

[综述]

高精度相对论密度泛函计算方法*

王 繁 黎乐民

(北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

摘要 对适用于含重元素体系的高精度相对论密度泛函计算方法作简要的评述. 结合本实验室的研究工作, 重点介绍严格处理相对论效应的四分量相对论密度泛函计算方法和近似处理相对论效应的两分量和标量相对论密度泛函计算方法, 包括零级规则展开近似 (ZORA) 方法及其改进和排除奇点的近似展开 (SEAX) 方法, 以及适合处理局部包含重元素大体系的接合两分量 - 标量相对论 (或非相对论) 计算方法.

关键词: 密度泛函理论, 高精度计算, 相对论效应, 重元素

中图分类号: O641

在重元素原子核紧邻区域电子运动速度很高, 相对论效应很显著. 化学变化是与价电子相联系的, 价电子的运动速度并不高, 因此相对论量子力学的奠基人 Dirac^[1] 认为在考虑原子和分子的结构以及一般化学反应时相对论效应并不重要. 这一观点被普遍接受长达四十年. 在上世纪七十年代前后, 人们发现这一认识有片面性, 相对论效应对重元素化合物的性质有明显的影 响, 对含重元素体系的理论研究必须考虑相对论效应才能得到合理结果^[2-3]. 现在, 对于相对论效应对原子电子结构的影响, 认识已经比较清楚了, 可以归纳为以下几点. (1) 相对论效应使原子的 *s* 壳层收缩, 能级降低. (2) 旋轨耦合作用使 *l* > 0 的壳层 (*p*, *d*, *f*...) 能级发生分裂. (3) 由于 *s* 壳层收缩, 内层电子屏蔽效应增大, 较外面的 *d* 壳层和 *f* 壳层向外膨胀, 能级升高. 三种效应的大小大体在同一量级, 均随原子序数增加而增长. 相对论效应导致重元素在原子基态、电离势、电子亲和势和原子半径等方面有不同于轻元素的特点, 并影响其化学性质. 对于化合物, 相对论效应的表现要复杂得多, 随化合物和化合物的不同性质而异, 并非其组成原子的相对论效应之简单加和. 例如, 键长可能增长或者缩短, 键离解能可以是变大或者变小. 有许多看起来很特殊的化学现象与相对论效应有关. 因此, 上世纪七十年代以来, 在重元素化学行为中相对论效应起的

作用方面涌现出大量研究工作^[2-3]. 2002 年, J. Comput. Chem. 出过专辑 (Vol. 23, No. 8), 专题报道包含相对论效应的理论计算方面的工作. Pyykkö 比较全面地收集了相对论性理论计算方面的文献, 建立一个数据库, 公布在网站上^[4]. 研究工作大致可分为两类: 关于 Dirac 方程的数学性质及其求解的理论和计算方法, 以及相对论效应在各类化合物的不同化学性质上所起的作用. 与含重元素体系的相对论效应研究有关的文献数量很大, 本文不拟作全面介绍, 仅对与本实验室近年在高精度相对论密度泛函计算方法研究方面的工作有关的问题作简要的评述.

1 严格处理相对论效应的计算方法

1.1 求解多电子体系的 Dirac 方程——四分量相对论计算

研究相对论效应自然要从 Dirac 方程出发. 根据量子电动力学 (QED) 原理, 忽略高阶 QED 项, 可以推导出如下形式的多电子体系相对论哈密顿量 (采用原子单位):

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_D(i) + \sum_{i < j} \left(\frac{1}{r_{ij}} + B_{ij} \right) \quad (1)$$

式中 \hat{h}_D 是 Dirac 算符:

$$\hat{h}_D = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + c^2 (\beta - 1) - \phi \quad (1a)$$

其中 *c* 是光速, \vec{p} 是动量矢量算符, ϕ 是外场标

势, $\vec{\alpha}$ 和 β 是常数矩阵:

$$\vec{\alpha} \equiv \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \beta \equiv \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (1b)$$

式中 I 是二阶单位矩阵, $\vec{\sigma}$ 是 Pauli 自旋矢量矩阵.

(1) 式右边第二项是电子间的经典 Coulomb 作用项, 第三项是 Breit 作用项, 它表示电子间相互作用的相对论校正. 即使对含重元素体系, 其价电子状态受 Breit 作用项的影响也非常小, 通常在研究主要与价电子相关的化学问题时忽略不计^[5-7].

对于多电子体系, 求解 Dirac 方程比求解 Schrödinger 方程难度更大. Dirac 算符是四分量的, 涉及复数运算. Dirac 算符的本征值谱包含正、负两部分, 用变分法求解时可能出现变分塌陷^[8-9]. 含重元素体系电子数目多, 前线轨道区能级密集, 电子相关作用很突出, 与相对论效应的作用又没有简单的加和性质, 使得精确求解 Dirac 方程更加困难. 对多电子体系 Dirac 方程的求解, 在从头计算的理论框架下, 有单粒子近似的 Dirac-Fock 方法^[3], 考虑电子相关作用的组态相互作用方法^[10-11]、多体微扰理论^[12]以及耦合簇方法^[13-14]等. 这些方法的计算量很大, 虽然改进算法有一定成效^[15-18], 迄今还是只能处理很小的体系. 相对论密度泛函理论方法^[19-21]是处理这一问题的另一有效途径, 它的计算量比较小而计算结果的精度通常达到从头计算 MP2 方法的水平, 能够满足一般理论研究的要求, 可以用来处理比较大的实际化学体系. 在相对论密度泛函理论中, 体系的性质完全由体系的电子密度和流密度决定. 如果外势场不包含矢势 (如磁场), 而且假设电子间只存在经典库仑相互作用, 则体系的性质由其电子密度唯一确定. 已经提出过几种近似的相对论性交换相关能密度泛函^[20-25]. 研究表明相对论效应对交换相关能泛函的校正对于与价电子有关性质的计算, 即使是含重元素体系, 其影响也可以忽略^[26-28], 非相对论交换相关能泛函可以直接用于相对论密度泛函计算中. 对此我们曾进行过比较系统的实际计算检验^[29-30]. 由于相对论密度泛函理论计算比相应的从头计算容易得多, 作为含重元素大体系的实用理论计算方法, 很多人开展了相关的研究工作, 包括本实验室的工作在内^[28, 31-38].

1.2 四分量相对论密度泛函理论计算方法

相对论密度泛函理论的 Dirac-Kohn-Sham 方程为^[21]

$$\hat{\mathbf{h}}_{\text{DKS}} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2)$$

$$\hat{\mathbf{h}}_{\text{DKS}} = c \vec{\alpha} \cdot \vec{\mathbf{p}} + (\beta - 1) c^2 + V_{\text{N}} + V_{\text{Coul}} + V_{\text{xc}} \quad (2a)$$

式中 V_{N} 为核吸引势, $V_{\text{Coul}} = \int \frac{\rho(\vec{r}-\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$ 是电子间的 Coulomb 势, $V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho}$ 是交换相关势,

$\rho = \sum_i n_i \psi_i^+ \psi_i$ 为体系电子密度, $\psi_i = \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix}$ 为四分量单粒子函数, ψ_i^L 和 ψ_i^S 分别为 ψ_i 的大分量和小分量, 其本身为两分量函数. E_{xc} 是体系的交换相关能. 体系总能量为

$$E = \sum_i \langle \psi_i | [c \vec{\alpha} \cdot \vec{\mathbf{p}} + (\beta - 1) c^2] | \psi_i \rangle + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{N}} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (3)$$

将 $\{\psi_i\}$ 用四分量基函数 $\{\chi_\mu\}$ 展开,

$$\psi_i = \sum_\mu \chi_\mu C_{\mu i} \quad (4)$$

$$\chi_\mu = \begin{pmatrix} \varphi_\mu^L \\ \varphi_\mu^S \end{pmatrix} \quad (4a)$$

φ_μ^L 和 φ_μ^S 分别为 χ_μ 的大、小分量, $C_{\mu i}$ 为组合系数. 由此得到矩阵方程

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (5)$$

其中 \mathbf{C} 为轨道组合系数矩阵, \mathbf{F} 和 \mathbf{S} 分别为 Fock 型矩阵和重叠矩阵, 其矩阵元 (一般为复数) 分别为:

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{\mathbf{h}}_{\text{DKS}} | \chi_\nu \rangle \quad (5a)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (5b)$$

1975 年, Rosen 和 Ellis^[31] 就提出了在 X_α 近似下求解方程 (5) 的离散变分 (DV- X_α) 方法, Yang 等^[39] 提出多重散射 (MS- X_α) 方法, 但计算结果精度低, 无法用于计算平衡键长、反应能等化学家关心的物理量. 为了能对实际的含重元素体系进行更深入的理论研究, 必须提高求解方程 (5) 的效率和计算结果的精度. 我们实验室在 DV- X_α 方法和相关程序的基础上建立起高精度求解方程 (5) 的密度泛函计算方法和相应的程序包 (取名为 BDF, Beijing Density Functional Package). 为提高计算精度, 在计算方案中采取以下对策^[32-34].

(1) 选用高效率基组. 采用 jj 耦合 (复基函数) 基组展开四分量波函数. 为避免变分塌陷, 大、小分量的基组要满足动能平衡条件^[8-9]. 采用 STO 或 GTO 作为基函数, 对大、小分量要用不同的基组, 计算量很大. 若基函数的大、小分量满足严格的动能平衡条件, 即

$$\varphi_\mu^S = \frac{c}{2c^2 - V + \varepsilon_i} \vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{p}} \varphi_\mu^L \quad (6)$$

式中 $V = V_{\text{N}} + V_{\text{Coul}} + V_{\text{xc}}$, 则 ψ_i 的大、小分量对基组具有相同的展开系数. 相对论原子数值轨道的

大、小分量严格满足动能平衡条件,我们取原子数值轨道为基组的主体,对价层轨道添加 STO 基组,扩大变分空间,以便能更好地描述形成分子时电荷分布的变化.使 STO 基组严格满足动能平衡条件比较麻烦,考虑到相对论效应对价层的直接作用很小,可让价层 STO 基组满足近似的动能平衡条件,

$$\varphi_{\mu}^s = \frac{1}{2c} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \varphi_{\mu}^t \quad (6a)$$

并令 ψ_i 的大、小分量对基组取相同的展开系数.实际计算结果表明,作这样的近似处理引进的误差很小.这一近似相当于将四分量计算的问题转化为两分量计算问题来处理,大幅度减少了计算量.由于原子数值轨道有正确的渐近行为而且分子轨道的主要成分是由原子轨道贡献的,通常使用比较小的基组就能得到满意的计算结果.辅助的 STO 基一般不需要经过特别优化.我们根据生成轨道法提出一种很方便的方法,可用计算机产生各种双值群和单值群不可约表示的对称性群轨道^[40],并利用双值点群对称性减少计算量.

(2) 采用高精度积分方案计算矩阵元.由于目前可用的近似交换相关能泛函不是密度的线性泛函,又使用了数值基函数,用数值积分方法计算矩阵元比较方便而且效率高.采用 Becke^[41]的方案把多中心积分分割成单中心成分,再将单中心积分进一步分成径向部分和角度部分,然后用适当的高斯求积公式计算积分.我们优选了分割方案与求积公式,阐明了重叠积分精度对计算结果的影响^[42-43].

(3) 优化 Coulomb 势的计算方案.采用 Delley^[44]的方法把电荷密度分割成单中心成分,再把单中心成分按球谐函数作多极展开,用 Lebedev^[45]数值求积公式计算所需的积分.我们优化了 Coulomb 势的计算方案,可以根据需要的精度选择计算参数.

(4) 用过渡态方法计算总能量或能量差.由于采用数值积分方法计算矩阵元,直接计算体系总能量或两个总能量之差难于达到很高精度.我们采用过渡态方法^[46]计算,有效地减少了数值计算误差.

(5) 用解析式计算能量梯度^[47].能量梯度是理论计算研究中经常要用的.采用解析式计算只要做一次自洽场计算即可求得能量梯度.我们在导出相对论密度泛函计算中能量梯度的解析表达式时,利用梯度的平移不变性将 Hellmann-Feynman 核吸引积分转变为更有利于数值积分的形式,以及尽可能消除对梯度没有贡献的单中心积分项,提高计算精度.

采取以上措施大幅度提高了计算精度.用我们

的方法和程序能达到的计算精度比 DV-X α 方法高 2 个数量级以上^[33-34, 48],可以对含重元素小分子进行高精度计算,已经用来做过一系列基准性计算工作^[27, 30, 34, 49-55].

2 近似处理相对论效应的计算方法

2.1 两分量和标量相对论计算

高精度四分量相对论密度泛函方法计算量很大,目前只能处理相当小的体系.为了处理比较大的实际化学体系,人们发展了多种近似处理相对论效应的计算方法,如 ZORA(zero-order regular approximation)方法^[56-58],DKH(Douglas-Kroll-He β)方法^[59-67],相对论有效势方法^[68-70]等.ZORA方法和 DKH 方法都是通过对四分量哈密顿量进行变换获得近似的正能态两分量有效哈密顿量,目前被认为是精度最高的近似处理相对论效应的理论方法.DKH 方法理论上更严谨,但对于密度泛函计算来说,ZORA 方法更加方便,因此它得到比较广泛的应用.相对论有效势(RECP)方法是目前量子化学中处理相对论效应常用的方法.该方法通常采用非相对论哈密顿量的形式而把相对论效应的影响通过参数化包含在有效势中,优点是可以充分利用在非相对论量子化学计算中发展起来的已经比较成熟的方法和程序,弱点是有效势参数是拟合原子数据得到的,用于分子体系时可能产生误差,并且像从头计算法一样,计算量随体系增大而很快增长.为能处理比较大的含重元素体系,与密度泛函理论结合的 ZORA 方法更具应用价值.

ZORA 方法由 Chang 等^[56]首先提出, van Lenthe 等^[57-58]后来作了进一步的研究,并作为近似处理相对论效应的方法用于分子体系计算.ZORA 方程是

$$\hat{H}^{\text{ZORA}} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (7)$$

$$\hat{H}^{\text{ZORA}} = \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} + V \quad (7a)$$

\hat{H}^{ZORA} 可分解为两部分,

$$\hat{H}^{\text{ZORA}} = \hat{H}_{\text{SR}}^{\text{ZORA}} + \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{ZORA}} \quad (8)$$

其中, $\hat{H}_{\text{SR}}^{\text{ZORA}}$ 和 $\hat{H}_{\text{SO}}^{\text{ZORA}}$ 分别为标量相对论效应和旋轨耦合作用算符,

$$\hat{H}_{\text{SR}}^{\text{ZORA}} = \vec{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{p} + V \quad (8a)$$

$$\hat{H}_{\text{SO}}^{\text{ZORA}} = i \vec{\sigma} \cdot \left(\vec{p} \times \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{p} \right) \quad (8b)$$

方程(9)被称为标量 ZORA 方程:

$$\hat{H}_{\text{SR}}^{\text{ZORA}} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (9)$$

ZORA 方法的优点是动能算符很简单, 不存在奇点, 有下确界, 可以用变分法直接处理, 并且容易在自洽迭代中包括旋轨耦合作用, 计算量小, 用于价层电子结构计算结果精度很高. 缺点是动能项分母中包含有势能项, 而势能函数依赖于分子轨道, 难于使体系总能量对轨道变分取极值. 因此 ZORA 方法中总能量的表达式与其单电子方程之间没有变分联系, 这不但使总能量不具有极值性质, 也导致解析计算能量梯度时出现困难. 由于动能项分母中存在势能项, ZORA 方法不满足规范变换不变性要求, 在计算能量差时会产生误差. 为了减少标度依赖性误差, van Lenthe 等提出标度化 ZORA 方法 (scaled-ZORA) 和静电位移近似 (electrostatic shift approximation, ESA) 方法^[71-72]. Philipsen 等^[73]和 van Wüllen^[74]分别提出模型势 ZORA 方法, 用一个不依赖于体系波函数的模型势函数代替 ZORA 方程动能项分母中包含的势函数, 避开了 ZORA 方法中总能量与单电子方程没有变分联系的弱点, 与 scaled-ZORA 方法比较, 计算也比较简单, 但没有完全解决 ZORA 方法的标度依赖性问题. 我们提出空间限域势函数 (space-limited potential function, SLF) 方法^[75], 即将 ZORA 动能算符中的势函数取为

$$V_0(\vec{r}) = \sum_A V_0^A(r_A) \quad (10)$$

$V_0^A(r_A) = V^A(r_A) (1 + \exp[\alpha(r_A - r_0^A)])^{-1}$ (10a) 式中 $V^A(r_A)$ 为自由 A 原子的势函数, $r_A = |\vec{r} - \vec{R}_A|$, \vec{R}_A 为 A 原子的位置矢量, α 和 r_0^A 为限定 V_0^A 取非零值范围的参数. 选取足够大的 α (例如 $\alpha = 300$), r_0^A 等比较小 (例如 $(0.1 \sim 0.5)$ a. u.), 则 $V_0(\vec{r})$ 在每个原子核附近 ($r_A \leq r_0^A$) 几乎等于自由原子的势函数, 而在其它区域几乎为零. 实际计算结果表明, 用 SLF 方法能将 ZORA 方法中的标度依赖性误差减少到可以忽略的水平.

2.2 排除奇点的近似展开方法^[76]

ZORA 方法用于计算含重元素体系内层电子的性质会有比较大的误差, 而展开到一级近似的 FO-RA (first-order regular approximation) 方法不能变分处理^[57]. 为解决上述问题, Dyall 和 van Lenthe^[77]提出无穷级规则近似 (infinite-order regular approximation, IORA) 方法. 这个方法能将标度依赖性误差降到二级, 一般可以忽略, 但是没有解决体系总能量与单电子方程之间没有变分联系的问题. 我们提出排除奇点的近似展开 (singularity excluded approximate expansion, SEAX) 方法, 可以解决 IORA 方法

存在的问题. 体系总能量可用波函数大分量表达为:

$$E = \sum_i \{ \langle \psi_i^+ | V_N | \psi_i^+ \rangle + \langle \psi_i^+ | \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2(V_N - 2c^2)}{(2c^2 - V + \varepsilon_i)^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} | \psi_i^+ \rangle + \langle \psi_i^+ | \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{2c^2}{2c^2 - V + \varepsilon_i} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} | \psi_i^+ \rangle + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (11)$$

其中, $V = V_N + V_{Coul} + V_{xc}$. 将上式中的 $\frac{1}{2c^2 - V + \varepsilon_i}$ 作级数展开,

$$\frac{1}{2c^2 - V + \varepsilon_i} = \frac{1}{2c^2 - V_0 - \Delta V + \varepsilon_i} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\Delta V - \varepsilon_i)^k}{(2c^2 - V_0)^{k+1}} \quad (12)$$

$\Delta V = V - V_0$, V_0 为空间限域势函数. 将展开到一级项的式子代入(11)式, 得体系的一级近似总能量为

$$E^{(1)} = \sum_i \{ \langle \psi_i^+ | V_N | \psi_i^+ \rangle + \langle \psi_i^+ | \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2(V_N - V_0)}{(2c^2 - V_0)^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} | \psi_i^+ \rangle + \langle \psi_i^+ | \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{(2c^2 - V_0)} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} | \psi_i^+ \rangle + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (13)$$

将体系的一级近似总能量表达式对轨道变分, 得到 SEAX 方法的基本方程

$$\left[\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V_0} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2(V - V_0)}{(2c^2 - V_0)^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} + V \right] \psi_i^+ = \varepsilon_i \left[1 + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{(2c^2 - V_0)^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \right] \psi_i^+ \quad (14)$$

相应的标量方程为

$$\left[\vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V_0} \vec{p} + \vec{p} \frac{c^2(V - V_0)}{(2c^2 - V_0)^2} \vec{p} + V \right] \psi_i^+ = \varepsilon_i \left[1 + \vec{p} \frac{c^2}{(2c^2 - V_0)^2} \vec{p} \right] \psi_i^+ \quad (15)$$

在 SEAX 方法中体系总能量与其单电子方程变分联系, 便于进行解析能量梯度计算. SEAX 方法是精确至一级的方法, 标度依赖性引起的误差是二级小量. 根据总能量表达式, 容易得出分子与其组成原子的能量差之估计值为

$$\delta E_b = \sum_A \sum_i \langle \phi_i^A | \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{2c^2(V_A^A - V_0) \Delta V_0}{(2c^2 - V_0)^3} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} | \phi_i^A \rangle, \quad \delta E_b \leq O(c^{-4}) \quad (16)$$

其中, ϕ_i^A 为原子 A 的轨道 i 的大分量, $\Delta V_0 = V_0^A - V_0$. 用限域势能函数限定的非零值范围又进一步减

少计算能量差时标度依赖性引起的误差,将标度依赖性误差减少到可以完全忽略的程度.此外,SEAX方法是对大分量波函数的近似求解方法,小分量波函数很容易通过 $\psi_i^s = \frac{c}{2c^2 - V_0} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \psi_i^t$ 得到,与其它近似处理相对论效应的方法相比,在计算体系性质时进行表象变换很简单.(14)和(15)式的第二项中包含势函数 V ,严格计算必须包含在迭代过程中,将增加不少计算量.但该项是小的校正项,其中的 V 可以用原子势叠加代替,求解SEAX方程的计算量比求解ZORA方程增加得不多.

对原子、分子体系的计算表明,对于由价电子决定的性质,SEAX方法和ZORA方法的结果差别很小.但对于由内层电子决定的性质或者某些超重元素的性质,SEAX方法比ZORA方法给出更好的结果^[76].表1列出用ZORA方法、SEAX方法和完全四分量相对论方法(FRDF)计算的Au原子内层4*f*轨道的逐级电离势和113~115号超重元素(E113~E115)的逐级电离势.可以看出,对于低级电离势,ZORA和SEAX方法的计算结果很接近,但对于高级电离势,SEAX与FRDF方法的计算结果明显地更加一致.

2.3 改进的 ZORA 方程求解方案

对于含重元素体系与价电子有关性质的计算,用近似处理相对论效应的密度泛函方法得到的结果和四分量相对论方法计算结果的差别远小于其它因素如基函数不够大、交换相关能泛函不精确等引起

的误差.最简单的ZORA方法(在基本消除标度依赖性误差以后)也能给出满意的结果.求解标量模型势ZORA方程,除动能矩阵元的计算外,和求解非相对论Kohn-Sham方程方法完全一样,计算量也增加不多.但直接求解两分量ZORA方程计算量就比较大了,因为波函数是两分量的复函数,涉及复数运算,而且由于 $p_{1/2}$ 和 $p_{3/2}$ 轨道的径向部分差别比较大,通常需要对两者使用不同的基函数才能得到满意结果.我们提出一个分两步走的求解ZORA方程的方案^[78-79],可以减少计算量.第一步先求解标量ZORA方程.如果所研究的含重元素体系旋轨耦合效应很小,用标量ZORA方程的计算结果可能就满足要求了.如果需要考虑旋轨耦合效应,可以用微扰方法加校正,计算量增加很少.对于旋轨耦合效应比较强的含重元素的体系,特别是*p*轨道参与成键的体系,需要把旋轨耦合包括在自洽迭代过程中,则在标量ZORA计算收敛后,将旋轨耦合算符加进标量哈密顿量中,继续迭代到收敛.一般能很快收敛,这样就减少了包含旋轨耦合算符的迭代计算次数,减少计算量.包括旋轨耦合算符后,体系所属的对称群为双值点群.我们用单值群不可约表示的基与自旋函数乘积的线性组合构成双值群不可约表示的基.用这样的基组计算不含自旋算符的矩阵元,与标量相对论计算一样;而在模型势ZORA方法中,旋轨耦合算符的矩阵元只需计算一次,故计算量与标量相对论计算相差不大.对于双值点群第二类不可约表示的基函数,可以通过适当选择位相,

表 1 一些重元素原子的逐级电离势计算值 (eV)

Table 1 Calculated successive ionization potentials (IP_{*n*}) of some heavy element atoms(eV)

		ZORA	SEAX	FRDF
Au ^a	IP1	95.41	95.21	95.22
	IP2	220.58	220.16	220.11
	IP3	378.63	377.94	377.77
	IP4	572.31	571.34	570.95
E113 ^b	IP1	7.26	7.27	7.27
	IP2	23.33	23.35	23.36
	IP3	33.36	33.40	33.40
E114 ^b	IP1	8.28	8.29	8.30
	IP2	16.61	16.63	16.63
	IP3	35.08	35.12	35.12
	IP4	45.81	45.85	45.86
E115 ^b	IP1	5.34	5.33	5.33
	IP2	17.92	17.94	17.94
	IP3	27.39	27.42	27.43

a) LDA; b) LDA + GGA + SCC

使相应的哈密顿矩阵和重叠矩阵成为实的^[78],避免复数运算,进一步减少计算量. 实际计算表明,上述方案计算效率比直接求解两分量 ZORA 方程的方法有明显提高. 可以用同样的方法减少求解 SEAX 方程的计算量.

上述求解 ZORA 方程的方案可能存在以下问题: 原子数值基函数是求解原子的标量 ZORA 方程得到的,在作包括旋轨耦合作用的计算中,该基组不是对两分量 ZORA 算符的优化基; 在冻芯计算中,没有考虑芯层轨道分裂对价轨道的影响. 这一方面可能引起比较大的基组截断误差,另一方面由于变分空间没有正确地与价及旋轨耦合分裂的芯层轨道正交,可能导致变分塌陷. 研究表明^[80],忽略芯层轨道旋轨耦合分裂对原子价轨道的影响而产生的误差,除 6p 区的元素以外都可以忽略. 忽略芯层轨道旋轨耦合分裂对闭壳层分子性质的计算精度影响也很小. 忽略芯层轨道旋轨耦合分裂对计算 6p 区元素原子的平均组态和基态能量差以及 6p 电子的激发能和电离能有比较大的影响. 不过,只要在 6p 区元素的基组中添加一个 ζ 指数相应于 5p_{1/2} 轨道的 p 型 Slater 函数,误差就能减小到可以忽略的程度. 但是基组中不要包含 ζ 指数很大的 Slater 函数,以免引起变分塌陷.

2.4 接合两分量 - 标量相对论(或非相对论)密度泛函计算方法^[81]

对于局部包含重元素的大体系,对整体进行非相对论性计算是不合适的,对整体进行相对论性计算也没有必要,因为计算量将很大而相对论效应只会在重元素的近邻起显著作用. 最好是只对包含重元素的局部进行考虑旋轨耦合作用的两分量相对论计算,而对其余部分作标量相对论或非相对论计算. 为此我们提出了两分量 - 标量相对论(或非相对论)接合的密度泛函计算方法. 从模型势 ZORA 方法出发,将模型势取为原子势的叠加,基函数取为中心在核上的原子轨道,按照 Philipsen 等^[73]提出的近似方法,对动能矩阵元作近似处理,

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{T}}^{\text{ZORA}})_{\mu\nu} &= \langle \chi_\mu^A | \hat{\mathbf{T}}^{\text{ZORA}} [V_0] | \chi_\nu^B \rangle \\ &\approx \hat{\mathbf{T}}^{\text{ZORA}} [V_A + V_B] \chi_\mu^A | \chi_\nu^B \rangle \\ &\approx \frac{1}{2} \{ \hat{\mathbf{T}}^{\text{ZORA}} [V_A] \chi_\mu^A | \chi_\nu^B \rangle + \langle \chi_\mu^A | \hat{\mathbf{T}}^{\text{ZORA}} [V_B] | \chi_\nu^B \rangle \} \end{aligned} \quad (17)$$

其中, $\hat{\mathbf{T}}^{\text{ZORA}} [V_X] = \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V_X} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}$ (17a)

$V_0 = \sum_I V_I$, V_I 表示原子 I 的势能函数, χ_μ^A 表示中

心在 I 原子核上的基函数. 动能算符作用在原子基函数上的表达式为

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{T}}^{\text{ZORA}} [V_A] \chi_\mu^A &= -\frac{c^2}{2c^2 - V_A} \nabla^2 \chi_\mu^A - \frac{c^2}{(2c^2 - V_A)^2} \cdot \\ &\frac{dV_A}{dr_A} \frac{\partial \chi_\mu^A}{\partial r_A} + \frac{c^2}{(2c^2 - V_A)^2} \frac{2}{r_A} \frac{dV_A}{dr_A} (\vec{\mathbf{i}} \cdot \vec{\mathbf{s}}) \chi_\mu^A \end{aligned} \quad (18)$$

上式中 $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ 为拉普拉斯算符, r_A 为电子与 A 原子核的距离, $\vec{\mathbf{i}}$ 和 $\vec{\mathbf{s}}$ 分别为电子的轨道角动量和自旋角动量算符; 右边最后一项是旋轨耦合作用项, 忽略该项就得到标量相对论动能算符作用在原子基函数上的表达式. 若令 $V_A = 0$, 并且弃去很小的第二、三项, 就得到非相对论动能算符作用在原子基函数上的表达式. 用 (17) 和 (18) 计算动能矩阵元计算量小, 并且计算解析能量梯度时不需要计算基函数对坐标的二阶微商. 可以证明按 (17) 和 (18) 式计算动能矩阵元, 标度依赖性引起的误差很小, 可以忽略^[81]. 在采用数值原子轨道为基函数时, 动能算符 $\hat{\mathbf{T}}^{\text{ZORA}} [V_A]$ 作用在数值原子轨道 χ_μ^A 上的结果是

$$\hat{\mathbf{T}}^{\text{ZORA}} [V_A] \chi_\mu^A = (\epsilon_\mu^A - V_A) \chi_\mu^A \quad (19)$$

其中 ϵ_μ^A 是原子 A 的 χ_μ^A 轨道的能级. 对标量动能算符 $\hat{\mathbf{T}}^{\text{SR}} [V_A]$ 有类似结果. 当使用 Slater 基函数时, $\hat{\mathbf{H}}_{\text{SO}} \sim \frac{1}{r^3}$, 旋轨耦合算符对价层 Slater 基函数的作用一般很小, 可以忽略. 我们利用 (17) 和 (19) 式实现对含重元素大体系的接合两分量 - 标量相对论密度泛函计算. 动能算符对基函数的作用, 对于需要考虑旋轨耦合效应的重元素按 (18) 或 (19) 式计算; 对于轻元素或不需要考虑旋轨耦合效应的重元素则弃去 (18) 式最后一项, 或者按 (19) 式计算, 但将两分量动能算符 $\hat{\mathbf{T}}^{\text{ZORA}} [V_A]$ 换为标量动能算符 $\hat{\mathbf{T}}^{\text{SR}} [V_A]$. 体系的动能算符矩阵元都按 (17) 式计算. 这样在同一个体系中两分量相对论计算和标量相对论计算就可以接合起来了. 将这一方法推广到两分量相对论或标量相对论和非相对论接合的计算, 只要分别将两分量或标量相对论动能算符与非相对论动能算符配合应用就行了. 在基函数的选择上, 对于需要考虑旋轨耦合效应的原子, 基函数选为两分量原子轨道, 价层再加 Slater 函数, 不需要考虑旋轨耦合效应的原子, 基函数采用标量相对论原子轨道加上价层 Slater 函数. 这样选择基函数可以避免忽略芯层轨道旋轨耦合效应引起的问题. Dyal^[82-84] 提出过从头计算框架下接合相对论和非相对论计算的方法, 但可能我们的方法更便于运用.

3 结束语

含重元素体系经常遇到化学研究对象. 随着计算能力的提高, 对这类体系进行精确理论计算研究有了现实可能性, 引发了人们在有关方面的研究兴趣. 由于相对论效应对重元素的性质有显著影响, 需要高效率、高精度的相对论性计算方法, 很多方法就被提出和发展起来了. 本文对相关研究的进展作简要评述, 重点介绍了本实验室近年来的部分工作. 本实验室发展的严格处理相对论效应的高精度四分量相对论密度泛函方法, 可用来进行基准性计算. 近似处理相对论效应的 ZORA 方法, 经改进后标度依赖性误差可以忽略. 两步求解 ZORA 方程的方案显著减少了计算量. SEAX 方法基本解决了 ZORA 方法中存在的体系总能量与单电子方程没有变分联系和不满足规范变换不变性条件的问题, 并且对内层电子有关性质的计算结果比 ZORA 方法的更好. 接合两分量 - 标量相对论密度泛函方法可用于对局部包含重元素的大体系进行计算, 扩大了能够进行高精度相对论效应计算研究的范围.

References

- Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **1929**, **123**: 714
- Pyykkö, P. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**: 563
- Balasubramanian, K. *Relativistic effect in chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 1997
- Pyykkö, P. Database "RTAM" (Relativistic quantum chemistry database 1915 ~ 2002), <http://www.csc.fi/rtam/>, 2002
- Malli, G. L.; Stysznski, J.; da Silva, A. B. F. *Int. J. Quant. Chem.*, **1995**, **55**: 213
- Visser, O.; Visscher, L.; Aerts, P. J. C.; Nieuwpoort, W. C. *Theoret. Chim. Acta*, **1992**, **81**: 405
- Baeck, K. K.; Lee, Y. S. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **100**: 2888
- Aerts, P. J. C.; Nieuwpoort, W. C. *Int. J. Quant. Chem.*, **1985**, **S19**: 267
- Stanton, R. E.; Havriliak, S. J. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **81**: 1910
- Visser, O.; Visscher, L.; Aerts, P. J. C.; Nieuwpoort, W. C. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 2910
- Visscher, L.; Saue, T.; Nieuwpoort, W. C.; Faegri, K.; Crope, O. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **99**: 6704
- Dyall, K. G. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, **224**: 186
- Visscher, L.; Dyall, K. G.; Lee, T. J. *Int. J. Quant. Chem.*, **1995**, **S29**: 411
- Visscher, L.; Lee, T. J.; Dyall, K. G. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**: 8769
- Visscher, L. *Theor. Chem. Acc.*, **1997**, **98**: 68
- Visscher, L. *J. Comp. Chem.*, **2002**, **23**: 759
- Nakajima, T.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Comput. Chem.*, **2002**, **23**: 847
- Yanai, T.; Nakajima, T.; Ishikawa, Y.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **116**: 10122
- Rayagopal, A. K.; Callaway, J. *Phys. Rev. B*, **1973**, **7**: 1912
- Rayagopal, A. K. *J. Phys. C*, **1978**, **11**: L943
- MacDonald, A. H.; Vosko, S. H. *J. Phys. C*, **1979**, **12**: 2977
- Ramana, R. V.; Rajagopal, A. K. *Phys. Rev. A*, **1981**, **24**: 1689
- Engel, E.; Keller, S.; Bonetti, A. F.; Müller, H.; Dreizler, R. M. *Phys. Rev. A*, **1995**, **52**: 2750
- Engel, E.; Keller, S.; Dreizler, R. M. *Phys. Rev. A*, **1996**, **53**: 1367
- Engel, E.; Bonetti, A. F.; Keller, S.; Andrejkovics, I.; Dreizler, R. M. *Phys. Rev. A*, **1998**, **58**: 964
- Mayer, M.; Häberlen, O. D.; Röscher, N. *Phys. Rev. A*, **1996**, **54**: 4775
- Liu, W.; Küchle, W.; Dolg, M. *Phys. Rev. A*, **1998**, **58**: 1103
- Varga, S.; Engel, E.; Sepp, W. D.; Fricke, B. *Phys. Rev. A*, **1999**, **59**: 4288
- Dai, D. D.; Li, L. M. *Chem. J. Chinese Universities*, **1997**, **18**: 1166 [戴大地, 黎乐民. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**, **18**: 1166]
- Wang, F.; Li, L. M. *J. Comput. Chem.*, **2004**, **25**: 669
- Rosen, A.; Ellis, D. E. *J. Chem. Phys.*, **1975**, **62**: 3039
- Liu, W.; Hong, G.; Li, L.; Xu, G. *Chin. Sci. Bull.*, **1996**, **41**: 651
- Liu, W. J.; Hong, G. Y.; Li, L. M. *Chem. Res. Appl.*, **1996**, **8**: 369 [刘文剑, 洪功义, 黎乐民. 化学研究与应用 (*Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*), **1996**, **8**: 369]
- Liu, W.; Hong, G.; Dai, D.; Li, L.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.*, **1997**, **96**: 75
- Yanai, T.; Iikura, H.; Nakajima, T.; Ishikawa, Y.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 8267
- Saue, T.; Helgaker, T. J. *Comp. Chem.*, **2002**, **23**: 814
- Quiney, H. M.; Belanzoni, P. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **117**: 5550
- Fossgaard, O.; Gropen, O.; Valero, M. C.; Saue, T. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **118**: 10418
- Yang, C. Y.; Rabii, S. *Phys. Rev. A*, **1975**, **12**: 362
- Wang, F.; Li, L. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **2002**, **586**: 193
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1988**, **88**: 2547
- Hong, G. Y.; Li, L. M. *Chin. J. Chem.*, **1996**, **14**: 289
- Li, L. M.; Hong, G. Y. *Int. J. Quantum Chem.*, **1994**, **49**: 343
- Delley, B. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**: 508
- Lebedev, V. I. *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.*, **1976**, **16**: 293
- Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta*, **1977**, **46**: 1
- Wang, F.; Li, L. *J. Comput. Chem.*, **2002**, **23**: 920
- Liu, W.; Wang, F.; Li, L. *J. Theor. Comput. Chem.*, **2003**, **2**: 257

- 49 Liu, W.; Dolg, M.; Li, L. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 2886
- 50 Liu, W.; Dolg, M. *Phys. Rev. A*, **1998**, **57**: 1721
- 51 Liu, W.; van Wüllen, C. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 3730
- 52 Dolg, M.; Liu, W.; Kalvoda, S. *Int. J. Quant. Chem.*, **2000**, **76**: 359
- 53 Liu, W.; van Wüllen, C. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**: 2506
- 54 Liu, W.; van Wüllen, C.; Han, Y. K.; Choi, Y. J.; Lee, Y. S. *Adv. Quantum Chem.*, **2001**, **39**: 325
- 55 Liu, W.; van Wüllen, C.; Wang, F.; Li, L. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **116**: 3626
- 56 Chang, C.; Péliissier, M.; Durand, P. *Phys. Scr.*, **1986**, **34**: 394
- 57 van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **99**: 4597
- 58 van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **101**: 9783
- 59 Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys.*, **1974**, **82**: 89
- 60 Heß, B. A. *Phys. Rev. A*, **1985**, **32**: 756
- 61 Heß, B. A. *Phys. Rev. A*, **1986**, **33**: 3742
- 62 Wolf, A.; Reiher, M.; Heß, B. A. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **117**: 9215
- 63 Nakajima, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **119**: 4105
- 64 Knappe, P.; Rösch, N. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**: 1153
- 65 Rösch, N.; Häberlen, O. D. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 6322
- 66 Mayer, M.; Krüger, S.; Rösch, N. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 4411
- 67 Matveev, A.; Rösch, N. *J. Chem. Phys.* **2003**, **118**: 3997
- 68 Pepper, M.; Bursten, B. E. *Chem. Rev.*, **1991**, **91**: 719
- 69 Stoll, H.; Metz, B.; Dolg, M. *J. Comput. Chem.*, **2002**, **23**: 767
- 70 Lovallo, C. C.; Klobukowski, M. *J. Comput. Chem.*, **2003**, **24**: 1009
- 71 van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**: 6505
- 72 van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 8943
- 73 Philipsen, P. H. T.; van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Phys. Rev. B*, **1997**, **56**: 13556
- 74 van Wüllen, C. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 392
- 75 Wang, F.; Li, L. *Acta Chimica Sinica*, **2000**, **12**: 1499
- 76 Wang, F.; Li, L. *Theor. Chem. Acc*, **2002**, **108**: 53
- 77 Dyllal, K. G.; van Lenthe, E. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**: 1366
- 78 Wang, F.; Hong, G.; Li, L. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **316**: 318
- 79 Hong, G.; Dolg, M.; Li, L. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **334**: 396
- 80 Wang, F.; Hong, G.; Li, L. *Chem. Phys.*, **2001**, **263**: 271
- 81 Wang, F.; Li, L. M.; Liu, W. *J. Chem. J. Chinese Universities*, **2004**, **25**: 299 [王 繁, 黎乐民, 刘文剑. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2004**, **25**: 299]
- 82 Dyllal, K. G. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**: 10000
- 83 Dyllal, K. G. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 9136
- 84 Dyllal, K. G. *J. Comp. Chem.*, **2002**, **23**: 786

Relativistic Density Functional Computational Methods with High Accuracy*

Wang Fan Li Le-Min

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The relativistic density functional computational methods applicable to the calculation of systems containing heavy elements with high accuracy are simply reviewed. In connection with the researches carried out in our laboratory, the description is concentrated on the high accurate four-component relativistic density functional methods with relativistic effects taken into account strictly, and the two-component or scalar relativistic density functional methods with relativistic effects considered approximately, involving the zero-order regular approximation(ZORA) method and its improved variants, the singularity excluded approximate expansion (SEAX) method, and the jointed two component-scalar relativistic (or non-relativistic) approach applicable to the calculations of large systems locally containing heavy elements.

Keywords: Density functional theory, Calculations with high accuracy, Relativistic effects, Heavy elements

Received: February 9, 2004; Revised: February 23, 2004. Correspondent: Li Le-Min (E-mail: lilm@pku.edu.cn; Tel: 010-62751723).

*The Project Supported by NSFC (20333020)