拉伸键误差的兴衰：将 Perdew-Zunger 自相互作用校正对反应势垒高度的分析扩展至 LSDA 之外

Yashpal Singh，[1] Juan E. Peralta，[2] 和 Koblar A. Jackson[2]1)中央密歇根大学物理系2)中央密歇根大学物理系及先进材料科学博士项目

（*电子邮箱：jacks1ka@cmich.edu）

（日期：2026年1月19日）

引入自相互作用校正（SIC）可显著改善密度泛函理论方法对化学反应势垒高度的预测。我们对位于雅各布天梯最低三层的三种半局域密度泛函近似（DFA）中的这些校正进行了详细的逐轨道分析。该分析基于 Fermi-Löwdin 轨道自相互作用校正计算，考察了从反应物（R）经由过渡态（TS）到产物（P）的反应路径上若干阶段的情况；所研究的四个代表性反应选自 BH76 基准集。对于这三种泛函，势垒高度自相互作用校正的主要贡献均可追溯至在过渡态构型附近形成的拉伸键轨道。我们引入给定轨道的自交换-相关能与自 Hartree 能之比（XC/H）的绝对值，作为单电子自相互作用误差的指标。对于精确但未知的密度泛函，所有轨道的 XC/H = 1。0；而对于本文研究的实用密度泛函近似，XC/H 的取值范围较广。拉伸轨道或强烈分瓣的轨道具有最大的数值。我们表明，R、TS 和 P 构型中对应轨道的 XC/H 存在显著差异，可用于识别对势垒高度和反应能的 SIC 有主要贡献的轨道。基于此类比较，我们认为，采用 Perdew-Zunger SIC 方法时，SCAN 元广义梯度近似给出的势垒高度预测，可能已达到半局域泛函所能实现的最佳精度。

arXiv:2601.11454v1 [physics.chem-ph] 16 Jan 2026

I. 引言

密度泛函理论（DFT）广泛用于计算分子和固体的性质，因为与其他波函数方法相比，它能以高得多的效率提供有用的精度。近期开发的强约束且恰当归一化（SCAN）泛函[1]以及相关的 r^{2}SCAN 泛函[2] 满足了半局域密度泛函近似（DFA）已知的全部 17 项约束，因此对许多性质都能给出出色的精度[3–5] 。半局域泛函无法满足的一项约束是无单电子自相互作用，即在单电子体系中，电子只与外部势相互作用，而不与自身相互作用。由于 DFA 未能满足这项约束而产生的自相互作用误差（SIE），仍是 DFT 中普遍存在且难以解决的挑战。近期，人们对电子自相互作用如何影响 DFA 计算化学反应势垒高度的性能产生了浓厚兴趣[6–12] ；已知半局域 DFA 会低估势垒[13–16] 。Mishra 等人[17] 采用费米-勒夫丁轨道自相互作用校正（FLOSIC）方法[18–20] ，将 Perdew 和 Wang 的局域密度近似（LDA）[21]分别用于 Perdew-Zunger 自相互作用校正[22] 能量泛函（PZSIC）以及 Zope 等人[23] 提出的局域缩放自相互作用校正（分别为 FLO-LDA 和 LSIC-LDA），以计算 BH76[24,25]反应势垒基准集的势垒高度。他们指出，与 LDA 相比，FLO-LDA 和 LSIC-LDA 都显著改善了势垒高度的预测。他们还估算了密度驱动和泛函驱动的误差贡献，并得出结论：LDA 产生的误差主要由泛函驱动。他们得出结论，LDA 产生的误差主要由泛函驱动。Kaplan 及其合作者[26] 也采用 FLOSIC 方法和 PZSIC，除了 FLO-LDA 外，还计算了 Perdew-Burke-Ernzerhof[27] 广义梯度近似（FLO-PBE）和 SCAN[1] 泛函（FLO-SCAN）的 BH76 势垒。他们发现，使用 FLO-DFA 对势垒高度的预测效果提升幅度与未校正泛函相当；也就是说，SCAN（FLO-SCAN）的表现优于 PBE（FLO-PBE），而后者又优于 LDA（FLO-LDA）。该研究的一个重点，是理解基于自洽 Hartree-Fock（HF）密度（HF-DFT）的密度校正 DFT[28–30] 为何能改善势垒高度。HF-DFT 的基本思想是，DFA 产生的误差可能源于自洽 DFA 密度的问题；通过在精确密度或其近似替代上计算 DFA，通常是采用自洽 Hartree-Fock（HF）密度，可以减轻这些误差。Kaplan 等人认为，HF-DFT 能改善 BH76 的结果，是由于误差抵消[26] 。作为替代的 HF 密度会使电子密度过度局域化，从而抬高过渡态（TS）相对于反应物（R）或产物（P）的能量，进而改善势垒高度。另一项相关发现[26] 是，对于这些反应，自洽 FLO-SCAN 密度比 HF 密度更接近精确密度。Hernandez 等人[31] 最近对 BH76反应（以及其他预期电子自相互作用影响显著的情况）开展的研究也发现，HF-DFT 主要依靠误差抵消发挥作用。

聚焦于自相互作用校正（SIC）如何改善反应势垒这一问题，Shukla及其同事[6]逐个轨道分析了 BH76

势垒[17] 的 FLO-LDA 和 LSIC 结果，并区分了参与轨道（即与反应中正在形成或断裂的化学键相关的轨道）和其余的旁观轨道。分析发现，参与轨道，尤其是在 TS 中由多个原子共享的拉伸键轨道，是势垒校正的最大贡献者。

有几个问题促使我们开展这项研究。首先，我们比较不同雅各布天梯阶梯上的密度泛函近似的自相互作用校正与反应势垒。Kaplan 等人[26] 报告称，对于 FLO-LDA，PZSIC 相关校正使势垒高度相对于参考值的平均绝对偏差（MAD）降低了近 13 千卡/摩尔；而对于 FLO-SCAN，降幅仅为 5 千卡/摩尔。鉴于这一显著差异，我们可以探究这两种方法中的校正机制是否相同。拉伸键的贡献是否也主导 FLO-SCAN 中基于自相互作用校正的修正？如果是，为什么校正幅度较小？第二个问题涉及与拉伸键相关的自相互作用校正如何随反应进程而变化。在近期的一项研究[33]，中，研究人员沿着狄尔斯–阿尔德反应的反应路径，追踪了 FLO-LDA 计算所得的 FLO-LDA 中的 PZSIC 总能量。PZSIC 能量在过渡态（TS）几何构型处出现一个幅度较大但范围较窄的峰，而相应的密度泛函理论能量曲线中没有这一峰。这表明，对反应势垒的校正源于仅在过渡态附近才发生的电子结构变化。本文将通过监测四个代表性反应的近似反应路径上与参与轨道和旁观轨道相关的自相互作用校正能的变化，检验这一观点。最后一个问题涉及使用反应物（R）、过渡态和产物（P）的 FLOSIC 键长预测势垒高度的影响。迄今为止，所有关于 FLOSIC 对反应势垒预测性能的研究，都使用高精度量子化学计算得到的参考坐标。但以往的计算[34,35] 表明，FLO-LDA 预测的键长比 LDA 值最多短 4%，因此使用 FLOSIC 得出的坐标可能会改变计算所得的势垒高度。本文使用 FLOSIC 原子力[35] 寻找反应物和产物的优化几何构型，并获得过渡态的近似 FLOSIC 坐标。下文将说明，使用基于 FLOSIC 的坐标能够改善势垒预测结果，但改善幅度很小。

在本研究中，我们研究了构成 BH6 基准集[36] 的三个反应势垒反应。其中包括T_4：CH_4+OH $\rightarrow$ CH_3+H_2O、T_{12}：H + OH $\rightarrow$ O + H_2, 以及T_{13}：H + H_4S $\rightarrow$ H_4 +HS。（反应标签取自参考文献 17。）此外，我们还纳入了T_9 反应：F + H_2 $\rightarrow$ HF + H。该反应值得关注，因为此前在参考文献6中已发现，其旁观轨道对自相互作用校正有显著贡献。此外，T_9的整体自相互作用校正对逆向势垒的贡献为负。这种情况很罕见，值得进一步研究。BH6 反应最初是从 BH76 中选出的一个便捷子集，因为对于许多密度泛函理论方法，BH6 的误差统计与完整 BH76 反应集的误差统计相近。我们确认，FLOSIC 反应势垒也符合这一点。将结果与参考文献 26 中给出的完整 BH76 集合数据进行比较后，我们发现使用 FLO-SCAN、FLO-PBE 和 FLO-LDA 计算的 BH6 平均绝对偏差（见下文），对于每种方法，与完整 BH76 集合相应数值的差值均在 1.1 千卡/摩尔以内。

在下一节中，我们将简要回顾 FLOSIC 方法以及本研究所用的数值方法。随后，我们将展示结果并进行讨论。最后一节将总结主要发现，并给出结论性说明。

II. 理论与方法

本文报告的 FLOSIC[18] 计算采用 PZSIC 能量泛函[22] ，其中交换-相关部分的能量包含逐轨道自相互作用校正：

$$E_{xc}^{PZSIC-DFA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = E_{xc}^{DFA}[n_\uparrow, n_\downarrow] + \Sigma_{i\sigma} E^{SIC}[n_{i\sigma}]. \quad (1)$$

这里，$n\uparrow$、$n\downarrow$ 是总自旋电子密度，$n_{i\sigma}$ 是单个 Fermi-Löwdin轨道（FLO）的电子密度，求和遍及所有 FLO。一个 FLO 的自相互作用校正能为

$$E^{SIC}[n_{i\sigma}] = -E_H[n_{i\sigma}] - E_{xc}^{DFA}[n_{i\sigma}, 0] \quad (2)$$

其中，$E_H[n_{i\sigma}]$是与 FLO 电子密度相关的自哈特里能（或自库仑能），而$E_{xc}^{DFA}[n_{i\sigma}]$ 是使用给定密度泛函近似计算的自交换-相关能。本文使用了局域密度近似[21],PBE[27],和 SCAN[1]。

本研究中的所有 FLOSIC 计算均使用 FLOSIC代码[37]，，该代码基于早期的 NRLMOL软件[15,38,39]。这两种代码均采用精确的积分网格[38] 和默认基组[40]，其精度可与四ζ质量的基组相媲美，适用于总能量的计算。[41]

最小化 PZSIC 总能量需要确定占据轨道空间，以及张成该空间的最优 FLO。N 个 FLO 通过对占据空间进行变换得到，该变换使用一组称为 Fermi轨道描述符（FOD）的参数；这些参数就是三维空间中的 N 个点。移动 FOD 会改变 FLO 的形状，进而改变总能量中 SIC 部分的大小。可以计算能量相对于 FOD 的梯度[19]，并使用 LBFGS 等梯度优化器来确定 FOD 的最低能量排布。我们采用两步方案[42] 来完成这一过程。首先，对于固定的一组 FOD，按照参考文献 20 的方案进行 SCF计算，以确定占据轨道空间，并采用 1×10^{-6} 哈特里能的收敛判据。在 SCF 循环结束时检查 FOD力；若最大作用力超过 2×10^{-4} 哈特里/玻尔的收敛判据，则冻结占据空间并优化 FOD。更新 FOD 会改变 FLO 的有效哈密顿量（见参考文献 20），因此需要冻结新的 FOD 位置，再进行一次 SCF计算，以求得更新后的占据轨道空间。随后再次检查 FOD力，并重复这一两步循环，直至 SCF计算结束时 FOD力满足收敛判据。

本研究进行的原子几何优化采用了通过该方法计算的 FLOSIC 原子力

（参见参考文献35）和 LBFGS。最大原子力降至1×10^{-3}哈特里/玻尔以下时，即认为几何结构已收敛。

III. 结果与讨论

A. 势垒高度与反应能

我们首先计算了引言中列出的四个反应各自的反应物、过渡态和产物构型的总能量 E。采用取自参考文献43的原子坐标，我们使用 LDA、PBE 和 SCAN 泛函及其相应的 FLO-DFA 泛函计算能量。正向（f）和逆向（r）反应的势垒高度分别计算为：$\Delta E_f = E(TS) - E(R)$，以及 $\Delta E_r = E(TS) - E(P)$。由此得到四个正向反应势垒及其对应的逆向反应势垒。表 I 列出了这些反应势垒的计算值，以及参考文献43中的参考值。

FLOSIC 势垒高度可分解为密度泛函近似和 PZSIC 总能量中自相互作用校正部分的贡献

$$\Delta E = \Delta E^{DFA@FLO} + \Delta E^{SIC} \tag{3}$$

分别对应于方程 2 右侧两项之差。（对于 f/r 反应势垒，Δ 是过渡态与反应物/产物构型能量之差。）表 I 还列出了各种反应的 $\Delta E^{DFA@FLO}$。这些数值通过在自洽 FLO-DFA 密度上计算密度泛函近似泛函得到。表 I 还列出了 ΔE^{SIC}。ΔE^{SIC} 还可进一步分解为各个 FLO 的贡献。具体做法是将过渡态中的 FLO 与反应物或产物中的相应 FLO 匹配，并计算相应的 $E^{SIC}[n_{i\sigma},0]$ 差值。按照参考文献6的定义，参与轨道是指与反应中形成或断裂的化学键相关的轨道，其余轨道则为旁观轨道。通常，参与轨道对 ΔE^{SIC} 的单轨道贡献，其绝对值大于旁观轨道的贡献。几乎所有情况下、对所有泛函而言，最大的正贡献均来自拉伸键轨道 ΔE^{SIC}_{sb}。表 I 也列出了这一量以及自相互作用校正的总贡献 ΔE^{SIC}。

表 I 所示的 8 个反应势垒中，有 6 个的所有泛函均满足 ΔE^{SIC} 为正。在这些情况下，FLO-LDA 计算所得的 ΔE^{SIC} 显著大于 FLO-PBE 的结果，而 FLO-PBE 的结果又大于 FLO-SCAN 的结果。对于这 6 个势垒，FLO-LDA 的 SIC 贡献平均比 FLO-SCAN 大 1.8 倍。对于剩下的两个反应，T_4(r) 和 T_9(r)，总 SIC 贡献接近于零或为负。在这些情况下，FLO-LDA 和 FLO-SCAN 的数值相近，而 FLO-PBE 的数值则略为更负。比较 ΔE^{SIC}_{sb} 和 ΔE^{SIC} 的数值可知，对于 ΔE^{SIC} 为正的 6 个反应，拉伸键贡献平均占 FLO-LDA 和 FLO-PBE 总贡献的 79%，占 FLO-SCAN 总贡献的 70%。对于总 SIC 贡献为负的反应，拉伸键贡献对于所有泛函的 T_4(r) 仍为正，对于 FLO-LDA 的 T_9(r) 也为正。这些发现与参考文献6中 FLO-LDA 的结果一致，表明无论处于雅各布天梯的哪一级，拉伸键轨道对这三种 FLO-DFA 方法的与SIC相关的势垒修正贡献最大。

计算得到的正向和逆向势垒高度相对于参考值的平均绝对偏差（MAD）列于表II中的 BH6 反应（T_4, T_{12}, 和 T_{13}）。正向和逆向反应的总体平均值 ΔE^{MAD}_{tot}也列于其中。这对应于 BH6平均绝对偏差。表中给出了每种方法的结果。正如 Kaplan *etal.*[26]此前针对完整 BH76 集合所发现的那样，FLO-LDA 的平均绝对偏差最大（5.10 千卡/摩尔），FLO-PBE 较小（4.14 千卡/摩尔），SCAN 最小（3.09 千卡/摩尔）。未经校正的泛函所得数值明显更大，但顺序相同：LDA（18.08） > PBE（9.61） >SCAN（7.88），单位均为千卡/摩尔。比较 DFA 和 DFA@FLO 的平均绝对偏差值，可以判断 FLO-DFA 计算中的改进有多少可归因于自洽密度的变化。对于 FLO-LDA、-PBE 和 -SCAN，这些贡献分别为 3.25、3.29 和 1.28 千卡/摩尔。改进中归因于 ΔE^{SIC} 的部分随后分别为 9.73、2.18 和 3.59 千卡/摩尔，对应 FLO-LDA、-PBE 和 -SCAN。该分析表明，相对于 LDA，SCAN 和 PBE 能够显著降低反应势垒的平均绝对偏差，但加入自相互作用校正后，偏差还会进一步降低。对于 FLO-LDA，总体校正效果尤其显著：与 LDA 相比，平均绝对偏差降低了约 13 千卡/摩尔，其势垒高度预测性能几乎可与 FLO-PBE 和 FLO-SCAN 相媲美。

我们还在表 II 中给出了反应能的平均绝对偏差，$\Delta E_{rxn} = E(P) - E(R) = \Delta E_f - \Delta E_r$。平均绝对偏差再次按 LDA > PBE > SCAN 排列。SCAN 的数值（1.56 千卡/摩尔）显示出令人印象深刻的准确性，而相比之下，LDA 的数值（11.08 千卡/摩尔）则较差。有趣的是，对于所有泛函，DFA 和 DFA@FLO 的平均绝对偏差值都很接近，差异小于 1 千卡/摩尔。同样值得注意的是，对于 SCAN 和 PBE 泛函，FLO-DFA 的平均绝对偏差值显著大于 DFA 的数值。由于反应能并不独立于正向和反向反应势垒，这意味着反应能中的误差不可避免地会导致反应势垒中的误差。我们稍后将回到这一点。

B. 自相互作用校正的演变

为研究反应过程中与参与轨道 FLO 相关的 SIC 演化，我们针对所研究的反应，在近似反应路径上选取多个步骤进行了 FLOSIC 计算。我们通过将反应物分子 R 中的原子位置线性插值到过渡态 TS 中相应的位置，近似得到正向反应路径。我们将 R 中的分子相隔 5Å，以确保它们不会发生强相互作用。逆向反应路径则类似地通过将分离的产物分子 P 线性插值到过渡态 TS 来近似得到。正向和

逆向反应均设置了十个步骤。在每个步骤中，我们针对每个泛函分别进行自洽 FLO-DFA 计算，并在每种情况下独立优化 FOD 位置。在每次计算中，都从根据 R、TS 和 P 的优化 FOD 通过相应线性插值获得的初始位置出发，对 FOD 进行完全弛豫。

在图 1 中，我们展示了$E^{SIC}[n_{i\sigma}]$ 沿反应路径各步骤的 FLO-SCAN 计算所得、每个反应的一组参与轨道和旁观轨道的能量。在图的右侧，我们展示了过渡态构型下所选轨道密度的等值面图。对于每个反应，最终在过渡态形成拉伸键轨道的能量以黑色符号表示。其他参与轨道的数据以绿色和红色符号表示。旁观轨道则使用蓝色符号表示。

考察图 1 中某个反应的细节是有益的。T_4 可描述为从 CH_4 到 OH 的氢转移，生成 H_2O 和 CH_3。在图 1(a) 中，红色曲线表示反应物 R 中参与的氧自由基（自旋向上）电子，该电子在产物 P 中成为 OH 键轨道。绿色曲线表示一个参与的 FLO，它在反应物 R 中起初是 CH 键轨道，最终在产物 P 中成为未成对碳自由基（自旋向上）电子。蓝色曲线对应于旁观 CH 键 FLO 的自相互作用校正能，即在整个反应过程中始终与同一 CH 键相关联的 FLO。如上所述，黑色曲线表示拉伸键轨道；它在反应物 R 中起初是（自旋向下的）CH 键轨道，最终在产物 P 中成为 OH 键轨道。在过渡态处，该 FLO 延伸覆盖拉伸的 C–H 和 O–H 键。其他图中的曲线可以用类似方式解读。

图 1 一个显著的特征是，在全部四个反应中，$E^{SIC}[n_{sb}]$ 都在 TS 附近达到峰值。这令人联想到 Schulze 等人[33] 报告的狄尔斯–阿尔德反应中 TS 附近 PZSIC 能量的峰值。$E^{SIC}[n_{sb}]$中的峰值值得注意，因为 ΔE_{sb}^{SIC}（即其在 TS 处的能量与相应轨道在 R/P 处能量之差）就是拉伸键轨道对正向/逆向能垒校正的贡献。E_{sb}^{SIC}中的峰值意味着这一贡献为正；从图 1 可以看出，与其他轨道的贡献相比，这一贡献通常很大，尤其是与旁观轨道相比。图 1 所示的是 FLO-SCAN 计算结果，FLO-PBE 和 FLO-LDA 的类似图见补充材料（SM 图 S1、S2、S3 和 S4）在定性上十分相似。与其他反应相比，T_9 反应的拉伸键峰向过渡态的产物侧偏移。其原因将在下文的讨论中说明。

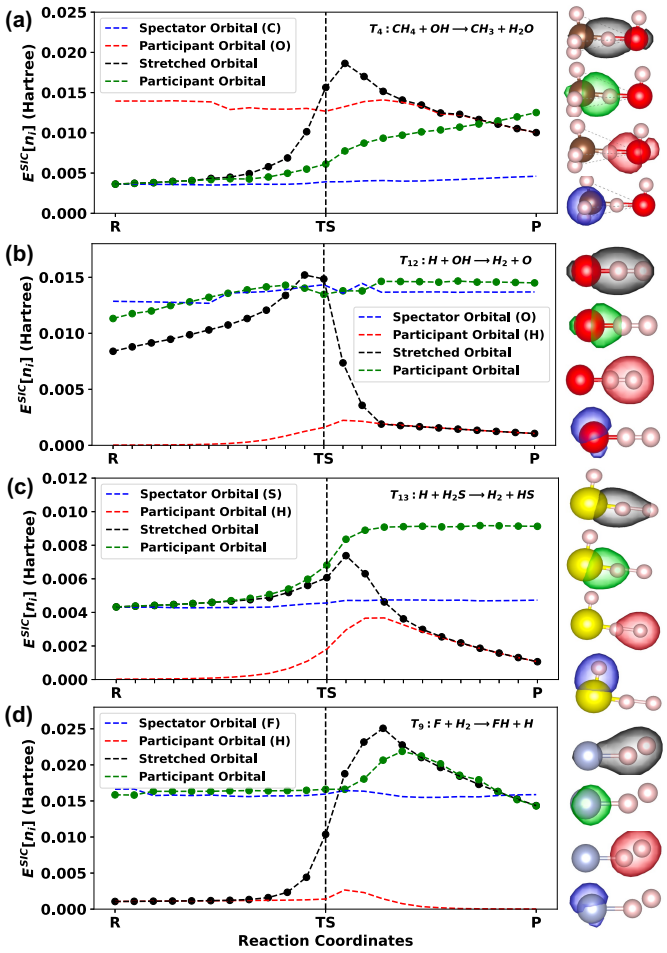


图 1. FLO-SCAN 计算得到的自相互作用校正能 $E^{SIC}[n_i]$，针对四种具有代表性的反应中选定的旁观、参与及拉伸键轨道。能量是在近似反应路径上的若干位置计算的，这些反应路径连接反应物（R）物种与过渡态（TS），以及过渡态与产物（P）物种。对于给定轨道，过渡态与反应物（产物）之间的 $E^{SIC}[n_i]$差值反映了该轨道对正向（逆向）反应势垒的 SIC 校正的贡献。

C. XC/H 比值

精确但未知的密度泛函不存在自相互作用。参考文献 45 指出，对于任意单电子密度，精确泛函都满足$E^{SIC}[n_{i\sigma}]=0$，也就是说，$n_{i\sigma}$的自 Hartree 能（H）等于自交换-相关能（XC）的绝对值。（精确泛函的自相关能为零，SCAN 也如此。）我们将 XC/H 比值定义为

$$XC/H = \frac{|E_{xc}^{DFA}[n_{i\sigma},0]|}{E_H[n_{i\sigma}]} \tag{4}$$

对于采用精确泛函的任意轨道，XC/H = 1.0；对于近似泛函，XC/H 比值越接近 1.0，该密度泛函近似在自相互作用方面就越接近精确泛函。XC/H 比值还决定了给定 FLO 的自相互作用校正能的符号。如果 XC/H < 1，则该 FLO 的自 Hartree 能大于自交换-相关能，且$E^{SIC}[n_{i\sigma}]<0$；而当 XC/H > 1 时，情况恰好相反，且$E^{SIC}[n_{i\sigma}]>0$。

我们计算了四个反应中反应物（R）、过渡态（TS）和产物（P）构型下所有 FLO 的 XC/H 比值。图2展示了 SCAN 泛函的结果，其中红色、黑色和绿色符号分别表示反应物、过渡态和产物中的 FLO。

反应 →	T_4		T_{12}		T_{13}		T_9	
	ΔE_f	ΔE_r	ΔE_f	ΔE_r	ΔE_f	ΔE_r	ΔE_f	ΔE_r
LDA	-23.71	-17.32	-12.51	-27.28	-10.64	-17.05	-25.32	-8.58
局域密度近似@FLO	-18.96	-12.50	-9.99	-22.54	-9.33	-15.64	-16.88	-0.79
局域密度近似@FLO-SCAN	-18.54	-12.14	-10.13	-22.03	-9.37	-15.53	-15.82	-0.11
FLO-LDA	-1.90	-12.49	-1.28	-4.74	-2.64	-7.52	-4.55	-7.46
ΔE^{SIC}	17.06	0.01	8.71	17.80	6.69	8.12	12.33	-6.67
ΔE^{SIC}_{SB}	11.62	13.48	13.12	10.64	3.47	6.06	8.63	10.70
PBE	-11.81	-10.55	-7.30	-14.91	-5.13	-7.94	-14.57	-9.04
PBE@FLO	-7.17	-6.10	-4.00	-10.72	-3.74	-6.20	-6.39	-1.87
PBE@FLO-SCAN	-8.28	-7.02	-5.21	-11.95	-4.42	-6.84	-8.11	-3.48
FLO-PBE	6.03	-10.36	2.02	3.14	1.12	-2.19	2.29	-12.09
ΔE^{SIC}	13.20	-4.26	6.02	13.86	4.86	4.01	8.68	-10.22
ΔE^{SIC}_{SB}	9.70	4.94	5.82	11.34	1.50	4.32	7.28	-3.14
SCAN	-7.91	-7.75	-7.74	-11.09	-6.63	-6.13	-9.39	-11.61
SCAN@FLO	-6.05	-6.21	-6.37	-9.27	-6.22	-5.50	-5.66	-8.52
FLO-SCAN	4.56	-7.01	-0.72	1.69	-2.32	-2.21	2.42	-14.99
ΔE^{SIC}	10.61	-0.8	5.64	10.96	3.90	3.29	8.08	-6.47
ΔE^{SIC}_{SB}	7.54	3.52	4.05	8.65	1.09	3.14	5.84	-2.50
参考文献44	6.3	19.5	10.9	13.2	3.9	17.2	1.6	33.8

表 I。采用各种密度泛函计算的 BH76 数据集中四个代表性反应正向（ΔE_f）和反向（ΔE_r）反应势垒高度的误差，单位为千卡/摩尔。还列出了 ΔE^{SIC}_{SB}，即拉伸键轨道对各势垒 SIC校正的贡献，以及总SIC校正 ΔE^{SIC}。DFA@FLO 表示以未校正的 DFA 计算能量、但采用自洽 FLO-DFA 密度所得的势垒。DFA@FLO 表示以自洽 FLO-SCAN 密度计算 DFA 泛函所得的势垒。

泛函	ΔE^{MAD}_f	ΔE^{MAD}_r	ΔE^{MAD}_{tot}	ΔE^{MAD}_{rxn}
LDA	15.62	20.55	18.08	11.08
局域密度近似@FLO	12.76	16.89	14.83(13.41)	10.35(8.34)
FLO-LDA	1.94	8.25	5.10 (5.02)	5.46 (4.81)
PBE	8.08	11.14	9.61	4.31
PBE@FLO	4.97	7.67	6.32	3.69
FLO-PBE	3.06	5.23	4.14	8.80
SCAN	7.43	8.32	7.88	1.56
SCAN@FLO	6.21	6.99	6.60	1.66
FLO-SCAN	2.54	3.64	3.09	7.88

表 II. BH76 数据集的 BH6 子集（T_4, T_{12}, 和 T_{13}）中正向（ΔE^{MAD}_f）和逆向（ΔE^{MAD}_r）方向的平均绝对偏差（MAD），采用各种密度泛函近似（DFAs），并以参考值为基准。第四列给出 $\Delta E^{MAD}_{tot} = (\Delta E^{MAD}_f + \Delta E^{MAD}_r)/2$，即 BH6 反应的总体误差。最后一列显示三个反应计算所得反应能 ΔE^{MAD}_{rxn}的平均绝对偏差。对于 FLO-LDA，括号中的数值表示采用 FLO-LDA 优化的原子几何结构进行计算所得的平均绝对偏差。其他数值对应于采用参考坐标进行的计算。标记为 DFA@FLO 的行给出在自洽 FLO-DFA 密度上评估未校正 DFA 所得的数值。所有数值单位均为千卡/摩尔。

对应的 FLO 数据绘制在相同的横坐标位置；自旋向上轨道的数值绘制在米色背景上，自旋向下轨道的数值则绘制在灰色背景上。参与轨道（PO）和拉伸键轨道（SO）的数值通过 x 轴上的标签和虚线标示。局域密度近似和 PBE 的类似图示见补充材料（SM）中的图 S1、S2、S3 和 S4。这些图与图2非常相似，但 XC/H值有所不同。对于 SCAN（图2），XC/H 的范围约为 1.0 至 1.06。对于 PBE 和局域密度近似，相应范围分别为 0.99 至 1.13 和 0.87 至 0.99。这与以下事实一致：对于局域密度近似，E^{SIC} 为负，而对于 SCAN 和 PBE 则为正。

图1 中的 XC/H值明显按轨道类型分组。例如，对于 1s 核心 FLO，SCAN 中的 XC/H 接近 1.0（PBE 中接近 1.00，而局域密度近似中为 0.88）。在此研究的反应中，这对所有原子类型均成立：哈特里能、碳、氧、氟和硫。这表明，XC/H 对轨道形状敏感，而不是对轨道的紧致程度敏感。CH 键轨道的 XC/H值接近 1.01，OH 键轨道接近 1.02，而 O 孤对轨道接近 1.03。

图2显示，对于旁观轨道而言，从反应物到过渡态再到产物构型，XC/H值没有显著变化。因此，这些轨道的$E^{SIC}[n_{i\sigma}]$相应地变化很小，对反应势垒的自相互作用校正能差或反应能的自相互作用校正能差贡献也很小。另一方面，参与轨道的XC/H值可能发生显著变化。因此，这些轨道对势垒或反应能的SIC贡献影响更大。

XC/H 比值的变化源于 XC 和 H 两者的变化。例如，TS 中的拉伸键轨道比 R 或 P 中的对应轨道都更不局域化。因此，拉伸键的 H 的大小更小。在 T_9 反应中，$H_{TS}/H_R = 0.9$，其中 H_{TS} 是 TS 中自 Hartree 能的大小，等等。对于 T_4 反应，C_{TS}/C_R = 0.8。对于局域化程度较低的轨道，XC 的大小也会减小，但减小幅度小于 H，从而导致更大的 XC/H 比值。

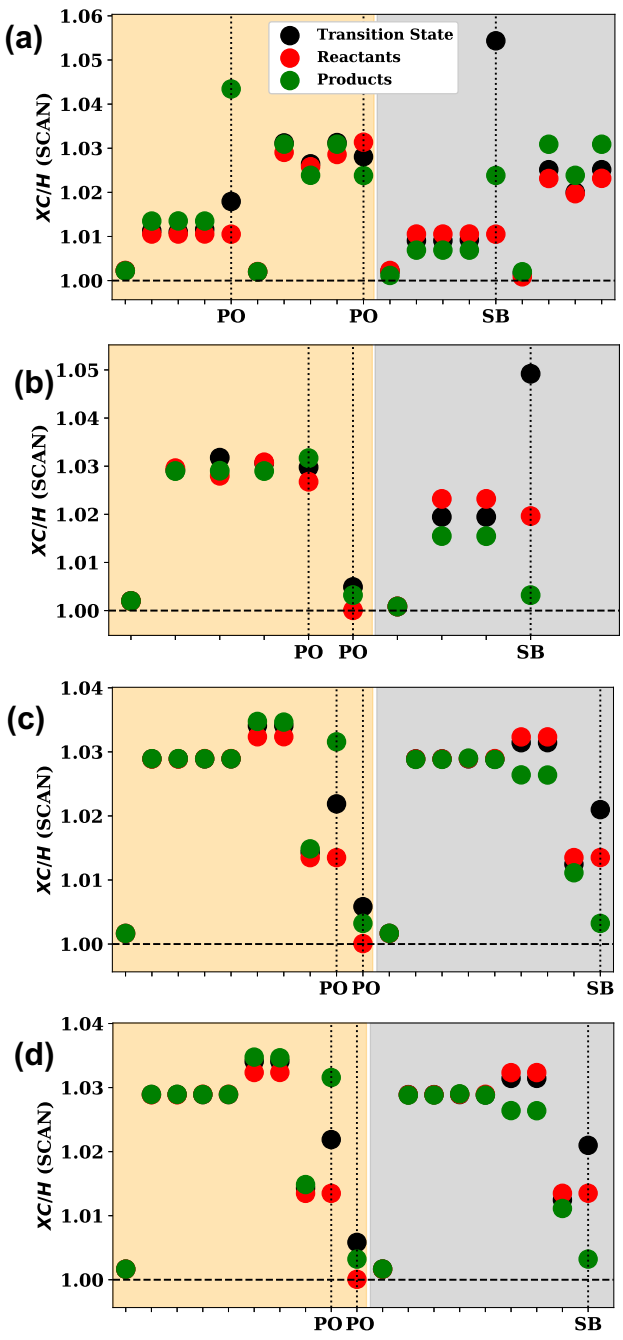


图 2. 展示了四个代表性反应中 FLO 的自交换-相关能（XC）与自 Hartree 能（H）的比值：(a)T_4: CH_4+OH→CH_3+H_2O，(b) T_{12}: H+OH→O+H_2, (c) T_{13}: H+H_4S→H_4+HS，以及 (d) T_9: F+H_2→FH+H。每个反应的 XC/H 比值均由自洽 FLO-SCAN 计算获得。红色、黑色和绿色圆点分别表示反应物（R）、过渡态（TS）和产物（P）中 FLO 的 XC/H 比值。水平虚线表示 XC 的大小等于 H 的参考点。竖直点线标出相应反应中涉及的参与轨道（PO）和拉伸键（SB）轨道。自旋向上（向下）的 FLO 数据分别以米色（灰色）背景显示。给定 FLO 的 XC/H 变化反映了该 FLO 在 R、TS 和 P 状态之间形状的变化。更多讨论见正文。

D. FLO-SIC 优化坐标对反应能量学的影响

此前所有关于 FLOSIC[6,17,26]势垒高度的研究都使用了 R、P 和 TS 物种的参考坐标[43] 。众所周知，经过 FLO-SIC 优化的键长比参考值[34,35]短几个百分点。这引发了一个问题：如果在计算中使用 FLO-SIC 几何结构，FLO-SIC 的势垒高度预测将受到怎样的影响。为了解决这一问题，我们使用 FLO-SIC 原子力[35] 重新优化了 R 和 P 的各种原子几何结构。在每种情况下，我们都从参考几何结构出发，并使用 LBFGS 梯度优化方案确定 FLO-SIC 能量最小的几何结构。所得 FLOSIC 键长通常比参考值短约 2%。参考键长与 FLOSIC 键长的完整比较见 SM 中的表 S1。

为了获得过渡态的 FLOSIC 坐标，我们对过渡态几何结构进行了局部搜索。首先，在过渡态参考坐标处计算海森矩阵（使用原子力的有限差分）。随后，我们对海森矩阵进行对角化，以确定振动频率。在所有情况下，我们都发现了一个虚频。接下来，我们结合参考几何结构处得到的力与海森矩阵，预测过渡态中原子的近似位置。然后，我们在预测的过渡态几何结构上进行新的自洽 FLO-SIC 计算，并重新评估 FLO-SIC 力。在精确的过渡态几何结构处，所有原子力均为零，因为过渡态是不稳定平衡点。因此，三维 N 维原子力向量 $||F||$ 的大小可用于检验通过局部搜索获得的近似过渡态几何结构。例如，对于 T_4, , 参考过渡态几何结构处的 $||F|| = 0.053$ 为哈特里/玻尔，而预测的 FLO-LDA 几何结构处仅为 0.003 哈特里/玻尔。参考与 FLOSIC 过渡态几何结构的比较见补充材料中的表 S2。

表II中，我们列出了使用 FLO-LDA 几何结构计算的势垒高度和反应能的 MAD（括号内），并同时列出使用参考几何结构得到的 MAD。使用 FLOSIC 几何结构替代参考几何结构后，势垒高度的 MAD 从 5.10 变为 5.02 千卡/摩尔，反应能的 MAD 则从 5.46 变为 4.81 千卡 / 摩尔。因此，使用 FLOSIC 优化坐标能使结果与参考值更加吻合，但改善幅度很小。

E. 讨论

上述结果与参考文献 45 中对自相互作用校正中拉伸轨道和带节点轨道的分析一致。该研究的一项关键结论是，半局域密度泛函在拉伸或有节点的轨道密度上计算时，必然会高估交换能，这是因为其所依据的密度泛函近似（DFA）采用局域交换空穴。正如该文更详细讨论的那样，对于拉伸或具有明显瓣状结构的轨道，每个瓣中的电荷所“看到”的交换空穴积分值均为一个完整电子，而精确空穴则离域于两个瓣上。这意味着

DFA会高估瓣状或拉伸轨道的自交换能大小。这一点在图1和图2所示结果中显而易见，尤其是对于拉伸键轨道。这些轨道的XC/H比值更大，E^{SIC}值也比反应物R和产物P中对应轨道的值更为正。其他XC/H值较大的轨道也具有明显的瓣状特征。例如，CH_3 中的未成对电子（多数自旋轨道中由最左侧PO标签标记的绿色圆点）其XC/H值接近1.04。考虑到该分子中成键的sp^2 杂化，在密度泛函理论（DFT）计算中，自由基电子预计会处于未杂化的碳p态。在FLOSIC计算中，与未成对电子相关的FLO会与CH键轨道发生一定程度的杂化，以降低自相互作用校正能，但该FLO仍主要具有p 特征，且呈明显的瓣状。（参见补充材料中的图S5）

如上所述，对于紧凑且无节点的 1s 轨道，SCAN泛函的 XC/H 比值非常接近 1.0。可以说，对于这类轨道，SCAN 实际上不存在单电子自相互作用。平均而言，FLO-PBE 和 FLO-SCAN 中 FLO 的 XC/H比值比 FLO-LDA 中更接近 1.0。其结果之一是，FLO-SCAN 和 FLO-PBE 的自相互作用校正总能量与未校正总能量更为接近。FLO-LDA 中E^{SIC} 的大小比 FLO-PBE 或 FLO-SCAN 大一个数量级，而且 FLO-SCAN 中的数值略大于 FLO-PBE。可以说，PBE 和 SCAN 比 LDA 更少受自相互作用影响。另一结果是，这些泛函中的自相互作用势垒校正小于 FLO-LDA 中的校正。

SIC 对势垒高度的影响涉及$E^{SIC}[n_i]$的差异。对于大多数轨道，SCAN 并非无自相互作用；但如果从 R 或 P 到 TS 的过程中，轨道的瓣状特征没有显著变化，那么在计算势垒高度时，其自相互作用能就会相互抵消。图2中的 XC/H 图显示，参与轨道更有可能对势垒高度产生较大贡献，不过旁观轨道也可能产生不可忽略的贡献，[6] 部分原因是旁观轨道通常比参与轨道更多。

图 1所示FLO-SCAN的拉伸键轨道的E^{SIC} 峰位于过渡态或非常接近过渡态，但T_9, 除外，其峰向产物方向偏移。鉴于将峰解释为反映轨道的拉伸键特征，人们预计峰应与轨道拉伸程度最大时的构型重合，直观而言，这就是过渡态。图1中的曲线无法精确确定峰相对于过渡态的位置。首先，用于生成图 1的反应路径仅是近似的。此外，这些反应路径基于参考坐标，而不是FLOSIC坐标。这些问题可能会影响图1中峰相对于过渡态的表观位置。更重要的是，T_9 反应在图1所示的反应中很独特，是一个非常早期的反应。最佳H_2 键长约为0.74 Å。在T_9, 的过渡态中，H—H键长仅略有增加，为0.77 Å。相比之下，在T_{12} 和T_{13} 过渡态中，H—H键长分别为0.91和1.15 Å。因此，T_9 的过渡态几何构型更接近反应物R而非产物P。T_9中拉伸键峰的位置可能仅仅反映出，在过渡态构型下，H-H键尚未充分拉伸。峰的偏移位置也解释了在FLO-SCAN中，拉伸键轨道对逆T_9 势垒的负贡献。从图1(b)可以看出，$E^{SIC}[n_{sb}]$低于产物P中相应F-H键轨道的数值。如果在$E^{SIC}[n_{sb}]$曲线的峰值处计算校正，则该贡献将为正，这与其他反应的情况相同。

图2中轨道的 XC/H 值变化也预示着 SIC 会对反应能产生贡献，ΔE_{rxn}。对于 LDA，校正降低了本文研究的四个反应的反应能平均绝对偏差。然而，SCAN 对这些反应能的预测非常准确（平均绝对偏差为 = 1.56 千卡/摩尔），而使用 FLO-SCAN 会使预测变差（平均绝对偏差为 = 7.88 千卡/摩尔）。问题显然并非源于电子密度变化。表II中的数据表明，对于全部三种泛函，自洽的密度泛函近似计算与 DFA@FLO计算所得反应能的平均绝对偏差非常相近。这并不令人意外，因为 R 和 P 构型涉及处于平衡构型的分子，预计不会出现密度驱动误差。相反，反应能误差源于 R 和 P 构型中相应轨道的 SIC能量存在差异。这些差异可能由轨道杂化变化，或键轨道转变为自由基轨道所致；图2中 XC/H 值的变化也预示了这一点。势垒高度误差取决于反应能误差，因为 $\Delta E_{rxn} = \Delta E_f - \Delta E_r$。因此，FLO-SCAN 对 BH6 势垒高度仍有的部分较小平均绝对偏差（3.09 千卡/摩尔），必然可归因于反应能误差。

如引言中所述，Kaplan 等人[26] 研究了密度校正 DFT 在计算 BH76反应势垒高度方面的成效。为此，他们提出了三种精确泛函的近似替代方案，包括 LC-ωPBE 范围分离杂化泛函、[46] SCAN 与 HF交换构成的全局半半杂化泛函，以及 FLO-SCAN 方法。他们认为 LC-ωPBE 是其中最可靠的，而 FLO-SCAN 最不可靠。尽管这些方法各有不同，但三种近似替代方案都得出相同结论：密度校正 DFT 通过误差抵消校正了 BH76 的势垒高度。使用 HF密度会导致过渡态能量出现正的密度驱动误差，从而抵消密度泛函近似中较大的负泛函驱动误差。Kanungo等人[47] 近期的研究进一步支持了这一结论。在该研究中，研究者对 T9反应准确的 CCSD(T)密度进行反演，以求得相应的 Kohn-Sham轨道，随后用这些轨道评估密度驱动误差。他们发现，T9 正向和逆向反应的密度驱动误差均约为 1 千卡/摩尔。

尽管被认为是精确泛函最不可靠的替代，[26] FLO-SCAN 仍可方便地用于说明，对于此处研究的势垒高度，密度驱动误差的幅度很小。在 FLO-SCAN 电子密度上计算 SCAN（表 II 中的 SCAN@FLO-SCAN 结果），SCAN 的 MAD 几乎没有降低，仅减少了略多于 1 千卡/摩尔，从 7.88 降至 6.60。对于完整的 BH76 集合，FLO-SCAN 替代预测的 SCAN 密度驱动误差为

-1.97 千卡/摩尔，[26] 这与使用 LC-ωPBE 替代得到的预测值 -0.58 千卡/摩尔相近。我们还可以使用 FLO-SCAN 电子密度计算 LDA（LDA@FLO-SCAN）和 PBE（PBE@FLO-SCAN）泛函的密度误差。表 I 展示了以这种方式获得的能量计算出的势垒高度。两种情况下，这些结果都与相应泛函的 DFA@FLO 结果极为接近，最大差异约为 1 千卡/摩尔。对于 LDA，在 FLO-SCAN 电子密度上计算的 R 、 TS 和 P 构型的各个总能量，与 LDA@FLO-LDA 总能量极为接近（见补充材料中的表 S5–S8）。这表明，至少就总能量而言，LDA 无法区分 FLO-SCAN 与 FLO-LDA 电子密度之间的差异。反之则不然：对于各个反应的 R、TS 和 P，SCAN@FLO-SCAN 与 SCAN@FLO-LDA 的总能量相差最多可达 4 千卡/摩尔。

IV. 总结

我们全面研究了采用 PZSIC 能量泛函和 FLOSIC 方法进行自相互作用校正后，对预测的反应势垒高度和反应能的影响。我们的分析涵盖了 BH76 基准数据集中 4 个代表性反应的 8 个势垒，并考察了局域密度近似、PBE 和 SCAN 泛函。正如 Kaplan 等人[26], 此前所述，我们发现，对于未校正的泛函，计算所得势垒高度相对于精确参考值的平均绝对偏差依次为局域密度近似 > PBE >SCAN；对于 FLO-LDA > FLO-PBE >FLO-SCAN，偏差也遵循相同的顺序。我们还表明，与参考坐标相比，采用 FLOSIC 优化的原子坐标来描述反应物（R）、过渡态（TS）和产物（P）构型，可以减小 FLO-DFA 势垒与参考值之间的偏差，但影响非常小。

我们的研究有很大一部分涉及逐轨道分析自相互作用校正对势垒高度的贡献。我们证明，参与轨道（与反应中正在断裂或形成的化学键相关联的轨道）对势垒校正有重要影响。其中，延伸至多个原子的拉伸键轨道贡献最大。这与参考文献6中针对 FLO-LDA 得出的结果一致，并将其推广至 FLO-PBE 和 FLO-SCAN。我们的分析还进一步表明，与拉伸键轨道相关的校正只会出现在反应路径上靠近过渡态的构型中。

我们引入了参数 XC/H，即轨道的自交换-相关能与其自 Hartree 能之比的大小。我们表明，XC/H值按轨道类型聚集，并与轨道的形状相关。我们还认为，接近 1 的 XC/H 表明泛函对该轨道具有相对的单电子自相互作用自由。按此标准，SCAN 对于未被拉伸或未显著分瓣的轨道相对无自相互作用。我们的 XC/H 分析与参考文献 45 中对拉伸轨道和分瓣轨道的理解相一致。

SCAN泛函对许多性质的预测非常准确在原子处于或接近平衡位置时。例如，基于平衡R和P构型的能量，SCAN对本文研究的反应所给出的反应能与参考值相差不超过1.5千卡/摩尔。但本研究结果进一步印证了先前的结论[45]：由于SCAN具有半局域特性，它必然无法准确描述拉伸/瓣状电子密度。正如本文及其他研究[17,26] 所示，PZSIC能够在很大程度上校正反应过渡态中拉伸键相关的自相互作用相关误差。然而，我们的结果也揭示了PZSIC在电子自相互作用效应预计并不显著的情境下应用时的局限性。R和P构型中对应轨道的$E^{SIC}[n_{i\sigma}]$ 差异，会伴随XC/H值的相关变化，并导致预测反应能显著恶化。鉴于反应过程中轨道的杂化等性质会发生变化，这类影响似乎不可避免。正向和逆向反应的势垒高度与反应能并非彼此独立，因此FLO-SCAN对反应能预测的恶化必然会限制其势垒预测性能。表II中FLO-SCAN用于BH6反应集时所得的平均绝对偏差，可能是PZSIC与半局域泛函搭配时能够达到的最小值。Santra和Perdew的研究[48]表明，PZSIC-LDA在均匀密度极限下并非精确。这促使人们提出局部缩放自相互作用校正的构想，以减弱对缓慢变化密度的校正[23]。由此得到的LSIC-LDA方法在许多情形下优于PZSIC-LDA[23,41,49,50] ，但与PBE或SCAN搭配使用时，由于规范不一致性，效果较差[51] 。我们希望本研究得出的见解有助于改进SIC公式，使SCAN在自相互作用误差较大的情况下也能保持准确性。

V. 相关内容

支持信息 支持信息可在线免费获取。

VI. 作者信息

致谢

我们很高兴参与这本纪念 John Perdew 教授八十寿辰的纪念文集。John 在密度泛函理论领域的前沿拥有卓越的职业生涯。他对发展精确且广泛使用的密度泛函近似所做的贡献无与伦比。作者们很高兴感谢与 John 就本文所述工作以及密度泛函理论总体问题进行的多次有益讨论。我们祝愿他在追求发展一种适用于一切的密度泛函近似的探索中继续取得成功。

我们还要感谢 Karl Johnson 教授和 Priyanka Shukla 在本项目初期给予的支持。

本研究得到美国能源部科学办公室基础能源科学办公室的支持，属于计算化学科学计划的一部分，资助编号为DE-SC0018331。计算工作在密歇根州立大学网络赋能研究所（ICER）的高性能计算中心（HPCC）完成，使用的计算资源归中央密歇根大学所有。

数据可用性声明

支持本研究结论的数据可在本文及其补充材料中获取。

[1]J. Sun、A. Ruzsinszky 和 J. P. Perdew，《强约束且经过适当规范化的半局域密度泛函》，Phys. Rev. Lett. **115**, 036402 (2015)。[2]J. W. Furness、A. D. Kaplan、J. Ning、J. P. Perdew 和 J. Sun，《准确且数值高效的 r2scan 元广义梯度近似》，J. Phys. Chem. Lett. **11**, 8208–8215 (2020), https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c02405。[3]J. Sun、R. C. Remsing、Y. Zhang、Z. Sun、A. Ruzsinszky、H. Peng、Z. Yang、A. Paul、U. Waghmare、X. Wu、M. L. Klein 和 J. P. Perdew，《利用高效密度泛函获得不同成键体系准确的第一性原理结构与能量》，Nature Chemistry **8**, 831 (2016)。[4]C. Shahi、J. Sun 和 J. P. Perdew，《利用 SCAN 密度泛函准确预测 IV族、III-V族和II-VI族化合物结构相变的临界压力》，Phys. Rev. B **97**, 094111 (2018)。[5]Y. Zhang、D. A. Kitchaev、J. Yang、T. Chen、S. T. Dacek、R. A. Sarmiento-Perez、M. A. L. Marques、H. Peng、G. Ceder、J. P. Perdew 和 J. Sun，《高效的第一性原理固体稳定性预测：迈向化学精度》，npj: Computational Materials **4**, 9 (2018)。[6]P. B. Shukla、P. Mishra、T. Baruah、R. R. Zope、K. A. Jackson 和 J. K. Johnson，《拉伸键相关的自相互作用误差如何影响势垒高度预测？》，J. Phys. Chem. A **127**, 1750 (2023)。[7]Y. Zhang 和 W. Yang，《密度泛函面临的挑战：对于电子数非整数的体系，自相互作用误差会增大》，《化学物理学杂志》**109**, 2604–2608 (1998)。[8]B. J. Lynch 和 D. G. Truhlar，《杂化密度泛函方法对过渡态几何结构和势垒高度的预测能力如何？》，J. Phys. Chem. A **105**, 2936–2941 (2001)。[9]Y. Zhao 和 D. G. Truhlar，《设计在热化学、热化学动力学及非键相互作用方面具有广泛准确性的密度泛函》，J. Phys. Chem. A **109**, 5656–5667 (2005)。[10]X. Xu、I. M. Alecu 和 D. G. Truhlar，《现代密度泛函对过渡态核间距的预测能力如何？》，J. Chem. Theory Comput. **7**, 1667–1676 (2011)。[11]B. S. Jursic，《对 c2h4 + h → c2h5 反应正向和逆向势垒的从头算与杂化密度泛函理论研究》，J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 , 637–642 (1997)。[12]C. Shahi、P. Bhattarai、K. Wagle、B. Santra、S. Schwalbe、T. Hahn、J. Kortus、K. A. Jackson、J. E. Peralta、K. Trepte、S. Lehtola、N. K. Nepal、H. Myneni、B. Neupane、S. Adhikari、A. Ruzsinszky、Y. Yamamoto、T. Baruah、R. R. Zope 和 J. P. Perdew，《拉伸或带节点的轨道电子密度与密度泛函理论中的自相互作用校正》，《化学物理学杂志》**150**, 174102 (2019), https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.5087065/13772887/174102_1_online.pdf。[13]S. Patchkovskii 和 T. Ziegler，《利用自相互作用校正密度泛函理论改善“困难”的反应势垒》，《化学物理学杂志》**116**, 7806 7813 2002– ( )。[14]J. Gräfenstein、E. Kraka 和 D. Cremer，《自相互作用误差对密度泛函理论描述解离自由基阳离子的影响：离子和共价解离极限》，《化学物理学杂志》**120**, 524– 539 (2004)。[15]D. Porezag 和 M. R. Pederson，《基于密度泛函的氢交换与夺取反应中过渡态和势垒的研究》，《化学物理学杂志》**102**, 9345 (1995)。[16]B. G. Janesko 和 G. E. Scuseria，《Hartree–Fock轨道显著改善半局域密度泛函预测的反应势垒高度》，《化学物理学杂志》128，244112（2008）。[17]P. Mishra、Y. Yamamoto、J. K. Johnson、K. A. Jackson、R. R. Zope 和 T. Baruah，《使用局部缩放和Perdew-Zunger自相互作用方法研究势垒高度中的自相互作用误差》，《化学物理学杂志》156，014306（2022）。[18]M. R. Pederson、A. Ruzsinszky 和 J. P. Perdew，《通信：密度泛函理论中具有幺正不变性的自相互作用校正》，《化学物理学杂志》140，121103（2014）。[19]M. R. Pederson，《自相互作用校正密度泛函理论中的费米轨道导数：闭壳层原子的应用》，《化学物理学杂志》142，064112（2015）。[20]Z.-h. Yang、M. R. Pederson 和 J. P. Perdew，《费米轨道自相互作用校正中的完全自洽》，《物理评论A》95，052505（2017）。[21]J. P. Perdew 和 Y. Wang，《电子气关联能的精确且简单的解析表示》，《物理评论B：凝聚态物质》45，13244（1992）。[22]J. P. Perdew 和 A. Zunger，《多电子体系密度泛函近似的自相互作用校正》，《物理评论B：凝聚态物质》23，5048（1981）。[23]R. R. Zope、Y. Yamamoto、C. M. Diaz、T. Baruah、J. E. Peralta、K. A. Jackson、B. Santra 和 J. P. Perdew，《朝解决Perdew-Zunger自相互作用校正悖论迈出的一步》，《化学物理学杂志》151，214108（2019）。[24]Y. Zhao、B. J. Lynch 和 D. G. Truhlar，《用于热化学和热化学动力学的多系数外推密度泛函理论》，《物理化学化学物理》7，43–52（2005）。[25]J. Zheng、Y. Zhao 和 D. G. Truhlar，《DBH24/08数据库及其用于评估化学反应势垒高度电子结构模型化学方法的应用》，《化学理论与计算杂志》5，808–821（2009）。[26]A. D. Kaplan、C. Shahi、P. Bhetwal、R. K. Sah 和 J. P. Perdew，《理解反应势垒高度中的密度驱动误差》，《化学理论与计算杂志》19，532–543（2023）。[27]J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，《简明的广义梯度近似》，《物理评论快报》77，3865（1996）。[28]E. Sim、S. Song 和 K. Burke，《量化密度泛函理论中的密度误差》，《物理化学快报杂志》9，6385–6392（2017）。[29]M.-C. Kim、E. Sim 和 K. Burke，《理解并减少密度泛函计算中的误差》，《物理评论快报》111，073003（2013）。[30]A. Wasserman、J. Nafziger、K. Jiang、M.-C. Kim、E. Sim 和 K. Burke，《保持不一致的重要性》，《物理化学年度评论》68，555–581（2017）。[31]D. J. Hernandez 、 A. Rettig 和 M. Head-Gordon，《对密度校正密度泛函理论的新看法：能否出于充分理由得到更好的答案？》（2023）。[32]J. P. Perdew 和 K. Schmidt，《交换-相关能密度泛函近似的雅各布天梯》，《AIP会议论文集》577（2001）。[33]W. T. Schulze、S. Schwalbe、K. Trepte、A. Croy、J. Kortus 和 S. Gräfe，《Diels–Alder反应的成键洞见：键感知与自相互作用视角》，《化学物理学杂志》158，164102（2023），https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/5.0145555/16957571/164102_1_5.0145555.pdf。[34]A. I. Johnson、K. P. K. Withanage、K. Sharkas、Y. Yamamoto、T. Baruah、R. R. Zope、J. E. Peralta 和 K. A. Jackson，《使用密度泛函理论计算静电偶极矩时自相互作用误差的影响》，《化学物理学杂志》151，174106（2019）。[35]K. Trepte、S. Schwalbe、T. Hahn、J. Kortus、D.-y. Kao、Y. Yamamoto、T. Baruah、R. R. Zope、K. P. K. Withanage、J. E. Peralta 和 K. A. Jackson，《费米-Löwdin轨道自相互作用校正中的原子解析梯度》，《计算化学杂志》40，520–525（2019）。[36]B. J. Lynch 和 D. G. Truhlar，《用于热化学计算的小型代表性基准集》，《物理化学杂志A》107，8996–8999（2003），https://doi.org/10.1021/jp035287b。[37]R. R. Zope、T. Baruah 和 K. A. Jackson，《FLOSIC公开发布代码》，基于 M. R. Pederson 的 NRLMOL代码（访问日期：2021年5月11日）。[38]M. R. Pederson 和 K. A. Jackson，《量子力学模拟的变分网格》，《物理评论B：凝聚态物质》41，7453（1990）。

[39]K. Jackson 和 M. R. Pederson，《局域密度近似局域轨道方法中的精确力》，《物理评论B：凝聚态物质》**42**，3276（1990）。[40]D. Porezag 和 M. R. Pederson，《密度泛函计算的优化基组》，《物理评论 A 》 **60**，2840（1999）。[41]S. Akter、Y. Yamamoto、C. M. Diaz、K. A. J ackson、R. R. Zope 和 T. Baruah，《使用Perdew-Zunger和局部缩放自相互作用校正方法研究水团簇密度泛函预测的偶极极化率和电离能中的自相互作用误差》，《化学物理学杂志》**153**，164304（2020）。[42]A. Karanovich、Y. Yamamoto、K. A. Jackson 和 K. Park，《使用自相互作用校正密度泛函理论研究单核铜基分子的电子结构》，《化学物理学杂志》**155**，014106（2021）。[43]L. Goerigk、A. Hansen、C. Bauer、S. Ehrlich、A. Najibi 和 S. Grimme，《借助先进的GMTKN55 数据库考察密度泛函理论动物园：一般主族热化学、动力学和非共价相互作用》，《物理化学化学物理》**19**，32184–32215（2017）。[44]P. Verma、Y. Wang、S. Ghosh、X. He 和 D. G. Truhlar，《用于电子激发能和基态性质的修订版M11交换-相关泛函》，《物理化学杂志A》**123**，2966–2990（2019）。[45]C. Shahi、P. Bhattarai、K. Wagle、B. Santra、S. Schwalbe、T. Hahn、J. Kortus、K. A. Jackson、J. E. Peralta、K. Trepte、等，《密度泛函理论中的拉伸或节点轨道密度与自相互作用校正》，《化学物理学杂志》**150**, 174102 (2019)。[46]O. A. Vydrov 和 G. E. Scuseria，“长程校正杂化泛函的评估”，《化学物理学杂志》**125**, 234109 (2006)。[47]B. Kanungo、A. D. Kaplan、C. Shahi、V. Gavini 和 J. P. Perdew，“非传统的误差抵消解释了 Hartree-Fock 密度泛函理论在势垒高度计算中的成功”，(2023)。[48]B. Santra 和 J. P. Perdew，“Perdew-Zunger 自相互作用校正：对均匀密度和大Z原子而言有多不准确？”《化学物理学杂志》**150**, 174106 (2019)。[49]Y. Yamamoto、S. Romero、T. Baruah 和 R. R. Zope，“改进多电子区域中 Perdew–Zunger 自相互作用校正的逐轨道缩放”，《化学物理学杂志》**152**, 174112 (2020)。[50]S. Romero、Y. Yamamoto、T. Baruah 和 R. R. Zope，“采用简单缩放因子的局域自相互作用校正方法”，《物理化学化学物理》**23**, 2406–2418 (2021)。[51]P. Bhattarai、K. Wagle、C. Shahi、Y. Yamamoto、S. Romero、B. Santra、R. R. Zope、J. E. Peralta、K. A. Jackson 和 J. P. Perdew，“迈向解决 Perdew–Zunger 自相互作用校正悖论的一步。II. 三个近似层级下能量密度的规范一致性”，《化学物理学杂志》**152**, 214109 (2020), https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/5.0010375/15574651/214109_1_online.pdf。