

改进的相对论量子化学计算ZORA方法

王繁,黎乐民

北京大学化学与分子工程学院;北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室. 北京

收稿日期 修回日期 网络版发布日期 接受日期

摘要 提出一种改进的ZORA(Zeroth-OrderRegularApproximationtotheDiracEquation)方法, 其单电子方程为: $[\sigma \cdot p(c^2/2c^2 - V_0)\sigma \cdot p + V(r)]\psi = \epsilon\psi$. 式中 V_0 为空间限域的势能函数: $V_0(r) = \sum_A V_0^A(r-A)$, $r-A = |r-R-A|$, $V_0^A(r-A) = V^A(r-A)\{1 + \exp[\alpha(r-A-r_0^A)]\}^{-1}$. 其中A表示分子的某个组成原子, $R-A$ 为A原子的位置矢量, $V^A(r-A)$ 为自由A原子的势函数, α 和 r_0^A 为参数. 改进的ZORA方法具有原来方法的所有优点, 避免了原有ZORA方法因不满足标度变换不变性带来的缺陷, 而且计算过程简单. 具体计算表明, 通过适当选择参数 α 和 r_0^A , 用本研究提出来的方法, 在计算分子几何结构和键合能时, 基本上消除了ZORA方法由于标度变换依赖性产生的误差.

关键词 [密度泛函理论](#) [量子化学](#) [结合能](#) [相对论性效应](#) [结合能](#)

分类号 [0641](#)

An improved ZORA method for relativistic quantum chemical calculations

Wang Fan, Li Lemin

Abstract An improved ZORA (Zeroth-Order Regular Approximation to the Dirac Equation) method is presented. The related eigen equation reads $[\sigma \cdot p(c^2/2c^2 - V_0)\sigma \cdot p + V(r)]\psi = \epsilon\psi$. Where V_0 is a proper space-limited potential function; $V_0(r) = \sum_A V_0^A(r-A)$, $r-A = |r-R-A|$, $V_0^A(r-A) = V^A(r-A)\{1 + \exp[\alpha(r-A-r_0^A)]\}^{-1}$. Where A denotes any one of the constitutional atoms of a molecule, $V^A(r-A)$ is the potential of atom A in its free state. $r-A = |r-R-A|$, $R-A$ is the position vector of atom A. α and r_0^A are parameters to be fixed. the improved ZORA method possesses all the advantages of the ZORA method, while the error due to gauge dependence is reduced considerably. The calculations by use of the improved ZORA method on several molecules containing heavy elements show that with suitably selected parameters α and r_0^A the gauge dependence errors in the calculation of bond lengths and bonding energies are reduced to be comparable with those of the ESA or Scaled method presented by Lenthe et al. whereas the related computation is simpler.

Key words [QUANTUM CHEMISTRY](#) [BINDING ENERGY](#) [RELATIVISTIC EFFECTS](#) [BINDING ENERGY](#)

DOI:

通讯作者

扩展功能

本文信息

- ▶ [Supporting info](#)
- ▶ [PDF\(0KB\)](#)
- ▶ [\[HTML全文\]\(0KB\)](#)
- ▶ [参考文献](#)

服务与反馈

- ▶ [把本文推荐给朋友](#)
- ▶ [加入我的书架](#)
- ▶ [加入引用管理器](#)
- ▶ [复制索引](#)
- ▶ [Email Alert](#)
- ▶ [文章反馈](#)
- ▶ [浏览反馈信息](#)

相关信息

- ▶ [本刊中 包含“密度泛函理论”的相关文章](#)
- ▶ [本文作者相关文章](#)

- [王繁](#)
- [黎乐民](#)