

# Towards High Performance Relativistic Electronic Structure Modelling: The EXP-T Program Package

Программный пакет EXP-T:  
шаг к высокопроизводительным вычислениям  
в релятивистской квантовой химии

А. Олейниченко, А. Зайцевский

НИЦ "Курчатовский институт" – ПИЯФ, Гатчина, Россия

МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E. Eliav

School of Chemistry, Tel Aviv University, Tel Aviv, Israel

*alexvoleynichenko (at) gmail.com*  
*http://qchem.pmpi.spb.ru*

21 сентября 2020 г.



# Релятивистская квантовая химия

1 <b>H</b> Hydrogen 1.01																	2 <b>He</b> Helium 4						
3 <b>Li</b> Lithium 6.94	4 <b>Be</b> Beryllium 9.01																	5 <b>B</b> Boron 10.81	6 <b>C</b> Carbon 12.01	7 <b>N</b> Nitrogen 14.01	8 <b>O</b> Oxygen 15.99	9 <b>F</b> Fluorine 18.99	10 <b>Ne</b> Neon 20.18
11 <b>Na</b> Sodium 22.99	12 <b>Mg</b> Magnesium 24.5																	13 <b>Al</b> Aluminum 26.98	14 <b>Si</b> Silicon 28.06	15 <b>P</b> Phosphorus 30.97	16 <b>S</b> Sulfur 32.06	17 <b>Cl</b> Chlorine 35.45	18 <b>Ar</b> Argon 39.95
19 <b>K</b>	20 <b>Ca</b>	21 <b>Sc</b>	22 <b>Ti</b>	23 <b>V</b>	24 <b>Cr</b>	25 <b>Mn</b>	26 <b>Fe</b>	27 <b>Co</b>	28 <b>Ni</b>	29 <b>Cu</b>	30 <b>Zn</b>	31 <b>Ga</b>	32 <b>Ge</b>	33 <b>As</b>	34 <b>Se</b>	35 <b>Br</b>	36 <b>Kr</b>						
<b>тяжелые элементы</b>																							
37 <b>Rb</b> Rubidium 85.47	38 <b>Sr</b> Strontium 87.62	39 <b>Y</b> Yttrium 88.91	40 <b>Zr</b>	41 <b>Nb</b>	42 <b>Mo</b>	43 <b>Tc</b>	44 <b>Ru</b>	45 <b>Rh</b>	46 <b>Pd</b>	47 <b>Ag</b>	48 <b>Cd</b>	49 <b>In</b>	50 <b>Sn</b>	51 <b>Sb</b>	52 <b>Te</b>	53 <b>I</b>	54 <b>Xe</b>						
55 <b>Cs</b> Cesium 132.91	56 <b>Ba</b> Barium 137.33	57–71 <b>La — Lu</b> Lanthanides	72 <b>Hf</b>	73 <b>Ta</b>	74 <b>W</b>	75 <b>Re</b>	76 <b>Os</b>	77 <b>Ir</b>	78 <b>Pt</b>	79 <b>Au</b>	80 <b>Hg</b>	81 <b>Tl</b>	82 <b>Pb</b>	83 <b>Bi</b>	84 <b>Po</b>	85 <b>At</b>	86 <b>Rn</b>						
87 <b>Fr</b> Francium (223)	88 <b>Ra</b> Radium (226)	89–103 <b>Ac — Lr</b> Actinides	104 <b>Rf</b> Rutherfordium (267)	105 <b>Db</b> Dubnium (270)	106 <b>Sg</b> Seaborgium (269)	107 <b>Bh</b> Bohrium (270)	108 <b>Hs</b> Hassium (270)	109 <b>Mt</b> Meitnerium (278)	110 <b>Ds</b> Darmstadtium (281)	111 <b>Rg</b> Roentgenium (281)	112 <b>Cn</b> Copernicium (285)	113 <b>Nh</b> Nihonium (286)	114 <b>Fl</b> Flerovium (289)	115 <b>Mc</b> Moscovium (289)	116 <b>Lv</b> Livermorium (293)	117 <b>Ts</b> Tennessine (293)	118 <b>Og</b> Oganesson (294)						

## тяжелые элементы

57 <b>La</b> Lanthanum 138.91	58 <b>Ce</b> Cerium 140.12	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.91	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> Promethium (145)	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.96	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.93	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.5	67 <b>Ho</b> Holmium 164.93	68 <b>Er</b> Erbium 167.26	69 <b>Tm</b> Thulium 168.93	70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.05	71 <b>Lu</b> Lutetium 174.97
89 <b>Ac</b> Actinium (227)	90 <b>Th</b> Thorium 232.04	91 <b>Pa</b> Protactinium 231.04	92 <b>U</b> Uranium 238.05	93 <b>Np</b> Neptunium (237)	94 <b>Pu</b> Plutonium (244)	95 <b>Am</b> Americium (243)	96 <b>Cm</b> Curium (247)	97 <b>Bk</b> Berkelium (247)	98 <b>Cf</b> Californium (251)	99 <b>Es</b> Einsteinium (252)	100 <b>Fm</b> Fermium (257)	101 <b>Md</b> Mendelevium (258)	102 <b>No</b> Nobelium (259)	103 <b>Lr</b> Lawrencium (262)

## сверхтяжелые элемент



Designed at Art. Lebedev Studio, version 2.0.0, May 2018. The table can be found at [www.artlebov.com](http://www.artlebov.com). ArtLebov: Director Arseny Lebedev, art director and designer Sergey Kabanov, designers Mark Radchenko and Valerii, designer and technologist Oleg Dobrygin, Irina Gerasimova, Igor Alekseyev, Yelena Lyubskaya, content manager Anna Rykova, editor Aleksandr Yashin, copywriter Evgeniya Bondarenko, translator Tatyana Shchegoleva, keyboard layout designer and designer Mariya, translator Anna Gerasimova and Nataliya Shchegoleva, copywriter Polina Kabanova, project manager Anastasiya Shchegoleva, translator Oleg Radchenko O. G.



# Релятивистская квантовая химия

## ТЯЖЕЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

37 <b>Rb</b> Rubidium 85.47	38 <b>Sr</b> Strontium 87.62	39 <b>Y</b> Yttrium 88.91	40 <b>Zr</b> Zirconium 91.22	41 <b>Nb</b> Niobium 92.91	42 <b>Mo</b> Molybdenum 95.95	43 <b>Tc</b> Technetium (97)	44 <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	45 <b>Rh</b> Rhodium 102.91	46 <b>Pd</b> Palladium 106.42	47 <b>Ag</b> Silver 107.87	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.41	49 <b>In</b> Indium 114.82	50 <b>Sn</b> Tin 118.71	51 <b>Sb</b> Antimony 121.76	52 <b>Te</b> Tellurium 127.6	53 <b>I</b> Iodine 126.9	54 <b>Xe</b> Xenon 131.29
55 <b>Cs</b> Cesium 132.91	56 <b>Ba</b> Barium 137.33	57—71 <b>La — Lu</b> Lanthanides	72 <b>Hf</b> Hafnium 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalum 180.95	74 <b>W</b> Tungsten 183.84	75 <b>Re</b> Rhenium 186.21	76 <b>Os</b> Osmium 190.23	77 <b>Ir</b> Iridium 192.22	78 <b>Pt</b> Platinum 195.08	79 <b>Au</b> Gold 196.97	80 <b>Hg</b> Mercury 200.59	81 <b>Tl</b> Thallium 204.38	82 <b>Pb</b> Lead 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuth 208.98	84 <b>Po</b> Polonium (209)	85 <b>At</b> Astatine (210)	86 <b>Rn</b> Radon (222)
87 <b>Fr</b> Francium (223)	88 <b>Ra</b> Radium (226)	89—103 <b>Ac — Lr</b> Actinides	104 <b>Rf</b> Rutherfordium (267)	105 <b>Db</b> Dubnium (270)	106 <b>Sg</b> Seaborgium (269)	107 <b>Bh</b> Bohrium (270)	108 <b>Hs</b> Hassium (270)	109 <b>Mt</b> Meitnerium (278)	110 <b>Ds</b> Darmstadtium (281)	111 <b>Rg</b> Roentgenium (281)	112 <b>Cn</b> Copernicium (285)	113 <b>Nh</b> Nihonium (286)	114 <b>Fl</b> Flerovium (289)	115 <b>Mc</b> Moscovium (289)	116 <b>Lv</b> Livermorium (293)	117 <b>Ts</b> Tennessine (293)	118 <b>Og</b> Oganesson (294)

## ТЯЖЕЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

57 <b>La</b> Lanthanum 138.91	58 <b>Ce</b> Cerium 140.12	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.91	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> Promethium (145)	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.96	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.93	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.5	67 <b>Ho</b> Holmium 164.93	<b>Er</b> Erbium 167.26	<b>Tm</b> Thulium 168.93	<b>Yb</b> Ytterbium 173.05	<b>Lu</b> Lutetium 174.97
89 <b>Ac</b> Actinium (227)	90 <b>Th</b> Thorium 232.04	91 <b>Pa</b> Protactinium 231.04	92 <b>U</b> Uranium 238.03	93 <b>Np</b> Neptunium (237)	94 <b>Pu</b> Plutonium (244)	95 <b>Am</b> Americium (243)	96 <b>Cm</b> Curium (247)	97 <b>Bk</b> Berkelium (247)	98 <b>Cf</b> Californium (251)	99 <b>Es</b> Einsteinium (252)	100 <b>Fm</b> Fermium (257)	101 <b>Md</b> Mendelevium (288)	102 <b>No</b> Nobelium (259)	103 <b>Lr</b> Lawrencium (262)

## СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

простая оценка для водородоподобного атома:

$$v_{1s} \sim Z \quad \Rightarrow \quad m = m_0 \frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \quad \Rightarrow \quad r_{Bohr} = \frac{\hbar}{me^2 Z} \quad \varepsilon = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2}$$

скорость движения  
электрона возрастает

масса электрона  
возрастает

радиус орбиты уменьшается  
релятивистское сжатие

энергетическая  
стабилизация

$Z$  = заряд ядра = номер элемента

# Релятивистская квантовая химия

Специальная теория относительности в повседневной жизни

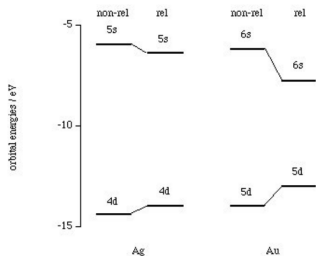
## Цвет золота и серебра <sup>1</sup>



Серебро



Золото



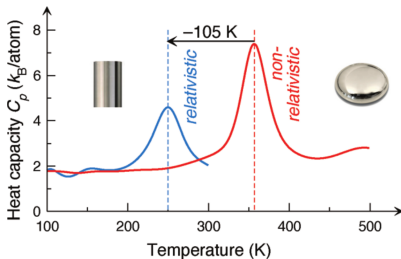
$\lambda$  приблизительно обратно пропорциональна ширине энергетической щели  $ns - (n-1)d$

Золото имеет желтый цвет вследствие проявления эффектов СТО

<sup>1</sup> Илл. взяты из Википедии: <https://en.wikipedia.org/wiki/Silver>; <https://en.wikipedia.org/wiki/Gold>

### Температура плавления ртути

F. Calvo, E. Pahl, M. Wormit, P. Schwerdtfeger. *Angew Chem Int Ed Engl.* 52, 7583 (2013)  
doi: 10.1002/anie.201302742



По данным симуляции методом Монте-Карло

в нерелятивистском мире ртуть при комнатной температуре была бы твердой!

# Релятивистская квантовая химия

Зачем необходимо прецизионное моделирование?

## Решение прикладных задач

- атомы актинидов в матрицах – хранение радиоактивных отходов
- комплексы переходных металлов – основа катализа

# Релятивистская квантовая химия

Зачем необходимо прецизионное моделирование?

## Решение прикладных задач

- атомы актинидов в матрицах – хранение радиоактивных отходов
- комплексы переходных металлов – основа катализа

## Решение фундаментальных задач

- поиск P, T-нечетных фундаментальных взаимодействий
- получение вещества в ультрахолодном состоянии
- химия и спектроскопия сверхтяжелых элементов
- периодический закон для последних химических элементов
- понимание механизмов фотохимических реакций и их селективности

# Релятивистская квантовая химия

Зачем необходимо прецизионное моделирование?

## Решение прикладных задач

- атомы актинидов в матрицах – хранение радиоактивных отходов
- комплексы переходных металлов – основа катализа

## Решение фундаментальных задач

- поиск P, T-нечетных фундаментальных взаимодействий
- получение вещества в ультрахолодном состоянии
- химия и спектроскопия сверхтяжелых элементов
- периодический закон для последних химических элементов
- понимание механизмов фотохимических реакций и их селективности

Компьютерное моделирование всегда гораздо дешевле эксперимента!



# Релятивистская квантовая химия

Зачем необходимо прецизионное моделирование?

## Решение прикладных задач

- атомы актинидов в матрицах – хранение радиоактивных отходов
- комплексы переходных металлов – основа катализа

## Решение фундаментальных задач

- поиск P, T-нечетных фундаментальных взаимодействий
- получение вещества в ультрахолодном состоянии
- химия и спектроскопия сверхтяжелых элементов
- периодический закон для последних химических элементов
- понимание механизмов фотохимических реакций и их селективности

Компьютерное моделирование всегда гораздо дешевле эксперимента!

**Релятивистский метод связанных кластеров –  
наиболее прецизионный метод квантовохимического моделирования!**

# Кратко о методе связанных кластеров

- Релятивистский гамильтониан многоэлектронной системы:

$$H = \sum_{pq} h_{pq} \{a_p^\dagger a_q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} V_{pqrs} \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}$$

$N$  – число базисных функций (размер задачи)

$h_{pq}$  – одночастичные интегралы, массив  $N \times N$

$V_{pqrs}$  – двухчастичные интегралы, массив  $N \times N \times N \times N$

$a_p^\dagger, a_p$  – операторы вторичного квантования

# Кратко о методе связанных кластеров

- Релятивистский гамильтониан многоэлектронной системы:

$$H = \sum_{pq} h_{pq} \{a_p^\dagger a_q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} V_{pqrs} \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}$$

$N$  – число базисных функций (размер задачи)

$h_{pq}$  – одночастичные интегралы, массив  $N \times N$

$V_{pqrs}$  – двухчастичные интегралы, массив  $N \times N \times N \times N$

$a_p^\dagger, a_p$  – операторы вторичного квантования

- Задача – поиск параметров  $t$  волнового оператора  $\Omega$ :

$$\Omega = \exp(T) \quad T = \sum_{pq\dots rs\dots} t_{pq\dots rs\dots} \{a_p^\dagger a_q^\dagger \dots a_s a_r\}$$

$T$  – кластерный оператор

$t_{pq\dots rs\dots}$  – кластерные амплитуды

Волновой оператор  $\Omega$  связан с волновой функцией системы

# Кратко о методе связанных кластеров

- Релятивистский гамильтониан многоэлектронной системы:

$$H = \sum_{pq} h_{pq} \{a_p^\dagger a_q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} V_{pqrs} \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}$$

$N$  – число базисных функций (размер задачи)

$h_{pq}$  – одночастичные интегралы, массив  $N \times N$

$V_{pqrs}$  – двухчастичные интегралы, массив  $N \times N \times N \times N$

$a_p^\dagger, a_p$  – операторы вторичного квантования

- Задача – поиск параметров  $t$  волнового оператора  $\Omega$ :

$$\Omega = \exp(T) \quad T = \sum_{pq\dots rs\dots} t_{pq\dots rs\dots} \{a_p^\dagger a_q^\dagger \dots a_s a_r\}$$

$T$  – кластерный оператор

$t_{pq\dots rs\dots}$  – кластерные амплитуды

Волновой оператор  $\Omega$  связан с волновой функцией системы

- Обеспечивает регулируемую и очень высокую точность моделирования

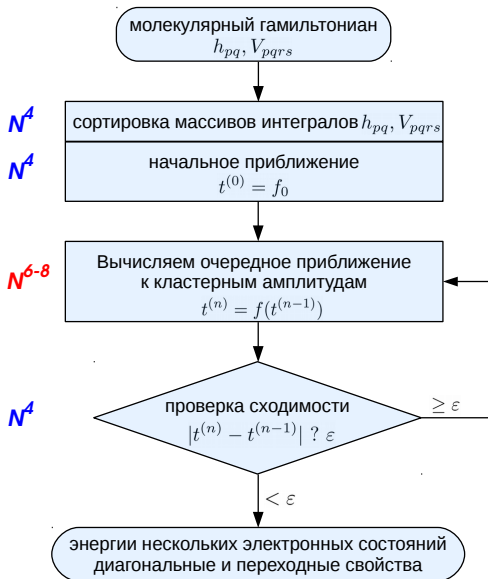
- Асимптотическая сложность:

временная – минимум  $O(N^6)$

пространственная – минимум  $O(N^4)$

- Релятивистские расчеты = комплексная арифметика и низкая симметрия!

# Метод связанных кластеров: блок-схема

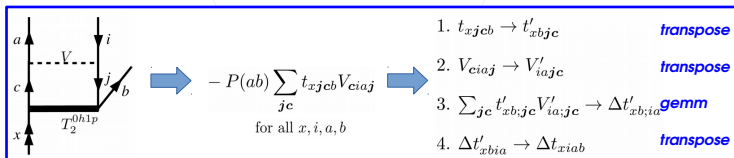


# Метод связанных кластеров: алгоритмы



# Метод связанных кластеров: алгоритмы

молекулярный гамильтониан



$$t^{(0)} = f_0$$

$N^{6-8}$

Вычисляем очередное приближение к кластерным амплитудам

$$t^{(n)} = f(t^{(n-1)})$$

$N^{4-6}$

транспозиции тензоров

проверка +

свертки тензоров *zgemm!*

$N^4$

$N^{6-8}$

энергии нескольких электронных состояний

диагональные и переходные свойства

Подробнее о подходе transpose-transpose-gemm-transpose см: D. A. Matthews, SIAM J. Sci. Comput. 40, C1 (2018)

# Программная реализация – пакет EXP-T

Для решения актуальных задач квантовой химии, а также создания и тестирования новых моделей был разработан программный пакет EXP-T:

- высокоточные расчеты возбужденных электронных состояний
- модели электронной структуры: CCSD, CCSDT-1,2,3, CCSDT
- молекулярные интегралы импортируются из программного пакета DIRAC
- двух- и четырехкомпонентные релятивистские гамильтонианы
- операторы произвольного ранга
- параллелизация: OpenMP, CUDA
- в разработке: MPI-параллелизация

Веб-сайт:

<http://www.qchem.pnpi.spb.ru/expt>

Исходный код на GitHub:

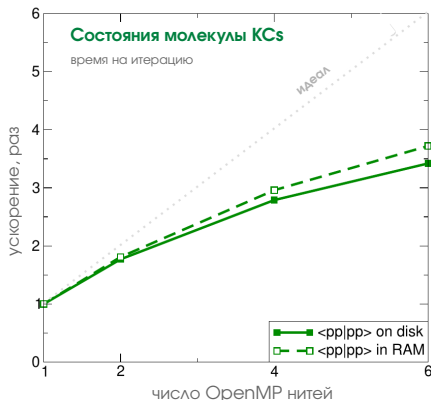
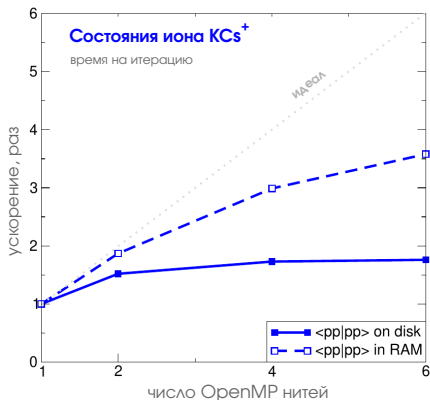
<https://github.com/aoleynichenko/EXP-T>



# Тесты производительности

## Электронные состояния иона $KCs^+$ и молекулы $KCs$

Размерность задачи: 16 электронов, 374 базисных функций (средний размер)  
Суперкомпьютер "Константинов", НИЦ "Курчатовский институт" – ПИЯФ  
Intel(R) Core(TM) i7-4930K CPU



$\langle pp|pp \rangle$  – массив двухэлектронных интегралов с четырьмя индексами виртуальных орбиталей

# Первые практические приложения

## Энергии возбуждения и потенциалы ионизации Tl и Pb

A. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, E. Eliav, *Symmetry*, 12(7), 1101 (2020)

**Table 1.** Deviations of the calculated ionization potentials (IP) and excitation energies (EE) of neutral thallium and lead and lead cation ( $\text{cm}^{-1}$ ) from the experimental values. FS-RCCSD/LB+T/SB stands for the combined scheme (8).

State		Exptl [84]	IH-FS- RCCSD [47]	FS- RCCSD/LB	SDT-1	FS-RCCSD/LB + T/SB				
						SDT-1'	SDT-2	SDT-3	SDT	
Tl, ground state $6s^2 6p \ ^2P_{1/2}$										
IP		49,266		-56	-38	-38	-204	-151	-32	
EE	$6s^2 6p \ ^2P_{3/2}$	7793		-112	23	23	1	9	-31	
Pb <sup>+</sup> , ground state $6s^2 6p \ ^2P_{1/2}$										
IP		121,245	-168	-143	-28	-28	-190	-158	-59	
EE	$6s^2 6p \ ^2P_{3/2}$	14,081	-196	-136	25	25	12	14	-42	
Pb, ground state $6s^2 6p^2 \ ^3P_0$										
IP		59,819	-543	364	-41	-285	-347	-336	7	
EE	$6s^2 6p^2 \ ^3P_1$	7819	-288	-302	-4	-4	-4	-3	-28	
	$^3P_2$	10,650	-343	-235	-4	-4	-4	-3	13	
	$^1D_2$	21,458	-605	-394	-10	-10	-10	-10	5	
	$^1S_0$	29,467	-208	414	170	246	293	302	173	

улучшение точности  
моделирования на порядок!  
Достигнута точность ~ 1 meV

# Первые практические приложения

## Энергии возбуждения и потенциалы ионизации Tl и Pb

A. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, E. Eliav, *Symmetry*, 12(7), 1101 (2020)

**Table 1.** Deviations of the calculated ionization potentials (IP) and excitation energies (EE) of neutral thallium and lead and lead cation ( $\text{cm}^{-1}$ ) from the experimental values. FS-RCCSD/LB+T/SB stands for the combined scheme (8).

State		Exptl [84]	IH-FS- RCCSD [47]	FS- RCCSD/LB	SDT-1	FS-RCCSD/LB + T/SB				
						SDT-1'	SDT-2	SDT-3	SDT	
Tl, ground state $6s^2 6p \ ^2P_{1/2}$										
IP		49,266		-56	-38	-38	-204	-151	-32	
EE	$6s^2 6p \ ^2P_{3/2}$	7793		-112	23	23	1	9	-31	
Pb <sup>+</sup> , ground state $6s^2 6p \ ^2P_{1/2}$										
IP		121,245	-168	-143	-28	-28	-190	-158	-59	
EE	$6s^2 6p \ ^2P_{3/2}$	14,081	-196	-136	25	25	12	14	-42	
Pb, ground state $6s^2 6p^2 \ ^3P_0$										
IP		59,819	-543	364	-41	-285	-347	-336	7	
EE	$6s^2 6p^2 \ ^3P_1$	7819	-288	-302	-4	-4	-4	-3	-28	
	$^3P_2$	10,650	-343	-235	10	10	10	10	13	
	$^1D_2$	21,458	-605	-394	10	10	10	10	5	
	$^1S_0$	29,467	-208	414	170	246	293	302	173	

улучшение точности  
моделирования на порядок!

Достигнута точность ~ 1 meV

**наиболее прецизионные расчеты для нещелочных атомов в мире!**

# Первые практические приложения

## Молекулярные задачи

- **Возбужденные электронные состояния молекулы TlN**

A. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, E. Eliav

*Symmetry*, 12(7), 1101 (2020)

- **Сверхтонкая структура уровней молекулы KCs**

недавний эксперимент блестяще подтвердил теоретические предсказания!

A. Oleynichenko, L. V. Skripnikov, A. Zaitsevskii, E. Eliav, V. M. Shabaev

*Chem. Phys. Lett.* 756, 137825 (2020)

- **Интенсивности электронных переходов в молекуле RbCs**

V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov

*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 256, 107291 (2020)

- **Электронные состояния молекулы RaCl и оценка её охлаждаемости**

A. Zaitsevskii, T. A. Isaev, A. Oleynichenko, E. Eliav, R. Berger et al.

готовится к публикации

- **Астрохимия: времена жизни возбужденных состояний молекулы CO**

A. Zaitsevskii, A. Oleynichenko, A. V. Stolyarov et al.

готовится к публикации

- **Электронные состояния и времена жизни возбужденных состояний молекул YbF, ThO, PaO, PaO<sub>2</sub>, UF<sub>6</sub>**

## Благодарю за внимание!

выражаю огромную благодарность:

Е. А. Бормотовой

Т. А. Исаеву

С. В. Козлову

Л. В. Скрипникову

А. В. Столярову

А. В. Титову

L. Visscher

а также Оргкомитету научной конференции  
“Суперкомпьютерные дни в России – 2020”

Исследование выполнено за счет гранта  
Российского научного фонда (проект №20-13-00225).