

# 经典价键理论的从头算计算方法\*

苏培峰 吴 玮\*\*

(固体表面国家重点实验室 厦门大学化学化工学院 福建省理论与计算化学重点实验室 厦门 361005)

**摘 要** 价键理论是两大现代化学键理论之一,广泛应用于化学键本质和化学反应机理的研究。由于计算困难,价键理论应用局限于定性的讨论而无法有效地开展从头计算研究。现代经典价键理论在经典价键理论的理论基础上,引入合理有效的计算方法,提高了价键计算的效率。本文回顾近年来经典价键理论从头算方法在提高计算精度和拓展研究范围方面的发展,并简要展望价键理论方法的发展趋势。

**关键词** 从头算价键 方法发展 复杂体系

中图分类号: O641.12 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2012)06-1001-07

## Ab Initio Computational Method for Classical Valence Bond Theory

Su Peifeng Wu Wei\*\*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** In modern quantum chemistry, valence bond (VB) theory and molecular orbital (MO) theory are the two general theoretical approaches for chemical bonding. VB theory provides clear interpretation and chemical insights by employing covalent and ionic VB structures explicitly. This review focuses on the methodology development of the current modern classical VB methods in the improvement of computational accuracy and the extension of application areas. Moreover, the further development of modern classical VB methods is briefly prospected.

**Key words** ab initio VB; methodology development; complicated systems

### Contents

- 1 Introduction
- 2 Ab initio VB methods
  - 2.1 VBSCF
  - 2.2 BOVB
  - 2.3 VBCI
  - 2.4 VBPT2
- 3 Ab initio VB methods for complicated systems
  - 3.1 VBSCF
  - 3.2 VBSM

- 3.3 VB/MM
- 4 Conclusion and perspective

### 1 引言

价键理论是与分子轨道并行的两个现代化学键理论。它们几乎同时建立于上个世纪 20 年代后期。价键理论的实质是用量子力学方法来表述电子配对形成化学键的思想,它与经典的化学键概念相吻合,在分子的结构性质和化学反应机理等问题的定性研究中取得了巨大的成功,曾受到最广泛的欢迎。但由于价键理论采用的是非正交轨道的价键波函数,

收稿:2012 年 1 月,收修改稿:2012 年 4 月

\* 国家自然科学基金项目( No. 21120102035 21003101) 资助

\*\* Corresponding author e-mail: weiwu@xmu.edu.cn

这导致了其数学形式的复杂和计算上的困难。在从头计算成为量子化学计算主流的今天,价键理论的发展与应用已完全落后于分子轨道理论方法。近 30 年来,计算机科学与技术的飞速发展,为价键理论研究提供了一个良好的机会,价键理论重新得到重视。理论化学研究者发展了一系列现代价键计算方法并将其广泛应用在各种体系的价键研究中<sup>[1-5]</sup>。

现代价键理论方法可以根据所采用的价键轨道的不同分为两类。第一类是基于离域或者准离域价键轨道。Goddard 等发展的广义价键(GVB)方法<sup>[6-10]</sup>采用轨道的强正交条件,限制不同的成键轨道相互正交。由于强正交条件的限制,GVB 方法具有相当高的计算效率,是目前应用和影响较为广泛的价键理论方法之一。Gerratt 等发展的自旋耦合价键(SCVB)方法<sup>[3,11-15]</sup>采用一组空间占据轨道而不同的自旋本征函数构造价键结构函数,通过优化结构组合系数和轨道极小化体系能量。虽然轨道呈现出很好的定域性,但是并不是严格定域的。基于离域轨道的价键方法虽然其波函数的形式与经典价键结构存在对应关系,但由于轨道的离域,计算结果无法精确的给出经典化学键的描述。除了采用价键波函数直接求解薛定谔方程以获得价键理论相关信息外,另一种途径是通过轨道变换,从分子轨道理论计算结果获得某些价键理论的计算信息。这方面以多个研究小组发展的基于 CASSCF 波函数的 CASVB 方法为代表<sup>[16-20]</sup>。虽然 CASVB 方法可以部分得到价键理论的计算信息,但是由于轨道是非严格定域的,所得的化学成键信息不够明确。

基于严格定域非正交轨道的计算方法可归于第二类价键方法<sup>[5]</sup>。这类方法的优点是价键函数可以严格对应于经典价键结构。从历史上看,价键方法起源于 Heitler 和 London 对 H<sub>2</sub> 分子的量子力学处理,而后 Slater 和 Pauling 将其基本思想扩展至多原子分子体系。该方法将多电子波函数表达为价键结构的线性组合,价键结构则用具有电子配对成键意义的波函数,Heitler-London-Slater-Pauling (HLSP) 波函数来表达。在实际计算中,HLSP 波函数可进一步表示为基于原子轨道的 Slater 行列式的组合。采用非正交原子轨道 HLSP 波函数的价键理论方法称之为经典价键理论,通常称这一类方法为“纯”价键方法。相比于第一类现代价键理论,经典价键理论的优点体现为以下三点:(1) 由于价键轨道严格定域,价键结构可以和分子经典共振结构很好的对应,相比于 CASSCF 等多组态分子轨道方法数目众

多的电子组态行列式,我们可以用很紧凑的几个价键结构来描述体系的电子结构;(2) 经典价键理论对分子体系描述中考虑了共价结构和离子结构,因此可以很方便的考察某个或者某几个价键结构的能量随化学过程变化的情况;(3) 基于经典价键理论的从头算价键方法保留了经典价键理论的“共振”的概念,共振能的计算结果可以提供研究体系直观的化学成键性质描述。

Van Lenthe 等发展的价键自洽场(VBSCF)方法被认为是最早的现代“纯”价键计算方法<sup>[21,22]</sup>。VBSCF 方法将波函数表示为一系列价键结构的线性组合,根据不同的研究目的可以任意选取不同的价键结构并自由定义价键轨道,在极小化体系的总能量时价键结构组合系数和价键轨道同时优化。VBSCF 方法可以定性地描述化学键性质,但定量计算精度并不满意。

以 VBSCF 方法为基础,从头算价键方法的发展可分为两个方面:一方面,引入动态电子相关的描述,提高价键方法计算精度,这方面有两种现实可行的方法,一种是考虑价键轨道的弛豫作用,比如 Hiberty 等发展的呼吸轨道价键(Breathing Orbital Valence Bond, BOVB)方法<sup>[23-25]</sup>,另一种是引入更多的激发态价键结构。比如价键组态相互作用(Valence Bond Configuration Interaction, VBCI)方法<sup>[26,27]</sup>和价键微扰(Valence Bond PT2, VBPT2)方法<sup>[28]</sup>,在 VBSCF 波函数的基础上分别通过组态相互作用和微扰方法扩大价键本征方程的维数来提高计算精度。

另一方面,发展凝聚相体系的价键理论计算组合方法,扩展从头算经典价键方法的研究领域。随着计算机科学的发展和计算化学方法和程序的不断丰富,复杂体系在复杂环境中的模拟计算成为近年来理论化学研究的一个重要课题,价键理论方法面临着同样的挑战。结合可极化连续介质模型(polarizable continuum model, PCM)方法<sup>[29,30]</sup>和溶剂模型(solvation model) SM<sub>x</sub> (x = 1-8)方法<sup>[31-33]</sup>,我们小组先后发展了 VBPCM 方法<sup>[34]</sup>和 VBSP 方法<sup>[35]</sup>。此外,Shurki 等则发展了 VB/MM<sup>[36]</sup>和 DE-VB/MM 方法<sup>[37]</sup>用于生物体系的价键研究。

## 2 从头算经典价键方法

在价键理论中,体系波函数可表达为价键结构  $\Phi_k$  的线性组合<sup>[5]</sup>:

$$\Psi = \sum_K C_K \Phi_K \quad (1)$$

式子中  $C_K$  为第  $K$  个价键结构波函数  $\Phi_K$  的组合系数。

经典价键理论采用具有电子配对意义的 HLSP 函数来描述价键结构波函数  $\Phi_K$ , 其具体形式为:

$$\Phi_K = \hat{A} \Omega_K \Theta_K \quad (2)$$

式中  $A$  是反对称算符,  $\Omega_K$  是空间函数, 可以表示为单电子波函数的连续积:

$$\Omega_K = \phi_{k_1}(1) \phi_{k_2}(2) \cdots \phi_{k_N}(N) \quad (3)$$

其中  $\phi_{k_i}$  为第  $K$  个价键结构波函数的第  $i$  个价键轨道, 可以进一步表述为原子轨道的线性组合。其具体形式可见 2.1 节。

式(2)中的  $\Theta_K$  为自旋函数, 可表示为

$$\Theta_K = \prod_{i,j} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(i) \beta(j) - \alpha(j) \beta(i)] \prod_l \alpha(l) \quad (4)$$

式中  $(ij)$  对遍历所有  $m$  个成键电子对,  $l$  遍历所有剩余的未成对电子<sup>[38]</sup>。自旋函数保持不变, 不同的共振结构对应的价键波函数的差别仅在于空间函数部分。对一组单电子基, 线性无关的空间函数可以由标准 Young 表或者 Rumer 规则得到。给定一个轨道直积  $\Omega_K$ , 求出所有线性独立的自旋函数  $\Theta_K$  就可以得到价键波函数的完全集。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  $l$  为未配对电子的一个价键结构。

体系能量  $E$  和结构系数  $C$  可通过求解久期方程

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EMC} \quad (5)$$

得到, 其中  $\mathbf{H}$  和  $\mathbf{M}$  分别为体系的哈密顿矩阵和重叠矩阵, 可定义为:

$$H_{KL} = \langle \Phi_K | H | \Phi_L \rangle \quad (6)$$

$$M_{KL} = \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle \quad (7)$$

价键结构权重可以用 Coulson-Chirgwin 公式来计算<sup>[39]</sup>,

$$W_K = \sum_L C_K M_{KL} C_L \quad (8)$$

它反映了各价键结构在总波函数中占的比重, 是讨论波函数性质重要依据。

## 2.1 VBSCF 方法

Balint-Kurti 和 van Lenthe 等发展的价键自洽场 (VBSCF) 方法是一种非正交的多组态 (价键结构) SCF 方法<sup>[21, 22]</sup>。其价键波函数  $\Psi$  是一系列价键结构

的线性组合:

$$\Psi^{\text{VBSCF}} = \sum_K C_K^{\text{SCF}} \Phi_K^0 \quad (9)$$

价键结构的组合系数  $C_K^{\text{SCF}}$  和价键轨道同时优化, 使得体系的总能量最低。VBSCF 中的所有价键结构共用同一套价键轨道, 其轨道表述为原子轨道的线性组合:

$$\phi_i = \sum_{\mu} T_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (10)$$

VBSCF 方法与分子轨道的 CASSCF 方法类似。但 VBSCF 的价键轨道可以自由定义, 可采用非正交的杂化原子轨道和离域轨道。如果 VBSCF 方法考虑了所有的独立价键结构并且采用离域轨道, 其计算结果和相同的活性电子和空间的 CASSCF 方法是等价的。由于将体系波函数表示为价键结构的线性组合, 因此, VBSCF 方法主要描述了体系的静态电子相关效应。VBSCF 计算通常采用若干有研究意义的价键结构, 这使得 VBSCF 拥有比 CASSCF 更为紧凑的波函数。但是由于其没有包括动态相关效应, VBSCF 方法的定量计算结果不能让人满意。

## 2.2 BOVB 方法

基于 VBSCF 方法, Hiberty 等提出了 BOVB 方法<sup>[23-25]</sup>。BOVB 方法允许不同价键结构的价键轨道不完全相同。由于各个轨道可以根据各自所处价键结构的特点进行弛豫, BOVB 方法包括了部分动态相关能, 而这一部分相关能是描述化学键形成和断裂所需要的。从本质来讲, BOVB 是扩展了的 VBSCF 方法。以原子 A, B 之间形成单一共价键 A—B 为例, VBSCF 和 BOVB 的波函数可分别表达为:

$$\Psi^{\text{VBSCF}} = C_1 ( | \psi \bar{\psi} \varphi_a \bar{\varphi}_b | - | \psi \bar{\psi} \bar{\varphi}_a \varphi_b | ) + C_2 | \psi \bar{\psi} \varphi_a \bar{\varphi}_a | + C_3 | \psi \bar{\psi} \varphi_b \bar{\varphi}_b | \quad (11)$$

$$\Psi^{\text{BOVB}} = B_1 ( | \psi \bar{\psi} \varphi_a \bar{\varphi}_b | - | \psi \bar{\psi} \bar{\varphi}_a \varphi_b | ) + B_2 | \psi \bar{\psi} \varphi_a \bar{\varphi}_a | + B_3 | \psi \bar{\psi} \varphi_b \bar{\varphi}_b | \quad (12)$$

和式(11)相比, 式(12)中的离子结构采用了和共价结构不同的轨道独立优化。这样, 在不同价键结构中, 原本相同的轨道因为独立优化而变得不同, 产生了“呼吸”的作用。这种呼吸作用使 BOVB 计算级别相当于 VBSCF + 单 CI 激发, 由此引入了部分动态相关能。BOVB 方法可对价键轨道进行灵活定义以满足不同计算精度需要, 例如我们只考虑某些轨道的“呼吸”的作用或者对某些轨道采用离域描述。

和其他产生激发价键结构来考虑动态电子相关

的后 VBSCF 方法不同,BOVB 方法通过改进价键轨道的描述来部分考虑动态电子相关,因此 BOVB 方法仍然保留了价键波函数紧凑的特点。由于 BOVB 方法允许在 VBSCF 方法中相同的轨道不完全相同,这些轨道只有微小的差别,因此,在实际应用中,BOVB 方法存在收敛困难等问题。

### 2.3 VBCI 方法

吴玮和宋凌春等发展了 VBCI 方法<sup>[26,27]</sup>,其核心思想是在 VBSCF 波函数的基础上对利用组态相互作用(configuration interaction, CI)方法引入激发态波函数的方式考虑电子相关能,从而获得更精确可靠的定量计算结果。

VBCI 的计算是在 VBSCF 基础上进行的。首先计算得到基态 VBSCF 波函数:

$$\Psi^{\text{VBSCF}} = \sum_K C_K^{\text{SCF}} \Phi_K^0 \quad (13)$$

在 VBCI 方法中,VBSCF 轨道选为占据轨道,不再优化,VBCI 波函数由激发价键结构和基本价键结构(VBSCF 价键结构)组成:

$$\Psi^{\text{VBCI}} = \sum_K \sum_i C_{Ki} \Phi_K^i \quad (14)$$

系数  $C_{Ki}$  通过解广义本征方程得到。最终体系的能量:

$$E^{\text{VBCI}} = \frac{\sum_{K,L} \sum_{i,j} C_{Ki} C_{Lj} \langle \Phi_K^i | H | \Phi_L^j \rangle}{\sum_{K,L} \sum_{i,j} C_{Ki} C_{Lj} \langle \Phi_K^i | \Phi_L^j \rangle} \quad (15)$$

在 VBCI 方法中,VBSCF 轨道选为占据轨道,不再优化。为了构造激发态价键结构,我们需要价键空轨道,可以通过投影算符或者施密特正交化可以得到。在得到价键空轨道后,就可以通过把某些占据轨道  $\phi_i^A$  用空轨道  $\phi_a^A$  替换而得到激发态函数  $\Phi_K^i$ 。激发态函数  $\Phi_K^i$  相当于基态函数  $\Phi_K^0$  的扩展,而 VBCI 方法相当于基本 VB 函数的扩展调节。

在实际 VBCI 计算中,由于空轨道与被取代的占据轨道定域在相同的原子上,激发价键函数所描述的价键结构与基础价键结构相同。因此,虽然 VBCI 包括了所有允许的激发价键函数,但它对应的价键结构与 VBSCF 相同,仍然保持价键波函数形式紧凑物理意义明确的优点。如果激发价键函数只涉及到单重激发,则对应的是 VBCIS 方法;如果 CI 空间扩展到双重激发,则对应于 VBCISD 方法。应用表明,与 VBSCF 方法相比,VBCI 方法的计算精度有很大的提高,基本与 CCSD 方法相当。其主要缺陷是计算代价过大。

### 2.4 VBPT2 方法

吴玮和陈振华等发展了 VBPT2 方法<sup>[28]</sup>,将微扰理论引入从头算价键方法,其波函数由两部分组成:

$$\Psi^{\text{VBPT2}} = \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} \quad (16)$$

式中右边第一项是零级(VBSCF)波函数,第二项是一阶微扰波函数。由于高阶激发对一阶微扰没有贡献,微扰波函数可以简单表示为单电子和双电子激发波函数的线性组合的形式:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{R \in \text{VSD}} C_R^{(1)} \Phi_R \quad (17)$$

和 VBCI 方法相同,VBPT2 方法也是通过将占据轨道替换为空轨道的方式来产生激发态价键结构。在 VBPT2 中,价键轨道被分为三个空间:非活性轨道,活性轨道以及空轨道。非活性轨道是指在价键结构中总是双占据的轨道;活性轨道是除了非活性轨道外的占据轨道,但是在不同的价键结构中可能是双占据、单占据、或者是未占据;空轨道是在 VBSCF 中没有电子占据的轨道,用于构造激发态。非活性轨道和空轨道在各自空间内都正交;活性轨道之间保持非正交,但是活性轨道空间和非活性以及空轨道空间通过 Schmidt 正交化保持正交。

VBPT2 方法由 VBSCF 计算使用的很少的价键结构集出发,通过 VBSCF 计算的密度矩阵引入了广义的 Fock 矩阵,然后构造了 Møller-Plesset (MP) 类型的零级哈密顿量。VBPT2 的一级校正波函数展开为单双激发价键结构的线性组合。这些激发价键结构中的虚轨道正交于占据轨道。通过将激发结构对波函数的贡献收缩到基本的 VBSCF 结构中,从而保持其波函数的紧凑性。VBPT2 的测试结果与 VBCI 和分子轨道理论中的 MRPT 和 MRCI 方法的结果一致。而与 VBCI 方法相比,VBPT2 的计算量要小很多。VBPT2 是一种有很大潜力的后 VBSCF 方法,我们还发展了激发空间的内收缩技术,使用该技术能够进一步减小 VBPT2 方法的计算量,其后续改进工作还在进行中。

## 3 从头算价键组合方法

发展从头算组合价键方法并开展复杂溶剂环境中化学反应的研究,对扩展价键方法的研究范围,研究复杂体系反应性质和规律具有重要的意义。

### 3.1 VBPCM 方法

可极化连续介质模型(polarizable continuum model, PCM)是目前影响最大使用最为广泛的隐含溶剂化模型方法<sup>[29,30]</sup>。在连续介质模型中,溶剂被

看作为连续均匀的介质,它的性质用介电常数来表达。溶质分子的电荷分布在其周围产生电场,这个电场极化周围的溶剂分子。溶质的电荷分布和因为溶剂分子被极化所产生的电场之间的相互作用通过引入一个相互作用的势能算符并以自洽反应场(SCRF)来迭代求解。

吴玮和宋凌春等发展了VBPCM方法<sup>[34]</sup>,在VBPCM方法中,PCM对体系的贡献以单电子积分的形式加入价键计算积分中,VB波函数 $\Psi$ 中的各个价键结构波函数的相互作用和优化在溶剂分子的极性场下进行。在VBPCM方法中,如果我们忽略溶质溶剂分子之间的非静电相互作用,那么由体系电子引起的极化自由能可表示为:

$$G^{\text{SOL}} = \frac{1}{2} \langle \Psi^{\text{VBPCM}} | V^{\text{PCM}} | \Psi^{\text{VBPCM}} \rangle \quad (18)$$

上式中1/2系数是因为含有溶剂化相互作用项的薛定谔方程是非线性的方程,体系只获得和波函数有关的溶剂化相互作用能的一半,其余一半则是消耗在了溶剂分子的极化上。

VBPCM的计算流程为:

- (1) 计算气相下的VBSCF波函数和密度,作为VBPCM的初始猜测。
- (2) 利用(1)步得到的密度代入PCM模块中求得有效单电子积分。
- (3) 将有效单电子积分并入气相哈密顿,并做一次VBSCF迭代,得到新的价键波函数和密度。
- (4) 重复步骤(2)和(3)直到前后两次计算的VBPCM能量差小于某个阈值。

### 3.2 VBSM方法

由Truhlar和Cramer等发展的SM $x$ ( $x=1-8$ )溶剂模型方法是一种基于Generalized-Born(GB)方程的隐含溶剂化方法<sup>[31-33]</sup>。该方法大量引入了含有经验半经验的参数的公式来表述并计算原子净电荷、 $G_{\text{CDS}}$ 、Born半径,以达到精确重现溶剂化能等一系列关键数据的目的。通过对GB/SA方法的诸多改进,SM $x$ 溶剂化模型方法取得了相当的成功并被认为是最著名且应用广泛的GB方法。如果忽略在溶液环境下溶质分子几何构型的变化以及从气相和液相标准状态下浓度的变化,溶剂化自由能定义为:

$$\Delta G_s = \Delta E_e + G_p + G_{\text{CDS}} \quad (19)$$

$\Delta E_e$ 是溶质分子几何构型不变的情况下,从气相和液相溶质分子内部电子能量的变化(在不同的环境下溶质分子波函数改变所带来的能量的变化), $G_{\text{CDS}}$ 是和溶质分子的几何构型和原子种类,溶剂种类有

关的非静电相互作用项, $G_p$ 是溶质溶剂分子的极化自由能。在SM $x$ 中 $G_p$ 由参数 $\gamma_{kk}$ 和原子净电荷决定,而前者只和溶质分子的几何构型,溶剂种类有关。

吴玮,苏培峰和Truhlar等发展了VBSM方法<sup>[35]</sup>,该方法核心思想就是在SM $x$ 计算参数的基础上利用价键方法计算原子净电荷,从而获得当前价键波函数描述的体系溶剂化自由能。根据SM $x$ 模型和VBSCF计算本身特点,VBSM的计算流程为:

- (1) 计算SM $x$ 模型需要的参数。
- (2) 计算气相下的VBSCF波函数。
- (3) 利用当前的价键波函数密度计算原子净电荷,并算得 $\Delta G_{\text{EP}}$ 。
- (4)  $\Delta G_{\text{EP}}$ 代入自洽场中优化,求得相应的价键波函数和溶剂自由能。

从理论框架上来讲,VBPCM和VBSM方法都是在常规价键能量计算的基础上加入考虑了溶剂效应的极化自由能,这个能量取决于当前的价键波函数。不同点在于VBPCM方法在价键自洽场计算出当前密度矩阵后利用GAMESS程序得到考虑了溶剂效应的单电子积分,尔后加入现有的价键计算积分之中。而VBSM方法是利用当前密度矩阵求出原子净电荷,而后得到溶剂极化自由能,从而植入价键计算流程中。实际的测试计算表明这两个方法的计算精度差不多,对Menshurkin反应和 $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}^-$ 等同 $\text{S}_\text{N}2$ 反应的研究表明VBSM和VBPCM计算的能量和波函数均很接近。由于SM $x$ 模型方法考虑了第一溶剂化层效应,因此在某些需要考虑溶质溶剂短程相互作用的体系时,VBSM相比于VBPCM方法有一定优势。

### 3.3 VB/MM方法

组合量子力学和分子力学(QM/MM)方法作为研究复杂体系的主要计算模拟手段,可以在原子和分子水平上深入探讨复杂体系的结构,动力学特征和反应机理。在QM/MM方法中,体系的活性中心采用量子力学方法,而其他区域采用分子力学方法。这样既保留了量子力学的精确性又利用了分子力学的高效性。Shurki等人发展的VB/MM方法<sup>[36]</sup>是一种将价键方法和分子力学(MM)方法结合的组合方法,其核心思想来源于Warshel等发展的经验价键方法EVB<sup>[40]</sup>。VB/MM用从头算价键方法处理大体系中的活性中心,环境部分用MM处理,藉此将价键推广至生物大分子体系。VB/MM哈密顿表示为

$$H^{VB/MM} = H^I(VB) + H^O(MM) + H^{I,O}(VB/MM) \quad (20)$$

上式中上标 I 和 O 分别表示体系的内层(活性中心)和外层(环境),分别用价键和分子力学方法处理;右边第一项表示用价键方法处理的活性中心的哈密顿,第二项表示周围用 MM 处理的环境的势场,第三项表示内外层之间的相互作用。

VB/MM 方法成功将从头算价键方法的应用推广至生物大分子体系,非对角元的处理方法也避免了经验参数和拟合参数的引入,能够提供从头算价键波函数。最近,Shurki 等又开发了新的密度嵌入式 VB/MM( DE-VB/MM)<sup>[37]</sup>,将内外层之间的静电相互作用作为有效单电子哈密顿引入总哈密顿矩阵,从而在价键波函数的优化过程中考虑了内外层之间的静电相互作用影响。

#### 4 从头算价键理论方法发展趋势

作为一种和分子轨道理论并行的量子化学方法,价键理论计算具有许多分子轨道理论不可代替的优点。经典价键理论采用定域非正交价键轨道和共振的概念,使其对化学分子体系的波函数描述非常紧凑并贴近传统的化学直觉与概念,容易为人接受。现代经典价键理论在经典价键理论基础上,引入合理有效的计算方法,极大的改善价键计算的精度和效率。BOVB,VB CI 和 VBPT2 利用各自的方法不同程度地引入了动态相关能,提高了定量计算的精度。与此同时,一系列新的价键组合方法,VBPCM,VB SM 和 VB/MM 等在从头算价键的水平上结合了溶剂化模型和分子力场方法,拓展了从头算价键的应用范围。

经过过去 20 多年的发展,价键理论计算方法已经可以满足人们对简单分子体系的研究,但是如何应用于复杂体系和精确的计算,是今后价键理论研究的关键,可能的课题包括:(1)高精度从头价键计算。从计算精度来讲,从头算价键方法计算的相对能量已经能和耦合簇方法相比,今后要进一步发展从头算后 VBSCF 方法,在绝对能量计算结果上也能达到高精度分子轨道方法和密度泛函理论方法的水平。(2)杂化价键计算方法。以价键波函数作为出发点,与其他计算方法结合,发展新方法。例如与量子蒙特卡罗方法结合,能对动态电子相关有更好的描述;另一方面,与分子力学和溶剂化模型方法的进一步结合,将可以扩展价键方法的研究领域,比如酶催化、药物设计、蛋白质、自组装和溶液体系的动力

学研究等热点领域。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Shaik S, Hiberty P C. Valence Bond Theory, Its History, Fundamentals, and Applications: A Primer. In Rev. Comput. Chem( Eds. Lipkowitz K B, Thomas R L, Cundari). New York: Wiley-VCH, 2004, Vol. 20, 1—100
- [ 2 ] Shaik S. J. Am. Chem. Soc., 1981, 103: 3692—3701
- [ 3 ] Cooper D L, Gerratt J, Raimondi M. The Spin-Coupled Valence Bond Theory of Electronic Structure. in Valence Bond Theory and Chemical Structure( Eds. Klein D J, Trinajstić N). Amsterdam: Elsevier, 1990. 287—349
- [ 4 ] Shaik S, Hiberty P C. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2011, 1: 18—29
- [ 5 ] Wu W, Su P, Shaik S, Hiberty P C. Chem. Rev., 2011, 111: 7557—7593
- [ 6 ] Goddard W A III. Int. J. Quant. Chem., 1969, 4: 593—600
- [ 7 ] Goddard W A III, Harding L B. Annu. Rev. Phys. Chem., 1978, 29: 363—396
- [ 8 ] Goddard W A III. Phys. Rev., 1967, 157: 81—93
- [ 9 ] Bobrowicz F W, Goddard W A III. The Self-Consistent Field Equations for Generalized Valence Bond and Open-Shell Hartree-Fock Wavefunctions. in Modern Theoretical Chemistry: Methods of Electronic Structure Theory ( Ed. Schaefer H F III). New York: Plenum Press, 1977, Vol. 3, Chap. 4: 79—127
- [ 10 ] Goddard W A III, Dunning T H, Hunt W J, Hay P J. Acc. Chem. Res., 1973, 6: 368—376
- [ 11 ] Gerratt J, Cooper D L, Karadakov P B, Raimondi M. Chem. Soc. Rev., 1997, 26: 87—100
- [ 12 ] Sironi M, Raimondi M, Martinazzo R, Gianturco F A. Recent Developments of the SCVB Method. in Valence Bond Theory ( Ed. Cooper D L). Amsterdam: Elsevier, 2002. 261—277
- [ 13 ] Cooper D L, Gerratt J, Raimondi M. Modern Valence Bond Theory. in Adv. Chem. Phys( Ed. Lawley K P). 1987, Vol. 69: 319—397
- [ 14 ] Cooper D L, Gerratt J, Raimondi M. Chem. Rev., 1991, 91: 929—964
- [ 15 ] Gerratt J. General Theory of Spin-Coupled Wave Functions for Atoms and Molecules. in Adv. At. Mol. Phys( Eds. Bates D R, Esterman I). Academic Press, 1971, Vol. 7, 141—221
- [ 16 ] Kimihiko H, Haruyuki N, Kenichi N, Michel D J. Chem. Phys., 1996, 105: 9227—9239
- [ 17 ] Chen H, Ikeda-Saito M, Shaik S. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 14778—14790
- [ 18 ] Thorsteinsson T, Cooper D L. An Overview of the CASVB Approach to Modern Valence Bond Calculations. in Quantum Systems in Chemistry and Physics. Volume 1: Basic Problems and Models Systems( Eds. Hernández-Laguna A, Maruani J, McWeeny R, Wilson S). Dordrecht: Kluwer, 2000. 303—326
- [ 19 ] Cooper D L, Thorsteinsson T, Gerratt J, Per-Olov L. Modern VB Representations of CASSCF Wave Functions and the Fully-Variational Optimization of Modern VB Wave Functions Using the

- CASVB Strategy. in *Adv. Quant. Chem.*, Academic Press, 1998. Vol. 32, 51—67
- [20] Cooper D L, Karadakov P B, Thorsteinsson T. Modern Valence Bond Description of Gas-Phase Pericyclic Reactions. in *Valence Bond Theory* (Ed. Cooper D L). Amsterdam: Elsevier, 2002. 41—53
- [21] van Lenthe J H, Balint-Kurti G G. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 76: 138—142
- [22] van Lenthe J H, Balint-Kurti G G. *J. Chem. Phys.*, 1983, 78: 5699—5713
- [23] Hiberty P C, Shaik S. *Theor. Chem. Acc.*, 2002, 108: 255—272
- [24] Hiberty P C, Humbel S, Byrman C P, van Lenthe J H. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101: 5969—5976
- [25] Hiberty P C, Flament J P, Noizet E. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 189: 259—265
- [26] Wu W, Song L, Cao Z, Zhang Q, Shaik S. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106: 2721—2726
- [27] Song L, Wu W, Zhang Q, Shaik S. *J. Comput. Chem.*, 2004, 25: 472—478
- [28] Chen Z, Song J, Shaik S, Hiberty P C, Wu W. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113: 11560—1569
- [29] Tomasi J, Persico M. *Chem. Rev.*, 1994, 94: 2027—2094
- [30] Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. *Chem. Rev.*, 2005, 105: 2999—3094
- [31] Cramer C J, Truhlar D G. *Chem. Rev.*, 1999, 99: 2161—2200
- [32] Kelly C P, Cramer C J, Truhlar D G. *J. Chem. Theory Comput.*, 2005, 1: 1133—1152
- [33] Marenich A V, Olson R M, Kelly C P, Cramer C J, Truhlar D G. *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, 3: 2011—2033
- [34] Song L, Wu W, Zhang Q, Shaik S. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108: 6017—6024
- [35] Su P, Wu W, Kelly C P, Cramer C J, Truhlar D G. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112: 12761—12768
- [36] Shurki A, Crown H A. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 23638—23644
- [37] Sharir-Ivry A, Crown H A, Wu W, Shurki A. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112: 2489—2496
- [38] Pauncz R. *Spin Eigenfunctions*. New York: Plenum Press, 1979
- [39] Chirgwin B H, Coulson C A. *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A*, 1950, 201: 196—209
- [40] Aqvist J, Warshel A. *Chem. Rev.*, 1993, 93: 2523—2544