第一原理电子结构计算: 保正交算法及其自适应技术

张力维

摘　要

第一原理电子结构计算是研究物质微观结构不可或缺的工具. 本文主要研究基于密度泛函理论的第一原理电子结构计算中的高效保正交算法, 包括保正交优化算法与基于扩展梯度流模型的保正交数值格式及其自适应策略的设计、分析、实现与应用.

本文中, 我们提出了一种针对保正交线搜索算法的自适应步长策略, 该策略避免了传统步长策略的回溯过程. 我们证明了在搜索方向选取合适的情况下, 使用自适应步长策略的线搜索算法的收敛性. 数值结果表明, 相比于传统回溯策略, 我们的自适应策略显著地加快了线搜索算法的收敛速度且大大减小了计算量.

我们在适当的假设下分析了一种保正交共轭梯度法在特定的正交化策略 (QR 策略) 下的局部收敛性, 给出了若干重开始策略, 并证明了重开始的共轭梯度法的全局收敛性.

我们还研究了保正交牛顿法, 证明了其在适当的假设下的局部收敛性与局部二次收敛阶. 我们给出了求解牛顿搜索方向的一种收敛的算法. 同时, 我们将传统的回溯策略与自适应步长策略应用于牛顿法上, 证明了相应牛顿算法的局部收敛性与局部二阶收敛率. 数值实验也表明保正交牛顿算法, 尤其是使用了自适应步长策略的保正交牛顿算法十分高效.

最后, 我们为新近提出的基于扩展梯度流的 Kohn-Sham 密度泛函理论模型提出了一类数值格式. 这类格式在计算过程中可以自动保持正交性. 我们证明了当时间离散选取合适时, 该格式全局收敛且至少有局部线性收敛阶. 我们分别给出了基于回溯策略及自适应策略的选取时间网格剖分的方法, 并证明了这类数值格式在这样的时间离散下的全局收敛性.

我们将提出的算法应用于求解一些典型分子系统及大规模碳、氢团簇体系基态的问题中. 这些算例表明我们所提算法的高效性, 同时也表明我们的算法能够实现含上千个粒子的系统的第一原理电子结构计算.

关键词: Kohn-Sham 密度泛函理论, 正交约束极小化模型, 扩展梯度流模型, 自适应步长策略, 保正交算法, 共轭梯度法, 牛顿法, 收敛性, 收敛阶