

类 Hartree-Fock 方程的数值方法^{*1)}

林霖²⁾

(加州大学伯克利分校数学系, 劳伦斯伯克利国家实验室, 美国伯克利, 加利福尼亚 94720)

摘要

本文的主要目的是介绍近年来大基组下的类 Hartree-Fock 方程数值求解的一些进展. 类 Hartree-Fock 方程出现在 Hartree-Fock 理论和含杂化泛函的 Kohn-Sham 密度泛函理论中, 是电子结构理论中一类重要的方程. 该方程在复杂的化学和材料体系的电子结构计算中有广泛地应用. 由于计算代价的原因, 类 Hartree-Fock 方程一般只被用在较小规模的量子体系 (含几十到几百个电子) 的计算. 从数学角度上讲, 类 Hartree-Fock 方程是一个非线性积分 - 微分方程组, 其计算代价主要来自于积分算子的部分, 也就是 Fock 交换算子. 通过发展和结合自适应压缩交换算子方法 (ACE), 投影的 C-DIIS 方法 (PC-DIIS) 方法, 以及插值可分密度近似方法 (ISDF), 我们大大降低了杂化泛函密度泛函理论的计算代价. 以含 1000 个硅原子的体系为例, 我们将平面波基组下的杂化泛函的计算代价降至接近不含 Fock 交换算子的半局域泛函计算的水平. 同时, 我们发现类 Hartree-Fock 方程的数学结构也为一类特征值问题的迭代求解提供了新的思路.

关键词: 类 Hartree-Fock 方程; 非线性特征值问题; 积分 - 微分算子; 量子化学; 电子结构理论; 密度泛函理论

MR (2010) 主题分类: 65F15, 65R20, 65Z05

1. 引言

电子结构领域的基础是多体薛定谔方程. 对一个含 N 个电子的量子体系, 该方程需要在 $3N$ 维空间中求解, 因此我们只能对很小的体系 (一般不超过十个电子) 严格求解多体薛定谔方程. Kohn-Sham 密度泛函理论 (DFT) ^[1,2] 是多体薛定谔方程的一种近似解法. 它可以求解较大规模的电子结构问题 (N 一般在几十到几千), 并且可以灵活处理从分子体系到周期体系等多种不同的物理与化学条件. 因此 Kohn-Sham 密度泛函理论是目前应用最广泛的电子结构理论, 其应用遍及计算物理、化学、材料等多个重要的科学与工程计算领域. Kohn-Sham 密度泛函理论的基础是 Hohenberg-Kohn 定理 ^[1] 和 Levy-Lieb 带约束极小化方法 ^[3,4]. 原则上, 我们可以找到一个普适的、只依赖于电子密度的交换关联泛函. 利用这个泛函, 通过求解一系列耦合的低维薛定谔方程, 我们可以得到量子多体问题基态的严格解. 然而这个普适的

* 2019年2月28日收到.

¹⁾ 基金项目: 美国国家自然科学基金 DMS-1652330, 美国能源部 DE-SC0017867 资助项目.

²⁾ 作者简介: 林霖, 加州大学伯克利分校数学系副教授, 劳伦斯伯克利国家实验室计算学部研究员. 2007年和2011年分别在北京大学和普林斯顿大学获学士和博士学位; 2011-2013年在劳伦斯伯克利国家实验室从事博士后研究工作. 主要研究领域为数值分析、计算量子化学、计算材料科学、多尺度建模和并行计算等方面. 曾获 DOE Early Career Award(2017-2022)、NSF CAREER Award(2017-2022)、SIAM Computational Science and Engineering (CSE) Early Career Prize(2017) 和 Alfred P. Sloan fellowship(2015-2017) 等. 截止目前, 在 SCI 期刊上发表学术论文 70 余篇.

交换关联泛函非常复杂. 到目前为止, 我们只知道这个泛函需要满足的一系列性质, 而不知道它的具体形式. 因此在实际应用中, Kohn-Sham 密度泛函理论的精度主要受限于交换关联泛函的逼近程度. 在过去几十年, 物理和化学领域已经在逼近交换关联泛函方面取得了巨大的进展. 从较早的局域密度近似 (LDA) [5,6] 开始, 广义梯度近似 (GGA) [7-9], 含动能密度的广义梯度近似 (meta-GGA) [10,11], 杂化泛函 [12-14], 随机相位近似 (RPA) [15,16], 严格关联电子近似 (SCE) [17,18], 范德华力泛函 [19,20] 等方法相继被提出并广泛应用到了实际体系的电子结构计算.

Perdew 等在 2001 年将已知的泛函进行了归类整理 [21]. 按照这个归类方法, 随着交换关联泛函复杂度的增加, 密度泛函理论的逼近精度也有系统性的改善. 在这里, 更复杂的泛函不只有更复杂的表示式, 而且可以直接影响 Kohn-Sham 方程的数学结构. 例如, LDA、GGA、meta-GGA 泛函要处理的是微分算子, 其对应的非线性方程也只依赖于电子密度. 这是目前最常见的 Kohn-Sham 方程, 而这类泛函被称为半局域泛函. 杂化泛函要求处理积分 - 微分算子, 其对应的非线性方程依赖于整个电子密度矩阵. 由于杂化泛函引入了 Fock 交换作用, 对应的 Kohn-Sham 方程和量子化学中的 Hartree-Fock 方程类似. 因此杂化泛函的 Kohn-Sham 方程也被称为类 Hartree-Fock 方程. 对于如过渡金属氧化物这类较复杂的体系, 相对于半局域泛函, 杂化泛函可以显著提高 Kohn-Sham 密度泛函理论的精度. 杂化泛函中最著名的例子是 Becke 等在 1990 年代提出的 B3LYP 杂化泛函, 并成为了量子化学中的“标准”泛函 (到目前为止, 根据 ISI Web of Science, B3LYP 泛函已经被引用超过 6 万次). RPA 等更复杂的泛函不止依赖于密度矩阵, 也需要非占据电子轨道的信息, 其严格定义需要用到多体格林函数理论. 杂化泛函和 RPA 等泛函也被称为非局域泛函.

本文主要讨论的是类 Hartree-Fock 方程的数值解法. 量子化学问题的数值方法的选择往往非常依赖于数值离散格式, 又称基组. 高斯基组 [22]、原子轨道基组 [23,24] 等方法通常可以以每原子 10 至 100 个基函数的代价来表示电子轨道, 对应的离散 Kohn-Sham 矩阵 (也叫 Fock 矩阵, 有别于下文提到的 Fock 交换矩阵) 的维度 (记作 N_b) 一般在几百到几万之间, 因此被称为小基组方法. 小基组方法的特点是任何单电子物理量, 如离散 Kohn-Sham 矩阵、密度矩阵等, 都可以被直接计算和存储. 在类 Hartree-Fock 方程的情况下, 计算的瓶颈往往利用计算双电子积分构造离散 Kohn-Sham 矩阵. 由于这一步的计算复杂度是 $O(N^4)$, 即使是使用了小基组, 类 Hartree-Fock 方程一般也只能求解较小的量子体系 (N 一般在几十到几百). 小基组方法的另外一个缺点是基组选择依赖于经验, 因此较难系统性地改善精度. 小基组方法主要在量子化学领域广泛使用. 相对于小基组方法而言, 量子物理与材料领域往往使用大基组方法, 如平面波方法 [25]、有限元方法 [26-29]、小波方法 [30] 等. 这类方法的优点是对于任意的系统, 其精度都可以通过控制一个或几个参数系统改善. 大基组方法的缺点是每原子的自由度往往在几百到几万甚至更多, 对应的 N_b 往往是几万到几百万. 因此离散 Kohn-Sham 矩阵和密度矩阵不能以稠密矩阵的方式存储在内存中. 这个性质使得大基组的数值方法和小基组有本质的不同. 大基组方法的思路 and 传统计算数学处理微分方程的方法更为接近. 另外随着计算机处理能力的提高和算法的改进, 大基组方法也被越来越广泛地应用. 因此本文着重讨论大基组下的类 Hartree-Fock 方程的解法.

2. 类 Hartree-Fock 方程

在 Born-Oppenheimer 近似下, Kohn-Sham 密度泛函理论目标是求解以下的含约束的极

小化问题:

$$E^{\text{KS}} = \inf_{\{\psi_i\}_{i=1}^N, \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}} \mathcal{F}^{\text{KS}}(\{\psi_i\}) + E_{\text{II}} \quad (2.1)$$

其中 $\{\psi_i\}_{i=1}^N$ 是 (占据的)Kohn-Sham 轨道并满足正交约束. 原子 - 原子相互作用能 E_{II} 只依赖于原子位置, 因此是一个与电子状态无关的常数. \mathcal{F}^{KS} 是电子部分的能量泛函

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{KS}}(\{\psi_i\}_{i=1}^N) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\Omega} |\nabla_{\mathbf{r}} \psi_i(\mathbf{r})|^2 \, \mathbf{d}\mathbf{r} + \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \, \mathbf{d}\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\Omega \times \Omega} \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, \mathbf{d}\mathbf{r} \, \mathbf{d}\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[P]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

其中右端第一项是电子的动能, 第二项是原子 - 电子相互作用能, 第三项是电子 - 电子库伦相互作用能 (也叫 Hartree 能), 也就是平均场意义下的电子相互作用能. 最后一项是交换关联能. 在半局域泛函和杂化泛函中, 其定义依赖于密度矩阵 $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}')$. 电子密度可以由密度矩阵在实空间表示的对角元直接得到:

$$\rho(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

计算区域 Ω 可以是全空间 \mathbb{R}^3 , 也可以是有限的区域. 为了简化起见, 我们忽略了电子的自旋自由度, 以及对 Ω 具体的边界条件的讨论. 同样为了简化记号, 我们在以下的讨论中不再显式地写出积分区域 Ω . 杂化泛函的交换关联能通常有如下的表示:

$$E_{\text{xc}}[P] = E_{\text{c}}[\rho] + (1 - \alpha)E_{\text{x}}[\rho] + \alpha E_{\text{x}}^{\text{EX}}[P]. \quad (2.3)$$

在这里 $0 \leq \alpha \leq 1$ 是一个调节 Fock 交换能, 又叫精确交换能 (EX) 的参数. E_{x} 和 E_{c} 来自 LDA 或 GGA 的交换和关联能近似, 它们只依赖于电子密度 ρ . $E_{\text{x}}^{\text{EX}}[P]$ 是依赖于密度矩阵的 Fock 交换能:

$$E_{\text{x}}^{\text{EX}}[P] = -\frac{1}{2} \iint |P(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \, \mathbf{d}\mathbf{r} \, \mathbf{d}\mathbf{r}', \quad (2.4)$$

其中 $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 是电子 - 电子作用的积分核. 在屏蔽的 Fock 交换作用理论中^[14] $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \text{erfc}(\alpha_s |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ 对应的是屏蔽的库伦相互作用, 而 α_s 是一个调节屏蔽长度的参数. 当 $\alpha_s = 0$ 时, $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ 成为标准的库伦相互作用.

Kohn-Sham 方程是极小化问题 (2.1) 对应的 Euler-Lagrange 方程, 也就是类 Hartree-Fock 方程:

$$\begin{aligned} H[P]\psi_i &= \left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{ext}} + V_{\text{Hxc}}[\rho] + \alpha V_{\text{x}}^{\text{EX}}[P] \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \\ \int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) \, \mathbf{d}\mathbf{r} &= \delta_{ij}, \quad P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (2.5)$$

这里 V_{Hxc} 包括 Hartree 势 $\int \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \, \mathbf{d}\mathbf{r}'$, 以及只依赖于电子密度 ρ 的交换关联势. $V_{\text{x}}^{\text{EX}}[P]$ 来自 Fock 交换能 $E_{\text{x}}^{\text{EX}}[P]$:

$$V_{\text{x}}^{\text{EX}}[P](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -P(\mathbf{r}, \mathbf{r}')K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2.6)$$

类 Hartree-Fock 方程是一个积分 - 微分非线性方程组, 其中离散 Kohn-Sham 矩阵 $H[P]$ 没有事先给定的形式, 而只能通过自洽场迭代 (SCF) 得到.

Fock 交换算子 $V_x^{\text{EX}}[P]$ 是一个半负定的自伴算子. 它由 P 和 K 的 Hadamard 乘积得到. 虽然密度矩阵 P 的秩只有 N (N 为电子数), $V_x^{\text{EX}}[P]$ 的秩要大得多. 在大基组的情况下, Kohn-Sham 方程必须通过迭代方法求解^[31]. 每步迭代要求将离散 Kohn-Sham 矩阵作用在所有占据轨道 $\{\psi_i\}_{i=1}^N$ 上. 因此对于类 Hartree-Fock 方程, 我们无法也不需要 $V_x^{\text{EX}}[P]$ 作为稠密矩阵存在内存中, 而只需要将 $V_x^{\text{EX}}[P]$ 作用于占据轨道:

$$(V_x^{\text{EX}}[P]\psi_j)(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r}) \int K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_i^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (2.7)$$

在这里 $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}')$. 在自洽场迭代收敛之前, 表示 P 的轨道和要求的占据轨道 $\{\psi_i\}_{i=1}^N$ 不一定相同. 因此我们使用不同的记号 ($\{\varphi_i\}$) 和 ($\{\psi_j\}$) 来区别这两种占据轨道. 对于每个 ψ , 由于积分核 K 的卷积形式, 积分 $\int K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_i^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ 可以通过求解 N 个类泊松方程得到. 以平面波方法为例, 如果实空间离散的格点数为 N_g , 使用快速 Fourier 变换 (FFT), 每个类泊松方程求解的代价为 $\mathcal{O}(N_g \log N_g)$. 在电子结构理论的计算中, 表示每个原子需要的自由度可以看作一个常数, 因此有 $N_g \sim \mathcal{O}(N)$, 所以 $V_x^{\text{EX}}[P]$ 作用于所有占据轨道的代价为 $\mathcal{O}(N_g \log N_g N^2) \sim \mathcal{O}(N^3)$. 在第 1 节中, 我们提到过使用小基组求解类 Hartree-Fock 方程的计算代价是 $\mathcal{O}(N^4)$. 假设内迭代次数与 N 无关, 那么当 N 足够大时, 使用大基组甚至可能比使用小基组更快地求解类 Hartree-Fock 方程. 然而, 在常规的计算方法中, $V_x^{\text{EX}}[P]$ 作用于占据轨道所需的计算时间往往占总计算时间的 95% 以上. 这就意味着对同样的量子体系, 杂化泛函 DFT 的求解时间是半局域泛函 DFT 求解时间的 20 倍以上. 这大大限制了杂化泛函在复杂体系中的应用.

为了减小类 Hartree-Fock 方程的计算代价, 一种办法是使用大规模的并行计算. 这是因为在每步迭代需要求解 N^2 个独立的类泊松方程. 因此若不计通信代价, 我们可以使用 $\mathcal{O}(N^2)$ 个处理器并行求解^[32,33]. 也就是说, 当 $N = 1000$ 时, 原则上可使用约 10^6 个处理器求解类 Hartree-Fock 方程. 然而, 除了需要大量的计算资源外, 大规模并行计算的缺点是除了作用 $V_x^{\text{EX}}[P]$ 的部分, Kohn-Sham 方程求解的其它模块至多有效使用几千个处理器. 因此这样的大规模并行计算并不能完全有效的使用计算资源.

另一类减小计算代价的方法是使用局域化原理^[34,35]. 利用对占据电子轨道进行线性组合得到 Wannier 函数, $V_x^{\text{EX}}[P]$ 作用于 Wannier 函数的代价可以降为 $\mathcal{O}(N)$, 也就是线性标度. 线性标度法主要应用于大能隙的绝缘体体系^[36,37]. 对于半导体和金属体系, Wannier 函数在实空间的衰减速度往往过慢, 因此线性标度法也不再适用.

本文主要从三个角度讨论如何降低类 Hartree-Fock 方程计算代价: 自适应压缩交换算子方法 (ACE), 投影的 C-DIIS 方法 (PC-DIIS) 方法, 以及插值可分密度近似方法 (ISDF). 这些方法既可以应用在绝缘体, 也可以应用在半导体和金属体系中. 出于篇幅的考虑, 我们只在这里给出一个数值算例来说明算法的有效性. 对于含 1000 个硅原子的体系 (图 1), 使用 PWDFT 软件包 (DGDFE 软件包^[38] 中的一个子模块) 和 2000 个 CPU 并行计算, 从随机初值出发, GGA 泛函收敛所需要的计算时间是 360 秒. 从 GGA 泛函收敛的结果出发, 使用传统的算法进行 HSE 杂化泛函^[14] 计算所需的时间是 12425 秒. 对于这个体系, 如果使用 ACE 方法加速, 收敛所需要的时间是 1659 秒. 如果同时使用 ACE/ISDF/PC-DIIS, 所需要的时间降至 280 秒. 因此对这个体系, 我们已经将杂化泛函的计算代价降至了 GGA 泛函计算的水平.

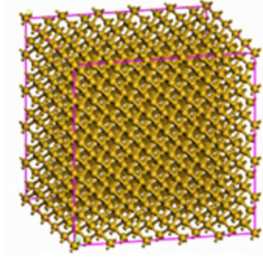


图 1 包含 1000 个硅原子的超元胞

3. 自适应压缩交换算子方法 (ACE)

在类 Hartree-Fock 方程的求解过程中, 每步 SCF 迭代需要再使用如 Davidson 方法^[39]等迭代法求解线性化后的方程 (2.5) (在这里线性化指的固定 P 得到的线性特征值问题). 而每步内迭代都需要作用 Fock 交换算子, 也就需要求解 N^2 个类泊松方程. 然而, 每步内迭代对于电子轨道的更新是比较小的, 所以每次作用 Fock 交换算子得到的信息应该可以更有效地使用. 在第 2 节中我们提到, Fock 交换算子不是一个低秩算子. 自适应压缩交换算子方法 (ACE)^[40] 的想法是构造一个对 Fock 交换算子的秩 N 逼近 \tilde{V}_x^{EX} . 由于 \tilde{V}_x^{EX} 的秩远低于 V_x^{EX} 的秩, 我们只要求这两个算子作用在占据轨道上得到的值应该相同.

为了介绍 ACE 方法, 我们先考虑如下的线性特征值问题

$$(A + B)v_i = \lambda_i v_i, \quad i = 1, \dots, N. \quad (3.1)$$

其中 $A, B \in \mathbb{C}^{N_b \times N_b}$ 是厄米矩阵. 在这里 N_b 是离散 Kohn-Sham 矩阵的维度. 在前文提到的平面波基组中, N_b 约等于实空间离散的格点数 N_g . 我们的目标是计算最低的 N 个特征对 (λ_i, v_i) , 并假设能隙 $\lambda_g := \lambda_{N+1} - \lambda_N > 0$. 在这里 B 可以看成是 Fock 交换算子, 而 A 是离散 Kohn-Sham 矩阵除去 B 的部分. 我们假设 B 是负定矩阵 (记作 $B \prec 0$), 并且矩阵 A 的谱半径 $\|A\|_2$ 远大于 $\|B\|_2$, 但矩阵向量运算 Bv 的代价要远大于 Av 的代价. 这是由于 A 离散自一个无界的微分算子. 而 B 离散自 Fock 交换算子, 是一个有界的积分算子.

在使用迭代法求解特征值问题 (3.1) 的过程中, 定义 $V = [v_1, \dots, v_N]$, 我们先计算矩阵 $W = [w_1, \dots, w_N]$, 其中 $w_i := Bv_i$. 自适应压缩的思想是构造如下的矩阵:

$$\tilde{B}[V] = W(W^*V)^{-1}W^*. \quad (3.2)$$

$\tilde{B}[V]$ 是秩 N 的厄米矩阵, 并满足

$$\tilde{B}[V]V = W(W^*V)^{-1}W^*V = W = BV. \quad (3.3)$$

因此对给定的 V , $\tilde{B}[V]$ 作用在 $\text{span } V$ 上等价于 B , 因此被称为 B 的自适应压缩. 特别的, $\tilde{B}[V]$ 是满足 (3.3) 的唯一的厄米、秩 N 的矩阵.

假设第 k 步迭代的近似特征向量是 $V^{(k)}$, 其对应的自适应压缩算子是 $\tilde{B}[V^{(k)}]$. ACE 方法求解如下的不动点问题

$$(A + \tilde{B}[V^{(k)}])v_i^{(k+1)} = \lambda_i^{(k+1)} v_i^{(k+1)}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (3.4)$$

假设不动点问题收敛, 其特征向量为 V , 那么根据 $\tilde{B}[V]V = BV$, ACE 方法可以得到精确的特征值和特征向量. 对于给定的 k , 方程 (3.4) 还是要通过迭代法求解. 然而, 相比于一般的特

征值解法, ACE 方法把矩阵向量运算 Av 和 Bv 的操作区分开来, 从而减小了 Bv 运算的次数来减小计算量.

回到类 Hartree-Fock 方程, 我们先把 V_x^{EX} 作用在当前的占据轨道 $\{\varphi_i\}_{i=1}^N$ 上:

$$W_i(\mathbf{r}) = (V_x^{\text{EX}}[\{\varphi\}]\varphi_i)(\mathbf{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (3.5)$$

那么

$$\tilde{V}_x^{\text{EX}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i,j=1}^N W_i(\mathbf{r})(M^{-1})_{ij}W_j^*(\mathbf{r}'), \quad (3.6)$$

其中

$$M_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r})W_j(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (3.7)$$

ACE 方法可以大大减少 Fock 交换算子的作用次数. 该方法已经被如 Quantum ESPRESSO [41,42], PWMat [43] 等电子结构软件包所采用.

从数值分析的角度, 一个自然的问题是不动点问题 (3.4) 是否收敛到原问题 (3.1) 的解. 如果收敛的话, 收敛速度是否会有提高. 我们对这个问题得到了正面的答案 [44]: 令 $P^{(k)} = V^{(k)}(V^{(k)})^*$, $P = VV^*$, 那么不动点迭代问题 (3.4) 有如下的局部收敛性质:

$$\|P - P^{(k)}\|_2 \lesssim \gamma^k \|P - P^{(0)}\|_2, \quad \text{在这里 } \gamma \leq \frac{\|B\|_2}{\|B\|_2 + \lambda_g}. \quad (3.8)$$

值得指出的是, 局部收敛速度只依赖于 $\|B\|_2$, λ_g , 而与 A 的谱半径无关. 基于局步收敛的分析, 我们还得到了更一般的全局收敛结果: 对于几乎所有的 A, B 和初值 $V^{(0)}$, ACE 方法有全局收敛性 [44].

4. 投影的 C-DIIS 方法 (PC-DIIS)

在量子化学领域中, 应用最广泛的 SCF 迭代方法是 Pulay 在 1980 年代提出的交换子-迭代子空间中直接求逆 (C-DIIS) 方法 [45]. 对于线性问题, DIIS 方法与数值代数中熟知的 GMRES 方法有直接的联系 [46,47]. C-DIIS 方法的优点是经验上收敛速度快 (虽然不能保证收敛), 其缺点是需要直接存储离散 Kohn-Sham 矩阵、密度矩阵, 以及它们的对易子的信息:

$$R[P] = H[P]P - PH[P]. \quad (4.1)$$

在第 2 节中我们提到, 在大基组的情况下, 这些矩阵是不能以稠密的形式存储的. 因此尽管主流的量子化学软件都实现了 C-DIIS 方法, 该方法在量子物理和材料领域很少使用. 在大基组中更常用的是嵌套 SCF 迭代的方法 [42], 其收敛速度相比半局限泛函的单层 SCF 迭代方法要慢一些. 在 [48] 中, 我们提出了投影的 C-DIIS 方法 (PC-DIIS), 使得类 C-DIIS 方法可以被用于求解大基组下的类 Hartree-Fock 方程.

类似于 C-DIIS 方法, PC-DIIS 方法的基本想法是使用几步迭代中对易子 $R[P]$ 的信息得到最优的混合系数, 从而混合前几步 $H[P]$ 或 P 的信息得到新的矩阵. 由于 P 是一个秩 N 矩阵, 一个自然的想法是使用 Kohn-Sham 轨道 $\Psi = [\psi_1, \dots, \psi_N]$ 作为混合变量进行迭代. 然而 Kohn-Sham 轨道来自于 Kohn-Sham 特征值问题的解. 因此每一个特征向量 ψ_i 乘以任意的单位复数 $e^{i\theta}$, $\theta \in \mathbb{R}$ 依然是特征向量, 这个复数也不改变密度矩阵. 更一般的, 如果考虑酉矩阵 $U \in \mathbb{C}^{N \times N}$, 那么 Ψ 与 ΨU 对应于同样的密度矩阵. 在量子物理中, 这个自由度 U 被称为规

范. 由于规范可以是任意的, 如果混合变量依赖于规范, 那么从一步迭代到下一步迭代中的混合变量就不一定就连续性, 也就不能有效地插值.

为了解决这个问题, PC-DIIS 的想法是选择通过选择一个参考矩阵 $\Phi_{\text{ref}} \in \mathbb{C}^{N_b \times N}$ 来得到规范不变的混合变量:

$$\Phi = P\Phi_{\text{ref}} = \Psi(\Psi^*\Phi_{\text{ref}}). \quad (4.2)$$

在这里 $\Phi \in \mathbb{C}^{N_b \times N}$ 和 Ψ 有相同的存储代价. 由于 P 是规范不变的, Φ_{ref} 是一个固定的矩阵, 所以 Φ 也是规范不变的. 参考矩阵 Φ_{ref} 原则上可以任意选取, 其必要条件是在每步迭代中 Φ 应该是一个列满秩的矩阵. 类 Hartree-Fock 方程的计算往往使用半局域泛函的解作为初始值, 所以我们可以方便地选取所对应的 Kohn-Sham 轨道作为 Φ_{ref} . 在这个时候, P 也可以由 Φ 和重构出来:

$$P = \Phi(\Phi^*\Phi)^{-1}\Phi^*. \quad (4.3)$$

在这个意义上, P 和 Φ 一一对应, 并含有同样的信息.

在 PC-DIIS 方法中, 第 $k+1$ 步迭代中的 Φ 可以由前 $\ell+1$ 步的信息 $\Phi_{k-\ell}, \dots, \Phi_k$ 作线性组合得到:

$$\tilde{\Phi}_{k+1} = \sum_{j=k-\ell}^k \alpha_j \Phi_j. \quad (4.4)$$

为了得到混合系数 $\{\alpha_j\}$, C-DIIS 假设对易子也可以由前 $\ell+1$ 步的对易子作同样的线性组合得到: $R := \sum_{j=k-\ell}^k \alpha_j R_{\Phi_j}$. 在电子结构计算中, ℓ 的取值一般为 $5 \sim 20$. 为了减小计算量, PC-DIIS 进一步假将对易子也投影到参考矩阵 Φ_{ref} 上:

$$R_{\Phi} = H[P]P\Phi_{\text{ref}} - PH[P]\Phi_{\text{ref}} = (H[P]\Psi)(\Psi^*\Phi_{\text{ref}}) - \Psi((H[P]\Psi)^*\Phi_{\text{ref}}). \quad (4.5)$$

然后求解如下的最小二乘问题得到 $\{\alpha_j\}$

$$\min_{\{\alpha_j\}} \left\| \sum_{j=k-\ell}^k \alpha_j R_{\Phi_j} \right\|_F^2, \quad \text{s.t.} \quad \sum_{j=k-\ell}^k \alpha_j = 1 \quad (4.6)$$

在整个计算过程中, 我们不需要将 P, R, H 作为稠密矩阵存储, 而只需要将 H 作用在 Ψ 上. 因此所有的操作只涉及到 $N_b \times N$ 和 $N \times N$ 大小的矩阵, 满足大基因组计算的要求.

尽管 C-DIIS 方法在量子化学领域取得了很大的成功, 其收敛性和收敛速度的分析目前仍有很大困难. 因此我们也无法给出 PC-DIIS 的收敛性分析. 然而, 当参考矩阵 Φ_{ref} 选取为自洽迭代收敛后的轨道 Ψ 的时候, 如果对角矩阵 Λ 表示其对应的特征值, 那么投影的对易子可以表示为

$$R_{\Phi} = H[P]\Psi - \Psi\Lambda. \quad (4.7)$$

也就是说, 投影的对易子可以看作是推广意义上的特征值问题的残量. 我们知道在线性特征值问题的迭代解法中, 残量极小化是一个重要的工具. 这在一个侧面上解释了 PC-DIIS 在实际数值计算中的有效性.

5. 插值可分密度近似方法 (ISDF)

上文中的 ACE 和 PC-DIIS 方法的目的是通过改过迭代计算的方法, 无损地提高计算效率. 根据方程 (2.7), 类 Hartree-Fock 方程的主要的计算代价是对轨道每个轨道对 $\{\varphi_i^*(\mathbf{r})\psi_j$

$(\mathbf{r})\}_{i,j=1}^N$ 求解类泊松方程. 但是对大体系而言, 这 N^2 个轨道对所含的信息可能是冗余的. 假设每个轨道可以表示在由 N_g 个格点组成的网格上, 以及 $N_g \sim N$. 那么当 N 充分大时, 轨道对的数目就会大于格点的数目 ($N^2 > N_g$). 而每一个轨道对又是表示在同样的网格上, 因此轨道对必然含有冗余的信息. 上面的讨论是基于最坏情况的估计. 如果 $\{\varphi_i\}, \{\psi_j\}$ 是光滑的函数, 那么轨道对对应的矩阵的奇异值的衰减速度会快的多^[49]. 在量子化学中, 一个常用的压缩方法是密度近似^[50, 51], 它可以看成是对轨道对进行奇异值分解, 然后保留重要的奇异值和奇异向量. 但密度近似的计算复杂度是 $\mathcal{O}(N^4)$, 其代价高于求解类 Hartree-Fock 方程的计算复杂度.

插值可分密度近似方法 (ISDF)^[52, 53] 的思想是使用如下的格式对轨道对进行逼近:

$$\varphi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mu=1}^{N_\mu} \varphi_i^*(\hat{\mathbf{r}}_\mu)\psi_j(\hat{\mathbf{r}}_\mu)\zeta_\mu(\mathbf{r}). \quad (5.1)$$

在这里插值点 $\{\hat{\mathbf{r}}_\mu\}_{\mu=1}^{N_\mu}$ 是实空间网格 $\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^{N_g}$ 的一个子集, 而 $\{\zeta_\mu(\mathbf{r})\}_{\mu=1}^{N_\mu}$ 是在实空间网格上定义的插值向量. 对于光滑的轨道对, 插值向量的数目 $N_\mu \sim \mathcal{O}(N)$ 并且可以远小于 N_g . 特别的, ISDF 的数值表现并不依赖于能隙的大小^[54], 这是该方法与局域化等只对绝缘体有效的方法的重要的不同点. 插值点和插值向量有多种不同的选取方法, 如随机的选主元的 QR 分解方法, 最小二乘方法, 和 K-平均聚类方法等. 这些方法的计算代价只有 $\mathcal{O}(N^3)$, 因此可以被应用到较大规模的体系中. 由于篇幅限制, 关于这些方法的详细介绍以及对逼近误差的影响, 我们请读者参考^[52, 54, 55].

使用 ISDF 分解, 我们只需要对插值向量 $\{\zeta_\mu(\mathbf{r})\}_{\mu=1}^{N_\mu}$ 求解类泊松方程, 然后将对应的解做线性组合得到对轨道对的类泊松方程解:

$$\begin{aligned} (V_x^{\text{EX}}[P]\psi_j)(\mathbf{r}) &\approx - \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=1}^{N_\mu} \varphi_i(\mathbf{r}) \left(\int K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \zeta_\mu(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right) \varphi_i^*(\hat{\mathbf{r}}_\mu)\psi_j(\hat{\mathbf{r}}_\mu) \\ &:= - \sum_{\mu=1}^{N_\mu} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}}_\mu) V_\mu^\zeta(\mathbf{r}) \psi_j(\hat{\mathbf{r}}_\mu), \end{aligned} \quad (5.2)$$

其中 $V_\mu^\zeta(\mathbf{r}) = \int K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \zeta_\mu(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$.

ISDF 格式也可以自然地与 ACE 和 PC-DIIS 方法结合使用. 在与 ACE 方法结合使用时, 我们注意到在方程 (3.7) 中, 矩阵 M 应该是一个负定的厄米矩阵. 由于 ISDF 是有损压缩, 如果直接使用 (3.7) 式计算, 得到的矩阵 M 不保证是厄米的. 这会影响方法的数值稳定性. 由于 M 使用轨道对向 $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 两边做内积得到, 我们可以对两边的轨道对同时做 ISDF 分解来克服这个问题:

$$\begin{aligned} M_{ij} &\approx - \sum_{l=1}^N \sum_{\mu, \nu=1}^{N_\mu} \left(\int \zeta_\mu^*(\mathbf{r}) K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \zeta_\nu(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right) \varphi_l(\mathbf{r}_\mu) \varphi_l^*(\mathbf{r}_\nu) \psi_i^*(\mathbf{r}_\mu) \psi_j(\mathbf{r}_\nu) \\ &= - \sum_{\mu, \nu=1}^{N_\mu} \left(\int \zeta_\mu^*(\mathbf{r}) K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \zeta_\nu(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right) P(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{r}_\nu) \psi_i^*(\mathbf{r}_\mu) \psi_j(\mathbf{r}_\nu) \\ &:= \sum_{\mu, \nu=1}^{N_\mu} \psi_i^*(\mathbf{r}_\mu) \widetilde{M}_{\mu\nu} \psi_j(\mathbf{r}_\nu), \end{aligned} \quad (5.3)$$

由于 \widetilde{M} 是负定的厄米阵, 方程 (5.3) 定义的 M 也是负定的厄米阵, 因此满足 ACE 方法需要的条件.

6. 结 论

作为迄今为止最重要的电子结构理论, 密度泛函理论既是一门相对成熟的学科, 又在不断的发展中. 虽然在 1990 年代初量子化学领域已经意识到杂化泛函的重要性, 由于计算量的限制, 杂化泛函只在最近十年才开始在材料领域中被较为广泛地应用. 本文讨论的是杂化泛函对应的类 Hartree-Fock 方程的数值解法, 并主要局限于我们在过去几年中在这个方向的工作. 对于大基组的情形, 类 Hartree-Fock 方程的主要困难来自于需要频繁地将 Fock 交换算子作用在所有的占据轨道上. 这个困难可以从三个角度来理解: Fock 交换算子作用在占据轨道的信息没有被充分利用; 嵌套 SCF 迭代方法收敛速度较慢; Fock 交换算子的作用包含冗余的计算. 针对这三个角度, 我们提出的解决方法是: 用自适应压缩交换算子方法 (ACE) 构造低秩逼近减少 Fock 交换算子的作用次数; 用投影的 C-DIIS 方法 (PC-DIIS) 方法将嵌套 SCF 迭代变成单层 SCF 迭代加速收敛; 使用插值可分密度近似方法 (ISDF) 减少冗余计算. 以广泛使用的平面波基组为例, 计算结果表明三种方法相结合, 我们可以把大体系 (含几千个电子的系统) 杂化泛函计算的代价降至半局域泛函计算的水平. 除了以上的工作, 最近通过 GPU 加速的方法^[56], 以及不使用自洽场迭代的拟牛顿优化算法^[57]等方法也并证明是有效的降低杂化泛函计算代价的方法. 我们希望这些进展可以加速杂化泛函在复杂的量子体系中的应用.

参 考 文 献

- [1] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys. Rev.*, 1964, 136: B864–B871.
- [2] Kohn W, Sham L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, 140: A1133–A1138.
- [3] Levy M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1979, 76: 6062–6065.
- [4] Lieb E H. Density functional for Coulomb systems [J]. *Int J. Quantum Chem.*, 1983, 24: 243.
- [5] Ceperley D M, Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45: 566–569.
- [6] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. *Phys. Rev. B*, 1981, 23: 5048–5079.
- [7] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 37: 785–789.
- [8] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior [J]. *Phys. Rev. A*, 1988, 38: 3098–3100.
- [9] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3865–3868.
- [10] Staroverov V N, Scuseria G E, Tao J, Perdew J P. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, 119: 12129–12137.
- [11] Sun J, Ruzsinszky A, Perdew J P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115: 036402.
- [12] Becke A D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98: 5648.

- [13] Perdew J P, Ernzerhof M, Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations [J]. *J. Chem. Phys.*, 1996, 105: 9982–9985.
- [14] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, 118(18): 8207–8215.
- [15] Ren X, Rinke P, Joas C, Scheffler M. Random-phase approximation and its applications in computational chemistry and materials science [J]. *J. Mater. Sci.*, 2012, 47: 7447–7471.
- [16] Zhang I Y, Rinke P, Scheffler M. Wave-function inspired density functional applied to the H_2 / H_2^+ challenge [J]. *New J. Phys.*, 2016, 18: 073026.
- [17] Seidl M, Gori-Giorgi P, Savin A. Strictly correlated electrons in density-functional theory: A general formulation with applications to spherical densities [J]. *Phys. Rev. A*, 2007, 75: 042511.
- [18] Malet F, Gori-Giorgi P. Strong Correlation in Kohn-Sham Density Functional Theory [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109: 246402.
- [19] Dion M, Rydberg H, Schröder E, Langreth D C, Lundqvist B I. Van der Waals density functional for general geometries [J]. *Physical Rev. Lett.*, 2004, 92: 246401.
- [20] Tkatchenko A, Scheffler M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102: 073005.
- [21] Perdew J P, Schmidt K. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy [C]. In *AIP Conference Proceedings*, pages 1–20, 2001.
- [22] Dunning T H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen [J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90: 1007–1023.
- [23] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, 14: 2745–2779.
- [24] Blum V, Gehrke R, Hanke F, Havu P, Havu V, Ren X, Reuter K, Scheffler M. Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals [J]. *Comput. Phys. Commun.*, 2009, 180: 2175–2196.
- [25] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54: 11169–11186.
- [26] Tsuchida E, Tsukada M. Electronic-structure calculations based on the finite-element method [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, 52: 5573–5578.
- [27] Suryanarayana P, Gavani V, Blesgen T, Bhattacharya K, Ortiz M. Non-periodic finite-element formulation of Kohn-Sham density functional theory [J]. *J. Mech. Phys. Solids*, 2010, 58: 258–280.
- [28] Bao G, Hu G, Liu D. An h -adaptive finite element solver for the calculations of the electronic structures [J]. *J. Comput. Phys.*, 2012, 231: 4967–4979.
- [29] Chen H, Dai X, Gong X, He L, Zhou A. Adaptive Finite Element Approximations for Kohn–Sham Models [J]. *Multiscale Model. Simul.*, 2014, 12: 1828–1869.
- [30] Genovese L, Neelov A, Goedecker S, Deutsch T, Ghasemi S A, Willand A, Caliste D, Zilberberg O, Rayson M, Bergman A, Schneider R. Daubechies wavelets as a basis set for density functional pseudopotential calculations [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129: 014109.
- [31] Payne M C, Teter M P, Allen D C, Arias T A, Joannopoulos J D. Iterative minimization techniques for *ab initio* total energy calculation: molecular dynamics and conjugate gradients [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1992, 64: 1045–1097.
- [32] Duchemin I, Gygi F. A scalable and accurate algorithm for the computation of Hartree–Fock

- exchange [J]. *Comput. Phys. Commun.*, 2010, 181: 855–860.
- [33] Valiev M, Bylaska E J, Govind N, Kowalski K, Straatsma T P, Dam H J J V, Wang D, Nieplocha J, Apra E, Windus T L, Jong W D. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations [J]. *Comput. Phys. Commun.*, 2010, 181: 1477–1489.
- [34] Kohn W. Density Functional and Density Matrix Method Scaling Linearly with the Number of Atoms [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76: 3168–3171.
- [35] Goedecker S. Linear scaling electronic structure methods [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1999, 71: 1085–1123.
- [36] Wu X, Selloni A, Car R. Order-N implementation of exact exchange in extended insulating systems [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 79(8): 085102.
- [37] Dawson W, Gygi F. Performance and Accuracy of Recursive Subspace Bisection for Hybrid DFT Calculations in Inhomogeneous Systems [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, 11: 4655–4663.
- [38] Hu W, Lin L, Yang C. DGDFT: A massively parallel method for large scale density functional theory calculations [J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, 143: 124110.
- [39] Davidson E. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices [J]. *J. Comput. Phys.*, 1975, 17: 87–94.
- [40] Lin L. Adaptively Compressed Exchange Operator [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2016, 12: 2242.
- [41] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I, Corso A D, de Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen A P, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch R M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, 21: 395502–395520.
- [42] Carnimeo I, Baroni S, Giannozzi P. Fast hybrid density-functional computations using plane-wave basis sets [J]. *Electronic Structure*, 2018.
- [43] Jia W, Fu J, Cao Z, Wang L, Chi X, Gao W, Wang L W. Fast plane wave density functional theory molecular dynamics calculations on multi-GPU machines [J]. *J. Comput. Phys.*, 2013, 251: 102–115.
- [44] Lin L, Lindsey M. Convergence of adaptive compression methods for Hartree-Fock-like equations [J]. *Commun. Pure Appl. Math.*, 2019, 72: 0451.
- [45] Pulay P. Improved SCF Convergence Acceleration [J]. *J. Comput. Chem.*, 1982, 3: 54–69.
- [46] Saad Y, Schultz M H. GMRES: A generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems [J]. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 1986, 7: 856–869.
- [47] Fang H R, Saad Y. Two classes of multisection methods for nonlinear acceleration [J]. *Numer. Linear Algebra Appl.*, 2009, 16: 197–221.
- [48] Hu W, Lin L, Yang C. Projected Commutator DIIS Method for Accelerating Hybrid Functional Electronic Structure Calculations [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, 13: 5458.
- [49] Lu J, Sogge C D, Steinerberger S. Approximating pointwise products of Laplacian eigenfunctions [M], 2018. preprint, arXiv:1811.10447.
- [50] Aquilante F, Pedersen T B, Lindh R. Low-cost evaluation of the exchange Fock matrix from Cholesky and density fitting representations of the electron repulsion integrals [J]. *J. Chem. Phys.*, 2007, 126: 194106.

- [51] Ren X, Rinke P, Blum V, Wieferink J, Tkatchenko A, Sanfilippo A, Reuter K, Scheffler M. Resolution-of-identity approach to Hartree-Fock, hybrid density functionals, RPA, MP2 and GW with numeric atom-centered orbital basis functions [J]. *New J. Phys.*, 2012, 14: 053020.
- [52] Lu J, Ying L. Compression of the electron repulsion integral tensor in tensor hypercontraction format with cubic scaling cost [J]. *J. Comput. Phys.*, 2015, 302: 329.
- [53] Lu J, Ying L. Fast algorithm for periodic density fitting for Bloch waves [J]. *Ann. Math. Sci. Appl.*, 2016, 1: 321–339.
- [54] Hu W, Lin L, Yang C. Interpolative separable density fitting decomposition for accelerating hybrid density functional calculations with applications to defects in silicon [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, 13: 5420.
- [55] Dong K, Hu W, Lin L. Interpolative separable density fitting through centroidal Voronoi tessellation with applications to hybrid functional electronic structure calculations [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2018, 14: 1311.
- [56] Ratcliff L E, Degomme A, Flores-Livas J A, Goedecker S, Genovese L. Affordable and accurate large-scale hybrid-functional calculations on GPU-accelerated supercomputers [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2018, 30: 095901.
- [57] Hu J, Jiang B, Lin L, Wen Z, Yuan Y. Structured Quasi-Newton Methods for Optimization with Orthogonality Constraints [J]. *arXiv:1809.00452*, 2018.

NUMERICAL METHODS FOR HARTREE-FOCK-LIKE EQUATIONS

Lin Lin

(Department of Mathematics, University of California, Berkeley, and Computational Research Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, USA)

Abstract

The main goal of this paper is to introduce some recent developments of numerical methods for solving Hartree-Fock-like equations in the context of large basis sets. Hartree-Fock-like equations are an important type of equations in electronic structure theory. They appear in the Hartree-Fock theory, as well as the Kohn-Sham density functional theory with hybrid exchange-correlation functionals, and are widely used in electronic structure calculations of complex chemical and materials systems. Because of its high computational cost, Hartree-Fock-like equations are typically only used in systems consisting of tens to hundreds of electrons. From a mathematical perspective, Hartree-Fock-like equations are a system of nonlinear integro-differential equations. The computational cost is mainly due to the integral operator part, namely the Fock exchange operator. Through the development of the adaptive compression method (ACE), the projected commutator-direct inversion in the iterative subspace (PC-DIIS) method, and the interpolative separable density fitting (ISDF) method, we demonstrate that the cost of Kohn-Sham density functional theory calculations with hybrid functionals can be significantly reduced. Using a silicon system with 1000 atoms for example, we have reduced the cost of hybrid functional calculations with a planewave

basis set to a level that is close to the cost of semi-local functional calculations, which do not involve the Fock exchange operator. Meanwhile, we find that the structure of Hartree-Fock-like equations provides new insights for the iterative solution of one type of eigenvalue problems.

Keywords: Hartree-Fock-like equation; nonlinear eigenvalue problem; integro-differential operator; quantum chemistry; electronic structure theory; Density functional theory

2010 Mathematics Subject Classification: 65F15, 65R20, 65Z05