第一原理基态与激发态实空间算法和模型研究

张 昕

摘 要

本文围绕电子结构研究中第一原理基态与激发态实空间算法和模型研究展开，主要包括算法设计与实现以及模型推导。

在基态实空间算法方面，我们针对Kohn-Sham方程的非线性性和势场的奇性，分别构造与分析了保正交梯度型优化方法和基于奇性分解的全势计算方法。我们的保正交梯度型优化方法与传统的自洽场迭代方法相比具有计算量小、稳健性强、易于并行和适宜于大体系计算等优点。针对全势计算，我们分析了Kohn-Sham方程中势场奇性对特征函数的影响，以及一种显式奇性分解方式对特征函数未知部分正则性的提升作用。在此基础上，我们提出了基于奇性分解的并行轨道更新算法。该算法耦合了两种计算模型，是一种多尺度计算方法，有适应于大规模并行计算机的潜力。

在激发态实空间计算方面，我们基于含时Kohn-Sham方程探究了激发态近似计算中的数学性质和求解激发能量的可计算模型。我们分析了离散密度矩阵线性响应的数学结构和控制方程，并通过定义自然频率来解释激发能量。我们通过严格地分析将自然频率的求解等价转化为特定子空间上的结构化广义特征值问题。

关键词：电子结构，第一原理计算，实空间方法，Kohn-Sham方程，梯度型优化算法，总能极小，全势计算，正则性，奇性分解，多尺度，大规模并行，含时 Kohn-Sham 方程，线性响应，激发能量