

科恩 - 沈方程与含时科恩 - 沈方程的一个自适应有限元数值方法^{*1)}

况 阳

(新加坡国立大学数学系, 新加坡)

申焯丹

(澳门大学数学系, 澳门)

胡光辉²⁾

(澳门大学数学系, 澳门;
珠海澳大科技研究院, 珠海)

摘 要

在材料分析、纳米光学等研究中, 高质量数值模拟多体系统电子密度的随时间演化是一类重要研究内容. 演化中产生的时间依赖偶极子等物理量, 是更进一步研究的基础. 此类数值模拟分为两个步骤, 即多体系统的基态求解、及以基态为初值的系统的动态演化模拟. 这两个步骤可以分别通过数值求解科恩 - 沈 (Kohn-Sham) 方程及含时科恩 - 沈 (time-dependent Kohn-Sham) 方程实现. 本文中, 我们提出一类基于有限元方法的数值求解框架, 为这两个步骤提供一个统一的模拟实现. 在基态求解中, 我们利用一类自洽场迭代对方程进行线性化, 采用局部最优块预处理共轭梯度法求解导出的广义特征值问题, 并设计了一个基于多重网格方法的预优对求解进行有效加速. 在动态演化模拟中, 针对方程的结构, 我们提出了一个基于隐式中点公式的数值方法, 利用预估 - 校正方法对方程进行线性化处理, 并设计了一个针对复值线性系统的代数多重网格求解器用于加速时间推进. 特别地, 我们基于提出的数值方法, 分别针对科恩 - 沈及含时科恩 - 沈方程导出了残量型后验误差估计子, 并实现了基于局部加密的网格自适应方法, 用于进一步改善数值模拟效率. 数值解展示了方法的有效性.

关键词: 密度泛函理论; 含时密度泛函理论; 有限元方法; 网格自适应.

MR (2010) 主题分类: 35Q55, 65N30, 90C06.

^{*} 2020年10月20日收到.

¹⁾ 基金项目: 国家自然科学基金 (11922120, 11871489, 11401608), 澳门科技发展基金 (FDCT-029/2016/A1), 澳门大学 (MYRG2017-00189-FST, MYRG2019-00154-FST) 及新加坡国立大学 (R-146-000-291-114) 资助.

²⁾ 通讯作者: 胡光辉, garyhu@um.edu.mo.

AN H-ADAPTIVE FINITE ELEMENT METHOD FOR KOHNSHAM AND TIME-DEPENDENT KOHNSHAM EQUATIONS

Kuang Yang

(Department of Mathematics, National University of Singapore, Singapore 119076)

Shen Yedan

(Department of Mathematics, University of Macau, Macao SAR, China)

Hu Guanghui

(Department of Mathematics, University of Macau, Macao SAR, China;
Zhuhai UM Science & Technology Research Institute, Guangdong Province, China)

Abstract

Quality numerical simulations of the dynamics of a given many-body electronic structure system is an important research area in material analysis and nano-optics, etc. Quantities such as the time-dependent dipole moment are essential for further study. There are two components in such simulations, i.e., the ground state calculation, and the following dynamic simulations with the ground state as an initial state. These two components can be obtained by solving Kohn–Sham and time-dependent Kohn–Sham equations, respectively. In this paper, based on the finite element method, a unified numerical framework is proposed for the whole simulation. For the ground state calculation, the classical self-consistent field iteration method is employed for the linearization of the equation, in which the derived generalized eigenvalue problem is solved by the locally optimal blocked preconditioned conjugate gradient method, and we also design an effective preconditioner based on the multigrid method for the acceleration of the iteration. For the simulation of the dynamics, an implicit midpoint scheme is used for the temporal discretization, while the linear finite element method is used for the spatial discretization. A predictor-corrector method is used for the linearization of the equation, and an algebraic multigrid solver is developed for the derived complex-valued system in order to accelerate the simulation. In particular, an h -adaptive finite element method is developed for further improving the efficiency, in which two residual type *a posteriori* error indicators are designed for the Kohn–Sham and time-dependent Kohn–Sham equations, respectively. A variety of numerical experiments verify the effectiveness of our method.

Keywords: Density functional theory; Time-dependent density functional theory;
Finite element method; Adaptive mesh method.

2010 Mathematics Subject Classification: 35Q55, 65N30, 90C06.

1. 简介

在非相对论范畴下, 薛定谔方程是微观多体系统的基本控制方程, 由下式给出

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H \Psi \quad \text{in } \mathbb{R}^3. \quad (1.1)$$

可以看到, 这里的波函数 Ψ 具备高维表达, 依赖于系统内每一个粒子的位置. 这就是所谓的“维度灾难”, 给理论分析和数值模拟都带来了极大挑战. 根据原子核与电子间在质量上的量级差异, 我们可以利用 Born-Oppenheimer 假设将原子核的表达从方程中移除. 然而, 此时波函数仍然依赖于系统中每一个电子的位置. 这使得对于大规模多体系统的分析和数值模拟仍然十分困难. 因此, 降维思想在薛定谔方程的研究中发挥了至关重要的作用, 优秀的近似模型及算法不断涌现. 其中最为成功的降维模型之一是密度泛函理论. 随着 Hohenberg、Kohn 在 1964 年进行了理论奠基, 及 Kohn 和 Sham 在 1965 年提出了可计算模型, 密度泛函理论迅速成为研究热点, 至今仍然被广泛及深入的应用于凝聚态物理、量子计算化学等传统领域, 并在阿秒科学等新兴领域崭露头角.

数值方法在密度泛函理论研究中的作用不可替代. 由于多体系统本身的复杂性、及控制方程的非线性性质, 精确解往往难以得到. 因此, 获得高质量的数值解就成为密度泛函理论研究及应用中的一个重要目标. 在基态数值解方面, 利用自洽场迭代方法求解科恩 - 沈方程是一类经典的、被广泛采用的方法. 该方法利用一类不动点迭代方法对科恩 - 沈方程进行线性化, 并通过求解每个迭代中导出的广义特征值问题来最终得到基态解. 很多经典的数值方法被用来深入研究科恩 - 沈方程的数值求解, 如平面波展开方法^[1]、有限差分方法^[2]、有限元方法^[3-6]、间断伽辽金方法^[7]、有限体积方法^[8]、谱方法^[9]等. 这些数值方法研究也衍生出了许多优秀的数值计算软件, 如商业软件 Gauss^[10]、COMSOL^[11]等, 及开源软件 VASP^[12]、Octopus^[2]、DFT-FE^[13]等. 除了自洽场迭代方法, 虚时间传播方法也是一类有效的基态求解方法. 其利用威克转动 (Wick rotation) 思想, 通过在含时薛定谔方程中引入虚时间 $t = -i\tau$, 将复值薛定谔方程转化为实值方程. 结合对波函数的归一化操作, 该实值方程能够在 $\tau \rightarrow \infty$ 给出系统的基态解. 该方法具备针对初值选取不敏感、及规避了广义特征值问题求解等优点, 见文献 [14]. 在 [15] 中, 一类基于多层校正思想的算法被设计用来求解科恩 - 沈方程. 该方法将科恩 - 沈方程的求解固定在一个相对稠密的初始网格上, 并利用一系列由科恩 - 沈方程导出的边值问题的数值解来不断改善科恩 - 沈方程的求解空间, 从而得到高精度的基态解. 由于科恩 - 沈方程的求解始终固定在初始网格上, 且边值问题可通过经典的快速算法求得近似解, 因此求解效率得到显著改进. 注意到由维持波函数间正交性导致的性能瓶颈问题, 基于系统能量极小化的基态求解方法逐渐成为研究热点. 此类方法中, 波函数间的正交性不再需要显式维护, 这使得针对超大规模电子结构的基态求解成为可能, 见文献 [16].

针对多体系统动态演化的高质量数值模拟至关重要. 模拟中产生的时间依赖偶极子等量可被用于产生物理实验中的可观测物理量, 进而可以被用于辅助实验设计、及实验结果分析等. 基于密度泛函理论, Runge 和 Gross 在 1984 年针对含时密度泛函理论进行了理论奠基工作. 随即含时科恩 - 沈方程被广泛用于研究多体系统的动态演化. 根据应用场景不同, 这些数值方法可以被归类于针对系统微扰模拟的线性响应含时密度泛函理论方法 (linear-response time-dependent density functional theory, LR-TDDFT)、及针对系统非微扰模拟的实时含时密度泛函理论方法 (real-time time-dependent density functional theory, RT-TDDFT). 其中, 在系统受外界微扰情形, 可以合理假设系统一直处在基态附近. 此时系统的动态演化由电子密度变化的一阶项主导. 因此分析系统的线性响应能够合理得到系统的动态演化. 而在强外场扰动下, 多体系统在基态附近演化的假设不再成立. 此时在时域针对含时密度泛函理论进行数值模拟就成为了描述系统动态演化的有效手段. 虽然对比 LR-TDDFT, RT-TDDFT 有需要更多计算资源的缺点. 然而需要看到, RT-TDDFT 适用的问题更加广泛, 且在高阶谐波生成等领域具有独特优势. 目前, 针对于含时科恩 - 沈方程有许多类型的数值求解格式^[2,3,17]. 有

限差分方法^[18], 有限元方法^[3, 4, 19, 20], 间断的伽辽金方法^[21], 小波法^[1]等可用于含时科恩 - 沈方程的空间离散, 龙格 - 库塔法, commutator-free magnus 展开式等方法可用于时间离散.

基于之前的工作^[3, 22-24], 本文中我们提出一个基于有限元方法的数值框架, 用于包括基态计算在内的关于多体系统动态演化的完整数值模拟, 并讨论针对效率改善方面的若干问题. 在基态计算方面, 我们基于线性有限元方法进行方程离散, 利用自洽场迭代方法数值求解科恩 - 沈方程, 采用局部最优块预处理共轭梯度法 (LOBPCG) 求解导出的广义特征值问题. 为改善数值效率, 在 LOBPCG 中我们利用方程的结构, 设计了一类基于代数多重网格的预优方法. 该方法针对每一个波函数单独进行预优操作, 因此能够被很好的并行化. 计算结果显示我们的预优方法能够有效加速迭代收敛, 提升计算效率. 在哈特里势 (Hartree potential) 计算中, 我们利用泊松方程 (Poisson equation) 及多极展开 (multipole expansion) 方法, 提出了一类复杂度为 $\mathcal{O}(N)$ 的算法, 有效避免了直接积分方法导致的 $\mathcal{O}(N^2)$ 复杂度. 在数值实验部分, 我们展示了预优方法、 h - 自适应方法的有效性, 并利用 CCCBDB 数据库的结果检验了我们的数值方法.

得到电子结构基态后, 我们基于此基态解, 通过求解含时科恩 - 沈方程得到系统的动态演化. 方程离散方面, 我们仍然基于线性有限元方法进行空间离散. 时间离散方面, 注意到含时科恩 - 沈方程具备的特殊结构, 如概率密度的守恒性、时间反演对称性等, 我们采用隐式中点格式. 文中, 我们将基于^[3, 24]对隐式中点格式的保结构性质进行简述. 算法设计中, 我们利用一类预估 - 校正对方程进行线性化处理, 并设计了一个针对复值线性系统的代数多重网格方法对导出的方程组进行快速求解. 在此方法中, 我们利用^[25]中提出的 K -formulation 来表达复值线性系统. 在此表达下, 自由度在系数矩阵中的作用以 2×2 的子矩阵形式体现. 注意到当把这些 2×2 子矩阵作为复值矩阵的独立单元时, 复值矩阵将具有与在同样有限元空间中得到的实值矩阵同样的稀疏模版. 因此, 我们重复利用哈特里势求解中针对实值方程组的代数多重网格方法, 产生相应的限制算子 (restriction operator) 及延长算子 (prolongation operator), 并采用块高斯 - 塞德尔 (blocked Gauss-Seidel) 迭代方法做磨光. 数值结果展示了该方法用于求解复值线性方程组的高效性. 多重网格方法对矩阵条件数的不敏感性也得到了很好体现.

为进一步提升模拟效率, 我们分别在科恩 - 沈方程及含时科恩 - 沈方程数值求解中引入了 h - 自适应方法. h - 自适应方法的思想很直接, 即在数值解精度不足的区域进行网格的局部加密、及在数值解精度充足的区域针对网格进行适当放粗, 从而在满足数值解精度要求的前提下, 达到对网格总量进行有效控制的目的. 因此, 设计一个好的 h - 自适应方法需要回答如下三个问题, 即如何高效管理网格的局部加密与放粗、如何得到可靠的误差指示子及如何新的网格上实现数值解的高精度插值. 我们针对以上问题提供如下解决办法. 首先, 我们基于^[26]中提出的几何遗传树进行网格管理. 在三维情况, 几何遗传树基于八叉树型数据结构实现, 能够清晰表达四面体单元间的父子关系、及不同维度的几何体间的从属关系, 因此能够实现网格的局部加密及放粗的高效操作. 在误差指示子方面, 我们利用基于有限元数值解的残量型后验误差估计方法, 分别针对科恩 - 沈方程及含时科恩 - 沈方程提出了误差指示子. 注意到利用几何遗传树, 两个网格单元间的嵌套关系能够被高效分析清楚, 因此数值解在新网格上的表达能够直接基于此嵌套关系得到. 我们在数值算法设计中, 将基于以上技术实现的 h - 自适应方法与基态计算的自洽场迭代和动态演化模拟的时间传播方法耦合在一起, 有效的提升了数值效率. 数值结果表明了我们方法的有效性.

在文章接下来的部分, 我们首先介绍科恩 - 沈方程的数值解法、一些数值加速技巧、及相

关数值结果. 文章的第三部分围绕含时科恩 - 沈方程的数值方法、及其中的一些数值问题展开讨论. 文章的第四部分给出针对多体系统动态演化模拟的完整算法描述, 并给出相应的数值结果. 最后, 我们给出总结, 并介绍未来开展的工作.

2. 科恩 - 沈方程数值方法

2.1. 科恩 - 沈方程

在密度泛函理论中, 一个含 M 个原子核、 p 个电子的电子结构的基态可以通过求解以下科恩 - 沈方程得到,

$$\begin{cases} \hat{H}\psi_l(\mathbf{r}) = \varepsilon_l\psi_l(\mathbf{r}), & l = 1, 2, \dots, p, \\ \int_{\mathbb{R}^3} \psi_l\psi_{l'}d\mathbf{r} = \delta_{ll'}, & l, l' = 1, 2, \dots, p, \end{cases} \quad (2.1)$$

其中 \hat{H} 是非相互作用系统的哈密尔顿算子, 具体表达式如下:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Har}}([\rho]; \mathbf{r}) + V_{\text{xc}}([\rho]; \mathbf{r}), \quad (2.2)$$

其中形式 $V([\rho]; \mathbf{r})$ 代表着 V 是 ρ 的泛函, 电子密度 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^p |\psi_l(\mathbf{r})|^2$. 式 (2.2) 右边第一项 $-\nabla^2/2$ 是动能算子, 第二项是描述由原子核产生的外部势能项, 它的表达式为 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_{I=1}^M Z_I/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|$, Z_I 和 \mathbf{R}_I 分别表示第 I 个原子核的带电荷数以及它的位置. 第三项是 Hartree 势能项, 用来描述电子与电子之间的相互作用, 它的表达式 $V_{\text{Har}}([\rho]; \mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|d\mathbf{r}'$. 最后一项 V_{xc} 是由泡利不相容原理和其他非经典库伦作用产生的交换关联势能项. 这一项目前为止并没有解析表达式, 在本文中我们采用 [27] 中的方式逼近得到的交换关联项.

系统的总能量可以被以下方式计算:

$$E_{\text{KS}} = E_{\text{kinetic}} + E_{\text{ext}} + E_{\text{Har}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{nuc}}, \quad (2.3)$$

其中 E_{kinetic} 是动能, 而后面四项分别是由 V_{ext} , V_{Har} , V_{xc} , 和原子核与原子核之间相互作用产生的势能. 把交换关联能密度记作 $\epsilon_{\text{xc}}(\rho)$, 于是它和交换关联势 V_{xc} 的关系满足 $V_{\text{xc}} = \delta\epsilon_{\text{xc}}(\rho)/\delta\rho$. 因此式 (2.3) 中每一项可以展开表示如下

$$\begin{aligned} E_{\text{kinetic}} &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^p \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\psi_l|^2 d\mathbf{r}, & E_{\text{ext}} &= \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{ext}}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, & E_{\text{Har}} &= \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{Har}}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \\ E_{\text{xc}} &= \int_{\mathbb{R}^3} \epsilon_{\text{xc}}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, & E_{\text{nuc}} &= \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \end{aligned}$$

从上式中可发现对于一个给定的系统, E_{nuc} 其实是一个常数.

2.2. 数值方法

2.2.1. 自洽场迭代

注意到 \hat{H} 依赖于未知解的信息, 因此问题 (2.1) 是一个非线性问题. 自洽场方法是一类被广泛采用求解非线性的方法, 它本质上是一类不动点迭代方法, 即利用未知量的当前近似求

出 \hat{H} , 通过求解导出的线性问题来更新未知量, 直到近似解的变化充分小. 其算法流程如图 1 所示.

作为迭代算法, 其理论上的收敛性分析是一类研究重点. 虽然目前已有相关工作^[28,29], 但是针对一般性条件下的收敛性分析仍然十分困难. 在数值模拟方面, 我们可以通过两个方面来改善收敛性, 即选取好的初值及采用混合格式 (mixing scheme). 其中关于初值选取, 除了使用随机方式产生初值外, 一类更好的方式是利用如 APE 等软件中关于单个原子产生的波函数, 组合产生给定电子结构的初始电子密度. 注意到虚时间传播方法初期的高速收敛行为, 在文献^[23]中, 我们提出了一类利用虚时间传播产生高质量初值, 然后利用自洽场迭代得到最终基态的高效率方法.

混合格式是一类被广泛采用的稳定技术, 其思想是利用自洽场方法当前迭代步 (或前若干迭代步) 的输入电子密度与当前迭代步的输出电子密度的某种混合形式, 作为下一个迭代步的输入电子密度. 本文中我们使用简单混合格式 (simple mixing scheme):

$$\rho_{k+1}^{\text{in}} = \alpha \rho_k^{\text{in}} + (1 - \alpha) \rho_k^{\text{out}}, \quad \alpha \in (0, 1), \quad (2.4)$$

其中 ρ_k^{in} 和 ρ_k^{out} 分别代表第 k 步迭代的输入和输出电子密度函数, $\alpha \in (0, 1)$ 被称为混合参数. 数值模拟中, 简单混合格式往往能够给出满意结果. 其他用于改善迭代收敛性的混合技术还包括 Broyden 迭代^[30], Pulay 迭代^[31] 等等.

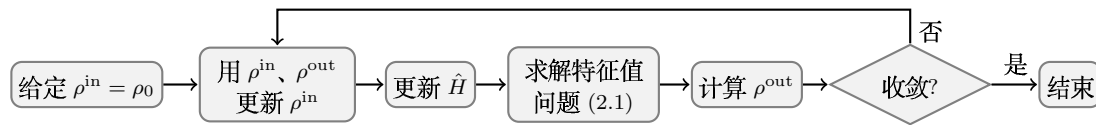


图 1 自洽场迭代流程图

2.2.2. 有限元离散

我们使用线性有限元方法对科恩 - 沈方程 (2.1) 进行离散. 基于基态波函数和电子密度的指数衰减性^[32], 实际计算中我们选取一有界区域 $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ 作为计算区域. 因此, 科恩 - 沈方程 (2.1) 的变分形式可以表示为: 求 $(\varepsilon_l, \psi_l) \in \mathbb{R} \times H_0^1(\Omega)$, $l = 1, 2, \dots, p$ 使得

$$\begin{cases} \int_{\Omega} \varphi \hat{H} \psi_l d\mathbf{r} = \varepsilon_l \int_{\Omega} \psi_l \varphi d\mathbf{r}, & \forall \varphi \in H_0^1(\Omega), \\ \int_{\Omega} \psi_l \psi_{l'} d\mathbf{r} = \delta_{ll'}, & l' = 1, 2, \dots, p, \end{cases} \quad (2.5)$$

其中 $H_0^1(\Omega) = \{\varphi \in H^1(\Omega) : \varphi|_{\Omega} = 0\}$ 是经典的索伯列夫空间. 为了得到 (2.5) 的离散形式, 将计算区域 Ω 剖分为 N_{ele} 个有限单元, 并定义它们的集合为 $\mathcal{T} = \{\mathcal{T}_K, K = 1, 2, \dots, N_{\text{ele}}\}$. 记在这个剖分上建立的有限元空间为 V_h , 其维数为 n , 并且记在 V_h 上的基函数为 φ_i , $i = 1, \dots, n$. 我们便得到了连续的变分形式 (2.5) 在 V_h 上的离散表达: 求 $(\varepsilon_l^h, \psi_l^h) \in \mathbb{R} \times V_h$, $l = 1, 2, \dots, p$, 使得

$$\begin{cases} \int_{\Omega} \varphi \hat{H} \psi_l^h d\mathbf{r} = \varepsilon_l \int_{\Omega} \psi_l^h \varphi d\mathbf{r}, & \forall \varphi \in V_h, \\ \int_{\Omega} \psi_l^h \psi_{l'}^h d\mathbf{r} = \delta_{ll'}, & l' = 1, 2, \dots, p. \end{cases} \quad (2.6)$$

我们可以将第 l 个波函数在 V_h 上的近似 ψ_l^h 表示为 $\psi_l^h = \sum_{i=1}^n X_{i,l} \varphi_i$, 其中 $X \in \mathbb{R}^{n \times p}$ 并且 $X_{i,l}$ 代表 ψ_l^h 的第 i 个自由度. 同时电子密度可以被离散表示为 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^p \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_{i,l} X_{j,l} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r})$. 由 (2.6) 中 φ 的任意性, 我们可以取 $\varphi = \varphi_i, i = 1, \dots, n$, 因此求解 (2.6) 等价于求解下面的广义特征值问题

$$\begin{cases} H(X)X = BX\Lambda, \\ X^\top BX = I_p, \end{cases} \quad (2.7)$$

其中 $\Lambda = \text{Diag}(\varepsilon_1^h, \dots, \varepsilon_p^h)$ 是特征值构成的对角阵, $H(X) \in \mathbb{R}^{n \times n}$ 是离散的哈密顿矩阵, 这里 H 对电子密度的依赖转变成了对特征向量的依赖, $B \in \mathbb{R}^{n \times n}$ 是质量矩阵, H 和 B 它们的每个元素的表达式为

$$H_{ij} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \nabla \varphi_j \cdot \nabla \varphi_i d\mathbf{r} + \int_{\Omega} (V_{\text{ext}} + V_{\text{Har}} + V_{\text{xc}}) \varphi_i \varphi_j d\mathbf{r}, \quad (2.8)$$

$$B_{ij} = \int_{\Omega} \psi_j \psi_i d\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

2.2.3. 广义特征值问题求解

在每一步自洽场迭代中, 我们需要求广义特征值问题 (2.7). 广义特征值问题是数值代数领域一类重要的研究问题, 目前已有很多成熟算法, 如 Arnoldi 和 Lanczos 算法、Jacobi-Davidson 算法、Rayleigh 商方法等. 其中, 因其优异的数值表现, LOBPCG 方法获得了大量的关注. 其方法可以概述如下.

首先, 在基态计算中, 我们关心最小特征对. 假设我们已经得到了第 k 步的近似特征对 $(\Lambda^{(k)}, X^{(k)})$, 现在需要计算第 $k+1$ 步的近似特征对 $(\Lambda^{(k+1)}, X^{(k+1)})$. 在 LOBPCG 算法中, 第 $k+1$ 步特征值通过求解以下极小化 Rayleigh 商问题得到

$$\arg \min \frac{(X^{(k+1)})^\top H X^{(k+1)}}{(X^{(k+1)})^\top B X^{(k+1)}}. \quad (2.10)$$

我们用 $X^{(k+1)} = X^{(k)} + \alpha_k X^{(k-1)} + \beta_k R^{(k)}$ 表达第 $k+1$ 步近似特征向量, 其中 $X^{(k-1)}$ 是第 $k-1$ 步的近似特征向量, $R^{(k)} = H(X^{(k)})X^{(k)} - BX^{(k)}\Lambda^{(k)}$ 代表由第 k 步得到的近似特征对导出的残量, 而 α_k, β_k 分别是两个变量对新的近似特征向量贡献的权重. 此时以上优化问题转化为

$$\arg \min_{\alpha_k, \beta_k} \frac{(X^{(k)} + \alpha_k X^{(k-1)} + \beta_k R^{(k)})^\top H (X^{(k)} + \alpha_k X^{(k-1)} + \beta_k R^{(k)})}{(X^{(k)} + \alpha_k X^{(k-1)} + \beta_k R^{(k)})^\top B (X^{(k)} + \alpha_k X^{(k-1)} + \beta_k R^{(k)})}. \quad (2.11)$$

该问题可以通过经典的 Rayleigh-Ritz 方法解决, 从而得到 $(\Lambda^{(k+1)}, X^{(k+1)})$. 需要指出, 在 LOBPCG 算法中, 我们使用基于 Cholesky 分解的 Gram-Schmidt 方法^[33]来维护特征向量的广义正交性.

相较于经典的子空间迭代方法, LOBPCG 方法大大地降低了计算量和内存使用, 这个性质也使得它适合于求解大规模特征值问题中 $p \ll n$ 的情形. 针对科恩 - 沈方程产生的特征值问题 (2.7), 还有非常多的其他特征值解法被提出来, 请参考综述文献 [34-36].

3. 含时密度泛函理论数值模拟

得到电子结构基态后, 我们以基态为初值, 通过数值求解含时科恩 - 沈方程来得到系统的动态演化. 下面我们首先简介含时科恩 - 沈方程及其结构, 然后介绍我们的数值方法.

3.1. 含时科恩 - 沈方程及其结构

含时科恩 - 沈方程由下式给出

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}\psi_l &= \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_I \frac{z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{ALDA}(\rho) \right) \psi_l \\ &=: \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \right) \psi_l, \quad l = 1, 2, \dots, p, \end{aligned} \quad (3.1)$$

其中 $\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_l |\psi_l(\mathbf{r}, t)|^2$ 是时间依赖的电子密度. z_I 和 \mathbf{R}_I , $I = 1, \dots, M$ 表示第 I 个原子核所在的位置及其核电荷, V_{KS} 表示由外势, 哈特里势以及交换关联势组成的势能项.

为说明含时科恩 - 沈方程的数学结构, 我们首先考察含时薛定谔方程 (3.1). 容易验证该方程具备以下结构:

1. 含时薛定谔方程是一个哈密顿系统. 定义如下的哈密顿函数

$$\mathcal{H}(\Psi^r, \Psi^i) = \frac{1}{2} \langle \Psi^r | H \Psi^r \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi^i | H \Psi^i \rangle, \quad (3.2)$$

其中 $\Psi = \Psi^r + i\Psi^i$, Ψ^r 和 Ψ^i 分别代表波函数 Ψ 的实部和虚部, $\langle \cdot | \cdot \rangle$ 是量子力学中标准的狄拉克标记. 利用以上变量, 方程 (3.1) 可改写成如下的哈密顿系统:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} \Psi^r = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Psi^i}, \\ \frac{\partial}{\partial t} \Psi^i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Psi^r}, \end{cases} \quad \text{in } \mathbb{R}^3, \quad (3.3)$$

2. 含时薛定谔方程满足概率密度守恒性质, 即 $\partial N(t)/\partial t = 0$, 其中 $N(t) = \int \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$ 表示电子数. 电子数在整个量子态的演化过程中保持不变. 换言之, 若在初始时间 t_0 , 电子量为 $N(t_0)$, 那么在任意的 $t > t_0$ 的时刻都有 $N(t) = N(t_0)$ 成立, 即 $\partial N(t)/\partial t = 0$. 该性质的简单推导如下:

$$\frac{\partial N(t)}{\partial t} = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d\mathbf{r} = i \left(\int_{\mathbb{R}^3} (H\Psi)^* \Psi d\mathbf{r} - \int_{\mathbb{R}^3} \Psi^* (H\Psi) d\mathbf{r} \right). \quad (3.4)$$

由哈密顿算子 H 的厄尔米特性质从上式中可得 $\partial N(t)/\partial t = 0$.

3. 含时薛定谔方程满足时间反演对称性. 以自由粒子 ($V(x) \equiv 0$) 的情况为例, 方程可以写为

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} - ia^2 \Delta \psi = 0, \quad (3.5)$$

在方程 (3.5) 两端取复共轭, 再关于时间作反演变换, 令 $t' = -t$, 可得

$$\frac{\partial \bar{\psi}(-t', \mathbf{r})}{\partial(-t')} + ia^2 \Delta \bar{\psi}(-t', \mathbf{r}) = 0, \quad (3.6)$$

即

$$\frac{\partial \bar{\psi}(-t, \mathbf{r})}{\partial t} - ia^2 \Delta \bar{\psi}(-t, \mathbf{r}) = 0. \quad (3.7)$$

由上述结果可以看出 $\bar{\psi}(-t, \mathbf{r})$ 与 $\psi(t, \mathbf{r})$ 满足的方程形式上完全相同, 这就说明若 $\psi(t, \mathbf{r})$ 是方程 (3.5) 的一个解, 那么相应的时间反演态 $\bar{\psi}(-t, \mathbf{r})$ 也是含时薛定谔方程 (3.5) 的解. 详细介绍请参考文献 [37].

针对含时科恩 - 沈方程, 需要指出, 当交换关联势具备精确的表达时, 含时科恩 - 沈方程是含时薛定谔方程的一个精确替代. 由此, 含时科恩 - 沈方程同样具备以上结构. 关于含时科恩 - 沈方程的数学结构, 具体结果可参考文献 [17].

根据以上讨论, 针对含时科恩 - 沈方程设计高质量数值方法需要解决两类问题, 即数值方法的保结构性质及模拟效率. 本文中, 我们提出一类基于有限元方法的隐式中点格式以解决这两类问题. 首先, 容易验证在时间离散中的隐式中点格式能够保持方程的三类结构. 其次, 我们在网格自适应方法、复值线性系统求解等方面分别提出数值方法, 用以有效提升数值模拟效率. 现将数值方法简述如下.

3.2. 数值方法

3.2.1. 离散

本工作中, 我们采用了隐式的中点公式进行时间离散, 以及标准有限元方法进行空间离散. 我们首先阐述时间离散.

设 $\psi^{(n)}$ 是含时科恩 - 沈方程定义在在 t_n 时间层上的波函数, 并且令下一个时间层定义为 $t_{n+1} := t_n + \Delta t$, 这里 Δt 表示单位时间步. 用隐式的中点公式离散含时科恩 - 沈方程得到如下表达:

$$\psi^{(n+1)} = \frac{2i + \Delta t H(\rho^{(n+1/2)})}{2i - \Delta t H(\rho^{(n+1/2)})} \psi^{(n)} =: U_n^{n+1} \psi^{(n)}, \quad (3.8)$$

其中 $H(\rho)$ 表示取值依赖于电子密度 ρ 的哈密尔顿算子, $\rho^{(n+1/2)} = \sum_l |\psi_l^{(n+1/2)}|^2$, $\psi_l^{(n+1/2)}$ 表示第 l 个波函数在时间层 $t_{n+1/2} := t_n + \Delta t/2$ 上的取值.

注意到 $\rho^{(n+1/2)}$ 这一未知量的存在, 使得 (3.8) 式具有非线性性. 在本工作中, 我们采用预估 - 校正方法来处理此类非线性问题. 具体地, 在预估步我们使用向前欧拉格式得到第一个近似 $\psi_{(0)}^{(n+1)}$, 然后利用这个预估值去近似 $\rho^{(n+1/2)}$ 和 H , 并通过 (3.8) 式得到校正值 $\psi_{(1)}^{(n+1)}$. 重复此过程直到前后两次近似值差别充分小、或者达到预设最大迭代步数, 我们终止校正步, 并将方程向前推进一个单位时间.

利用以上预估 - 校正方法, 我们在每个预估步、或者校正步需要求解一个线性问题. 注意到 (3.8) 式中的虚数单位, 我们将方程中的实、虚部分开, 得到如下方程组

$$\begin{cases} 2\psi^{(n+1),r} - \Delta t H(\rho^{(n+1/2)}) \psi^{(n+1),i} = 2\psi_n^r + \Delta t H(\rho^{(n+1/2)}) \psi^{(n),i}, \\ \Delta t H(\rho^{(n+1/2)}) \psi^{(n+1),r} + 2\psi^{(n+1),i} = -\Delta t H(\rho^{(n+1/2)}) \psi^{(n),r} + 2\psi^{(n),i}. \end{cases} \quad (3.9)$$

注意到负虚势方法需要在 H 中引入一个复值势的表达, 这使得设计数值方法变得较为复杂. 在本工作中, 我们使用遮盖函数的方法来消除边界上的虚假效应. 遮盖函数方法思想非常简单, 即设计一个函数作用到波函数, 使得在区域内部波函数表达保持不变, 而在靠近区域边界的时候波函数逐渐衰减到 0. 由此可以看到, 使用遮盖函数需要指定两个量, 即距离参数即衰减模式. 其中距离参数用来明确区分内部区域和边界区域, 而衰减模式则用来指定波函数在边界区域内以何种方式衰减到 0.

在本工作中, 我们使用如下遮盖函数

$$\mathcal{M} = \begin{cases} 1, & |\mathbf{r}| < R_{\text{in}}, \\ \cos \frac{\pi(|\mathbf{r} - R_{\text{in}}|)}{2(R_{\text{out}} - R_{\text{in}})}, & R_{\text{in}} \leq |\mathbf{r}| \leq R_{\text{out}}, \\ 0, & R_{\text{out}} < |\mathbf{r}|, \end{cases} \quad (3.12)$$

其中 R_{in} 和 R_{out} 用来指定包裹电子结构的两个球体的半径. 从以上表达可以看出, 在以 R_{in} 为半径的球体内部, 波函数将保持不变. 在 R_{in} 和 R_{out} 之间, 波函数将以 \cos 函数提供的模式从 1 衰减到 0. 而在以 R_{out} 为半径的球体之外的计算区域的部分, 波函数将严格为 0. 在数值模拟中, 我们将在预估 - 校正步之后, 利用以上设计的遮盖函数最终给出波函数在下一个时间步的表达.

4. 效率改善

模拟效率是数值方法能够向实际应用推广的一个重要因素. 我们从以下几个方面入手, 对提出的科恩 - 沈方程及含时科恩 - 沈方程数值方法进行效率改善.

4.1. 哈特里势计算

注意到无论是在基态计算中的自洽场迭代, 还是在动态演化模拟中的时间推进和预估 - 校正方法中, 每一步都需要对哈密尔顿算子进行计算. 其中动能算子、外部势能算子、及交换 - 关联势能算子的计算比较直接, 计算所占用的 CPU 时间几乎可以忽略. 然而, 关于哈特里势的计算非常不同. 首先, 哈特里势的表达为

$$V_{\text{Har}}(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (4.1)$$

从表达可知, 直接进行积分计算将导致算法复杂度为 $\mathcal{O}(N^2)$. 这在计算中是不可接受的.

利用快速傅立叶变换 (fast Fourier transform) 能够针对哈特里势进行快速计算, 其复杂度为 $\mathcal{O}(N \log N)$. 但是该方法对计算区域及网格剖分都有要求. 在本工作中, 我们采用一类偏微分方程方法来降低算法复杂度. 首先, 哈特里势 (4.1) 计算等价于如下泊松问题的解

$$\begin{cases} -\nabla^2 V_{\text{Har}}(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}), \\ V_{\text{Har}}(\mathbf{r}) = 0, \text{ as } |\mathbf{r}| \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (4.2)$$

为将泊松问题限制在求解区域 Ω 上, 我们通过多极子展开 (multipole expansion) 来对区域边

界上的哈特里势进行快速近似, 见下式

$$V_{\text{Har}}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r} \in \partial\Omega} \approx \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \sum_{i=1}^3 p_i \cdot \frac{r^i - r''^i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|^3} + \sum_{i,j=1}^3 q_{ij} \cdot \frac{3(r^i - r''^i)(r^j - r''^j) - \delta_{ij}|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|^5}, \quad (4.3)$$

其中

$$p_i = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}') (r'^i - r''^i) d\mathbf{r}', \quad q_{ij} = \int_{\Omega} \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}') (r'^i - r''^i) (r'^j - r''^j) d\mathbf{r}', \quad \mathbf{r}'' = \frac{\int \mathbf{r} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}. \quad (4.4)$$

此时泊松问题可以写为

$$\begin{cases} -\nabla^2 V_{\text{Har}}(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r} \in \Omega \\ V_{\text{Har}} = V_b, \mathbf{r} \in \partial\Omega. \end{cases} \quad (4.5)$$

很多经典的快速算法都可以被用来求解以上泊松问题, 如多重网格方法等. 因此哈特里势的计算可以通过以上方法得到成功加速.

4.2. LOBPCG 方法中的预优

在共轭梯度法类的方法中, 预优是一种有效的加速迭代收敛的技巧. 具体到我们使用的 LOBPCG 方法, 从 2.2.3 小节描述中, 我们需要针对第 k 步迭代得到的特征对 $(\Lambda^{(k)}, X^{(k)})$ 求出残量 $R^k = H(X^{(k)})X^{(k)} - \Lambda^{(k)}BX^{(k)}$. 一方面, 残量将用来判断我们是否可以停止迭代. 另一方面, 残量将被用来产生下一个近似特征对.

在算法中, 我们希望产生预优子 T , 并利用 TR^k 替代 R^k 来参与后续计算. 为帮助加速收敛, 我们希望预优子具备两类性质. 首先, T 能够有效降低矩阵 $(H(X^{(k)}) - \Lambda^{(k)}B)$ 的条件数. 其次, TR^k 能够被高效计算. 形式上面 $((H(X^{(k)}) - \Lambda^{(k)}B))^{-1}$ 是一个理想选择. 然而, 需要注意到, 随着迭代收敛, $(H(X^{(k)}) - \Lambda^{(k)}B)$ 将会变得奇异, 因此并不适用.

在本工作中, 我们将预优子设置为 $T = (1/2A - \Lambda B)^{-1}$. 其中, 矩阵 A 是刚度矩阵, 从哈密尔顿算子动能项的拉普拉斯算子离散得到. 以上设计由两个优点. 一是通过移除哈密尔顿算子中外部势能项、哈特里项、及交换 - 关联势能项, 预优子的奇异问题可以被有效避免; 二是注意到特征值 Λ 为负数, 因此刚度矩阵 A 及质量矩阵 B 能够保证 $(1/2A - \Lambda B)$ 的对称正定性, 因此 $\tilde{R}^k = TR^k$ 可以通过高效求解 $(1/2A - \Lambda B)\tilde{R}^k = R^k$ 得到.

4.3. 代数多重网格方法

多重网格方法是一类经典的线性方程组快速求解方法, 针对模型问题其算法复杂度能够达到 $\mathcal{O}(N)$. 因此在算法中合理使用多重网格方法将加大提升模拟效率. 本工作中提出的基态模拟及动态演化模拟算法中, 有三处地方可以使用到多重网格方法, 即本节第一小节提到的哈特里势计算中的泊松方程求解、上一小节提到的广义特征值问题的预优、及在动态演化模拟中由隐格式导出的线性系统的求解. 本工作中, 我们利用代数多重网格方法, 针对这三处分别设计了相应算法, 有效提升了模拟效率.

多重网格方法的提出基于如下的观察. 在执行经典的高斯 - 塞德尔迭代中, 数值解中的高频误差能够通过若干步的迭代被高效地消除掉, 而低频误差则需要充分多步的迭代才能够得到消除. 因此, 如何通过粗化网格来高质量表达数值解误差中各个频率的部分、及如何设计迭代算法来进行高频误差的消除, 是设计多重网格方法的关键. 下面我们以哈特里势计算中的泊松方程求解为例, 简要阐述代数多重网格方法.

首先, 我们通过有限元方法已经得到泊松问题 (4.5) 的线性方程组

$$A_h u_h = f_h. \quad (4.6)$$

我们希望构造一个迭代算法, 产生序列 $(u_h^{(n)})_{n=0}^{\infty}$ 使得 $u_h = \lim_{n \rightarrow \infty} (u_h^{(n)})$. 假设我们已知第 n 步迭代产生的近似解 $u_h^{(n)}$, 一个两网格迭代方法通过如下方式产生 $u_h^{(n+1)}$.

通过引入近似解的误差 $e_h^{(n)} = u_h - u_h^{(n)}$, 以及残量 $r_h^{(n)} = f_h - A_h u_h^{(n)}$, 我们得到 (4.6) 的等价形式

$$A_h e_h^{(n)} = r_h^{(n)}. \quad (4.7)$$

在两网格方法中, 我们通过引入限制算子 R_H^h 及相应的延长算子 P_H^h , 得到如下一个小规模的线性系统来逼近上面的大规模的线性系统

$$A_H R_H^h e_h^{(n)} =: A_H e_H^{(n)} = r_H := R_H^h r_h^{(n)}. \quad (4.8)$$

这时 $u_h^{(n+1)}$ 可以被表达为

$$\begin{aligned} u_h^{(n+1)} &= u_h^{(n)} + P_H^h e_H^{(n)} \\ &= u_h^{(n)} + P_H^h A_H^{-1} r_H \\ &= u_h^{(n)} + P_H^h A_H^{-1} R_H^h (f_h - A_h u_h^{(n)}) \\ &= (I_h - P_H^h A_H^{-1} R_H^h A_h) u_h^{(n)} + P_H^h A_H^{-1} R_H^h f_h. \end{aligned} \quad (4.9)$$

通过引入经典迭代方法如高斯 - 塞德尔迭代, 这里用 S_h 来指代, 我们可以得到以上两网格迭代方法的迭代矩阵 M_{tg}

$$M_{tg} = S_h (I_h - P_H^h A_H^{-1} R_H^h A_h) S_h. \quad (4.10)$$

因此, 迭代法的收敛性可以通过分析此迭代矩阵得到. 算法中的限制算子和延长算子的设计, 可以参考 [40] 得到. 将以上两网格方法进行嵌套使用, 可以自然得到多重网格方法.

关于哈特里势计算中泊松问题的求解及 LOBPCG 方法中的预优, 可以直接使用上面描述的多重网格方法. 然而, 注意到含时科恩 - 沈方程是复值方程, 我们在算法设计中使用了实虚分离的方式. 因此线性系统表达形式将不同于之前的实值情形. 在本工作中, 我们通过以下方式对多重网格方法进行修正, 使之适用于复值情形.

参考文献 [25] 中 K -formulation 的结构, 我们把波函数的离散成如下的形式:

$$(\psi_{\mathcal{T},1}^{(n+1),r}, \psi_{\mathcal{T},1}^{(n+1),i}, \psi_{\mathcal{T},2}^{(n+1),r}, \psi_{\mathcal{T},2}^{(n+1),i}, \dots, \psi_{\mathcal{T},N_{gp}}^{(n+1),r}, \psi_{\mathcal{T},N_{gp}}^{(n+1),i})^T, \quad (4.11)$$

其中 N_{gp} 表示网格点的总数, 系数矩阵的详细结构由图 2 给出. 这里我们用到的 K -formulation, 每一个分块代表一个有下面的表示形式的 2×2 的子阵

$$\begin{bmatrix} a & -b \\ b & a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \int_{\mathcal{T}_k} \varphi_j \varphi_k dr, & -\Delta t \int_{\mathcal{T}_k} \left(\frac{1}{2} \nabla \varphi_j \cdot \nabla \varphi_k + V_{KS} \varphi_j \varphi_k \right) dr \\ \Delta t \int_{\mathcal{T}_k} \left(\frac{1}{2} \nabla \varphi_j \cdot \nabla \varphi_k + V_{KS} \varphi_j \varphi_k \right) dr, & 2 \int_{\mathcal{T}_k} \varphi_j \varphi_k dr \end{bmatrix}. \quad (4.12)$$

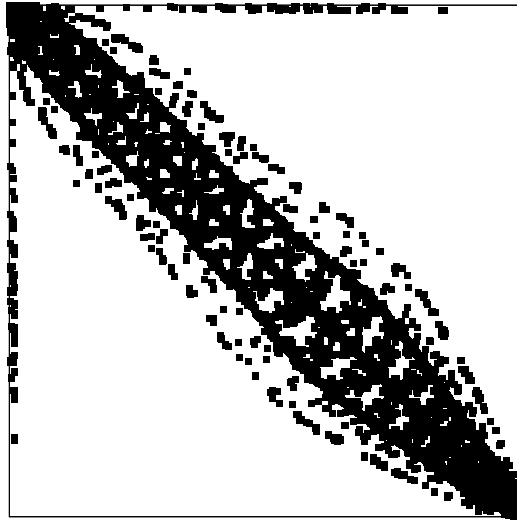


图2 矩阵的稀疏分布

从图2可以观察到,利用 K -formulation 排列未知量产生的系数矩阵,拥有与实值情况相同的稀疏模版.因此,在矩阵的分块操作基础上,我们可以重用以上设计的实值问题的代数多重网格方法.首先,我们可以重用限制算子及延长算子,以 2×2 子矩阵为单位,生成粗网格上的线性系统.其次,我们需要将标准的高斯-塞德尔迭代方法,替换为块高斯-塞德尔迭代方法,以系数矩阵中的 2×2 子矩阵为单位进行迭代.通过此类修正,由隐格式导出的复值线性方程组能够被高效求解,从而提升动态演化模拟的效率.

4.4. h -自适应方法

在 h -自适应方法的设计实现中,需要考虑以下三个问题,即一套灵活高效的网格管理办法、可靠的误差指示子、及高精度的数值解更新策略.

在本工作中,我们基于文献[41]中提出的几何遗传树来高效实现网络的局部加密及放粗.在网格层面,几何遗传树能够记录在网格加密过程中网格单元间的从属关系;在几何单元层面,几何遗传树能够给出不同维度几何单元间的关系,使得我们能够灵活读取几何信息、执行加密或放粗操作.在三维情况,网络的几何遗传树基于八叉树型数据结构实现.配合每个单元上的误差指示子,我们可以非常灵活的生成满足误差需求的非均匀网格.

可靠的误差指示子能够在保证数值解精度的基础上,有效减少网格点数量,从而达到节省计算资源的目的.本工作中,基于残量型后验误差估计方法,我们针对科恩-沈方程及含时科恩-沈方程分别生成了误差指示子.针对科恩-沈方程,误差指示子由下式给出

$$\eta_K = \left(h_K^2 \|\mathbb{R}_K(\Psi_h)\|_K^2 + \sum_{E \subset \partial T_K} \frac{1}{2} h_E \|\mathbb{J}_E(\Psi_h)\|_E^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.13)$$

其中 h_K 是与单元 T_K 具有相同体积的球的直径, h_E 是与面 E 具有相同面积的圆的直径,

$\mathbb{R}_K(\Psi_h)$ 和 $\mathbb{J}_E(\Psi_h)$ 分别表示有限单元 \mathcal{T}_K 上的残量与跳量, 它们的定义如下

$$\mathbb{R}_{\mathcal{T}_K}(\Psi_h) = \sum_{l=1}^p (H\psi_l^h - \varepsilon_l \psi_l^h), \quad \mathbb{J}_E(\Psi_h) = \sum_{l=1}^p (\nabla \psi_l^h|_{\mathcal{T}_K} - \nabla \psi_l^h|_{\mathcal{T}_J}) \cdot \mathbf{n}_E.$$

上式中 \mathbf{n}_E 表示 \mathcal{T}_K 的面 E 上的单位外法向量, \mathcal{T}_J 是与 \mathcal{T}_K 有公共面 E 的单元. (4.13) 式中的范数表达为

$$\|f(x)\|_K = \left(\int_K (f(x))^2 dx \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \|f(x)\|_E = \left(\int_E (f(x))^2 dx \right)^{\frac{1}{2}}.$$

针对含时科恩 - 沈方程, 误差指示子由下式给出

$$\begin{aligned} \eta_{\mathcal{T}_K} = & \left(\Delta t \int_{\mathcal{T}_K} (\nabla \psi^{(n+1)} - \nabla \psi^{(n)})^2 d\mathbf{r} \right. \\ & + \Delta t h_K^2 \left| \int_{\mathcal{T}_K} \left(V_{\text{KS}} \psi_l^{(n+1/2)} - \frac{i}{\Delta t} (\psi^{(n+1)} - \psi^{(n)}) \right)^2 d\mathbf{r} \right| \\ & \left. + \frac{1}{2} \Delta t \sum_{E \in \partial \mathcal{T}_K} h_E \int_E \left(\frac{1}{2} \mathbb{J}_E \left(\frac{1}{2} (\psi^{(n)} + \psi^{(n+1)}) \right) \right)^2 d\mathbf{r} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

最后, 注意到在当前网格和由 h - 自适应方法生成的新网格之间, 基于几何遗传树能够导出分别来自于两个网格的任意两个几何单元之间的从属关系. 因此, 基于此类单元间的从属关系, 我们可以高精度及高效率地得到数值解在新网格上的表达.

5. 数值算例

在数值实验部分, 我们先检验本工作提出的 LOBPCG 预优、动态演化模拟中复值系统的代数多重网格方法的表现, 然后利用 CCCBDB^[42] 数据库的结果作为参考来检验我们的算法在基态计算中的有效性, 最后给出完整的算法在动态演化模拟中的数值表现.

关于数值实验环境, 硬件部分, 我们利用一台戴尔 7910 高性能计算工作站, 配置为双 Intel (R) Xeon(R) Gold 6136 CPU @ 3.00GHz (总共 24 个物理核心), 内存大小为 256 GB. 软件部分, 所有算法基于数值库 AFEABIC 实现. AFEABIC 基于数值库 AFEPack 开发, 能够实现科恩 - 沈方程及含时科恩 - 沈方程的三维有限元方法模拟, 并提供关于开源软件 Libxc^[27] 及 APE^[43] 的接口, 是一个支持密度泛函理论算法研究及应用的通用型数值库.

在以下实验中, 我们均采用计算区域 $[-30au, 30au]^3$. 针对含时模拟, 我们取 $\Delta t = c\Delta h^2$. 这里 Δt 和 Δh 分别为数值格式中的时间步长和空间步长, $c \in (0, 1)$ 为一常数, 其取值依赖于问题.

5.1. LOBPCG 的预优

为观察预优子对效率的影响, 我们从分子氢化锂 LiH 和甲烷 CH₄ 的模拟中提取出了两个广义特征值问题并使用 LOBPCG 对它们进行求解. 在 LiH 的问题中, $n = 63, 693$, $p = 2$, 而在 CH₄ 的问题中, $n = 141, 189$, $p = 5$. 实验结果如图 3 所示. 在两个问题中, 不使用预优子均没能在最大迭代步 1000 内使得所有特征对的残量小于 10^{-8} , 而使用预优子后均在 40 步内达到收敛, 从而体现了预优子对效率的巨大提升作用.

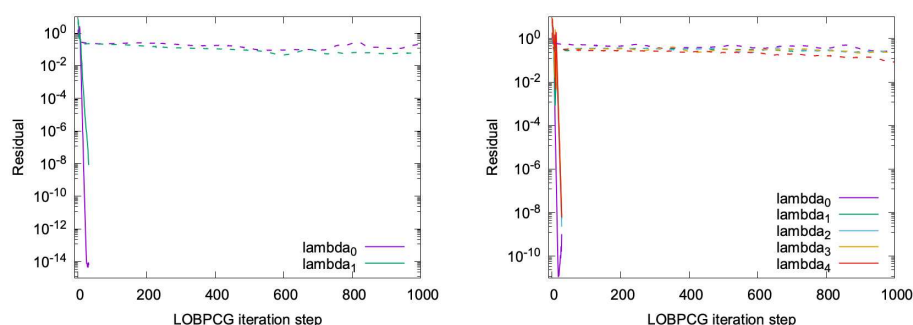


图 3 LOBPCG 收敛曲线 (左: LiH 中的广义特征值问题; 右: CH₄ 中的广义特征值问题), 实线表示 LOBPCG 中使用了预优子, 虚线表示 LOBPCG 中未使用预优子

5.2. 复值系统的代数多重网格方法

首先, 为了验证代数多重网格求解器的求解效率, 我们选取了几类结构进行数值模拟, 结果如表 1 所示. 从表 1 中可以看出两点: 首先, 从图表的数据可以看出, 对于大多数粒子, 复值代数多重网格方法的 CPU 时间仅是块高斯 - 塞德尔方法 CPU 时间的 10%, 特别地, 对于苯环 (C₆H₆) 分子来说, 代数多重网格方法的 CPU 时间仅为块高斯 - 塞德尔方法的 4.5%. 由此可见, 文章中提出的复值代数多重网格方法与块高斯 - 塞德尔方法相比, 能够显著地加速求解线性系统的进程. 第二点发现则是相较于块高斯 - 塞德尔方法, 代数多重网格方法表现更加稳定.

表 1 块高斯 - 塞德尔算法 & 多重网格算法解线性系统的 CPU 时间对比

Stru.	DOFs	Block GS	MG
Helium	153,761	310,630 ms (6,900)	117,300 ms (42)
Beryllium	590,998	5,272,625 ms (25,000)	297,384 ms (46)
LiH	104,469	301,458 ms (9,100)	121,277 ms (50)
CH ₄	398,155	5,806,147 ms (41,200)	649,829 ms (144)
H ₂ O	508,908	10,600,067 ms (58,200)	916,032 ms (175)
C ₆ H ₆	1,950,290	29,832,561 ms (40,900)	1,354,015 ms (90)

由多重网格方法的经典分析可知, 多重网格方法在数值模拟过程中对于系统矩阵的条件数不敏感. 本文中我们选取了几类结构验证了复值系统的代数多重网格求解器也具有相同的性质, 具体结果如表 2 所示. 从表 2 中可以看出, 相同的结构在数值模拟中由于容差的取值不同, 从而在自适应过程中使用的网格数也不同. 值得注意的是, 对于同一个结构来说, 迭代步数几乎不因网格数的增大而改变. 由此可见, 代数多重网格求解器对于求解矩阵的条件数不敏感.

在介绍电子结构的动态演化之前, 我们对代数多重网格求解器中块高斯 - 塞德尔的迭代步数 n_s 的取值进行了研究. 已知代数多重网格求解器中使用的光滑算子 S_h 能够筛掉数值误差中的高频部分, 为了研究求解过程中光滑算子对于求解效率的影响, 我们针对一些电子结构的模拟, 研究了在取不同的 n_s 时的算法表现. 从数值结果中可以得到两点: 首先, 求解线性系统所需的迭代步数随着 n_s 取值的增大而降低. 第二点, 系统的求解效率并不随着 n_s 取值的增大而一直变高. 例如在 H₂O 分子的模拟过程中, 当 n_s 取值由 3 变为 9 时, CPU 时间由

916,032(ms) 降低为 598,884(ms). 但当 $n_s = 18$ 时, CPU 时间反升为 622,983(ms). 以上两点观察均符合代数多重网格方法在模型问题中的表现. 在数值模拟中, 我们发现当采用 $n_s = 9$ 时, 绝大部分数值模拟均有最优表现. 因此, 对之后的数值实验我们均采用 $n_s = 9$ 这一设定.

表 2 代数多重网格求解器求解不同结构所对应的网格数以及迭代步数 (括号中标注的是不同迭代步数对应的容差)

Stru.	Grid Points		Iter.	Stru.	Grid Points		Iter.
Li	70,963	(5.0×10^{-3})	38	CH ₄	137,533	(2.0×10^{-2})	68
	118,311	(3.0×10^{-3})	36		398,155	(1.0×10^{-2})	89
	357,142	(1.0×10^{-3})	36		575,040	(8.0×10^{-3})	86
	469,682	(8.0×10^{-4})	37		963,547	(5.0×10^{-3})	78
LiH	104,469	(5.0×10^{-3})	37	H ₂ O	50,908	(2.0×10^{-2})	102
	172,878	(3.0×10^{-3})	30		255,467	(1.0×10^{-2})	89
	544,501	(1.0×10^{-3})	29		644,037	(8.0×10^{-3})	82
	692,392	(8.0×10^{-4})	28		1,044,008	(5.0×10^{-3})	84

5.3. 基态计算

本节中我们展示 h -自适应有限元方法在基态计算中的效果. 首先, 为验证 SCF 迭代和总能量的收敛性, 我们测试了三个算例, 甲烷 CH₄, 苯环 C₆H₆, 偶氮苯 C₁₂H₁₀N₂. 每个算例的收敛历史、电子密度分布图以及网格分布图分别在图 4、图 5 和图 6 中显示. 数值实验证明 h -自适应方法能够高效进行网格的局部加密或放粗, 从而使得基态能够得到快速有效地求解.

表 3 h -自适应方法求解元素周期表前四行的基态. 粗体表示计算值, 参考值在计算值下面一行, 数据来源 CCCBDB[42]. h -自适应方法中参数值, SCF 迭代容差: $1.0e-05$; LOBPCG 迭代容差: $1.0e-08$; 自适应方法容差 ($1.0e-03$)

H					He			
-0.5					-2.8811			
-0.5					-2.8714			
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
-7.3876	-14.529		-24.445	-37.568	-54.206	-74.699	-99.375	-128.60
-7.3976	-14.520		-24.447	-37.579	-54.267	-74.677	-99.283	-128.42
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
-161.86	-199.62		-241.78	-288.71	-340.53	-397.37	-459.38	-526.74
-161.67	-199.37		-241.58	-288.49	-340.29	-397.05	-459.00	-526.30
K	Ca	Sc	Ti	...				
-599.02	-676.61	-759.58	-848.36	...				
-598.57	-676.08	-759.10	-847.70	...				

其次, 我们在同一参数设置下对元素周期表前三行所有元素以及第四行的前 4 个元素求解基态总能量. 结果如表 3 所示, 数值结果显示使用 h -自适应求解的总能量吻合参考值. 通过与 CCCBDB^[42] 的参考解比较发现, 我们计算所得原子结构的总能量在某些情况低于参考值, 表明我们的方法有能力得到更精确的计算结果.

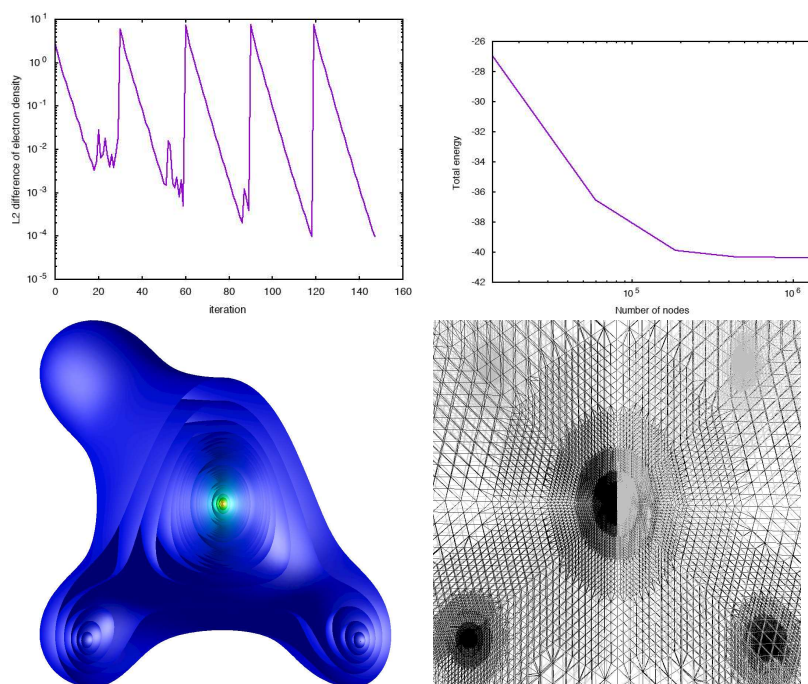


图 4 CH₄ 分子的基态计算. 左上: SCF 收敛历史; 右上: 总能量收敛历史; 左下: 电子密度的等值面; 右下: 网格截面图

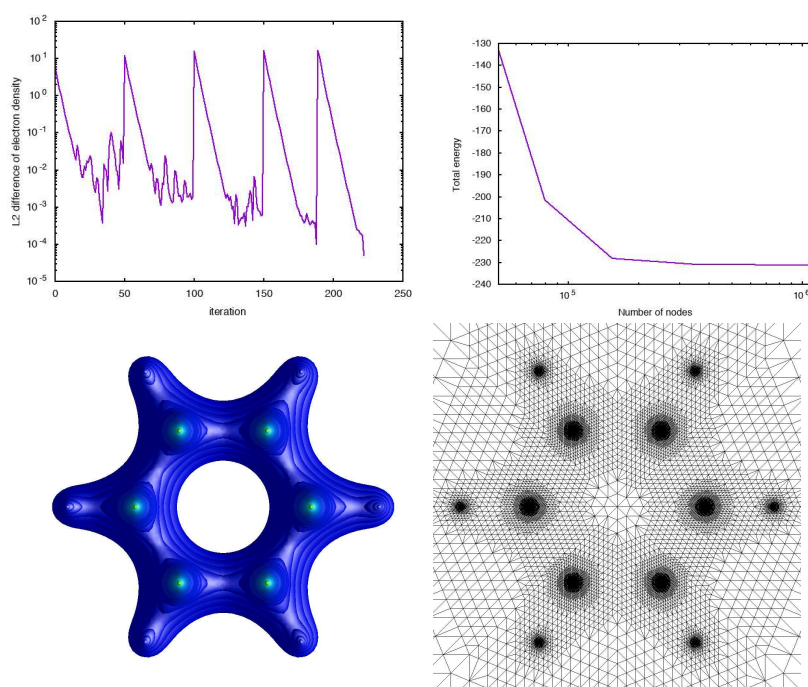


图 5 C₆H₆ 分子的基态计算. 左上: SCF 收敛历史; 右上: 总能量收敛历史; 左下: 电子密度的等值面; 右下: 网格在 X-Y 平面截面图

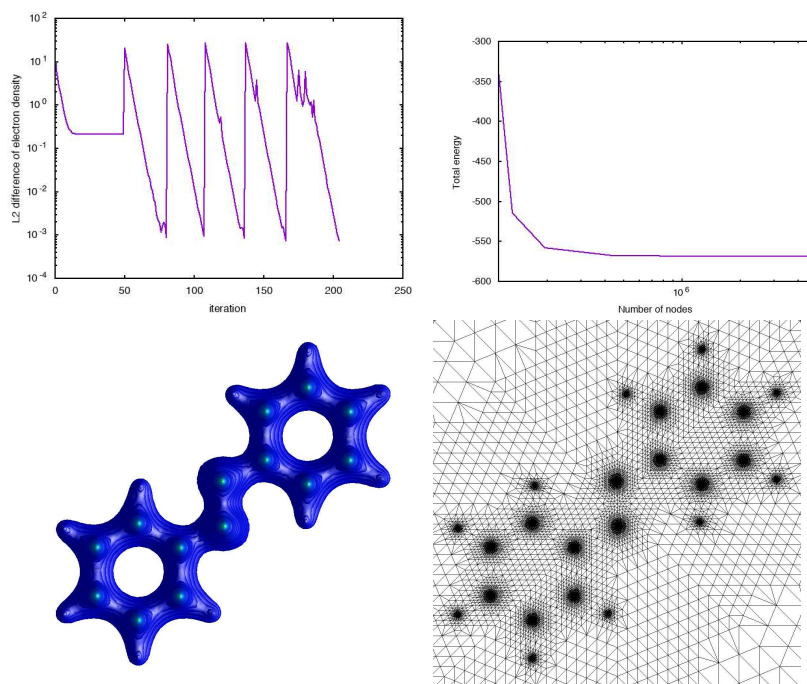


图 6 $C_{12}H_{10}N_2$ 分子的基态计算. 左上: SCF 收敛历史; 右上: 总能量收敛历史; 左下: 电子密度的等值面; 右下: 网格在 $X-Y$ 平面截面图

5.4. 动态演化模拟

为检验 h - 自适应方法在动态演化模拟中的有效性, 我们以 BH_3 为例来展示模拟效果. 模拟过程简述如下. 首先我们以硼原子核位置 $(0, 0, 0)$, 三个氢原子的原子核位置 $(0., 2.248773926, 0.)$, $(1.947551604, -1.124386963, 0.)$, 以及 $(-1.947551604, -1.124386963, 0.)$ 来放置 BH_3 分子, 并利用提出的方法求得基态解. 然后以基态解为初始态, 并在初始时间改变氢原子的原子核的位置对应的分别变换为 $(0., -2.248773926, 0.)$, $(1.947551604, 1.124386963, 0.)$, 和 $(-1.947551604, 1.124386963, 0.)$, 即原来的氢原子核位置坐标在 $X-Y$ 平面关于 x 轴的对称坐标. 然后让电子结构自由演化. 由于原子核位置的改变, 电子密度会随着时间演化进行相应改变, 即新的原子核附近的电子密度会逐渐变大. 这个过程能够从计算结果中清晰的观察到. 图 7 展示了在 $t = 0, 0.36, 0.6, 1.0$ 时间在 BH_3 分子附近的网格分布图. 可以看到, 我们提出的 h - 自适应有限元方法, 能够在演化过程中始终为电子结构提供高质量网格.

最后, 为检验数值框架对含时科恩 - 沈方程在长时模拟的表现, 我们针对一个甲烷分子 CH_4 设计如下实验. 首先, 我们计算得到甲烷分子的基态解. 然后在保持分子结构不变的情况下, 为基态波函数引入相变, 并将结果作为初值. 最后让电子结构进行自由演化. 在这种情况下, 系统的一个可观测量, 即时间依赖偶极子 (time-dependent dipole) 将不再是一个常数. 在数值实验中, 我们采用 $e^{-ikz}\psi$ 来引入甲烷分子的基态波函数的相变, 并取 $k = 0.01$. 然后在实验中记录系统中的电子数和该时间依赖偶极子, 结果如图 8 所示. 可以看到, 偶极子的随时间演化展示了系统在初始相变影响下的随时间变化. 然而, 我们的数值方法在长时间模拟中, 很好的保持了系统中的总电子个数. 这展示了数值方法在保持数值解的物理性质方面的能力.

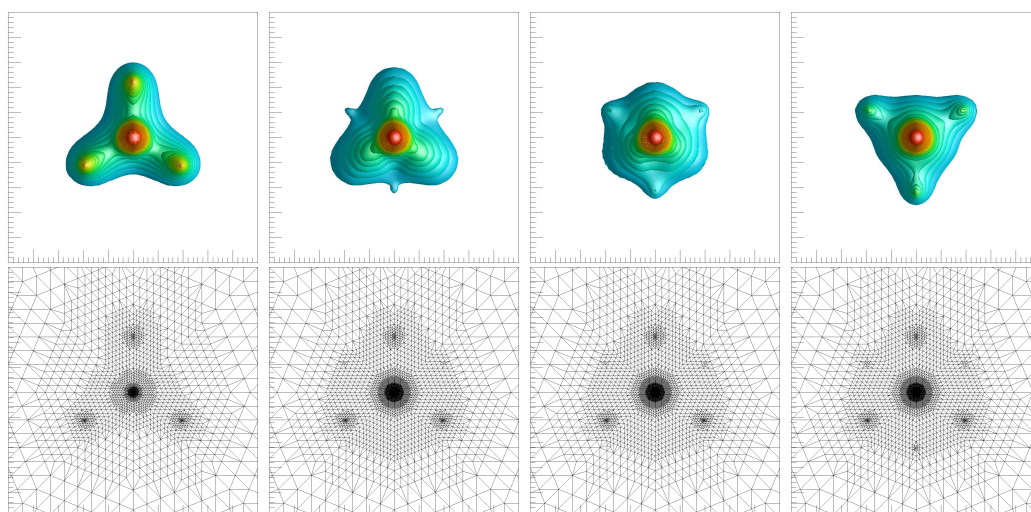


图 7 BH_3 分子在 X-Y 平面的等值面 (第一行), 以及相应的网格分别在时间 $t = 0, 0.36, 0.6, 1.0$ 的 X-Y 平面截面图. (结果限制区域为 X-Y 平面 $[-5au, 5au] \times [-5au, 5au]$)

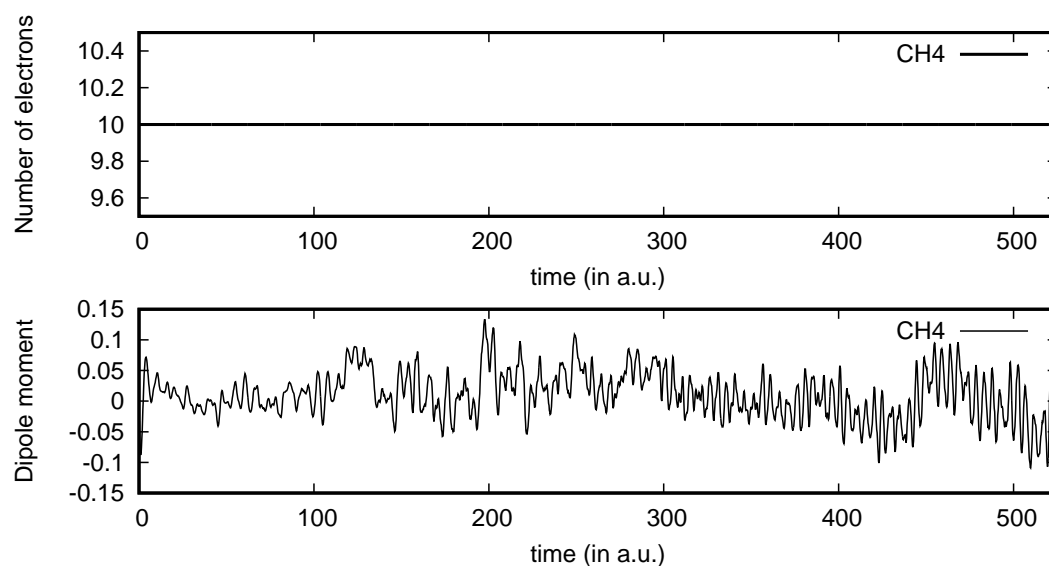


图 8 图上: 随时间的演化, 系统的电子数保持不变, 即 CH_4 分子电子数为 10. 图下: 分子偶极矩随着时间发展的演化过程

6. 总 结

本文设计了一类基于有限元方法的数值求解框架以模拟多体系统的基态、及以基态为初值的系统动态演化. 在基态计算中, 我们采用 LOBPCG 求解在每步自洽场迭代时导出的广义特征值问题, 并设计了一个基于多重网格方法的预优以有效加速求解. 在动态演化模拟中, 我们针对方程的结构提出了一个基于隐式中点公式的数值方法, 并设计了一个针对复值线性系统的代数多重网格求解器用于加速时间推进. 特别地, 我们分别针对科恩-沈及含时科恩-沈

方程导出了残量型后验误差估计子, 并设计实现了基于局部加密的网格自适应方法, 用于进一步改善数值模拟效率. 数值结果展示了方法的有效性. 注意到当前波恩 - 奥本海默分子动力学 (Born-Oppenheimer molecular dynamics, BOMD) 在分子动力学研究中发挥着重要作用, 我们接下来的一个工作将是基于本文提出的计算框架对 BOMD 进行高效模拟.

感谢. 感谢匿名审稿人提出的宝贵意见.

参 考 文 献

- [1] Genovese L, Videau B, Ospici M, Deutsch T, Goedecker S, Méhaut J F. Daubechies wavelets for high performance electronic structure calculations: The BigDFT project [J]. *Comptes Rendus Mécanique*, 2011, 339(2): 149–164. *High Performance Computing*.
- [2] Tancogne-Dejean N, Oliveira M J T, Andrade X, Appel H, Borca C H, Breton G L, Buchholz F, Castro A, Corni S, Correa A A, Giovannini U D, Delgado A, Eich F G, Flick J, Gil G, Gomez A, Helbig N, Hübener H, Jestädt R, Jornet-Somoza J, Larsen A H, Lebedeva I V, Lüders M, Marques M A L, Ohlmann S T, Pipolo S, Rampp M, Rozzi C A, Strubbe D A, Sato S A, Schäfer C, Theophilou I, Welden A, Rubio A. Octopus, a computational framework for exploring light-driven phenomena and quantum dynamics in extended and finite systems [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(12): 124119.
- [3] Bao G, Hu G, Liu D. Real-time adaptive finite element solution of time-dependent Kohn-Sham equation [J]. *Journal of Computational Physics*, 2015, 281: 743–758.
- [4] Chen H, Dai X, Gong X, He L, Zhou A. Adaptive finite element approximations for Kohn-Sham models [J]. *Multiscale Modeling & Simulation*, 2014, 12(4): 1828–1869.
- [5] 戴小英, 周爱辉. 电子结构计算的有限元方法 [J]. *中国科学: 化学*, 2015, 45(8): 800–811.
- [6] 戴小英. 电子结构计算的数值方法与理论 [J]. *计算数学*, 2020, 42(2): 131–158.
- [7] Lin L, Lu J, Ying L, Weinan E. Adaptive local basis set for Kohn-Sham density functional theory in a discontinuous Galerkin framework I: Total energy calculation [J]. *Journal of Computational Physics*, 2012, 231(4): 2140–2154.
- [8] Dai X, Gong X, Yang Z, Zhang D, Zhou A. Finite volume discretizations for eigenvalue problems with applications to electronic structure calculations [J]. *Multiscale Modeling & Simulation*, 2011, 9(1): 208–240.
- [9] Motamarri P, Gavini V. Subquadratic-scaling subspace projection method for large-scale Kohn-Sham density functional theory calculations using spectral finite-element discretization [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(11): 115127.
- [10] Gaussian. <https://gaussian.com/>.
- [11] COMSOL. <https://www.comsol.com/>.
- [12] VASP. <http://www.vasp.at>.
- [13] DFT-FE. <https://sites.google.com/umich.edu/dftfe>.
- [14] Kosloff R, Tal-Ezer H. A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the Schrödinger equation on a grid [J]. *Chemical Physics Letters*, 1986, 127(3): 223–230.
- [15] Hu G, Xie H, Xu F. A multilevel correction adaptive finite element method for Kohn-Sham equation [J]. *Journal of Computational Physics*, 2018, 355: 436–449.
- [16] Gao B, Hu G, Kuang Y, Liu X. An orthogonalization-free parallelizable framework for all-electron calculations in density functional theory [J]. *arXiv preprint arXiv:2007.14228*, 2020.

- [17] Pueyo A G, Marques M A L, Rubio A, Castro A. Propagators for the Time-Dependent Kohn–Sham Equations: Multistep, Runge-Kutta, Exponential Runge-Kutta, and Commutator Free Magnus Methods [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2018, 14(6): 3040–3052. PMID: 29672048.
- [18] Andrade X, Strubbe D, Giovannini U D, Larsen A H, Oliveira M J T, Alberdi-Rodriguez J, Varas A, Theophilou I, Helbig N, Verstraete M J, Stella L, Nogueira F, Aspuru-Guzik A, Castro A, Marques M A L, Rubio A. Real-space grids and the Octopus code as tools for the development of new simulation approaches for electronic systems [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17: 31371–31396.
- [19] Kanungo B, Gavini V. Real time time-dependent density functional theory using higher order finite-element methods [J]. *Phys. Rev. B*, Sep 2019, 100: 115148.
- [20] Chen L, Chen Y. Multigrid Method for Poroelasticity Problem by Finite Element Method [J]. *Advances in Applied Mathematics and Mechanics*, 2019, 11(6): 1339–1357.
- [21] Lin L, Lu J, Ying L, E W. Adaptive local basis set for Kohn–Sham density functional theory in a discontinuous Galerkin framework I: Total energy calculation [J]. *Journal of Computational Physics*, 2012, 231(4): 2140–2154.
- [22] Bao G, Hu G, Liu D. An h -adaptive finite element solver for the calculations of the electronic structures [J]. *Journal of Computational Physics*, 2012, 231(14): 4967–4979.
- [23] Kuang Y, Hu G. On stabilizing and accelerating SCF using ITP in solving Kohn–Sham equation [J]. *Commun. Comput. Phys.*, 2020, 28(3): 999–1018.
- [24] Yang L, Shen Y, Hu Z, Hu G. An Implicit Solver for the Time-Dependent Kohn–Sham Equation [J]. *Numerical Mathematics: Theory, Methods and Applications*, 2021, 14(1): 261–284.
- [25] Day D, Heroux M A. Solving Complex-Valued Linear Systems via Equivalent Real Formulations [J]. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 2001, 23(2): 480–498.
- [26] Li R, Tang T, Zhang P. Moving mesh methods in multiple dimensions based on harmonic maps [J]. *Journal of Computational Physics*, 2001, 170(2): 562–588.
- [27] Marques M A L, Oliveira M J T, Burnus T. Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory [J]. *Computer physics communications*, 2012, 183(10): 2272–2281.
- [28] Lin L, Yang C. Elliptic preconditioner for accelerating the self-consistent field iteration in Kohn–Sham density functional theory [J]. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 2013, 35(5): S277–S298.
- [29] Liu X, Wang X, Wen Z, Yuan Y. On the convergence of the self-consistent field iteration in Kohn–Sham density functional theory [J]. *SIAM J. Matrix Anal. Appl.*, 2014, 35(2): 546–558.
- [30] Broyden C G. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations [J]. *Mathematics of computation*, 1965, 19(92): 577–593.
- [31] Pulay P. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration [J]. *Chemical Physics Letters*, 1980, 73(2): 393–398.
- [32] Simon B. Schrödinger operators in the twentieth century [J]. *Journal of Mathematical Physics*, 2000, 41(6): 3523–3555.
- [33] Genovese L, Neelov A, Goedecker S, Deutsch T, Ghasemi S A, Willand A, Caliste D, Zilberberg O, Rayson M, Bergman A, 等. Daubechies wavelets as a basis set for density functional pseudopotential calculations [J]. *The Journal of chemical physics*, 2008, 129(1): 014109.
- [34] Bai Z, Demmel J, Dongarra J, Ruhe A, van der Vorst H. *Templates for the solution of algebraic eigenvalue problems: a practical guide*[M]. SIAM, 2000.

- [35] Beck T L. Real-space mesh techniques in density-functional theory [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2000, 72(4): 1041.
- [36] Saad Y. *Numerical Methods for Large Eigenvalue Problems: Revised Edition*[M]. SIAM, 2011.
- [37] 李大潜, 秦铁虎. *物理学与偏微分方程 (上, 下册)*[M]. 教育出版社, 1997.
- [38] Ciarlet P G. *The Finite Element Method for Elliptic Problems*[M]. SIAM, 2002.
- [39] Ullrich C A. *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*[M]. OUP Oxford, 2011.
- [40] Cleary A J, Falgout R D, Henson V E, Jones J E, Manteuffel T A, McCormick S F, Miranda G N, Ruge J W. Robustness and scalability of algebraic multigrid [J]. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 2000, 21(5): 1886–1908.
- [41] Li R. On multi-mesh h -adaptive methods [J]. *Journal of Scientific Computing*, 2005, 24(3): 321–341.
- [42] Russell D. Johnson III (Ed.). NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 [J]. Release 19, April 2018. <http://cccbdb.nist.gov/>, DOI:10.18434/T47C7Z.
- [43] Oliveira M J T, Nogueira F. Generating relativistic pseudo-potentials with explicit incorporation of semi-core states using APE, the Atomic Pseudo-potentials Engine [J]. *Computer Physics Communications*, 2008, 178(7): 524–534.