摘 要

Dirac 方程及 Schrödinger 方程分别为考虑相对论效应及不考虑相对论效应时描述物质微观结构的第一原理. 本文围绕第一原理计算中的基础问题进行研究, 主要包括积分计算和代数问题求解两方面.

首先, 针对相对论量子化学中的六维积分计算维度高这一问题, 我们利用 Gauss 乘积定理以及球坐标展开的技巧, 将 Breit 势函数下电子排斥能这一类六维积分通过解析化简的方式降低为一维积分, 并给出了具体的计算公式. 这一工作显著降低了采用 Breit 势函数进行相对论量子化学计算的复杂度, 使得高精度计算及大规模计算成为可能.

其次, 针对第一原理电子结构计算中遇到的大规模近似奇异线性方程组的求解问题, 我们提出了纯虚数平移的思想. 基于该思想我们发展了近似奇异线性方程组的纯虚数平移相关算法. 我们理论上证明了这些算法的收敛性, 并结合迭代解法器给出了具体的迭代算法. 数值实验表明针对近似奇异线性方程组, 我们的算法在计算精度方面要优于现有的迭代方法, 鲁棒性上更是远远超过现有算法. 进一步, 我们将纯虚数平移思想应用于预条件子的构造, 提出了一类新的预条件子构造方法. 将这类预条件子结合 BiCG 以及 BiCGSTAB 算法, 我们给出了相应的预条件算法. 数值结果显示, 我们构造的预条件子效果非常明显.

关键词：第一原理计算, 相对论量子化学, 近似奇异线性方程组, 代数解法器, 数值积分, 预条件子方法