



电子结构计算的有限元方法

戴小英, 周爱辉*

科学与工程计算国家重点实验室; 中国科学院数学与系统科学研究院计算数学与科学工程计算研究所, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: azhou@lsec.cc.ac.cn

收稿日期: 2015-03-26; 接受日期: 2015-06-23; 网络版发表日期: 2015-07-27

doi: 10.1360/N032015-00047



摘要 本文从数学角度认识电子结构计算的困难与挑战, 评述有关计算方法的优缺点以及在超级计算机上实现前景, 并扼要地介绍第一原理电子结构计算的有限元方法和理论.

关键词

电子结构
有限元方法
自适应
特征值问题
并行计算

1 引言

电子结构可通过包括 Hartree-Fock 方程和 Kohn-Sham 方程在内的非线性特征值模型(或其等价形式)来刻画. 求解这些非线性特征值问题既可通过反复求解线性化后的线性特征值问题来实现, 也可转化为最优化问题计算. 电子结构计算方法研究涉及离散方法、非线性迭代法、代数特征值求解器以及相应的程序实现技术等方面. 现有的非线性特征值问题(或其等价形式)的离散格式大体上可分为三类: 倒空间方法、局部基集法以及实空间方法. 这些方法各有其优势和不足, 其中倒空间方法和局部基集法研究相对成熟, 而实空间方法尚处于发展阶段. 实空间方法主要包括有限差分方法、小波方法、有限体方法与有限元方法等. 实空间方法具有很好的局部性, 适应并行计算, 在高性能计算机上实现时能极小全局通信时间, 近年来越来越受到人们的重视. 有限元方法基函数构造简单、基底完备, 易实现自适应计算. 无论用什么方法来离散, 都得到有限维非线性算子的特征值问题或其等价形式. 其数值解收敛与否以及收敛快慢程度不仅取决于数值方法本身而且还依赖于分子体系构成.

本文我们将从数学角度认识基于 Kohn-Sham 方程的电子结构计算的困难与挑战, 评述有关计算方法的优缺点以及在超级计算机上实现前景. 我们还将特别介绍第一原理电子结构计算的(自适应)有限元方法和理论. 基于能量直接极小化的电子结构计算研究见[1~3]及所引文献. 有关电子结构模型与计算的数学问题见[4]. 电子结构计算的有限元方法实现细节可见[5~10].

2 Kohn-Sham 方程

描述非相对论多电子体系电子结构的基本的数学模型是 Schrödinger 方程^[11]:

$$(T_e + V_{ne} + V_{ee})\psi = E\psi \quad (\text{in } R^{3N}) \quad (1)$$

其中 $\psi \equiv \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 是电子波函数, E 为能量, T_e

是电子的动能算符($T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2$), V_{ne} 是核与电子

相互作用算符($V_{ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^M \frac{Z_l e^2}{|R_l - r_i|}$), V_{ee} 是电子间相

互作用算符($V_{ee} = \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$), M 为原子个数, N 为

电子个数, Z_j 为第 j 个原子的原子序数, 而 r_i 和 R_j 分别为第 i 个电子和第 j 个原子核的位置.

式(1)是一定义在 R^{3N} 上的高维特征值问题. 除了极少数体系外, 无法直接求解. 因此, 人们需要寻找与其等价或简化的可计算模型. 这些等价或简化的可计算模型中最典型的是 Kohn-Sham 方程和 Hartree-Fock 方程. 本文将围绕基于 Kohn-Sham 方程的电子结构计算展开.

Kohn-Sham 方程是基于密度泛函理论得到的. 密度泛函的思想最早可以追溯到 Fermi^[12,13] 和 Thomas^[14] 提出的 Thomas-Fermi 理论. 密度泛函理论的核心思想是用电子密度而不是电子波函数作为体系的“基本量”. 与波函数不同, 密度只是位置的函数. 于是, 原本的高维空间上的问题转化成 3 维空间上的问题. 其理论基础是 1964 年 Hohenberg 和 Kohn^[15] 提出的 Hohenberg-Kohn 定理. 该定理指出, 处于(非简并)基态的多电子体系的电荷密度 $\rho(r)$ 唯一确定了该体系的一切物理性质. 对包括 Coulomb 势在内的一类外势, 周爱辉^[16,17] 给出了 Hohenberg-Kohn 定理严格的数学证明. Hohenberg 和 Kohn 在^[15]还给出了确定系统基态的途径, 即将能量泛函对电荷密度函数进行变分. 该 Hohenberg-Kohn 变分定理的数学证明可参见文献[18]. 然而, 这些能量泛函的具体形式未能给出. 1965 年, Kohn 和 Sham^[19] 引入一个假想的无相互作用系统, 其导致的密度与原相互作用系统的基态密度相同, 从而将原本的多体 Schrödinger 方程转化为一个有效单体问题——Kohn-Sham 方程. 所有的非经典电子相互作用(即交换和关联)被归入一个附加的关于电荷密度的单体势中. 虽然交换关联势的具体形式未知, 但是人们发展出的各种逼近被证明是成功的. 现今, Kohn-Sham 方法已成为绝大多数第一原理电子结构计算的基础, 被广泛应用于凝聚态和大分子体系的模拟. Kohn 也由于在密度泛函理论上的贡献与 Pople 共同获得了 1998 年的诺贝尔化学奖.

Kohn-Sham 方程是如下的非线性特征值问题:

$$\begin{cases} \left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}(\rho)\right)u_i = \lambda_i u_i \\ \int_{\Omega} u_i u_j = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, \dots, N) \end{cases} \quad (2)$$

其中, $\rho = \sum_{i=1}^N |u_i|^2$, u_i 为 Kohn-Sham 轨道, $V_{\text{eff}}(\rho) =$

$$V_{\text{ne}}(\rho) + V_{\text{H}}(\rho) + V_{\text{xc}}(\rho), \quad V_{\text{ne}}(x) = -\sum_{i=1}^M \frac{Z_j}{|x - R_j|}, \quad V_{\text{H}}(x) =$$

$$\int \frac{\rho(\cdot)}{|x - \cdot|}, \quad V_{\text{xc}}(x) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho}, \quad M \text{ 为原子个数, } Z_j \text{ 为第 } j \text{ 个}$$

原子的原子序数, 而 R_j 为第 j 个原子核的位置.

尽管与定义在 R^{3N} 上的 Schrödinger 方程相比, 定义在 R^3 上的 Kohn-Sham 方程求解的难度降低, 但它仍然充满各种困难与挑战: (1) 与原始的 Schrödinger 方程是一个线性特征值问题不同, Kohn-Sham 方程是一非线性特征值问题——算子中的有效势依赖于密度, 而密度依赖于方程的解. 所以 Kohn-Sham 方程的求解要达到势与密度的相容或者自洽. 实际计算通过一个迭代过程不断调整势和密度, 以逐步达到自洽的解. 这一自洽迭代求解过程常包含数十上百次线性特征值问题的求解. 因此, 如何设计稳定且快速收敛的自洽迭代格式变得非常重要. (2) 所求解特征对的个数与体系包含的电子个数成正比. 因而对于大规模体系, 所需特征对数目非常多(如在材料科学等领域对体系规模的需求之下, 特征对数可能会非常大). 此外, 这类特征值问题的特征值间隙通常是多尺度的; 随着体系规模的增大, 一些要求的特征值之间间隙越来越小. 这都给求解带来困难. 而现有的代数特征值解法器远未能达到我们的需求. (3) 核与电子间作用势 V_{ne} 含奇性, 这使得特征函数在离子实内部变化剧烈. 而特征值越大, 所对应的特征函数越振荡. 对于 V_{ne} 的奇性, 在很多情形下, 人们采用赝势近似, 即离子实内部用相对平滑的赝势取代真实的势能. 其依据是人们认为影响化学性质的主要是价电子, 而波函数在价电子所在的离子实之间的区域相对平滑. 然而, 即使是在赝势近似下, Kohn-Sham 特征函数在离子实所处区域仍有较快速的振荡. 这些都给 Kohn-Sham 方程的有限维离散带来困难. (4) 此外, Kohn-Sham 方程中交换关联势 V_{xc} 并无精确解析表达式. 目前实际计算中都采用某种近似, 如 LDA、LSDA 和 GGA 等. 然而这种靠经验或实验拟合得到的近似都有各自的优势与局限^[20]. 如何利用高性能计算机又快又好地计算大规模体系涉及高性能算法设计与程序有效实现.

总之, Kohn-Sham 方程的求解目前仍然是一个充满困难和挑战的课题, 需要多个不同研究领域研究

者的通力合作.

3 离散方法评述

Kohn-Sham 方程仍然十分复杂, 一般需要数值求解. 而无论用何种离散格式来离散 Kohn-Sham 方程, 最终都得到一个形如 $\mathbf{Ax} = \lambda \mathbf{Bx}$ 的代数特征值问题. 这个代数特征值问题的计算也非常复杂: 当 $\mathbf{A}$ 或者 $\mathbf{B}$ 稠密时, 其计算复杂度为 $O(NN_g^2)$; 当 $\mathbf{A}$ 和 $\mathbf{B}$ 均稀疏时, 其计算复杂度为 $O(N^2N_g)$. 这里 N 和 N_g 分别代表所需求解特征对和离散自由度的个数. 通常 $N_g \gg N$. 可见, 要加速 Kohn-Sham 方程的求解, 一方面要尽可能降低离散自由度数 N_g , 另一方面则要尽可能让矩阵 $\mathbf{A}$ 和 $\mathbf{B}$ 具有好的性质, 如稀疏性. 事实上, 稀疏性通常意味着可以并行计算, 而是否易于并行在大规模计算时尤为重要.

因而, 如何采用好的数值离散格式来求解 Kohn-Sham 方程一直以来是一个十分重要的挑战性问题. 从 20 世纪 80 年代起, 随着计算机的普及和计算能力的提高, 电子结构的大规模数值计算方法得到了不断的发展. 根据离散基函数类型的不同, Kohn-Sham 方程及其等价形式的离散方法主要分为三类: 倒空间(reciprocal space)方法、原子轨道线性组合方法(linear combination of atomic orbitals, 也称局部基集方法)和实空间(real space)方法.

3.1 倒空间方法

在倒空间方法中, 平面波赝势方法是其中应用最广泛的一种^[2], 它是结合赝势近似的平面波方法. 在平面波方法中, 波函数用非局域的平面波展开. 原则上说, 无穷多的平面波函数构成的集合才是一完备集. 这样, 离散得到的代数方程是无穷阶的, 但实际计算只能处理有限的系统. 对此, 通常的做法是确定一个截断能量 E_{cut} , 基集只包括动能小于截断能量 E_{cut} 的那些平面波. 通过赝势近似, 不考虑芯电子, 而只考虑价电子波函数, 将在芯区的价电子波函数用一个相对光滑的函数来替代. 于是, 一方面因为波函数变得光滑而减少了所需平面波基函数的个数; 另一方面, 又因为只考虑价电子而减少了所要求解电子的个数. 平面波方法有其自身的优点: (1) 它在更新轨道和静电势时可以方便地使用快速 Fourier 变

换(fast Fourier transform, FFT)技巧; (2) 基函数不依赖原子核的位置; (3) 可以用截断能来比较好地控制收敛性. 这些优点使得所得到的近似解序列经常能很快收敛^[1,21,22]. 经过多年的发展, 倒空间方法已经相当成熟, 并由此发展出了许多电子结构计算软件包, 如 VASP 和 ABINIT 等. 虽然如此, 平面波方法也有其缺点: (1) 尽管使用了赝势, 但芯区势能仍振荡厉害, 这样需要更多的波函数来逼近, 即截断能要取得很大. 虽然后来 Gygi^[23]发展的自适应平面波方法在一定程度上克服了这一困难, 但如果想要知道内层电子的信息, 则非常困难. (2) 它比较适合处理周期系统, 而对一些非周期系统, 如孤立原子、分子、团簇和表面等, 则会出现困难. 此时, 需要引入超元胞的概念, 从而浪费了很多计算量. 不过近年来也有研究者在尝试不引入超元胞来处理孤立的分子或团簇系统^[24]. (3) 因为它通过 FFT 来实现实空间和倒空间之间的转换, 而 FFT 包含非局域算子, 这就使得采用并行计算和区域分解方法受到限制.

3.2 局部基集法

当今量子化学计算的主流应是局部基集法^[2,25-29]. 由于其用特殊的原子轨道函数作为基函数, 相比于平面波方法, 它所需要的基函数个数少. 但是, 其局限也是很明显的. 事实上, 要使用有限维逼近来求解无限维问题有意义, 必须要确保有限维空间中的逼近解能收敛到原问题的基态解, 也就是基底必须是完备的. 而与平面波方法和后面我们要提到的有限元方法不同, 这些用特殊的原子轨道函数充当的基函数的完备性通常难以确定, 也就是缺乏一个系统控制精度的方法. 此外, 基函数选取依赖于原子核的位置. 再者, 其导出的刚度矩阵是稠密的^[1]. 这给大规模并行带来很大的困难, 限制了其在超级计算机上进行大规模计算. 经过多年发展, 目前已形成很多基于基集法的著名量化计算软件, 如 Gaussian^[30]、NWChem^[31]和 SIESTA^[32]等.

事实上, 按照实空间还是倒空间离散来分, 局部基集法应该归入实空间方法. 它与下文介绍的实空间方法的区别在于: 它用一些特殊的具有物理意义或反映某一物理性质的函数来作为基函数, 而后面要讲的实空间方法则是纯数学意义上的实空间方法, 没有利用任何物理或化学性质, 具有普遍意义.

3.3 实空间方法

实空间方法包括有限差分法、有限元方法^[33~35]、有限体方法^[36]和小波方法^[37]. 与倒空间方法相比, 这些实空间方法有如下的优势: (1) 它不要求系统具有周期性, 这对于没有周期边界的团簇和部分周期边界的系统(如表面等)而言是有益的. (2) Hamilton 算符在实空间中具有局部性, 这有利于利用区域分解和并行计算方法, 极小化在超级计算机上的全局通信时间. 同时, 算子近似局域性有利于线性标度法^[38,39]的实施, 比较容易处理带电系统, 离散得到的矩阵尽管维数比平面波方法和基集方法导出的矩阵维数要大很多, 但它是带状稀疏的, 可以利用多重网格方法或其他有效办法来快速求解这样的矩阵方程. (3) 实空间方法可采用自适应网格, 在离子实所在的区域使用稠密网格而在其他地方使用稀疏网格, 从而使得离子实所在的芯区的计算精度得到提高并且大大节省了计算量. 这样它不仅处理赝势模型也能处理全势模型. 在有限差分中, 网格自适应技巧包括组合网格^[40,41]和自适应坐标^[42,43], 而对有限元和有限体方法而言, 网格的选取就更自由了. 关于实空间方法的综述可参见文献[5,6,9,25,44]. 由于实空间方法具有上述优点, 故近年来基于实空间方法的电子结构计算已有越来越多的研究.

有限差分方法方面, Chelikowsky 等^[45~49]使用高阶有限差分方法和非局域软赝势方法, 采用均匀网格研究了 Si 和 Ge 的团簇性质. 由于多重网格方法^[50~54]的优越性及其在有限差分离散下的易操作性, 近年来越来越多的研究者用有限差分法并结合多重网格方法进行较大规模原子系统的电子结构计算. 例如, Bernholc 等^[55]使用四阶 Mehrstellen 方法及多重网格方法计算较大规模原子系统, 如 C₆₀ 等; Briggs 等^[56,57]利用多重网格加速技巧方法计算了包括 C₆₀ 以及上百个原子等体系, 并处理了一些周期和非周期的体系; Ancilotto 等^[58]用多重网格方法分析了锂团簇的断裂面; Jin 等^[59]用高阶差分法及多重网格方法计算了一些带电团簇和缺陷; Wang 和 Beck^[60]用高阶差分法及多重网格方法来求解 Kohn-Sham 方程; Heiskanen 等^[61]将 Mandel 和 McCormick^[52]提出的 Rayleigh Quotient Multigrid 进行推广, 设计了一类求解电子结构计算中出现的特征值问题的多重网格求解方法; Alemany 等^[62]则用高阶差分格式并结合赝势

对液态下 64 个 Si 原子进行了分子动力学(molecular dynamic)模拟; Ono 和 Hirose^[63]则利用双网格技巧对一些孤立体系及一些碳纳米管进行了计算. 关于有限差分方法在电子结构计算中应用的更全面的阐述可参见文献[64,65].

在有限元方法方面, 早在 1985 年 Levin 和 Shertzer^[66]就采用非均匀网格计算了 He 原子的 Schrödinger 方程, 从而求出其基态性质. 1989 年, White 等^[67]在立方体网格上构造正交的基函数来计算 H、H₂⁺、He 和 H₂ 等简单原子和分子系统, 并采用共轭梯度法和多重网格法求解基态波函数. 1993 年, Hackel 等^[68]采用高次元和非均匀网格求解 H、H₂⁺ 和 H₃²⁺ 等原子和分子的总能量. 同年, Ackermann 和 Roitzsch^[69]采用有限元自适应方法并使用高次元计算了二维谐振子和线性 H₃²⁺ 分子, 得到了非常高的精度. 接下来, 1994 年 Ackermann 等^[70]又将前面的方法推广到三维情形, 用四面体离散并使用一阶到五阶多项式基函数来计算 H₃²⁺, 同时还采用共轭梯度法求解离散得到的特征值问题. 1995 年, Tsuchida 和 Tsukada^[71]用非均匀网格剖分计算了 H₂, 并结合赝势计算了 Si. 1998 年, Tsuchida 和 Tsukada^[72]采用 C¹ 三次六面体元计算了一些较大规模的体系. 1998 年, Kopylow 等^[73]采用有限元方法并结合多重网格方法求解了一些轻原子和双原子分子. 1999 年, Pask 等^[74]用分片三次六面体有限元计算了固体的能带结构并对方法的收敛性进行了分析. 随后, Sterne 等^[75]将该方法用到数百个原子系统的正电子计算中. 2004 年, 郑伟英等^[76,77]用极坐标求解了氢原子和锂原子的 Schrödinger 方程. 2004 年, Tsuchida^[78]结合从头计算分子动力学方法计算了几百个原子的体系. 2005 年, 沈丽华^[8]用并行自适应有限元方法并结合双网格离散方法计算了十几个原子的系统, 如 C₆H₆. 2007 年, 张笛儿^[79]在沈丽华工作^[8]的基础上, 进一步计算了数十个原子的系统, 如 C₆₀. 2007 年, Fattebert 等^[80]在局部加密网格上用二阶有限元方法离散 Kohn-Sham 方程, 并通过总能极小办法并行计算了由 17 个 Be 原子组成的团簇. 方俊^[6]基于六面体有限元离散实现了包含数千个原子的对称体系的基态能量以及包含数十个原子的体系的结构弛豫模拟. 对于有限元方法在电子结构计算中的应用可参看文献[5~10,33,36,79,81~87]及其中的所引文献. 关于电子结构计算的自适应有限元方法

的介绍与进展见第 4 节.

有限差分方法和有限元方法各有千秋. 一般来讲, 有限差分方法所使用的网格是规则网格, 程序设计比较容易, 而且比较容易用上一些高效的代数求解器和特征值求解器. 由于网格很规则, 比较容易实现多重网格方法. 其缺点是因为其网格太过规则, 不易处理几何形状不规则的区域. 此外, 由于其网格不灵活, 不易实现网格自适应. 相比而言, 有限元方法由于其网格形状比较灵活, 因此比较容易处理不规则区域, 并且很容易实现网格自适应. 这一点在求解三维问题与全势计算时显得尤为重要. 虽然程序设计比有限差分要复杂一些, 但经过几年的发展也比较容易设计出结构化的程序. 此外, 有限元方法在误差估计、自适应及并行计算的基础理论和具体实施方法等方面也都已经相当成熟.

有限体方法首次在文献[36]中被引入到电子结构计算, 其特点为经有限体方法离散后得到的代数特征值问题形式上虽然是一个广义特征值问题, 但是相应的质量矩阵 $\mathbf{B}$ 为一对角矩阵, 其求解复杂度近似于求解一个标准特征值问题. 有限体方法的缺点为难以得到高阶格式. 小波基构造复杂, 处理复杂区域有局限. 关于小波方法在电子结构中的应用可参考综述[37].

用实空间方法离散后得到的矩阵维数往往比倒空间方法和基集方法大很多. 尽管其矩阵具有稀疏性, 但如果矩阵维数过大还是会给计算速度和计算规模带来很大影响, 这在三维计算时表现尤为突出. 而由于其量体裁衣式布置网格这一特点, 自适应方法能在很大程度上降低矩阵的维数, 从而大大提高实际计算能力. 自适应方法的这一特性使得它从一问世就得到人们的青睐, 在实际计算中得到广泛的应用并取得了巨大的成功.

当今高性能计算机发展也使得非数值高效算法的研究变得越来越重要. Gygi 等^[88,89]面向超大并行计算机优化其第一原理分子动力学程序 Qbox. 他们在 IBM 蓝色基因平台上成功扩展到 65,536 个处理器核, 因此获得 2006 年的 Gordon Bell 奖. Iwata 等^[90]深入研究了有限差分第一原理计算的并行实现技术. 在此基础上, 在日本的 K 计算机上模拟了包含 107,292 个原子的硅纳米体系, 获得了 2011 年的 Gordon Bell 奖^[91].

4 自适应有限元方法

Kohn-Sham 特征函数在离子实所处区域快速振荡, 可采用具有较高收敛阶的格式, 以在合理的离散规模之下达到想要的精度. Beck^[25]分别以 Poisson 边值问题和氢原子的 Schrödinger 方程为例说明了高阶格式的必要性. 这种格式已经成为有限差分第一原理计算的标准模板之一^[25]. 在第一原理计算的有限元方法中, 人们通常使用不低于三阶的有限元基函数: 1998 年, Tsuchida 和 Tsukada^[72]采用 C^1 三次六面体元计算了一些较大规模的体系; 1999 年, Pask 等采用 C^0 三次六面体元计算固体能带结构^[74], 并将这种三次六面体元应用于上百个原子的计算^[75].

但是, 高阶格式在提高收敛精度的同时也导致并行可扩展能力变差. 事实上, 高阶格式的矩阵带宽大, 通信开销可能成为并行扩展的瓶颈. 尤其是, 有限元方法的矩阵带宽按有限元阶数的立方增长(有限差分方法的矩阵带宽按格式宽度线性增长)^[74]. 诚如 Beck^[25]所预见的: “矩阵带宽随格式阶数的增长可能成为发展高效迭代解法器所需考虑的重要问题”. 针对这个问题, 周爱辉等^[87,92,93]不直接使用高阶有限元, 而是通过对低阶有限元解进行后处理获取高阶逼近. 形象地说, 这种方法是整体低阶离散外加局部高阶校正. 有限元后处理方法可参见[94~98]及其中文献.

如前面所述, 无论是全势计算还是采用赝势计算, Kohn-Sham 轨道在离子实内部剧烈振荡, 而在远离离子实的区域则变化缓慢. Kohn-Sham 方程解的这一特点使得采用多分辨离散或自适应离散非常自然, 同时也非常必要.

在有限差分离散下, 人们也曾通过使用复合网格^[41,99]或者自适应坐标^[42~44]来实现多分辨率. Ono 和 Hirose^[63,100]提出有限差分的双网格技术, 改善赝势非局域项的积分精度, 从而提高计算效率. 而在有限元离散下, 自适应方法已相当成熟, 各种后验误差指示子以及相应的理论分析结果都已比较完善. 因此近年来用自适应有限元方法与思想来求解 Kohn-Sham 方程的工作已越来越多. Tsuchida 和 Tsukada^[72,101]使用有限元结合自适应曲边坐标计算了一些分子的电子结构. 2005 年, 沈丽华^[8]在她的博士论文中就利用四面体有限元并行自适应结合双网格离散, 在赝势近似下计算了 C_6H_6 的电子结构. 2007 年, 张笛儿等^[79]在沈丽华工作^[8]的基础上计算了 C_{60} . 戴

小英等^[5,36,83,92,94,102]进一步利用四面体有限元并行自适应结合局部离散格式计算了上千个原子的体系. Bylaska 等^[103]在完全非结构网格上用自适应线性元计算. Gavini 等^[104,105]用无网格粗粒化技巧构造了一有限元网格并计算了一些典型材料体系. 2009 年, 高兴^[7]基于有限元平台 deal.II^[106], 采用自适应六面体有限元求解 Kohn-Sham 方程. 为缓解标准自适应六面体有限元伴随的并行效率问题, Kohn 等^[107]和 Fattebert 等^[80]采用复合六面体网格实现有限元离散下的多分辨率, 即所谓结构自适应加密(structured adaptive mesh refinement, SAMR). 杨章^[9]则成功地将其课题组的关于电子结构自适应有限元模拟程序在天河 1 号超级计算机上扩展到超过 6000 个 CPU 核, 并计算了上千个原子的体系. Pask 等^[108]则将单位分解有限元方法(partition-of-unity finite-element method, PUFEM)引入 Kohn-Sham 方程的求解. Bao 等^[109]则引入另一种自适应有限元方法来求解 Kohn-Sham 方程, 即不增加网格数目而仅通过优化网格位置得到自适应网格.

基于网格加密的有限元自适应方法的基本过程如下^[83,110-113]:

求解 → 估计 → 标记 → 加密

(1) 求解. 在给定网格上求出原问题的有限元逼近解.

(2) 估计. 对给定网格剖分 T_k , 根据求解步求解出来的有限元逼近解, 构造有限元后验误差估计子, 并对解逼近的好坏做一个评估.

(3) 标记. 根据计算得到的有限元后验误差估计子, 根据某种策略挑选出需要加密的单元, 也就是逼近得不好的单元. 常见的策略包括 Dörfler 加密策略^[114]和最大加密策略^[115,116]等.

(4) 加密. 给定剖分 T_k 和标记待加密的集合 M_k , 将 M_k 中的单元至少加密一次得到一个新的协调网格剖分 T_{k+1} .

也就是说, 在某一给定网格上求出有限元逼近解, 由这些有限元解计算后验误差估计子, 根据某种标记策略及所得后验误差估计子找出需要加密的单元, 再根据某种加密方法加密这些单元得到新的网格, 然后新的网格上再求出有限元逼近解; 重复前面的过程直到达到某一事先给定的精度.

将有限元自适应方法的基本思想应用到电子结

构计算, 可设计如下的 Kohn-Sham 方程的自适应有限元算法: (1) 给定初始网格 T_0 , 并置 $k=0$; (2) 在 T_k 上求解 Kohn-Sham 方程; (3) 计算后验误差指示子; (4) 由后验误差指示子及某一标记策略构造子集 $M_k \subset T_k$; (5) 加密 T_k 得到新的协调网格 T_{k+1} ; (6) 令 $k=k+1$, 回到第(2)步.

电子结构计算的自适应有限元方法相关研究与探索 详见文献 [5,7-10,36,79,83,87,92,111,117-119]. 中国科学院科学与工程计算国家重点实验室因此发展出电子结构实空间并行自适应计算程序(real space parallel adaptive calculation of electronic structure, RealSPACES). 最近戴小英等^[102]提出的所谓并行轨道更新方法则能更充分利用高性能计算机的计算潜力, 从而使得快速计算更大规模体系成为可能.

戴小英等^[102]提出的电子结构计算的并行轨道更新方法有三部组成: (1) 合适的原子/分子轨道猜测; (2) 并行源问题自适应有限元迭代求解; (3) 小规模代数特征值问题计算. 该轨道更新方法提供了一多层自洽迭代与并行计算框架. 数值试验表明, 该并行轨道更新方法有很好的适应高性能计算机的潜力, 是值得推荐的电子结构计算模式. 该算法也已包含在 RealSPACES 中.

5 数值分析

电子结构计算中涉及的这些非线性特征值问题或其相关的极小化问题的数值分析方面的工作很少. 一直到最近十多年才有了一些有限维逼近收敛性和收敛率方面的研究成果.

周爱辉^[120]最早进行了非线性特征值问题的数值分析, 给出了 Bose-Einstein 凝聚态的 Gross-Pitaevskii 方程的有限维(从而有限元、小波、平面波与完备局部基集等)逼近的收敛性. 而周爱辉^[121]研究了包括刻画无轨道密度泛函理论中的 Thomas-Fermi-von Weizsäcker 模型在内的特征值问题的基态解有限维逼近. 除了收敛性分析外, 该文还得到了先验误差上界. Cancès 等^[122]对凸能量泛函的 Thomas-Fermi-von Weizsäcker 模型得到了最优的先验误差估计. 陈华杰等对非凸能量泛函的无轨道模型得到了特征对的收敛性^[123], 并建立了有限元逼近的后验估计与自适应有限元逼近的收敛性和最优复杂度理论^[111,119]. 相关

的结果还有[124,125]. Cancès 等^[126]对满足一定凸性条件的 Kohn-Sham 方程证明了在平面波离散下数值逼近的收敛性和最优先验误差估计. Suryanarayana 等^[105]给出了基态能量的有限元逼近的收敛性.

陈华杰等系统地研究了有限维(从而有限元、小波、平面波与完备局部基集等)逼近的先验估计及其收敛阶等^[127], 并随后进行了有限元逼近的后验估计与自适应计算的收敛阶和最优复杂度分析^[83]. 例如, 陈华杰等^[83,127]证明了在一些合理条件下: (1) 所有的有限维逼近解的极限点均是基态解; (2) 某些基态解能被有限维逼近解很好地逼近; (3) 自适应有限元逼

近具有最优的收敛率与拟最优的复杂度.

这些结果为第一原理电子结构计算的合理性(特别是自适应有限元计算的可靠性与有效性)提供了理论依据.

6 后记

本文是根据 2014 年 11 月 1~2 日在北京举行的《理论与计算化学发展战略》科学与技术前沿论坛上周爱辉所做的题为“电子结构计算的有限元方法”的报告撰写而成. 不少内容也曾其他若干场合报告过, 并得益于其课题组的多篇博士论文^[5,6,118].

致谢 本工作得到国家自然科学基金(11321061, 91330202)、国家重点基础研究发展计划(2011309703)以及国家数学与交叉中心资助, 特此一并致谢. 此外, 感谢合作者长期的合作, 特别是, 复旦大学的龚新高教授以及周爱辉过去和现在的学生的共同探讨.

参考文献

- Payne MC, Teter MP, Allan DC, Arias TA, Joannopoulos JD. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev Mod Phys*, 1992, 64: 1045–1097
- Saad Y, Chelikowsky JR, Shontz SM. Numerical methods for electronic structure calculations of materials. *SIAM Rev*, 2010, 52: 3–54
- Zhang X, Zhu J, Wen Z, Zhou A. Gradient type optimization methods for electronic structure calculations. *SIAM J Sci Comput*, 2014, 36: C265–C285
- 周爱辉. 电子结构模型与计算的若干数学问题. *中国科学: 数学*, 2015, 45: 929–938
- 戴小英. 第一原理电子结构计算的有限元自适应及局部算法研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2008
- 方俊. 第一原理计算的若干实空间算法研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2013
- 高兴誉. 第一原理电子结构计算的六面体有限元方法. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2009
- 沈丽华. 基于密度泛函理论电子结构有限元并行自适应算法. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2005
- 杨章. 基于有限体离散的第一原理电子结构计算. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2011
- 朱金伟. 基于平均场模型与强关联理论的第一原理计算. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2014
- Dirac PAM. *The Principles of Quantum Mechanics*. 4th ed. Oxford: Oxford University Press, 1988
- Fermi E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomi. *Rend Accad Lincei*, 1927, 6: 602–607
- Fermi E. A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. *Zeit Fur Physik*, 1928, 48: 73–79
- Thomas LH. The calculation of atomic fields. *Proc Cambridge Phil Soc*, 1927, 23: 542–548
- Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*, 1964, 136: B864–B871
- Zhou A. Hohenberg-Kohn theorem for Coulomb type systems and its generalization. *J Math Chem*, 2012, 50: 2746–2754
- 周爱辉. 电子结构模型的数学基础. 讲义. 北京: 中国科学院研究生院, 2010
- Lieb EH. Density functionals for Coulomb systems. *Inter J Quantum Chem*, 1983, 24: 243–277
- Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev A*, 1965, 140: 1133–1138
- He L, Liu F, Hautier G, Oliveira MJT, Marques MAL, Vila FD, Rehr JJ, Rignanese GM, Zhou A. Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density functional perturbation theory calculations. *Phys Rev B*, 2014, 89: 064305–064320
- Hutter J, Lüthi HP, Parrinello M. Electronic structure optimization in plane-wave-based density functional calculations by direct inversion in the iterative subspace. *Comput Mater Sci*, 1994, 2: 244–248
- Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996,

- 54: 11169–11186
- 23 Gygi F. Electronic-structure calculations in adaptive coordinates. *Phys Rev B*, 1993, 48: 11692–11700
 - 24 Barnett RN, Landman U. Born-oppenheimer molecular-dynamics simulations of finite systems: structure and dynamics of H₂O. *Phys Rev B*, 1993, 48: 2081–2097
 - 25 Beck TL. Real-space mesh techniques in density-function theory. *Rev Mod Phys*, 2000, 72: 1041–1080
 - 26 Briley A, Pederson MR, Jackson KA, Patton DC, Porezag DV. Vibrational frequencies and intensities of small molecules: all-electron, pseudopotential, and mixed-potential methodologies. *Phys Rev B*, 1998, 58: 1786–1793
 - 27 Chelikowsky JR, Louie SG. First-principles linear combination of atomic orbitals method for the cohesive and structural properties of solids: application to diamond. *Phys Rev B*, 1984, 29: 3470–3481
 - 28 Jackson K, Pederson MR, Porezag D, Hajnal Z, Fraunheim T. Density-functional-based predictions of Raman and IR spectra for small Si clusters. *Phys Rev B*, 1997, 55: 2549–2555
 - 29 Jansen RW, Sankey OF. *Ab initio* linear combination of pseudo-atomic-orbital scheme for the electronic properties of semiconductors: results for ten materials. *Phys Rev B*, 1987, 36: 6520–6531
 - 30 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. Gaussian 09. Revision C.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009
 - 31 High Performance Computational Chemistry Group, NWChem. A computational chemistry package for parallel computers. Version 4.1. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 2002
 - 32 Soler JM, Artacho E, Gale JD, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: 2745–2779
 - 33 王烈衡, 许学军. 有限元方法的数学基础. 北京: 科学出版社, 2004
 - 34 Brenner SC, Scott LR. *The Mathematical Theory of Finite Element Methods*. New York: Springer-Verlag, 1994
 - 35 Ciarlet PG, Lions JL. *Finite Element Methods, Volume II of Handbook of Numerical Analysis*. Vol. II. Amsterdam: North-Holland, 1991
 - 36 Dai X, Gong X, Yang Z, Zhang D, Zhou A. Finite volume discretizations for eigenvalue problems with applications to electronic structure calculations. *Multiscale Model Simul*, 2011, 9: 208–240
 - 37 Arias TA. Multiresolution analysis of electronic structure: semicardinal and wavelet bases. *Rev Mod Phys*, 1999, 71: 267–311
 - 38 Fattebert JL, Bernholc J. Towards grid-based O(N) density-functional theory methods: optimized nonorthogonal orbitals and multigrid acceleration. *Phys Rev B*, 2000, 62: 1713–1722
 - 39 Goedecker S. Linear scaling electronic structure methods. *Rev Mod Phys*, 1999, 71: 1085–1123
 - 40 Bai D, Brandt A. Local mesh refinement multilevel techniques. *SIAM J Sci Stat Comput*, 1987, 8: 109–134
 - 41 Fattebert JL. Finite difference schemes and block rayleigh quotient iteration for electronic structure calculations on composite grids. *J Comput Phys*, 1999, 149: 75–94
 - 42 Gygi F, Galli G. Real-space adaptive-coordinate electronic-structure calculations. *Phys Rev B*, 1995, 52: R2229–R2232
 - 43 Waghmare UV, Kim H, Park JJ, Modine N, Maragakis P, Kaxiras E. HARES: an efficient method for first-principles electronic structure calculations of complex systems. *Comp Phys Comm*, 2001, 137: 341–360
 - 44 Torsti T, Eirola T, Enkovaara J, Hakala T, Havu P, Havu V, Höynälänmaa T, Ignatius J, Lyly M, Makkonen I, Rantala TT, Ruokolainen J, Ruotsalainen K, Räsänen E, Saarikoski H, Puska MJ. Three real-space discretization techniques in electronic structure calculations. *Phys Stat Sol*, 2006, B243: 1016–1053
 - 45 Chelikowsky JR, Jing X, Wu K, Saad Y. Molecular dynamics with quantum forces: vibrational spectra of localized systems. *Phys Rev B*, 1996, 53: 12071–12079
 - 46 Chelikowsky JR, Troullier N, Wu K, Saad Y. Higher-order finite-difference pseudopotential method: an application to diatomic molecules. *Phys Rev B*, 1994, 50: 11355–11364
 - 47 Chelikowsky JR, Troullier N, Saad Y. Finite-difference pseudopotential method: electronic structure calculations without a basis. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 1240–1243

- 48 Jing X, Troullier N, Chelikowsky JR, Wu K, Saad Y. Vibrational modes of silicon nanostructures. *Solid State Commun*, 1995, 96: 231–235
- 49 Jing X, Troullier N, Dean D, Chelikowsky JR, Wu K, Saad Y. *Ab initio* molecular-dynamics simulations of Si clusters using the higher-order finite-difference-pseudopotential method. *Phys Rev B*, 1994, 50: 12234–12237
- 50 Brandt A. Multilevel adaptative solutions to boundary-value problems. *Math Comp*, 1977, 31: 333–390
- 51 Brandt A, McCormick S, Ruge J. Multigrid methods for differential eigenproblems. *SIAM J Sci Stat Comput*, 1983, 4: 244–260
- 52 Mandel J, McCormick S. A multilevel variational method for $Au=\lambda Bu$ on composite grids. *J Comput Phys*, 1989, 80: 442–452
- 53 McCormick SF. A mesh refinement method for $Ax=\lambda Bx$. *Math Comp*, 1981, 36: 485–498
- 54 Strakhovskaya L. An iterative method for evaluating the first eigenvalue of an elliptic operator. *USSR Comput Math Math Phys*, 1977, 17: 88–101
- 55 Benholc J, Briggs EL, Sullivan DJ, Brabec CJ, Nardelli MB, Rapcewicz K, Roland C, Wensell M. Real-space multigrid methods for large-scale electronic structure problems. *Int J Quant Chem*, 1997, 65: 531–543
- 56 Briggs EL, Sullivan DJ, Bernholc J. Large scale electronic structure calculations with multigrid acceleration. *Phys Rev B*, 1995, 52: R5471–R5474
- 57 Briggs EL, Sullivan DJ, Bernholc J. Real-space multigrid-based approach to large-scale electronic structure calculations. *Phys Rev B*, 1996, 54: 14362–14375
- 58 Ancilotto F, Blandin P, Toigo F. Real-space full-multigrid study of the fragmentation of Li^{+}_{11} clusters. *Phys Rev B*, 1999, 59: 7868–7875
- 59 Jin YG, Jeong JW, Chang K. Real-space electronic structure calculations of charged clusters and defects in semiconductors using a multigrid method. *Physica B*, 1999, 273–274: 1003–1006
- 60 Wang J, Beck T. Efficient real-space solution of the Kohn-Sham equations with multiscale techniques. *J Chem Phys*, 2000, 112: 9223–9228
- 61 Heiskanen M, Torsti T, Puska M, Nieminen R. Multigrid method for electronic structure calculations. *Phys Rev B*, 2001, 63: 245106–245113
- 62 Alemany MMG, Jain M, Kronik L, Chelikowsky JR. Real-space pseudopotential method for computing the electronic properties of periodic systems. *Phys Rev B*, 2004, 69: 075101–075106
- 63 Ono T, Hirose K. Real-space electronic-structure calculations with timesaving double-grid technique. *Phys Rev B*, 2005, 72: 085115–085126
- 64 Fattebert JL, Nardelli MB. Finite difference methods in *ab initio* electronic structure and quantum transport calculations of nanostructures. In: Ciarlet PG, Ed. *Handbook of Numerical Analysis, Vol X: Computational Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2003
- 65 Hirose K, Ono T, Fujimoto Y, Tsukamoto S. *First-Principles Calculations in Real-space Formalism-Electronic Configurations and Transport Properties of Nanostructures*. London: Imperial College Proess, 2005
- 66 Levin FS, Shertzer J. Finite-element solution of the Schrödinger equation for the helium ground state. *Phys Rev A*, 1985, 32: 3285–3290
- 67 White SR, Wilkins JW, Teter MP. Finite-element method for electronic structure. *Phys Rev B*, 1989, 39: 5819–5833
- 68 Hackel S, Heinemann D, Kolb D, Fricke B. Calculations of the polycentric linear molecule H_3^{2+} with the finite element method. *Chem Phys Lett*, 1993, 206: 91–95
- 69 Ackermann J, Roitzsch R. A two-dimensional multilevel adaptive finite element method for the time-independent Schrödinger equation. *Chem Phys Lett*, 1993, 214: 109–117
- 70 Ackermann J, Erdmann B, Roitzsch R. A self-adaptive multilevel finite element method for the stationary Schrödinger equation in three space dimentions. *J Chem Phys*, 1994, 101: 7643–7650
- 71 Tsuchida E, Tsukada M. Electronic-structure calculations based on the finite-element method. *Phys Rev B*, 1995, 52: 5573–5578
- 72 Tsuchida E, Tsukada M. Large-scale electronic-structure calculations based on the adaptive finite element method. *J Phy Soc Jpn*, 1998, 67: 3844–3858
- 73 Kopylow AV, Heinemann D, Kolb D. Kohn-Sham density functionals accurately solved by a finite-element multi-grid (FEM-MG) method for lighter atoms and diatomic molecules. *J Phys B*, 1998, 31: 4743–4754
- 74 Pask JE, Klein BM, Fong CY, Sterne PA. Real-space local polynomial basis for solid-state electronic-structure calculations: a finite-element approach. *Phys Rev B*, 1999, 59: 12352–12358
- 75 Sterne PA, Pask JE, Klein BM. Calculation of positron observables using a finite element-based approach. *Appl Surf Sci*, 1999, 149: 238–243
- 76 Zheng W, Ying L. Finite element calculations for the helium atom. *Inter J Quantum Chem*, 2004, 97: 659–669

- 77 Zheng W, Ying L, Ding P. Numerical solutions of the schrödinger equation for the ground lithium by the finite element method. *Appl Math Comp*, 2004, 153: 685–695
- 78 Tsuchida E. *Ab initio* molecular-dynamics study of liquid formamide. *J Chem Phys*, 2004, 121: 4740–4746
- 79 张笛儿. 有限元方法在电子结构计算中的应用. 博士学位论文. 上海: 复旦大学, 2007
- 80 Fattebert JL, Hornung RD, Wissink AM. Finite element approach for density functional theory calculations on locally-refined meshes. *J Comput Phys*, 2007, 223: 759–773
- 81 Gong X, Shen L, Zhang D, Zhou A. Finite element approximations for Schrödinger equations with applications to electronic structure computations. *J Comput Math*, 2008, 23: 310–327
- 82 Zhang D, Shen L, Zhou A, Gong X. Finite element method for solving Kohn-Sham equations based on self-adaptive tetrahedral mesh. *Phys Lett A*, 2008, 372: 5071–5076
- 83 Chen H, Dai X, Gong X, He L, Zhou A. Adaptive finite element approximations for Kohn-Sham models. *Multiscale Model Simul*, 2014, 12: 1828–1869
- 84 Fang J, Gao X, Zhou A. A Kohn-Sham equation solver based on hexahedral finite elements. *J Comput Phys*, 2012, 231: 3166–3180
- 85 Fang J, Gao X, Zhou A. A finite element recovery approach to eigenvalue approximations with applications to electronic structure calculations. *J Sci Comput*, 2013, 55: 432–454
- 86 Pask JE, Sterne PA. Finite element methods in *ab initio* electronic structure calculations. *Model Simul Mater Sci Eng*, 2005, 13: 71–96
- 87 Shen L, Zhou A. A defect correction scheme for finite element eigenvalues with applications to quantum chemistry. *SIAM J Sci Comput*, 2006, 28: 321–338
- 88 Gygi F, Draeger EW, Schulz M, De Supinski BR, Gunnels JA, Austel V, Sexton JC, Franchetti F, Kral S, Ueberhuber CW, Lorenz J. Large-scale electronic structure calculations of high-Z metals on the Bluegene/L platform. In: *Proceedings of the 2006 ACM/IEEE Conference on Supercomputing (SC2006)*. Tampa, USA, 2006. 45
- 89 Gygi F. Architecture of Qbox: a scalable first-principles molecular dynamics code. *IBM J Res Dev*, 2008, 52: 137–144
- 90 Iwata JI, Takahashi D, Oshiyama A, Boku T, Shiraishi K, Okada S, Yabana K. A massively-parallel electronic-structure calculations based on real-space density functional theory. *J Comput Phys*, 2010, 229: 2339–2363
- 91 Hasegawa Y, Iwata JI, Tsuji M, Takahashi D, Oshiyama A, Minami K, Boku T, Shoji F, Uno A, Kurokawa M, Inoue H, Miyoshi I, Yokokawa M. First-principles calculations of electron states of a silicon nanowire with 100000 atoms on the K computer. In: *Proceedings of 2011 International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis (SC2011)*. Seattle, USA, 2011. 1–11
- 92 Dai X, Zhou A. Three-scale finite element discretizations for quantum eigenvalue problems. *SIAM J Numer Anal*, 2008, 46: 295–324
- 93 Fang J, Gao X, Gong X, Zhou A. Interpolation based local postprocessing for adaptive finite element approximations in electronic structure calculations. In: Huang Y, Kornhuber R, Widlund O, Xu J, Eds. *Domain Decomposition Methods in Science and Engineering XIX*. Heidelberg: Springer, 2011. 51–61
- 94 Dai X, Shen L, Zhou A. A local computational scheme for higher order finite element eigenvalue approximations. *Inter J Numer Anal Model*, 2008, 5: 570–589
- 95 Gao X, Liu F, Zhou A. Three-scale finite element eigenvalue discretizations. *BIT Numer Math*, 2008, 48: 533–562
- 96 Lin Q, Lin J. *Finite Element Methods: Accuracy and Improvement*. Beijing: Science Press, 2006
- 97 Lin Q, Zhu Q. *The Preprocessing and Postprocessing for the Finite Element Method (in Chinese)*. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1994
- 98 Naga A, Zhang Z, Zhou A. Enhancing eigenvalue approximation by gradient recovery. *SIAM J Sci Comput*, 2006, 28: 1289–1300
- 99 Bylaska E, Kohn S, Baden S, Edelman A, Kawai R, Ong MEG, Weare JH. Scalable parallel numerical methods and software tools for material design. In: *Proceedings of the 7th SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing*, SIAM. San Francisco, USA, 1995. 219–224
- 100 Ono T, Hirose K. Timesaving double-grid method for real-space electronic-structure calculations. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 5016–5019
- 101 Tsuchida E, Tsukada M. Adaptive finite-element method for electronic-structure calculations. *Phys Rev B*, 1996, 54: 7602–7605
- 102 Dai X, Gong X, Zhou A, Zhu J. A parallel orbital-updating approach for electronic structure calculations. Academic Report. Beijing: Academy of Mathematics and Systems Science, 2014
- 103 Bylaska EJ, Holst M, Weare JH. Adaptive finite element method for solving the exact Kohn-Sham equation of density functional theory. *J Chem Theory Comput*, 2009, 5: 937–948

- 104 Motamarri P, Nowak MR, Leiter K, Knap J, Gavini V. Higher-order adaptive finite-element methods for Kohn-Sham density functional theory. *J Comput Phys*, 2013, 253: 308–343
- 105 Suryanarayana P, Gavini V, Blesgen T, Bhattacharya K, Ortiz M. Non-periodic finite-element formulation of Kohn-Sham density functional theory. *J Mech Phys Solids*, 2010, 58: 256–280
- 106 Bangerth W, Hartmann R, Kanschat G. deal.II—a general-purpose object-oriented finite element library. *ACM Trans Math Softw*, 2007, 33: 1–27
- 107 Kohn S, Weare J, Ong ME, Baden S. Software abstractions and computational issues in parallel structured adaptive mesh methods for electronic structure calculations. In: Baden SB, Ed. *Structured Adaptive Mesh Refinement (SAMR) Grid Methods, Volume 117 of the IMA Volumes in Mathematics and its Applications*. New York: Springer, 2000. 75–95
- 108 Pask JE, Sukumar N, Guney M, Hu W. Partition-of-unity finite elements for large, accurate quantum-mechanical materials calculations. In: *Plenary Lecture, ECCOMAS Thematic Conference on the Extended Finite Element Method (XFEM 2011)*. Cardiff, 2011
- 109 Bao G, Hu G, Liu D. Numerical solution of the Kohn-Sham equation by finite element methods with an adaptive mesh redistribution technique. *J Sci Comput*, 2013, 55: 372–391
- 110 Cascon JM, Kreuzer C, Nocketto RH, Siebert KG. Quasi-optimal convergence rate for an adaptive finite element method. *SIAM J Numer Anal*, 2008, 46: 2524–2550
- 111 Chen H, He L, Zhou A. Finite element approximations of nonlinear eigenvalue problems in quantum physics. *Comput Method Appl M*, 2011, 200: 1846–1865
- 112 Dai X, Xu J, Zhou A. Convergence and optimal complexity of adaptive finite element eigenvalue computations. *Numer Math*, 2008, 110: 313–355
- 113 Dai X, He L, Zhou A. Convergence rate and quasi-optimal complexity of adaptive finite element computations for multiple eigenvalues. Research Report. Beijing: Institute of Computational Mathematics and Scientific/Engineering Computing, 2012
- 114 Dörfler W. A convergent adaptive algorithm for Poisson’s equation. *SIAM J Numer Anal*, 1996, 33: 1106–1124
- 115 Garau EM, Morin P. Convergence and quasi-optimality of adaptive FEM for Steklov eigenvalue problems. *IMA J Numer Anal*, 2011, 31: 914–946
- 116 Garau EM, Morin P, Zuppa C. Convergence of adaptive finite element methods for eigenvalue problems. *Math Mod Meth Appl S*, 2009, 19: 721–747
- 117 陈华杰. 密度泛函理论的有限维逼近. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2010
- 118 何连花. 第一原理电子结构计算研究: 数值分析与数值模拟. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2012
- 119 Chen H, Gong X, He L, Zhou A. Adaptive finite element approximations for a class of nonlinear eigenvalue problems in quantum physics. *Adv Appl Math Mech*, 2011, 3: 493–518
- 120 Zhou A. An analysis of finite-dimensional approximations for the ground state solution of Bose-Einstein condensates. *Nonlinearity*, 2004, 17: 541–550
- 121 Zhou A. Finite dimensional approximations for the electronic ground state solution of a molecular system. *Math Meth Appl Sci*, 2007, 30: 429–447
- 122 Cancès E, Chakir R, Maday Y. Numerical analysis of nonlinear eigenvalue problems. *J Sci Comput*, 2010, 45: 90–117
- 123 Chen H, Gong X, Zhou A. Numerical approximations of a nonlinear eigenvalue problem and applications to a density functional model. *Math Meth Appl Sci*, 2010, 33: 1723–1742
- 124 Gavin V, Knap J, Bhattacharya K, Ortiz M. Non-periodic finite-element formulation of orbital-free density functional theory. *J Mech Phys Soli*, 2007, 55: 669–696
- 125 Langwallner B, Ortner C, Süli E. Existence and convergence results for the Galerkin approximation of an electronic density functional. *Math Mod Meth Appl S*, 2010, 20: 2237–2265
- 126 Cancès E, Chakir R, Maday Y. Numerical analysis of the planewave discretization of some orbital-free and Kohn-Sham models. *Math Model Anal*, 2012, 46: 341–388
- 127 Chen H, Gong X, He L, Yang Z, Zhou A. Numerical analysis of finite dimensional approximations of Kohn-Sham equations. *Adv Comput Math*, 2013, 38: 225–256

Finite element methods for electronic structure calculations

Xiaoying Dai, Aihui Zhou*

State Key Laboratory of Scientific and Engineering Computing (LSEC); Institute of Computational Mathematics and Scientific/Engineering Computing, Academy of Mathematics and Systems Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author (email: azhou@lsec.cc.ac.cn)

Abstract: In this paper, we understand the difficulties and challenges in electronic structure calculations from the mathematical point of view, comment the advantages and disadvantages of several relevant computational methods and their prospects in supercomputers, and review briefly the finite element method and theory in the first principles calculations of electronic structures.

Keywords: electronic structure, finite element method, adaptive, eigenvalue problem, parallel computing