

价键理论的对不变式方法*

——II. 无自旋价键计算程序 Xiamen

宋凌春 罗彦 董昆明 吴玮** 莫亦荣 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)

摘要 发展完善了价键理论的对不变式方法, 给出了对不变式的正则展开方法, 并证明了对不变式可以展开成任意阶的子对不变式和相应余子式乘积的形式. 利用对不变式方法, 完成一个新的无自旋价键理论方法从头计算程序——Xiamen. 测试计算表明, Xiamen 程序比基于传统价键方法的程序计算效率高, 为量子化学计算研究提供了一个新工具.

关键词 价键理论 从头算 对不变式 计算程序

随着计算机技术的飞速发展和量子化学计算方法的不断完善, 量子化学的计算研究的应用范围越来越广, 应用体系越来越大, 而计算精度越来越高. 虽然目前的绝大部分计算研究主要是基于分子轨道(MO)理论框架的量子化学方法, 但价键(VB)理论方法所提供的紧凑的波函数以及对化学键直接的描述是采用分子轨道方法难以得到的^[1-7]. 价键方法的困难在于其选用非正交轨道作为单电子波函数, 一个 N 电子体系的 Hamilton 矩阵元和重叠矩阵元含有置换群 S_N 所有 $N!$ 项. 显然, 对 $N!$ 直接求和的算法是不实际的, 传统的方法是将一个 VB 波函数表示为 $2^{N/2-S}$ 个行列式. 此方法对 N 较小时效率高, 可当 N 较大时仍然无法克服“ $N!$ ”困难. 近年来, 我们提出了价键理论的对不变式方法^[8,9], 将 VB 波函数表示为一个对不变式, 重叠矩阵元通过一个对不变式得到, Hamilton 矩阵元表示为子对不变式与相应积分的乘积的形式. 并提出了类似于 Laplace 行列式展开的对不变式展开方法. 我们将进一步发展此方法, 提出对不变式的正则展开和任意偶数阶展开方法, 并介绍一个基于对不变式方法的无自旋价键从头计算程序——Xiamen. 为了讨论方便, 本文仍然仅讨论 $S=0$ 的情况, $S \neq 0$ 的情况将另文讨论.

1 对不变式的正则展开

1.1 对不变式与 VB 函数

对于一组 $N \times N$ 的数 a_{ij} , $i, j = 1, 2, \dots, N$, N 为偶数, 对不变式(paired permanent)定义为

$$pp(A) = \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[1]}(P) a_{1p_1} a_{2p_2} \cdots a_{N-1, p_{N-1}} a_{N, p_N}, \quad (1)$$

其中置换 P 为

2001-02-01 收稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20073033, 20023001, 29892166)

** 联系人, E-mail: weiwu@xmu.edu.cn

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots & N-1 & N \\ p_1 & p_2 & p_3 & p_4 & \cdots & p_{N-1} & p_N \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$D_{11}^{[\lambda]}(P)$ 为置换 P 在不可约表示 $[\lambda] = [2^{N/2}]$ 中的 Young-Yamanouchi 标准表示矩阵的第一个对角分量.

为描述方便, 我们引进配对指标的概念: 指标 $i = 2k - 1(2k)$ 的配对指标定义为 $2k(2k - 1)$, 记为 \bar{i} .

文献[8]证明了对不变式的计算可以通过下式实现:

$$\text{pp}(A) = \sum_{k < l} d_{kl} A_{kl}^{\bar{i}} \text{pp}(A_{ii}^{kl}), \quad (3)$$

其中当 $l = \bar{k}$ 时, $d_{kl} = 1$; 当 $l \neq \bar{k}$ 时, $d_{kl} = -\frac{1}{2}$, $A_{kl}^{\bar{i}}$ 为 2 阶的对不变式, $\text{pp}(A_{ii}^{kl})$ 为从 A 中去掉第 k, l 行和第 i, \bar{i} 列得到的 $(N-2)$ 阶对不变式, 其列指标保持原顺序, 行指标为: 如果 $l = \bar{k}$, 原顺序不变; 如果 $l \neq \bar{k}$, \bar{k}, \bar{l} 配对, 其余不变.

为了讨论方便, 文中我们展开对不变式时, 均按行的顺序展开, 即第 1 次展开 1, 2 行, 第 2 次展开 3, 4 行, 依此类推.

与行列式相似, 可以将对不变式表示为

$$\text{pp}(A) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2j} & \cdots & a_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{iN} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{Nj} & \cdots & a_{NN} \end{vmatrix}. \quad (4)$$

在无自旋价键方法中, 体系波函数的空间部分表示为 VB 函数 Φ_K 的线性组合:

$$\Psi = \sum_K c_K \Phi_K. \quad (5)$$

对应于一个轨道 k_1 与 k_2, k_3 与 k_4, \dots, k_{N-1} 与 k_N 成键的价键结构, Φ_K 表示为

$$\Phi_K = \left(\frac{f_\lambda}{N!} \right)^{1/2} \sum_P D_{11}^{[\lambda]}(P) P \phi_{k_1}(1) \phi_{k_2}(2) \cdots \phi_{k_N}(N). \quad (6)$$

显然 Φ_K 是一个对不变式, 为了讨论方便, 我们在本文中把(6)式表示为

$$\Phi_K = \Phi_{k_1 k_2 \cdots k_N}(1, 2, \cdots, N). \quad (7)$$

(7)式中轨道指标 k_1, k_2, \dots, k_N 的不同选取方式描述不同的价键结构. 可以将(7)式改写为

$$\Phi_K = \left(\frac{f_\lambda}{N!} \right)^{1/2} \sum_P D_{11}^{[\lambda]}(P) P g^{-1} \Phi_0, \quad (8)$$

其中

$$g = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & N \\ g_1 & g_2 & g_3 & \cdots & g_N \end{pmatrix}, \quad (9)$$

$$\Phi_0 = \phi_1(1) \phi_2(2) \cdots \phi_N(N). \quad (10)$$

Φ_K 可以进一步写为

$$\Phi_K = \Phi(g), \tag{11}$$

1.2 正则对不变式与正则(VB)结构

对于一个 N 个电子、自旋为 S 的体系, 正则价键结构的个数为置换群 S_N 不可约表示 $[\lambda] = [2^{N/2-S}, 1^{2S}]$ 的维数,

$$f_\lambda = \binom{N}{\frac{N}{2} - S} - \binom{N}{\frac{N}{2} - S - 1}. \tag{12}$$

我们将描述正则 VB 结构的对不变式称为正则对不变式, 正则对不变式的选取方式不是惟一的, 最简单的办法是根据标准 Young 表或 Rumer 规则构造正则对不变式. 以标准 Young 表为例, 若 σ_{ij} 为从第 j 个 Young 表到第 i 个 Young 表的置换, 正则对不变式为

$$\Phi_i = \Phi(\sigma_{i1}) = \sum_P D_{i1}^{[\lambda]}(P) P \sigma_{i1} \Phi_0. \tag{13}$$

例 $N = 4, S = 0,$

$$\sigma_{i1} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & 4 \\ \hline \end{array} \quad \mathbf{I} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & 4 \\ \hline \end{array} \tag{23}$$

$$\Phi_1 = \Phi_{1234}(1, 2, 3, 4), \quad \Phi_2 = \Phi_{1324}(1, 2, 3, 4)$$

采用 Rumer 基也可以得到相应的结果.

1.3 任意对不变式的正则展开形式

从(11)式, 可以将任一 VB 结构写为

$$\Phi(g) = \sum_P D_{i1}^{[\lambda]}(P) P g^{-1} \Phi_0 = \sum_P \sum_j D_{ij}^{[\lambda]}(P) D_{j1}^{[\lambda]}(g) P \Phi_0. \tag{14}$$

定义

$$E_j = \sum_P D_{ij}^{[\lambda]}(P) P \Phi_0, \tag{15}$$

则

$$\Phi(g) = \sum_j D_{j1}^{[\lambda]}(g) E_j. \tag{16}$$

从(13)式得到

$$\Phi_i = \sum_P D_{i1}^{[\lambda]}(P) P \sigma_{i1} \Phi_0 = \sum_j D_{j1}^{[\lambda]}(\sigma_{i1}) E_j. \tag{17}$$

若定义上三角矩阵^[9]

$$B_{ji} = D_{j1}^{[\lambda]}(\sigma_{i1}), \tag{18}$$

则(16)式可以写为

$$\Phi(g) = \sum_{i,u} D_{u1}^{[\lambda]}(g) \Phi_i B_{iu}^{-1} = \sum_i C_i(g) \Phi_i, \tag{19}$$

式中

$$C_i(g) = \sum_j B_{ij}^{-1} D_{j1}^{[\lambda]}(g). \quad (20)$$

(19)式表明任意对不变式可以展开成正则对不变式的线性组合.

例 $N = 4, S = 1$, 取标准 Young 表的基函数, 可以得到

$$B^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\sqrt{3}}{3} \\ 0 & \frac{2\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix}.$$

VB 函数 $\Phi_{1423}(1, 2, 3, 4)$, 可以通过以下计算得到:

$$\Phi_{1423}(1, 2, 3, 4) = \Phi(g),$$

其中 $g = (243)$, 矩阵 C 为

$$\begin{pmatrix} C_1(g) \\ C_2(g) \end{pmatrix} = B^{-1} \begin{pmatrix} D_{11}^{[\lambda]}(g) \\ D_{21}^{[\lambda]}(g) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\sqrt{3}}{3} \\ 0 & \frac{2\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \end{pmatrix},$$

其中我们利用了

$$D_{21}^{[\lambda]}(g) = -\frac{\sqrt{3}}{2}, \quad D_{11}^{[\lambda]}(g) = -\frac{1}{2},$$

所以,

$$\Phi_{1423}(1, 2, 3, 4) = -\Phi_{1234}(1, 2, 3, 4) - \Phi_{1324}(1, 2, 3, 4). \quad (21)$$

2 对不变式的任意偶数阶展开

在文献[8]中, 我们给出了对不变式的 $2 \times (N-2)$ 阶展开方式, 本文将讨论对任意偶数阶的展开.

可以证明

$$\Phi_{k_1 k_2 \dots k_N}(1, 2, \dots, N) = \sum_m \lambda_{(m)} \Phi_{(m)}(1, 2, \dots, m) \Phi_{(N-m)}(m+1, m+2, \dots, N), \quad (22)$$

其中 (m) 为不同的 m 个轨道选取方式, 且在 $\Phi_{k_1 k_2 \dots k_N}(1, 2, \dots, N)$ 中, 原对不变式中配对的轨道仍然保持配对, 不配对的轨道则按组合取所有可能, 而 $\Phi_{(m)}(1, 2, \dots, m)$ 和 $\Phi_{(N-m)}(m+1, m+2, \dots, N)$ 必须互补: 在 $\Phi_{k_1 k_2 \dots k_N}(1, 2, \dots, N)$ 中不成对的轨道 k 和 l , 如果在 $\Phi_{(m)}(1, 2, \dots, m)$ 中成对, 那么 \bar{k} 和 \bar{l} 在 $\Phi_{(N-m)}(m+1, m+2, \dots, N)$ 中必须也成对.

由 $D_{11}^{[\lambda]}(P)$ 的计算规则可知, 在 $\Phi_{(m)}(1, 2, \dots, m)$ 和 $\Phi_{(N-m)}(m+1, m+2, \dots, N)$ 中配对的轨道, 对 λ 没有影响. 所以 λ 只由不成对的轨道决定, 即取决于子对不变式的非成对指标个数 M . 以下讨论对应于不同 M 的展开系数 λ_M .

$M = 0$: 由于不存在不成对的轨道, 因此 $\lambda_0 = 1$.

$M = 1$: 即(3)式中 k, l 不配对的情况, 所以 $\lambda_1 = -\frac{1}{2}$.

$M = 2$: 以 $\Phi_{k_1 k_2 \dots k_N}(1, 2, \dots, N)$ 作 $4 \times (N-4)$ 展开时由轨道 $\phi_1, \phi_3, \phi_5, \phi_7$ 组成的子对不变

式为例, 将互补的子对不变式简单记为 A, B, C , 则相应的展开项为

$$\lambda_2[\Phi_{1357}(1, 2, 3, 4)A + \Phi_{1537}(1, 2, 3, 4)B + \Phi_{1735}(1, 2, 3, 4)C]. \quad (23)$$

如果将对不变式连续两次作 2 阶展开, 相应展开项为

$$\left(-\frac{1}{2}\right)^2 \times [\Phi_{13}(1, 2)\Phi_{57}(3, 4)A + \Phi_{15}(1, 2)\Phi_{35}(3, 4)B + \Phi_{17}(1, 2)\Phi_{35}(3, 4)C]. \quad (24)$$

显然, 如果将(23)式中的 4 阶子对不变式展开, 将得到和(24)式相同的结果. 由于指标的可互换性, 我们只考虑(24)式展开式中包含 $\Phi_{13}(1, 2)\Phi_{57}(3, 4)$ 的项, 分别写出 3 个 4 阶子对不变式展开的结果:

$$\lambda_2\Phi_{13}(1, 2)\Phi_{57}(3, 4)A, \quad -0.5\lambda_2\Phi_{13}(1, 2)\Phi_{57}(3, 4)B, \quad -0.5\lambda_2\Phi_{13}(1, 2)\Phi_{57}(3, 4)C. \quad (25)$$

根据(21)式有,

$$A + B + C = 0,$$

(25)式的 3 项之和为 $\frac{3}{2}\lambda_2\Phi_{13}(1, 2)\Phi_{57}(3, 4)A$, 对比(24)式可知

$$\lambda_2 = \frac{2}{3} \times \left(-\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{6}.$$

$M = 3$: 与 $M = 2$ 相似, 讨论 $\phi_1, \phi_3, \phi_5, \phi_7, \phi_9, \phi_{11}$ 组成的子对不变式, 同样可以写出

$$\begin{aligned} & \lambda_3[\Phi_{1,3,5,7,9,11}(1, 2, 3, 4, 5, 6)A + \Phi_{1,3,5,7,9,11}(1, 2, 3, 4, 5, 6)B + \Phi_{1,3,5,11,7,9}(1, 2, 3, 4, 5, 6)C \\ & + \Phi_{1,5,3,7,9,11}(1, 2, 3, 4, 5, 6)D + \Phi_{1,5,3,9,7,11}(1, 2, 3, 4, 5, 6)E + \Phi_{1,5,3,11,7,9}(1, 2, 3, 4, 5, 6)F \\ & + \Phi_{1,7,3,5,9,11}(1, 2, 3, 4, 5, 6)G + \Phi_{1,7,3,9,5,11}(1, 2, 3, 4, 5, 6)H + \Phi_{1,7,3,11,5,9}(1, 2, 3, 4, 5, 6)I \\ & + \Phi_{1,9,5,7,3,11}(1, 2, 3, 4, 5, 6)J + \Phi_{1,9,5,3,7,11}(1, 2, 3, 4, 5, 6)K + \Phi_{1,9,5,11,3,7}(1, 2, 3, 4, 5, 6)L \\ & + \Phi_{1,11,5,7,3,9}(1, 2, 3, 4, 5, 6)M + \Phi_{1,11,5,3,7,9}(1, 2, 3, 4, 5, 6)N + \Phi_{1,11,3,7,5,9}(1, 2, 3, 4, 5, 6)O + \dots] \end{aligned} \quad (26)$$

和

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2}\right)^3 \times [\Phi_{1,3}(1, 2)\Phi_{5,7}(3, 4)\Phi_{9,11}(5, 6)A + \Phi_{1,3}(1, 2)\Phi_{5,7}(3, 4)\Phi_{9,11}(5, 6)B \\ & + \Phi_{1,3}(1, 2)\Phi_{5,11}(3, 4)\Phi_{7,9}(5, 6)C + \Phi_{1,5}(1, 2)\Phi_{3,7}(3, 4)\Phi_{9,11}(5, 6)D \\ & + \Phi_{1,5}(1, 2)\Phi_{3,9}(3, 4)\Phi_{7,11}(5, 6)E + \Phi_{1,5}(1, 2)\Phi_{3,11}(3, 4)\Phi_{7,9}(5, 6)F \\ & + \Phi_{1,7}(1, 2)\Phi_{3,5}(3, 4)\Phi_{9,11}(5, 6)G + \Phi_{1,7}(1, 2)\Phi_{3,9}(3, 4)\Phi_{5,11}(5, 6)H \\ & + \Phi_{1,7}(1, 2)\Phi_{3,11}(3, 4)\Phi_{5,9}(5, 6)I + \Phi_{1,9}(1, 2)\Phi_{5,7}(3, 4)\Phi_{3,11}(5, 6)J \\ & + \Phi_{1,9}(1, 2)\Phi_{5,3}(3, 4)\Phi_{7,11}(5, 6)K + \Phi_{1,9}(1, 2)\Phi_{5,11}(3, 4)\Phi_{3,7}(5, 6)L \\ & + \Phi_{1,11}(1, 2)\Phi_{5,7}(3, 4)\Phi_{3,9}(5, 6)M + \Phi_{1,11}(1, 2)\Phi_{5,3}(3, 4)\Phi_{7,9}(5, 6)N \\ & + \Phi_{1,11}(1, 2)\Phi_{3,7}(3, 4)\Phi_{5,9}(5, 6)O + \dots]. \end{aligned} \quad (27)$$

写出(26)式中各项展开后 $\Phi_{1,3}(1, 2)\Phi_{5,7}(3, 4)\Phi_{9,11}(5, 6)$ 的系数, 分别为

$$1A, \quad -0.5B, \quad -0.5C, \quad -0.5D, \quad 0.25E, \quad 0.25F, \quad -0.5G, \\ 0.25H, \quad 0.25I, \quad -0.5J, \quad 0.25K, \quad 0.25L, \quad -0.5M, \quad 0.25N, \quad 0.25O. \quad (28)$$

同样根据(21)式可以求得(28)式中的 15 项之和为 $3\lambda_3A$, 对比(27)式可得

$$\lambda_3 = \frac{1}{3} \times \left(-\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{24},$$

对于一般的 M , 可以证明

$$\lambda_M = -\frac{1}{M+1} \lambda_{M-1} = \frac{2^M}{(M+1)!} \times \left(-\frac{1}{2}\right)^M = \frac{(-1)^M}{(M+1)!}. \quad (29)$$

3 Xiamen 程序^[10]

利用文献[8]及本文的讨论, 我们编写完成了一个无自旋价键从头计算程序 Xiamen. 本节非常简要的介绍本程序的算法和功能.

3.1 对不变式的计算

在上一节中我们介绍了对不变式的任意偶数阶展开, 通过实际程序测试, 不同的展开所需的总计算量基本相同. 为了 Hamilton 矩阵元计算方便, 目前的 Xiamen 程序采用 2 阶展开方式.

在一个 N 阶对不变式展开计算的过程中, 需要计算 $N-2, N-4$ 等许多低阶的子对不变式. 子对不变式中有一些是重复的. 例如, 先对 1, 2 列展开, 后对 3, 4 列展开与先对 3, 4 列展开, 后对 1, 2 列展开, 将得到相同的 $N-4$ 阶子对不变式. 在展开次序固定的条件下, 显然这种重复与具体的对不变式无关. 因此我们先作预先计算, 按行的顺序将对不变式依次展开, 统计展开式中重复出现的子对不变式, 将结果做成索引. 在以后计算对不变式时, 根据索引只算出不相同的子对不变式. 当 N 较大时, 预先计算花的时间较长, 可将索引存在相应的文件中, 计算时直接调用.

考虑到递归算法的效率较低, 程序采用与展开过程相反的计算方式. 即先算出所有的 2 阶子对不变式的值, 由 2 阶子对不变式计算 4 阶子对不变式, 依此类推, 直至计算出 N 阶对不变式的值.

3.2 重叠矩阵元和 Hamilton 矩阵元的计算

重叠矩阵元构成一个对不变式,

$$M_{KL} = \text{pp}(S). \quad (30)$$

可以利用对不变式计算子程序直接计算.

Hamilton 矩阵元表示为

$$H_{KL} = \sum_i \sum_{k < l} d_{kl} F_{\bar{i}\bar{i}}^{kl} \text{pp}(\lambda_1, S_{(\bar{i}\bar{i})}^{(kl)}) + \sum_{i < j} \sum_{k < l} \sum_{m < n} d_{mn} d_{kl} G_{\bar{i}\bar{i}\bar{j}\bar{j}}^{klmn} \text{pp}(\lambda_2, S_{(\bar{i}\bar{i}\bar{j}\bar{j})}^{(klmn)}). \quad (31)$$

上式中两项展开式均与 N 阶对不变式的展开相似, 差别只在于分别用 $F_{\bar{i}\bar{i}}^{kl}$ 和 $G_{\bar{i}\bar{i}\bar{j}\bar{j}}^{klmn}$ 代替了相应的 2 阶子对不变式. 如果只考虑第一项中的 $(N-2)$ 阶子对不变式和第二项中的 $(N-4)$ 阶子对不变式, 那么与 N 阶对不变式的展开是相同的. 为了使用计算对不变式的子程序, 要对 S 矩阵作相应的变换, 因为(31)式的展开没有按行的顺序. 计算第一项时通过行交换把 S 矩阵的 i, \bar{i} 行调到 1, 2 行, 而计算第二项时把 i, \bar{i}, j, \bar{j} 行调到 1, 2, 3, 4 行. 计算出所有的子对不变式后, 再乘以对应的 $F_{\bar{i}\bar{i}}^{kl}, G_{\bar{i}\bar{i}\bar{j}\bar{j}}^{klmn}$.

3.3 程序的实现与功能

Xiamen 不包括基组积分的计算, 为完成一个完整的价键计算, 必须执行以下几个步骤:

(i) 运行一个分子轨道从头算程序, 获得核排斥能和基组积分, 通常利用 Gaussian 或

GAMESS 程序可以容易地得到.

(ii) 为了简化价键计算, 通常冻结体系的内层电子, 当然这不是必须的.

(iii) 应用 Xiamen 进行价键计算.

应用对不变式方法, Xiamen 可以计算含有 14 个价电子的体系. 为了使程序更灵活, 传统的 Slater 行列式展开方法也被采用, 作为可能的选项, 因此, 本程序原则上没有电子数的限制.

Xiamen 程序可以进行包括 VBSCF, BOVB 和 VBCI 等各种类型的价键从头计算, 价键轨道可以灵活的选用定域原子轨道、重叠加强轨道或成键变形轨道等进行优化.

Xiamen 采用 3 种优化方法, 包括 Davidon-Fletcher-Powell (DFP) 方法, Super-CI 方法, 和 Powell 方法. DFP 方法收敛非常快, 而 Super-CI 和 Powell 方法非常稳定.

Xiamen 程序计算结果可以进行各种性质的分析, 包括结构权重分析, 电荷集居分析等.

4 程序检验

乙烷的旋转能的起因一直是化学家争论的问题. 传统上认为 C-H 键的排斥是产生能垒的直接原因, 而最近 Weinhold^[11]利用自然键轨道方法, 认为超共轭效应才是能垒形成的真正原因. 事实上, 应用价键理论方法可以对这一问题进行直接的研究. 只要分别计算出电子离域时体系的总能量和当电子仅离域在各自甲基上的体系的能量, 它们之差就是超共轭能. 这一问题的研究将另文发表, 作为检验程序, 将取离域分子轨道作为价键轨道, 显然若所有成键的两轨道选用同一个分子轨道, 这时, 价键能量必须完全等同于 Hartree-Fock 能量. 表 1 给出了 2 种构型的能量值及 CPU 值, 其中我们选用 6-31G*, 并采用 HF 方法优化几何构型, 使用 PII450 微机. 可以看到, 使用 Xiamen 程序计算得到的能量确实等同于 HF 能量, 而应用对不变式方法的 CPU 时间明显少于传统的行列式方法的 CPU 时间, 虽然利用一些新算法^[12], 行列式方法可以得到改善, 但仍然慢于对不变式方法.

表 1 乙烷的能量及 CPU 比较

| | HF/a.u. | VB(MO)/a.u. | CPU1 ^{a)} /s | CPU2 ^{b)} /s |
|-----|------------|-------------|-----------------------|-----------------------|
| 交叉式 | -79.228755 | -79.228755 | 1.03 | 785.34 |
| 重叠式 | -79.223997 | -79.223997 | 1.03 | 785.34 |

a) 对不变式方法, b) 行列式展开方法

5 讨论

本文讨论了对不变式的正则展开式并给出了对不变式的任意偶数阶展开公式, 同时介绍了 Xiamen 价键计算程序. 应该指出, 虽然对不变式方法还没有从根本上解决“N!”困难, Xiamen 无论在功能和计算上还无法与现有的基于分子轨道方法的从头计算程序相比, 然而应用 Xiamen 程序的价键应用研究^[13,14]可以得到许多以前人们应用分子轨道方法无法得到的新见解和新思想. Xiamen 程序的完成为量子化学计算研究提供了一个新工具.

Xiamen 程序还在进一步完善中, 在不久的将来, 将有更多的计算功能如 VBCI, VBDFT, VBMP2 等在程序中实现.

参 考 文 献

- Gerratt J, Orville-Thomas W J. Advance in valence bond theory. J Mol Struct (Theochem), 1991, 222: 1~290

- 2 Cooper K L, Gerratt J, Raimondi M. Applications of spin-coupled valence bond theory. *Chem Rev*, 1991, 91: 929~964
- 3 Wu W, McWeeny R. Valence bond calculations of the potential energy surface for $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$. *J Chem Phys*, 1994, 101: 4826~4831
- 4 Mo Y, Wu W, Zhang Q. Theoretical resonance energies of benzene, cyclobutadiene and butadiene. *J Phys Chem*, 1994, 98: 10048~10053
- 5 Mo Y, Lin Z, Wu W, et al. Bond-distorted orbitals and effects of hybridization and resonance on C-C bond lengths. *J Phys Chem*, 1996, 100: 11569~11572
- 6 曹泽星, 吴 玮, 张乾二. 分子激发态的价键理论研究—— B_2 分子低激发态的成键特征. *中国科学, B 辑*, 1997, 27(6): 463~467
- 7 Cao Z, Xian H, Wu W, et al. Visual valence bond rules for chemical reactions. *Theor Chem Acc*, 1999, 101: 352~358
- 8 吴 玮, 莫亦荣, 张乾二. 价键理论的对不变式方法——I. 对不变式的构造及 $S = 0$ 的 Hamiltonian 矩阵元表达式. *中国科学, B 辑*, 1995, 25: 1247~1256
- 9 Wu W, Wu A, Mo Y, et al. An efficient algorithm for the spin-free valence bond theory I. New strategy and primary expressions. *Int J Quantum Chem*, 1998, 67: 287~297
- 10 Wu W, Song L, Mo Y, et al. XIAMEN——*ab initio* spin-free valence bond (VB) program. Xiamen University, 1998
- 11 Badenhoop J K, Weinhold F. Natural steric analysis of internal rotation barriers. *Int J Q Chem*, 1999, 72: 269~280
- 12 Kijkstra F, van Lenthe J H. On the rapid evaluation of cofactors in the calculation of nonorthogonal matrix elements. *Int J Quant Chem*, 1998, 67: 77~83
- 13 Galbraith J M, Schreiner P R, Harris N, et al. A valence bond study of the Bergmen cyclization: Geometric features, resonance energy, and nucleus-independent chemical shift (NICS) values. *Chem Eur J*, 2000, 6: 1446~1454
- 14 Harris N, Wu W, Saunders Jr W H, et al. Origins of nonperfect synchronization in the lowest energy path of identity proton transfer reactions leading to delocalized anions. A VBSCF study. *J Am Soc Chem*, 2000, 122: 6754~6758