

# 温稠密物质模拟的第一性原理方法进展

张 航<sup>1,2\*</sup>, 陈默涵<sup>1,3†</sup>

1. 高能密度物理数值模拟教育部重点实验室, 北京大学应用物理与技术研究中心, 北京大学工学院, 北京 100871
2. 北京大学物理学院, 北京 100871
3. 北京科学智能研究院, 北京 100080

**摘要:** 温稠密物质 (Warm Dense Matter, WDM) 是介于凝聚态物质和等离子体之间的一种过渡状态的物质, 也是行星物理、实验室天体物理和惯性约束聚变等高能密度物理领域的前沿科研方向。温稠密物质的量子效应显著, 具有部分电离、强耦合、电子简并和热效应等重要的物理性质, 因此需要采用量子力学的基础理论来描述。近年来, 基于量子力学的第一性原理计算模拟方法发展迅速, 逐渐成为了深入理解温稠密物质性质的有效工具。一方面, 直接将凝聚态物理和材料科学中广泛适用的第一性原理方法应用于温稠密物质面临着巨大的挑战, 特别是在宽温区和极端高压等极端条件下, 需要不断改进现有的第一性原理算法和软件。另一方面, 基于机器学习的分子动力学方法发展迅速, 也给温稠密物质模拟带来了新的工具。在这篇综述中, 我们首先回顾了适用于温稠密物质模拟的传统第一性原理方法, 包括 Kohn-Sham 密度泛函理论方法和无轨道密度泛函理论方法。其次, 我们介绍了近年来发展的新方法和软件, 例如改进的第一性原理方法和随机密度泛函理论方法, 后者已在国产开源密度泛函理论软件原子算筹 (ABACUS) 中实现。以上新方法可以显著提升温稠密物质的计算规模和效率, 从而提升温稠密物质的结构、动力学和输运系数等性质的计算精度。

**关键词:** 温稠密物质; 第一性原理; 分子动力学; 机器学习; 原子算筹

中图分类号: O469

文献标识码: A

DOI: 10.13725/j.cnki.pip.2024.02.001

## 目 录

I. 前言	49	D. 输运性质	64
II. 密度泛函理论方法	51	1. 电子热导率	64
A. Kohn-Sham 密度泛函理论	52	2. 离子热导率	65
B. 无轨道密度泛函理论	54	3. 扩散系数	65
C. 改进的第一性原理方法	55	V. 总结与展望	66
D. 随机密度泛函理论	56	致 谢	66
III. 机器学习辅助的温稠密物质模拟	58	参 考 文 献	67
A. 深度势能方法	59		
B. 含温深度势能方法	60	I. 前言	
C. 深度势能方法的压缩模型	61	温稠密物质 (Warm Dense Matter, WDM) 描述的是一种在极端温度和压力下呈现出奇异性质的物质状态, 其温度范围覆盖从数千到数十万 K 以上的宽温区, 密度范围则从典型的固体密度延伸到数个量级以上, 对应的压强范围可达数百万大气压。近年来, 温稠密物质已成为高能密度物理 <sup>[1-3]</sup> 、天体物理 <sup>[4-6]</sup> 以及地球科学 <sup>[7,8]</sup> 等相关研究领域中的前沿交叉热点研究方向之一。这种物质状态特征为电子部分简并和离子强耦合。在天体物理学中, 它广泛地存在于白矮星、巨行星、中	
IV. 计算温稠密物质性质	61		
A. 状态方程	61		
B. 径向分布函数	61		
C. 静态和动态结构因子	62		
1. 离子-离子静态结构因子	62		
2. 离子-离子动态结构因子	62		

收稿日期: 2024-02-14

\* E-mail: canghang@stu.pku.edu.cn

† E-mail: mohanchen@pku.edu.cn

子星和地幔内部<sup>[9-11]</sup>。而在实验室中,它主要出现在强激光与固体相互作用以及冲击压缩等过程中。温稠密物质又被称为强耦合等离子体或者稠密等离子体,因为其内部的库仑能与热能相当(或者更大),因此在研究中需要考虑强的库仑耦合效应。

激光是实验中产生温稠密物质的重要手段,这一过程通过激光的高穿透性迅速加热固体,令其在极短时间内达到高温高压状态。为了使温稠密物质保持一定的时长和空间均匀性,需要使用亮度更高、波长更短的激光设备。以 X 射线自由电子激光(X-ray Free Electron Laser, XFEL)为代表的第四代光源,是目前最先进的光源之一,能够产生超强、超短的激光脉冲。XFEL 能够在飞秒甚至阿秒时间尺度内探测微观世界中电子移动和原子核位置变化,因此近年来世界各国纷纷建立了各种大型第四代激光设施。例如,德国汉堡在 2005 年建立了软 X 射线自由电子激光装置 FLASH<sup>[12]</sup>,美国斯坦福大学 SLAC 国家加速器实验室在 2009 年建立了直线加速器相干光源称 LCLS<sup>[13]</sup>,日本理化学研究所在 2011 年建立了 SACLA 装置<sup>[14]</sup>,我国上海在 2014 年建立了软 X 射线自由电子激光装置,韩国项浦在 2016 年建立了 PAL-XFEL 装置<sup>[14]</sup>等。

第四代光源以其高亮度、全相干性、飞秒级脉冲和纳米级波长等特点,为在原子尺度上探测电子动态的复杂过程提供了一种强大工具。特别是,自由电子激光能够在极短时间内向固体物质传递能量,实现在离子运动尚未显著之前电子已经加热至温稠密物质状态。因此自由电子激光特别适合用于研究温稠密物质的状态方程<sup>[15]</sup>、相图<sup>[16]</sup>、输运<sup>[17]</sup>和光学性质<sup>[18,19]</sup>等。然而,由于自由电子激光产生的温稠密物质具有非均匀性和瞬态性等特点,实验探测也面临新的挑战。此外,大型激光设施的建设和维护费用高昂、相关的实验周期较长等也是温稠密物质实验研究领域的特点。

由于温稠密物质的电子和离子之间存在强烈的耦合作用,描述这种物理现象需要用到量子力学的基础理论。因此,科研人员通过电子简并参数和库仑耦合系数等无量纲参数来描述温稠密物质的状态区间<sup>[20,21]</sup>,然而如何划分温稠密物质状态的边界依然是一个开放性问题。关于温稠密物质状态的边界定义,我们首先介绍一下电子简并参数,公式可以写为

$$\theta = \frac{k_B T}{E_F}, \quad (1)$$

这里  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是温度,  $E_F$  是费米能。由于电子是费米子,需要考虑电子的占据能级和分布,对

于均匀自由电子气,费米能的公式为

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (2)$$

这里  $n$  代表电子密度。

当  $\theta$  远小于 1,代表全简并电子体系。此时,体系的费米能远大于离子热运动的平均动能,量子效应十分显著,需采用量子力学来描述电子,电子满足费米-狄拉克分布且依据泡利不相容原理来占据能级。根据上述公式,全简并体系通常出现在相对的低温或高密度条件下。例如在白矮星这样的天体中,电子因为极端的压力被压缩到极小的空间形成简并电子气。反之,当  $\theta$  远大于 1,代表非简并的电子体系,这些体系的温度相对较高或者电子密度相对较低。我们可以把这样的体系当作经典系统来处理,在这个框架内,电子可被视作自由粒子,而费米-狄拉克分布退化为玻尔兹曼分布。这意味着电子的热力学和输运性质可以用经典统计力学来描述,而不需要考虑量子力学的复杂性,例如理想等离子体。

其次,离子-离子的库仑耦合系数可以用来描述离子库仑势和热能的比例,公式可以写为

$$\Gamma = \frac{Z^2 e^2}{ak_B T}, \quad (3)$$

这里  $Z$  是离子电荷,  $e$  是基本电荷,  $T$  是离子温度,  $a$  是离子的平均间距(Wigner-Seitz 半径),表示为

$$a = \left( \frac{3}{4\pi n_i} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

这里  $n_i$  代表离子密度。当  $\Gamma$  远小于 1 时,离子间具有弱的相互作用,等离子体表现出理想气体的性质。反之,当  $\Gamma$  接近或大于 1 时,离子间的相互作用变得显著,等离子体表现出强耦合的特性,更准确的描述需要纳入量子多体理论。

利用电子简并参数和离子-离子耦合参数对物质状态进行的初步刻画,使我们能够勾勒出温稠密物质的状态区间。对于强简并和强耦合条件下的温稠密物质进行准确的理论描述,目前仍是科研前沿的热门课题。近年来,基于量子力学原理的温稠密物质第一性原理计算模拟方法和软件得到了快速发展<sup>[21,22]</sup>。科研人员通过高性能计算获得了温稠密物质的多项性质,包括结构、动力学性质、输运系数以及光学特性等,进而将预测结果与实验数据进行了对比验证。这种结合理论和实验的研究方法已成为深入探究温稠密物质特性的关键途径。尤其是当这些计算方法和机器学习技术有效融合之后,更是极大地提升了模拟和研究温稠密物质的计算效率,这对阐释相关实验现象和指导实验设计具有极其重要的作用。

通过计算物理的第一性原理方法处理温稠密物质时有两种主要的方法：密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)<sup>[23-25]</sup> 和量子蒙特卡罗 (Quantum Monte Carlo, QMC)。密度泛函理论是常用的第一性原理方法，可以用于获得温稠密物质的电子结构。进一步，考虑到离子质量比电子大 3~4 个数量级，采用玻恩-奥本海默近似 (Born-Oppenheimer Approximation) 来模拟较高温度的温稠密物质离子运动是较为合理的。因此，描述电子结构的密度泛函理论方法和描述离子运动的分子动力学方法结合，也称为第一性原理分子动力学 (First-Principles Molecular Dynamics, FPMD) 方法，该方法借助高性能计算机已被广泛使用。FPMD 借助密度泛函理论来获得给定晶胞和离子构型下的体系总能量以及原子受力、应力等物理量，再结合分子动力学方法获得不同时刻的离子演化构型，从而可以计算温稠密物质的结构、动力学和输运系数等性质。值得注意的是，基于传统 Kohn-Sham 密度泛函的理论方法在计算温稠密物质时面临着计算量随温度急剧增大的本质困难，往往局限于模拟数十个原子的小体系和低  $Z$  元素 (原子序数小的元素)<sup>[26,27]</sup>。近年来，有科研人员提出突破高温计算瓶颈的新密度泛函理论方法，这些方法可以提高密度泛函理论求解的效率同时保持计算精度，本文也会着重介绍一些相关进展。其次，QMC<sup>[28,29]</sup> 也是处理温稠密物质的有效手段。例如，路径积分蒙特卡罗 (Path Integral Monte Carlo, PIMC) 方法是一种常见的 QMC 方法，PIMC 方法已经成功地应用于研究高温体系<sup>[30]</sup>。但是对于低温体系，PIMC 方法的使用受限，主要是由于经典的符号问题<sup>[31]</sup>。此外，PIMC 虽然适用于处理多体相互作用系统，但由于其计算量大、计算方法复杂，目前主要用于低  $Z$  元素的物态方程计算。

本文首先介绍了多种适用于温稠密物质模拟的密度泛函理论方法。接着，讨论了近年来兴起并广受欢迎的机器学习分子动力学方法，特别是代表新一代分子动力学技术的深度势能分子动力学 (Deep Potential Molecular Dynamics, DPMD)<sup>[32]</sup>。机器学习分子动力学方法在精度上与第一性原理方法持平，而且在效率上相比传统的第一性原理分子动力学方法有了显著提升，但是也需要密度泛函理论方法来提供训练数据。最后，本文通过结合机器学习分子动力学方法与密度泛函理论方法，展示了如何更精确地获取温稠密物质的关键性质。这些性质包括物态方程、静态和动态结构因子、电子态密度以及输运系数等。该新方法不仅提高了计算效率，而且在科学研究中拓展了第一性原理方法的应用范围，为深入理解和预测温稠密物质的行为提供了新的视角和工具。

## II. 密度泛函理论方法

这里我们介绍几种适用于温稠密物质模拟的密度泛函理论方法，包括 Kohn-Sham 密度泛函理论 (Kohn-Sham Density Functional Theory, KSDFT)<sup>[23]</sup> 和无轨道密度泛函理论 (Orbital-free Density Functional Theory, OFDFT)<sup>[33]</sup>。此外，我们介绍了密度泛函理论方法的前沿进展，包括改进的第一性原理分子动力学方法 (Extended First-Principles Molecular Dynamics, Ext-FPMD)<sup>[34]</sup> 和随机密度泛函理论 (Stochastic Density Functional Theory, SDFT)<sup>[35-37]</sup>，以及基于 SDFT 发展出的混合了随机-确定性电子轨道的密度泛函理论 (Mixed Stochastic-Deterministic Density Functional Theory, MDFT，下文我们统称为混合密度泛函理论)<sup>[37,38]</sup> 新方法。除了 Ext-FPMD 方法之外，目前其它四种密度泛函理论方法均已在国产自主可控密度泛函理论软件原子算筹 (ABACUS)<sup>[39]</sup> 中实现，这些方法在计算温稠密物质的电子结构时有各自不同的优缺点，了解这部分理论知识可以帮助我们选取合适的密度泛函理论方法来研究温稠密物质。

图 1 介绍了上面提到的五种密度泛函理论方法的区别和联系，这五种方法的共同点是都可求出体系的电子密度  $n(\mathbf{r})$  (这里  $\mathbf{r}$  代表实空间的位置) 和总能量，但在处理电子波函数时有显著区别，下面我们在图 1 中说明这些区别。对于每种密度泛函理论方法，我们列出了两部分的波函数表示，其中虚线以下代表体系低能级 (主要是电子占据态) 波函数的选取方式，虚线以上代表体系高能级 (主要是电子非占据态) 波函数的选取方式。

首先，KSDFT 方法<sup>[23-25]</sup> 需要求解出单电子的波函数  $\psi_i(\mathbf{r})$ ，其中  $i$  代表不同电子态，该波函数也是 Kohn-Sham 单体波函数，可以用此来构造体系的电子密度  $n(\mathbf{r})$ ；其次，OFDFT 方法<sup>[40,41]</sup> 和 KSDFT 方法的主要区别是不使用电子波函数 (图中标注为 Empty)，仅通过定义电子动能关于电子密度  $n(\mathbf{r})$  的泛函来表示无相互作用系统的电子动能，之后通过求得体系总能量的泛函极小值获得体系的总能量；第三，Ext-FPMD 方法<sup>[34]</sup> 选取少量相对低能级的 Kohn-Sham 电子波函数  $\psi_i(\mathbf{r})$ ，再采用自由电子平面波 (Plane Wave, PW) 的解析形式来近似电子高能级状态，进而结合电子自洽迭代流程求解出体系的总能量，Ext-FPMD 方法相比于 KSDFT 的优势就是不用求解高能级波函数；第四，SDFT 方法<sup>[35]</sup> 使用随机轨道  $\chi_i(\mathbf{r})$  来产生一组近似完备的基，这组基用来表示电子波函数展开的空间，再采用切比雪夫展开和随机轨道求迹的方法来求出体系的电子密度和总能量，从而巧妙的绕过了 KSDFT 里矩阵对角化的步骤，

这在极端高温的温稠密物质模拟时是一个关键方法；最后，MDFT 方法<sup>[37,38]</sup>同时采用了低能级 Kohn-Sham 轨道  $\psi_i(\mathbf{r})$  和高能级的随机轨道  $\chi_i(\mathbf{r})$ ，同样可以算出体系电子密度和总能量，MDFT 相比于 SDFT 具有更易收敛的优点，但是从该方法实现的并行性来讲，不及 SDFT 的随机轨道所具有的高并发性优点。

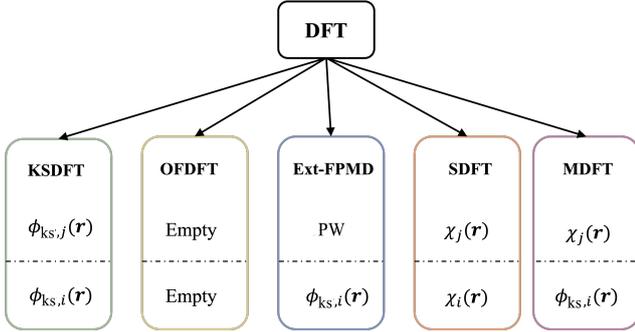


图 1. 本文介绍五种计算温稠密物质的密度泛函理论方法，分别是 KSDF、OFDF、Ext-FPMD、SDFT 和 MDFT。这五种密度泛函理论方法的主要区别之一是对电子波函数的处理。图中虚线上方表示高能级（例如电子非占据轨道），虚线下方表示低能级（例如电子占据轨道）， $\psi_{ks,i}(\mathbf{r})$  和  $\psi_{ks,j}(\mathbf{r})$  表示 Kohn-Sham 轨道，Empty 表示无轨道， $\chi_i(\mathbf{r})$  和  $\chi_j(\mathbf{r})$  表示随机轨道。除了 Ext-FPMD，其它四种密度泛函理论方法均已在 ABACUS 中实现。

## A. Kohn-Sham 密度泛函理论

1964 年，Hohenberg 和 Kohn 提出了两个定理 (Hohenberg-Kohn theorems, HK 定理) 奠定了密度泛函理论的基础<sup>[23]</sup>。HK 第一定理指出对于处在任一外势场  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  下的由相互作用电子组成的体系，外势场由其基态电子密度  $n_0(\mathbf{r})$  唯一确定，其中  $V_{\text{ext}}$  可以相差一个常数。HK 第二定理表明，对于任意给定外势场  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ，可以定义能量关于电子密度的普适性泛函  $E[n(\mathbf{r})]$ ，使得当电子密度取为体系的基态电子密度  $n_0(\mathbf{r})$  时，该能量泛函取最小值，即为基态能量  $E_0$ 。在这两个定理的基础上，Kohn 和 Sham 在 1965 年进一步提出 Kohn-Sham 假设方案<sup>[24]</sup>，该方案认为对于任一存在相互作用的多电子真实体系，总能找到一个假想的无相互作用的单电子体系，其基态电子密度与真实系统基态电子密度相同。

在 Kohn-Sham 假设下，真实电子系统的电子密度可以通过在无相互作用系统中求解电子密度获得。进一步，在保证电子数守恒的条件下，利用变分原理可以推导出无相互作用系统中单电子波函数满足的 Kohn-Sham

方程

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (5)$$

这里  $\epsilon_i$  是电子能级，对应的 Kohn-Sham 单电子波函数是  $\psi_i(\mathbf{r})$ 。公式中的有效势  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  可以表示为

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (6)$$

其中第一项为电子之间库仑排斥势（又称为 Hartree 势），第二项为描述电子间相互作用的交换关联势，第三项为电子体系所感受到的外势，外势通常来自离子对电子的库仑吸引势，也可以包含电场等。

上述密度泛函理论方法计算的是电子体系处于基态的性质，然而对于温稠密物质需要考虑温度对电子占据数的影响。1965 年，Mermin 将 KSDF 拓展到了有限温度密度泛函理论 (Finite Temperature Density Functional Theory)<sup>[25]</sup>，此理论的核心在于最小化巨热力学势  $\Omega_G$  (Grand Potential)，用公式表示为

$$\Omega_G = E - TS - \mu N, \quad (7)$$

这里  $E$  是总能量， $T$  是电子温度， $S$  是熵， $\mu$  是化学势， $N$  是电子数目。该理论和 KSDF<sup>[24]</sup> 的主要区别在于计算电子密度时引入了描述电子占据分布的函数，其中电子密度的计算公式是

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} f(\epsilon_i) |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (8)$$

这里  $N_{\text{occ}}$  是占据电子的能级个数。参数  $\epsilon_i$  代表第  $i$  个电子的能量。 $f(\epsilon_i)$  是电子占据的费米-狄拉克分布函数，写为

$$f(\epsilon_i) = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] + 1}, \quad (9)$$

参数  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ， $k_B$  代表玻尔兹曼常数， $T$  是温度。在实际计算中，根据体系的电子数  $N$  守恒的公式

$$N = 2 \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] + 1} \quad (10)$$

可以确定化学势  $\mu$ 。有了以上依赖温度的电子分布函数之后，可以通过公式

$$S = -2 \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} \left\{ f(\epsilon_i) \ln f(\epsilon_i) + [1 - f(\epsilon_i)] \ln [1 - f(\epsilon_i)] \right\} \quad (11)$$

求出电子熵  $S$ 。

接下来我们对 Kohn-Sham 方程的哈密顿量构造和求解方法进行简要描述。首先, 在 Kohn-Sham 方程的框架下, 哈密顿量的构造是理解电子结构的关键步骤。特别地, 外势项  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  在此框架中起到了核心作用, 它描述了电子与离子之间的相互作用。为了有效处理这种相互作用, 人们普遍采用以下方法: 模守恒赝势 (Norm-Conserving Pseudopotentials)<sup>[42]</sup>、PAW 方法 (Projector Augmented-Wave Method)<sup>[43,44]</sup> 和超软赝势 (Ultrasoft Pseudopotentials)<sup>[45]</sup>。这些方法的目的是简化电子-离子相互作用的描述, 但最大程度地保持精度, 同时又可以大幅度提高计算效率。模守恒赝势和 PAW 方法是温稠密物质模拟中使用最广泛的技术, 它们通过隐藏原子核的内壳层电子, 从而只聚焦于外层电子的性质。相比之下, 超软赝势方法的实现较复杂, 因此应用范围相对较小。在本研究中, 我们特别关注采用模守恒赝势结合平面波基矢的方法, 这是当前密度泛函理论计算中较为流行的一种方法。

一般来说, 构造一个可靠赝势需要较多关于赝势的背景知识, 因此对于相对低温 (凝聚态体系) 的材料计算, 其所需赝势文件基本可以在网上的公共数据库找到, 例如 SG15 赝势库<sup>[46,47]</sup>。然而, 在温稠密物质模拟计算中, 往往会涉及到高温高密物质下内壳层电子激发, 从而影响体系电子结构性质。因此, 在这种情况下往往需要用户自己构造赝势, 这时候建议注意如下几点。第一, 构造赝势时需要考虑足够多的内壳层电子, 但这会增大所需处理电子数, 从而显著地增大计算量。第二, 在构造模守恒赝势的过程中, 存在一个可调的一维径向方向截断半径  $r_c$  参数。当  $r_c$  较小时, 赝势对高压体系的描述精度会有所提升, 但计算所需平面波能量截断值也会增大, 这会引起计算量的大幅上升。第三, 对产生的新赝势需要充分测试, 证明赝势的正确性和可移植性符合需求。

其次, 除了电子-离子相互作用以外, 在密度泛函理论方法框架里, 交换关联泛函包含电子多体效应, 因此是一个关键的物理近似, 其近似的好坏会影响最终模拟结果的精度。寻找更精确的物理理论来准确描述电子体系的交换关联泛函是这个领域长期关注的一个研究方向, Perdew 教授提出的雅各布天梯 (Jacob's Ladder) 交换关联泛函框架<sup>[48]</sup> 对交换关联泛函近似的程度进行了不同分类。天梯共分为五阶, 由下到上精度依次提高, 但泛函的构造难度和计算量也随之上升。

处在天梯第一阶的是局域密度近似 (Local-Density Approximation, LDA)<sup>[24,49]</sup>, 在这个近似里局域电子密度作为泛函的唯一变量, 该泛函在 20 世纪 60 年代提出, 可以用于多种材料的模拟, 至今仍然被使用; 第二阶是

广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA), 该近似采用了电子密度及其梯度的信息来构造交换关联泛函, 例如较为广泛使用的 PW91 泛函<sup>[50]</sup>, PBE 泛函<sup>[51]</sup> 等都属于 GGA 泛函。GGA 泛函也是目前仍然被最广泛使用的密度泛函, 其效率和 LDA 相当; 第三阶的 Meta-GGA 泛函<sup>[52,53]</sup> 则是进一步引入了电子动能密度来构造泛函, 例如目前较为常用的 SCAN 泛函<sup>[53]</sup>, 但 Meta-GGA 泛函的计算量相比于 LDA 和 GGA 有显著增大; 第四阶的杂化泛函 (Hybrid Functional) 引入了占据态的电子波函数来构造泛函, 即在上述泛函里再掺入一定比例的精确定交换能, 例如常见的 B3LYP 泛函<sup>[54]</sup>, HSE06 泛函<sup>[55,56]</sup>, 杂化泛函虽然精度相比于之前的泛函有了较大提升, 但计算量也急剧上升, 因此在使用之前建议评估所需的计算量; 最上层的第五阶泛函则是引入非占据态电子波函数来构造交换关联泛函, 该方法也是在提升精度的同时进一步增大了计算量, 因此难以用于长时间的分子动力学模拟或者大体系的模拟。

实际上, 在模拟温稠密物质的时候, 交换关联泛函往往对结果影响不大, 但近年来也有研究人员指出<sup>[57]</sup>, 当交换关联泛函的能量与系统热能相当时, 需要考虑交换关联泛函中的温度效应, 从而获得更准确的预测结果。在温稠密物质模拟中, 目前广泛使用的是 LDA 和 GGA 类型的交换关联泛函。2017 年, Witte 等人通过密度泛函理论分子动力学模拟, 使用第二阶的 PBE 泛函和第四阶的 HSE 杂化泛函计算了温稠密铝随频率变化的电导率<sup>[58]</sup>。研究表明, 使用 HSE 杂化泛函能更准确地预测直流电导率, 相关结论有待进一步的验证。

最后, 求解 Kohn-Sham 方程往往采用电子密度自洽迭代方法来获得体系的电子密度和总能量, 这是因为 Kohn-Sham 方程中构造哈密顿量需要用到电子密度, 而电子密度又依赖于先获得对角化哈密顿量所得到的电子波函数。我们通过图 2(a) 简单介绍电子自洽迭代方法的流程, 大致可分为以下六个步骤: (i) 给定元素种类和原子坐标, 为给定体系初猜一个初始电子密度  $n_0(\mathbf{r})$ 。(ii) 使用电子密度构造有效势  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ 。(iii) 对角化 Kohn-Sham 方程的哈密顿量, 得到电子波函数  $\psi_i$  (本征函数) 和对应的电子能级  $\epsilon_i$  (本征值)。(iv) 通过求出的占据态电子波函数  $\psi_i$  求出新的基态电子密度  $n(\mathbf{r})$ 。(v) 判断新旧电子密度 (构造哈密顿矩阵所用的电子密度) 的差别是否小于一定的阈值。如果不满足阈值收敛条件, 则混合新旧电子密度 (其中旧的电子密度也可能包含前几步的电子密度, 混合可以是线性混合, 即将旧的电子密度和新的电子密度按一定比例加权求和) 得到新的电子密度, 返回 (ii) 步进行下一轮电子迭代。如果满足阈值

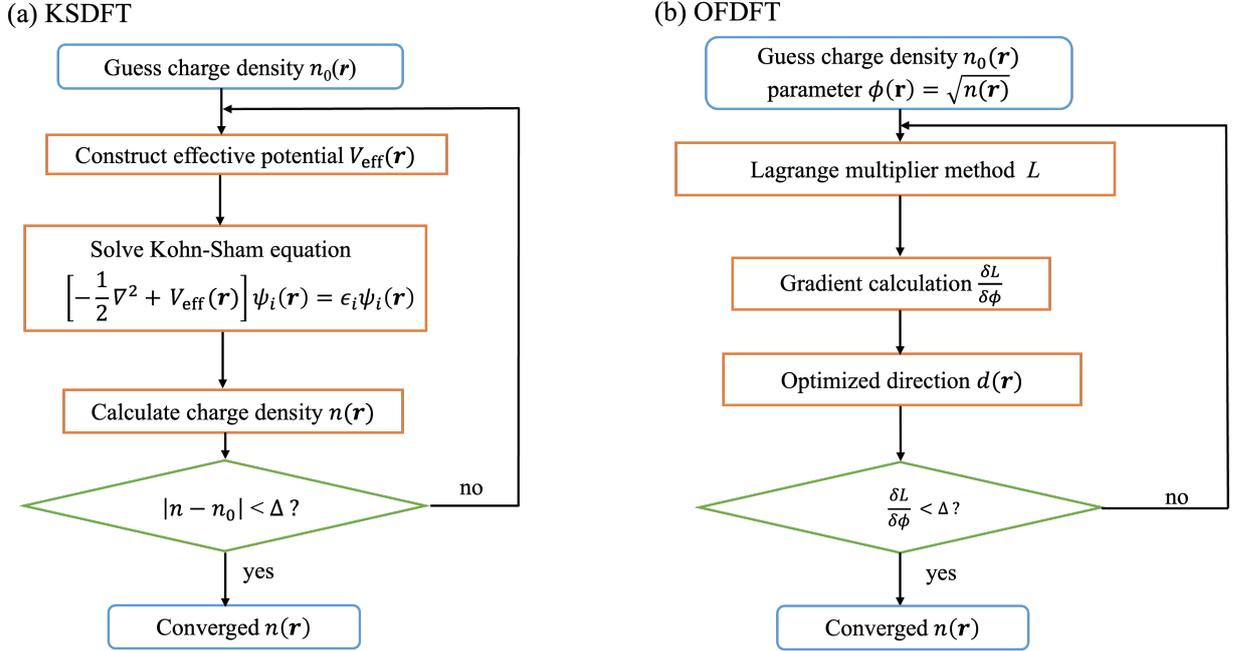


图 2. (a) 采用 Kohn-Sham 密度泛函理论 (KSDFT) 求解 Kohn-Sham 方程的流程图。 $n_0(\mathbf{r})$  和  $n(\mathbf{r})$  分别代表初始电子密度和计算出的电子密度。通过初始电子密度构造有效势  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ，然后求解 Kohn-Sham 方程得到能级  $\epsilon_i$  和 Kohn-Sham 波函数  $\psi_i(\mathbf{r})$ 。 $\Delta$  是收敛阈值，用于判断电子密度是否达到自洽收敛的精度。(b) Orbital-Free 密度泛函理论 (OFDFT) 求总能量极小值的流程图。OFDFT 方法是用拉格朗日乘子法写出体系的拉格朗日量  $L$ ，然后通过梯度  $\frac{\delta L}{\delta \phi}$  和最优化算法找到  $L$  的极小值点，通过判断梯度是否小于阈值来判断计算是否可以结束。

条件，则电子自洽迭代循环收敛，程序正常退出。

在得到体系的电子密度和能量之后，还可以通过解析公式求解出原子受力和应力，从而进一步结合分子动力学方法进行第一性原理分子动力学模拟。值得注意的是，电子自洽迭代流程是这个过程中计算量较大的部分，特别是对哈密顿矩阵进行对角化求解电子波函数和电子能级的计算量大致和电子数三次方成正比，这是因为哈密顿矩阵的求解计算量相当于对角化一个厄米矩阵，其计算量从线性代数的角度来讨论也是正比于矩阵维度的三次方。采用电子结构计算软件时，我们可以通过求解能级最低的一部分特征值和特征函数来降低对角化哈密顿矩阵的计算量。然而，对于温稠密物质模拟，随着温度升高，电子的费米-狄拉克统计分布函数会在能级高的区域趋近于平缓，从而大量引入电子占据态。为了保证电子数守恒，传统 Kohn-Sham 密度泛函理论在计算第 (iv) 步电子密度时需显示引入所有被电子占据的态，这会极大增加计算量。因此，以上传统算法对研究温稠密物质提出了巨大挑战。综上所述，在保证精度的前提下，发展能够提升温稠密物质计算效率的模拟方法十分必要。接下来，我们将介绍几种针对温稠密物质发展的密度泛函理论方法，包括无轨道密度泛函理论方法、随机密度泛函理论方法和混合密度泛函理论方法。

## B. 无轨道密度泛函理论

无轨道密度泛函理论也常被应用于温稠密物质模拟<sup>[33,59-61]</sup>。有别于传统的 KSDFT 中利用 Kohn-Sham 单电子轨道精确地计算无相互作用动能，OFDFT 借助电子的动能密度泛函 (Kinetic Energy Density Functional, KEDF) 直接从电子密度出发计算无相互作用动能，KEDF 是电子密度的显式泛函，且不显式依赖 Kohn-Sham 单电子轨道。这种取代波函数的方法相比于 KSDFT 可以极大提升第一性原理模拟效率，原因是 OFDFT 方法不需要进行哈密顿矩阵对角化，也不需要布在布里渊区里进行多  $\mathbf{k}$  点采样。此外，由于无需求解占据态 Kohn-Sham 轨道，体系温度升高后不会显著影响 OFDFT 计算效率。在 OFDFT 框架下，体系总能量关于电子密度  $n$  的泛函可写为

$$E_{\text{OF}}[n] = T_s[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}[n], \quad (12)$$

其中第一项是电子动能密度泛函项，第二项是电子-离子相互作用的外势项，第三项是电子间库仑排斥作用项，第四项是交换关联泛函项。

首先讨论电子动能泛函，目前 OFDFT 的动能泛函通常被分为局域（或半局域）泛函和非局域泛函两大类，一般而言非局域泛函精度更高，但效率相对较低。例

如, 1927 年 Thomas 和 Fermi 提出的 Thomas-Fermi (TF) 动能密度泛函<sup>[62]</sup> 是局域泛函且在均匀自由电子气中严格成立。1935 年 Von Weizsäcker 提出的  $vW$  半局域动能密度泛函<sup>[63]</sup> 在单电子体系中严格成立, 是非相互作用体系动能的严格下限。1992 年 Wang 和 Teter 从 Lindhard 响应函数推导出 WT 非局域动能密度泛函<sup>[64]</sup>, 以及 1999 年 Wang、Govind 和 Carter 推广了 WT 泛函, 得到依赖于电子密度的 WGC 非局域动能密度泛函<sup>[65]</sup>。值得一提的是, WT 和 WGC 这类非局域电子动能密度泛函在一些简单金属体系上 (例如 Li、Al、Mg 等) 可达到与 KSDFDT 相似的精度<sup>[64-66]</sup>。基于 OFDFT 的效率优势, White 等人于 2013 年采用 TF 动能泛函结合分子动力学方法模拟了温稠密铝在 0.5 和 5 eV 温度下的离子-离子静态结构因子和离子-离子动态结构因子等性质<sup>[33]</sup>, 并且和经典模型的分子动力学结果进行比较后发现了显著的不同, 该工作阐明了采用基于量子力学的电子结构方法描述温稠密物质的重要性。近年来也有研究小组针对电子动能密度泛函进行了新的探索。例如, 2018 年 Luo 等人提出了基于 GGA 的半局域 LKT (Luo-Karasiev-Trickey) KEDF<sup>[67]</sup>。2020 年, Trickey 等人将 LKT KEDF 拓展到有限温度, 提出了 LKTF 动能密度泛函并应用于模拟温稠密铝、硅和氢的性质<sup>[68]</sup>。2023 年, Sun 等人提出了采用数值方法拟合动能泛函核函数的方法, 对简单金属和硅获得了较好的结果<sup>[69]</sup>。虽然 OFDFT 在物质模拟上取得了一定的成功, 但目前在 OFDFT 领域还缺少能准确描述大部分半导体或是过渡金属元素的电子动能泛函。

其次, OFDFT 舍弃了电子轨道的概念, 因此无法直接使用带有投影子的非局域赝势。在实际计算中, 针对不同元素, OFDFT 需要构造专门的局域赝势。例如, 2008 年 Huang 等人<sup>[70]</sup> 提出的 Bulk-derived Local Pseudopotential (BLPS) 是目前使用较多的局域赝势构造方法。此外, 近年来也出现了一些其他种类赝势和处理方法<sup>[71]</sup>。例如, 2022 年 Woo 等人开发了一种基于机器学习方法的局域赝势, 使用损失函数来定义条件并通过反向传播算法进行优化, 可应用于第二到第四周期元素<sup>[72]</sup>。

最后, 求解 OFDFT 框架下电子密度可以利用拉格朗日乘子法, 在粒子数守恒的条件下求解能量泛函的极小值<sup>[73]</sup>。定义体系的拉格朗日量为

$$L = E_{\text{OF}}[n] - \mu \left[ \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right], \quad (13)$$

这里的拉格朗日乘子  $\mu$  是无相互作用体系中最高占据态的能量, 即化学势。在 OFDFT 里, 为了保证电子密度处处为非负, 一般对  $\sqrt{n}$  进行优化。为了方便, 定义

$\phi(\mathbf{r}) = \sqrt{n(\mathbf{r})}$ , 从而拉格朗日量的梯度计算公式可以转化为

$$\frac{\delta L}{\delta \phi} = \frac{\delta E_{\text{OF}}[n]}{\delta \phi} - 2\mu\phi. \quad (14)$$

具体流程见算法流程及实现可以参考相关文献<sup>[74-77]</sup>。图 2(b) 给出了 OFDFT 方法的大致求解流程, 具体如下: (i) 准备初猜电子密度; (ii) 求拉格朗日量  $L$  对  $\phi(\mathbf{r})$  的导数; (iii) 利用各种优化算法, 例如共轭梯度法、Truncated Newton 方法、或 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 方法, 得到优化方向以及优化步长; (iv) 判断梯度相关的收敛条件, 如果大于收敛阈值, 则再次计算梯度进行迭代, 直到梯度小于收敛阈值, 退出计算。

由于 OFDFT 方法不需要显式求解电子轨道, 因此相比于 KSDFDT 方法具有效率上的巨大优势, 通常情况下 OFDFT 要比 KSDFDT 快 3~5 个数量级。在 OFDFT 理论框架下, 目前大多数电子动能泛函对具有类似均匀自由电子气性质的体系描述较为准确, 因此也常被用于描述温稠密物质的外壳层电子<sup>[33,61,78]</sup>。然而, OFDFT 也存在缺点, 例如较难描述电子的壳层结构信息, 也难以准确描述高温下电子从内壳层被激发的物理过程。此外, 对于局域电子, OFDFT 的电子动能泛函精度仍有不足, 对于半导体和过渡金属的描述仍然较差。总之, OFDFT 方法长期面临的一个重要挑战是如何构建一个准确、稳定、高效、可移植的动能密度泛函, 随着近年来机器学习方法的兴起, OFDFT 框架下的动能泛函方法也许会迎来新发展。值得一提的是, 近年来也有基于 OFDFT 的含时密度泛函理论 (Time-Dependent Orbital-Free Density Functional Theory, TD-OFDFT) 被用于描述温稠密物质的阻止本领 (Stopping Power) 等性质<sup>[79-81]</sup>。

### C. 改进的第一性原理方法

传统的 KSDFDT 和 OFDFT 方法用于计算温稠密物质电子结构性质时都面临不同程度的效率或精度的挑战。来自北京大学的 Zhang 等人于 2016 年自主开发了改进的第一性原理分子动力学 (Ext-FPMD) 方法<sup>[34]</sup>。用统一的密度泛函理论计算方法实现了从凝聚态物质到热致密等离子体整个温度范围内的量子模拟。Ext-FPMD 方法的核心思想是将高能级的电子用平面波的解析形式来近似描述, 从而避免了传统的密度泛函理论方法直接计算这些高能级所带来的巨大计算量, 同时该方法也保留了 OFDFT 方法所不具备的电子占据轨道波函数信息。因此, Ext-FPMD 方法对于研究极端高温物质的电子结构是十分有效的工具。

在 Ext-FPMD 框架里，处在高能级电子被近似在一个常数的有效势场内运动，该电子可以直接用平面波来描述，其电子态密度 (Density of States, DOS) 可以表示为

$$D(\epsilon) = \frac{\sqrt{2}\Omega}{\pi^2} \sqrt{\epsilon - U_0}, \quad (15)$$

其中， $\epsilon$  表示电子态的能量， $\Omega$  是计算的原胞体积。 $U_0$  是一个常数，代表有效势能， $\epsilon - U_0$  则代表电子动能。在对高能级电子做出以上近似后，需要对常规 Kohn-Sham 方程的电子自洽迭代收敛方案进行一些修改。

首先，每次计算电子密度时其贡献均来自于两部分，公式可以写成

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N_c} f(\epsilon_i) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{\Omega} \int_{E_c}^{\infty} f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon. \quad (16)$$

上式第一部分来自求解出的低能级波函数，第二部分来自高能级电子的平面波近似处理。 $E_c$  是被平面波近似替代的高能态电子最低能量，相应的电子态标号为  $N_c$ 。

其次，在求解 Kohn-Sham 方程得到电子态的能量  $\epsilon_i$  之后，有效势能  $U_0$  可通过如下公式计算

$$U_0 = \left\langle \epsilon_i + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\rangle_{i=N_s, N_s+1, \dots, N_c}. \quad (17)$$

该式子可以理解为在  $E_c$  附近的电子能级  $\epsilon_i$  减去对应的电子动能  $-\frac{1}{2} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle$  得到的能量 (即势能) 之和。这里  $N_s$  是电子波函数的标号，可以从接近平面波电子态开始选取。

最后，Ext-FPMD 方法的流程如图 3(a) 所示：(i) 猜测一个初始电子密度  $n_0(\mathbf{r})$ ；(ii) 使用该电子密度构建有效势能  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ；(iii) 求解 Kohn-Sham 方程得出低能级电子的波函数和本征能量；(iv) 计算有效势能  $U_0$  和态密度  $D(\epsilon)$ ；(v) 利用粒子数守恒公式计算化学势  $\mu$ ；(vi) 计算体系总电子密度  $n(\mathbf{r})$ ；(vii) 判断新旧电子密度之间是否收敛，不收敛则混合新旧电子密度进行新一步电子迭代，如果结果收敛则结束计算并得到相应的电子密度和总能量。关于 Ext-FPMD 的更详细流程，包括求原子受力和体系应力的公式，可以参考文献<sup>[34]</sup>。

Ext-FPMD 方法<sup>[34]</sup> 近年来被多次用于研究温稠密物质。例如，2021 年 Liu 等人利用 Ext-FPMD 方法计算了碳氢材料的状态方程，并且与实验结果吻合很好<sup>[37]</sup>。2023 年，Gao 等人使用 Ext-FPMD 方法进一步研究了硅在较大密度范围 ( $2.329 \sim 18.632 \text{ g/cm}^3$ ) 和宽温区 ( $1 \times 10^4 \sim 1.29 \times 10^8 \text{ K}$ ) 下的 Hugoniot 曲线、状态方

程和径向分布函数<sup>[82]</sup>。近年来，在密度泛函理论软件包 ABINIT v9.5.2 版本里也实现了 Ext-FPMD 的功能<sup>[83]</sup>，并已被应用于研究温稠密铝、铍、碳等材料<sup>[84,85]</sup>。以上研究表明，Ext-FPMD 方法是研究温稠密物质性质的有效模拟工具，因此发展相关的算法和软件具有重要意义。

## D. 随机密度泛函理论

随机密度泛函理论 (Stochastic Density Functional Theory, SDFT) 最早由 Baer、Cytter、Neuhauser 等人于 2013 年提出<sup>[35]</sup>，之后又被扩展到研究有限温度体系<sup>[36]</sup>。该理论针对电子波函数，采用随机轨道来产生一组近似完备的基，并且利用切比雪夫展开和求迹的方法来计算体系电子密度，避开了哈密顿量矩阵对角化过程。值得注意的是，该方法的计算时间标度是  $(T^{-1}N)$ ，即随着体系大小线性增长，同时也随着温度上升计算量降低，因此适用于温稠密物质的电子结构计算。近来，基于平面波和布里渊区多  $\mathbf{k}$  点采用的 SDFT 方法已在 ABACUS 软件包中实现<sup>[86]</sup> 并被用于研究处于温稠密物质状态的硼和碳<sup>[87]</sup>。

首先，我们介绍随机波函数。假设存在任意正交完备基组  $\{\phi_j\}$ ，则随机波函数  $\chi_n$  在这组完备基下的展开形式为

$$\langle \phi_j | \chi_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_\chi}} \exp(i2\pi\theta_j^n), \quad (18)$$

其中  $N_\chi$  表示随机轨道数目， $\theta_j^n$  是  $(0, 1)$  区间随机分布产生的随机数，满足完备性

$$\lim_{N_\chi \rightarrow +\infty} \sum_{n=1}^{N_\chi} |\chi_n\rangle \langle \chi_n| = \hat{I}. \quad (19)$$

实际计算中由于所采用的基组数量有限，所以该方法会产生基组不完备导致的误差。这些误差可以通过增加随机波函数的数目或者增加体系的  $\mathbf{k}$  点等方法来降低<sup>[86]</sup>，从而满足实际计算需求。

其次，传统 KSDFT 面临着随着温度升高需要求解的能级快速增加这个严峻的挑战，SDFT 方法则绕过了对哈密顿矩阵对角化的步骤，直接采用求迹的方法来求电子密度，该方法在高温下具有巨大效率优势。具体来说，给定算符  $\hat{A}$ ，其求迹表达式可通过随机波函数展开，

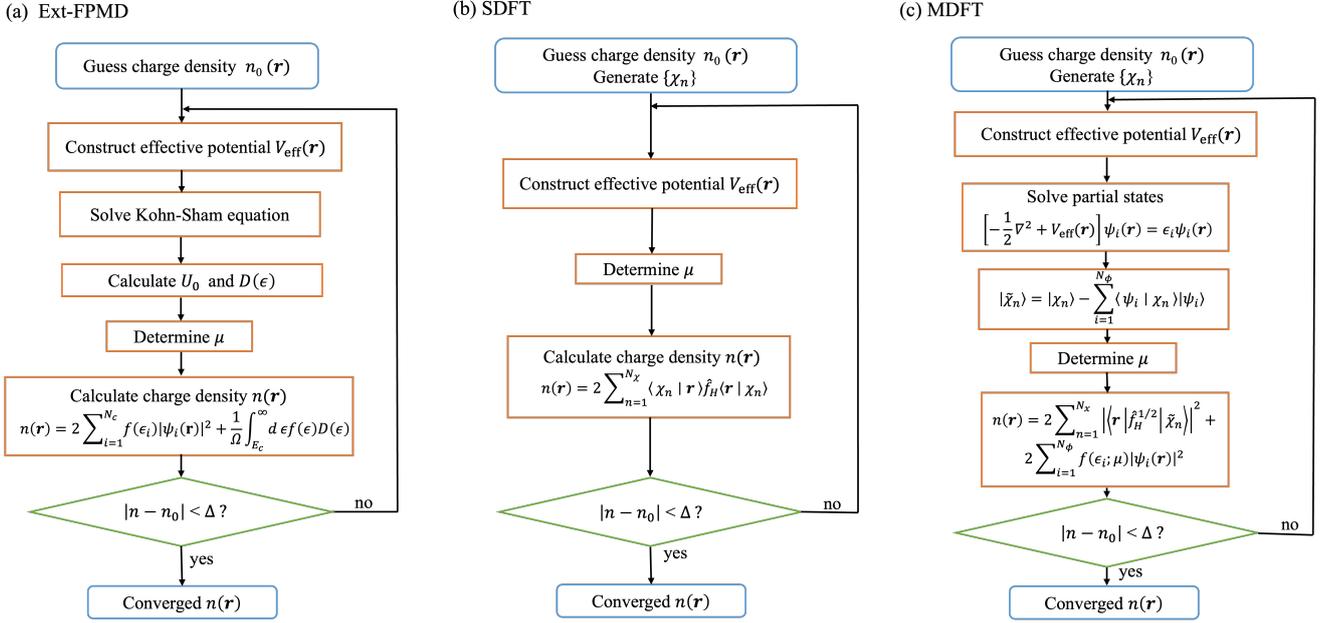


图 3. 适用于温稠密物质模拟的密度泛函理论方法计算流程图。(a) Ext-FPMD 方法流程图。 $n_0(\mathbf{r})$  和  $n(\mathbf{r})$  分别代表初始电子密度和计算得出的电子密度。 $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  代表实空间有效势， $U_0$  是一个常数有效势， $\epsilon$  表示电子态的能量， $D(\epsilon)$  是态密度。 $\mu$  表示化学势， $E_c$  是被平面波近似替代的高能态电子的最低能量，相应的电子态标号为  $N_c$ 。 $\epsilon_i$  和  $\psi_i$  分别是第  $i$  个能级的本征值和电子波函数， $f$  是费米-狄拉克分布函数。 $\Omega$  是模拟体系的体积， $\Delta$  定义收敛阈值。(b) SDFT 方法流程图。 $\chi_n$  代表第  $n$  条随机波函数， $N_\chi$  是随机轨道数目， $\hat{f}_H$  是费米-狄拉克分布所代表的算符， $\hat{H}$  代表体系哈密顿量。(c) MDFT 方法流程图。 $N_\phi$  是 KS 轨道数目。

公式为

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{A}) &= \lim_{N_\chi \rightarrow +\infty} \text{Tr} \left( \sum_{n=1}^{N_\chi} |\chi_n\rangle \langle \chi_n| \hat{A} \right) \\ &= \lim_{N_\chi \rightarrow +\infty} \sum_{n=1}^{N_\chi} \langle \chi_n | \hat{A} | \chi_n \rangle, \end{aligned} \quad (20)$$

因此，电子密度也可通过求迹方法得到，公式为

$$n(\mathbf{r}) = 2\text{Tr} \left[ \hat{f}_H \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \right], \quad (21)$$

这里  $\hat{f}_H$  代表费米-狄拉克分布函数。通过将  $f$  按照切比雪夫多项式的方式展开，并且把相应的哈密顿量作用到随机波函数上可以算出电子密度。进一步，还可以求出原子的受力和应力，具体细节可参考相关文献<sup>[86]</sup>。

最后，SDFT 方法的电子自洽迭代过程也类似于 KSDFE。如图 3(b) 所示，大致可分为五个步骤：(i) 猜测一个初始电子密度  $n_0(\mathbf{r})$ ，并产生随机轨道  $\chi_n$ ；(ii) 构造有效势  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ；(iii) 根据电子数  $N$  来确定化学势  $\mu$ ；(iv) 将带有体系哈密顿量的费米-狄拉克算符用切比雪夫展开成多项，计算每一项并进行求和，从而直接计算出体系的电子密度；(v) 判断新旧电子密度之间是否小于一定的精度  $|n - n_0| < \Delta$ ，不满足的话就混合新旧

电子密度进行下一步的电子迭代，满足收敛阈值则结束计算。

White 和 Collins 在 2020 年提出了混合密度泛函理论 (MDFT)<sup>[38]</sup>，该方法将 KSDFE 和 SDFT 方法结合起来，可用于进一步减小 SDFT 中出现的随机误差。2022 年 Liu 等人在 ABACUS 软件包中基于平面波和模守恒势方法实现了 SDFT 和 MDFT 方法<sup>[86]</sup>。MDFT 方法的核心在于将 KSDFE 和 SDFT 各自的优点相结合，以实现在高温下快速和准确的电子自洽迭代计算。该方法不仅具有 KSDFE 的精准性，还具备 SDFT 的高效性。接下来我们简单介绍一下 MDFT 方法，MDFT 方法将电子轨道分成两部分，包括低能量的 Kohn-Sham 轨道 (确定性轨道)  $\{\psi_i\}$  和高能量的随机轨道  $\{\tilde{\chi}_n\}$ ，这两种轨道结合在一起满足完备性条件

$$\lim_{N_\chi \rightarrow +\infty} \sum_{n=1}^{N_\chi} |\tilde{\chi}_n\rangle \langle \tilde{\chi}_n| + \sum_{i=1}^{N_\phi} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \hat{I}, \quad (22)$$

这里提到的随机轨道  $\tilde{\chi}_n$  是通过将初始随机轨道  $\chi_n$  和一组 Kohn-Sham 轨道  $\{\psi_i\}$  正交化之后得到，其表达式为

$$|\tilde{\chi}_n\rangle = |\chi_n\rangle - \sum_{i=1}^{N_\phi} \langle \psi_i | \chi_n \rangle |\psi_i\rangle, \quad (23)$$

其中,  $N_\chi$  和  $N_\phi$  分别代表随机轨道和确定性轨道 (Kohn-Sham 轨道) 的个数。上述提到的算符  $\hat{A}$  的迹可以用这两组轨道来运算, 公式为

$$\text{Tr}(\hat{A}) = \lim_{N_\chi \rightarrow +\infty} \sum_{n=1}^{N_\chi} \langle \tilde{\chi}_n | \hat{A} | \tilde{\chi}_n \rangle + \sum_{i=1}^{N_\phi} \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle. \quad (24)$$

所以, 电子密度的贡献也可以分成两部分

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N_\chi} \left| \langle \mathbf{r} | \hat{f}_H^{1/2} | \tilde{\chi}_n \rangle \right|^2 + 2 \sum_{i=1}^{N_\phi} f(\epsilon_i) |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (25)$$

这里的 2 代表考虑自旋后, 填充每条能级的电子数。

如图 3(c) 所示, MDFT 方法也采用电子的自洽迭代循环, 步骤可以大致分成以下几步: (i) 初猜一个电子密度  $n_0(\mathbf{r})$  并产生随机轨道  $\{\chi\}_n$ ; (ii) 构造有效势  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ; (iii) 求解 Kohn-Sham 方程, 得到一组 Kohn-Sham 轨道  $\{\psi_i\}$ ; (iv) 通过正交化方法计算随机轨道  $\{\tilde{\chi}_n\}$ ; (v) 根据电子数守恒  $N$ , 计算化学势  $\mu$ ; (vi) 分别计算电子密度的两部分, 一部分通过 Kohn-Sham 轨道求得, 剩下的部分通过随机波函数求得; (vii) 将新旧电子密度进行混合, 并判断新旧电子密度是否小于收敛阈值, 如果不满足条件, 进行新旧电子密度混合并进入下一次迭代, 最终得到相应的基态密度和能量。

SDFT 和 MDFT 已经被用于研究温稠密物质。例如, 2018 年 Cytter 等人提出了有限温度 SDFT<sup>[36]</sup>, 用于计算在密度范围  $1.9 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ , 温度范围  $6\,000 \sim 26\,000 \text{ K}$  下的温稠密硅的自由能和状态方程, 并讨论了该方法的计算效率和误差。2019 年, Cytter 等人将 SDFT 方法和 Kubo-Greenwood 方法结合, 计算了温稠密氢-氦混合物的电导率<sup>[88]</sup>, 发现当温度为  $60\,000 \text{ K}$  且氢原子占整个体系中原子总数的 0.3 时, 会出现氢-氦混合物金属相的转变。2022 年 Liu 等人 ABACUS 软件中实现了 KSDFT<sup>[86]</sup>、切比雪夫求迹 (Chebyshev Trace, CT) 方法、SDFT 方法和 MDFT 四种基于平面波赝势的密度泛函理论方法, 并且实现了基于这些算法的大规模并行算法, 可以高效求解 Kohn-Sham 方程。该工作中还进一步引入了布里渊区多  $\mathbf{k}$  点采样的功能, 适用于原子数较少和密度较高的周期性体系。Liu 等人系统地测试了温稠密硅在密度范围在  $2.33 \sim 5 \text{ g/cm}^3$  和温度范围  $10 \text{ eV}$  的条件下, 以及碳在密度范围为  $3.51 \text{ g/cm}^3$  和温度范围为  $20 \text{ eV}$  条件下的电子密度、自由能、原子受力、应力和态密度等一系列性质, 为温稠密物质的理论计算研究者展示了一种新的密度泛函理论方法, 该方法相比于传统的 KSDFT 方法, 具有同样的精度和更高的计算效率。2024 年, Chen 等

人将 SDFT 方法和机器学习分子动力学方法结合, 并且应用于硼和碳体系, 可以进一步更加准确地获得温稠密物质性质<sup>[87]</sup>。值得一提的是, White 等人在 2022 年提出了基于 MDFT 的含时密度泛函理论 (TD-DFT)<sup>[89]</sup>, 并且将该方法用于计算温稠密碳的阻止本领, 说明基于 SDFT 和 MDFT 的电子结构方法可以应用于解决研究更多温稠密物质的性质。

### III. 机器学习辅助的温稠密物质模拟

近年来, 机器学习 (Machine Learning, ML) 方法和科学计算领域的结合日渐紧密并有望大幅提升科学计算方法的精度和效率。在分子动力学模拟中, 准确描述势能面对于模拟原子间相互作用至关重要。基于深度学习可以构建精确的具有第一性原理方法精度的势能面, 而需要的训练数据则来自第一性原理方法 (例如密度泛函理论方法) 计算得到的能量、原子受力和应力等数据。模型训练好之后, 原本求解量子力学方程的计算就可被深度神经网络推断计算完全取代, 从而极大提升第一性原理计算效率。例如, 基于深度学习的原子尺度模拟方法已被成功应用于体系势能面构建<sup>[90,91]</sup>, 并应用于研究液态水<sup>[92-94]</sup>、燃烧<sup>[95]</sup> 以及合金<sup>[96,97]</sup> 等材料。

图 4 描绘了结合机器学习的密度泛函理论分子模拟方法在温稠密物质模拟中的应用概览。在图 4(a) 中, 我们可以看到不同层次的密度泛函理论的体系结构, 这包括了 KSDFT、OFDFT、改进的 Ext-FPMD、以及 SDFT/MDFT。这些方法构成了探索温稠密物质性质计算的理论基石。图 4(b) 揭示了深度神经网络的架构, 我们将在后续内容中详细讨论其具体细节。图 4(c) 展示了一系列集成到 DeePMD-kit 软件包中的基于机器学习的分子模拟模型, 这些模型极大地促进了温稠密物质模拟的发展。这些进展不仅增强了计算温稠密物质性质如状态方程、径向分布函数、离子-离子静态结构因子、离子-离子动态结构因子及输运性质的能力, 如图 4(e) 所示, 而且对于揭示温稠密物质的复杂物理本质提供了前所未有的深度和精确度。

因此, 机器学习方法的出现为温稠密物质提供了强大的辅助工具, 可以在几乎不损失精度的前提下更高效地模拟大尺寸体系和长时间轨迹。下面我们简要介绍采用深度学习学习方法学习原子间势能面的近期发展, 并探讨其在温稠密物质模拟中的具体应用。我们以目前国际上较为流行的 DeePMD-kit 软件包为例<sup>[91,98]</sup>, 具体介绍该软件包中实现的深度势分子动力学 (Deep Potential Molecular Dynamics, DPMD) 方法和专门针对温稠密

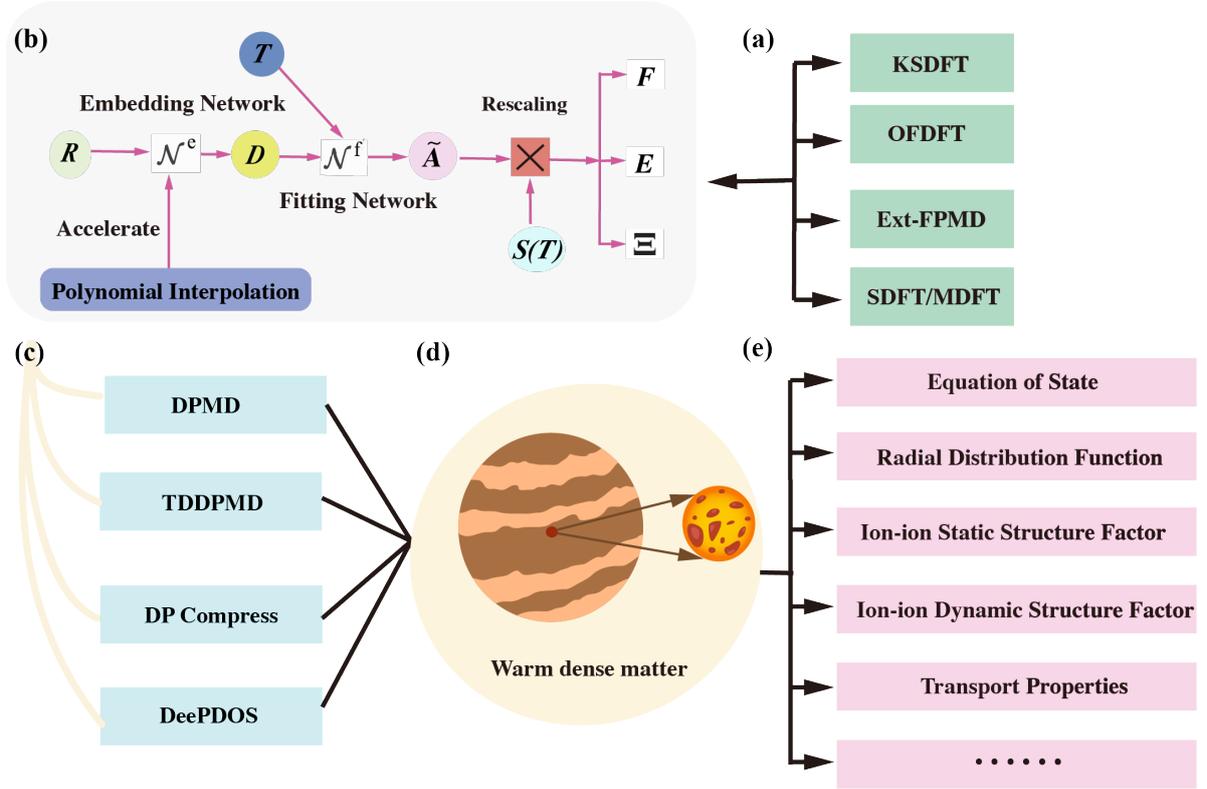


图 4. 密度泛函理论结合机器学习分子模拟方法在温稠密物质模拟中的应用。(a) 多种密度泛函理论，包括 KSDFT、OFDFT、Ext-FPMD、SDFT/MDFT。(b) 基于机器学习的深度神经网络方法，首先输入原子坐标  $R$ ，经过 Embedding Net 和 Fitting Net 两个深度神经网络，可以获得原子的能量  $E$ 、受力  $F$ 、应力  $\Xi$ 。其中通过多项式插值可以对 Embedding Net 的推断进行加速，该深度网络也可以包含温度，从而对宽温区体系有更好描述能力。(c) 基于机器学习的分子模拟模型，包括深度势能分子动力学方法 DPMD、含温的深度势能分子动力学方法 TDDPMD、深度势能的压缩模型 (DP Compress)、基于深度势能的 DOS 预测方法 (DeePDOS)，这些方法已经在 DeePMD-kit 软件包实现。(d) 以上方法可以被应用于温稠密物质的模拟。(e) 可以计算的温稠密物质性质包括状态方程 (Equation of State)、径向分布函数 (Radial Distribution Function)、离子-离子静态结构因子 (Ion-ion Static Structure Factor)、离子-离子动态结构因子 (Ion-ion Dynamic Structure Factor)、输运性质 (Transport Properties) 等。

物质设计的含温 DPMD (Temperature Dependent Deep Potential Molecular Dynamics, TDDPMD) 方法<sup>[99]</sup>，以及一些相关机器学习算法的进展。

### A. 深度势能方法

在 DPMD 算法框架下，深度神经网络用于建立原子结构和总能量之间的映射关系。具体来说，原子体系的总能量可拆分为每个原子能量之和

$$E = \sum_I E_I, \quad (26)$$

这里能量  $E_I$  代表  $I$  原子能量，并且该能量由  $I$  原子所处的原子局域环境产生一个描述子传入深度神经网络 (前馈神经网络)，再经神经网络推断得到  $E_I$ 。此外，通过深度神经网络的反向传播算法，可以计算出  $E_I$  对每个原子坐标的导数，即可算出每个原子受力。如果深度

神经网络经过大量数据训练得足够好，则得到的体系总能量  $E$  以及原子受力跟第一性原理计算得到的结果一致。在此基础上，DPMD 可以进行和第一性原理精度相当的分子动力学模拟，从而大幅度提升效率。

该机器学习模型包含了一系列满足物理对称性的操作，例如描述原子局域环境的描述子可以保证每个原子的平移、旋转和置换不变性。具体来说，描述子由第  $I$  个原子及其周围给定截断半径之内所有原子的坐标联合确定。这些原子坐标形成一个矩阵，记为  $\mathcal{R}_I$ ，该矩阵经过一系列操作可以保留原子及其周围原子信息。程序里通过一个嵌入神经网络 (Embedded Neural Network)  $\mathcal{N}^e$  来完成原子坐标信息到描述子  $D_I$  的映射。其次，DPMD 方法再将描述子  $D_I$  通过拟合神经网络 (Fitting Neural Network)  $\mathcal{N}^f$  映射到原子能  $E_I$  上。

在训练 DPMD 深度神经网络时所采用的损失函数

(Loss Function) 为

$$L(p_\epsilon, p_f, p_\xi) = \frac{p_\epsilon}{N} \Delta\epsilon^2 + \frac{p_f}{3N} \sum_I |\Delta\mathbf{F}_I|^2 + \frac{p_\xi}{9N} \|\Delta\Xi\|^2, \quad (27)$$

其中,  $\Delta\epsilon$ 、 $\Delta\mathbf{F}_I$  和  $\Delta\Xi$  分别表示能量, 原子  $I$  的受力和维里张量的均方根误差。参数  $p_\epsilon$ 、 $p_f$  和  $p_\xi$  是可调参数, 用于控制训练过程中各项的权重比例。

以上机器学习方案在相对低温的材料体系中适用于产生原子间的相互作用势, 拟合出来的深度势能 (Deep Potential, DP) 深度神经网络势函数可以达到第一性原理计算的精度。然而, 当把 DPMD 方法直接用于温稠密物质模拟时则会遇到新的挑战。具体来说, 温稠密物质所涉及的温度和密度区间范围十分宽广, DPMD 只是依靠原子位置, 并没有引入温度参数, 这样算出来的体系能量、原子受力和维里张量在不同温度区间内数值相差巨大, 这将导致以上定义的损失函数倾向于去优化那些能量、原子受力或者维里张量数值较大的高温体系, 而忽略低温体系 (以上物理量数值较小) 的优化。为此, 含温深度势能方法提供了一种面向温稠密物质模拟的新方案。

## B. 含温深度势能方法

2021 年, Zhang 等人<sup>[99]</sup> 提出了一种基于机器学习模型的含温深度势能分子动力学方法 (TDDPMD), 该方案在 DPMD 方案的基础框架上引入了电子温度作为参数, 从而可从深度神经网络中准确获得电子温度相关的体系自由能  $A$  和电子熵相关的能量  $TS$  两项。测试的体系是由 Ext-FPMD 方法计算出的 67 个状态点的温稠密铍第一性原理数据, 这些体系的温度跨度为 0.4~2 500 eV, 密度范围为 3.50~8.25 g/cm<sup>3</sup>。

首先, TDDPMD 方法的输出之一是体系的自由能  $A(\mathbf{R}, T)$ , 其表达式为

$$A = U - TS, \quad (28)$$

其中,  $U$  是体系的总势能,  $TS$  是电子熵能量。当体系温度较小时, 一般电子熵能量项的贡献很小可忽略, 但是在温稠密物质模拟时, 电子熵能量项的贡献会增大。体系自由能对电子温度  $T$  和坐标  $\mathbf{R}$  都有明确的依赖性, 特别是由于温稠密物质模拟的温度范围较广, 不同温度下体系的自由能和原子受力大小可以相差多个量级。如果采用上文描述的 DPMD 方法直接对所有 67 个体系的能量和受力进行拟合, 结果展示在图 5(a) 中。横坐标代表不同体系的温度, 纵坐标代表相应的自由能误差  $\Delta A$ 、受力误差  $\Delta F$ 、电子熵能量误差  $\Delta(TS)$ 、内能误

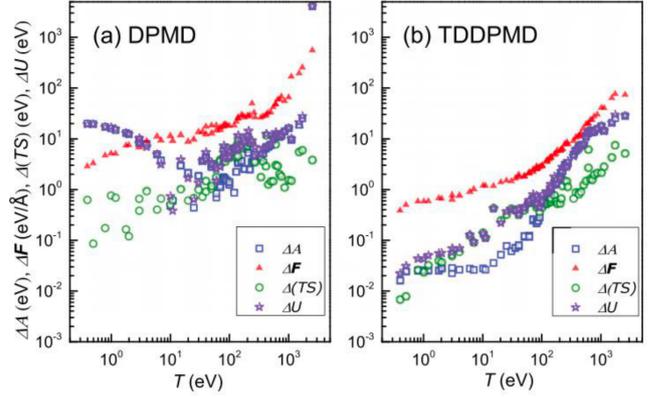


图 5. 采用 (a) DPMD 和 (b) TDDPMD 方法拟合温度范围在 0.4~2 500 eV, 密度范围在 3.50~8.25 g/cm<sup>3</sup> 的 67 个 Be 状态点数据, 并且用产生的深度势能模型计算得到的误差, 包括自由能误差  $\Delta A$ 、原子受力误差  $\Delta F$ 、电子熵能量误差  $\Delta(TS)$ 、体系总势能误差  $\Delta U$ 。训练数据从 Ext-FPMD 方法获得, 误差是通过对比 DPMD/TDDPMD 模型和 Ext-FPMD 方法计算出的数据算出。该图来自文献<sup>[99]</sup>。

差  $\Delta U$ 。从图中可以看出对于低温体系, 能量和原子受力的误差会较大, 满足不了精度要求。

为了解决这个问题, Zhang 等人发现了这 67 个体系的自由能和力随着温度上升近似满足一个标度率<sup>[99]</sup>, 基于此提出了针对 DPMD 的深度神经网络 TDDPMD。该方法通过引入一个依赖温度的标度函数  $s(T)$ , 消除由于温度效应导致的自由能和原子受力的数量级差别, 因此不同温度的自由能和原子受力可以采用相似的权重进行深度势能模型的优化。

采用 TDDPMD 方法之后得到的模型精度如图 5(b) 所示, 结果表明, 在低于 100 eV 的温度范围内, TDDPMD 的预测结果比 DPMD 更加精确, 其自由能可达到 10<sup>-2</sup> eV 的精度, 而 DPMD 的误差大约为 10 eV。当温度超过 100 eV 时, 两者的计算精确度相差不大, 因此 TDDPMD 相比 DPMD 可以更准确地描述整个宽温区大应变范围内的物质状态。

基于此方案, Zhang 等人使用了由 Ext-FPMD 方法计算出的 67 个状态点的温稠密铍第一性原理数据作为训练数据, 训练出了 TDDPMD 模型。该模型成功复现了铍的 Hugoniot 曲线、离子-离子静态结构因子、离子-离子动态结构因子、扩散系数等物理性质, 其精度与第一性原理分子动力学模拟相当。该方案还显示出了一定的可移植性, 可以应用于训练体系之外的 Hugoniot 曲线上状态点, 并能准确预测相应温度压强条件下的体系物理性质。以上结果说明了 TDDPMD 方法在描述宽温区物质时具有比 DPMD 方法更好的精度。

### C. 深度势能方法的压缩模型

2022年, Lu等人提出了基于DP模型的DP Compress模型压缩方案, 该方案针对DPMD模型中的嵌入神经网络中的矩阵操作进行了优化<sup>[100]</sup>。传统DP模型中这些矩阵操作所占计算时间超过80%, 是极为耗时也耗存储的步骤。为了加快计算速度, 研究人员使用分段五阶多项式来拟合训练好的嵌入神经网络, 通过多项式运算替换了复杂的神经网络计算, 有效提升了模型的推理速度, 从而可以快速得出嵌入矩阵, 并且极大节省了GPU上显存消耗。DP Compress方案将基于DP分子动力学模拟速度提高约一个数量级, 并降低内存消耗约一个数量级。研究团队在Cu、H<sub>2</sub>O和Al-Cu-Mg合金体系上进行了实证研究, 证明该方法在CPU和GPU硬件上都有效, 目前该方法也可用于国产超算硬件上。

综上所述, 上文提到的DPMD方法、TDDPMD方法, 以及这里提到的DP Compress方案已经在开源包DeePMD-kit<sup>[91,98]</sup>中实现并供免费下载使用。此外, 软件包里还集成了一些相关的新功能。例如2022年Zeng等人开发的DeePDOS模型, 可以利用深度神经网络来预测电子态密度(DOS)<sup>[101]</sup>。对于大规模的分子动力学模拟, DeePMD-kit与分子动力学软件LAMMPS<sup>[102]</sup>和ABACUS软件<sup>[39]</sup>等都有接口。值得一提的是, 以上机器学习技术结合密度泛函理论方法后, 已经成功应用于研究温稠密物质<sup>[87]</sup>。

尽管DPMD带来了新的可能, 但使用该方法也面临着一些挑战。首先, DPMD技术对训练数据的依赖性极高, 需要收集和准备足够多的数据, 一般来讲, 拟合单个温度和压强下的DP势函数需要数千到数万帧MD构型得到的体系总能量、原子受力以及应力, 这些训练数据的准备也需要消耗较多的机时。Zhang等人2018年的研究中也强调了精确模拟所需的训练数据质量和数量<sup>[32]</sup>。数据的多样性不足可能导致模型过拟合, 限制了其在未见过的化学环境中的泛化能力<sup>[103]</sup>。其次, DPMD模型的可移植性和泛化能力是另一个重要限制。尽管在特定系统上训练的模型可能表现出色, 但这些模型在应对未经训练的化学环境时可能会遇到性能下降。这一局限性减少了DPMD技术的灵活性, 使其难以应用于化学空间中未探索的新区域。最后, DPMD模型的“黑盒”特性对于科学研究的透明度和可解释性也提出了新的问题。尽管深度学习方法能够提供前所未有的模拟精度, 但Noé等人2020年强调, 模型决策过程的不透明性限制了其在需要清晰理解原子间相互作用机制的应用<sup>[104]</sup>。这在一定程度上限制了深入理解和改进模型本身的能力。

## IV. 计算温稠密物质性质

### A. 状态方程

物质的状态方程(Equation of State, EOS)是描述在温度、压力和密度等热力学变量条件下这些物理量之间相互关系的方程。在温稠密物质中, 高温和高密度导致原子间的相互作用复杂, 因此需要考虑量子效应、离子化、电子简并等现象。温稠密物质的EOS在天体物理学、核物理学和高能密度物理学等领域有着重要应用。

使用第一性原理方法计算温稠密物质的EOS在过去几十年里取得了很大进展, 前面介绍的KSDF、OFDFT以及Ext-FPMD都被大量的用于EOS的计算, SDF和MDF由于处于方法起步阶段, 目前还未被广泛应用于EOS计算。在EOS的计算中, 雨贡纽(Hugoniot)曲线也是第一性原理方法常会计算的物质性质。雨贡纽曲线是描述冲击波压缩过程中物质状态变化的曲线, 其基本原理是基于质量、动量和能量守恒定律。通过联立这些守恒方程, 可以得到一个关系式, 该关系式描述了压力、密度、速度等物理量在前后冲击波状态之间的变化, 所以雨贡纽曲线也称为雨贡纽关系或雨贡纽条件。

我们举几个通过第一性原理方法计算物质EOS的例子。KSDF被用于计算Be<sup>[105,106]</sup>、C<sup>[107]</sup>、H<sub>2</sub>O<sup>[107]</sup>和化合物MgSiO<sub>3</sub><sup>[108]</sup>等物质的状态方程。OFDFT被用于Be<sup>[106]</sup>和Si<sup>[59]</sup>等物质的状态方程计算。Ext-FPMD方法也被用于计算He<sup>[34]</sup>、B<sup>[85]</sup>、Al<sup>[34,83]</sup>、Si<sup>[82]</sup>和化合物LiD<sup>[34]</sup>等物质的状态方程。此外, PIMC方法适用于高温计算, 例如D<sup>[109,110]</sup>、Be<sup>[106]</sup>、C<sup>[107]</sup>、Si<sup>[59]</sup>、H<sub>2</sub>O<sup>[107]</sup>和化合物MgSiO<sub>3</sub><sup>[108]</sup>等物质的状态方程。值得一提的是, PIMC由于不适合计算低温状态, 而KSDF或OFDFT方法则不适合计算高温状态, 所以前人也常把KSDF/OFDFT和PIMC结合起来得到给定物质的状态方程, 而Ext-FPMD/SDF/MDF面对高温和低温时则有统一的理论框架。

### B. 径向分布函数

径向分布函数(Radial Distribution Function, RDF)  $g(r)$ 提供了物质在极端条件下的重要结构信息, 对于进一步揭示材料的物理和化学性质有着重要的作用。实验上主要通过X射线和中子散射技术来测量RDF<sup>[111]</sup>, 而分子动力学等模拟方法也能提供RDF信息, 因此对比实验和模拟的RDF是验证模型可靠性的一个重要手段。虽然实验上获得物质在高温高压下的

RDF 也面临挑战, 但通过模拟获得的 RDF 可帮助我们深入了解温稠密物质的结构信息。

径向分布函数  $g(r)$  可用于研究原子周围的近邻原子分布情况, 其公式为

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle. \quad (29)$$

其中,  $V$  是模拟体系的体积,  $N$  是原子数目,  $\mathbf{r}_i$  和  $\mathbf{r}_j$  是原子  $i$  和  $j$  的坐标,  $\langle \dots \rangle$  表示系综平均。

2019 年 Liu 等人<sup>[61]</sup> 以基于 KSDF 和 OFDFT 的分子动力学轨迹作为训练数据得到了 DP 模型, 并且得到了温稠密铝的径向分布函数  $g(r)$ 。体系温度是 0.5、1 和 5 eV, 包含 864 或 64 个原子。图 6(a) 展示了基于 KSDF 和 OFDFT 的分子动力学模拟的  $g(r)$ , 符合得较好。图 6(b) 通过对 64、108 和 864 个原子的三个体系进行 OFDFT 分子动力学模拟, 得到了收敛的  $g(r)$ 。图 6(d) 和 6(e) 分别展示在 LDA 和 PBE 泛函下, DP 模型和 OFDFT 得到的  $g(r)$  是几乎重合的。图 6(c) 使用了 OFDFT 进行了基于 PBE 和 LDA 交换关联泛函的分子动力学模拟, 可以看出两种泛函得到的  $g(r)$  稍有区别, 这两个  $g(r)$  相减的差画在了图 6(f) 中, 可以看出 DP 方法能够清楚区分这两个泛函的微小差别, 证明 DPMD 可以达到第一性原理计算的精度。以上结果表明, 密度泛函理论方法与 DP 模型的结合是一种有效计算温稠密物质体系径向分布函数的方法, 具有第一性原理计算精度且可以模拟较大的体系。

### C. 静态和动态结构因子

#### 1. 离子-离子静态结构因子

离子-离子静态结构因子 (Ion-ion Static Structure Factor, SSF)  $S(\mathbf{q})$  也是研究温稠密物质结构的关键工具, 是上述提到的径向分布函数的傅里叶变换。SSF 的测量和模拟可以进一步提供物质内部结构的信息, 促进我们对物质在高温高压条件下其结构和性质的理解。离子-离子静态结构因子  $S(\mathbf{q})$  可以从衍射实验中测量出来<sup>[112-114]</sup>, 其表达式为

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle, \quad (30)$$

其中  $N$  表示原子的数目,  $i$  和  $j$  表示不同的原子,  $\mathbf{q}$  表示波矢。一般来说, 通过大规模长轨迹的分子动力学模拟可以计算得出体系的离子-离子静态结构因子。

2013 年 White 等人采用基于 Thomas-Fermi 动能泛函的 OFDFT 和分子动力学模拟方法结合, 计算了温稠密铝在密度为 2.7 g/cm<sup>3</sup>, 温度为 0.5 和 5 eV 时的静态结构因子<sup>[33]</sup>。此项工作为理解高温高密度条件下铝的物理行为提供了新的第一性原理计算结果。2019 年 Liu 等人<sup>[61]</sup> 采用基于 Wang-Teter 动能泛函的 OFDFT 并结合 DP 方法模拟同等条件下的温稠密铝, 在高温下 OFDFT 相比于 KSDF 具有效率上的较大优势。以 KSDF 结果为基准, 采用了 Wang-Teter 动能密度泛函模型的 OFDFT 方法训练出的 DPMD 模拟结果比 White 等人采用 Thomas-Fermi 模型的模拟结果更为准确, 具体的计算结果对比如图 7 所示。此外, Liu 等人<sup>[61]</sup> 还研究了  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  的流体力学极限, 并计算和讨论了体系在  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  下的等温可压缩系数  $\chi$ 。以上研究说明训练密度泛函理论计算出的数据且进一步产生 DP 模型这样的方法可以更有效的计算温稠密物质的静态结构因子和等温压缩系数等物理性质。

#### 2. 离子-离子动态结构因子

动态结构因子 (Dynamic Structure Factor, DSF) 与静态结构因子 SSF 有着密切关系。静态结构因子主要描述物质在空间上的平均结构, 而动态结构因子则进一步描述了原子在时间和空间上的相互作用。通过动态结构因子的研究, 可以揭示物质的传输性质、相变和弛豫过程等性质。温稠密物质的动态结构因子可以被自由电子激光等实验所测量, 通过分析 DSF 的峰值可以用于判断温稠密物质的温度, 因此是描述温稠密物质的重要物理量。通过在一定温度下计算温稠密物质的 DSF 峰值, 可以为实验提供重要的理论支撑。例如, 2003 年 Gregori 等人提出可以应用 Chihara 模型<sup>[115,116]</sup> 来计算温稠密物质的 X 射线汤姆逊散射谱<sup>[117]</sup>。动态结构因子包含电子和离子的贡献。2018 年, Mo 等人通过 TD-OFDFT 计算了包含了电子和离子贡献的铝的动态结构因子, 对实验观测到的铝的 X 射线汤姆逊散射谱做出了基于第一性原理方法的预测结果<sup>[118]</sup>。

关于 DSF 中离子-离子动态结构因子的计算方法如下, 其表达式为

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (31)$$

该公式包含两个关键参数, 第一个为频率  $\omega$ , 与时间尺度成反比, 描述运动的快慢。第二个参数为波矢  $\mathbf{q}$ , 与空间尺度成反比, 用于描述波长。计算动态结构因子时, 可以先计算中间散射函数 (Intermediate Scattering Func-

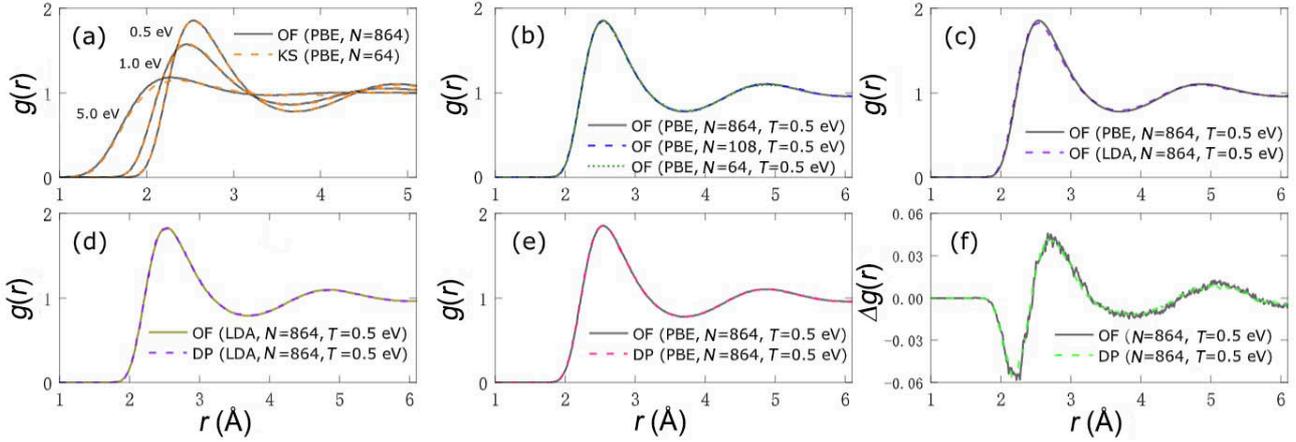


图 6. 采用 OFDFT、KSDF 和 DP 分子动力学方法计算的温稠密铝的径向分布函数  $g(r)$ 。(a) 不同温度 0.5、1、5 eV 下 KSDF 和 OFDFT 的  $g(r)$ ，其中 KSDF 采用 PBE 泛函 (64 个铝原子)，OFDFT 采用 PBE 泛函 (864 个铝原子)。(b) 0.5 eV 下，OFDFT 采用 64、108 和 864 个铝原子的  $g(r)$ 。(c) 0.5 eV 下，OFDFT 采用不同交换关联泛函 (LDA, PBE) 的  $g(r)$ 。(d) 0.5 eV 下，DP 和 OFDFT 采用相同泛函 (LDA) 和相同原子数 (864 个铝原子) 的  $g(r)$ 。(e) 0.5 eV 下，DP 和 OFDFT 采用相同泛函 (PBE) 和相同原子数 (864 个铝原子) 的  $g(r)$ 。(f) OFDFT (或者 DP) 采用不同交换关联泛函 (LDA 和 PBE) 计算出的  $g(r)$  的差值的比较。该图来自文献<sup>[61]</sup>。

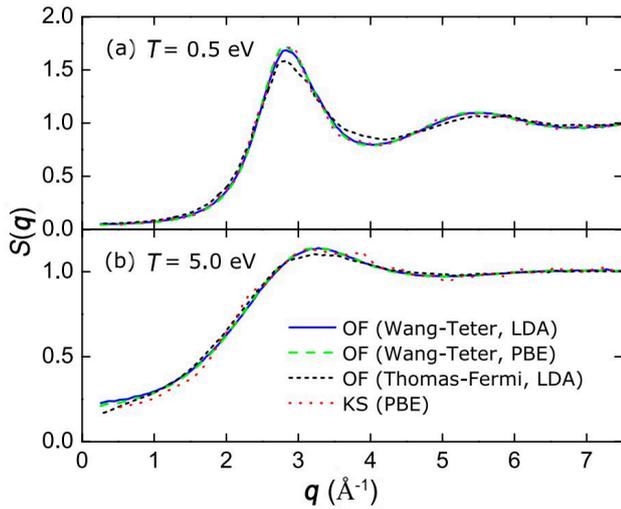


图 7. (a) 0.5 eV 和 (b) 5 eV 温度下温稠密铝的动态结构因子  $S(q)$ ，其中  $q$  是波矢量。OF (采用 Thomas-Fermi KEDF, LDA 泛函) 和 KS (采用 PBE 交换关联泛函) 的计算结果来自 White<sup>[33]</sup> 等人，OF (采用 Wang-Teter KEDF, LDA/PBE 泛函) 的计算结果来自 Liu<sup>[61]</sup> 等人。该图来自文献<sup>[61]</sup>。

tion, ISF)，再通过对该函数进行傅里叶变换得到 DSF。中间散射函数的表达式为，

$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle, \quad (32)$$

其中  $N$  是离子数， $\langle \dots \rangle$  代表系综平均， $\rho(\mathbf{q}, t)$  代表波矢为  $\mathbf{q}$ ，时间为  $t$  的离子分布，其公式为

$$\rho(\mathbf{q}, t) = \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)}. \quad (33)$$

2013 年 White 等人<sup>[33]</sup> 采用 OFDFT 结合分子动力学，计算了密度为  $2.7 \text{ g/cm}^3$ ，温度在 0.5 和 5 eV 下的温稠密铝的离子-离子动态结构因子  $S(\mathbf{q}, \omega)$ ，相比于 KSDF 有了计算效率上较大优势。这项研究表明，相比于 KSDF，OFDFT 在计算效率上有显著优势。2019 年 Liu 等人<sup>[61]</sup> 首次利用 DPMD 方法生成描述温稠密铝的机器学习势函数模型，通过对大体系长时间的分子动力学模拟，成功获得了温稠密铝的离子-离子动态结构因子。如图 8 所示，该图比较了 KSDF、OFDFT 和 DP 的分子动力学轨迹方法在不同温度 0.5、1.0 和 5 eV 下，不同波数  $q$  在 0.45、0.96 和  $3.78 \text{ \AA}^{-1}$  下，对铝的动态结构因子  $S(\mathbf{q}, \omega)$  的影响。首先从 8(a)~(c) 展示的 0.5 eV 结果可看出，和 KSDF 结果相比，在 OFDFT 方法里使用 TF KEDF 得到的动态结构因子  $S(\mathbf{q}, \omega)$  要差于 WT KEDF 计算得到的。其次，DP 方法可以较好还原所对应的密度泛函理论方法精度。第三，图 8(a) 显示当  $q=0.45 \text{ \AA}^{-1}$  时，使用 OFDFT 中的 LDA 和 PBE 交换关联泛函所得到的  $S(\mathbf{q}, \omega)$  存在峰值位置和高度上的差异。第四，图 8(c)、(f)、(i) 表明在较大  $q$  处不同交换关联泛函对  $S(\mathbf{q}, \omega)$  的影响相对较小，但 OFDFT 方法里使用 TF KEDF 和 WT KEDF 计算得到的  $S(\mathbf{q}, \omega)$  差异仍然显著。

2020 年，Zhang 等人采用含温深度势能方法计算了温稠密铝物质的动态结构因子<sup>[99]</sup>。2021 年，Zeng 等人使用深度势能方法进一步计算了温稠密铝的动态结构因子<sup>[119]</sup>。2022 年，Schörner 等人也借助基于神经

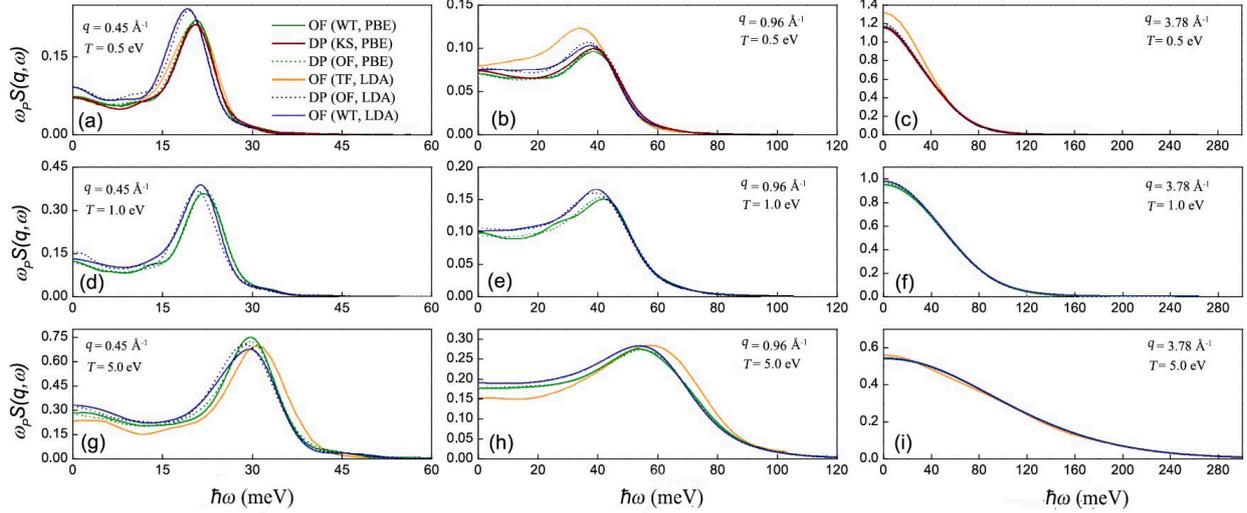


图 8. 温度  $T = 0.5, 1.0$  和  $5 \text{ eV}$  下温稠密铝的动态结构因子  $S(\mathbf{q}, \omega)$ ,  $\mathbf{q}$  是波矢,  $\omega$  是频率.  $\omega_p$  是离子等离子频率,  $\hbar$  是约化普朗克常数. 不同颜色代表不同方法得到的  $S(\mathbf{q}, \omega)$ , 括号外的 OF 和 DP 分别代表使用 OFDFT 分子动力学方法和 DPMD 方法. 括号内为相关参数. WT 和 TF 代表 OFDFT 里的 Wang-Teter 和 Thomas-Fermi 动能密度泛函模型, KS 代表 KSDFIT 方法, LDA 和 PBE 代表交换关联泛函. 使用 TF 模型和 LDA 的 OFDFT 结果来自 White 等人结果<sup>[33]</sup>. 该图来自文献<sup>[61]</sup>.

网络的分子动力学研究了温稠密铝的离子-离子动态结构因子<sup>[120]</sup>. 以上例子说明基于机器学习的分子动力学方法精度和效率较高, 已经逐渐成为计算温稠密物质离子-离子动态结构因子的新工具.

#### D. 输运性质

研究温稠密物质的输运性质诸如电导率、热导率、粘性系数、扩散系数等对天体物理和惯性约束聚变等高能密度物理领域具有重要意义. 例如, 在天体物理学中, 这些性质对于描述恒星内部的能量传输、物质状态和动态行为提供了基础信息<sup>[121,122]</sup>. 在惯性约束聚变领域, 这些输运性质对于设计和优化聚变反应堆的性能至关重要, 影响着能量增益和稳定性<sup>[123,124]</sup>. 传统密度泛函理论结合分子动力学方法可以计算部分温稠密物质的输运性质, 但也面临计算效率低、所能处理体系较小等严峻挑战, 这会使得计算的输运系数具有较大误差. 近年来, 第一性原理和机器学习新方法, 为温稠密物质输运性质计算带来了新方案.

##### 1. 电子热导率

温稠密物质的热导率分为电子和离子贡献两部分, 计算温稠密物质电子热导率可以采用 Kubo-Greenwood 公式<sup>[125,126]</sup> 推导出的含频率的 Onsager 系

数公式

$$L_{mn}(\omega) = (-1)^{m+n} \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m_e^2 \omega \Omega} \times \sum_{ij\alpha\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \left( \frac{\epsilon_{i\mathbf{k}} + \epsilon_{j\mathbf{k}}}{2} - \mu \right)^{m+n-2} |\langle \psi_{i\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \psi_{j\mathbf{k}} \rangle|^2 \times [f(\epsilon_{i\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j\mathbf{k}})] \delta(\epsilon_{j\mathbf{k}} - \epsilon_{i\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (34)$$

其中  $m$  和  $n$  是整数,  $\omega$  是频率,  $m_e$  为电子质量,  $\Omega$  为原胞体积,  $W(\mathbf{k})$  为布里渊区里  $\mathbf{k}$  点的权重,  $f$  为费米-狄拉克函数,  $\mu$  为化学势,  $\psi_{i\mathbf{k}}$  是第  $i$  个能带的波函数, 其对应的本征值 (能级) 为  $\epsilon_{i\mathbf{k}}$ .

准确的预测  $L_{mn}(\omega)$  是计算电子输运系数的关键, 其中电子电导率  $\sigma$  和热导率  $\kappa_e$  可以分别表示为

$$\sigma = L_{11}, \quad (35)$$

$$\kappa_e = \frac{1}{e^2 T} \left( L_{22} - \frac{L_{12} L_{21}}{L_{11}} \right). \quad (36)$$

波函数和对应的能级通常可以通过第一性原理计算获得. 然而, 正如前文所说, 对于极端高温情况, 计算能级较高波函数的计算代价较大, 因此采用这样的方法结合 Kubo-Greenwood 公式计算电子电导率和热导率也面临瓶颈. 此外, 采用以上公式计算时, 还需要注意布里渊区  $\mathbf{k}$  点数量、原子数、展宽参数、交换关联泛函和赝势对结果的影响. 最后, 当我们计算有限温度时需考

虑离子在不同温度下构型，如果采用分子动力学方法来获得离子构型，则还需考虑分子动力学模拟时体系大小和轨迹长度对结果的影响<sup>[127,128]</sup>。

2021 年 Liu 等人<sup>[78]</sup> 提出了一种采用 KSDFT 或 OFDFT 的第一性原理数据来训练 DPMD 机器学习势函数模型，通过 DPMD 可以获得不同尺寸体系在高温下的原子构型，效率相比于 FPMD 有显著的提升。接下来，采用 Kubo-Greenwood 方法对选定的原子构型进行电子结构计算，获得体系能级和波函数，从而计算出体系电子输运性质。该方法被应用于计算密度为  $2.7 \text{ g/cm}^3$ ，温度范围在  $0.5 \sim 5 \text{ eV}$  的温稠密铝材料的电子热导率。在该工作中，作者们还系统地研究了  $\mathbf{k}$  点数量、原子数、展宽系数等参数对于收敛计算出的电子热导率的影响。

Liu 等人还讨论了在计算过程中，采用两个不同电子数的模守恒赝势对预测的电子热导率的影响<sup>[78]</sup>。其中，PP1 赝势是通过 ONCVSP 软件包<sup>[46]</sup> 生成的包含 11 个价电子的赝势，其截断半径是  $0.5 \text{ \AA}$ 。PP2 赝势是通过 PSLibrary 包生成的<sup>[129]</sup> 包含 3 个价电子的赝势，截断半径是  $1.38 \text{ \AA}$ 。图 9 展示了这两种赝势和前人工作的对比，包括 Knyazev<sup>[130]</sup>、Vlcěk<sup>[131]</sup>、Witte<sup>[132]</sup> 等人的计算结果和 McKelvey<sup>[133]</sup> 等人的实验结果。首先，图中 DP-KS 和 DP-OF 分别指的是针对 KSDFT 和 OFDFT 数据训练得到的 DPMD 模型，文章发现在  $0.5 \sim 5 \text{ eV}$  温度范围内，DP-OF 结果和 DP-KS 结果在相同赝势下相差不大，表明 OFDFT 适用于研究该温度范围。其次，PP1 和 PP2 两种赝势在  $0.5 \text{ eV}$  温度下算出的电子热导率相差不大，但在  $5 \text{ eV}$  温度下算出的

值有较大偏差。这些结果表明不同价电子数的赝势可能会显著影响高温下电子热导率。因此，在选择赝势时需要考虑赝势参数的适用性。

## 2. 离子热导率

除了电子热导率，离子热导率可以通过基于机器学习分子动力学方法，再结合 Green-Kubo 公式计算<sup>[134,135]</sup>

$$\kappa_I = \frac{1}{3\Omega k_B T^2} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{J}_q(t) \cdot \mathbf{J}_q(0) \rangle dt, \quad (37)$$

其中  $\Omega$  表示体系的体积， $T$  是温度， $k_B$  为玻尔兹曼常数， $\langle \dots \rangle$  为统计平均值。离子热流密度  $\mathbf{J}_q$  公式为

$$\mathbf{J}_q = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \mathbf{v}_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}) \mathbf{r}_{ij}, \quad (38)$$

$\mathbf{v}_i$  是第  $i$  个原子速度， $\epsilon_i$  是第  $i$  个原子能量， $\mathbf{F}_{ij}$  是第  $j$  个原子作用于第  $i$  个原子的力， $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ 。

Liu 等人使用 DPMD 结合 Green-Kubo 方法计算了温稠密铝的离子热导率，研究了该性质随分子动力学轨迹长度和体系尺寸大小的收敛性质<sup>[78]</sup>。如图 10 所示，作者发现在  $0.5$ 、 $1.0$  和  $1.5 \text{ eV}$  三种温度下，随着体系尺寸的增加，离子热导率也随之增加，并逐渐收敛于大尺寸体系（最大达 65 536 个原子）。此外，作者还比较了离子热导系数和电子热导系数，发现离子热导率系数比电子热导率系数小两个数量级以上，表明在温稠密铝体系中，电子的热传导占主导地位。该结果有助于我们更深入地理解温稠密物质的热传导机制。

## 3. 扩散系数

通过分子动力学方法可以计算体系的扩散系数，但基于第一性原理的分子动力学往往受限于模拟体系的大小和时间长度，因此难以准确预测体系的扩散系数。结合机器学习分子动力学方法，则有可能以第一性原理精度来预测体系扩散系数。扩散系数  $D$  有两种等价计算方法，第一种方法是通过原子的均方位移计算，公式为

$$D = \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle, \quad (39)$$

其中  $\mathbf{r}_i(t)$  是第  $i$  个粒子在时间  $t$  所处位置。第二种方法是通过速度关联函数来计算，公式为

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_i(t) \mathbf{v}_i(0) \rangle dt, \quad (40)$$

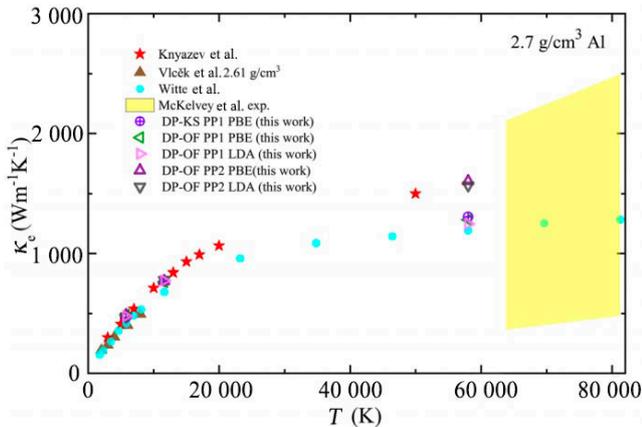


图 9. 温稠密铝电子热导率随温度的变化。其中 DP-KS 和 DP-OF 是表明分别是由 KSDFT 和 OFDFT 训练得到的 DPMD 模型，PP1 是 11 个电子的赝势，PP2 是 3 个电子的赝势，LDA 和 PBE 代表两种交换关联泛函。图中还引用了 Knyazev<sup>[130]</sup>、Vlcěk<sup>[131]</sup> 和 Witte<sup>[132]</sup> 的计算结果，以及 McKelvey<sup>[133]</sup> 等人的实验结果。该图来自文献<sup>[78]</sup>。

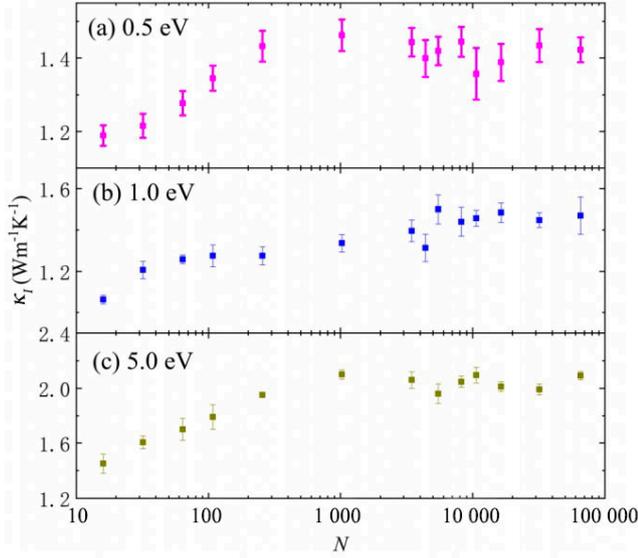


图 10. 采用 DPMD 方法计算的 12 种不同体系尺寸的温稠密铝在 (a) 0.5 eV、(b) 1 eV、(c) 5 eV 温度下的离子热导率，体系的原子数分别取了 16、32、64、108、256、1 024、5 488、8 192、10 648、16 384、32 000 和 65 536。该图来自文献<sup>[78]</sup>。

其中  $v_i(t)$  是第  $i$  个粒子在时间  $t$  的速度。受限于体系大小，计算出的扩散系数还会有尺寸效应，因此可以通过以下公式在一定程度上消除尺寸效应<sup>[136,137]</sup>

$$D^{\text{corr}} = D^{\text{calc}} + k_B T \xi / (6\pi\eta L), \quad (41)$$

其中  $D^{\text{calc}}$  是计算出的扩散系数， $D^{\text{corr}}$  是消除尺寸效应之后的扩散系数， $L$  是体系的长度， $k_B$  是玻尔兹曼常数， $T$  是离子温度， $\eta$  是剪切粘滞系数， $\xi$  是常数，其具体数值取决于所研究的系统和实验条件。

Liu 等人采用 DP 分子动力学研究温稠密铝的扩散系数随尺寸变化情况<sup>[61]</sup>，模拟的原子数从 32 到 16 348，温度从 0.5、1 到 1.5 eV。计算结果如图 11 所示，该结果表明温稠密铝也有较显著的尺寸效应，因此要算准温稠密物质的扩散系数，建议采用基于机器学习的分子动力学方法。

## V. 总结与展望

本文主要回顾了温稠密物质模拟的第一性原理方法和相关进展。近年来，随着密度泛函理论方法和软件不断发展，基于量子力学的计算方法可以适用于深入研究温稠密物质的基本物理性质。然而，对温稠密物质的深入理解也需要更大尺寸、更长时间尺度、更高精度的模拟新工具。传统密度泛函理论方法例如 Kohn-Sham 密度泛函理论和 OFDFT 在处理温稠密物质时面临精

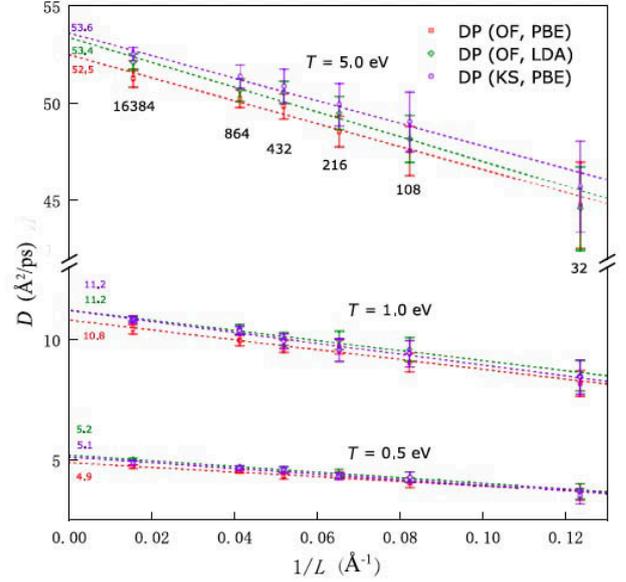


图 11. 由 DPMD 模拟得到的温度为 0.5、1.0 和 5.0 eV 时温稠密铝的扩散系数  $D$ ，DP 模型由 OFDFT 和 KSDFIT 计算提供训练数据。 $L$  是立方体系的边长，原子数  $N$  从 32 增加到 16 384，紫、绿和红颜色数字代表扩散系数  $D$ 。该图来自文献<sup>[78]</sup>。

度和效率的挑战，而新发展的改进的第一性原理方法和随机密度泛函理论方法在处理温稠密物质时效率有了大幅度提升。进一步，将第一性原理方法与机器学习方法相结合可以在保证第一性原理精度的同时极大加速分子动力学模拟效率，因此可以更准确地预测温稠密物质的结构、动力学和输运性质。可以预见，未来第一性原理方法和软件的进一步发展，将会更紧密地和机器学习方法相结合，并且高性能技术的帮助也能对软件性能有进一步提升。因此，发展适合极端高温高压条件下的电子结构软件也愈发重要。本文提到的多种密度泛函理论方法已经在国产开源密度泛函理论软件 ABACUS 中被实现，相应的机器学习算法也在 DeePMD-kit 软件中被实现。我们期望这些新的电子和原子尺度的计算方法和软件可以提高温稠密物质模拟的准确性和计算效率，以便更深入地理解温稠密物质的独特性质。

## 致谢

本文作者感谢冲击波物理与爆轰物理全国重点实验室稳定支持科研项目 JCKYS2022212010、国家自然科学基金委 (项目号 12122401, 12074007, 12135002)、以及北京大学新工科交叉青年专项对本项目的支持。论文的撰写过程得到来自北京大学多位同学对文章的修

改和建议, 在此表示感谢。

## 参考文献

- [1] GRAZIANI F R, DESJARLAIS M P, REDMER R, et al. *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter*[M]. Berlin: Springer, 2014.
- [2] FALK K. Experimental methods for warm dense matter research[J]. *High Power Laser Sci. Eng.*, 2018, 6: e59.
- [3] GLENZER S H, GREGORI G, LEE R W, et al. Demonstration of spectrally resolved X-ray scattering in dense plasmas[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90: 175002.
- [4] REMINGTON B A, DRAKE R P, RYUTOV D D. Experimental astrophysics with high power lasers and Z pinches[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2006, 78: 755.
- [5] GUILLOT T. Interiors of giant planets inside and outside the solar system[J]. *Science*, 1999, 286(5437): 72.
- [6] NETTELMANN N, BECKER A, HOLST B, et al. Jupiter models with improved *ab initio* hydrogen equation of state[J]. *Astrophys. J.*, 2012, 750: 52.
- [7] KOENIG M, BENUZZI-MOUNAIX A, RAVASIO A, et al. Progress in the study of warm dense matter[J]. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 2005, 47: B441.
- [8] HAUSOEL A, KAROLAK M, SASIOGLU E, et al. Local magnetic moments in iron and nickel at ambient and Earth's core conditions[J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 16062.
- [9] CHABRIER G. Quantum effects in dense coulombic matter: application to the cooling of white dwarfs[J]. *Astrophys. J.*, 1993, 414: 695.
- [10] CHABRIER G, BRASSARD P, FONTAINE G, et al. Cooling sequences and color-magnitude diagrams for cool white dwarfs with hydrogen atmospheres[J]. *Astrophys. J.*, 2000, 543: 216.
- [11] VORBERGER J, TAMBLYN I, MILITZER B, et al. Hydrogen-helium mixtures in the interiors of giant planets[J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 75: 024206.
- [12] ZASTRAU U, SPERLING P, HARMAND M, et al. Resolving ultrafast heating of dense cryogenic hydrogen[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112: 14125.
- [13] SPERLING P, GAMBOA E J, LEE H J, et al. Free-electron X-ray laser measurements of collisional-damped plasmons in isochorically heated warm dense matter[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115: 115001.
- [14] ISHIKAWA T, AOYAGI H, ASAKA T, et al. A compact X-ray free-electron laser emitting in the åsubström region[J]. *Nature Photon.*, 2012, 6: 540.
- [15] GLENZER S H, LANDEN O L, NEUMAYER P, et al. Observations of plasmons in warm dense matter[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 065002.
- [16] ANZELLINI S, DEWAELE A, MEZOUAR M, et al. Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction[J]. *Science*, 2013, 340: 464.
- [17] WIDMANN K, AO T, FOORD M E, et al. Single-state measurement of electrical conductivity of warm dense gold[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 125002.
- [18] FELDMAN S, DYER G, KUK D, et al. Measurement of the equation of state of solid-density copper heated with laser-accelerated protons[J]. *Phys. Rev. E*, 2017, 95: 031201.
- [19] FLETCHER L B, LEE H J, DÖPPNER T. Ultrabright X-ray laser scattering for dynamic warm dense matter physics[J]. *Nature Photon.*, 2015, 9: 274-279.
- [20] ICHIMARU S. Strongly coupled plasmas: high-density classical plasmas and degenerate electron liquids[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1982, 54(4): 1017.
- [21] BONITZ M, DORNHEIM T, MOLDABEKOV Z A, et al. *Ab initio* simulation of warm dense matter[J]. *Phys. Plasmas*, 2020, 27(4): 042710.
- [22] WHITE T G, DAI J, RILEY D. Dynamic and transient processes in warm dense matter[J]. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 2023, 381(2253): 20220223.
- [23] HOHENBERG P, KOHN E. Inhomogeneous electron gas[J]. *Phys. Rev.*, 1964, 136: B864.
- [24] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Phys. Rev.*, 1965, 140: A1133.
- [25] MERMIN N D. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas[J]. *Phys. Rev.*, 1965, 137: A1441.
- [26] SHEPPARD D, KRESS J D, CROCKETT S, et al. Combining Kohn-Sham and orbital-free density-functional theory for Hugoniot calculations to extreme pressures[J]. *Phys. Rev. E*, 2014, 90: 063314.
- [27] SURH M P, BARBEE T W, YANG L H. First principles molecular dynamics of dense plasmas[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86: 5958.
- [28] BROWN E W, CLARK B K, DUBOIS J L, et al. Path-integral Monte Carlo simulation of the warm dense homogeneous electron gas[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110: 146405.
- [29] DRIVER K P, SOUBIRAN F, MILITZER B. Path integral Monte Carlo simulations of warm dense aluminum[J]. *Phys. Rev. E*, 2018, 97: 063207.
- [30] MILITZER B, GONZÁLEZ-CATALDO, ZHANG S, et al. First-principles equation of state database for warm dense matter computation[J]. *Phys. Rev. E*, 2021, 103(1): 013203.

- [31] TROYER M, WIESE U J. Computational complexity and fundamental limitations to fermionic quantum Monte Carlo simulations[J]. Phys. Rev. Lett., 2005, 94: 170201.
- [32] ZHANG L, HAN J, WANG H, et al. Deep potential molecular dynamics: a scalable model with the accuracy of quantum mechanics[J]. Phys. Rev. Lett., 2018, 120: 143001.
- [33] WHITE T G, RICHARDSON S, CROWLEY B J B, et al. Demonstration of spectrally resolved X-ray scattering in dense plasmas[J]. Phys. Rev. Lett., 2013, 111: 175002.
- [34] ZHANG S, WANG H, KANG W, et al. Extended application of Kohn-Sham first-principles molecular dynamics method with plane wave approximation at high energy—from cold materials to hot dense plasmas[J]. Phys. Plasmas, 2016, 23: 042707.
- [35] BAER R, NEUHAUSER D, RABANI E. Self-averaging stochastic Kohn-Sham density-functional theory[J]. Phys. Rev. Lett., 2013, 111: 106402.
- [36] CYTTER Y, RABANI E, NEUHAUSER D, et al. Stochastic density functional theory at finite temperatures[J]. Phys. Rev. B, 2018, 97: 115207.
- [37] LIU X, ZHANG X, GAO C, et al. The onestep linear-scaling density functional theory program[J]. Phys. Rev. B, 2021, 103: 174111.
- [38] WHITE A J, COLLINS L A. Fast and universal Kohn-Sham density functional theory algorithm for warm dense matter to hot dense plasma[J]. Phys. Rev. Lett., 2020, 125: 055002.
- [39] LI P F, LIU X H, CHEN M H, et al. Large-scale *ab initio* simulations based on systematically improvable atomic basis[J]. Comput. Mater. Sci., 2016, 112: 503.
- [40] WANG Y A, CARTER E A. Theoretical methods in condensed phase chemistry[M]. Berlin: Springer, 2002.
- [41] WITT W C, BEATRIZ G, DIETERICH J M, et al. Orbital-free density functional theory for materials research[J]. J. Mater. Res., 2018, 33(7): 777.
- [42] HAMANN D R, SCHLÜTER M, CHIANG C. Norm-conserving pseudopotentials[J]. Phys. Rev. Lett., 1979, 43: 1494.
- [43] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. Phys. Rev. B, 1994, 50: 17953.
- [44] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Phys. Rev. B, 1999, 59: 1758.
- [45] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Phys. Rev. B, 1990, 41: 7892.
- [46] HAMANN D R. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials[J]. Phys. Rev. B, 2013, 88: 085117.
- [47] SCHLIPF M, GYGI F. Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials[J]. Comput. Phys. Commun., 2015, 196: 36.
- [48] PERDEW J P, SCHMIDT K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy[J]. AIP Conf. Proc., 2001, 577: 1.
- [49] PERDEW J P, ZUNGER A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems[J]. Phys. Rev. B, 1981, 23: 5048.
- [50] WANG Y, PERDEW J P. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling[J]. Phys. Rev. B, 1991, 44(24): 13298.
- [51] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys. Rev. Lett., 1996, 77(18): 3865.
- [52] TAO J, PERDEW J P, STAROVEROV V N, et al. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces[J]. Phys. Rev. Lett., 2003, 91: 146401.
- [53] SUN J, RUZSINSZKY A, PERDEW J P. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional[J]. Phys. Rev. Lett., 2015, 115(3): 036402.
- [54] BECKE A D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories[J]. J. Chem. Phys., 1993, 98(2): 1372.
- [55] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential[J]. J. Chem. Phys., 2003, 118(18): 8207.
- [56] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Erratum: hybrid functionals based on a screened Coulomb potential[J]. J. Chem. Phys., 2006, 124: 219906.
- [57] KARASIEV V V, CALDERÍN L, TRICKEY S B. Importance of finite-temperature exchange correlation for warm dense matter calculations[J]. Phys. Rev. E, 2016, 93(6): 063207.
- [58] WITTE B B L., FLETCHER L B, GALTIER E, et al. Warm dense matter demonstrating non-drude conductivity from observations of nonlinear plasmon damping[J]. Phys. Rev. Lett., 2017, 118: 225001.
- [59] HU S X, MILITZER B, COLLINS L A, et al. First-principles prediction of the softening of the silicon shock hugoniot curve[J]. Phys. Rev. B, 2016, 94: 094109.
- [60] MABEY P, RICHARDSON S, WHITE T G, et al. Resolving ultrafast heating of dense cryogenic hydro-

- gen[J]. Nat. Commun., 2017, 8: 14125.
- [61] LIU Q R, LU D H, CHEN M H. Structure and dynamics of warm dense aluminum: a molecular dynamics study with density functional theory and deep potential[J]. J. Phys.: Condens. Matter, 2020, 32(14): 144002.
- [62] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields[J]. Math. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1927, 23(5): 542.
- [63] WEIZSÄCKER C F V. Zur Theorie der Kernmassen[J]. Zeitschrift für Physik, 1935, 96: 431.
- [64] WANG L W, TETER M P. Kinetic-energy functional of the electron density[J]. Phys. Rev. B, 1992, 45: 13196.
- [65] WANG Y A, GOVIND N, CARTER E A. Orbital-free kinetic-energy density functionals with a density-dependent kernel[J]. Phys. Rev. B, 1999, 60: 16350.
- [66] ZHOU B J, LIGNERES V, CARTER E. Improving the orbital-free density functional theory description of covalent materials[J]. J. Chem. Phys., 2005, 122(4): 044103.
- [67] LUO K, KARASIEV V V, TRICKEY S B. A simple generalized gradient approximation for the noninteracting kinetic energy density functional[J]. Phys. Rev. B, 2018, 98: 041111.
- [68] LUO K, KARASIEV V V, TRICKEY S B. Towards accurate orbital-free simulations: A generalized gradient approximation for the noninteracting free energy density functional[J]. Phys. Rev. B, 2020, 101: 075116.
- [69] SUN L, LI Y, CHEN M. Truncated nonlocal kinetic energy density functionals for simple metals and silicon[J]. Phys. Rev. B, 2023, 108: 075158.
- [70] HUANG C, CARTER E A. Transferable local pseudopotentials for magnesium, aluminum and silicon[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, 10(47): 7109.
- [71] XU Q, MA C, MI W, et al. Nonlocal pseudopotential energy density functional for orbital-free density functional theory[J]. Nat. Commun., 2022, 13: 1385.
- [72] WOO J, KIM H, KIM W Y. Neural network-based pseudopotential: development of a transferable local pseudopotential[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2022, 24: 20094.
- [73] HUNG L, HUANG C, CARTER E A. Preconditioners and electron density optimization in orbital-free density functional theory[J]. Commun. Comput. Phys., 2012, 12(1): 135.
- [74] JIANG H, YANG W T. Conjugate-gradient optimization method for orbital-free density functional calculations[J]. J. Chem. Phys., 2004, 121(5): 2030.
- [75] GILBERT J, NOCEDAL J. Global convergence properties of conjugate gradient methods for optimization[J]. SIAM J. Optim., 1992, 2: 21.
- [76] HAGER W, ZHANG H. A new conjugate gradient method with guaranteed descent and an efficient line search[J]. SIAM J. Optim., 2005, 16: 170.
- [77] NOCEDAL J. Updating quasi-newton matrices with limited storage[J]. Math. Comput., 1980, 35(151): 773.
- [78] LIU Q, LI J, CHEN M. Thermal transport by electrons and ions in warm dense aluminum: a combined density functional theory and deep potential study[J]. Matter Radiat. Extremes, 2021, 6(2): 11.
- [79] WHITE A J, CERTIK O, DING Y H, et al. Time-dependent orbital-free density functional theory for electronic stopping power: comparison to the Mermin-Kohn-Sham theory at high temperatures[J]. Phys. Rev. B, 2018, 98: 144302.
- [80] DING Y H, WHITE A J, HU S X, et al. *Ab initio* studies on the stopping power of warm dense matter with time-dependent orbital-free density functional theory[J]. Phys. Rev. Lett., 2018, 121: 145001.
- [81] MALKO S, CAYZACW, OSPINA-BOHÓRQUEZ V, et al. Warm dense matter demonstrating non-drude conductivity from observations of nonlinear plasmon damping[J]. Nat. Commun., 2022, 13: 2893.
- [82] GAO C, LIU X, ZHANG S, et al. Consistent wide-range equation of state of silicon by a unified first-principles method[J]. Phys. Rev. B, 2023, 107: 165150.
- [83] BLANCHET A, CLÉROUIN J, TORRENT M, et al. Extended first-principles molecular dynamics model for high temperature simulations in the binit code: application to warm dense aluminum[J]. Comput. Phys. Commun., 2022, 271: 108215.
- [84] CLÉROUIN J, BLANCHET A, BLANCARD C, et al. Equivalence between pressure- and structure-defined ionization in hot dense carbon[J]. Phys. Rev. E, 2022, 106: 045204.
- [85] BLANCHET A, SOUBIRAN F, TORRENT M, et al. Extended first-principles molecular dynamics simulations of hot dense boron: equation of state and ionization[J]. Plasma Phys., 2022, 62(10): e202100234.
- [86] LIU Q, CHEN M. Plane-wave-based stochastic-deterministic density functional theory for extended systems[J]. Phys. Rev. B, 2022, 106: 125132.
- [87] CHEN T, LIU Q, LIU Y, et al. Combining stochastic density functional theory with deep potential molecular dynamics to study warm dense matter[J]. Matter Radiat. Extremes, 2024, 9: 015604.
- [88] CYTTER Y, RABANI E, NEUHAUSER D, et al. Transition to metallization in warm dense helium-hydrogen mixtures using stochastic density functional theory within the Kubo-Greenwood formalism[J]. Phys. Rev. B, 2019, 100: 195101.

- [89] WHITE A J, COLLINS L S, NICHOLS K, et al. Mixed stochastic-deterministic time-dependent density functional theory: application to stopping power of warm dense carbon[J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2022, 34(17): 174001.
- [90] BEHLER J, PARRINELLO M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 146401.
- [91] WANG H, ZHANG L, HAN J, et al. DeePMD-kit: a deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics[J]. *Comput. Phys. Commun.*, 2018, 228: 178.
- [92] KO H Y, ZHANG L, SANTRA B, et al. Isotope effects in liquid water via deep potential molecular dynamics[J]. *Mol. Phys.*, 2019, 117(22): 3269.
- [93] SOMMERS G M, CALEGARI ANDRADE M F, ZHANG L, et al. Raman spectrum and polarizability of liquid water from deep neural networks[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22: 10592.
- [94] ZHANG C Y, ZHANG L F, XU J H, et al. Isotope effects in X-ray absorption spectra of liquid water[J]. *Phys. Rev. B*, 2020, 102: 115155.
- [95] ZENG J Z, ZHANG L F, WANG H, et al. Exploring the chemical space of linear alkane pyrolysis via deep potential generator[J]. *Energy Fue.*, 2021, 35(1): 762.
- [96] ZHANG L F, LIN D Y, WANG H, et al. Active learning of uniformly accurate interatomic potentials for materials simulation[J]. *Phys. Rev. Mater.*, 2019, 3: 023804.
- [97] JIANG W R, ZHANG Y Z, ZHANG L F, et al. Accurate deep potential model for the Al-Cu-Mg alloy in the full concentration space[J]. *Chin. Phys. B*, 2021, 30(5): 050706.
- [98] ZENG J Z, ZHANG D, LU D H, et al. DeePMD-kit v2: a software package for deep potential models[J]. *J. Chem. Phys.*, 2023, 159(5): 054801.
- [99] ZHANG Y Z, GAO C, LIU Q R, et al. Warm dense matter simulation via electron temperature dependent deep potential molecular dynamics[J]. *Phys. Plasmas*, 2020, 27(12): 122704.
- [100] LU D H, GAO C, LIU Q R, et al. DP compress: a model compression scheme for generating efficient deep potential models[J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2022, 18(9): 5559.
- [101] ZENG Q Y, CHEN B, YU X X, et al. Towards large-scale and spatiotemporally resolved diagnosis of electronic density of states by deep learning[J]. *Phys. Rev. B*, 2022, 105: 174109.
- [102] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al. LAMMPS—a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. *Comput. Phys. Commun.*, 2022, 271: 108171.
- [103] BEHLER J. Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations[J]. *J. Chem. Phys.*, 2016, 145(17): 170901.
- [104] NOÉ F, TKATCHENKO A, MÜLLER K R, et al. Machine learning for molecular simulation[J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2020, 71(1): 361.
- [105] WANG C, LONG Y, TANG M F, et al. Equations of state and transport properties of warm dense beryllium: a quantum molecular dynamics study[J]. *Phys. Rev. B*, 2013, 87: 043105.
- [106] DING Y H, HU S X. First-principles equation-of-state table of beryllium based on density-functional theory calculations[J]. *Phys. Plasmas*, 2017, 24: 062702.
- [107] DRIVER K P, MILITZER B. All-electron path integral monte carlo simulations of warm dense matter: application to water and carbon plasmas[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 115502.
- [108] GONZALEZ-CATALDO F, SOUBIRAN F, PETERSON H, et al. Path integral Monte Carlo and density functional molecular dynamics simulations of warm dense MgSiO<sub>3</sub>[J]. *Phys. Rev. B*, 2020, 101: 024107.
- [109] HU S X, MILITZER B, GONCHAROV V N, et al. Strong coupling and degeneracy effects in inertial confinement fusion implosions[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104: 235003.
- [110] HU S X, MILITZER B, GONCHAROV V G, et al. First-principles equation-of-state table of deuterium for inertial confinement fusion applications[J]. *Phys. Rev. B*, 2011, 84: 224109.
- [111] HABERL B, GUTHRIE M, BOEHLER R. Advancing neutron diffraction for accurate structural measurement of light elements at megabar pressures[J]. *Sci. Rep.*, 2023, 13: 4741.
- [112] GREENFIELD A J, WELLENDORF J, WISER N. X-ray determination of the static structure factor of liquid Na and K[J]. *Phys. Rev. A*, 1971, 4: 1607.
- [113] SVENSSON E C, SEARS V F, WOODS A D B, et al. Neutron-diffraction study of the static structure factor and pair correlations in liquid <sup>4</sup>He[J]. *Phys. Rev. B*, 1980, 21: 3638.
- [114] WASEDA Y, OHTANI M. Static structure of liquid noble and transition metals by X-Ray diffraction[J]. *Phys. Stat. Sol.*, 1974, 62(2): 535.
- [115] CHIHARA J. Statistical-mechanical theory of irreversible processes: I. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems[J]. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1987, 17(2): 295.

- [116] CHIHARA J. Interaction of photons with plasmas and liquid metals-photoabsorption and scattering[J]. J. Phys. F: Condens. Mat., 2000, 12(3): 231.
- [117] GREGORI G, GLENZER S H, ROZMUS W, et al. Theoretical model of X-ray scattering as a dense matter probe[J]. Phys. Rev. E, 2003, 67(2): 026412.
- [118] MO C, FU Z, KANG W, et al. First-principles estimation of electronic temperature from X-ray Thomson scattering spectrum of isochorically heated warm dense matter[J]. Phys. Rev. Lett., 2018, 120(20): 205002.
- [119] ZENG Q, YU X, YAO Y, et al. *Ab initio* validation on the connection between atomistic and hydrodynamic description to unravel the ion dynamics of warm dense matter[J]. Phys. Rev. Res., 2021, 3: 033116.
- [120] SCHÖRNER M, RÜTER H R, FRENCH M, et al. Extending *ab initio* simulations for the ion-ion structure factor of warm dense aluminum to the hydrodynamic limit using neural network potentials[J]. Phys. Rev. B, 2022, 105: 174310.
- [121] HUBBARD W B. Thermal structure of Jupiter[J]. Astrophys. J., 1968, 152: 745.
- [122] SIEGFRIED R W, SOLOMON S C. Mercury: internal structure and thermal evolution[J]. Icarus, 1974, 23: 745.
- [123] IVANOV D S, ZHIGILEI L V. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films[J]. Phys. Rev. B, 2003, 68: 064114.
- [124] HU S X, COLLINS L A, BOEHLY T R, et al. First-principles thermal conductivity of warm-dense deuterium plasmas for inertial confinement fusion applications[J]. Phys. Rev. E, 2014, 89: 043105.
- [125] KUBO R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes: I. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems[J]. J. Phys. Soc. Jpn., 1957, 12: 570.
- [126] GREENWOOD D A. The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals[J]. Proc. Phys. Soc., 1958, 71(4): 585.
- [127] POZZO M, DESJARLAIS M P, ALFÈ D. Electrical and thermal conductivity of liquid sodium from first-principles calculations[J]. Phys. Rev. B, 2011, 84: 054203.
- [128] KNYAZEV D, LEVASHOV P. *Ab initio* calculation of transport and optical properties of aluminum: influence of simulation parameters[J]. Comput. Mater. Sci., 2013, 79: 817.
- [129] DAL CORSO A. Pseudopotentials periodic table: from H to Pu[J]. Comput. Mater. Sci., 2014, 95: 337.
- [130] KNYAZEV D V, LEVASHOV P R. Transport and optical properties of warm dense aluminum in the two-temperature regime: *ab initio* calculation and semiempirical approximation[J]. Phys. Plasmas, 2014, 21(7): 073302.
- [131] VLČEK V, DE KOKER N, STEINLE-NEUMANN G. Electrical and thermal conductivity of Al liquid at high pressures and temperatures from *ab initio* computations[J]. Phys. Rev. B, 2012, 85: 184201.
- [132] WITTE B B L, SPERLING P, FRENCH M, et al. Observations of non-linear plasmon damping in dense plasmas[J]. Phys. Plasmas, 2018, 25: 056901.
- [133] MCKELVEY A, KEMP G, STERNE P, et al. Thermal conductivity measurements of proton-heated warm dense aluminum[J]. Sci. Rep., 2017, 7: 7015.
- [134] GREEN M S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. irreversible processes in fluids[J]. J. Chem. Phys., 2004, 120(3): 398.
- [135] CARBOGNO C, RAMPRASAD R, SCHEFFLER M. *Ab initio* Green-Kubo approach for the thermal conductivity of solids[J]. Phys. Rev. Lett., 2017, 118: 175901.
- [136] YEH I C, HUMMER G. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions[J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(40): 15873.
- [137] DÜNWEG B, KREMER K. Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution[J]. J. Chem. Phys., 1993, 99(9): 6983.

# Progress in First-Principles Methods for Simulation of Warm Dense Matter

ZHANG Hang<sup>1,2\*</sup>, CHEN Mo-han<sup>1,3†</sup>

1. HEDPS, Center for Applied Physics and Technology, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China
2. School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China
3. AI for Science Institute, Beijing 100080, China

**Abstract:** Warm Dense Matter (WDM) represents a transitional state of matter situated between condensed matter and plasma, emerging as a cutting-edge research direction within the realms of planetary physics, laboratory astrophysics, and inertial confinement fusion in the field of high-energy density physics. WDM is characterized by significant quantum effects, partial ionization, strong coupling, electron degeneracy, and thermal effects, necessitating a description based on fundamental quantum mechanical theories. In recent years, simulations and calculations based on quantum mechanics' first principles have rapidly advanced, increasingly becoming an effective tool for a deeper understanding of WDM properties. On one hand, applying First Principles widely used in condensed matter physics and materials science to WDM poses considerable challenges, especially under extreme conditions such as broad temperature ranges and high pressures, which require continuous improvements to existing first-principle algorithms and software. On the other hand, the rapid development of machine learning-based molecular dynamics methods offers new tools for simulating WDM. In this review, we initially revisit traditional first principles applicable to WDM simulations, including Kohn-Sham Density Functional Theory and Orbital-free Density Functional Theory. Subsequently, we introduce newly developed methods and software, such as Extended First Principles Molecular Dynamics and Stochastic Density Functional Theory, the latter of which has been implemented in the domestically developed open-source density functional theory software, Atomic-orbital Based *Ab-initio* Computation at UStc (ABACUS). These innovative approaches significantly boost the computational scale and efficiency of WDM studies, thereby elevating the precision of structural, dynamical, and transport coefficient calculations related to WDM.

**Key words:** warm dense matter; first principle; molecular dynamic; machine learning; Atomic-orbital Based *Ab-initio* Computation at UStc (ABACUS)

---

\* E-mail: canghang@stu.pku.edu.cn

† E-mail: mohanchen@pku.edu.cn