

现代价键理论研究进展

吴 玮, 宋凌春, 莫亦荣, 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, 福建 厦门 361005)

摘要: 概述现代价键理论的几个主要方法, 以及它们的特点和发展现状 并重点介绍了对不变行列式方法和相应的计算程序

关键词: 现代价键理论; 从头算; 对不变行列式; 计算程序

中图分类号: O 641. 1

文献标识码: A

价键(VB)理论是与分子轨道理论并行的现代化学键理论之一, 它对分子的静态性质如分子的结构, 成键特性及动态性质如键的形成与断裂行为的描述方面具有分子轨道理论所无可比拟的优越性 经典价键理论中的共振, 杂化和离域等概念已成为现代化学理论和分子物理学的基石, 因而人们一直试图在从头计算水平上开展VB 应用研究 VB 理论的优越性来源于其选用非正交的原子轨道作为单电子函数, 然而由于非正交轨道引起的“ $N!$ ”困难是导致VB 理论发展远落后于分子轨道理论方法的最重要因素 当今绝大部分量子化学从头计算研究都是应用分子轨道理论 近10多年来, 由于电子计算机技术的迅速发展, VB 理论重新得到了人们的重视 本文对目前主要的一些价键理论方法作简单介绍, 并重点介绍一下我们近年来在这方面做的一些工作

1 价键理论的发展及现状

最早电子配对的量子化学方法是1927年Heitler和London^[1]在处理 H_2 分子时提出的 Pauling和Slater^[2]等将这一方法作了推广, 把它发展为一个普遍适用于所有分子, 固体的价键理论, 他们提出的具有电子配对意义的波函数称为HLSP函数, 形式如下:

$$\Phi_k = A \Omega_k \Theta_k \quad (1)$$

式中 A 是反对称算符, 空间函数 $\Omega_k = \Psi(1)\Psi(2)\dots\Psi(N)$ 表示单电子基的连续积; $\Theta_k =$

$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(i)\beta(j) - \alpha(j)\beta(i)]$ $\alpha(l)$ 为自旋函数 式(1)的多电子体系波函数既是自旋算符的本征函数又满足反对称要求, 它对应于电子 i, j 配对而电子 l 为单占据的价键结构 体系的真

收稿日期: 2001-02-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20073033, 29803006, 29892166)

作者简介: 吴玮(1962-), 男, 研究员; 张乾二(1928-), 男, 院士

实波函数可以表达为 HL SP 函数的线性组合,

$$\Psi = \sum_K C_K \Phi_K \quad (2)$$

计算 Hamiltonian 矩阵元时, 较为有效的方法是将 HL SP 函数写为 $2^{N/2-S}$ 个 Slater 行列式之和, 而行列式之间的作用可由 Lowdin 规则得到 然而采用这种方法对于体系的电子数 N 较大的情况, 计算量也相当大, 对于 N 较小的情况, 它是一个可行的方法 这一方法的应用工作由 Simonetta 小组^[3]在六七十年代进行, 由于 Simonetta 小组采用单电子基作为原子轨道函数, 所以这个方法一般仍然被称为经典价键理论

Pyper 等和 Wilson 等^[4]提出了自旋耦合价键 (SCVB) 理论, 用 Slater 行列式产生自旋函数, 为了得到所有的自旋函数, 需要 $C_N^{N/2-S}$ 个 Slater 行列式, 虽然这个数大于 $2^{N/2-S}$, 但当 N 较大而 S 较小时, 总计算量趋于相等 Gerrat 小组编写了核价分离 SCVB 计算程序, 其中核电子成对占据在相互正交的分子轨道上, 价电子则用自旋耦合波函数描述, 所有轨道及波函数系数均同时优化 近几年来, Gerrat 小组应用 SCVB 程序对许多分子的基态及激发态甚至反应过程进行了大量的计算分析, 获得了许多令人瞩目的新结论^[5,6]

Matsen^[7]提出了无自旋量子化学 在不考虑自旋的情况下, 体系的物理量期待值与自旋函数的形式无关, 他用对称群的 Young 算符构造了等价于 HL SP 函数的价键结构函数

Gallup^[8]从 1968 年开始, 提出了一组特殊的函数, 称为表函数 (tableau function). 表函数和价键结构函数之间存在着线性变换关系 表函数的优点是, 一个表函数可以表示为 $\frac{1}{2} \binom{N}{2-S+1}$ 或 $\frac{1}{2} \binom{N}{2-S+2}$ 个行列式之和, 显然这个数远小于 $2^{N/2-S}$. 但是根据电子配对方式, 严格地说, 表函数方法不能被称作价键方法

Goddard^[9,10]等用对称群的标准投影算符构造体系的多电子函数, 提出了广义价键理论方法 (GVB). GVB 计算最初采用了完全对 (Perfect pair) 近似 (即 PP-GVB), 描述单一的价键结构 显然 PP-GVB 方法只对电子对相当定域的体系适用 对电子离域的体系如共轭体系, Goddard 等又发展了共振 GVB (R-GVB) 方法, 体系的波函数用几个 GVB 结构函数描述 GVB 计算程序中采用了自然轨道形式, 对每一对非正交的两个成键轨道构造两个正交自然轨道代入 GVB 函数 GVB 方法实际上类似于分子轨道理论中的不同自旋不同轨道 (DODS) 方法及开壳层 HF (UHF) 方法, 而采用正交的自然轨道后, 体系的能量表达式将大大简化 由于 GVB 计算的高效率及程序的高度标准化, 目前这一程序已被植入许多大型量子化学计算程序如 GAUSSIAN 及 GAMESS 等, 得到了相当广泛的应用和发展

2 键表酉群方法

无自旋价键函数可以应用标准投影算符得到,

$$\Phi_K = e_{11}^{[\lambda]} \Omega_K \quad (3)$$

其中是置换群标准投影算符的第一对角分量, 定义为

$$e_{11}^{[\lambda]} = \left[\frac{f_\lambda}{N!} \right]^{1/2} D_{11}^{[\lambda]}(P) P \quad (4)$$

式中 f_λ 为不可约表示 $[\lambda]$ 的维数, $D_{11}^{[\lambda]}$ 是置换 P 在 $[\lambda]$ 中的 Young-Yamouchi 标准表示矩阵的第一对角分量 式(3) 被称为键表^[11], 它具有与价键结构完全相同的对称性, 即同一行内两个粒子指标对换键表不变; 行行之间置换键表不变 使用键表作为基组, Hamiltonian 和重叠矩

阵元分别可以表示为

$$H_{KL} = \langle \Phi_K | H | \Phi_L \rangle = \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[N]}(P) \langle \Omega_K | H P | \Omega_L \rangle \tag{5}$$

和

$$M_{KL} = \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[N]}(P) \langle \Omega_K | P | \Omega_L \rangle \tag{6}$$

其中轨道连续积 Ω_K 和 Ω_L 对应于相应的 VB 结构

尽管 $D_{11}^{[N]}(P)$ 容易求出, 但由于置换群 S_N 的 $N!$ 项置换, Hamiltonian 和重叠矩阵元都有 $N!$ 项. 如果单电子函数是正交的, 只有少数非零的几项对矩阵元有贡献, 因而矩阵元很容易求出. 可是在 VB 方法中一个重要的性质是使用了非正交轨道, 所有的 $N!$ 项都对矩阵元有贡献. 至今为止仍然没有高效的算法来计算 Hamiltonian 和重叠矩阵元, 这就是价键理论中著名的“ $N!$ ”困难.

3 无自旋价键理论的对不变行列式方法

对不变行列式^[12] 定义为

$$\text{ppd}(\lambda, A) = \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[N]}(P) a_{1p_1} a_{2p_2} \dots a_{Np_N} \tag{7}$$

其中 $A = \{a_{ij}, i, j = 1, 2, \dots, N\}$ 是 $N \times N$ 的方阵, 对置换 P 的求和遍历 S_N 的所有 $N!$ 项. 与行列式相似, 我们可以把对不变行列式写为

$$\text{ppd}(\lambda, A) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1,n} & a_{1,n+1} & \dots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2,n} & a_{2,n+1} & \dots & a_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n,1} & a_{n,2} & \dots & a_{n,n} & a_{n,n+1} & \dots & a_{n,N} \\ a_{n+1,1} & a_{n+1,n+1} & \dots & a_{n+1,n} & a_{n+1,n+1} & \dots & a_{n+1,N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{N,1} & a_{N,2} & \dots & a_{N,n} & a_{N,n+1} & \dots & a_{N,N} \end{vmatrix} \tag{8}$$

其中 $n = N - 2S$. 式(8)的右边可以划分为 4 个区域. 两个对角的 $n \times n$ 和 $(N - n) \times (N - n)$ 的区域分别是 VB 方法里描述成键电子对的“配对”区域和不配对电子的“不配对”区域. 两个非对角区域是配对电子和不配对电子之间的相互作用. 在 $S = 0$ 时, 只有“配对”区存在, 也称为对不变式^[13], 而当 $[\lambda] = [1^N]$, 只有“不配对”区存在, 这时是一个行列式. 对不变行列式的性质与键表相似.

根据 $D_{11}^{[N]}(P)$ 的对称性, 可以把对不变行列式的行列指标分为两类: 配对的对称指标 $(PSI) i, i \leq N - 2S$, 和反对称指标 $(AS I) i, i > N - 2S$. 进一步地, $2k - 1$ ($2k$) 称为 $i = 2k$ ($2k - 1$) 的配对指标, 记为 \bar{i} .

尽管 PPD 和相应的行列式的差别仅仅在于置换 P 的系数不同. 可是这使许多行列式的性质不适用于 PPD. 例如, 把 A 的一行(列) 乘上一个数加到另一行(列) 并不使 $\text{ppd}(\lambda, A)$ 不变. 这使得 $\text{ppd}(\lambda, A)$ 的计算变得困难. 幸运的是, PPD 有类似于行列式的 Laplace 展开的性质, 一个 N 阶的 PPD 可以展开成 $N(N - 1)/2$ 个 $N - 2$ 阶的 PPD,

$$\text{ppd}(\lambda, A) = \sum_{k < l} d_{kl} \prod_{i \neq k, l} \text{ppd} \left(\lambda, A \begin{matrix} (k,l) \\ (i \bar{i}) \end{matrix} \right) \tag{9}$$

其中 $d_{kl} = 1$, 如果 $k, l \in PSI$, 且 $l = \bar{k}$; $d_{kl} = -1/2$, 如果 $k \in PSI$, 但 $l = \bar{k}$; $d_{kl} = 0$, 如果 $k,$



$l \quad A S I, A \frac{kl}{ii}$ 是一个 2 阶的 PPD,

$$\begin{matrix} a_{ki} & a_{k\bar{i}} \\ a_{li} & a_{l\bar{i}} \end{matrix} = a_{ki}a_{l\bar{i}} + a_{k\bar{i}}a_{li} \quad (10)$$

$\text{ppd}(\lambda, A \frac{kl}{ii})$ 是的余子式

以上讨论的是对于任意的自旋量子数 S , 在 $S = 0$ 的情况下式(9) 的展开将得到很大的简化, 并可以进一步取任意 m 阶的 PPD 作为子式展开对不变行列式 根据 PPD 的定义, 可以将重叠积分式(6) 写为

$$M_{KL} = \text{ppd}(\lambda S) \quad (11)$$

通过计算重叠矩阵 S 相应的对不变行列式就可以得到重叠矩阵元

Hamiltonian 矩阵元的表达式比较复杂, 我们这里仅介绍一下 $S = 0$ 的情况 对于任意自旋量子数的情况可以参考相关文献[12]

$S = 0$ 时, Hamiltonian 矩阵元可以表达为

$$H_{KL} = \sum_{k < l} d_{kl} H_{ii} \frac{kl}{ii} \text{ppd}(\lambda, S \frac{kl}{ii}) + \sum_{\substack{k < l, M < n \\ k, m, l, m, n}} d_{kl, mn} G_{ijj} \frac{kl, mn}{ijj} \text{ppd}(\lambda, S \frac{kl, mn}{ijj}) \quad (12)$$

其中 $S \frac{kl}{ii}$ 与 $G_{ijj} \frac{kl, mn}{ijj}$ 是重叠矩阵 S 分别去掉相应行列后剩余的方阵, $H_{ii} \frac{kl}{ii}$, $G_{ijj} \frac{kl, mn}{ijj}$ 是电子积分项

4 X IAM EN 99- 无自旋价键从头算程序

Xiam en99 是一个无自旋价键从头算程序包 它建立在对不变行列式算法的基础上 Hamiltonian 和重叠矩阵元通过计算 PPD 得到 我们在这里简单介绍一下这个程序包的算法和功能

4 1 PPD 的计算

如上所述 Hamiltonian 和重叠矩阵元表示为 PPD 的形式 高效的 PPD 计算方法对 VB 程序十分重要 尽管 PPD 可以展开成任意阶的子 PPD, 在目前的 Xiam en99 中, 使用的是 $2 \times (N - 2)$ 展开的算法 因为单电子积分和双电子积分可以构造成有效的 2×2 阶 PPD.

整个计算过程包括两部分: 一部分是矩阵元的数值运算, 另一部分是子 PPD 的索引计算 显然索引计算和研究的系统无关, 为了节省 VB 计算时间, 所有的索引作了预先计算并存在数据文件中 此外, 所有计算中需要的子 PPD 首先计算好并编上序号, 这就避免了重复计算子 PPD, 减少了计算量

4 2 能量和能量梯度的计算

根据式(11), 重叠矩阵元是一个 PPD, 可以直接由 PPD 子程序计算出来, 而 Hamiltonian 矩阵元可以通过和计算 PPD 相似的途径获得, 其中 2×2 阶的子对不变行列式被电子积分构成的子对不变行列式取代

前面提到, 在传统 VB 方法中, 一个 VB 波函数被展开成 2^m 个 Slater 行列式的线性组合, m 是体系中共价键的数目 对于一些只牵涉到少数化学键的反应, 由于 Slater 行列式数目不是很多, 在这种情况下用传统的 Slater 行列式展开比 PPD 算法更有效 因而在程序中也使用了 Slater 行列式展开算法作为补充

众所周知在轨道优化过程中能量梯度的计算很重要 因为在非正交的 VB 方法中解析的能量梯度要比正则分子轨道方法复杂的多, 要计算出精确的能量梯度相当麻烦 在 Xiam en99 里, 根据广义 Brillouin 定理^[14] 计算近似的能量梯度 该程序的广泛应用表明, 这样的近似方法

可以成立并减少了许多计算量

4.3 价键轨道优化

近代价键理论的一个重要特征是允许价键轨道的优化。重叠加强基(overlap-enhanced orbital 即OEOs)的使用使VB函数的构造更精确,形式更紧凑。显然OEOs的使用带来的坏处是使关于共价和离子结构的相互作用项的传统解释变得模糊。纯定域的杂化原子轨道(HAOs)为化学键提供了清晰的概念,被广泛应用于VB方法研究化学反应。但是使用HAOs的VB函数通常不如OEOs紧凑,除非使用BOVB方法。成键变形基(Bond-distorted orbitals 即BDOs)是OEOs和HAOs之间的一个平衡,只允许成键轨道混合。使用BDOs的共价结构波函数包含3个定域VB结构:一个共价,两个离子结构。因此它为价键态相关图(VBSCD)^[15]的绝热曲线和非绝热曲线提供了非常明确和紧凑的VB波函数。在Xiamen99里,VB轨道可以自由定义和优化,可以在应用中使用OEOs,HAOs,BDOs或其它形式的轨道作为VB轨道。

程序中采用的轨道优化方法是变尺度的Davidon-Fletcher-Powell (DFP)方法^[16]。这一方法仅需要计算体系的能量和能量梯度,利用历次迭代的结果来获得近似的Hessian矩阵。除了使用广义Brillouin定理来计算近似梯度之外,程序还使用一种不同的数值算法来计算能量梯度。同时还采用了Powell的最速下降算法,但我们的经验表明这一算法很少使用。

4.4 Xiamen99的功能

Xiamen99是纯粹的从头计算价键程序。可以使用这程序包来使用任何形式的VB轨道做任何类型的VB计算。这意味着可以用这程序包来进行VBSCF,BOVB,和VBCI等计算,也可以将价键方法和一些分子轨道方法联合,比如VBM P2,VB-DFT等^[17]。

输出文件包括VB结构的系数和权重,以及优化的轨道和电荷截距分析。

5 结论

本文简要地介绍了价键方法研究的发展状况,特别是我们近十年来的工作进展。Xiamen99的完成为价键理论的应用研究提供了一个有效的价键计算工具,它已被应用于共轭体系的电子离域问题, S_N2 反应,电子激发态等研究。由于篇幅的限制,这些内容没有在本文讨论,有兴趣的读者可以阅读近期出版的专著^[18]的相关章节。

参考文献:

- [1] Heitler W, London F. Interaction of neutral atoms and homopolar binding according to the quantum mechanics[J]. Z Phys, 1927, 44: 455- 472
- [2] Slater J C. The quantum theory of the equation of state[J]. Phys Rev., 1931, 38: 237- 241.
- [3] Simonetta M, Gianinetta E, Vandoni V. Valence-bond theory for simple hydrocarbon molecules, radicals, and ions[J]. J. Chem. Phys., 1968, 48: 1 579- 1 594
- [4] Wilson S, Gerratt J. Calculation of potential energy curves for the ground state of the hydrogen molecule[J]. Mol Phys, 1975, 30: 777- 787.
- [5] Cooper D L, Gerratt J, Ramondi M. Potential energy surfaces for the reaction of boron(1+) (1S, 3P) with molecular hydrogen using spin-coupled VB theory. A asymptotic regions of the surfaces[J]. Chem. Phys Lett, 1986, 127: 600- 608

- [6] Karadakov P B J, Gerratt J, Copper D L, et al Core-valence separation in the spin-coupled wave function: A fully variational treatment based on a second-order constrained optimization procedure[J]. *J. Chem. Phys.*, 1992, 97: 7 637- 7 655
- [7] Matsen F A. Chemistry without Spin[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92: 3 525- 3 538
- [8] Gallup G A. Projected Hartree Product Wavefunctions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, 48: 1 752- 1 759
- [9] Bobrowicz F W, Goddard W A. *Modern Theoretical Chemistry, Methods of Electronic Structure Theory*[M]. New York: Plenum, 1977.
- [10] Voter A F, Goddard W A I. The generalized resonating valence bond method: Barrier heights in the HF+ D and HCl+ D exchange reactions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1981, 75: 3 638- 3 639
- [11] Li X, Zhang Q. Bonded tableau and unitary group approach to the many-electron correlation problem [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 1989, 36: 599- 607
- [12] Wu W, Wu A, Mo Y, et al Efficient algorithm for the spin-free valence bond theory. I New strategy and primary expressions[J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 1998, 67: 287- 297
- [13] 吴玮, 莫亦荣, 张乾二. 价键理论的对不变式方法[J]. *中国科学(B 辑)*, 1995, B25: 1 247- 1 256
- [14] Levy B, Berthier G. Generalized Brillouin theorem for multiconfigurational SCF theories[J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 1968, 2: 307- 319
- [15] Shaik S, Shurki A, Angew. Valence bond diagrams and chemical reactivity. *Chem. Int. Ed.*, 1999, 38: 586- 625
- [16] Fletcher R. *Practical Methods of Optimization*, 2nd ed[M]. New York: Wiley, 1987.
- [17] Wu W, Shaik S. VB-DFT: A nonempirical hybrid method combining valence bond theory and density functional energies[J]. *Phys. Chem. Lett.*, 1999, 301: 37- 47
- [18] Cooper D L, Klein D J (Ed.). *Valence Bond Theory*[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2001

Progress in Modern Valence Bond Theory

WU Wei, SONG Ling-chun, MO Yi-rong, CAO Zhe-xing, ZHANG Qian-er
(Dept. of Chem., Inst. Of Phys. Chem., Xiamen Univ., State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surfaces, Xiamen 361005, China)

Abstract: In the present paper a brief review is given to some important approaches of modern valence bond theory. And the Paired-permanent determinant approach and its calculation program are introduced specially.

Key words: modern valence bond theory; ab initio; paired-permanent determinant; computational Program