

从头算价键理论的研究进展

吴 玮*, 郑培锐

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

摘要: 作为现代化学键理论之一, 价键理论为分子电子结构性质和化学反应机理提供了直观的化学图像理解. 虽然当前分子轨道理论占据着量子电子结构研究的主导地位, 但是随着计算机运算能力的迅速提升以及量子理论计算算法的日益完善, 从头算价键理论重新引起了人们的重视. 本文简要回顾了 40 年来从头算价键理论方法所取得的突破, 着重阐述厦门大学化学键理论研究团队在这一领域取得的研究进展. 首先介绍早期从头算价键理论方法的发展历史; 然后讨论从头算价键理论中的计算方法, 包括最基本的价键自洽场方法, 在此基础上考虑动态电子相关的价键计算方法, 以及溶液环境下的计算方法; 最后简要介绍价键理论中的矩阵元计算方法以及国际上具有重要影响的从头算价键程序, 并展望未来发展方向.

关键词: 价键理论; 矩阵元计算; 计算程序; 从头算; 化学键理论

中图分类号: O 641.12

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2021)02-0160-09

建立在量子力学基础上的现代化学键理论可以分为两类: 一类是基于离域分子轨道的分子轨道理论, 另一类是基于定域原子轨道的价键理论. 这两类方法几乎同时发展于 20 世纪 20 年代, 在发展的早期 30 年间, 价键理论由于其电子两两配对形成化学键的概念与经典的化学键思想吻合, 在化学键本质研究中扮演着主要角色. Pauling 应用他自己发展的共振论, 通过共价-离子叠加、共振、杂化等概念, 成功地解释了当时几乎所有分子的化学键性质^[1-2]. Wheland 应用共振论讨论了有机化学的诸多化学反应^[3]. 然而自 20 世纪 50 年代以来, 从头算水平的分子轨道理论迅速占据了化学键理论研究的主导地位, 经过 70 多年的发展取得了巨大成功, 分子轨道理论几乎成为量子化学波函数方法的代名词. 基于正交分子轨道的量子化学计算方法非常丰富, 包括了基于单参考的波函数方法和多参考波函数方法. 这些计算方法已经可以满足不同计算精度和不同分子体系复杂性的要求. 此外, 基于 Kohn-Sham 轨道的 KS-DFT (Kohn-Sham density functional theory) 方法由于其计算代价的经济性和可接受的计算精度的优点而广受欢迎, 特别是在生物化学和材料科学等学科领域^[4-5]. 相比之下, 由

于采用原子轨道作为单电子函数, 以及复杂的体系多电子波函数表达形式, 价键理论方法的计算量非常巨大, 价键理论的从头算应用研究几乎不现实. 庆幸的是, 随着计算机科学技术的发展, 高性能科学计算能力不断提高, 价键理论从头算已经成为可能. 自 20 世纪 70 年代以来, 从头算价键理论方法的发展开始引起人们的兴趣, 采用价键结构作为组态函数的多电子理论方法陆续被提出, 基于价键理论的量子化学计算应用逐渐丰富. 本文对过去 40 年来从头算价键理论的研究进展进行简要的回顾, 侧重于计算方法和算法的发展, 特别是厦门大学化学键理论研究团队(下文称本团队)的研究工作.

1 价键理论中的多电子波函数

价键理论的发展可追溯到 1916 年 Lewis^[6] 发表的著名论文, 在论文中 Lewis 提出了电子配对的概念. 随着量子力学的诞生, Heitler 和 London^[7] 在 1927 年首次将量子理论应用于氢分子. 随后 Slater^[8-9] 以行列式的形式描述价键函数, 并推广到多电子分子体系. 与此同时, Pauling^[1-2] 发展了多原子分子量子理

收稿日期: 2020-09-29 录用日期: 2020-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(21733008, 21973077)

* 通信作者: weiwu@xmu.edu.cn

引文格式: 吴玮, 郑培锐. 从头算价键理论的研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2021, 60(2): 160-168.

Citation: WU W, ZHENG P K. Progress in *ab initio* valence bond theory[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2021, 60(2): 160-168. (in Chinese)



论,建立了 Lewis 的化学键理论与量子力学间的联系,并提出了一系列重要的化学键概念,包括价键结构共振、轨道杂化等. 由于 Heitler、London、Slater 和 Pauling 在早期对价键理论发展的贡献,价键理论中的多电子波函数通常称为 HLSP (Heitler-London-Slater-Pauling) 函数.

由于价键理论选用定域形式的原子轨道作为分子体系的单电子函数,采用对应于经典价键结构的波函数作为多电子波函数的态函数,计算结果与经典化学键理论建立联系,可以直接为化学家提供直观的化学图像解释. 然而,由于不同原子之间原子轨道的非正交性,从头算水平下的价键理论方法的数学形式相当复杂. 在从头算分子轨道理论中,最简单的计算方法是 Hartree-Fock 方法^[8,10-11],其波函数表示为一个 Slater 行列式. 然而,即使在价键理论计算中只采用一个价键结构,其 Slater 行列式的个数是 2^m ,其中 m 为价键结构中的共价键个数,即价键理论方法属于多行列式的波函数方法. 因此,相比于单参考的分子轨道理论计算方法,入门级的价键理论计算代价非常高. 鉴于此,虽然价键理论在早期的发展非常成功,但在追求复杂分子体系精确计算的今天,仍无法直接应用于开展电子结构理论从头算研究.

除了 HLSP 函数的行列式展开数目随分子的成键数呈指数增长而导致的计算困难,即所谓 2^m 困难外,价键理论计算的第二个困难是由于不同原子间的轨道不正交导致的一个轨道积分包括 $N!$ 项的基函数积分,即所谓的“ $N!$ 困难”.

显而易见,克服第一困难的直接方法是回避 HLSP 函数,采用其他简单的多电子函数形式. Goddard 在 20 世纪 70 年代发展了广义价键 (generalized valence bond, GVB) 方法^[12-17]. 通过轨道的强正交条件,并选用极少的组态函数简化计算. 随后,他们进一步简化体系波函数,只考虑一个组态函数,称为 GVB-PP (generalized valence bond-perfect pairing) 方法. GVB-PP 方法采用离域的原子轨道,即虽然轨道保持原子轨道的形式主要定域在特定的原子上,但其他原子的基函数仍然有微小的贡献. 这类轨道称为重叠加强轨道 (overlap-enhanced orbital, OEO). 由于轨道的离域, GVB-PP 方法将离子结构的贡献隐性地包括在体系的多电子波函数内. 进而通过将 GVB-PP 波函数表示为双占据自然轨道的 Slater 行列式, GVB-PP 方法巧妙地克服了由非正交轨道引起的“ $N!$ 困难”.

Gerratt、Raimondi 和 Cooper 发展了自旋耦合价键 (spin-coupled valence bond, SCVB) 方法^[18-24]. 该

方法采用 HLSP 函数作为波函数,与 GVB 方法相似,价键轨道选用 OEO 形式,但是解除了轨道的强正交条件;选用一个电子轨道组态,但包括所有的电子自旋耦合方式,即考虑了所有的共价键结构. 和 GVB 方法相似,由于选用 OEO 轨道形式, SCVB 波函数隐性地包括了离子结构的贡献. SCVB 方法的后续发展包括多组态的 SCVB 方法和微扰理论的应用^[25-26].

因为选用 OEO 轨道, GVB 和 SCVB 方法的波函数无需包括离子结构的 HLSP 函数,所以可以有相当紧凑的多电子波函数形式. 然而这种波函数的选用偏离了早期价键理论的初衷,特别是共振论,因为共价-离子共振是共振论中一个最重要的概念. 人们通常将采用 OEO 形式的方法称为现代价键理论,以区别于早期的价键理论方法. 为了在从头算水平上忠实地描述早期的价键理论,必须采用严格定域的原子轨道,将价键轨道展开为以特定原子(或碎片)为中心的基函数的线性组合,这类轨道称为杂化原子轨道 (hybrid atomic orbital, HAO). 基于 HAO 的价键理论从头算方法通常称从头算经典价键 (*ab initio* classical valence bond) 理论. 需要指出的是,现代价键方法和经典价键方法各有特点,在具体计算应用中,必须根据不同的研究动机选用不同的研究方法^[27-29].

由 Mo 等^[30-35]发展的块定域波函数 (block-localized wavefunction, BLW) 是一种极简的价键理论方法. BLW 方法根据研究目的将分子分为不同的块,轨道定域于特定的块上,同一块上的轨道相互正交,而不同块之间的轨道不正交. BLW 方法的多电子波函数采用一个 Slater 行列式,回避了 HLSP 函数的多行列式困难;同时利用轨道的定域性使得 BLW 函数对应于特定的价键结构. 相比于采用 HLSP 函数的价键方法, BLW 方法的计算代价很低,可以应用于大分子体系,目前已广泛应用于分子电子转移等问题的研究^[34,36-38].

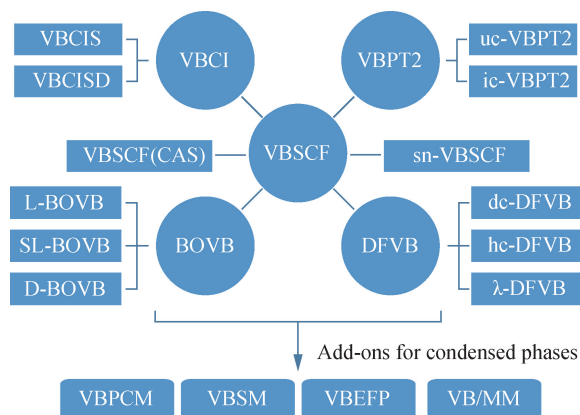
Gallup 等^[39]提出基于对称群投影算符的表函数作为体系多电子波函数. 一个表函数表示为若干个行列式的线性组合,且对应于经典价键结构. 由于构造表函数所需的行列式个数远小于 HLSP 函数所需的数目,表函数方法的计算量小于基于 HLSP 函数的价键计算方法. 遗憾的是,虽然表函数一一对应于 HLSP 函数,但是不等同于 HLSP 函数,其计算结果无法严格描述经典价键理论.

简要地说,价键理论方法中的多电子波函数分为两类:一类是忠实于描述经典价键理论的 HLSP 函数,另一类是为了回避 HLSP 函数的复杂性选用的其

他简单函数形式. 在下文中, 主要讨论基于 HLSP 函数的价键理论计算方法.

2 价键理论计算方法

由于从头算价键理论方法数学形式的复杂性, 其发展非常缓慢, 相关计算应用也无法和分子轨道理论方法相比. 然而, 作为量子化学的波函数方法, 采用与分子轨道理论中相似的处理策略, 价键理论同样拥有对应的计算方法. 在这一节中简要地介绍目前已有的价键理论从头算方法, 包括价键自洽场(valence bond self-consistent field, VBSCF)、呼吸轨道价键(breathing orbital valence bond, BOVB)、价键组态相互作用(valence bond configuration interaction, VBCI)、价键二阶微扰理论(valence bond second-order perturbation theory, VBPT2)、密度泛函价键(density functional valence bond, DFVB), 以及溶液环境下的价键理论计算方法. 图 1 所示为目前可用于实际化学问题研究的价键计算方法.



VBSCF(CAS), 完全活性空间价键自洽场; VBPCM, 价键极化连续模型; VBSM, 价键溶剂化模型; VBEFP, 价键有效碎片势; VB/MM, 价键理论/分子力学; L, localized; D, delocalized; SL, split; uc, uncontracted; ic, internally contracted; sn, seniority number; dc, dynamic corrected; hc, Hamiltonian-corrected.

图 1 可用的经典价键方法

Fig. 1 Available classical valence bond methods

2.1 VBSCF 方法

在 20 世纪 70 年代由 van Lenthe 和 Balint-Kurti^[40-41]发展的 VBSCF 方法被视为是首个从头算经典价键方法. 在 VBSCF 方法中, 体系多电子波函数轨道采用基于 HAO 的 HLSP 函数, 一个 HLSP 函数对应于一个经典价键结构, 轨道系数和结构系数同时

优化以获取最低的体系总能量. VBSCF 方法的数学形式与分子轨道理论的多组态自洽场(multi-configuration self-consistent field, MCSCF)方法相似, 区别在于前者采用由非正交原子轨道构造的 HLSP 函数, 而后者采用基于正交分子轨道的组态函数(configuration state function, CSF). 当体系多电子波函数选取所有线性独立的 HLSP 函数且价键轨道为 OEO 时, VBSCF 波函数完全等价于分子轨道理论的完全活性空间自洽场(complete active space self-consistent field, CASSCF)波函数^[42].

2.2 BOVB 方法

与 CASSCF 方法相似, VBSCF 方法缺少对电子动态相关效应的描述. 20 世纪 90 年代, Hiberty 等^[43-45]发展了 BOVB 方法. 该方法选用了与 VBSCF 方法相同的 HLSP 函数构造体系多电子波函数, 但是与 VBSCF 不同的是, 每个 HLSP 函数都有各自的优化价键轨道. 例如对于氟分子, 共价结构的成键轨道与离子结构中阴离子的双占据轨道不完全相同, 即在这两个轨道的基函数展开中, 相同基函数的展开系数可以不完全相同. 由于 BOVB 方法中轨道的优化考虑了各价键结构中轨道的极化, 具有更高的优化自由度, BOVB 的体系能量包括部分动态相关, 特别是与化学键直接相关的动态相关能. BOVB 方法包括不同计算级别, 如 L-BOVB、D-BOVB 和 SL-BOVB 等^[45]. BOVB 方法在不增加多电子波函数形式复杂性的前提下, 极大程度地提高了 VBSCF 方法的计算精度. 由于在 VBSCF 计算中的同一个轨道在 BOVB 中的不同结构可以有不同的优化系数, 这个自由度常导致 BOVB 计算中的收敛困难, 在实际计算中应小心处理.

2.3 VBCI 方法

在分子轨道理论中, 通过引入激发组态的后自洽场方法可以有效地描述电子动态相关, 最重要的后自洽场技术包括组态相互作用、微扰方法和耦合簇方法. 本团队将组态相互作用方法应用于价键理论, 提出了 VBCI 方法^[46-47]. 在 VBCI 方法中, 为了涵盖电子动态相关, 引入激发 HLSP 函数. 激发 HLSP 函数由 VBSCF 的 HLSP 函数(称基础 HLSP 函数)产生, 其中基础 HLSP 函数的价键轨道(称为占据轨道)被价键空轨道替代. 虽然在 VBSCF 计算中, 引入价键空轨道用于轨道优化, 但是 VBSCF 能量不受空轨道定义的影响, 然而不同定义的价键空轨道将得到不同的后价键自洽场(post-VBSCF)波函数, 最后决定 post-

VBSCF 的计算结果. 为此需要定义价键空轨道, 在 VBCI 方法中空轨道通过轨道投影算符对角化得到. 为了获得严格对应于经典价键结构的激发 HLSP 函数, 与价键占据轨道一样, 价键空轨道是严格定域在原子上的, 定域在同一原子上的空轨道和占据轨道相互正交, 而属于不同原子的轨道不正交. 不同于分子轨道理论的组态相互作用方法, VBCI 波函数仅包括同一原子内的占据轨道到空轨道的激发. 一旦构造完成激发 HLSP 函数及其 Hamiltonian 矩阵计算, 通过求解久期方程就可以得到 VBCI 能量. 目前 VBCI 方法包括单重电子激发的 VBCIS 方法和同时单双重电子激发的 VBCISD 方法. 测试结果表明, VBCIS 方法的精度与 BOVB 方法一致, 而 VBCISD 方法与单双重激发耦合簇 (coupled-cluster singles and doubles, CCSD) 方法相当.

2.4 VBPT2 方法

量子化学中的微扰理论是一种经济有效的描述动态相关的计算手段. 本团队将微扰理论应用于价键理论计算, 提出了 VBPT2 方法^[48-49]. 在 VBPT2 方法中, VBSCF 波函数作为零级参考函数, 将一级校正波函数表示为单双重激发 HLSP 函数的线性组合, 应用 Rayleigh-Schrödinger 微扰理论, 计算得到 VBPT2 的体系能量和相应波函数. 与 VBCI 方法不同, 为了追求计算效率, VBPT2 方法中空轨道是全离域的, 与所有占据价键轨道正交. 因此, VBPT2 中的激发 HLSP 函数不严格对应于经典价键结构.

目前存在两个不同版本的 VBPT2 方法, 早先的版本是通过基础 HLSP 函数的激发定义体系的一级校正波函数. 近年来, 本团队发展了价键理论的约化密度矩阵方法^[49-52], 应用内收缩技术, 将约化密度算法作用于体系 VBSCF 波函数获取一级校正波函数. 基于内收缩的 VBPT2 方法具有更高的计算效率, 计算精度与前者一致. 如同 VBSCF 与 CASSCF 之间的关系, 当计算包括所有线性独立的价键结构且选取 OEO 轨道时, VBPT2 与完全活性空间二阶微扰理论 (complete active space second-order perturbation theory, CASPT2)^[53] 完全等价. 在实际计算中, 选用紧凑的 VBSCF 波函数所获得的 VBPT2 计算结果具有与 CASPT2 一致的计算精度.

2.5 DFVB 方法

KS-DFT 是当前最成功的量子电子结构理论计算方法之一. 相比于 Hartree-Fock 方法, KS-DFT 方法以相同的计算量实现了对体系电子动态相关的描

述^[4-5]. 然而, 由于采用单行列式形式, KS-DFT 仍然无法正确地描述体系的静态相关. 显然, 将 KS-DFT 与 VBSCF 方法结合有望同时获得对体系静态和动态相关的合理描述. 本团队先后提出了 VBDF(s)^[54-57]、VB-DFT^[58] 和 DFVB^[59-61] 等方法, 其中 VBDF(s) 是 Hückel 型半经验价键方法, 经验参数由 DFT 计算获得. VB-DFT 方法通过芯价分离, DFT 用于体系芯部分的计算, 而成键价电子采用价键理论方法处理. DFVB 方法通过 VBSCF 计算获得体系波函数和包括静态相关的体系总能量, 采用 KS-DFT 计算体系动态相关能, 目前包括不同的处理方案: dc-DFVB^[59]、hc-DFVB^[60] 和 λ -DFVB^[61]. 测试计算表明, 最新发展的 λ -DFVB 方法的计算精度与 CASPT2 方法相当.

2.6 溶液环境下的价键理论计算方法

作为量子化学的波函数方法, 价键理论方法提供了以 HLSP 函数为态函数的多电子波函数. 与分子轨道理论方法相似, 结合溶剂模型理论方法, 价键理论可以实现在溶液环境下的量子化学计算. 本团队结合极化连续模型 (polarizable continuum model, PCM) 提出了 VBPCM 方法^[62], 结合基于广义波恩近似的溶剂化模型 (solvation model, SM) 发展了 VBSM 方法^[63], 结合有效碎片势 (effective fragment potential, EFP) 发展了 VBEFP 方法^[64], 其中 VBPCM 和 VBSM 属于隐性溶剂模型方法, 而 VBEFP 方法是显性溶剂模型方法. 在组合量子力学和分子力学框架下, 本团队发展了 VB/MM 方法^[65]. 价键理论不仅与分子轨道理论方法一样, 可以处理体系基态的溶剂化效应, 同时可以描述溶剂对各个经典价键结构的影响.

3 价键理论方法中的矩阵元计算

在从头算价键理论方法中, 体系波函数表示为 HLSP 函数的线性组合. 为了计算体系总能量和各类性质, 需要计算 HLSP 函数之间的 Hamiltonian 和重叠矩阵元. 在 VBSCF 和 BOVB 方法中, 价键轨道的优化需要矩阵元的梯度和 Hessian 矩阵. 此外, post-VBSCF 方法的计算涉及基础 HLSP 函数与激发 HLSP 函数间矩阵元的计算.

如上文所述, 从头算价键理论的两大困难包括: 基于 HLSP 函数的价键理论天然属于多参考波函数方法; 采用原子轨道导致轨道的不正交性. 前者类似于 CASSCF 方法, 计算标度远高于基于单参考的分子轨道波函数方法; 而更为严重的是, 轨道的不正交性导致行列式矩阵元的计算不能应用 Condon-Slater 规

则,产生所谓的“ $N!$ 困难”.为了克服直接展开方法的“ $N!$ 困难”,传统的计算方法于 20 世纪 50 年代由 Löwdin 提出^[66],随后方法得到不同程度的改进^[50-51,67-70].

20 世纪 80 年代,人们试图在量子化学的多电子酉群方法(unitary group approach,UGA)和对称群方法(symmetric group approach,SGA)框架内解决“ $N!$ 困难”,McWeeny^[67]和张乾二等^[68-69,71]同时提出了基于对称群表示理论的无自旋价键理论方法,应用标准投影算符构造体系多电子波函数,克服传统方法的 2^m 行列式困难.进而本团队在 20 世纪 90 年代提出了对不变式行列式(paired-permanent-determinant,PPD)方法^[69,72].在该方法中,对于一个给定的方阵,PPD 的定义类似于行列式,包括与行列式完全相同的 $N!$ 项矩阵元乘积,它们的区别在于每一项的系数,其中 PPD 的展开系数由对称群的不可约表示矩阵元决定.一个 HLSP 函数表示为一个 PPD 函数,其计算通过类似于行列式的拉普拉斯展开进行.虽然 PPD 方法的数学形式紧凑,但是在实际计算中拉普拉斯展开并不是一个有效的算法.

如果说从头算价键理论中的矩阵元计算相当耗时,那么能量梯度和 Hessian 的计算更加困难.传统的方法是应用广义 Brillouin 定理^[73],将梯度表示为价键结构与激发价键结构之间的矩阵元计算.本团队提出了基于广义 Fock 矩阵的能量对轨道系数的梯度计算解析方法^[70],将行列式间的矩阵元的梯度计算标度降到 m^4 ,其中 m 为基函数个数;同时该方法无需将基函数积分变换为轨道积分,大幅度减低了计算标度.

为了进一步降低计算标度,近 10 年来,本团队发展了价键理论的约化密度矩阵方法,通过采用张量分析语言,引进轨道重叠积分作为度规张量,将价键计算中需要计算的各类矩阵元表示为约化密度矩阵与轨道积分的张量收缩^[49-52].利用共变与逆变轨道重叠积分的正交性质,行列式间矩阵元的计算可以应用 Condon-Slater 规则,极大地简化各类矩阵元的计算,降低计算标度.通过引进单占据轨道数的概念,采用一级单占据轨道数截断近似的 VBSCF 方法能计算多达 22 活性电子/22 活性轨道的分子体系^[74-77].这是当前国际上已被报道的价键计算活性空间的最大极限.

4 从头算价键理论计算软件

相比于分子轨道理论方法,由于理论方法的数学复杂性,价键理论从头算软件的开发难度相对较大,

实际计算应用对计算资源要求相当高,应用范围相对较小.目前,国际上从头算价键理论软件非常稀少,特别是基于 HLSP 函数的价键理论计算软件.

TURTLE^[78-79]是由 van Lenthe 等开发的价键计算程序包,该程序可以实现 VBSCF、BOVB、BLW 等方法的计算,并实现了基于价键波函数的分子几何构型优化. TURTLE 程序已经嵌入 GAMESS-UK 软件,并且能够进行并行计算.

VB2000^[80]是由李加波等开发的从头算价键程序包,该程序采用群代数算法,并且结合群函数理论,可以用于研究较大体系.该程序包已被 GAMESS-US 软件支持.

XMVB^[81-82]程序是本团队开发的非正交轨道从头算价键程序.目前 XMVB 已经实现了本文介绍的所有价键计算方法.根据研究目的,用户可以非常灵活地定义价键轨道形式,如 HAO、BDO、OEO 等,并灵活确定用于计算的价键结构.此外,图形化工具 XMVB-GUI 为用户提供了方便友好的图形界面进行价键计算以及可视化计算结果.最新的 XMVB 3.0 版本能够处理高达 22 个电子/22 轨道的活性空间,可以处理基函数数目大于 1 000 的分子体系.

以上 3 个计算软件可以采用 HLSP 函数构造多电子波函数,且价键轨道可以选用 HAO 形式,通常被认为是经典价键理论从头算软件.此外,下列计算软件也同样被认为是价键理论计算软件,但由于不是采用严格定域的 HAO 形式,或者体系多电子波函数不是采用 HLSP 函数形式,通常不被接受为经典价键理论软件.

Goddard 等发展的 GVB 方法被誉为现代价键理论方法,其计算效率高,程序实现相对容易,目前国际上主要的大型通用量子化学软件如 Gaussian 和 GAMESS 等,都可以实现 GVB 方法计算.

Gerratt、Raimondi 和 Cooper 发展了 SCVB 方法并实现程序化.目前,SCVB 方法及其后续发展的方法如 SCGVB^[83]和 CASVB^[84]等,可以应用 Molpro 软件实现计算.

由 Gallup 开发的 CRUNCH(Computational Resource for Understanding Chemistry)软件是基于表函数的价键计算软件^[85],它可以实现某些分子轨道理论方法的计算.

5 总结与展望

随着过去 40 年来取得的巨大进步,从头算价键

理论的时代已经到来. 从头算价键理论方法的优势包括两个方面: 一方面, 价键理论能够提供一种从头算水平上的量子化学计算工具, 从概念性的角度来准确地研究化学键的本质. 相比于分子轨道理论方法, 由于采用了电子配对概念来构造体系的多电子波函数, 价键理论在研究分子成键特征、化学反应过程等方面具有天然的优越性. 另一方面, 作为基于分子轨道的多参考波函数方法的补充, 价键理论已经能够进行高级别的电子结构计算. 在透热态的计算上, 价键理论相比于分子轨道理论具有其独特的优势, 这对于反应动力学研究至关重要. 相信随着价键理论计算速度和计算精度的不断提高, 价键理论方法将越来越受到理论和实验化学家的重视, 从而使其能够得到更加广泛的应用和发展.

参考文献:

- [1] PAULING L. The calculation of matrix elements for Lewis electronic structures of molecules[J]. The Journal of Chemical Physics, 1933, 1(4): 280-283.
- [2] PAULING L. The nature of the chemical bond[M]. Ithaca: Cornell University Press, 1960.
- [3] WHELAND G W. Resonance in organic chemistry[M]. New York: John Wiley & Sons, 1955.
- [4] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864.
- [5] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133.
- [6] LEWIS G N. The atom and the molecule[J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 38(4): 762-785.
- [7] HEITLER W, LONDON F. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik[J]. Zeitschrift für Physik, 1927, 44(6/7): 455-472.
- [8] SLATER J C. The self consistent field and the structure of atoms[J]. Physical Review, 1928, 32(3): 339-348.
- [9] SLATER J C. Molecular energy levels and valence bonds [J]. Physical Review, 1931, 38(6): 1109-1144.
- [10] HARTREE D R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods[J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1928, 24(1): 89-110.
- [11] FOCK V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems[J]. Zeitschrift für Physik, 1930, 61(1/2): 126-148.
- [12] GODDARD W A III. Improved quantum theory of many-electron systems. II. The basic method [J]. Physical Review, 1967, 157(1): 81-93.
- [13] GODDARD W A III. The symmetric group and the spin generalized SCF method[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1969, 4(S3B): 593-600.
- [14] GODDARD W A III, DUNNING T H, Jr, HUNT W J, et al. Generalized valence bond description of bonding in low-lying states of molecules[J]. Accounts of Chemical Research, 1973, 6(11): 368-376.
- [15] BOBROWICZ F W, GODDARD W A III. The self-consistent field equations for generalized valence bond and open-shell Hartree-Fock wave functions[M] // Methods of electronic structure theory. Boston: Springer, 1977: 79-127.
- [16] CARTER E A, GODDARD W A III. Correlation-consistent configuration interaction: accurate bond dissociation energies from simple wave functions [J]. The Journal of Chemical Physics, 1988, 88(5): 3132-3140.
- [17] MURPHY R B, FRIESNER R A, RINGNALDA M N, et al. Pseudospectral contracted configuration interaction from a generalized valence bond reference[J]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 101(4): 2986-2994.
- [18] GERRATT J, LIPSCOMB W N. Spin-coupled wave functions for atoms and molecules[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1968, 59(2): 332-335.
- [19] GERRATT J. General theory of spin-coupled wave functions for atoms and molecules[M] // Advances in atomic and molecular physics. Volume 7. London: Elsevier, 1971: 141-221.
- [20] PYPER N C, GERRATT J, BATES D R. Spin-coupled theory of molecular wavefunctions: applications to the structure and properties of LiH ($X^1\Sigma^+$), BH ($X^1\Sigma^+$), Li₂ ($X^1\Sigma_g^+$) and HF ($X^1\Sigma^+$) [J]. Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences, 1977, 355(1682): 407-439.
- [21] GERRATT J, RAIMONDI M. The spin-coupled valence bond theory of molecular electronic structure. I. Basic theory and application to the $^2\Sigma^+$ states of BeH [J]. Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences, 1980, 371(1747): 525-552.
- [22] COOPER D L, GERRATT J, RAIMONDI M. The spin-coupled valence bond description of benzenoid aromatic molecules[M] // Topics in current chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer, 1990: 41-55.
- [23] COOPER D L, GERRATT J, RAIMONDI M. Applications of spin-coupled valence bond theory[J]. Chemical Reviews,

- 1991,91(5):929-964.
- [24] COOPER D L, GERRATT J, RAIMONDI M. Modern valence bond theory[M] // Advances in chemical physics. New York: John Wiley & Sons, 2007:319-397.
- [25] MARTINAZZO R, FAMULARI A, RAIMONDI M, et al. A multireference valence bond approach to electronic excited states[J]. The Journal of Chemical Physics, 2001,115(7):2917-2925.
- [26] KARADAKOV P B, COOPER D L, DUKE B J, et al. Spin-coupled theory for " n electrons in m orbitals" active spaces[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012,116(26):7238-7244.
- [27] WU W, SU P F, SHAIK S, et al. Classical valence bond approach by modern methods[J]. Chemical Reviews, 2011,111(11):7557-7593.
- [28] SU P F, WU W. *Ab initio* nonorthogonal valence bond methods [J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2013,3(1):56-68.
- [29] CHEN Z H, WU W. *Ab initio* valence bond theory: a brief history, recent developments, and near future[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020,153(9):090902.
- [30] MO Y R, PEYERIMHOFF S D. Theoretical analysis of electronic delocalization[J]. The Journal of Chemical Physics, 1998,109(5):1687-1697.
- [31] MO Y R, ZHANG Y Q, GAO J L. A simple electrostatic model for trisilylamine, theoretical examinations of the $n \rightarrow \sigma^*$ negative hyperconjugation, $p_\pi \rightarrow d_\pi$ bonding, and stereoelectronic interaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999,121(24):5737-5742.
- [32] MO Y R, GAO J L. An *ab initio* molecular orbital-valence bond (MOVb) method for simulating chemical reactions in solution[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2000,104(13):3012-3020.
- [33] MO Y R. Geometrical optimization for strictly localized structures[J]. The Journal of Chemical Physics, 2003,119(3):1300-1306.
- [34] MO Y R, SONG L C, WU W, et al. Charge transfer in the electron donor-acceptor complex BH_3NH_3 [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004,126(12):3974-3982.
- [35] MO Y R, SONG L C, LIN Y C. Block-localized wavefunction (BLW) method at the density functional theory (DFT) level[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2007,111(34):8291-8301.
- [36] MO Y R, SONG L C, LIN Y C, et al. Block-localized wavefunction (BLW) based two-state approach for charge transfers between phenyl rings[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2012,8(3):800-805.
- [37] GUAN L Y, MO Y R. Electron transfer in pnictogen bonds[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2014,118(39):8911-8921.
- [38] ZHANG H Y, WU W, MO Y R. Study of proton-coupled electron transfer (PCET) with four explicit diabatic states at the *ab initio* level[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2017,1116:50-58.
- [39] GALLUP G A, VANCE R L, COLLINS J R, et al. Practical valence-bond calculations[M] // Advances in quantum chemistry. Volume 16. Amsterdam: Elsevier, 1982:229-272.
- [40] VAN LENTHE J H, BALINT-KURTI G G. The valence-bond scf (VBSCF) method: synopsis of theory and test calculation of oh potential energy curve[J]. Chemical Physics Letters, 1980,76(1):138-142.
- [41] VAN LENTHE J H, BALINT-KURTI G G. The valence-bond self-consistent field method (VB-SCF): theory and test calculations[J]. The Journal of Chemical Physics, 1983,78(9):5699-5713.
- [42] ROOS B O, TAYLOR P R, SIGBAHN P E M. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach[J]. Chemical Physics, 1980,48(2):157-173.
- [43] HIBERTY P C, FLAMENT J P, NOIZET E. Compact and accurate valence bond functions with different orbitals for different configurations; application to the two-configuration description of F_2 [J]. Chemical Physics Letters, 1992,189(3):259-265.
- [44] HIBERTY P C, HUMBEL S, BYRMAN C P, et al. Compact valence bond functions with breathing orbitals; application to the bond dissociation energies of F_2 and FH [J]. The Journal of Chemical Physics, 1994,101(7):5969-5976.
- [45] HIBERTY P C, SHAIK S. Breathing-orbital valence bond method; a modern valence bond method that includes dynamic correlation[J]. Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling, 2002,108(5):255-272.
- [46] WU W, SONG L C, CAO Z X, et al. Valence bond configuration interaction: a practical *ab initio* valence bond method that incorporates dynamic correlation[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2002,106(11):2721-2726.
- [47] SONG L C, WU W, ZHANG Q E, et al. A practical valence bond method; a configuration interaction method approach with perturbation theoretic facility[J]. Journal of Computational Chemistry, 2004,25(4):472-478.
- [48] CHEN Z H, SONG J S, SHAIK S, et al. Valence bond

- perturbation theory. A valence bond method that incorporates perturbation theory[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(43): 11560-11569.
- [49] CHEN Z H, CHEN X, YING F M, et al. Nonorthogonal orbital based n -body reduced density matrices and their applications to valence bond theory. III. Second-order perturbation theory using valence bond self-consistent field function as reference[J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 141(13): 134118.
- [50] CHEN Z H, CHEN X, WU W. Nonorthogonal orbital based n -body reduced density matrices and their applications to valence bond theory. I. Hamiltonian matrix elements between internally contracted excited valence bond wave functions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 138(16): 164119.
- [51] CHEN Z H, CHEN X, WU W. Nonorthogonal orbital based n -body reduced density matrices and their applications to valence bond theory. II. An efficient algorithm for matrix elements and analytical energy gradients in VBSCF method[J]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 138(16): 164120.
- [52] CHEN X, CHEN Z H, WU W. Nonorthogonal orbital based n -body reduced density matrices and their applications to valence bond theory. IV. The automatic implementation of the Hessian based VBSCF method [J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 141(19): 194113.
- [53] ANDERSSON K, MALMQVIST P Å, ROOS B O. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function[J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 96(2): 1218-1226.
- [54] WU W, ZHONG S J, SHAIK S. VBDF(s): a Hückel-type semi-empirical valence bond method scaled to density functional energies. Application to linear polyenes [J]. Chemical Physics Letters, 1998, 292(1/2): 7-14.
- [55] WU W, DANOVICH D, SHURKI A, et al. Using valence bond theory to understand electronic excited states; application to the hidden excited state (2^1A_g) of $C_{2n}H_{2n+2}$ ($n=2-14$) polyenes[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104(38): 8744-8758.
- [56] WU W, LUO Y, SONG L C, et al. VBDF(s)—a semi-empirical valence bond method; application to linear polyenes containing oxygen and nitrogen heteroatoms [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001, 3(24): 5459-5465.
- [57] LUO Y, SONG L C, WU W, et al. The ground and excited states of polyenyl radicals $C_{2n-1}H_{2n+1}$ ($n=2-13$): a valence bond study[J]. ChemPhysChem, 2004, 5(4): 515-528.
- [58] WU W, SHAIK S. VB-DFT: a nonempirical hybrid method combining valence bond theory and density functional energies[J]. Chemical Physics Letters, 1999, 301(1/2): 37-42.
- [59] YING F M, SU P F, CHEN Z H, et al. DFVB: a density-functional-based valence bond method [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2012, 8(5): 1608-1615.
- [60] ZHOU C, ZHANG Y, GONG X P, et al. Hamiltonian matrix correction based density functional valence bond method[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2017, 13(2): 627-634.
- [61] YING F M, ZHOU C, ZHENG P K, et al. λ -density functional valence bond: a valence bond-based multiconfigurational density functional theory with a single variable hybrid parameter[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 225.
- [62] SONG L C, WU W, ZHANG Q E, et al. VBPCM: a valence bond method that incorporates a polarizable continuum model[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(28): 6017-6024.
- [63] SU P F, WU W, KELLY C P, et al. VBSM: a solvation model based on valence bond theory[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(50): 12761-12768.
- [64] YING F M, CHANG X, SU P F, et al. VBEFP: a valence bond approach that incorporates effective fragment potential method[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116(7): 1846-1853.
- [65] SHURKI A, CROWN H A. Hybrid *ab initio* VB/MM method: a valence bond ride through classical landscapes [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(49): 23638-23644.
- [66] LÖWDIN P O. Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction[J]. Physical Review, 1955, 97(6): 1474-1489.
- [67] MCWEENY R. Methods of molecular quantum mechanics [M]. New York: Academic Press, 1992.
- [68] LI X Z, ZHANG Q E. Bonded tableau unitary group approach to the many-electron correlation problem[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1989, 36(5): 599-632.
- [69] WU W, MO Y R, CAO Z X, et al. A spin-free approach for valence bond theory and its applications[M] // Theoretical and computational chemistry. Volume 10. Amsterdam: Elsevier, 2002: 143-185.

- [70] SONG L C, SONG J S, MO Y R, et al. An efficient algorithm for energy gradients and orbital optimization in valence bond theory[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(3): 399-406.
- [71] ZHANG Q E, LI X Z. Bonded tableau method for many-electron systems[J]. *Journal of Molecular Structure*, 1989, 198: 413-425.
- [72] WU W, WU A A, MO Y R, et al. Efficient algorithm for the spin-free valence bond theory. I. New strategy and primary expressions[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1998, 67(5): 287-297.
- [73] LEVY B, BERTHIER G. Generalized Brillouin theorem for multiconfigurational SCF theories[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1968, 2(2): 307-319.
- [74] CHEN Z H, ZHOU C, WU W. Seniority number in valence bond theory[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2015, 11(9): 4102-4108.
- [75] ZHOU C, CHEN Z H, WU W. A comparative study on seniority-based MO and VB calculations of the singlet and triplet energy gaps of open-shell molecules[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017, 1116: 86-91.
- [76] ZHOU C, CHEN Z H, WU W. Reciprocal transformation of seniority number restricted wave function[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, 149(4): 044111.
- [77] ZHOU C, ZENG C Y, MA B, et al. Novel implementation of seniority number truncated valence bond methods with applications to H_{22} chain[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(19): 194107.
- [78] VAN LENTHE J H, DIJKSTRA F, HAVENITH R W A. TURTLE: a gradient VBSCF program theory and studies of aromaticity[M] // *Theoretical and computational chemistry*. Volume 10. Amsterdam: Elsevier, 2002: 79-116.
- [79] VERBEEK J, LANGENBERG J, BYRMAN C, et al. TURTLE, an *ab initio* VB/VBSCF program[CP]. Utrecht: Utrecht University, 1993.
- [80] LI J B, MCWEENY R. VB2000: pushing valence bond theory to new limits[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2002, 89(4): 208-216.
- [81] SONG L C, MO Y R, ZHANG Q E, et al. XMVB: a program for *ab initio* nonorthogonal valence bond computations[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2005, 26(5): 514-521.
- [82] CHEN Z H, YING F M, CHEN X, et al. XMVB 2.0: a new version of Xiamen valence bond program[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2015, 115(11): 731-737.
- [83] GERRATT J, COOPER D L, KARADAKOV P B, et al. Modern valence bond theory[J]. *Chemical Society Reviews*, 1997, 26(2): 87-100.
- [84] HIRAO K, NAKANO H, NAKAYAMA K, et al. A complete active space valence bond (CASVB) method[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 105(20): 9227-9239.
- [85] GALLUP G A. The CRUNCH suite of atomic and molecular structure programs[CP]. Lincoln: University of Nebraska-Lincoln, 2001.

Progress in *ab initio* valence bond theory

WU Wei*, ZHENG Peikun

(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: As one of the modern chemical bond theories, valence bond (VB) theory provides an intuitive chemical picture for understanding electronic structure properties of molecules and chemical reaction mechanisms. Although molecular orbital theory dominates the quantum electronic structure computation, with rapid improvement in the computing power of computers and the increasing algorithm perfection for quantum theoretical computation, the VB theory based *ab initio* quantum chemistry calculation attracts chemists' attention again. This article briefly reviews the breakthrough in *ab initio* VB theory over the past four decades, and highlights recent progress made by our group. Firstly, we introduce the early history of VB theory. Subsequently, the computational methods at *ab initio* level in VB theory are discussed, which include VB self-consistent field method, VB method incorporating dynamic electron correlation, as well as the methods for systems in solutions. Finally, the algorithms for matrix elements calculation in VB theory and some well-known *ab initio* VB programs are also briefly discussed, and the review ends with an outlook.

Keywords: valence bond theory; matrix elements calculation; computational program; *ab initio* calculation; chemical bond theory