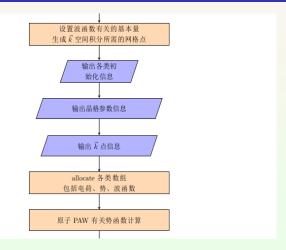
PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件的计算特色

VASP 的并行 VASP 中的电荷程度混合与矩阵迭代系

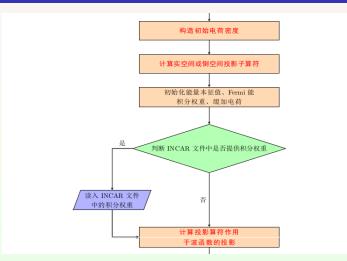
YASP 计算的

小华





PAW 方法与 US-PP 的关系





VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概

原始的 PAW 方法

VASP 中的 PAV 方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

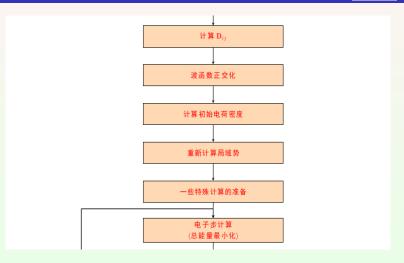
US-PP 的天系 VASP 软件

的计算特色

VASP 的开行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

/ASP 计算的

小结





VASP 软件: PAW 方法、并行、选件优化和應势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

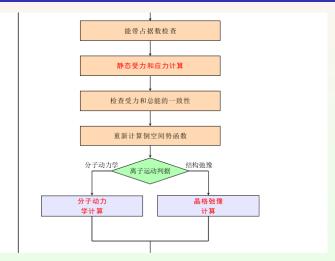
PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件 的计算结合

VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

/ASP 计算的 多字数据重建

原丁致:





VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 亜

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW

PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件 的计算特色

VASP 的升行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

VASP 计算的 原子数据重建

收敛判据 输出电荷密度 输出能量本征值 输出当前电荷密度 计算光学性质

离子位置变换后 重新计算投影函数、 局域势



```
VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势
```

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 ^亜

原始的 PAW 方法

VASP 中的 PAV 方法

PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件 的计算特色

VASP 中的电荷密度混合与矩阵迭代对角化

VASP 计算 原子数据重题

小结

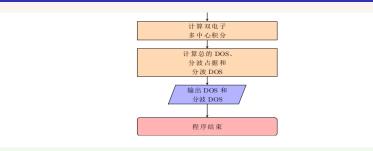


Fig.: The Flow of main program for VASP.

双网格技术



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 甲的 P. 方法 PAW 方法与

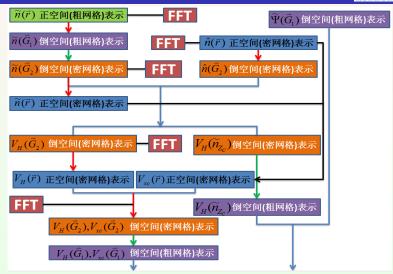
PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件 的计算特色

VASP 的列刊 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

原子数据重要

小结



VASP 的并行效率



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

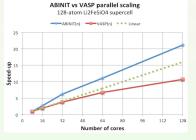
PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 **VASP 的并行** VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代》

VASP 计算的原子数据重建

与同类型软件相比, VASP 有着优异的并行能力



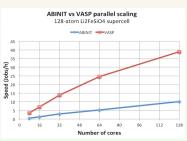


Fig.: The comparison of parallel scaling for ABINIT vs VASP.

- VASP 迭代对角化约束了矩阵的维度,减少了对角化过程中的 迭代次数,保证了 MPI 并行的规模和扩展性
- VASP 实施 FFT 变换时,保证各节点上处理的网格负载均衡

VASP 计算的 FFT 并行实现



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PAV 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的#行

^{用化} VASP 计算的 ■ 中间层设计: FFT 网格、实空间基组与计算节点的匹配 通过子程序 mgrid.F 生成中间层,实现并行负载与计算节点 分配的匹配,减少 FFT 变换和实空间并行的节点间通信

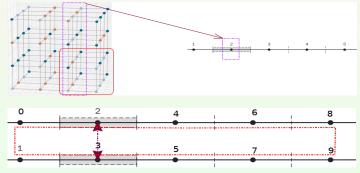


Fig.: VASP: Reciprocal-Real space layout for grids in MPI.

VASP 的通信开销



VASP 软 件: PAW 方 法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAV 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行

VASP 计算的 原子数据重建 在高性能的计算队列中, VASP 的并行上限可以突破 256 核, 但当并行核数超过百核数量级,并行效率下降非常明显



Fig.: Time spent in MPI calls with increasing the number of ranks in a VASP calculation.

如能对并行系统与 VASP 结合作深度改造 (如国家超算天津中心方案), VASP 的并行扩展可以到 10⁴ 核级别, 但这一改造需要对底层代码和计算框架作较大规模改动

VASP 的 GPU 加速



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 P. 方法 PAW 方法与

PAW 方法与 US-PP 的关系

NASI 4AF 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

VASP 计算的 原子数据重建

小结

NVIDIA 多年来致力于 VASP 的 GPU 加速, 取得了一定的成效

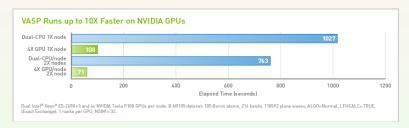


Fig.: Compare of VASP calculation with GPU and CPU.

- 通用配置下,GPU 对 VASP 计算有加速效果,一般可提升 4~6 倍
- 矩阵对角化的并行算法限制了 GPU 在第一原理计算中的应用
- GPU 加速的模式主要适合于分子动力学计算

VASP 的优化与迭代收敛



VASP 软 件: PAW 方 法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

VASP 计算的 原子数据重建 VASP 计算中,资源消耗的主要部分是求解 Kohn-Sham 方程,即偏微分方程 (Partial Differential Equations, PDE) 的自洽迭代,迭代过程主要包括

- 矩阵的迭代对角化
- 电荷密度的自洽迭代

VASP 的计算高效得益于求解过程中中应用了多种经典优化算法,保证了迭代计算的快速收敛^[3, 4]

- 拟牛顿法 (Quasi-Newton method)
- 共轭梯度法 (Conjugate Gradients method, CG)
- 残差最小化 (RMM-DIIS) 方法

非线性方程的 Newton 法求根



VASP 软 件: PAW 方 法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行

VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

小结

不管哪一种数值算法,其设计原理都是将复杂转化为简单的重复,或者说,通过简单的重复生成复杂:

在算法设计和算法实现过程中,重复就是力量

迭代算法设计: "速度" vs "稳定"

迭代优化基本思想



VASP 软件: PAW 方法、并行、选代优化和赝艺

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

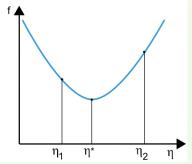
VASP i

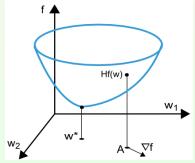
小结

对于给定函数 f, 在极值点, 函数的梯度满足

$$\nabla f = 0$$

可将函数极值问题转化成方程求根问题





最陡下降与共轭梯度



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PAV 方法

方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

VASP 计算的 原子数据重建

Fig.: Schematic illustration of minimization of a function in two dimensions. The steps $1,2,3,\cdots$ denote the steepest descent steps and ----- the point 2^* denote the conjugate gradient path that reaches the exact solution after two steps if the functional is quadratic.

不动点问题



VASP 软 件: PAW 方 法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简<mark>介</mark>

PAW 方法概 要

VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

原子数据重建

小结

求解方程

$$f(\mathbf{x}) = \mathbf{x}$$

x 是函数 f(x) 的不动点Fixed Point 对这类问题的求解,可以利用迭代关系

$$\mathbf{x}_{i+1} = f(\mathbf{x}_i) \qquad (i = 1, 2, 3, \cdots)$$

这称为不动点迭代法

例如求解方程

$$\lg(10 + x) = x \Longrightarrow x \approx 1.04309063$$



Residue minimization Methods



度混合与矩阵迭代对

不动点迭代的主要问题是对初猜的依赖,很可能不收敛或线性收敛 (收敛缓慢),一种求解策略是定义残量

$$R[\mathbf{x}] = f(\mathbf{x}) - \mathbf{x}$$

最小化残量的模 $|R[\mathbf{x}]|$, 特别是当残量 $R[\mathbf{x}]$ 近似是 \mathbf{x} 的线性函数, 可有Jacobian 矩阵

$$\mathbf{J} \equiv \frac{\delta R[\mathbf{x}]}{\delta \mathbf{x}}$$

然后可以用 Quasi-Newton 方法最小化残量 具体地可通过迭代关系求解原方程的解

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i - \mathbf{J}^{-1} R[\mathbf{x}_i]$$

但是一般来说 Jacobian 矩阵很可能未知 (或者很难求逆),只有另 图别策 (在 Krylov 子空间中迭代求解),一般常用的方法有

- 迭代子空间求逆 (Discret Inversion in the Iterative Subspace, DIIS)
- Anderson 加速或 Anderson 混合 (ロ) (目) (目) (目) (目)

电荷密度混合收敛算法



度混合与矩阵迭代对

根据 DFT, 搜索基态电荷密度的过程就是能量泛函优化的过程, 可以通过此前讨论的迭代算法实现:

$$R[\rho_{\rm in}] = \rho_{\rm out}[\rho_{\rm in}] - \rho_{\rm in}$$

自洽迭代收敛时, 残矢模量 $\langle R[\rho_{\rm in}]|R[\rho_{\rm in}]\rangle \rightarrow 0$

线性混合: 如果电荷密度自洽迭代的每一步只保留当前步的电荷密度信 息,就是线性电荷密度的线性混合

$$\rho_{\rm in}^{m+1} = \rho_{\rm in}^m + \gamma R[\rho_{\rm in}^m]$$

显然,这种线性混合收敛比较慢,应用 Jacobian 矩阵相关的 知识,通过选择 Preconditioning 函数,加速自洽迭代的收敛

$$\rho_{\rm in}^{m+1} = \rho_{\rm in}^m + \mathbf{G}^1 R[\rho_{\rm in}^m]$$



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PA 方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

VASP 计算的 原子数据重建

小结

■ Kerker 混合: 以平面波为基,选择的 Preconditioning 函数为

$$G_q^1 = A rac{q^2}{q^2 + q_0^2}$$
 一般取 $A = 0.8$, q_0 则可根据体系优化

■ Pulay 混合: 优化过程中,保留此前若干步的输入电荷密度和残矢,用于迭 代的优化电荷密度由此前的电荷密度线性组合得到

$$\rho_{\rm in}^{\rm opt} = \sum_{i} \alpha_i \rho_{\rm in}^i$$

假设残矢与密度有相同的线性化形式

$$R[\rho_{\rm in}^{\rm opt}] = R\bigg[\sum_i \alpha_i \rho_{\rm in}^i\bigg] = \sum_i \alpha_i R[\rho_{\rm in}^i]$$



VASP 软 件: PAW 方 法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

原子数据重

在归一化约束条件 $\sum_i \alpha_i = 1$ 下,通过最小化残矢模量 $\langle R[
ho_{\rm in}^{
m opt}]|R[
ho_{\rm in}^{
m opt}]
angle$,得到优化电荷密度,可以得到优化系数 α_i

$$a_i = \frac{\sum\limits_{j} A_{j,i}^{-1}}{\sum\limits_{j,k} A_{j,k}^{-1}} \qquad A_{j,k} = \langle R[\rho_{\mathrm{in}}^j] | R[\rho_{\mathrm{in}}^k] \rangle$$

■ Brondey 混合:
这是所有自洽求解 Kohn-Sham 方程方法中最复杂的,属于准-Newton 类方法。在迭代过程中,用近似方法不断对Jacobian 矩阵 (或逆矩阵) 逼近每次自洽迭代中并不需要保存全部 $N \times N$ 的 Jacobian 矩阵,只需要存储 N-维矢量

◆□ → ◆□ → ◆ ■ → ● ● りゅう



VASP 中的申荷家 度混合与矩阵迭代对

残矢可以线性化地表示为

$$R[\rho] = R[\rho_{\rm in}^m] - J^m(\rho - \rho_{\rm in}^m)$$

这里 J^m 是对 Jacobian 矩阵的近似 $((J^m)^{-1}$ 是 Jacobian 矩 阵的逆阵,习惯上取 $\mathbf{G}^m = (\mathbf{J}^m)^{-1}$),由此可有迭代电荷密度

$$\rho_{\text{in}}^{m+1} = \rho_{\text{in}}^m + (\mathbf{J}^m)^{-1} R[\rho_{\text{in}}^m]$$

此类方法因为迭代中 J^m 的变化形式不同,可以选择多种方案 定义误差函数

$$E = w_0 ||\mathbf{G}^{m+1} - \mathbf{G}^m||^2 + \sum_{i=1}^m w_i ||\Delta \rho^i + \mathbf{G}^{m+1} \Delta R^i||^2$$



VASP 软件: PAW 方法、并行、选代优化和赝艺

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PA 方法 PAW 方法与

PAW 方法与 US-PP 的关系

的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

VASP 计算 原子数据重题

小结

这里 $||A||^2 = \langle A|A \rangle$, w_i 是权重因子, 并且有

$$\begin{split} \Delta \rho^i = & \rho_{\text{in}}^{i+1} - \rho_{\text{in}}^i \\ \Delta R[\rho^i] = & R[\rho_{\text{in}}^{i+1}] - R[\rho_{\text{in}}^i] \end{split}$$

- 误差函数的第一项要求 Jacobian 矩阵的逆阵在迭代中变化不大,并有 $w_0 \rightarrow 0$
- 误差函数的第二项要求模 $||\Delta \rho^i + \mathbf{G}^{m+1} \Delta R^i||$ 足够小



VASP 软件: PAW 方法、并行、选 代优化和赝数

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PA' 方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

原子数据重建

小结

用最小二乘法确定最小化误差,可以确定 G^m

$$\mathbf{G}^{m+1} = \mathbf{G}^1 - \sum_{k=1}^m |\mathbf{Z}_k^m\rangle \langle \Delta R^k |$$

其中

$$|\mathbf{Z}_{k}^{m}\rangle = \sum_{n=1}^{m} \beta_{kn} w_{k} w_{n} |u^{n}\rangle + \sum_{n=1}^{m-1} \bar{\beta}_{kn} |\mathbf{Z}_{n}^{m-1}\rangle$$
$$|u^{n}\rangle = \mathbf{G}^{1} |\Delta R^{n}\rangle + |\Delta \rho^{n}\rangle$$

而 β_{kn} 和 $\bar{\beta}_{kn}$ 由下式给出

$$\beta_{kn} = (w_0^2 + \bar{A})_{kn}^{-1}, \qquad \bar{A}_{kn} = w_k w_n \langle \Delta R^n | \Delta R^k \rangle$$
$$\bar{\beta}_{kn} = \delta_{kn} - \sum_{i=1}^m w_k w_j \beta_{kj} \langle \Delta R^n | \Delta R^j \rangle$$



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

AK VASP 计算的

小结

不难看出

 $w_0 \to 0$ 并且 $w_0 \ll w_n$,该方法就得到 Pulay 方法 而一旦 $w_0 \to 0$ 时, w_n 的选择,完全不会影响 \mathbf{G}^{m+1} ,因此取 $w_n=1$ 可有

$$\mathbf{G}^{m} = \mathbf{G}^{1} - \sum_{k,n=1}^{m-1} \beta_{kn} |u^{n}\rangle \langle \Delta R^{k}|$$

而如果令 $w_i = 0$ 并要求 $w_0 \ll w_m$,有

$$|\mathbf{Z}_k^m\rangle = \!|\mathbf{Z}_k^{m-1}\rangle \qquad k < m$$

$$|\mathbf{Z}_m^m\rangle = \frac{1}{||\Delta R^m||^2} \bigg(|u^m\rangle - \sum_{k=1}^{m-1} \langle \Delta R^k | \Delta R^m \rangle |\mathbf{Z}_k^{m-1}\rangle \bigg)$$

矩阵的迭代对角化



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 執行 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

VASP 计算的 原子数据重建

/ASP 计算的

■ 矩阵的直接对角化计算复杂复 $O(N^3)$

■ 矩阵的迭代对角化计算复杂度 $O(N_0^2 \times N \ln N)$ $N_0 \ll N$

迭代求本征值的思想是 Jacobian 于 1846 年提出的^[7] 其基本思想是

$$(H - \varepsilon^n)|\psi^n\rangle = |R[\psi^n]\rangle$$

这里 n 是迭代步数, $|\psi^n\rangle$ 和 ε^n 分别是本征态和本征值, $|R[\psi^n]\rangle$ 是残差矢量

在电子态计算过程中,选择适当的基函数,可以使 Schrödinger 方程的矩阵接近对角阵 因此可有

$$|\psi^{n+1}\rangle = \mathbf{D}^{-1}(\mathbf{H} - \varepsilon)|\psi^{n}\rangle + |\psi^{n}\rangle = \delta|\psi^{n+1}\rangle + |\psi^{n}\rangle$$
$$\mathbf{D}\delta\psi^{n+1} = R[\psi^{n}]$$

这里 D 是非奇异矩阵,与 H 矩阵有关,也叫"预处理矩阵",可根据需要选取多种形式

- 要求 D 比原始的 $H \varepsilon$ 更易求逆阵
- 要求 D 使得修正项 $\delta\psi^{n+1}$ 能够使 ψ^n 尽可能接近正确的本征矢

矩阵的迭代对角化



度混合与矩阵迭代对

"预处理矩阵"的作用,是使函数 (泛函) 对变量的依赖趋于"同质" (isotropic), 即函数曲线与不同变量的依赖关系趋同 具体到电子结构求解:

■ 平面波基

基函数 $\mathrm{e}^{\mathrm{i} \vec{G}_m \cdot \vec{r}}$ 对波函数 $\psi^n_{\vec{k}_i + \vec{G}}(\vec{r})$ 的贡献为 $c^n_{i,m}(\vec{k})$ 在能量泛函表达式中,高频 (大的 \vec{G}_m) 部分比低频 (小的 \vec{G}_m) 贡献大得多 preconditioning要使不同频率对能量泛函贡献趋同: 不同本征矢的修正项趋同,而与相应的能量本征值无关。取

$$K(x) = \frac{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3}{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3 + 16x^4}$$

此处定义

$$x_i^n(\vec{G}_m) = \frac{1}{2} \frac{|\vec{k} + \vec{G}_m|^2}{E^{\text{kin}}(\mathbf{R}^n)}$$

 $x_i^n(\vec{G}_m)$ 表示对 n 次迭代后本征态 i 中平面波组分 $|\vec{k}_i + \vec{G}_m|$ 动能贡献的调整比例

矩阵迭代对角化



VASP 中的由荷蓉 度混合与矩阵迭代对

稀疏矩阵求解的 Lanczos 优化过程 $^{[8,\;9]}$,只变动一个分量 $\mathbf{c}_{\scriptscriptstyle I}$ 的前 提下

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{c}_I} \right|_{\mathbf{c}_I + \delta_I} = 0$$

是可以精确求解的, 其解为

不难看出,矢量 q 就对应 Jacobi 迭代中用于判断收敛的残差矢量 更一般地, 求解方程

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{c}} \right|_{\mathbf{c} + \delta} = 0$$

将方程展开到二阶近似, 不难有

$$(\rho - \mathbf{H}_{II})\delta_I \approx \mathbf{q}_I + \sum_{J \neq I} \delta_J + (\rho - \lambda)\mathbf{c}_I$$

实际计算中选则 $\delta_I = (\rho(\mathbf{c}_0) - \mathbf{H}_{II})^{-1} \mathbf{q}_I$ 并不是方程的解的好的近 似。好处是计算比较简单

Block-Davison algorithm



VASP 软 件: PAW 方 法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

VASP 计算的 原子数据重建 Davidson 方法是求解大型稀疏矩阵的少量本征值问题提出来的, 结合了 Lanczos 优化和 Jacobi 迭代的优点,简言之就是改进初猜, 不用 $\mathbf{H}\mathbf{c}_0$,而改用计算简单的 $\delta_I = (\rho(\mathbf{c}_0) - \mathbf{H}_{II})^{-1}\mathbf{q}_I$ 形式

应用 Davison 方法可以快速地依次求解稀疏矩阵的少量本征值和本征矢,将该方法推广为同时求解若干个本征态,即块-Davidson方法

- 对角化矩阵,得到本征值 λ^n 和本征矢 \mathbf{a}^n
- 构造残量矢量 $\mathbf{q}_M = (\mathbf{H} \lambda^{(M)}\mathbf{I})\mathbf{a}^{(M)}$ 其中 $\mathbf{a}^{(M)} = \sum_{i=1}^M a_i^{(M)}\mathbf{a}_i$
- 根据模长 ||q_M|| 判断迭代收敛情况
- 构造 $\delta_{I,M+1}=(\lambda^{(M)}-\mathbf{H}_{II})^{-1}\mathbf{q}_{I,M}$,与此前的基组正交归一化,得到 \mathbf{c}_{M+1}
- 计算矩阵元 $\mathbf{H}_{i,M+1}$ $i=1,2,\cdots,M+1$
- 对角化矩阵得到新的本征值和本征矢量,继续迭代

RMM-DIIS



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

VASP 计算的 原子数据重建

小结

前述矩阵迭代对角化方法的优化策略都是

- 通过迭代优化得到最小本征值 (极值)
- 利用本征态正交, 依次获得其他各本征态和本征值

RMM-DIIS (Residual Minimization Method by Direct Inversion in the Iterative Subspace)¹方法则可以不用引入正交条件而得到多个本征值,因为该方法最小化的不是本征值而是转矢

其基本思想概要: 在 n 维 Krylov 子空间内, 生成矢量

$$\psi^{n+1} = c_0 \psi^0 + \sum_{j=1}^{n+1} c_j \, \delta \psi^j$$

通过改变选取一套合适的系数 c_j 来完成 ψ^{n+1} 的残矢 $R^{n=1}$ 的最小化。等价于 c_j 曲 $\{\psi^0,\psi^1,\cdots,\psi^n\}$ 构成的 Krylov 子空间内求 Hermitian 本征值问题

$$\sum_{j=1}^{n} \langle R^{i} | R^{j} \rangle c_{j} = \varepsilon \sum_{j=1}^{n} \langle \psi^{i} | \mathbf{S} | \psi^{j} \rangle c_{j}$$

每迭代一次,子空间引入一个新波函数 ψ 和一个新残矢 $R(\psi)$

- RMM-DIIS 的计算量瓶颈将是后续的逐个矩阵-向量乘操作 ${
 m H}\psi$
- 只要内存许可,RMM-DIIS 构造的完整的子空间内,构成子空间的矢量本征值都可以求解出来
- 因为 RMM 方法对初猜的矢量敏感 (矢量收敛的位置到离初猜较近)

 $^{1 \}atop \mathrm{RMM-DIIS}$ 的得名源自该方法的提出者 Pulay: 该方法的基本思想是在历次迭代产生的矢量构成的完整 $\underbrace{\mathrm{Krylov}}_{\mathrm{F}}$ 子空间内,完成对残矢的最小化

VASP 计算的原子数据基础



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

要 原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

VASP 计算的 原子数据重建 POTCAR 提供了 VASP 计算所需的原子数据, 也是实现 PAW 方法的主要基础

- POTCAR 是 VASP 实现材料精确计算的重要保证 同样都应用 PAW 方法,公认 VASP 较 QE、ABINIT 等软件 的计算精度要高
- POTCAR 数据生成依赖较多的可调参数 包括能量参数 ε_l 、多种截断半径 r_c 、 $r_{
 m vloc}$ 、 $r_{
 m shape}$ 、 $r_{
 m core}$
- POTCAR 数据生成代码是 VASP 中唯一没有公开的
- 用 VASP 模拟极端条件下材料物性的能力,受到 POTCAR 数据的制约

当前研究主要尝试基于开源的 PAW 赝势生成软件 (atomPAW), 开发能生成 POTCAR 原子数据的功能

PAW 原子数据集



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 P. 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色

VASP 的并行 VASP 中的电荷密度混合与矩阵迭代对

VASP 计算的 原子数据重建 平滑赝原子分波函数

$$\widetilde{\phi}_{i=Lk}(\vec{r}) = \widehat{Y_L(\vec{r} - \vec{R})}\widetilde{\phi}_{lk}(|\vec{r} - \vec{R}|)$$

根据 RRKJ 赝势构造,赝分波函数由球 Bessel 函数线性组合

$$\tilde{\phi}_{lk}(r) = \begin{cases} \sum_{i=1}^{2} \alpha_i j_l(q_i r) & r < r_c^l \\ \phi_{lk}(r) & r > r_c^l \end{cases}$$

调节系数 α_i 和 q_i ,使得赝分波函数 $\phi_{lk}(r)$ 在截断半径 r_c^l 处两阶 连续可微

投影子波函数 $ilde{p}_i$ 根据 Gram-Schmidt 正交条件 $\langle ilde{p}_i | ilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$ 确定

PAW 原子数据集: wave function



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 ^亜

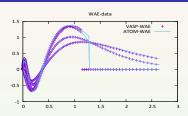
RASP 中的 PAW 方法

方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷器 度混合与矩阵迭代系 角化

VASP 计算的 原子数据重建

小结



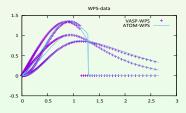
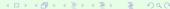


Fig.: The partial wave function.



PAW 原子数据集: core density



VASP 软件: PAW 方法、并行、选代优化和赝艺

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

NASP 執行 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷

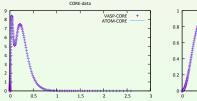
VASP 计算的 原子数据重建

小结

构造赝芯电荷密度 \tilde{n}_c : 在截断半径 r_{core} 内的定义为

$$\sum_{i=1,2} B_i \frac{\sin(q_i r)}{r} \quad r < r_{\text{core}}$$

调节系数 q_i 和 B_i 使得赝芯电荷密度 $\tilde{n}_c(r)$ 在截断半径 r_{core} 处的 两阶导数连续



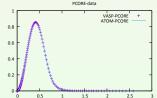


Fig.: The core density.

PAW 原子数据集: $v_{eff}(r)$ 与 $\tilde{v}_{eff}(r)$



VASP 软 件: PAW 方 法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PA 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色

VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

VASP 计算的 原子数据重建

小结

原子局域有效势 v_{eff}^a

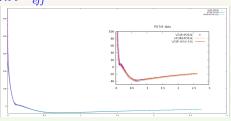


Fig.: The local atomic effective-Potential.

构造原子局域赝势 \tilde{v}_{eff}^a :(在截断半径 r_{loc} 内的定义)

$$\tilde{v}_{eff}^a = A \frac{\sin(q_{loc}r)}{r} \quad r < r_{loc}$$

其中 q_{loc} 和 A 要求局域赝势在截断半径 r_{loc} 处连续到一阶导数

PAW 原子数据集: $v_H[\tilde{n}_{Zc}]$



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 亜

VASP 中的 PAW 方法

VASP 執行 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷

VASP 计算的 原子数据重建

小结

局域离子赝势 $v_H[\tilde{n}_{Zc}]$ 可由原子局域赝势去屏蔽得到

$$v_H[\tilde{n}_{Zc}] = \tilde{v}_{eff}^a - v_H[\tilde{n}_a^1 + \hat{n}_a] - v_{XC}[\tilde{n}_a^1 + \hat{n}_a + \tilde{n}_c]$$

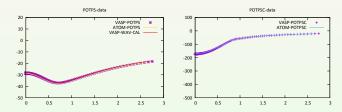


Fig.: The pseudo-potential and local ionic pseudo-potential.

$\overline{\text{PAW}}$ 原子数据集: \tilde{n}_{G}



VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷级 度混合与矩阵迭代的

VASP 计算的 原子数据重建

小结

局域离子赝势 $\tilde{n_{\mathrm{G}}}$ 可由原子局域赝密度的 FFT 得到

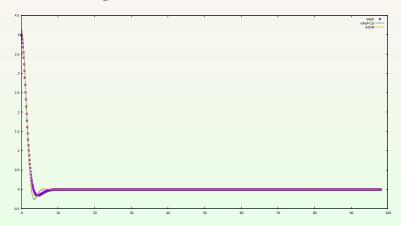


Fig.: The pseudo-density in reciprocal space.

PAW 原子数据集: $v_G[\tilde{n}_{Zc}]$



VASP 软件: PAW 方法、并行、选代优化和赝艺

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PAV 方法 PAW 方法与

VASF 私什 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代※

VASP 计算的 原子数据重建

.l. /c+

局域离子赝势在倒空间的表示 $v_{\mathrm{G}}[\tilde{n}_{Zc}]$ 可由原子去屏蔽局域赝势的 FFT 得到

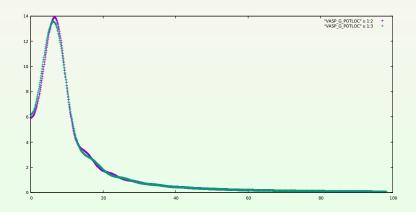


Fig.: The local ionic pseudo-potential in reciprocal space.

小结



VASP 软 件: PAW 方 法、并行、迭 代优化和赝势

Jun_Jiang

简介

PAW 方法概 要

原始的 PAW 方法 VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与 US-PP 的关系

VASP 私什 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对 角化

VASP 计算的 原子数据重建 作为第一性原理计算的商用软件, VASP 已成为计算材料学领域应用最广泛的软件之一。全球绝大多数超算中心都安装了 VASP, 据统计, VASP 软件的作业机时占用全球总机时的 12~20%, 但由于其属于重型浮点计算密集型应用,实际耗电量占比则高达 30~50%

- 物理上, VASP 基于 DFT 近似, 求解 Kohn-Sham 方程, 并将粒子基态密度问题转化为矩阵的本征函数和本征值问题
- 数学上,方程求解过程的核心是矩阵对角化与 PDE 的自洽迭代,即便对于简单体系,也需要完成数十次的迭代,而规模大的计算模拟体系则可能需要成千上万次迭代计算
- 计算过程上,VASP 计算的时长开销主要是本征值求解的矩阵对角化;此外由于算法限制,Kohn-Sham 方程作为线性方程组作并行处理时,节点间存在密集的通信。在上千节点,上万计算核的大规模并行系统上,数据通信将严重影响程序的性能,这是当前 VASP 软件的主要瓶颈

主要参考文献



VASP 软件: PAW 方法、并行、选代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 要

VASP 中的 PAW 方法 PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色 VASP 的并行 VASP 中的电荷密 度混合与矩阵迭代对

原子数据

P. E. Blöchl. Phys. Rev. B, 50 (1994), 17953

[2] G. Kresse and D. Joubert Phys. Rev. B, 59 (1999), 1758

[3] G. Kresse and J. Furthmüller Comput. Mat. Sci., 6 (1996), 15

[4] G. Kresse and J. Furthmüller Phys. Rev. B, 54 (1996), 11169

[5] R. Car and M. Parrinello Phys. Rev. Lett., 55 (1985), 2471

[6] K. Laasonen and A. Pasquarello and R. Car and C. Lee and D. Vanderbilt Phys. Rev. B, 47 (1993), 10142

[7] C. G. Jacobi, Über ein leichtes Verfahren die in der Theorie der Säculärstörrungen vorkommenden Gleichungen numerisch aufzulösen, Crelle's J. 30 (1846), 51-94

[8] Richard. M. Martin. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2004)

[9] J. M. Thijssen. Computational Physics (2nd Edition) (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2007) VASP 软件: PAW 方法、并行、迭代优化和赝势

Jun_Jiang

VASP 软件 简介

PAW 方法概 ^亜

要

VASP 中的 PAV 方法

PAW 方法与

VASP 软件 的计算特色

VASP 的并行 VASP 中的电荷 度混合与矩阵迭代

/ASP 计算的

小结

谢谢大家!