

电子结构计算的数值方法与理论^{*1)}

戴小英²⁾

(LSEC, 中国科学院数学与系统科学研究院, 计算数学与科学与工程计算研究所, 北京 100190;
中国科学院大学, 北京 100049)

摘要

第一原理电子结构计算已成为探索与研究物质机理、理解与预测材料性质的重要手段和工具。虽然第一原理电子结构计算取得了巨大的成功, 但是如何利用高性能计算机又快又好地计算大规模体系, 如何从数学角度理解电子结构模型的合理性与计算的可靠性和有效性, 依然充满各种挑战。基于密度泛函理论的第一原理电子结构计算的核心数学模型为 Kohn-Sham 方程或相应的 Kohn-Sham 能量泛函极小问题。近年来, 人们分别从非线性算子特征值问题的高效离散及 Kohn-Sham 能量泛函极小问题的最优化方法设计两个方面对电子结构计算的高效算法设计及分析展开了诸多研究。本文重点介绍我们小组在电子结构计算的方法与理论方面的一些进展, 同时简单介绍该领域存在的困难与挑战。

关键词: 电子结构; Kohn-Sham 方程; Kohn-Sham 总能极小问题; 特征值问题; 有限元方法; 最优化方法; 自适应; 并行计算

MR (2010) 主题分类: 35Q55, 65N15, 65N25, 65N30, 81Q05

1. 引言

第一原理电子结构计算的基本理论是奠定于二十世纪初的量子力学理论。根据量子力学理论, 在不考虑相对论的情况下, 描述多电子体系电子结构的基本数学模型为如下的定态 Schrödinger 方程^[36]

$$\hat{H}\psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.1)$$

其中

$$\hat{H} = H_{ee} + V_{ne} + H_{nn}.$$

* 2020年4月24日收到。

¹⁾ 基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFA0709601)、国家自然科学基金 (91730302、11671389) 和中国科学院前沿科学重点研究项目 (QYZDJ-SSW-SYS010)。

²⁾ 作者简介: 戴小英, 中国科学院数学与系统科学研究院研究员。2003年本科毕业于湘潭大学, 2008年在中国科学院数学与系统科学研究院获博士学位, 博士毕业后入职中国科学院数学与系统科学研究院工作至今, 期间于2008-2010年在法国巴黎六大 Jacques-Louis Lions 实验室从事博士后研究。主要研究领域包括数值分析、计算材料科学、并行计算等。一直围绕第一原理计算核心数学模型展开相关研究, 包括特征值问题及相应优化问题的高效算法设计及分析, 作为主要成员与课题组一起研制了一套第一原理电子结构实空间并行自适应计算程序 RealSPACES。曾获中国科学院数学与系统科学研究院“陈景润未来之星”称号、中国数学会计算数学分会“青年创新奖”。

这里

$$\begin{aligned} H_{ee} &= T_e + V_{ee} \\ T_e &= -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \\ V_{ne} &= -\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}, \\ H_{nn} &= T_n + V_{nn} = -\sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I,J=1, I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \end{aligned}$$

其中 m_e 是电子的质量, $\{\mathbf{R}_I : I = 1, \dots, M\}$ 是原子核的位置, M 为原子核的个数, M_I 是第 I 个原子核的质量, Z_I 是第 I 个原子核的电荷数, $\{\mathbf{r}_i : i = 1, \dots, N\}$ 是电子的位置, N 是电子的个数, e 是电子的电荷数. 这里 T_e 是电子的动能算符, V_{ee} 是电子间 Coulomb 排斥势, H_{nn} 是核与核之间的作用算符, V_{ne} 则是核与电子间的 Coulomb 吸引势.

多粒子体系的 Schrödinger 方程 (1.1) 是一个定义在 \mathbb{R}^{3N+3M} 空间上的算子含奇性的线性特征值问题. 只有极少数的问题能得到其精确的解析解, 其它问题都需要数值求解. 然而由于问题的过高维数带来极其庞大的计算量, 直接对 Schrödinger 方程进行数值求解是十分困难的, 目前只能对非常少量电子的体系进行求解. 因此, 人们对 Schrödinger 方程进行一些等价转换或近似, 在保证所需求精度的前提下尽量降低计算复杂度, 使其相对容易求解. 其中最基本的近似就是 Born 和 Oppenheimer 提出的绝热近似 (也称 Born-Oppenheimer 近似)^[9]. 其基本出发点为: 由于原子核的质量 M_I 大约是电子质量 m 的 1836 倍, 速度比电子的速度小得多, 因此可考虑将电子的运动和原子核的运动分开. 目前第一原理电子结构计算的各种方法大都是在这个近似基础上进行的. 通过绝热近似, 可得到多电子系统的定态 Schrödinger 方程, 其具体形式如下:

$$(T_e + V_{ee} + V_{ne})\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (1.2)$$

如果采用原子单位, 即: $e = 1, m_e = 1, \hbar = 1$, 长度用 bohr 作单位 ($1 \text{ bohr} = 0.529177249 \text{ \AA}$), 能量单位为 hartree ($1 \text{ hartree} = 2 \text{ rydbergs} = 27.211 \text{ eV}$), 则

$$T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad V_{ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}.$$

此后本文均采用原子单位.

方程 (1.2) 是一定义在 \mathbb{R}^{3N} 上的线性特征值问题. 虽然比起定义在 \mathbb{R}^{3N+3M} 上的线性特征值问题 (1.1), 方程 (1.2) 简单了不少, 但它仍然是一高维问题. 模型的高维度带来计算复杂度“灾难”. 因此, Schrödinger 方程 (1.2) 本质上是不可计算模型. 人们需要寻找其等价或简化的可计算模型. 目前已发展出诸如波函数类方法、密度泛函理论、量子 Monte Carlo 等多种方法. 这些等价或简化的可计算模型中最典型的包括波函数方法和密度泛函理论方法. 前者是量子化学领域的主流, 后者在凝聚态物理、材料计算领域广泛使用. 第一原理方法, 是指不使用任何经验参数和实验数据, 只利用电子和原子的质量、电荷、Plank 常数和 Bohr 半径计算 Schrödinger 方程或其等价模型的方法.