金属体系第一原理计算的模型与方法研究

杨 斌

摘 要

本文主要围绕金属体系第一原理电子结构计算的能量极小化模型展开研究, 包括模型的数学基础, 优化算法的设计、分析、实现以及应用. 首先, 我们考虑将赝特征值扩展为矩阵形式, 严格描述了一般展宽方法下的系综 Kohn-Sham 密度泛函理论的自由能极小化模型: 关于波函数与赝特征值矩阵极小化自由能泛函. 我们分析了该模型的有关数学性质, 指出了将赝特征值扩展为矩阵的优势, 并给出了最小值点的存在性证明. 之后, 针对该自由能极小化问题的求解, 提出了预条件共轭梯度法, 包括预条件子的选取、共轭参数的选取、正交化策略以及步长的选取. 特别地, 我们将已有的自适应步长策略扩展到了双步长的情形. 为了改进与加速算法的收敛, 进一步考虑了运用重开始策略. 在合理的假设下, 结合自适应双步长策略, 证明了自适应型重开始预条件共轭梯度法的全局收敛性. 基于第一原理电子结构计算软件 Quantum ESPRESSO, 通过数值模拟, 我们不仅验证了我们的理论, 同时也将我们的算法与自洽场迭代法进行比较, 展示了目前他们之间的优劣性. 特别需要指出的是, 对于测试中一些自洽场迭代法不收敛的金属体系, 我们的算法能得到收敛的数值结果.

关键词: 系综 Kohn-Sham 密度泛函理论, 能量极小, 预条件共轭梯度法, 自适应步长策略, 重开始策略, 收敛性