

相对论量子化学新进展^{*}

刘文剑^{**}

(北京分子科学国家实验室 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 本文详细阐述了相对论量子化学的基本概念和原理,在此基础上评述了相对论量子化学领域的最新进展,指出,不靠数学技巧,而仅凭“用原子(分子片)合成分子”这一思想,就可以大大简化分子的相对论计算,使四分量完全相对论和二分量准相对论方法在简洁性、计算精度、计算效率诸方面达到完全一致,作者发展的新一代准相对论方法 XQR(exact matrix quasi-relativistic theory)不仅准确、简单,而且是联系相对论 Dirac 方程和非相对论 Schrödinger 方程的“无缝桥梁”。这是概念上的一大突破,可以说化学(和普通物理)中的相对论问题已经得到解决。本文还展望了相对论量子化学未来的发展方向。

关键词 重元素 相对论效应 极小极大变分原理 动能平衡条件 相对论密度泛函理论 XQR 方法 BDF 程序

中图分类号: O641.12 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2007)06-0833-19

New Advances in Relativistic Quantum Chemistry

Liu Wenjian^{**}

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract After detailed discussions on the fundamental concepts and principles of relativistic quantum chemistry the new advances in this field are critically reviewed. It is shown that four- and two-component relativistic electronic structure theories can be made fully equivalent in all the aspects of simplicity, accuracy and efficiency. In particular, this has been achieved in terms solely of physical arguments rather than of mathematical tricks. One of the essential ideas is “from atoms to molecule” which fully employs the spatial locality of relativistic effects as well as the knowledge about the atoms forming the molecule. Another essential ingredient is to formulate quasi-relativistic theory on matrix form rather than on operator form. The resultant exact matrix quasi-relativistic theory (XQR) is far simpler than all existent approaches, whether finite- or infinite-order. In addition, the XQR theory provides a seamless bridge between the Dirac and Schrödinger equations. This is a great breakthrough in concept. It is now justified to claim that relativity in chemistry (and ordinary physics) has been solved! Future perspectives of relativistic quantum chemistry are provided as well.

Key words heavy elements; relativistic effects; minimax variational principle; kinetic balance condition; relativistic density functional theory; matrix quasi-relativistic theory(XQR); BDF program

1 引言

1.1 相对论效应

当人们谈及化学时,无论是实验化学家还是理

论化学家,大多数人脑海中的第一反应都是那些由周期表中前四周期约 30 多种轻元素组成的化学体系。诚然,在已知的数千万化合物中,这些仅占周期表约三分之一的轻元素的化合物占了绝大多数,而

收稿:2007 年 4 月(特约)

^{*} 国家自然科学基金项目(No.20333020 20573003 20625311)和国家重点基础研究发展规划(973)项目(No.2006CB601103)资助

^{**} 通讯联系人 e-mail liuwj@pku.edu.cn

其余三分之二的重元素的化合物仅为极少数。很明显,重元素化学无论是在实验上还是在理论上都没有得到充分研究。究其原因,复杂的电子结构、显著的相对论效应和多体效应、高密度的低激发态、多种多样的化学键类型、反常的周期性规律、苛刻的实验条件、相对较少的资源、昂贵的价格等因素限制了这一领域的发展。概言之,重元素化学对实验和理论依然是极大的挑战。但反过来讲,正是因为复杂的电子结构才使重元素体系具有不可替代的光、电、磁、催化等性质。毫不夸张地说,重元素是新功能材料和新能源的宝库,因而对国民经济和国防建设具有极为重要的意义。例如,大多数催化剂的活性中心是重元素,铀、钚等锕系元素是核能源、核武器的核心成分,稀土元素更是新材料的源泉。我国是稀土资源大国,为了把资源优势转化为经济优势,多年来我们一直在强调要加强对稀土化合物的基础研究和应用基础研究。根据核能源和国防建设的发展需求,锕系化学、核工业废料有效处理和核武器老化等问题的基础研究意义重大、影响深远。可以预计,在今后的年代里,虽然轻元素化学仍将是化学的主体,但重元素、乃至超重元素化学将越来越受到人们的重视。

对重元素体系理论计算的核心问题是如何同时考虑多体效应和相对论效应,而这两者的不可加和性使问题变得更为复杂。所谓的相对论效应并不是一个可观测的物理量,而是指有限光速与无限光速之间的所有差别^[1]。1926年,Schrödinger提出了奠定(非相对论)量子力学基础的Schrödinger方程。仅仅两年之后即1928年,Dirac就在Einstein狭义相对论(special theory of relativity,1905年)的基础上提出了描述电子运动的相对论方程——Dirac方程^[2,3]。现在我们知道,Schrödinger方程其实是Dirac方程在光速无限大时的近似,所以Dirac方程才代表了我们的真实世界(有限光速,30万公里/秒),而Schrödinger方程则代表了一个理想的世界(无限光速)。相对论效应就是这两个方程之间,因而也是两个世界之间的差别。所有实验都是相对论的!具有讽刺意味的是,在提出Dirac方程仅仅一年以后,即1929年,Dirac本人就言道:“相对论效应”在原子、分子的结构以及普通化学反应的研究中是不重要的^[4]。因为价电子的平均速度比光速小得多,相对论效应不明显,重原子的内层电子虽然运动很快,但它们不受化学键影响,其相对论效应在价电子问题

中被有效地抵消了。不幸的是,这种观点一直盛行了40年,直到20世纪70年代初人们才重新认识到相对论效应的重要性。根据机理的不同,相对论效应可以分为直接相对论效应和间接相对论效应。前者包括电子自旋磁矩与轨道磁矩的耦合作用(即旋轨耦合作用,spin-orbit coupling)以及电子在原子核附近高速运动而引起的s和p轨道在空间上的收缩(见图1)和能量上的降低(见图2)^[5]。这里需要指出的是,价层s和p轨道的收缩也是直接相对论效应,而不是因为这些轨道要与内层轨道正交而引起的。实际上,正交性引起轨道膨胀而不是收缩。本质原因是价层s和p轨道在原子核附近有个尾巴,即s和p价电子会穿透到原子核附近。另一方面,收缩的内层轨道对原子核构成更好的屏蔽,从而导致外层的d和f轨道在空间上延展(见图1)和能量上升高(见图2),此即所谓间接相对论效应。相对论效应大致与原子序数(而不是有效核电荷!)的平方成正比,因此对重元素的电子与分子结构、反应机理与动力学以及各种光、电、磁性质等有重要影响。如图3所示,相对论效应对于金原子附近的元素尤其明显,典型的例子如金的颜色、汞的液态和铂的基态电子结构等等都必须通过相对论量子计算才能得到合理解释;而对于超重元素($Z > 103$),相对论效应则更大,以至于超重元素的电子结构、价态、化学性质等可能完全不同于同族的其他元素。但这并不是说只有在重元素的计算中才需考虑相对论效应,对轻元素体系有时也必须考虑相对论效应才能达到计算精度的要求。例如,对 $F + H_2 \rightarrow HF + H$ 的精确反应动力学研究就发现旋轨耦合作用有重要贡献^[6],因为旋轨耦合作用改变了反应通道,而对所有自旋禁阻反应则必须考虑旋轨耦合作用才能解释。甚至有些物理可观测本质上相对论的,对它们的非相对论计算将得到零结果,如手性分子对映体能量分量、电子顺磁g张量位移等,前者在量级上只有 10^{-9} Jmol⁻¹,但在生命演化过程中扮演着极为重要的角色。总而言之,对重元素(一般 $Z > 50$)体系的常规计算和对轻元素体系的高精度计算都需要考虑相对论效应。20世纪80年代中期之后约15年的时间里,以德国为龙头,欧洲各国的理论化学家在强大的经费支持下,对相对论量子化学进行了深入系统的研究,在理论方法、程序以及应用等方面都取得很大进展^[1,7-10],并极大地影响了理论与计算化学的各个方面。

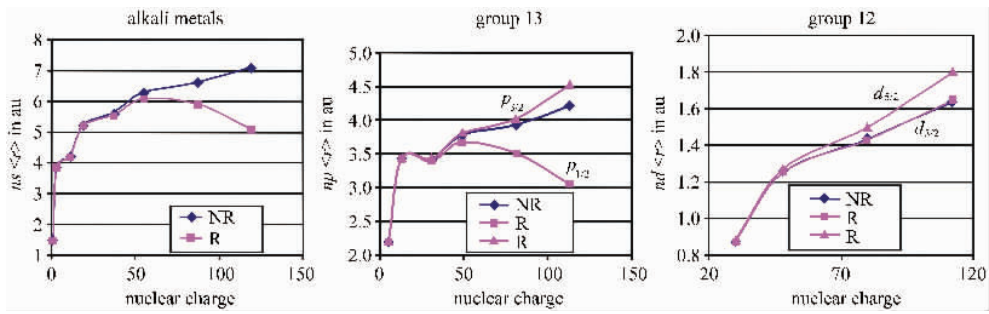


图 1 价层 s 、 p 、 d 轨道的相对论 R 和非相对论 NR 平均半径

Fig.1 Radial extensions of valence s , p , and d orbitals. R : relativistic ; NR : nonrelativistic

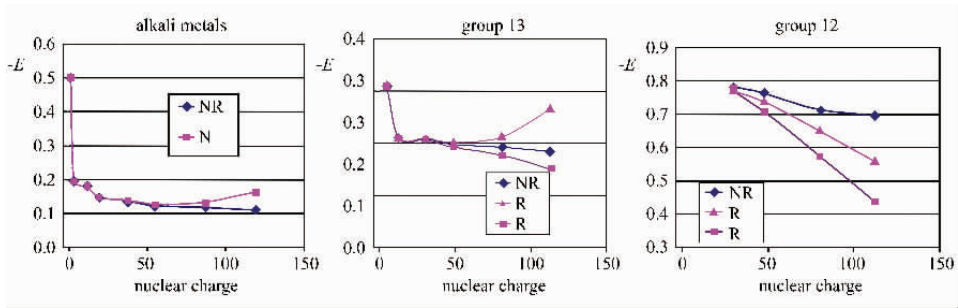


图 2 价层 s 、 p 、 d 轨道的相对论 R 和非相对论 NR 能级 E

Fig.2 Energy levels (E) of valence s , p , and d orbitals. R : relativistic ; NR : nonrelativistic

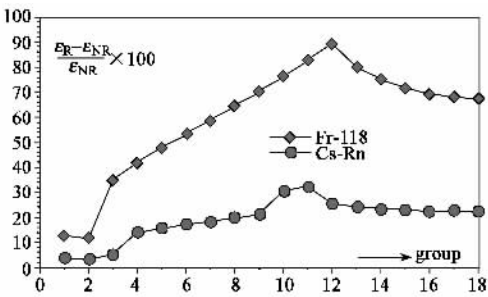


图 3 轨道能级的相对论效应：“金极大”

Fig. 3 Relativistic effects on orbital energies : “ Gold maximum ”

1.2 Dirac 方程与负能态问题

Dirac 方程是相对论量子力学的基础 ,其含时形式为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (h_D + qV)\psi \tag{1}$$

$$h_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 \tag{2}$$

$$V = \phi - c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A} \tag{3}$$

其中 , h_D 是自由粒子 Dirac 算符 , q 为粒子电荷 (对电子而言 , $q = -e = -1$) , \mathbf{A} 和 ϕ 分别为外场矢势和标势 , $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ 是线性动量算符 , 而 $\boldsymbol{\alpha}$ 和 β 是 4×4 Dirac 矩阵

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0_2 & \sigma \\ \sigma & 0_2 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0_2 \\ 0_2 & -I_2 \end{pmatrix} \tag{4}$$

其中 $\boldsymbol{\sigma}$ 是 2×2 Pauli 自旋矩阵矢量

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{5}$$

Dirac 方程 (1) 描述电子 (electron) 和正电子 (positron) , 而电子与正电子都有自旋 , 因此其波函数 (至少) 是四分量的 , 即

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi^{L\alpha} \\ \psi^{L\beta} \\ \psi^{S\alpha} \\ \psi^{S\beta} \end{pmatrix} \tag{6}$$

值得一提的是 , 四分量波函数 ψ 的上二分量 (upper two components) ψ^L 和下二分量 (lower two components) ψ^S 都有节点 , 但它们的节点不重合 , 因此 ψ 总体上是 没有节点的。对于自由粒子 , Dirac 方程的能谱包括正能连续态和负能连续态两部分 , 即 $E = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$; 而对于束缚粒子 (如原子中的电子) , Dirac 方程的能谱则包括 3 部分 : 正能束缚态、正能连续态和负能连续态 (见图 4) 。在非相对论极限 ($c \rightarrow \infty$) 下 , 正能解的下二分量 ψ^S 趋于零 , 而上二分量 ψ^L 退化为自旋轨道 , 且其径向部分为非相对论 Schrödinger 方程的解。因此 , 正能解的上、下二分量通常被称为大、小分量。与此相反 , 在非相对论

极限下,负能解的上二分量 ψ^L 将趋于零,即其上二分量为小分量而下二分量为大分量。也就是说,Dirac 方程有两个不连续的非相对论极限。但必须注意到,上述分量的大或小只具有平均意义,完全有可能在空间某区域小分量比大分量还大。还要注意,电子、正电子及其自旋这 4 个自由度不能联属到四分量波函数 ψ 的某一分量(component),即不能错误地认为 ψ 的上二分量 ψ^L 为电子的解、下二分量 ψ^S 为正电子的解,因为上、下二分量是耦合在一起的,不能简单地扔掉其中之一。另外,自旋(α 或 β)与两个分量而不是单个分量相联系。

在量子力学发展的初期,Dirac 方程的负能连续态曾在概念上造成很大障碍。按照量子论,原则上电子可以以一定的几率从正能态跃迁到负能态,从而导致原子不能稳定存在(据估算,这种跃迁可使氢原子在 1ns 内衰变完毕^[11]),这显然与实验事实相矛盾。为了解决这一问题,Dirac 于 1929 年引入了“Dirac 海”的概念^[12],即电子负能连续态通常情况下是完全填满的,根据 Pauli 不相容原理,电子从正能态到负能态的跃迁是禁阻的。相反,电子可以从负能态跃迁到正能态,但需大于 $2mc^2 \approx 1\text{ MeV}$ 的能量,即

$$E_{\text{positive energy electron}} - E_{\text{negative energy electron}} > 2mc^2 \quad (7)$$

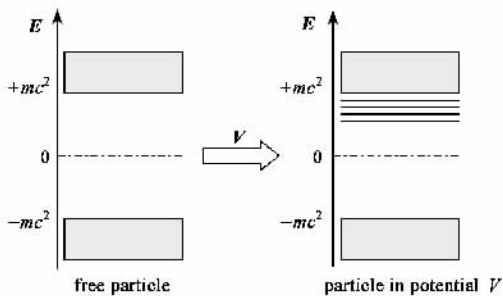


图 4 Dirac 方程能谱示意图

Fig.4 Schematic energy diagram of Dirac equation

这一解释虽避开了原子不能稳定存在的困难,但显得非常生硬。1932 年 Dirac 发现^[13],可以通过电荷共轭关系将电子负能态解释为带电量为 +1 的粒子的正能态,此即电子的反粒子——正电子(positron)。正电子可以说是电子从 Dirac 海激发后留下的“孔”,从 Dirac 海中激发一个电子即是产生一个“虚电子-正电子对”(virtual electron-positron pair),所需能量为

$$E_{\text{electron}} + E_{\text{positron}} > 2mc^2 \quad (8)$$

也就是说,在相对论量子力学中,电荷是守恒的,而粒子数是不守恒的。Dirac 对正电子的预言^[13]很快

得到实验验证^[14]。Dirac 方程不仅预言了自旋而且预言了正电子,这正是 Dirac 的伟大之处。当然,对负能态、正电子、真空态等等问题的严格数学描述是 1949 年以后由 Tomonaga, Schwinger 和 Feynman 等人发展起来的量子电动力学,但这部分内容已超出了本文的范围,不再赘述。

2 相对论量子化学方法与变分原理

2.1 哈密顿(Hamiltonian)

无论相对论还是非相对论,在 Born-Oppenheimer 近似下多电子体系的哈密顿可以写成如下形式

$$H = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(i, j) + V_{NN}, \quad (9)$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

其中 $h(i)$ 代表单电子项,在不考虑外磁场的相对论分子结构理论中 $h(i)$ 为

$$h(1) = h_0(1) + \phi(1), \quad (10)$$

$$\phi(1) = - \sum_A \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|}$$

$g(i, j)$ 代表电子间相互作用,而 V_{NN} 则代表固定原子核间的经典排斥作用。问题是,目前我们还不知道 $g(i, j)$ 的封闭形式,但根据 QED 可以得到 $g(i, j)$ 的领头项

$$g(1, 2) = g^{\text{Coulomb}} + g^{\text{Breit}} + \dots \quad (11)$$

$$g^{\text{Coulomb}} = e^2 \frac{I_4 I_4}{r_{12}} \quad (12)$$

$$g^{\text{Breit}} = - \frac{e^2}{2c^2 r_{12}} \{ \boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2 + \frac{1}{r_{12}} (\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \mathbf{r}_{12}) (\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{r}_{12}) \} \quad (13)$$

其中 g^{Coulomb} 描述电子间的瞬时相互作用,而 Breit 项 g^{Breit} 是对 g^{Coulomb} 的一阶相对论校正,描述电子间磁相互作用和延迟效应。值得指出的是, g^{Coulomb} 虽然与非相对论 Coulomb 相互作用算符具有相同的形式,但其物理内涵是不同的,除瞬时 Coulomb 相互作用外, g^{Coulomb} 还包含了自旋-相同轨道间的旋轨耦合作用(spin-same-orbit coupling)。采用 Coulomb 规范, g^{Breit} 可以进而分解为 Gaunt 项 g^{Gaunt} 和规范项 g^{gauge}

$$g^{\text{Breit}} = g^{\text{Gaunt}} + g^{\text{gauge}} \quad (14)$$

$$g^{\text{Gaunt}} = - \frac{e^2}{c^2} \frac{\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2}{r_{12}} \quad (15)$$

$$g^{\text{gauge}} = - \frac{e^2}{2c^2} \{ \boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \mathbf{V}_1 \} (\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{V}_2) r_{12} \quad (16)$$

其中 \mathbf{V}_1 和 \mathbf{V}_2 只作用于 r_{12} 而不作用于波函数。

g^{gauge} 描述与自旋无关的延迟效应,而 g^{Gaunt} 则描述自旋-其它轨道(spin-other-orbit) 轨道-轨道(orbit-orbit) 自旋-自旋(spin-spin)等相互作用。经验表明,Breit 项对分子的光谱常数影响很小^[15-17],但却是必要的,否则就不能正确描述旋轨耦合作用,尤其对轻元素而言。要正确描述旋轨耦合作用,选用较为简单的 Gaunt 项即可,因为它正确描述了 spin-other-orbit 耦合作用。从电荷密度 ($\rho = \frac{\delta E}{\delta \phi} = q\psi^\dagger I_4 \psi$) 和流密度

($\mathbf{J} = -\frac{\delta E}{\delta \mathbf{A}} = q\psi^\dagger c\boldsymbol{\alpha}\psi$) 的定义可以看出, g^{Coulomb} 和 g^{Gaunt} 项分别代表电荷-电荷、流-流相互作用。分别描述电和磁以及正负能态耦合项

2.2 Dirac-Hartree-Fock(DHF)方法:极小极大变分原理

Dirac 方程负能连续态的存在表明 Dirac 算符是没有下界的,不能直接应用变分原理,这曾给实际计算造成很大困难。让我们以氢原子为例说明这一点。根据微扰理论,我们可以以一个无相互作用的两电子体系为参考态,其精确波函数是一个 Slater 行列式,其中的 $1s$ 占据轨道为 He^+ 的解。但这样的 Slater 行列式可与无穷多、由一个正能连续态轨道和一个负能连续态轨道构成的行列式简并。当考虑电子间相互作用后这些行列式将混合,从而导致所谓“连续态瓦解”(continuum dissolution),即得不到任何束缚态(bound state)。这就是所谓的“Brown-Ravenhall disease”^[18]。Brown 和 Ravenhall 认为必须把 H 算符投影到正能态,即

$$H_+ = P_+ H P_+ \tag{17}$$

但问题是,投影算符 P_+ 依赖于轨道(或者说真空态)的定义,因此不是唯一的^[19,20]。对这一问题的深入讨论需要采用二次量子化的形式,即引入满足下列反对易关系的产生($a_p^\dagger = a^p$)与湮灭(a_p)算符

$$\begin{aligned} [a_p, a_q]_+ &= [a^p, a^q]_+ = 0, \\ [a^p, a_q]_+ &= \delta_q^p \end{aligned} \tag{18}$$

和场算符

$$\Psi(1) = \psi_p(\mathbf{r}_1)a_p, \quad \psi_p | \psi_q = \delta_{pq} \tag{19}$$

从而将一次量子化、组态空间的 Hamiltonian(9)改写成二次量子化、Fock 空间的 Hamiltonian

$$\begin{aligned} H &= \int \Psi^\dagger(1)h(1)\Psi(1)d\tau_1 + \\ &\frac{1}{2}\iint \Psi^\dagger(1)\Psi^\dagger(2)g(1,2)\Psi(2)\Psi(1)d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \tag{20}$$

$$= h_p^q a_q^p + \frac{1}{2} G_{pq}^{rs} a_{rs}^{pq}; \quad a_q^p = a^p a_q,$$

$$G_{pq}^{rs} = a^r a^s a_q a_p \tag{21}$$

其中已用了 Einstein 加和约定,即对重复指标进行求和。相应的矩阵元定义为

$$h_p^q = p | h | q = \int \psi_p^\dagger(\mathbf{r}_1)h(1)\psi_q(\mathbf{r}_1)d\tau_1 \tag{22}$$

$$\begin{aligned} G_{pq}^{rs} &= G_{pq,rs} = p q | r s = (p r / q s) \\ &= \iint \frac{\Omega_{pr}(\mathbf{r}_1)\Omega_{qs}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \tag{23}$$

其中 Ω_{pr} 为广义重叠分布(generalized overlap distribution)

$$\begin{aligned} \Omega_{pr}(\mathbf{r}) &= \psi_p^\dagger(\mathbf{r})S_\mu\psi_q(\mathbf{r}), \\ S_\mu &= -e(-i\boldsymbol{\alpha}, I_4) \end{aligned} \tag{24}$$

对于 Coulomb 项, $S_\mu (= -eI_4)$ 对应常规电荷分布,而对于 Gaunt 项, $S_\mu (= ie\boldsymbol{\alpha})$ 对应流分布。

与组态空间 Slater 行列式相对应的是 Fock 空间中的占据数矢量(occupation-number vector)

$$| \Phi = a^1 a^2 \dots a^N | 0 \tag{25}$$

其中 $|0\rangle$ 为真空态,满足

$$a_p | 0 = 0; \quad \forall p \tag{26}$$

对于 DHF 方法,可对波函数采用如下指数形式的参数化

$$| \tilde{\Phi} = \hat{U} | \Phi \tag{27}$$

$$\begin{aligned} \hat{U} &= e^{-\hat{\kappa}} \hat{\kappa} = \kappa_p^q a_q^p = -\hat{\kappa}^\dagger; \\ k_p^q &= k_{pq} = -(k_q^p)^*; \quad \hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{I} \end{aligned} \tag{28}$$

其中 \hat{U} 为轨道转动酉算符(orbital rotation unitary operator)。容易验证,算符 $\hat{\kappa}$ 与电子数算符 $\hat{N}^e = a_p^p$ 对易,即, \hat{U} 算符保持粒子数不变。

利用定义(25)和恒等关系 $e^{-\hat{\kappa}} | 0 = | 0$, 可以将 $|\tilde{\Phi}$ 写成

$$| \tilde{\Phi} = e^{-\hat{\kappa}} a^1 a^2 \dots a^N | 0 \tag{29}$$

$$= (e^{-\hat{\kappa}} a^1 e^{\hat{\kappa}}) (e^{-\hat{\kappa}} a^2 e^{\hat{\kappa}}) \dots (e^{-\hat{\kappa}} a^N e^{\hat{\kappa}}) | 0 \tag{30}$$

$$= \tilde{a}^1 \tilde{a}^2 \dots \tilde{a}^N | 0 \tag{31}$$

其中

$$\tilde{a}^p = e^{-\hat{\kappa}} a^p e^{\hat{\kappa}} \tag{32}$$

$$= a^p + [a^p, \hat{\kappa}] + \frac{1}{2}[[a^p, \hat{\kappa}], \hat{\kappa}] + \dots \tag{33}$$

$$= a^q \left(\delta_q^p - \kappa + \frac{1}{2} \kappa^2 + \dots \right)_q^p \tag{34}$$

$$= a^q U_q^p; \quad U = e^{-\kappa}, \quad U U^\dagger = I \tag{35}$$

变换后的湮灭算符为

$$\tilde{a}_p = e^{-\hat{\kappa}} a_p e^{\hat{\kappa}} = a_q (U^\dagger)_p^q = a_q (U_q^p)^* \tag{36}$$

容易证明 \tilde{a}^p, \tilde{a}_q 间的反对易关系仍然成立,即

$$[\tilde{a}_p, \tilde{a}_q]_+ = [\tilde{a}^p, \tilde{a}^q]_+ = 0,$$

$$[\tilde{a}^p, \tilde{a}_q]_+ = \delta_q^p \quad (37)$$

利用场算符的定义(19)可得

$$\Psi = \tilde{\psi}_p \tilde{a}_p = \tilde{\psi}_p a_q (U^\dagger)_p^q = \psi_q a_q \quad (38)$$

$$\tilde{\psi}_p = \psi_q U_p^q \quad (39)$$

即新轨道 $\{\tilde{\psi}_p\}$ 是原轨道 $\{\psi_q\}$ 的西变换。也就是说,不需引入 Lagrange 乘法因子,轨道转动算符 \hat{U} 自身就保证了轨道的正交归一性。接下来,我们用 i, j, k, l 等标记占据轨道, a, b, c, d 等标记空轨道,而 p, q, r, s 等标记任意轨道。HF 总能量为

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi | e^{\hat{\kappa}} H e^{-\hat{\kappa}} | \Phi \rangle \quad (40)$$

$$= E_0 + \langle \Phi | [\hat{\kappa}, H] | \Phi \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi | [\hat{\kappa}, [\hat{\kappa}, H]] | \Phi \rangle + \dots \quad (41)$$

其中

$$E_0 = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = h_{ii} + \frac{1}{2} ((ii | jj) - (ij | ji)) \\ = h_{ii} + \frac{1}{2} (J_{ii}^{jj} - K_{ii}^{jj}) \quad (42)$$

能量一阶导数为

$$g_q^p = \frac{\partial E}{\partial \kappa_p^q} = \langle \Phi | [a_q^p, H] | \Phi \rangle \\ = f_q^p (n_p - n_q) \quad (43)$$

$$f_q^p = h_q^p + n_r (G_{qr}^{pr} - G_{qr}^{rp}) \quad (44)$$

其中 n_p 为占据数, f_q^p 为 Fock 矩阵元。由方程(43)可知,当 p 和 q 同为占据轨道或空轨道时,能量一阶导数恒为零,即占据轨道之间或空轨道之间的混合不会改变体系总能量,所以参数 κ_p^q 中只有 κ_i^a (或 κ_a^i)是非冗余的,其个数为占据轨道数和空轨道数的乘积 $n_{\text{occ}} \times n_{\text{vir}}$,从而有

$$\hat{\kappa} = \kappa_a^i a_i^a + \kappa_i^a a_a^i = -(\kappa_i^a)^* a_i^a + \kappa_i^a a_a^i \quad (45)$$

上式对 a 的加和既包括正能态空轨道又包括负能态空轨道,所以矩阵 κ 可以分为 κ_{ia}^{++} 和 κ_{ia}^{+-} 两大块,分别对应电子从占据正能态轨道到正能态空轨道和负能态空轨道的跃迁。矩阵 κ 的(纯虚数)对角元没有定义,但它们只对波函数 $|\tilde{\Phi}\rangle$ 引入一个全局复相位而不影响总能量,因此可设为零。所以非冗余 g_p^q 为

$$g_a^i = \frac{\partial E}{\partial \kappa_i^a} = \langle \Phi | [a_a^i, H] | \Phi \rangle = f_a^i \quad (46)$$

上述表达式表明,能量为驻点(stationary point)的条件是 Fock 矩阵的占据-空轨道部分为零。这可以在自洽场迭代中通过矩阵对角化实现,并最终得到正则(canonical)离域轨道,即

$$f_p^q = \delta_p^q \epsilon_p; \hat{f} | q \rangle = \epsilon_q | q \rangle,$$

$$\hat{f} = h + J^{jj} - K^{jj}, p | q \rangle = \delta_p^q \quad (47)$$

对任意波函数 $|\Psi\rangle$ 能量二阶导数(Hessian)为

$$H_{qs}^{pr} = 2 \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa_p^q \partial \kappa_s^r} \\ = \langle \Psi | [a_p^r [a_s^r, H]] | \Psi \rangle = H_{sq}^{rp} \quad (48)$$

$$= \delta_q^r f_s^p + \delta_s^p f_q^r - h_s^r \gamma_q^r - h_q^r \gamma_s^p - \\ G_{st}^{pu} \Gamma_{qu}^{rt} - G_{qt}^{ru} \Gamma_{su}^{pt} - \\ G_{ts}^{pu} \Gamma_{qu}^{tr} - G_{qt}^{ur} \Gamma_{us}^{pt} + G_{ut}^{pr} \Gamma_{qs}^{ut} + G_{qs}^{tu} \Gamma_{tu}^{pr} \quad (49)$$

其中

$$\gamma_q^p = \langle \Psi | a_q^p | \Psi \rangle \quad (50)$$

$$\Gamma_{rs}^{pq} = \langle \Psi | a_{rs}^{pq} | \Psi \rangle \quad (51)$$

$$f_q^p = h_q^r \gamma_r^p + G_{qt}^{rs} \Gamma_{rs}^{pt} \quad (52)$$

对于单行列式波函数 $|\Phi\rangle$ 有

$$\gamma_q^p = \delta_q^p n_p \quad (53)$$

$$\Gamma_{rs}^{pq} = (\delta_r^p \delta_s^q - \delta_s^p \delta_r^q) n_p n_q \quad (54)$$

所以 H_{qs}^{pr} 可以简化为

$$H_{qs}^{pr} = (n_p - n_q) (\delta_q^r f_s^p - \delta_s^p f_q^r + \\ (n_r - n_s) (G_{qs}^{pr} - G_{sq}^{rp})) \quad (55)$$

其非零矩阵元为

$$H_{aj}^{ib} = \delta_{ab} f_{ji} - \delta_{ij} f_{ab} + (ab | ji) - (ai | jb) \quad (56)$$

$$H_{ib}^{aj} = (H_{aj}^{ib})^* \quad (57)$$

$$H_{ij}^{ab} = (ai | bj) - (aj | bi) \quad (58)$$

$$H_{ij}^{ab} = (H_{ij}^{ab})^* \quad (59)$$

如果重新定义下列中间量

$$K_{ia} = \begin{pmatrix} \kappa_{ia}^* \\ \kappa_{ia} \end{pmatrix} \quad (60)$$

$$E_{ia}^{[1]} = \begin{pmatrix} f_{ai} \\ f_{ai}^* \end{pmatrix} \quad (61)$$

$$E_{ia,jb}^{[2]} = \begin{pmatrix} A_{ia,jb} & B_{ia,jb} \\ B_{ia,jb}^* & A_{ia,jb}^* \end{pmatrix} \quad (62)$$

$$A_{ia,jb} = -H_{aj}^{ib} = \delta_{ij} f_{ab} - \delta_{ab} f_{ij}^* + \\ (ai | jb) - (ab | ji) \quad (63)$$

$$B_{ia,jb} = H_{ab}^{ij} = (ai | bj) - (aj | bi) \quad (64)$$

可以将(41)整理成

$$E = E_0 + (K_{ia}, K_{ia}^*) \begin{pmatrix} f_{ai} \\ f_{ai}^* \end{pmatrix} + \frac{1}{2} (K_{ia}, K_{ia}^*) \times$$

$$\begin{pmatrix} A_{ia,jb} & B_{ia,jb} \\ B_{ia,jb}^* & A_{ia,jb}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_{bj}^* \\ K_{bj} \end{pmatrix} + \dots \quad (65)$$

$$= E_0 + K^\dagger E^{[1]} + \frac{1}{2} K^\dagger E^{[2]} K + \dots \quad (66)$$

驻点能量为(局部)极小或极大取决于 $E^{[2]}$ 的本征值是否完全大于或小于零。对于无相互作用体系, $E^{[2]}$ 简化为

$$A_{ia,ia} = \epsilon_a - \epsilon_i \begin{cases} > 0 & \text{for } \{\kappa_{ia}^{++}\} \\ < 0 & \text{for } \{\kappa_{ia}^{+-}\} \end{cases}$$

(no summation!)

(67)

很显然,驻点能量对于从占据正能态轨道到未占据正能态轨道的转动 $\{\kappa_{ia}^{++}\}$ 为极小,而对于从占据正能态轨道到负能态轨道的转动 $\{\kappa_{ia}^{+-}\}$ 为极大,此即“极小极大变分原理”(minimax variational principle)^[21]。

对于相互作用闭壳层体系, $E^{[2]}$ 的对角元等于单激发行列式 $|\Phi_{i \rightarrow a}$ 与参考态 $|\Phi$ 之间的能量差

$$A_{ia,ia} = E(\Phi_{i \rightarrow a}) - E(\Phi)$$
$$= \epsilon_a - \epsilon_i + (ai | ia) - (aa | ii)$$

(no summation!)

(68)

上式即是对激发能的单跃迁近似(single transition approximation)。当然,该近似是非常差的,因为激发态行列式 $|\Phi_{i \rightarrow a}$ 是用优化参考态行列式 $|\Phi$ 得到的轨道构成的,而且 HF 空轨道是由 N 电子的势场产生的,非常弥散,不对应 N 电子体系的激发态,而更接近于 (N + 1) 电子体系的占据轨道。更好的方法是无规相近似(random phase approximation,等价于耦合 HF 方法),根据该方法,单激发能为 $E^{[2]}$ 的本征值。因此,有理由相信“极小极大原理”同样适用于相互作用体系。

须再次强调的是,在上述“标准”DHF 方法中,电子负能态是作为正能态的正交空间出现的,并且没有被占据(不同于 Dirac 海)。电子到负能态的跃迁 $\{\kappa_{ia}^{+-}\}$ 不是“电子-正电子对”,而只是对电子正能态的弛豫效应。在计算中,电子排布不遵从 Aufbau 原则,而是从低到高占据能量大于 $-mc^2$ 的正能态轨道,即电子束缚态实际上是激发态!这样就避免了“Brown-Ravenhall disease”。换言之,Brown-Ravenhall disease 是采用组态空间导致的假像(artifact),采用 Fock 空间可以避免。实际上,该方法相当于采用“无虚对近似”(no virtual pair approximation),即将完全哈密顿(20)到正能态,并且投影算符 P_+ 在自洽场迭代中得到连续更新。换言之,该方法相当于只取 QED 哈密顿中的纯电子项,

$$H_+^{\text{no-pair}} = h_{pq}^{++} a_q^p + \frac{1}{2} G_{pqrs}^{++++} a_{rs}^{pq}$$

(69)

从而电子数是守恒的。

顺便指出,在量子电动力学中,所有负能态都是占据的(与 Dirac 海一致),Brown-Ravenhall 提出的双激发行列式恒为零,因此根本不存在所谓 Brown-Ravenhall disease。正是因为所有负能态都是占据的,在量子电动力学中可以利用极小化变分原理(minimization variational principle),即电子基态是真正的极小点,而这正是相对论密度泛函的基础^[22]。与量子电动力学 HF 方法相比,上述“无虚对近似”DHF 方法缺少真空态的极化效应,但这种效应对电性质而言是非常小的($\propto c^{-4}$),在电子结构计算中可以忽略。但要指出的是,真空极化效应对磁性(如 NMR 屏蔽常数)的贡献为($\propto c^0$),即在非相对论极限下仍是存在的,因此是不可忽略的^[23]。最近,我们对这一问题的研究^[24-25]取得重大突破,彻底解决了有关理论问题,但限于篇幅,不再赘述。

3 矩阵表示

所谓矩阵表示即是采用有限基组将算符离散化。在本节,我们先讨论中心场 Dirac 本征函数的特性,再讨论相对论计算中基函数所必须满足的基本条件。

3.1 中心场本征函数

相对论效应源于原子核附近的高场,因此所用旋量基函数(spinor basis)必须很好地描述中心场 Dirac 函数在原子核附近的行为。这取决于描述原子核电荷分布的模型和旋量函数的变换性质。中心场能量本征函数具有下列形式

$$\psi_{n\kappa m_j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r) \chi_{\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}}) \\ iQ_{n\kappa}(r) \chi_{-\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}$$

(70)

其中 $P_{n\kappa}(r)$ 和 $Q_{n\kappa}(r)$ 为实函数, n 为主量子数。角度部分 $\chi_{\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}})$ 为角动量算符 \mathbf{j}^2 ($\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$) \mathbf{l}^2 、 \mathbf{s}^2 ($\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$)、 j_z 、Johnson-Lippmann 算符 $\hbar \hat{K}' = -(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} + \hbar)$ 和实空间宇称算符 \hat{P}_0 的二分量本征函数,本征值分别为 $j(j+1)\hbar^2$ 、 $l(l+1)\hbar^2$ 、 $s(s+1)\hbar^2$ ($s = 1/2$)、 $m_j \hbar$ 、 κ 和 $(-1)^j$,而四分量函数 $\psi_{n\kappa m_j}(\mathbf{r})$ 是 \mathbf{j}^2 、 \mathbf{s}^2 、 $\hbar \hat{K}$ 和宇称算符 $\beta \hat{P}_0$ 的本征函数,但不是 \mathbf{l}^2 的本征函数,其中 $\hbar \hat{K}$ 为

$$\hbar \hat{K} = -\beta(\boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{l} + \hbar); \boldsymbol{\Sigma} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix}$$

(71)

j 、 l 和 κ 之间有下列关系

$$\kappa = -2\left(j + \frac{1}{2}\right)(j - 1),$$

$$j = |\kappa| - \frac{1}{2}, l = j + \frac{1}{2} \operatorname{sgn} \kappa, \quad (72)$$

$$\kappa(l+1) = \kappa(\kappa+1), 2l+1 = |2\kappa+1| \quad (73)$$

由此可知 $\psi_{\kappa m_j}(\mathbf{r})$ 的宇称与上二分量相同 $((-1)^l)$ 而与下二分量相反 $((-1)^s)$, 即角动量 l^s 和 l^L 相差 1。 $\chi_{\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}})$ 的明确表达式为

$$\chi_{\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} -\operatorname{sgn} \kappa \sqrt{\frac{\kappa + \frac{1}{2} - m_j}{2\kappa + 1}} Y_{lm_j - \frac{1}{2}}(\hat{\mathbf{r}}) \\ \sqrt{\frac{\kappa + \frac{1}{2} + m_j}{2\kappa + 1}} Y_{lm_j + \frac{1}{2}}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} \quad (74)$$

其中球谐函数 $Y_{lm_j}(\hat{\mathbf{r}})$ 采用 Condon-Shortley 的相位约定

$$Y_{lm_j}^*(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{m_l} Y_{l, -m_l}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (75)$$

另外, 还存在时间反演对称性, 对于二分量函数时间反演算符为

$$\hat{T}_0 = -i\sigma_y \hat{K} \quad (76)$$

$$\hat{T}_0 \chi_{\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^a \chi_{\kappa - m_j}(\hat{\mathbf{r}});$$

$$a = l - j + m_j = \frac{1}{2} \operatorname{sgn} \kappa + m_j \quad (77)$$

其中 \hat{K} 为复共轭算符。相应的四分量时间反演算符为

$$\hat{T} = I_2 \otimes \hat{T}_0 = -i \begin{pmatrix} \sigma_y & 0 \\ 0 & \sigma_y \end{pmatrix} \hat{K} \quad (78)$$

$$\hat{T} \psi_{\kappa m_j}(\mathbf{r}) = \bar{\psi}_{\kappa m_j}(\mathbf{r}) = (-1)^b \psi_{\kappa - m_j}(\mathbf{r}) \quad (79)$$

$$b = l^L - j + m_j = \frac{1}{2} \operatorname{sgn} \kappa + m_j \quad (80)$$

在没有外磁场时, $\psi_{\kappa m_j}$ 与 $\bar{\psi}_{\kappa m_j}$ 在能量上是简并的, 因此称为 Kramers 对, 在非相对论极限下, 它们与纯自旋态相对应。

以下我们讨论算符 $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$ 。在球极坐标下, 该算符为

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} = i\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}} \left\{ -\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L}}{r} \right\} \quad (81)$$

因为

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}} \chi_{\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}}) = -\chi_{-\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (82)$$

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} \chi_{\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}}) = -(\kappa + 1) \chi_{\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (83)$$

所以

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} P(\mathbf{r}) \chi_{\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}}) &= i \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\kappa + 1}{r} \right) P(\mathbf{r}) \chi_{-\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= i Q(\mathbf{r}) \chi_{-\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (84)$$

上式表明函数 $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} g(\mathbf{r}) \chi_{\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}})$ 和 $f(\mathbf{r}) \chi_{-\kappa m_j}(\hat{\mathbf{r}})$ 具有相同的对称性。

3.2 基函数: 动能平衡条件 (kinetic balance condition)

为了简化讨论, 我们只考察 (有效) 单电子不含时 Dirac 方程

$$\begin{pmatrix} V & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & V - 2mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_p^L \\ \psi_p^S \end{pmatrix} = \epsilon_p \begin{pmatrix} \psi_p^L \\ \psi_p^S \end{pmatrix} \quad (85)$$

注意, 为了使 Dirac 方程的本征值与 Schrödinger 方程的解相对应, 我们已将静能 mc^2 扣除了。波函数的大、小分量可以用不同的旋量 (即 j -adapted) 基函数展开, 即

$$\begin{pmatrix} \psi_p^L \\ \psi_p^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_\mu^L & 0 \\ 0 & \phi_\mu^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_{\mu p}^L \\ \mathbf{C}_{\mu p}^S \end{pmatrix} \quad (86)$$

其中 $\{\phi_\mu^X; \mu = 1, 2, \dots, 2N^X; X = L, S; N^L = N^S\}$ 为行向量, $\{\mathbf{C}_{\mu p}\}$ 对每一个轨道 p 都是长度为 $2N^L + 2N^S$ 的列向量。从而得到 Dirac 方程的矩阵形式

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V}^{LL} & c\boldsymbol{\Pi}^{LS} \\ c\boldsymbol{\Pi}^{SL} & \mathbf{V}^{SS} - 2mc^2 \mathbf{S}^{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}^L \\ \mathbf{C}^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}^{LL} & 0 \\ 0 & \mathbf{S}^{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}^L \\ \mathbf{C}^S \end{pmatrix} \epsilon \quad (87)$$

其中的有关矩阵元定义为

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{\mu\nu}^{XY} &= \phi_\mu^X | \phi_\nu^Y; \\ \mathbf{V}_{\mu\nu}^{XY} &= \phi_\mu^X | V | \phi_\nu^Y; \\ \boldsymbol{\Pi}_{\mu\nu}^{XY} &= \phi_\mu^X | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} | \phi_\nu^Y \end{aligned} \quad (88)$$

将方程 (87) 对角化将得到 $2N^L$ 个正能解、 $2N^S$ 个负能解。对于闭壳层体系, Kramers 对是简并的, 因此有 N^L 个正能解、 N^S 个负能解。然而, 早在 1980 年代初人们就发现, 直接应用上述方案会导致“变分塌陷” (variational collapse), 即使是对单电子体系也是如此^[26, 27]。原因是, 上述方法没有考虑大、小分量之间的耦合关系。由方程 (85) 可得

$$2mc\psi_p^S(\mathbf{r}) = R_p(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \psi_p^L(\mathbf{r}) \quad (89)$$

$$\xrightarrow{c \rightarrow \infty} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \psi_p^L(\mathbf{r}) \quad (90)$$

$$R_p(\mathbf{r}) = \left[1 + \frac{\epsilon_p - V(\mathbf{r})}{2mc^2} \right]^{-1} \quad (91)$$

$$\xrightarrow{c \rightarrow \infty} 1 \quad (92)$$

其矩阵形式可由方程 (87) 得到, 即

$$2mc\mathbf{C}_p^S = \left[\mathbf{S}^{SS} + \frac{\epsilon_p \mathbf{S}^{SS} - \mathbf{V}^{SS}}{2mc^2} \right]^{-1} \boldsymbol{\Pi}^{SL} \mathbf{C}_p^L \quad (93)$$

$$\xrightarrow{c \rightarrow \infty} [\mathbf{S}^{SS}]^{-1} \boldsymbol{\Pi}^{SL} \mathbf{C}_p^L \quad (94)$$

从式 (89) 或 (93) 可知, 小分量 ψ_p^S 可以认为是由算符

$\sigma \cdot p$ 和 $R_p(\mathbf{r})$ 先后作用于大分量 ϕ_p^L 的结果。虽然 $R_p(\mathbf{r})$ 是一个全对称的乘法算符,并且在非相对论极限下趋近于单位算符,但 $\sigma \cdot p$ 可以耦合不同宇称的函数(参见方程(84)),因此用于描述小分量的基函数是不能随意选择的,必须包含由 $\sigma \cdot p$ 作用于大分量基函数而产生的函数。这称为“动能平衡条件”(kinetic balance condition)^[27,28],因为 $\sigma \cdot p$ 与非相对论动能算符 p^2 有关,即

$$p^2 = (\sigma \cdot p)(\sigma \cdot p) \quad (95)$$

而小分量基函数的重叠矩阵 S^{SS} 恰等于 p^2 在大分量基函数的矩阵表示 $(p^2)^L$ 。为了看清这一点,可将基函数写成如下形式(参见 3.1)

$$\phi_\mu^L = M_\mu^L \frac{1}{r} g_\mu^L(r) \chi_{\kappa_\mu m_\mu}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (96)$$

$$\phi_\mu^S = i M_\mu^S \frac{1}{r} g_\mu^S(r) \chi_{-\kappa_\mu m_\mu}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (97)$$

其中 $g_\mu^L(r)$ 和 $g_\mu^S(r)$ 为实函数且满足边界条件 $[g_\mu^X g_\nu^Y]_\infty = 0$ 这一要求仅仅是为了保证算符 $\sigma \cdot p$ 的厄密性(Hermiticity), M_μ^L 和 M_μ^S 为归一化系数。如果 ϕ_μ^S 和 ϕ_μ^L 满足“动能平衡条件”

$$\phi_\mu^S = \sigma \cdot p \phi_\mu^L \quad (98)$$

即

$$M_\mu^S g_\mu^S(r) = M_\mu^L \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) g_\mu^L(r) \quad (99)$$

则有

$$\Pi_{\mu\nu}^{LS} = \phi_\mu^L | \sigma \cdot p | \phi_\nu^S \quad (100)$$

$$= M_\mu^L M_\nu^S \left[g_\mu^L(r) \left| -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right| g_\nu^S(r) \right] \quad (101)$$

$$= M_\mu^L M_\nu^S \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) g_\mu^L | g_\nu^S = \Pi_{\mu\nu}^{SL} \quad (102)$$

$$= M_\mu^L M_\nu^L \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) g_\mu^L | \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) g_\nu^L \quad (103)$$

$$= M_\mu^L M_\nu^L \left[g_\mu^L \left| -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\kappa(\kappa+1)}{r^2} \right| g_\nu^L \right] \quad (104)$$

$$= M_\mu^L M_\nu^L \left[g_\mu^L \left| -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\kappa(\kappa+1)}{r^2} \right| g_\nu^L \right] \quad (105)$$

$$= M_\mu^L M_\nu^L \left[g_\mu^L | p^2 | g_\nu^L \right] = (p^2)_{\mu\nu}^L \quad (106)$$

所以

$$\Pi^{LS} (S^{SS})^{-1} \Pi^{SL} = S^{SS} = (p^2)^L = 2m \mathbf{T}^{LL} \quad (107)$$

也就是说,如果大、小分量基函数满足动能平衡条件(98),对恒等关系(95)的矩阵表示

$$\phi_\mu^L | p^2 | \phi_\nu^L = \phi_\mu^L | (\sigma \cdot p)(\sigma \cdot p) | \phi_\nu^L \quad (108)$$

$$\Omega = | \phi_\kappa^S [(S^{SS})^{-1}]_{\kappa\lambda} \phi_\lambda^S | \quad (109)$$

是严格成立的,而且并不要求基组是完备的^[29]。因此,将(93)的非相对论极限形式代入到方程(87)的第一行即得非相对论 Schrödinger 方程的矩阵形式

$$\begin{aligned} & \left(\mathbf{V}^{LL} + \frac{1}{2m} \Pi^{LS} [S^{SS}]^{-1} \Pi^{SL} \right) \mathbf{C}^L \\ & = (\mathbf{V}^{LL} + \mathbf{T}^{LL}) \mathbf{X}^L = S^{LL} \mathbf{C}^L \epsilon \end{aligned} \quad (110)$$

在这里还要强调如下两点:

(1) 动能平衡条件(98)常被称为“限制性动能平衡条件”(restricted kinetic balance, RKB),因为由 $\sigma \cdot p$ 作用于某一大分量基函数 ϕ^L 而产生的各函数之间保持固定的组合关系,即大、小分量的基函数是一一对应的,数目相等。长期以来,人们一直以为这一“限制”是近似的,只正确到非相对论极限,即使基组是完备的,能量上也存在量级为 c^{-4} 的误差。实际上这是误解,因为这一限制完全是对称性的要求。从方程(84)我们知道,若定义

$$\tilde{\phi}_p^S = \sigma \cdot p \tilde{\phi}_p^L \quad (111)$$

其中 $\tilde{\phi}_p^L$ 与大分量 ϕ_p^L 具有相同的对称性,则 $\tilde{\phi}_p^S$ 就具有全部必需的对称性。 $\tilde{\phi}_p^L$ 可称为庞大分量(pseudo-large components),它和 ϕ_p^L 可用相同的基函数进行展开。从这一角度出发,不难推断,所谓“限制性动能平衡条件”实际上不是“限制”(近似)。Kutzelnigg^[30]最近对这一问题进行了充分论证并指出,利用上述条件不仅能保证收敛到基函数极限,而且收敛速度与非相对论计算相差不大。但这并不意味着动能平衡条件(98)提供了精确解的上界(即随着基函数的增大,能量将单调地从上至下收敛到精确解),完全有可能出现有限基组能量比精确解稍低的情形,因为(98)不是大、小分量耦合关系的精确描述。因此对相对论理论我们只能说“变分稳定性”(variational stability)而不说“完全变分”(full variation)。后者只适用于 QED。

但是,必须正确运用上述动能平衡条件,否则仍可能出现变分塌陷。我们知道,在原子核附近, $R_p(\mathbf{r})$ 对函数 $\sigma \cdot p \phi^L(\mathbf{r})$ 的作用是很大的,因此如果 $\phi^L(\mathbf{r})$ 为四分量轨道的大分量(而不是基函数), $\sigma \cdot p \phi^L(\mathbf{r})$ 将与轨道小分量 $\phi^S(\mathbf{r})$ 有很大区别(例如, $\sigma \cdot p \phi_k^L(\mathbf{r}) < \phi_{1s}^S(\mathbf{r}) < 0$),以 $\sigma \cdot p \phi^L(\mathbf{r})$ 为小分量基函数的核吸引势矩阵元 \mathbf{V}^{SS} 会发散,导致变分塌陷^[31]。由此可知,不能用 $\sigma \cdot p$ 作用于强烈收缩的基函数而产生小分量基函数,因为前者接近轨道大分量。恰当的做法是,先用未收缩的动能平衡基函数做原子计算,再分别产生大、小分量的收缩系数。如果采用原子自然轨道收缩形式(atomic natural orbital

general contraction) 这种做法实际上就是实现了“原子平衡条件”(atomic balance condition)^[89]31]。实际上, $R_p(\mathbf{r})$ 对距离 \mathbf{r} 的依赖性衰减很快, 即稍微偏离原子核 $r > r_c$, $R_p(\mathbf{r})$ 就趋于一个常数(见图 5),

$$R_p(\mathbf{r}) \rightarrow \left[1 + \frac{\epsilon_p}{2mc^2} \right]^{-1} \quad (112)$$

例如对 Rn 原子, $r_c \sim 0.05 a.u.$, 约为 $2s_{1/2}$ 轨道的径向平均值。也就是说, $R_p(\mathbf{r})$ 的作用仅局限于离原子核很近的区域, 在此区域 $R_p(\mathbf{r})$ 具有原子对称性, 其作用可以用陡峭的 s 、 p 函数来模拟。因此只要有足够大的基函数, RKB 就能恰当地描述大、小分量的耦合关系。在远离原子核的区域, 波函数的大分量主要为高占据轨道的大分量, 其特征是 ϵ_p 和梯度都比较小, 因此波函数小分量基本为零。也就是说, 小分量电荷密度基本上是局域的, 具有原子性。有效地利用这一特性可以大大降低计算量^[32, 33]。

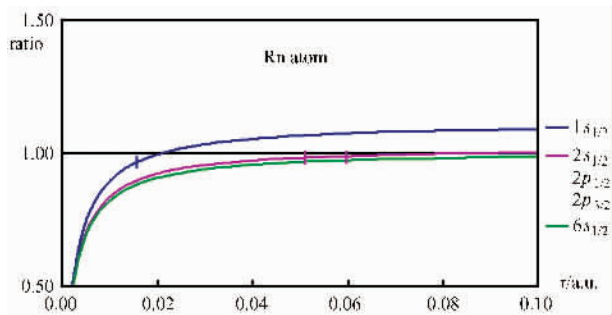


图 5 算符 $R_p(r)$ 对距离 r 的依赖性

Fig. 5 $R_p(r) = \left[1 + \frac{\epsilon_p - V(r)}{2mc^2} \right]^{-1}$ as a function of the distance from the position of Rn

(2) 与“限制性动能平衡条件”相对应的是“非限制性动能平衡条件”(unrestricted kinetic balance, UKB), 即要么在 $\sigma \cdot p$ 产生的基函数之外再增加一些基函数, 要么解除 $\sigma \cdot p$ 所产生的各个函数之间的组合关系, 即小分量基函数由下式产生

$$\phi_\mu^S = p \tilde{\phi}_\mu^L \quad (113)$$

相应的分子轨道展开为

$$|\psi_p\rangle = \begin{pmatrix} | \phi_\mu^L & 0 & 0 & 0 \\ 0 & | \phi_\mu^L & 0 & 0 \\ 0 & 0 & | \phi_\nu^S & 0 \\ 0 & 0 & 0 & | \phi_\nu^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_\mu^{L\alpha} \\ C_\mu^{L\beta} \\ C_\nu^{S\alpha} \\ C_\nu^{S\beta} \end{pmatrix} \quad (114)$$

其中 α 和 β 分量用相同的基函数展开。显然, UKB 意味着小分量基函数数目 N^S 比大分量基函数数目

N^L 大(对 Gaussian 基 $N^S \approx 2.5N^L$)。以 $2p$ 轨道为例, 如大分量为 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ Gaussian 标量函数的线性组合, 则由(113)可产生 7 个独立的小分量标量函数, 即 $1s$ 、 $3s$ 、 $3d$ 。我们知道, 重原子的 $p_{1/2}$ 和 $p_{3/2}$ 在径向上是有很区别的, 而标量函数无法区分这一点, 即描述 $p_{1/2}$ 所需的陡峭函数也被用于描述非歧异的 $p_{3/2}$ 。这显然增加了基函数线性相关的危险性。UKB 产生的基函数不仅不是双值群不可约表示的基, 而且破坏了电荷共轭对称性(因为有 $\chi(N^S - N^L)$ 个非物理的解)。另外, 关系式(108)也不再成立, 除非小分量基组是完备的, 而基组的不完备性总是导致动能被低估、总能量被高估^[29]。因此, UKB 与 RKB 相比没有任何优势, 应予放弃。

3.3 原子四旋量线性组合“用原子合成分子”

上面讲到, 四分量计算中波函数大、小分量要分别采用 $2N^L$ 和 $2N^S (\geq 2N^L)$ 个不同的基函数展开, 即要构造 $(2N^L + 2N^S) \times (2N^L + 2N^S)$ 的 Fock 矩阵, 其解包括 $2N^L$ 个正能态和 $2N^S$ 个负能态, 计算量非常大。问题是, 能不能在不牺牲计算精度的前提下降低计算量? 答案是肯定的。设我们已求解了组成分子的各个原子的相对论方程, 得到如图(6)所示的能谱和相应的四分量原子轨道 $\{\psi_\mu\}$, 当原子形成分子时只有价层原子轨道因成键作用而发生较大变化, 但化学键一般只有几个电子伏特的量级, 远远小于正、负能态之间的能隙(1 MeV), 因此可以断言, 原子间的相互作用对负能态是一个很小的微扰(量级为 c^{-4}), 可以忽略。这意味着分子正能态轨道 Ψ_p 可以展开为原子正能态轨道 $\{\psi_\mu\}$ 的线性组合(linear combination of atomic 4-spinors, LCA4S)^[34-41], 即

$$\Psi_p = \sum_\mu \begin{pmatrix} \phi_\mu^L \\ \phi_\mu^S \end{pmatrix} C_{\mu p} \quad (115)$$

(115) 与(86)的区别在于, 在(86)中大、小分量基组是独立的变分空间, 而在(115)中原子轨道的大、小分量是绑定在一起而作为一个基函数的, 因此由(115)构造的 Fock 矩阵的维数为 $2N^L$ (与二分方法相同) 而不是 $2N^L + 2N^S$! 考虑时间反演对称性, 该 $2N^L \times 2N^L$ 矩阵进一步退化为两个独立的 $N^L \times N^L$ 矩阵, 计算中只需取其中之一, 即实际要构造的四分量 Fock 矩阵的维数与非相对论方法相同。我们可将这一思想形象地概括为“用原子合成分子”(from atoms to molecule)^[42], 因为它充分利用了原子的信息来简化分子的相对论计算。其关键是原子轨道的大、小分量已经满足恰当的耦合关系(89), 而且原子

间相互作用对原子轨道大、小分量的比例关系影响很小(见图 6)。与前面讲到的“无虚对近似”(17)相比,该方法相当于将投影算符 P_+ 近似为原子正能态的叠加,即

$$H_+ = P_+ H P_+ \approx \sum_A^{\oplus} P_+^A H \sum_B^{\oplus} P_+^B \quad (116)$$

即将分子哈密顿投影到原子的正能态上。物理上这相当于忽略了分子负能态轨道对正能态轨道的弛豫效应,即忽略了分子场对真空态量级为 c^{-4} 的极化效应。我们的经验^[38–42]证明这是一个很好的近似。

上述四分量原子轨道可以通过如下方式得到:

(1) 先用非收缩的原始 Gaussian(或 Slater)基函数进行原子计算,再采用自然原子轨道形式的广义收缩(atomic-natural-orbital-type general contraction)(2)用有限差分方法直接求解自由原子的径向相对论方程,将所得径向函数用格点表示并列表保存。此即所谓“数值基”(numerical basis sets, NUMBS)。原子计算中既可以用点电荷也可以用有限核模型。两种方案在我们发展的 BDK(Beijing Density Functional)程序^[38–45]中都可实现。为更好描述自由原子形成分子时的变形和极化,可增加满足动态平衡条件(98)的价层基函数和极化、弥散函数。NUMBS 和价层 Slater 函数的结合是最紧凑和有效的^[46,47]。例如,对 U 原子的普通 Gaussian 基 26s24p17d12f 有 267 个函数,而具有相同质量的 NUMBS、Slater 杂化基组只有 115 个函数。另外,采用 NUMBS 基还避免了基函数的优化过程,即可直接选用非相对论优化的 Slater 函数,这是因为 NUMBS 是基组的基本骨架(强占据),而所增加的 Slater 函数总是弱占据的。NUMBS 还正确地描述了内层轨道的弱歧异性和 2p 亚层的强分裂(这对 p 区重元素尤其重要^[46,47]),从而完全避免了优化陡峭函数的困难。利用 NUMBS 和 Slater 函数杂化基组是 BDF 程序的重要特色之一。

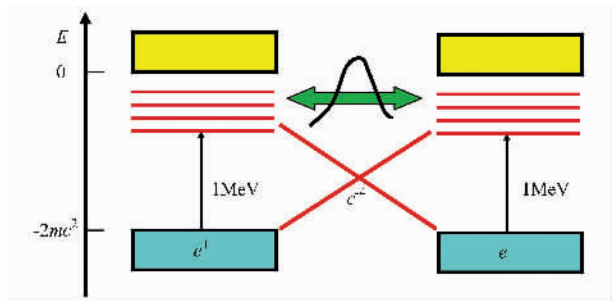


图 6 Dirac 原子相互作用示意图

Fig.6 Interaction of two Dirac atoms

4 相对论密度泛函理论

前面已提到,相对论哈密顿在形式上与非相对论相同(见(20)),尤其是在采用“无虚对近似”和二次量子化后,它们的区别仅在于单粒子和双粒子积分的不同,因此可以直接将非相对论领域发展的多体理论方法推广到相对论领域。据此,人们相继发展了二阶 Møller-Plesset 微扰理论 MP2^[48,49]、多组态自洽场 MCSCF(multi-configuration self-consistent field)^[50–53]、限制活性空间组态相互作用 RASCI(restricted active space configuration interaction)^[16]、耦合簇 CC(coupled cluster)^[54,55]等方法。但这些从头算四分量电子相关方法的计算量非常大,目前还只能用于非常小的分子体系。计算量相对较小且具有足够计算精度的方法是相对论密度泛函理论(relativistic density functional theory, RDFT)^[34,41,56–59]。可以说,相对论密度泛函理论是迄今唯一可用于复杂大分子体系的第一原理相对论多体理论方法,因此本节集中讨论该理论的基本原理。

事实上,非相对论 Hohenberg-Kohn 定理^[60]提出不到 10 年即被 Rajagopal 和 Callaway^[22]推广到相对论领域。相对论密度泛函理论的基础是 QED,故相对论密度泛函理论不仅包含相对论效应,还包含辐射效应(radiative effects),详见 Engel 等的综述^[61]。相对论 Hohenberg-Kohn 定理的核心内容^[22,61]可概括如下:对一个相互作用体系的非简并基态,外四势 $A_\mu = (A_{\text{ext}}, ic^{-1}\phi_{\text{ext}})$ (除了规范的不确定性)与基态波函数 $|\Psi_0\rangle$ 和基态四流 $j_\mu(\mathbf{r}) = (\mathbf{J}(\mathbf{r}), ic\rho(\mathbf{r}))$ 之间存在一一对应的关系,即基态波函数是四流的泛函, $\Psi[j_\mu(\mathbf{r})]$ 。故任意相对论多体体系的可观测量,特别是总能量及其分量,是其基态四流的泛函。如前所述, QED 中存在真正的极小化变分原理,对能量泛函变分即可得相应于外四势的精确基态四流。不过,由此得到的精确方程太复杂,因为四流和动能算符都包含了无穷多负能态和正能态的贡献,意味着需要迭代求解无穷多的耦合方程,而且每次迭代都需要进行适当的重正化(renormalization)以消除发散项。要得到一组可解的方程,需要忽略所有的辐射效应,此即前面论及的“无虚对”近似。在静电极限下,即 $A_{\text{ext}} = 0$, ϕ_{ext} 不依赖于时间,相对论密度泛函理论自动地从流泛函退化为电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的泛函。但是,这并不意味着四流 $j_\mu(\mathbf{r})$ 的空间三分量 $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ 消失了,而是可以将其视为 ρ 的泛函,即 \mathbf{J}

$[\rho]$ 从而相对论能量泛函为 $E[\rho, \mathbf{J}[\rho]]$ 。这是因为在静电极限下, 标势决定了 ρ , 而 ρ 和标势通过 Maxwell 方程以及特定的规范共同决定了 $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ 。如前所述, 在“无虚对”及静电极限近似下, 流密度 $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ 是通过 Gaunt 项起作用的, 对于价电子开壳层体系, 该项贡献非常小, 可以忽略。在该近似下, 相对论能量泛函退化为 $E[\rho]$, 其交换相关部分 $E_{xc}[\rho]$ 可以进而近似为一个相对论修正因子乘上相应的非相对论交换相关泛函^[62-67]。经验证明, 这种相对论修正只影响最内层的轨道^[67, 68], 而对价层性质(如激发态能量和重元素甚至超重元素的分子光谱常数^[46, 69-71])影响很小, 所以在大多数相对论密度泛函计算中只采用流行的非相对论交换相关泛函 $E_{xc}[\rho]$, 这实际上相应于从头算方法中只采用 Dirac-Coulomb 哈密顿。

4.1 Dirac-Kohn-Sham(DKS)方程

在“无虚对”及静电极限近似下, n 电子体系总能量为电荷密度的泛函, 可以写为

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ext}[\rho] + V_{NN} \quad (117)$$

Rajagopal^[62]、MacDonald 和 Vosko^[63]相继独立地提出了相对论 Dirac-Kohn-Sham(DKS)方程, 即引进一个假想的无相互作用体系^[72], 其波函数是由 n 个占据四分量轨道 $\{\Psi_k\}$ 构成的 Slater 行列式, 并拥有与真实体系相同的电荷密度 ρ ,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k n_k \Psi_k^\dagger(\mathbf{r}) \Psi_k(\mathbf{r}) \quad (118)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_k n_k \Psi_k^{L\dagger} \Psi_k^L + \sum_k n_k \Psi_k^{S\dagger} \Psi_k^S \\ &= \rho^L + \rho^S \end{aligned} \quad (119)$$

式(117)中的第一项是无相互作用参考态的动能

$$T_s = \sum_k n_k \langle \Psi_k | h_D | \Psi_k \rangle \quad (120)$$

$$T_D = \begin{pmatrix} 0 & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -2mc^2 \end{pmatrix} \quad (121)$$

而 E_H 是经典库仑作用能

$$E_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (122)$$

$E_{xc}[\rho]$ 统称为交换相关能(exchange-correlation energy), 虽然它还包含了参考态动能 T_s 和真实体系动能的差别。由于篇幅限制, 在这里我们不再对相对论交换——相关泛函 $E_{xc}[\rho]$ 作深入讨论, 详见拙作^[73]及其中有关文献。

式(117)的最后两项分别代表原子核对电子的

吸引能和原子核之间的排斥能。

将总能量 $E[\rho]$ 对轨道变分并保持轨道的正交归一性即得 DKS 方程

$$H_{\text{DKS}} \Psi_k(\mathbf{r}) = (T_D + V_{\text{eff}}[\rho, \mathbf{J}(\mathbf{r})]) \Psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \Psi_k(\mathbf{r}) \quad (123)$$

其中

$$V_{\text{eff}}[\rho, \mathbf{J}(\mathbf{r})] = V_N(\mathbf{r}) + V_H[\rho, \mathbf{J}(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho, \mathbf{J}(\mathbf{r})] \quad (124)$$

$$V_H[\rho, \mathbf{J}(\mathbf{r})] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \quad (125)$$

$$V_{xc}[\rho, \mathbf{J}(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}(\mathbf{r}) \quad (126)$$

轨道 Ψ_k 可用前面讨论的基函数展开, 从而得到 DKS 方程的矩阵形式。

4.2 准四分量方法(quasi-four-component, Q4C)

在 3.2 一节我们讲到, 作为一个很好的近似, 四分量分子轨道 Ψ_k 可展开为四分量原子轨道 $\{\psi_\mu\}$ 的线性组合(见(115))。我们发展的 BDF 程序^[38-45]即采用这种形式。 H_{DKS} 的矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle \psi_\mu | H_{\text{DKS}} | \psi_\nu \rangle &= \langle \psi_\mu | T_D | \psi_\nu \rangle + \\ &\langle \psi_\mu^L | V_{\text{eff}}[\rho] | \psi_\nu^L \rangle + \\ &\langle \psi_\mu^S | V_{\text{eff}}[\rho] | \psi_\nu^S \rangle \end{aligned} \quad (127)$$

其中动能算符 T_D 对原子轨道 ψ_μ^A 的作用可由下式计算

$$T_D | \psi_\nu^A \rangle = (\epsilon_\mu^A - V_A) \psi_\mu^A \quad (128)$$

其中 V_A 、 ϵ_μ^A 分别为原子 A 的有效势和原子轨道能。这样就大大简化了动能矩阵的构造。

H_{DKS} 矩阵的维数与二分量方法相同, 因此 DKS 的计算量为相应二分量方法的两倍。那么, 能否进一步降低计算量呢? 答案依然是肯定的。我们首先注意到(127)式的最后一项为有效势对于小分量基组的矩阵元, 其中的有效势 $V_{\text{eff}}[\rho]$ 可以近似为所有原子四分量电荷密度的叠加而产生的模型势(model potential),

$$V_{\text{mod}}[\tilde{\rho}] = V_N + V_H[\tilde{\rho}] + V_{xc}[\tilde{\rho}] \quad (129)$$

$$\tilde{\rho} = \sum_A \rho_A \quad (130)$$

从而

$$\begin{aligned} \langle \psi_\mu | H_{\text{DKS}} | \psi_\nu \rangle &\approx \langle \psi_\mu | T_D | \psi_\nu \rangle + \\ &\langle \psi_\mu^L | V_{\text{eff}}[\rho] | \psi_\nu^L \rangle + \\ &\langle \psi_\mu^S | V_{\text{mod}}[\tilde{\rho}] | \psi_\nu^S \rangle \end{aligned} \quad (131)$$

其中只有第二项需要在自洽场中迭代。根据前面的分析, 原子小分量电荷密度 ρ_A^S 具有高度局域性, 因

此我们可以将分子小分量电荷密度 ρ^s 近似为 ρ_A^s 的叠加,即

$$\rho \approx \rho^L + \tilde{\rho}^s \tilde{\rho}^s = \sum_A \rho_A^s \quad (132)$$

因此自洽迭代中只需更新大分量电荷密度 ρ^L 。一旦得到电荷密度 ρ ,即可用数值方法计算 V_H 和 V_{xc} [38—41],而这与非相对论计算没有任何区别。总的来说,该方法的第一步迭代为四分量的,计算量为二分量的两倍,但其后的迭代与二分量方法完全相同,因此它与二分量方法计算量的比例关系为

$$\frac{t_{Q4C}}{t_{2C}} = \frac{2 + (n_{it} - 1)}{n_{it}} \approx 1 \quad (133)$$

其中 n_{it} 为自洽迭代的次数(一般为 30 或更多)。我们称该方法为准四分量方法(quasi-four-component, Q4C),其计算精度与完全四分量方法完全相同[42]。

4.3 新一代准相对论方法 XQR(exact matrix quasi-relativistic theory)

四分量方法之所以计算量很大是因为正电子自由度(即负能态)的存在。作者认为,原则上只有两种方案可以降低四分量方法的计算量(1)保持四分量理论框架,但恰当地冻结正电子自由度。前面讨论的“准四分量方法”Q4C 即属于这一范畴。(2)设法将正电子自由度变换掉,只求解关于电子的二分量相对论方程。此即所谓的“准相对论方法”(quasi-relativistic theory),包括有效赝势(effective core potential or pseudopotential)和全电子方法两大类,而全电子方法又可分为算符方法和矩阵方法两类。在过去 20 多年中,人们主要关注的是算符准相对论方法相继发展了诸如相对论直接微扰理论 DPI(direct perturbation theory) [74—80]、零阶正则近似 ZORA(zeroth order regular approximation) [81—87]、基于 Douglas-Kroll (DK)变换的方法 [88,99] 和基于消除小分量的方法 RESC (relativistic elimination of the small component) [100,101] 等有限阶方法以及 IORA(infinite order regular approximation) [102—104]、SEAX(singularity excluded approximate expansion) [105]、DKS2-RI(resolution of identity Dirac-Kohn-Sham method using the large component only) [106]、DK [107—112] 等无穷阶方法。其中应用最广泛的是 ZORA [83—85] 和二阶 DKH(Douglas-Kroll-Hess) [89—91] 方法。上述所有方法的共同点是,采用消除小分量或酉变换方法将组态空间的四分量 Dirac 算符变换为(有限阶)二分量算符,再将其离散化得到可解的矩阵方程。由于所得二分量算符非常复杂,在计算其矩阵元还要引入新的近似。不支持

这种算符方法的更基本的论据是 [113],Fock 空间而非组态空间才是相对论量子力学的理论框架。实际上,人们从没有直接求解组态空间的量子力学方程,总是求解其(有限)矩阵表示,而 Fock 空间(二次量子化)自动隐含了(有限)矩阵表示。据此,我们提出了一个更直接的方法 [114,115],即从 Dirac 方程的矩阵表示出发,通过一步变换得到准相对论矩阵方程,并称这类方法为“精确准相对论矩阵理论”(exact matrix quasi-relativistic theory, XQR) [42]。之所以说“精确”是因为该理论可以完全重复原 Dirac 矩阵关于电子(或正电子)的解,其实际计算精度仅依赖于选用的基函数,当基函数完备时就得到 Dirac 算符哈密顿真正精确的解。第一个准相对论矩阵方法是由 Dyall 于 1997 年提出的 NESQ(normalized elimination of the small component)方法 [37,116—119]。该方法虽然没有得到广泛应用,但在某种意义上可以说是我们的理论的先导(precursor)。我们提出的理论 [114,115] 更具普遍性,而在方法 [42] 上甚至比 Ilias 和 Saue 随后发展的矩阵方法 IOTQ(infinite-order two-component) [120] 还简单得多。矩阵理论的重要性还在于,所得去耦合矩阵(decoupling matrix)可直接用于性质算符的变换,从而避免了“绘景变化”(change of picture) [121—123] 的问题。

我们的出发点是 Dirac 方程在动态平衡基下的矩阵表示

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \frac{1}{4m^2c^2}\mathbf{W} - \mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2mc^2}\mathbf{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} \mathbf{E} \quad (134)$$

其中 \mathbf{V} 是有效势 $V_{eff}[\rho^{4c}]$ 的矩阵, \mathbf{T} 是非相对论动能矩阵, \mathbf{W} 是算符 $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})V_{eff}[\rho^{4c}](\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})$ 的矩阵,而 \mathbf{S} 是非相对论重叠矩阵。所有这些矩阵都是 $2N^L \times 2N^L$ 的。大、小分量展开系数之间的关系定义为

$$\mathbf{B} = \mathbf{X}\mathbf{A} \quad (135)$$

其中 \mathbf{X} 是一个 $2N^L \times 2N^L$ 的非对称矩阵,可视为有效势的矩阵泛函,它必须满足下列关系才能将(134)进行块对角化

$$\mathbf{X} = \mathbf{I} + \frac{1}{4m^2c^2}\mathbf{T}^{-1}\mathbf{W}\mathbf{X} - \frac{1}{2mc^2}\mathbf{X}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{V} - \frac{1}{2mc^2}\mathbf{X}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{T}\mathbf{X} \quad (136)$$

方程(136)是一个非均匀二次方程,必须用自洽迭代的方法进行求解 [114,115]。

它有两个相互正交的解,一是电子正能解 \mathbf{X} ,另

一是负能解 $-\mathbf{X}^\dagger$ 。无论 \mathbf{X} 是怎样得到的,我们可以定义各种哈密顿以确定本征值和本征矢。最简单的哈密顿 \mathbf{F} 可由方程 (134) 的第一行和 \mathbf{X} 的定义 (135) 得到

$$\mathbf{F} = \mathbf{TX} + \mathbf{V} \quad (137)$$

$$\mathbf{FA}^F = \mathbf{SA}^F \mathbf{E} \quad (138)$$

然而,该哈密顿是非厄密的,难以应用。其对称化形式 $\bar{\mathbf{F}}$ (称为 symmetrized elimination of the small component, SESC)^[42, 114] 为

$$\bar{\mathbf{F}} = \frac{1}{2} \{ \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{F} + \mathbf{F}^\dagger \mathbf{S}^{-1} \tilde{\mathbf{S}} \} \quad (139)$$

$$\bar{\mathbf{F}} \mathbf{A} = \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{A} \mathbf{E} \quad (140)$$

$$\tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{S} + \frac{1}{2mc^2} \mathbf{X}^\dagger \mathbf{TX} \quad (141)$$

其中 $\tilde{\mathbf{S}}$ 是所谓的相对论重叠矩阵。通过正交变换可将方程 (139) 和 (140) 变为

$$\bar{\mathbf{F}}^+ = \frac{1}{2} \{ \bar{\mathbf{S}}^\dagger \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{S}^{-1} \bar{\mathbf{F}} \mathbf{S} + \bar{\mathbf{S}}^\dagger \mathbf{F}^\dagger \mathbf{S}^{-1} \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{S} \} \quad (142)$$

$$\bar{\mathbf{F}}^+ \bar{\mathbf{A}}^+ = \bar{\mathbf{S}} \mathbf{A} \mathbf{E} \quad (143)$$

$$\bar{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{S}}^{-1/2} \mathbf{S}^{1/2} \quad (144)$$

$$\bar{\mathbf{A}}^+ = \bar{\mathbf{S}}^{-1} \mathbf{A} \quad (145)$$

与方程 (140) 的区别在于,用 $\bar{\mathbf{A}}^+$ 可以得到二分量电荷密度

$$\rho^{2c} = \sum_{\mu\nu} \chi_\mu^\dagger \chi_\nu \mathbf{P}_{\nu\mu}, \quad \mathbf{P} = \bar{\mathbf{A}}^+ \mathbf{n} (\bar{\mathbf{A}}^+)^* \quad (146)$$

而用 \mathbf{A} 只能得到四分量电荷密度的大分量

$$\rho^{4c} = \sum_{\mu\nu} \{ \chi_\mu^\dagger \chi_\nu \mathbf{D}_{\nu\mu}^L + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \chi_\mu)^\dagger (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \chi_\nu) \mathbf{D}_{\nu\mu}^S \},$$

$$\mathbf{D}^L = \mathbf{A} \mathbf{n} \mathbf{A}^\dagger, \quad \mathbf{D}^S = \mathbf{X} \mathbf{D}^L \mathbf{X}^\dagger \quad (147)$$

其中 \mathbf{n} 为占据数对角矩阵。

如果我们要求 (134) 的本征矢对相对论重叠矩阵是归一化的,即 $\mathbf{A}^\dagger \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{A} = \mathbf{I}$, 则可得

$$\bar{\mathbf{F}} = \mathbf{TX} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{T} - \mathbf{X}^\dagger \mathbf{TX} + \mathbf{V} + \frac{1}{4m^2 c^2} \mathbf{X}^\dagger \mathbf{WX} \quad (148)$$

$$\bar{\mathbf{F}} \mathbf{A} = \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{A} \mathbf{E} \quad (149)$$

此即 Dyall 提出的 NESC 方法^[116],可以按式 (147) 构造四分量电荷密度。为了得到真正的二分量方法,可将 (148) 和 (149) 变换为

$$\bar{\mathbf{F}}^+ = \bar{\mathbf{S}}^\dagger \tilde{\mathbf{F}} \tilde{\mathbf{S}} \quad (150)$$

$$\bar{\mathbf{F}}^+ \bar{\mathbf{A}}^+ = \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{A}^+ \mathbf{E} \quad (151)$$

$$\bar{\mathbf{A}}^+ = \bar{\mathbf{S}}^{-1} \mathbf{A} \quad (152)$$

可按式 (146) 构造二分量电荷密度。

有必要讨论一下各哈密顿之间的异同。首先,如果 \mathbf{X} 是精确的,则所有哈密顿 (\mathbf{F} (137), $\bar{\mathbf{F}}$ (139), $\bar{\mathbf{F}}^+$ (142), $\tilde{\mathbf{F}}$ (148), $\tilde{\mathbf{F}}^+$ (150)) 都是等价的。从计算

效率角度考虑, \mathbf{F} 、 $\bar{\mathbf{F}}$ 和 $\bar{\mathbf{F}}^+$ 具有很大优势,因为其中的有效势保持不变,意味着这些方法不需要计算 ($SS|SS$) 类型的双电子积分,对动能的相对论校正和旋轨耦合作用都包含在 \mathbf{TX} 这一项。同样, $\bar{\mathbf{F}}^+$ ($\tilde{\mathbf{F}}^+$) 比 $\bar{\mathbf{F}}$ ($\tilde{\mathbf{F}}$) 更优越,因为后者涉及的相对论重叠矩阵 $\tilde{\mathbf{S}}$ 随着迭代而改变,从而在每一次迭代都需要进行重新正交归一化。另一方面,如果 \mathbf{X} 是近似的,则各哈密顿的精度是不一样的。例如,如果取 (136) 的零级正则近似 (zeroth order regular approximation),即忽略等式右边的最后两项,可得

$$\mathbf{X}^{(0)} = \left(\mathbf{T} - \frac{1}{4m^2 c^2} \mathbf{W} \right)^{-1} \mathbf{T} \quad (153)$$

将其代入 $\bar{\mathbf{F}}$ 得到 IORA^[102] 的矩阵表示

$$(\mathbf{TX}^{(0)} + \mathbf{V}) \mathbf{A}^{\text{IORA}} = \left(\mathbf{S} + \frac{1}{2mc^2} \mathbf{X}^{(0)\dagger} \mathbf{TX}^{(0)} \right) \mathbf{A}^{\text{IORA}} \mathbf{E}^{\text{IORA}} \quad (154)$$

而将 $\mathbf{X}^{(0)}$ 代入 \mathbf{F} 却只能得到 ZORA^[83] 的矩阵方程

$$(\mathbf{TX}^{(0)} + \mathbf{V}) \mathbf{A}^{\text{ZORA}} = \mathbf{S} \mathbf{A}^{\text{ZORA}} \mathbf{E}^{\text{ZORA}} \quad (155)$$

这表明,对同一近似 \mathbf{X} , $\bar{\mathbf{F}}$ 和 $\bar{\mathbf{F}}^+$ 比 \mathbf{F} 、 $\bar{\mathbf{F}}$ 和 $\bar{\mathbf{F}}^+$ 更精确。换言之,只有当 \mathbf{X} 足够精确时,后三者才是有用的哈密顿。问题是,如何有效地得到足够精确的 \mathbf{X} ? 前已指出,原子间相互作用对原子四旋量大、小分量的比例关系影响很小,因此可用“原子间相互作用强度” (*inter-atomic interaction strength*) 作为微扰展开参数^[42],其零阶近似即为原子近似^[37],即将分子的 \mathbf{X} 矩阵近似为各原子矩阵 \mathbf{X}_A 的叠加,

$$\mathbf{X} \approx \begin{pmatrix} \mathbf{X}_A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{X}_B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{X}_C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots \end{pmatrix} \quad (156)$$

一阶近似将考虑双原子间相互作用,二阶近似将考虑三原子间相互作用等等;而原子(分子片)的 \mathbf{X}_A 矩阵可以很容易地得到,即先求解原子(分子片)的四分量方程 (134) 得到展开系数 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} , 则有

$$\mathbf{X}_A = \mathbf{B} \mathbf{A}^{-1} \quad (157)$$

如果确实要得到精确解,则可以在总能量收敛到一定程度(比如 $0.005 a.u.$) 后对分子 \mathbf{X} 进行一次更新,即迭代求解方程 (136)^[114, 115]。实际上,原子近似本身已达到了化学精度^[42],不需要对分子 \mathbf{X} 矩阵进行更新。这是“用原子合成分子”思想的再一次体现。其意义还在于,我们可以区分重元素、轻元素,并对它们分别进行相对论、非相对论(或标量相对论)处理,从而大大提高计算效率^[37, 42]。也就是说, XQR(包括 SESC 和 NESC)方法提供了嫁接 Dirac 方

“无缝桥梁”指技术意义上的桥梁

程与 Schrödinger 方程的“无缝桥梁”(seamless bridge)。这是概念上的一大突破。

还有一个重要问题需要解决,即所谓“绘景变化”(change of picture)。这一问题起源于二分量密度(146)与四分量密度(147)之间的差异。也就是说,将二分量密度分布产生的有效势直接用于 $\bar{\mathbf{F}}^+$ 和 $\hat{\mathbf{F}}^+$ 会导致一定误差。值得庆幸的是,二分量与四分量密度的差异仅源于原子核附近,具有很好的可移植性^[124]。因此可以通过原子二分量、四分量密度差的叠加来模拟分子二分量与四分量密度之间的差异,即

$$\begin{aligned}\rho^{4c} &= \rho^{2c} + (\rho^{4c} - \rho^{2c}) \\ &\approx \rho^{2c} + \tilde{\rho}^{4c} - \tilde{\rho}^{2c} \\ &= \rho^{2c} + \sum_A (\rho_A^{4c} [V_A^{4c}] - \rho_A^{2c} [V_A^{4c}])\end{aligned}\quad (158)$$

这一过程不需要多少计算量,因为 $\rho_A^{4c} [V_A^{4c}]$ 和 $\rho_A^{2c} [V_A^{4c}]$ 之间存在非常简单的关系。可以预先构造原子密度矩阵 $\mathbf{P}_A [V_A^{4c}]$ (见(146))和 $\mathbf{X}_A [V_A^{4c}]$, 由此可得

$$\mathbf{D}_A^L = \mathbf{S} \mathbf{P}_A \mathbf{S}^\dagger \quad (159)$$

进而可按(147)和(146)分别计算 $\rho_A^{4c} [V_A^{4c}]$ 和 $\rho_A^{2c} [V_A^{4c}]$ 。在每一次迭代过程中,将(158)中的第二项加到按(146)构造的二分量密度 ρ^{2c} 即可得四分量密度 ρ^{4c} , 后者可直接用于 $\bar{\mathbf{F}}^+$ (或 $\hat{\mathbf{F}}^+$), 尤其重要的是, $\bar{\mathbf{F}}^+$ (SESC)只需要非相对论双电子积分,因此计算量大大降低。虽然是无穷阶方法,SESC 比广泛应用的有限阶方法 ZORA^[83]和 DKH^[90]还要简单!顺便指出,ZORA、IORA 方法都依赖于规范(gauge),即方程(153)中的 \mathbf{W} 改变 $\Delta \mathbf{W}$, ZORA、IORA 方法的能量变化不等于 $\Delta \mathbf{W}$, 需要进行适当校正^[86,87]。DKH 有关矩阵元的构造要在动量空间进行,并大量应用完备基组插入(completeness insertion)^[90,91]。这些问题在 SESC 方法中都不存在。

最后指出,上述二分量哈密顿以及四分量方程(134)的标量形式可以通过 Dirac 关系式得到

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathcal{U}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = \mathbf{p} \cdot \nabla \mathbf{p} + i \boldsymbol{\sigma} \cdot [\mathbf{p} \times \nabla \mathbf{p}] \quad (160)$$

4.4 计算效率比较

长期以来,关于四分量、二分量方法到底孰优孰劣一直存在着很大争议,常有人说“Four-component good, two-component bad!”^[125]或“Two-component good, four-component bad!”。前者强调 Dirac 方程的简洁性和准确性,而后者则着重于计算效率。作者认为,一个好的理论必须满足简洁性(simplicity)、准确性

(accuracy)和高效性(efficiency)这3个基本条件。就相对论电子结构理论而言,甚至 Dirac 方程也不完全满足这3个条件,因为它的计算量很大,前期人们发展的准相对论算符方法不仅复杂而且是近似的,从而也不满足这些条件。我们发展的四分量 Q4C 方法与二分量 SESC 方法在计算简洁性、计算精度和计算效率三方面达到完美一致,从而可以说“Four- and two-component equally good!”。毫不夸张地说,化学(和普通物理)中的相对论问题已经得到解决!

我们知道,非相对论量子化学计算的精度由基组大小 N 和多体效应(标度为 γ)两个自由度决定(见图7),而计算量(T)则正比于 N^γ ,即

$$T = x N^\gamma \quad (161)$$

其中标度 γ 取决于方法本身的数学结构(即矩阵元的表达式)。因为相对论哈密顿在形式上与非相对论相同,其计算量也正比于 N^γ ,也就是说,相对论与非相对论在计算量上的差别仅体现在系数 x 的不同,从而非相对论领域发展的线性标度法($\gamma \approx 1$)可以直接移植到相对论领域。标量相对论与非相对论的计算量基本上是一样的,以此为单位我们可以比较各种相对论方法之间的形式标度(formal scaling)。表1列举了 BDF 程序(数值积分, $T \propto N^3$)和其它程序(解析积分, $T \propto N^4$)中四分量、二分量、单分量相对论密度泛函计算量之间的比例关系。其中,其它程序的比例关系是基于高斯双电子积分的计算量而估算的(因为这是计算量最大的一步)。比如,四分量、二分量方法需要计算的双电子积分的数目分别是非相对论的32倍和24倍。但这并不能真实地反映实际的比例关系,因为相对论积分涉及更高角动量函数的中间量,因此基于高斯基的二分量方法是非相对论的 $24a$ 倍($a > 2$),而四分量方法大约是二分量方法的1.5倍。也就是说,不引入进一步的近似,基于高斯基的二分量、四分量密度泛函(以及 HF)方法在计算量上相差不大。在 BDF 程序

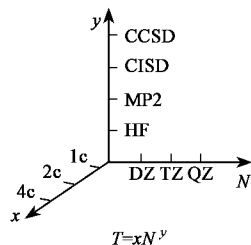


图7 决定量子化学计算精度的三大要素:基组、多体效应和相对论效应

Fig.7 Determining factors of quantum chemical calculations

中 四分量 Q4C 方法与二分量方法计算量相同,最高为非相对论的 8 倍(实际计算一般为 5 倍左右)。由此可见,BDF 中的四分量、二分量方法是所有程序中相对计算效率最高的。

表 1 相对论密度泛函计算量的比较 1c:单分量或非相对论计算量 2c:二分量 4c:四分量

Table 1 Relative formal scaling of relativistic density functional methods. 1c: scalar or non-relativistic; 2c: two-component; 4c: four-component

method	other codes	BDF
1c	1	1
2c	8a [*]	8
4c	32b [*]	16(8 ^{**})

^{*} $a \approx 2, b \approx 2, b > a$

^{**} quasi-four-component (Q4C)

4.5 相对论密度泛函应用举例

4.5.1 f 元素

尽管现有近似密度泛函对主要由轻元素组成的体系非常成功^[126—129],但不能先验地预期这些泛函对 f 区元素(镧系和锕系)也能达到类似的计算精度:一方面是因为 f 轨道在空间上高度局域而在能量上属于价层;另一方面是因为现有近似泛函的构造都基于均匀电子气模型。的确,曾有很多“密度泛函用于 f 元素不很成功”的负面报道,常常需要对计算结果进行经验校正^[130]。然而,我们的计算^[38]表明,上述问题大部分是一些人为因素所致,比如基组的不完备或使用了不恰当的电子组态。我们还发现,对近似密度泛函自相互作用的校正对 f 区元素特别重要^[131]。事实上,BDF 对镧系^[132]、锕系^[70]原子电离能和激发能的计算与同期大规模从头算具有相同的计算精度。我们对一些镧系双原子分子的基态和低激发态也进行了系统研究^[38,131,133],其中对 YbS 的计算结果^[38]被后来的高分辨激光光谱实验^[134]验证。所有双原子分子中,已知自旋多重度最高的是 Gd_2 ($S=9$),其中 18 个未配对电子(包括 14 个 $4f$ 电子)采用铁磁耦合方式形成基态 $^{19}\Sigma_g^-$ 。我们预言的光谱常数^[133]与后来的实验^[135]非常吻合。当然,这些成功并不意味着现有密度泛函已有足够的计算精度,必须进一步发展适用于 f 区元素的泛函。

4.5.2 超重元素

由于超重元素的寿命非常短,即使单原子化学实验(one atom at a time experiment)也难以进行,因此对这些体系电子结构与化学性质的理解完全依赖于理论计算。另外,超重元素也是检验相对论效应和

相对论方法可靠性的经典体系。由于 BDF 涵盖了非相对论、单分量、二分量以及四分量相对论方法,可以对各种方法进行系统和直接的比较,避免了用不同程序计算带来的不确定性^[46,71,136,137]。比如,我们以超重元素 $E111$ ^[71]、 $E114$ ^[46]、 $E113$ 和 $E115$ ^[47]以及 $E117$ ^[42]等为例系统地检验了 ZORA、XQR 等方法的可可靠性,发现 ZORA 对价电子性质具有足够高的精度,但对芯电子精度很差,而 XQR 方法无论对价电子还是芯电子都是精确的。既然 XQR 与 ZORA 具有相同的计算量,ZORA 方法应视为过时的!

5 结论与展望

本文详细论述了相对论量子化学基本原理,提出了“用原子(分子片)合成分子”这一思想来大大简化分子的相对论计算。该思想的核心是充分利用相对论效应在空间上的局域性和原子间相互作用对原子轨道大、小分量比例关系影响很小这一物理事实。据此我们发展了准四分量 Q4C 方法和二分量 SESC 方法,它们在简洁性、计算精度和计算效率诸方面达到完全一致,而且 SESC 方法可以自动区分重、轻元素,从而可对它们分别进行相对论、标量相对论(非相对论)处理,即将 Dirac 方程和 Schrödinger 方程有机地联系起来。至此我们可以说,化学(和普通物理)中的相对论问题已经得到解决!由于篇幅限制,我们没有对相对论含时密度泛函理论这一新兴领域进行评述,有兴趣的读者可以阅读相关文献^[138—143]。展望未来,我们认为相对论量子化学今后的发展将集中在以下几个方面:

(1) 将新的相对论哈密顿(如 SESC)与从头算电子相关方法相结合,发展新一代高效相对论多体理论方法,以对中、小分子体系进行高精度计算。

(2) 发展对轻元素和重元素均有足够高精度的密度泛函。

密度泛函理论将复杂的多体问题转化为原则上精确的有效单体问题,从而大大降低了计算量,是对大体系进行第一原理计算的有效方法。但密度泛函理论面临的挑战是如何从基本原理出发系统地发展新的密度泛函,即如何对交换和相关项进行系统地逐级近似。现有的密度泛函公式都是针对轻元素体系,将其直接应用于重元素体系达不到相应的计算精度。因此,发展适用于重元素体系(特别是过渡金属和镧系、锕系元素)的新的密度泛函公式具有重要意义。

(3) 发展能处理准简并体系的相对论计算方法

重元素体系大都有复杂的电子多重态结构和准简并性,旋轨耦合效应使问题更加复杂。因此必须发展高效率的相对论多组态自洽场及多参考态动态相关方法。如何用相对论密度泛函理论处理这类问题是一个很大的挑战。

(4) 发展激发态相对论计算方法

重元素体系往往具有丰富的低激发态,这也是该类体系具有独特的光、电、磁及催化性质的重要原因。因此必须大力发展重元素激发态的计算方法。相对论含时密度泛函理论和 GW 方法可能是比较有效的方法。

(5) 发展相对论-非相对论杂化方法

含重元素复杂大体系中通常也含有轻元素,甚至轻元素是体系的主要成分。当旋轨耦合作用可以忽略时,可以对整个体系作标量相对论计算,其计算量与非相对论计算相差不大。但若重元素的旋轨耦合作用不能忽略,对整个体系进行二分量或四分量相对论方法处理又没有必要地增加计算量。因此必须有效地考虑相对论效应基本局域在重原子附近这一事实,发展相对论-非相对论杂化的方法。SESC 哈密顿为实现这一思想提供了理想的理论工具。这实际上是一个多尺度方法,在此基础上可进而发展线性标度计算方法。

(6) 发展新的相对论方法以研究重元素参与的化学与催化反应的机理与动力学

量子化学对轻元素化学反应机理的研究已取得重要进展,但重元素参与的基态与激发态化学及催化反应对理论化学仍然是一个挑战。要发展相对论从头算分子动力学方法,以研究重金属原子簇的形成机理和动力学、物理与化学性质、催化性能等。

(7) 发展新的相对论能带理论,以研究含重元素的固体材料、表面催化反应和表面生长等问题。

(8) 发展相对论非平衡格林函数方法以研究分子器件中的电荷与自旋输运机理和动力学。

(9) 发展新的相对论方法以研究分子的核磁(NMR)与顺磁(EPR/ESR)光谱

核磁共振是最重要的测定分子结构的实验工具,其中化学位移(相对屏蔽常数)是最重要的参数。这些参数反映的是波函数在原子核附近的行为,因此是内禀相对论的。长期以来,对屏蔽常数的相对论计算主要以复杂且近似的准相对论方法为主,而完全相对论方法几乎没有得到发展。其关键是如何在 Dirac 表象下“找出”易于计算的逆磁项,从而大大降低计算量。顺磁共振 g 张量位移以及宇称破缺

(parity violation)导致的手性分子对映体能量分裂也是内禀相对论的,需要发展新的方法来研究这些性质。

(10) 多电子体系中的量子电动力学效应

虽然已有足够的证据表明 Dirac-Coulomb-Breit 哈密顿能描述 99% 的相对论效应,但对高精度价电子性质计算有必要考虑真空极化与自能等量子电动力学效应。这方面还有待发展新的方法。

以上列举的是相对论量子化学在未来 5 到 10 年内可能取得突破的几个方面,其核心是发展效率更高、功能更强的计算方法和软件。早在 1995 年著名理论化学家 E. Clementi 就预言“无论是对重元素体系还是轻元素体系,Dirac 模型将最终取代不能描述自旋和相对论效应的 Schrödinger 模型”。我们相信这不是痴人说梦,而是可以很快得到实现的理想。可以预计,随着计算机、计算方法、并行化技术和网格计算技术的发展,相对论量子化学将在化学、材料科学、甚至生命科学等领域发挥更大的作用。

参 考 文 献

- [1] Pyykkö P. Chem. Rev., 1988, 88 : 563—594
- [2] Dirac P A M. Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 1928, 117 : 610—624
- [3] Dirac P A M. Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 1928, 118 : 351—361
- [4] Dirac P A M. Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 1929, 123 : 714—733
- [5] Visscher L, Schwerdtfeger P (private communication)
- [6] Stark K, Werner H J. J. Chem. Phys., 1996, 104 : 6515—6530
- [7] Pepper M, Bursten B E. Chem. Rev., 1991, 91 : 719—741
- [8] Kutzelnigg W. Chem. Phys., 1997, 225 : 203—222
- [9] Pyykkö P. Relativistic quantum chemistry database ‘RTAM’ at <http://www.csc.fi/rtam/http://www.csc.fi/rtam/>
- [10] Schwerdtfeger P (ed.). Relativistic Electronic Structure Theory : Part 1, Fundamentals ; Part 2, Applications. Amsterdam : Elsevier, 2002
- [11] Greiner W. Relativistic Quantum Mechanics. Berlin : Springer-Verlag, 1990
- [12] Dirac P A M. Proc. Roy. Soc. London A, 1929, 126 : 360—365
- [13] Dirac P A M. Proc. Roy. Soc. London A, 1932, 133 : 60—72
- [14] Anderson C D. Phys. Rev., 1932, 41 : 405—421
- [15] Visser O, Visscher L, Aerts P J C, Nieuwpoort W C. Theor. Chim. Acta, 1992, 81 : 405—416
- [16] Visscher L, Saue T, Nieuwpoort W C, Faegri K Jr, Gropen O. J. Chem. Phys., 1993, 99 : 6704—6715
- [17] Quiney H M, Skaane H, Grant I P. Chem. Phys. Lett., 1998, 290 : 473—480
- [18] Brown G E, Ravenhall D G. Proc. Roy. Soc. London A, 1951, 208 : 552—559
- [19] Sucher J. Phys. Rev. A, 1980, 22 : 348—362

- [20] Sucher J. Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. , 1984 , 25 : 3—21
- [21] Saue T , Visscher L. in Theoretical Chemistry and Physics of Heavy and Superheavy Elements (eds. Kaldor U , Wilson S). Dordrecht : Kluwer Academic , 2003. 211
- [22] Rajagopal A K , Callaway J. Phys. Rev. B , 1973 , 7 : 1912—1919
- [23] Kutzelnigg W. Phys. Rev. A , 2003 , 67 : art. no. 032109
- [24] Xiao Y , Peng D , Liu W. J. Chem. Phys. , 2007 , 126 : art.no. 081101
- [25] Xiao Y , Liu W , Cheng L , Peng D. J. Chem. Phys. (in press)
- [26] Schwarz W H E , Wechsel-Trakowski E. Chem. Phys. Lett. , 1984 , 85 : 94—97
- [27] Schwarz W H E , Wallmeier H. Mol. Phys. , 1982 , 46 : 1045—1061
- [28] Stanton R E , Havriliak S. J. Chem. Phys. , 1984 , 81 : 1910—1918
- [29] Dyall K G , Grant I P , Wilson S. J. Phys. B , 1984 , 17 : 493—503
- [30] Kutzelnigg W. J. Chem. Phys. (in press)
- [31] Visscher L , Aerts P J C , Visser O , Nieuwpoort W C. Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. , 1991 , 25 : 131—139
- [32] Visscher L. Theor. Chem. Acc. , 1997 , 98 : 68—70
- [33] De Jong G T , Visscher L. Theor. Chem. Acc. , 2002 , 107 : 304—308
- [34] Rosen A , Ellis D E. J. Chem. Phys. , 1975 , 62 : 3039—3049
- [35] Wood C P , Pyper N C. Phil. Trans. R. Soc. London A , 1986 , 320 : 71—100
- [36] Malli G L , Pyper N C. Proc. R. Soc. London A , 1986 , 407 : 377—404
- [37] Dyall K G , Enevoldsen T. J. Chem. Phys. , 1999 , 111 : 10000—10007
- [38] 刘文钊(Liu W). 北京大学博士论文(Ph. D Thesis , Peking University) , 1995
- [39] Liu W , Hong G , Li L , Xu G. Chin. Sci. Bull. , 1996 , 41 : 651—654
- [40] Liu W , Hong G , Li L. Chem. Res. Appl. , 1996 , 3 : 369—375
- [41] Liu W , Hong G , Dai D , Li L , Dolg M. Theor. Chem. Acc. , 1997 , 96 : 75—83
- [42] Liu W , Peng D. J. Chem. Phys. , 2006 , 125 : art. no. 044102
- [43] Liu W , Wang F , Li L. J. Theor. Comput. Chem. , 2003 , 2 : 257—272
- [44] Liu W , Wang F , Li L. in Recent Advances in Relativistic Molecular Theory , Recent Advances in Computational Chemistry , Vol. 5 (eds. Hirao K , Ishikawa Y). Singapore : World Scientific , 2004. 257
- [45] Liu W , Wang F , Li L. in Encyclopedia of Computational Chemistry (electronic edition , eds. von Ragué Schleyer P , Allinger N L , Clark T , Gasteiger J , Kollman P A , Schaefer III H F , Schreiner P R). Chichester , UK : Wiley , 2004
- [46] Liu W , van Wüllen C , Han Y K , Choi Y J , Lee Y S. Adv. Quantum Chem. , 2001 , 39 : 325—355
- [47] Liu W , van Wüllen C , Wang F , Li L. J. Chem. Phys. , 2002 , 116 : 3626—3634
- [48] Dyall K G. Chem. Phys. Lett. , 1994 , 224 : 186—194
- [49] Laerdahl J K , Saue T , Faegri K Jr. Theor. Chem. Acc. , 1997 , 97 : 177—184
- [50] Jensen H J A , Dyall K G , Saue T , Faegri K Jr. J. Chem. Phys. , 1996 , 104 : 4083—4097
- [51] Fleig T , Olsen J , Marian C M. J. Chem. Phys. , 2001 , 114 : 4775—4790
- [52] Fleig T , Olsen J , Visscher L. J. Chem. Phys. , 2003 , 119 : 2963—2971
- [53] Fleig T , Jensen H J A , Olsen J , Visscher L. J. Chem. Phys. , 2006 , 124 : art. no. 104106
- [54] Visscher L , Lee T J , Dyall K G. J. Chem. Phys. , 1996 , 105 : 8769—8776
- [55] Visscher L , Eliav E , Kaldor U. J. Chem. Phys. , 2001 , 115 : 9720—9726
- [56] Varga S , Fricke B , Nakamatsu H , Mukoyama T , Anton J , Geschke D , Heitmann A , Engel E , Bastug T. J. Chem. Phys. , 2000 , 112 : 3499—3506
- [57] Yanai T , Ikura H , Nakajima T , Ishikawa Y , Hirao K. J. Chem. Phys. , 2001 , 115 : 8267—8273
- [58] Saue T , Helgaker T. J. Comput. Chem. , 2001 , 23 : 814—823
- [59] Quiney H M , Belanzoni P. J. Chem. Phys. , 2002 , 117 : 5550—5563
- [60] Hohenberg P , Kohn W. Phys. Rev. , 1964 , 136 : B864—B871
- [61] Engel E , Dreizler R M. Topics in Current Chemistry , Vol. 181 (ed. Nalewajski R F). Berlin : Springer , 1996. 1
- [62] Rajagopal A K. J. Phys. C , 1978 , 11 : L943—L948
- [63] MacDonald A H , Vosko S H. J. Phys. C , 1979 , 12 : 2977—2990
- [64] Ramana R V , Rajagopal A K. Phys. Rev. A , 1981 , 24 : 1689—1695
- [65] Engel E , Keller S , Bonetti A F , Müller H , Dreizler R M. Phys. Rev. A , 1995 , 52 : 2750—2764
- [66] Engel E , Keller S , Dreizler R M. in Electronic Density Functional Theory : Recent Progress , New Directions (eds. Dobson J F , Vignale G , Das M P). New York : Plenum , 1997. 149
- [67] Engel E , Keller S , Dreizler R M. Phys. Rev. A , 1996 , 53 : 1367—1374
- [68] Engel E , Bonetti A F , Keller S , Andrejkovics I , Dreizler R M. Phys. Rev. A , 1998 , 58 : 964—992
- [69] Mayer N , Häberlen O D , Rösch N. Phys. Rev. A , 1996 , 54 : 4775—4782
- [70] Liu W , Küchle W , Dolg M. Phys. Rev. A , 1998 , 58 : 1103—1110
- [71] Liu W , van Wüllen C. J. Chem. Phys. , 1999 , 110 : 3730—3735
- [72] Kohn W , Sham L J. Phys. Rev. , 1965 , 140 : A1133—A1138
- [73] Wang F , Liu W. J. Chin. Chem. Soc. (Taipei) , 2003 , 50 : 597—606
- [74] Kutzelnigg W. Z. Phys. D , 1989 , 11 : 15—28
- [75] Kutzelnigg W. Z. Phys. D , 1990 , 15 : 27—50
- [76] Kutzelnigg W , Ottoschowski E , Franke R. J. Chem. Phys. , 1995 , 102 : 1740—1751
- [77] Ottoschowski E , Kutzelnigg W. J. Chem. Phys. , 1995 , 102 : 1752—1757
- [78] Kutzelnigg W. J. Chem. Phys. , 1999 , 110 : 8283—8294

- [79] Liu W , Kutzelnigg W. J. Chem. Phys. , 2000 , 112 : 3540—3558
- [80] Liu W , Kutzelnigg W , van Wüllen C. J. Chem. Phys. , 2000 , 112 : 3559—3571
- [81] Chang C , Pélissier M , Durand P. Phys. Scr. , 1986 , 34 : 394—404
- [82] Heully J L , Lindgren I , Lindroth E , Lundqvist S , Martensson-Pendrill A M. J. Phys. B , 1986 , 19 : 2799—2815
- [83] Van Lenthe E , Baerends E J , Snijders J G. J. Chem. Phys. , 1993 , 99 : 4597—4610
- [84] Van Lenthe E , Baerends E J , Snijders J G. J. Chem. Phys. , 1994 , 101 : 9783—9792
- [85] Van Lenthe E , Snijders J G , Baerends E J. J. Chem. Phys. , 1996 , 105 : 6505—6516
- [86] Van Wüllen C. J. Chem. Phys. , 1998 , 109 : 392—399
- [87] Wang F , Hong G , Li L. Chem. Phys. Lett. , 2000 , 316 : 318—323
- [88] Douglas M , Kroll N M. Ann. Phys. (New York) , 1974 , 82 : 89—155
- [89] Hess B A. Phys. Rev. A , 1985 , 32 : 756—763
- [90] Hess B A. Phys. Rev. A , 1986 , 33 : 3742—3748
- [91] Jansen G , Hess B A. Phys. Rev. A , 1989 , 39 : 6016—6017
- [92] Matveev A , Röscher N. J. Chem. Phys. , 2002 , 118 : 3997—4012
- [93] Nakajima T , Hirao K. J. Chem. Phys. , 2003 , 119 : 4105—4111
- [94] Knappe P , Röscher N. J. Chem. Phys. , 1990 , 92 : 1153—1162
- [95] Häberlen O D , Röscher N. Chem. Phys. Lett. , 1992 , 199 : 491—496
- [96] Nakajima T , Hirao K. J. Chem. Phys. , 2000 , 113 : 7786—7789
- [97] Nakajima T , Hirao K. Chem. Phys. Lett. , 2000 , 329 : 511—516
- [98] Wolf A , Reiher M , Hess B A. J. Chem. Phys. , 2002 , 117 : 9215—9226
- [99] Van Wüllen C. J. Chem. Phys. , 2004 , 120 : 7307—7313
- [100] Nakajima T , Suzumura T , Hirao K. Chem. Phys. Lett. , 1999 , 304 : 271—277
- [101] Filatov M , Cremer D. Chem. Phys. Lett. , 2002 , 351 : 259—266
- [102] Dyal K G , van Lenthe E. J. Chem. Phys. , 1999 , 111 : 1366—1372
- [103] Filatov M , Cremer D. J. Chem. Phys. , 2003 , 119 : 11526—11540
- [104] Filatov M , Cremer D. J. Chem. Phys. , 2005 , 122 : art. no. 064104
- [105] Wang F , Li L. Theor. Chem. Acc. , 2002 , 108 : 53—60
- [106] Komoróský S , Repiský M , Malkina O L , Malkin V G , Malkin I , Kaupp M. J. Chem. Phys. , 2006 , 124 : art. no. 084108
- [107] Barysz M , Sadlej A J. J. Chem. Phys. , 2002 , 116 : 2696—2704
- [108] Barysz M , Sadlej A J , Snijders J G. Int. J. Quantum Chem. , 1997 , 65 : 225—239
- [109] Reiher M , Wolf A. J. Chem. Phys. , 2004 , 121 : 2037—2047
- [110] Reiher M , Wolf A. J. Chem. Phys. , 2004 , 121 : 10945—10956
- [111] Wolf A , Reiher M. J. Chem. Phys. , 2006 , 124 : art. no. 064102
- [112] Wolf A , Reiher M. J. Chem. Phys. , 2006 , 124 : art. no. 064103
- [113] Kutzelnigg W , Liu W. Mol. Phys. , 2006 , 104 : 2225—2240
- [114] Kutzelnigg W , Liu W. J. Chem. Phys. , 2005 , 123 : art. no. 241102
- [115] Liu W , Kutzelnigg W. J. Chem. Phys. , 2007 , 126 : art. no. 114107
- [116] Dyal K G. J. Chem. Phys. , 1997 , 106 : 9618—9626
- [117] Dyal K G. J. Chem. Phys. , 1998 , 109 : 4201—4208
- [118] Dyal K G. J. Chem. Phys. , 2001 , 115 : 9136—9143
- [119] Dyal K G. J. Comput. Chem. , 2002 , 23 : 786—793
- [120] Iliaš M , Saue T. J. Chem. Phys. , 2007 , 126 : art. no. 064102
- [121] Baerends E J , Schwarz W H E , Schwerdtfeger P , Snijders J G. J. Phys. B , 1990 , 23 : 3225—3240
- [122] Kellö V , Sadlej A. J. Int. J. Quantum Chem. , 1998 , 68 : 159—174
- [123] Dyal K G. Int. J. Quantum Chem. , 2000 , 78 : 412—421
- [124] Van Wüllen C , Michauk C. J. Chem. Phys. , 2005 , 123 : art. no. 204113
- [125] Quiney H M , Skaane S , Grant I P. Adv. Quantum Chem. , 1998 , 32 : 1—49
- [126] Becke A D. J. Chem. Phys. , 1992 , 96 : 2155—2160
- [127] Becke A D. J. Chem. Phys. , 1993 , 98 : 1372—1377
- [128] Becke A D. J. Chem. Phys. , 1993 , 98 : 5648—5652
- [129] Johnson B G , Gill P M W , Pople J A. J. Chem. Phys. , 1993 , 98 : 5612—5626
- [130] Wang S G , Schwarz W H E. J. Chem. Phys. , 1995 , 102 : 9296—9308
- [131] Liu W , Dolg M. Li L. J. Chem. Phys. , 1998 , 108 : 2886—2895
- [132] Liu W , Dolg M. Phys. Rev. A , 1998 , 57 : 1721—1728
- [133] Dolg M , Liu W , Kalvoda S. Int. J. Quantum Chem. , 2000 , 76 : 359—370
- [134] Melville T C , Coxon J A , Linton C. J. Chem. Phys. , 2000 , 113 : 1771—1774
- [135] Chen X , Fang L , Shen X , Lombardi J R. J. Chem. Phys. , 2000 , 112 : 9780—9782
- [136] Liu W , van Wüllen C. J. Chem. Phys. , 2000 , 113 : 2506—2507
- [137] Wang F , Liu W. Chem. Phys. , 2005 , 311 : 63—69
- [138] Gao J , Liu W , Song B , Liu C. J. Chem. Phys. , 2004 , 121 : 6658—6666
- [139] Gao J , Zou W , Liu W , Xiao Y , Peng D , Song B , Liu C. J. Chem. Phys. , 2005 , 123 : art. no. 054102
- [140] Peng D , Zou W , Liu W. J. Chem. Phys. , 2005 , 123 : art. no. 144101
- [141] Wang F , Ziegler T , van Lenthe E , van Gisbergen S , Baerends E J. J. Chem. Phys. , 2005 , 122 : art. no. 204103
- [142] Seth M , Ziegler T. J. Chem. Phys. , 2005 , 123 : art. no. 144105
- [143] Seth M , Ziegler T. J. Chem. Phys. , 2006 , 124 : art. no. 144105