

[ 研究快报 ]

# 价键理论中的组态相互作用

宋凌春 吴 玮 曹泽星 张乾二

(厦门大学化学系, 物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

关键词 从头算; 价键理论; 组态相互作用

中图分类号 O 641.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)11-1896-02

近 20 年来, 从头计算水平的价键(VB)方法得到了人们的重视, 并广泛应用于化学反应等问题的研究<sup>[1-5]</sup>, 然而目前价键理论的计算方法仍然很不完善. 用 VBSCF 方法进行计算虽然比较简单, 能正确地描述化学反应的形成机理, 但数值结果不理想; 而用 BOVB 方法<sup>[4]</sup>进行计算虽然可以得到较好的计算结果, 但存在收敛困难等问题. 分子轨道理论中的组态相互作用是一种简单直接的电子相关能计算方法, 显然这一方法可以应用于价键方法中. 然而与分子轨道理论方法不同, 在价键方法中, 无法直接得到空轨道, 此外如何选取激发价键函数使得计算结果仍然能够保持价键方法中波函数简单紧凑的优越性, 也是必须解决的关键问题. 本文将尝试解决这两个问题, 以建立有效的价键相互作用方法.

## 1 理论方法

1.1 价键空轨道的构造 首先对研究体系采用定域轨道进行传统的 VBSCF 计算, 优化得到占据价键轨道, 然后根据轨道的定域性质将其划分为几个子空间. 在各个子空间中分别用占据轨道的投影算符构造出相应的空轨道:

$$P_{occ} = \Phi S^{-1} \Phi^+ \Delta$$

式中  $\Phi$  是占据轨道的系数矩阵,  $S$  和  $\Delta$  分别是占据轨道和基函数的重叠矩阵. 用 QR 方法<sup>[6]</sup> 求出投影算符  $P_{occ}$  的本征向量和本征值.  $P_{occ}$  的本征值为 1 或 0, 本征值为 1 的本征向量与占据轨道对应, 本征值为 0 的本征向量与空轨道对应. 为了计算方便及减小误差, 把空轨道用 Schmidt 方法进行正交化.

1.2 激发组态函数的选择 激发组态函数由 VBSCF 计算中的基本 VB 组态函数产生. 电子只允许激发到同一子空间内的空轨道上. 与分子轨道理论中的 CI 相似, 同样可以根据激发的电子数不同而把组态函数分为单重激发、双重激发和三重激发等等. 一部分激发组态函数存在线性相关, 可以根据 Rumer 规则选出线性独立的组态函数. 因为完全 VBCI 计算中包括的组态函数数量太多, 而高重激发的组态对相关能的贡献不大, 所以可以做合理的截断计算. 本文分别做了截断到单重、二重、三重激发态的计算.

## 2 计算结果与讨论

测试的体系选择  $H_2$ ,  $LiH$  和  $HF$  分子, 计算它们的键能, 基组采用 6-31G<sup>\*\*</sup>, 平衡键长取 CCSD 优化得到的结果. 在 VB 计算中, 将  $H_2$  和  $LiH$  的所有电子都进行 VB 计算; 而将  $HF$  分子的  $1s$  电子用 HF 方法冻结, 保留 8 个价电子进行 VB 计算. VBSCF 和 BOVB 方法都采用 3 个定域的价键结构进行计算.

表 1 列出了用不同方法计算上述 3 个分子键能的结果. 其中  $E_0$  表示平衡构型的能量,  $E_x$  表示解离构型的能量,  $D$  表示键能. VBCIS, VBCISD 和 VBCISDT 分别表示 VBCI 计算截断到单重、二重和三重激发态. 从计算结果可以看出, VBCIS 和 VBCISD 计算结果相差较大, 而 VBCISD 和 VBCISDT 计算结果相当接近, 说明计算截断到二重激发态已经足够了, 这一点和分子轨道理论的 CI 方法一致.

收稿日期: 2001-06-05.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20073033, 29892166, 29803006)资助.

联系人简介: 吴 玮(1962 年出生), 男, 博士, 研究员, 从事量子化学研究. E-mail: wewu@xmu.edu.cn

<http://www.cnki.net>

与 VBSCF 和 BOVB 方法相比, VBCISD 的结果在体系能量和键能方面都有明显的改善, 而键能差不多达到了和 CCSD 计算结果相近的级别.

Table 1 Energy of H<sub>2</sub>, LiH and HF

Method	H <sub>2</sub>			LiH			HF		
	$E_0/a.u.$	$E_x/a.u.$	$D/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E_0/a.u.$	$E_x/a.u.$	$D_e/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E_0/a.u.$	$E_x/a.u.$	$D/(kJ \cdot mol^{-1})$
HF	-1.131 3	-0.996 5	354.20	-7.981 3	-7.929 5	136.11	-100.009 7	-99.858 5	397.25
CCSD	-1.165 2	-0.996 5	443.10	-8.008 4	-7.929 5	207.24	-100.196 7	-99.993 9	532.57
VBSCF	-1.149 2	-0.996 5	401.15	-7.997 1	-7.929 5	177.67	-100.026 0	-99.858 5	440.11
BOVB	-1.149 4	-0.996 5	401.66	-7.998 0	-7.929 5	179.94	-100.043 3	-99.858 5	485.51
VBCIS	-1.149 5	-0.996 5	401.91	-7.997 6	-7.929 5	178.93	-100.057 7	-99.858 5	523.26
VBCISD	-1.157 8	-0.996 5	423.72	-8.001 6	-7.929 5	189.37	-100.144 5	-99.943 7	527.49
VBCISDT				-8.001 6	-7.929 5	189.37	-100.147 0	-99.944 2	532.65

价键计算中结构的权重分析很重要. 在 VB-CI 方法里, 虽然激发组态函数数量很多, 但它们都是由基本的 VB 结构产生的, 所以仍然可以按基本 VB 结构分类, 从表 2 可以看出, VBCISD 计算出的权重和 VBSCF 计算结果符合得很好.

以上的计算结果表明, VBCI 方法不仅保持了 VB 方法的优点, 给出了紧凑的波函数, 而且还大幅度地改善了数值计算结果, 它将是 VB 理论的定量应用的一种有效新方法.

Table 2 Weights of VB structures

Molecule	Method	A B	A <sup>-</sup> B <sup>+</sup>	A <sup>+</sup> B <sup>-</sup>
H <sub>2</sub>	VBSCF	0.807	0.096	0.096
	VBCISD	0.783	0.108	0.108
LiH	VBSCF	0.892	0.003	0.105
	VBCISD	0.908	-0.029	0.121
HF	VBSCF	0.583	0.407	0.011
	VBCISD	0.552	0.429	0.019

## 参 考 文 献

- 1 Danovich D., Wu W., Shaik S. J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**: 3 165—3 174
- 2 Harris N., Wu W., Saunders Jr. W. H. J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 6 754—6 758
- 3 Cooper D. L., Klein D. J. Ed. Valence Bond Theory[M], Amsterdam: Elsevier Science, 2001: in press
- 4 Hiberty P. C., Humbel S., Archirel P. J. Phys. Chem. [J], 1994, **98**: 11 697—11 705
- 5 WU Wei(吴 玮), ZHANG Qian-Er(张乾二). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1992, **13**(3): 386—389
- 6 Francis J. G. Computer. J. [J], 1961, **4**: 265—271

## Configuration Interaction in Valence Bond Theory

SONG Ling-Chun, WU Wei\*, CAO Ze-Xing, ZHANG Qian-Er

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry,

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Configuration interaction technique is applied to the valence bond theory. Virtual VB orbitals are built, which are localized and orthogonal to their corresponding occupied orbitals and the excited VB structures are defined, which come from their corresponding fundamental VB structures. The testing calculations of H<sub>2</sub>, LiH, HF show that the VB results using CI method match those of the molecular orbital based on the coupled cluster CCSD method, and the CI technique may become a useful tool in VB method.

**Keywords** *Ab initio*; Valence bond theory; Configuration interaction

(Ed.: I, X)