

电子结构模型与计算的若干数学问题

献给林群教授 80 华诞

周爱辉

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

E-mail: azhou@lsec.cc.ac.cn

收稿日期: 2014-07-10; 接受日期: 2015-01-12

国家自然科学基金 (批准号: 11321061 和 91330202)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB309703) 和国家数学与交叉中心资助项目

摘要 又快又好地计算大规模的电子结构是极具挑战性的课题, 而电子结构模型及其数学基础与数学性质在理解、分析与设计第一原理电子结构计算方法中发挥着重要作用. 本文介绍作者所在小组在电子结构模型的数学基础和电子结构计算的方法与理论的研究中关注的若干数学问题.

关键词 电子结构模型 第一原理计算 数学问题 特征值

MSC (2010) 主题分类 35P30, 35Q55, 65N25, 65N30, 81Q05, 81Q99

1 引言

第一原理电子结构计算已成为理解和探索物质机理以及预测材料性质的重要手段与工具^[1-5]. 它可以解释实验, 与实验相辅相成, 从而能加速新材料的发现与设计. 尤其是, 第一原理计算还可能替代极端条件下的实验. Schrödinger 方程通常被认为是描述电子结构的“第一原理 (first principles)”.

若不考虑自旋, 则如下的 Schrödinger 方程^[1-5] (Schrödinger 方程可分含时的 Schrödinger 方程和定态的 Schrödinger 方程两类. 在大多数情形下, 人们只关心与时间无关的结构. 同时, 定态的 Schrödinger 方程性质可作为理解含时的 Schrödinger 方程的基础. 因此, 我们聚焦定态的 Schrödinger 方程):

$$\left(-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{x_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_{\text{atom}}} \frac{Z_j e^2}{|r_j - x_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{|x_i - x_j|} \right) \psi = E\psi, \quad \text{在 } \mathbb{R}^{3N} \text{ 内} \quad (1.1)$$

就是描述非相对论电子结构的数学模型, 其中特征值 E 称为该系统的能量, ψ 为波函数, $\{r_j : j = 1, 2, \dots, N_{\text{atom}}\}$ 是原子核的位置, $\{x_i : i = 1, 2, \dots, N\}$ 是电子的位置, N 是电子个数, N_{atom} 是原子个数, $\{Z_j : j = 1, 2, \dots, N_{\text{atom}}\}$ 是原子核所带的正电荷数, $e = 1.60217733(49) \times 10^{-19} C$, $m_e = 9.109389(54) \times 10^{-31} \text{kg}$ 是电子质量, $\hbar = h/(2\pi)$, 而 $h = 6.6260755(40) \times 10^{-34} J \cdot s = 4.1356692(12) \times 10^{-15} eV \cdot s$ 是 Planck 常数.

最早的 Schrödinger 方程 (1.1) 是 Schrödinger 于 1926 年为氢原子建立的数学模型. 而任意原子与分子的 Schrödinger 方程 (1.1) 是 Dirac 在 1929 年给出的. Schrödinger 方程 (1.1) 的已发现的数学性质参见文献 [2, 5-9] 及其所引文献. 方程 (1.1) 十分复杂, 除极少数简单系统外无法直接求解. 该方程是高维问题, 有长程作用势: 在无穷远处 $\frac{1}{|r_j-x|} = \mathcal{O}(\frac{1}{|x|})$, 其解强振荡: 在 r_j 的附近 $\frac{1}{|r_j-x|} \gg 1$ 、远离奇点 $\{r_j\}$ 是解析的^[10] 而整体光滑性只属于 $H^2(\mathbb{R}^{3N}) \cap C(\mathbb{R}^{3N})$ ^[11]. 在现有的计算条件下与可预测的将来, Schrödinger 方程是不可计算 (intractable) 模型. 因此, 在实际模拟与应用中需要建立简化与等价的可计算 (tractable) 模型.

20 世纪 60 年代创立的密度泛函理论就是一种与 Schrödinger 方程等价的描述电子结构基态的理论, 其中典型的数学模型 Kohn-Sham 方程是可计算模型^[1-3, 12-15]. 基于密度泛函理论, 用高维的波函数描述的电子结构可用三维的电子密度来刻画. 这样, 计算复杂度就可大大地降低 (但此时需要处理非线性问题). 这个等价的理论有十分广泛的适应性, 在计算凝聚态物理、计算材料科学、量子化学、量子生物学和许多工业技术部门得到了成功的应用. 其主要创立者 Water Kohn 因此和 John Pople 获得了 1998 年 Nobel 化学奖.

虽然 Schrödinger 方程和密度泛函理论在刻画与应用物质微观结构理论中取得了巨大成功, 但是这些电子结构模型的数学基础与数学性质还不是很清楚. 如何又快又好地计算大规模的电子结构依然是一个极具挑战性的重要课题. 研究表明, 电子结构模型及其数学基础与数学性质在理解、分析与设计第一原理电子结构计算方法中发挥着重要作用. 本文将介绍我们小组在电子结构模型的数学基础和电子结构计算的方法与理论的研究中关注的若干数学问题 (其他相关的问题和讨论可参见文献 [16, 17]).

2 模型的数学问题

本节将分别介绍 Schrödinger 方程和密度泛函理论相关的若干数学问题. 有些问题源于我们对相关数学基础的好奇与探究, 有些问题则关乎第一原理电子结构计算相关方法的可行性与有效性.

2.1 Schrödinger 方程的数学问题

考虑 Schrödinger 算子

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{x_i}^2 + \sum_{i=1}^N v(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{|x_i - x_j|},$$

其中 v 称为外势. 对于波函数为 ψ 的系统, 其能量为

$$E = (\psi, \mathcal{H}\psi) = (\psi, (T + V_{ee})\psi) + \int_{\mathbb{R}^3} v\rho,$$

其中 $T = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{x_i}^2$ 为动能算子, $V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{|x_i - x_j|}$ 为电子 - 电子相互排斥算子, 而

$$\rho(x) \equiv \rho^\psi(x) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \cdots dx_N$$

为单粒子密度. 电子密度在 $\mathbb{R}^3 \setminus \{r_j : j = 1, 2, \dots, N_{\text{atom}}\}$ 是解析的^[18, 19].

记 $\mathcal{H}_0 = T + V_{ee}$, $\mathcal{H}_v = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}$, 其中 $\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N v(x_i)$, 而 v 是函数空间 $\mathbb{V} \equiv L^{3/2}(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$ 中的单粒子势. 对应外势 v 的系统的基态能量为

$$E(v) \equiv E(v, N) = \inf\{(\psi, \mathcal{H}_v\psi) : \psi \in \mathcal{W}_N\}, \quad (2.1)$$

其中 $\mathcal{W}_N = \{\psi \in H^1(\mathbb{R}^{3N}) : \psi \text{ 反对称且 } \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\psi|^2 = 1\}$.

记 $\mathcal{G}_v \equiv \mathcal{G}_{v,N} = \arg \min\{(\psi, \mathcal{H}_v \psi) : \psi \in \mathcal{W}_N\}$, $\mathcal{V}_N = \{v \in \mathbb{V} : \mathcal{G}_{v,N} \neq \emptyset\}$, $\mathcal{D}_N = \{\rho^\psi : \text{存在 } v \in \mathcal{V}_N \text{ 使 } \psi \in \mathcal{G}_v\}$. 我们称 \mathcal{G}_v 中的 ψ 为 (2.1) 一基态. 若 $\psi \in \mathcal{G}_v$, 则在分布意义下,

$$\mathcal{H}_v \psi = E(v) \psi, \quad (2.2)$$

即满足 Schrödinger 方程 (1.1). 不难知道,

$$\mathcal{D}_N \subsetneq \mathcal{D}_N \equiv \left\{ \rho \in L^1(\mathbb{R}^3) : \rho \geq 0, \rho^{1/2} \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \right\}.$$

一般地, 基态解集合 \mathcal{G}_v 可能是空集, 也可能是含有多个元素的集合^[20]. 知道了 \mathcal{G}_v 的结构, 我们既可能先验地知道物质体系有关性质, 也可能设计又好又快的计算方法.

问题 1 集合 \mathcal{G}_v 有怎样的数学结构? 其结构与外势 v 如何相关?

以下如无特殊说明, 我们均考虑电子 Coulomb 系统, 此时相应外势为

$$v(x) \equiv v_{\{z_j\}, \{r_j\}}(x) = - \sum_{j=1}^{N_{\text{atom}}} \frac{Z_j e^2}{|x - r_j|}.$$

记

$$\mathbb{V}_C = \left\{ - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j e^2}{|x - r_j|} : Z_j \in \mathbb{R}, r_j \in \mathbb{R}^3 (j = 1, 2, \dots, M); M = 1, 2, \dots \right\}.$$

显然, $\mathbb{V}_C \subsetneq \mathbb{V}$. 容易知道, 电子密度 $\rho \geq 0$. Fournais 等人^[21] 证明了, 电子密度的球面平均 $\tilde{\rho} > 0$.

问题 2 基态电子密度 ρ 是否恒大于零?

在电子结构计算方法设计与分析中, 基态电子密度 ρ 恒大于零是很有用的信息^[22]. 从物理上来说, 问题 2 的答案是肯定的.

对于一类外势, Schrödinger 方程唯一延拓定理 (unique continuation theorem) 成立^[8]. 例如, 对于 Coulomb 体系来说, Schrödinger 方程的解不可能在一开集上为零. 我们知道, 具有反对称性的波函数在一些超平面上为零^[9]. 但在密度泛函理论研究^[20, 23, 24] 与电子结构计算方法设计和分析中, 我们关心如下问题:

问题 3 Schrödinger 方程的 (基态) 解不可能在一正 Lebesgue 测度集上为零吗?

我们不仅要知道波函数 — 特征函数的性质, 而且还要了解 Schrödinger 方程特征值是如何分布的, 如特征值的简并度和特征值的间隙变化等. 先验地知道了特征值的分布情形就可以有针对性地设计快速、有效的算法.

氢原子的 Schrödinger 方程

$$\begin{cases} \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{|x|} \right) u = \lambda u, & \text{在 } \mathbb{R}^3 \text{ 内,} \\ \int_{\mathbb{R}^3} |u|^2 = 1 \end{cases}$$

的特征值分布是已知的^[1]: 其特征值为 $\lambda_n = -\frac{1}{2n^2}$, λ_n 的重数/简并度是 n^2 且谱隙 $= \frac{1}{n^3} + \mathcal{O}(\frac{1}{n^4})$ ($n = 1, 2, \dots$). Ralchenko 等人^[25, 26] 指出, 不同的化学元素第一个谱隙与基态能量之比是具有不同尺度的, 见表 1.

表 1 第一个谱隙与基态能量之比例 [26]

原子	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
比例	0.0093	0.0068	0.0053	0.0012	0.0016	0.00096	0.0078	0.0047

问题 4 Schrödinger 方程的特征值的分布如何? 简并度如何? 谱隙多尺度性如何?

我们知道, Poisson 方程

$$\begin{cases} -\Delta u = \lambda u, & \text{在 } \Omega = (0, 1)^3 \text{ 中,} \\ u = 0, & \text{在 } \partial\Omega \text{ 上} \end{cases}$$

的特征值为 $\lambda_{l,m,n} = \pi^2(l^2 + m^2 + n^2)$ ($l, m, n = 1, 2, \dots$). $\lambda_{l,m,n}$ 的重数/简并度是

$$\#\{(p, q, r) : p^2 + q^2 + r^2 = l^2 + m^2 + n^2; p, q, r = 1, 2, \dots\}$$

且特征值间隙 $\geq 1 + 2 \min(l, m, n) \geq 3$ ($l, m, n = 1, 2, \dots$), 其中 $\#S$ 表示集合 S 的基数/元素的个数.

如下的问题与问题 4 相关, 应该涉及代数与几何理论:

问题 5 $\#\{(p, q, r) : p^2 + q^2 + r^2 = l^2 + m^2 + n^2; p, q, r = 1, 2, \dots\} = ?$ 集合 $\{(p, q, r) : p^2 + q^2 + r^2 = l^2 + m^2 + n^2; p, q, r = 1, 2, \dots\}$ 有什么样的结构?

进一步, 我们关心特征子空间包括对称性在内的代数与几何结构:

问题 6 Schrödinger 方程的特征子空间的结构如何?

显然, 特征子空间的结构也蕴含了特征值的简并度信息. 我们知道, 特征值问题计算的关键是又好又快地得到特征子空间的逼近.

2.2 密度泛函理论中的数学问题

密度泛函理论可以追溯到 1927 年由 Thomas 和 Fermi 各自提出的利用密度描述体系的方法, 即 Thomas-Fermi 模型. 然而里程碑的工作是 1964 年由 Hohenberg 和 Kohn 建立的两个基本定理: Hohenberg-Kohn 定理和 Hohenberg-Kohn 变分定理^[1, 12] (有些文献分别称为 Hohenberg-Kohn 第一定理和 Hohenberg-Kohn 第二定理. 不同的文献其陈述也是有差异, 但本质内容与结论一样).

Hohenberg-Kohn 定理 体系的基态电子密度分布与体系所处外势场有一一对应关系 (除可加一个无关紧要的任意常数以外), 从而可完全确定体系的所有性质.

在典型文献中就有该定理许多种证明. 这些证明均不严格、有关键缺陷: 在文献 [23] 的工作之前的证明直接或间接地假设或电子波函数不可能在一正 Lebesgue 测度集上为零, 或电子密度大于零, 或电子密度泛函是 Gâteaux 可微的. 文献 [23] 利用代数基本定理证明了, Hohenberg-Kohn 定理对 Coulomb 体系是成立的, 即有如下的定理:

Hohenberg-Kohn 定理 设 $\psi_v \in \mathcal{G}_v$ 且 $\psi_{v'} \in \mathcal{G}_{v'}$, 而 $v, v' \in \mathbb{V}_C$. 若 $v \neq v'$, 则 $\rho^{\psi_v} \neq \rho^{\psi_{v'}}$.

迄今为止, 尚不能从数学上回答下面的问题:

问题 7 体系的基态密度唯一吗?

除 Coulomb 势及其简单与直接推广外^[23], 我们很自然地希望知道 Hohenberg-Kohn 定理成立的范围有多大.

问题 8 Hohenberg-Kohn 定理关于外势成立的充分必要条件是什么?

知道了 Hohenberg-Kohn 定理成立的范围, 我们就有可能知道基于密度泛函理论的结构计算的数值方法应具有的一般特征.

密度泛函理论中有三个重要的基本泛函: Hohenberg-Kohn 泛函 $F_{\text{HK}}(\rho) = E(v) - \int_{\mathbb{R}^3} v\rho$ 、Levy-Lieb 泛函 $F_{\text{LL}}(\rho) = \min\{\langle \psi, \mathcal{H}_0\psi \rangle : \psi \in \mathcal{W}_N, \rho = \rho^\psi\}$ 和 Lieb 泛函

$$F_{\text{L}}(\rho) = \sup \left\{ E(v) - \int_{\mathbb{R}^3} v\rho : v \in L^{3/2}(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3) \right\},$$

其中在泛函 $F_{\text{HK}}(\rho)$ 定义中的 $v \in \mathcal{V}_N$ 且满足 $\rho = \rho^{\psi v}$. 三个泛函的定义域分别是 \mathcal{D}_N 、 \mathcal{D}_N 和 $L^3(\mathbb{R}^3) \cap L^1(\mathbb{R}^3)$ [20]. 容易知道, 在其定义域内, Levy-Lieb 泛函 $F_{\text{LL}}(\rho)$ 非凸而 Lieb 泛函 $F_{\text{L}}(\rho)$ 是凸泛函; 当 $\rho \in \mathcal{D}_N$ 时, 有 $F_{\text{L}}(\rho) = F_{\text{LL}}(\rho) = F_{\text{HK}}(\rho)$.

从能量极小导出相应的 Euler-Lagrange 方程需要相关泛函是可微的.

问题 9 上述三个电子密度泛函在相应的定义域内有何种可微性呢?

文献 [27] 指出 $F_{\text{LL}}(\rho)$ 不是 Gâteaux 可微的.

Lieb [20] 将 Hohenberg-Kohn 变分定理 [12] 表述如下:

Hohenberg-Kohn 变分定理 1 对 $v \in \mathcal{V}_N$, 有

$$E(v) = \min \left\{ F_{\text{HK}}(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} v\rho : \rho \in \mathcal{D}_N \right\}.$$

由于 \mathcal{D}_N 未知, 故上述变分框架是不可计算模型. Levy 和 Lieb 建立了如下的 Hohenberg-Kohn 变分定理 [20]:

Hohenberg-Kohn 变分定理 2 若 $v \in L^{3/2}(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$, 则

$$\begin{aligned} E(v) &= \inf \left\{ F_{\text{L}}(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} v\rho : \rho \in L^3(\mathbb{R}^3) \cap L^1(\mathbb{R}^3) \right\} \\ &= \inf \left\{ F_{\text{L}}(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} v\rho : \rho \in \mathcal{D}_N \right\} \\ &= \inf \left\{ F_{\text{LL}}(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} v\rho : \rho \in \mathcal{D}_N \right\}. \end{aligned}$$

进一步, 若 $v \in \mathcal{V}_N$ (即 $\mathcal{G}_v \neq \emptyset$), 则 \inf 可用 \min 代替.

不难看出,

$$E(v) = \inf \left\{ F_{\text{LL}}(\rho) + \int_{\mathbb{R}^3} v\rho : \rho \in \mathcal{D}_N \right\}$$

是可计算模型. 若 $f = F_{\text{L}}$ 或 F_{HK} 或 F_{LL} 且在基态密度 ρ_g 处具有某种可微性, 则有可能从 Hohenberg-Kohn 变分定理推导出 Hohenberg-Kohn 定理, 即基态密度 ρ_g 可通过如下的等式:

$$v = - \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_g}$$

确定外势 v . 这涉及密度 ρ 的定义域和外势 v 的值域.

1965 年, Kohn 和 Sham 提出的单粒子近似方法为密度泛函理论的发展与应用起了重要的作用. 注意到文献 [20] (这一点是陈华杰和沈雪峰提示作者的),

$$\mathcal{D}_N = \left\{ \rho = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2 : \phi_j \in H^1(\mathbb{R}^3), (\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij} (i, j = 1, 2, \dots, N) \right\}.$$

因此, 对 $\rho \in \mathcal{D}_N$, 我们可定义如下的电子无相互作用的动能泛函:

$$T_s(\rho) = \min \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 : \rho = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2, \phi_j \in H^1(\mathbb{R}^3), (\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij} \ (i, j = 1, 2, \dots, N) \right\},$$

Coulomb 能泛函

$$J(\rho) = \frac{e^2}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(x')}{|x-x'|},$$

以及交换关联能泛函

$$E_{xc}(\rho) = E(v) - T_s(\rho) - J(\rho) - \int_{\mathbb{R}^3} v\rho.$$

于是, 如下的变分原理^[13]:

$$E_{\text{KS}} \equiv \inf \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \phi_i|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} v\rho + J(\rho) + E_{xc}(\rho) : \rho = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2, \right. \\ \left. \phi_j \in H^1(\mathbb{R}^3), (\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij} \ (i, j = 1, 2, \dots, N) \right\}$$

给出了基态能量 $E(v)$ 的另一种表示: $E(v) = E_{\text{KS}}$.

当 $E_{xc}(\rho)$ 在 \mathcal{D}_N 中的基态密度 ρ_g 处有某种可微性时, 上述变分问题的解可能满足如下的 Kohn-Sham 方程^[13]:

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}} \right) \phi_i = \lambda_i \phi_i, & i = 1, 2, \dots, N, \\ (\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij}, & i, j = 1, 2, \dots, N, \end{cases} \quad (2.3)$$

其中

$$V_{\text{eff}}(x) = V_{\text{ne}}(x) + e^2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\cdot)}{|x-\cdot|} + V_{xc}(x), \quad V_{xc}(x) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho}(x),$$

而 $V_{xc}(x)$ 称为交换关联势. 此时, 电子密度 $\rho = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2$, 其求和从能量最低态开始, 直至第 N 个占据态.

上述的 Kohn-Sham 方程是一种单粒子逼近. 若 $f = F_L$ 或 F_{HK} 或 F_{LL} 在 \mathcal{D}_N 中的基态密度 ρ_g 处没有某种可微性, 则 Kohn-Sham 方程导出就只能形式推导. 这类单粒子近似方法能解决很多问题, 但也有不少局限.

问题 10 基态能量变分问题与 Kohn-Sham 方程之间的关系如何?

交换关联势 $V_{xc}(x)$ 没有解析表达式. 通常的交换关联项逼近包括局部密度近似 (local density approximation, LDA)、广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)、B3LYP、LDA+U 和 GW 近似 (GW approximation) 等^[1, 3, 28, 29]. 这些逼近都有各自的局限. 因此有如下问题:

问题 11 如何对一类体系构造实用的高精度的交换关联势 V_{xc} 逼近?

这或许不只是物理或化学问题. 例如, 高效的交换关联势逼近就有可能通过包括插值与外推在内的合适的数值逼近方法来获得. 对于给定的交换关联项逼近, 我们首先要关心如下问题:

问题 12 Kohn-Sham 方程解的存在性如何?

一般地, Kohn-Sham 方程的解不一定存在, 存在时也不一定唯一. 已有的关于 LDA 和 GGA 情形的存在性讨论参见文献 [30] 以及相关引用文献. 真解的存在性通常蕴含了合适的离散下相应的离散解的存在性.

无疑, 分析交换关联项逼近对总能的影响是非常有意义的.

问题 13 如何度量交换关联项逼近的逼近性? 交换关联逼近所对应的 Kohn-Sham 方程解的逼近度如何?

同样地, 在相应的交换关联项逼近下, 有下面的问题:

问题 14 Kohn-Sham 方程的特征值的分布如何? 简并度如何? 谱隙多尺度性如何? 相应的特征子空间的结构如何?

密度泛函理论的应用有诸多问题, 例如, 基于交换关联逼近的密度泛函理论的计算结果的精度有不确定性, 只具有统计意义; 现有的近似能量密度泛函难以处理惰性气体原子之间的相互作用以及激发态等^[1]. 现有的近似能量密度泛函本质上是局域的, 从而影响了该可计算模型应用中的有效性. 于是, 需要发展与建立新的模型. 这类新的模型包括含时密度泛函理论与 Quasi-particle 方程/Dyson 方程^[31-35]:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{ne}(x) + V_H(\rho)\right)u_i + \int \Sigma(x, \cdot, \lambda_i)u_i(\cdot) = \lambda_i u_i, \quad \text{在 } \mathbb{R}^3 \text{ 内}$$

等, 其中 V_H 是电势或 Hartree 势, Σ 表示电子间交换关联作用的自能算符.

如何发展、完善与分析这些可计算模型, 并建立相应的数学理论, 需要数学工作者参与. 一个基本的数学问题是:

问题 15 含时密度泛函理论的数学基础如何?

我们同样地可问 Schrödinger 方程与和 Kohn-Sham 方程类似的问题.

问题 16 Quasi-particle 方程/Dyson 方程有哪些数学性质?

我们知道, 元素周期表提供的是另一类神奇的电子结构理论. 这一形式的理论展示了许多美妙的结构与对称性. 因此, 我们想知道如下的问题:

问题 17 元素周期表中有哪些数学结构?

3 计算的困难与挑战

第一原理电子结构计算已在物理、材料、化学和生物等领域的理论与应用研究中取得了非凡成就. 但如何更好地理解与分析其模拟结果, 如何又快又好地计算大规模的电子结构依然是一个极具挑战性的重要课题.

电子结构的简化与等价的可计算模型除了密度泛函理论外, 还有波函数方法, 如 Hartree-Fock 方程、组态相互作用方法以及多组态自洽场方法; 约化密度矩阵理论; 量子 Monte-Carlo 方法等. 这些模型是三维非线性多奇点系数方程特征值问题或其某种等价形式 (如非凸全局极小问题): 相应的能量泛函是非凸的; 既有刻画局部性质的局域项, 又有描述长程作用的非局域项; 特征值多、特征值简并以及特征值之间间隙多尺度变化, 或涉及多个全局极小点.

以上简化与等价的可计算模型的特征使得电子结构计算依然非常困难. 这些模型的计算既可通过反复求解线性化后的线性特征值问题来实现, 也可转化为相应的最优化问题求解来完成. 其数值方法的可行性与有效性涉及离散方法、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. 设计这些非线性特征值问题的计算方法的困难与挑战包括:

- (1) 非线性: 高效、稳定的非线性不动点迭代法设计;
- (2) 非凸性: 快速、稳定的多个全局极小点计算;
- (3) 多尺度: 多尺度间隙特征值离散方法构造及其代数特征值快速求解;
- (4) 简并性: 有效、实用的离散方法设计, 精良、稳定的代数求解器构造;
- (5) 多奇点: 振荡解逼近方法探索;
- (6) 非局域性: 适应高性能计算机的并行算法设计与程序实现.

这意味着, 电子结构计算有望成为计算数学与科学与工程计算发展的新的平台和生长点^[1-5]. 实践业已表明, 当今计算数学所创新与发展的计算方法 (如区域分解方法、多水平方法、最优化方法和自适应计算等) 及其基本思想在电子结构计算中都可发挥重要的作用 (参见文献 [3, 4, 22, 36-43]).

除了需要具备相关的物理和化学知识外, 毫无疑问, 设计与分析电子结构快速、有效的计算方法还需要对电子结构理论有良好的数学理解, 并掌握相应数学模型的基本特征^[44, 45]. 然而, 包括本文上述在内的许多基本的数学问题还不清楚, 目前鲜有人关注. 涉足电子结构计算的相关研究的计算数学界同行很少.

我们相信, 电子结构计算可为电子结构模型理解与分析以及可计算建模提供一种可能途径. 例如, 我们关注如下问题:

问题 18 如何有效地通过电子结构自适应计算对一类体系构造高精度的交换关联势 V_{xc} 逼近?

4 后记

特征值问题 (或其等价形式) 的计算方法在电子结构计算中起着关键的作用. 特征值问题计算方法研究历史悠久但所取得的进展远不及微分方程源问题计算方法研究. 尤其是, 涉及模拟物质微观结构的相关研究刚引起国际计算数学界同行的关注.

作者的导师林群先生在 20 世纪 60 年代初就开始研究特征值问题及其计算方法 (如文献 [46]), 并取得了多项重要成果. 作者在此感谢林老师几十年来的直接与间接的指导和影响. 十多年来, 林老师一直鼓励着作者从事电子结构理论与计算这一富有挑战性的研究.

致谢 本文的不少内容在若干场合报告过, 能成文得益于作者与合作者长期的合作, 特别是, 复旦大学的龚新高教授以及作者过去和现在的学生的共同探讨. 作者感谢刘芳、戴小英、陈华杰、方俊等博士和沈雪峰硕士对本文的初稿提出的修改意见.

参考文献

- 1 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学: 基本原理和从头计算法. 第二版. 北京: 科学出版社, 2009
- 2 周爱辉. 电子结构模型的数学基础. 中国科学院研究生院讲义, 北京: 中国科学院, 2010
- 3 Martin R. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2003
- 4 Saad Y, Chelikowsky J R, Shontz S M. Numerical methods for electronic structure calculations of materials. SIAM Rev, 2010, 52: 3-54
- 5 Le Bris C. Special Volume: Computational Chemistry. Handbook of Numerical Analysis, Vol. X. Amsterdam: North-Holland, 2003
- 6 Hunziker W, Sigal I M. The quantum N -body problem. J Math Phys, 2000, 41: 3448-3510
- 7 Simon B. Schrödinger operators in the twentieth century. J Math Phys, 2000, 41: 3523-3555
- 8 Reed M, Simon B. Methods of Modern Mathematical Physics, Vol. 4. New York: Academic Press, 1978
- 9 Yserentant H. Regularity and approximability of electronic wave functions. In: Lecture Notes Math, 2000. Berlin: Springer, 2010

- 10 Hopf H. Über die Abbildungen der dreidimensionalen Sphäre auf die Kugelfläche. *Math Ann*, 1931, 104: 637–665
- 11 Kato T. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Comm Pure Appl Math*, 1957, 10: 151–177
- 12 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous gas. *Phys Rev B*, 1964, 136: 864–871
- 13 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev A*, 1965, 140: 4743–4754
- 14 Eschrig H. *The Fundamentals of Density Functional Theory*. Leipzig: Eagle, 2003
- 15 Parr P G, Yang W T. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989
- 16 Cancès C, Le Bris C, Lions P L. Molecular simulation and related topics: Some open mathematical problems. *Nonlinearity*, 2008, 21: T165–T176
- 17 Le Bris C, Lions P L. From atoms to crystals: A mathematical journey. *Bull Amer Math Soc (NS)*, 2005, 42: 291–363
- 18 Fournais S, Hoffmann-Ostenhof M, Hoffmann-Ostenhof T, et al. The electron density is smooth away from the nuclei. *Comm Math Phys*, 2002, 228: 401–415
- 19 Fournais S, Hoffmann-Ostenhof M, Hoffmann-Ostenhof T, et al. Analyticity of the density of electronic wave functions. *Ark Mat*, 2004, 42: 87–106
- 20 Lieb E H. Density functionals for Coulomb systems. *Int J Quantum Chem*, 1983, 24: 243–277
- 21 Fournais S, Hoffmann-Ostenhof M, Hoffmann-Ostenhof T, et al. Positivity of the spherically averaged atomic one-electron density. *Math Z*, 2008, 259: 123–130
- 22 Liu X, Wen Z, Wang X, et al. On the analysis of the discretized Kohn-Sham density functional theory. *ArXiv:1402.5052*, 2014
- 23 Zhou A. Hohenberg-Kohn theorem for Coulomb type systems and its generalization. *J Math Chem*, 2012, 50: 2746–2754
- 24 Kryachko E S. Density functional theory and molecular interactions: Dispersion interaction. *Struct Bond*, 2013, 150: 65–96
- 25 Friesecke G, Goddard B D. Explicit large nuclear charge limit of electronic ground states for Li, Be, B, C, N, O, F, Ne and basic aspects of the periodic table. *SIAM J Math Anal*, 2009, 41: 631–664
- 26 Ralchenko Y, Jou F-C, Kelleher D E, et al. *NIST Atomic Spectra Database (Version 3.1.2)*. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2007
- 27 Lammert P E. Differentiability of Lieb functional in electronic density functional theory. *Int J Quantum Chem*, 2007, 107: 1943–1953
- 28 Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: The LDA+U method. *J Phys: Condens Matter*, 1997, 9: 767–808
- 29 He L, Liu F, Hautier G, et al. Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations. *Phy Rev B*, 2014, 89: 064305
- 30 Anantharman A, Cancès E. Existence of minimizers for Kohn-Sham models in quantum chemistry. *Ann Inst Henri Poincaré*, 2009, 26: 2425–2455
- 31 Onida G, Reining L, Rubio A. Electronic excitations: Density-functional versus many-body Green’s-function approaches. *Rev Modern Phys*, 2002, 74: 601–659
- 32 Runge E, Gross E K U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phy Rev Lett*, 1984, 52: 997–1000
- 33 Casida M E. Time-dependent density-functional response theory for molecules. In: *Recent Advances in Density Functional Methods*. Singapore: World Scientific, 1995, 155–189
- 34 Aryasetiawani F, Gunnarsson O. The GW method. *Rep Progr Phys*, 1998, 61: 237–312
- 35 Casida M E, Huix-Potlland M. Progress in time-dependent density-functional theory. *Annu Rev*, 2012, 63: 287–323
- 36 Beck T L. Real-space mesh techniques in density-function theory. *Rev Modern Phys*, 2000, 72: 1041–1080
- 37 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
- 38 Dai X, Zhou A. Three-scale finite element discretizations for quantum eigenvalue problems. *SIAM J Numer Anal*, 2008, 46: 295–324
- 39 Dai X, Gong X, Yang Z, et al. Finite volume discretizations for eigenvalue problems with applications to electronic structure calculations. *Multiscale Model Simul*, 2011, 9: 208–240
- 40 Fang J, Gao X, Zhou A. A Kohn-Sham equation solver based on hexahedral finite elements. *J Comput Phys*, 2012, 231: 3166–3180
- 41 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

- 42 Chen H, Dai X, Gong X, et al. Adaptive finite element approximations for Kohn-Sham models. *Multiscale Model Simul*, 2014, 12: 1828–1869
- 43 Zhang X, Zhu J, Wen Z, et al. Gradient type optimization methods for electronic structure calculations. *SIAM J Sci Comput*, 2014, 36: C265–C289
- 44 Fang J, Gao X, Zhou A. A symmetry-based decomposition approach to eigenvalue problems. *J Sci Comput*, 2013, 57: 638–669
- 45 Dai X, Gong X, Zhou A, et al. A parallel orbital-updating approach for electronic structure calculations. *ArXiv: 1405.0260*, 2014
- 46 Lin Q. Lower bound for all eigenvalues of the neutron transport equation. *Sci China Ser A*, 1964, 7: 2009–2010

Some open mathematical problems in electronic structure models and calculations

ZHOU Aihui

Abstract It is a very challenging topic to carry out electronic structure calculations of large systems fast and efficiently. The mathematical foundations and properties of electronic structure models play an important role in understanding, analyzing and designing computational methods for first-principles electronic structure calculations. In this paper, we shall present some open mathematical problems in the mathematical foundation of electronic structure models and the method and theory of electronic structure calculations.

Keywords electronic structure model, first-principle calculation, mathematical problem, eigenvalue

MSC(2010) 35P30, 35Q55, 65N25, 65N30, 81Q05, 81Q99

doi: 10.1360/N012014-00126