

价键方法中的非活性轨道优化新算法

陈振华, 张乾二, 吴玮*

固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

* 通讯作者, E-mail: weiwu@xmu.edu.cn

收稿日期: 2009-07-23; 接受日期: 2009-08-19

摘要 本文通过引进一组正交的辅助非活性轨道和与它正交的辅助活性轨道, 将价键理论方法中的冻核近似推广到轨道非正交的情形, 得到了体系能量及其对非活性轨道的梯度解析表达式, 简化了价键自洽场方法中非正交轨道能量梯度的计算. 该方法的标度为 $(N_a + 1)m^4$, 其中 N_a 和 m 分别是活性轨道和基函数的个数. 分析表明, 与现有的其他算法相比较, 该方法具有更低的计算标度, 因而计算效率更高.

关键词

价键理论
非正交轨道
梯度
从头算

1 引言

在当今的计算量子化学研究领域分子轨道(MO)理论占据着主导地位, 许多基于分子轨道理论的计算方法获得了巨大的成功并得到广泛的应用, 应用范围涵盖了从小分子体系各类性质的高精度计算到复杂生物化学体系的模拟计算. 然而, 价键理论作为现代化学键的两大理论之一对许多化学家而言依旧是化学概念的源泉. 1980 年以来, 人们发展了越来越多的从头算价键理论计算方法, 使得价键理论正在经历缓慢的复兴^[1~14]. 事实上, 从头算价键理论方法和计算程序^[15~20]已经能够应用于许多分子体系的精确计算, 对化学键的本质给出了深刻直观的认识. 关于价键理论方法更详细的描述, 有兴趣的读者可以参阅Hiberty和Shaik近期的评论文章^[21,22]. 一般来说, 有两个因素限制了价键理论的发展, 使得它的发展远远落后于分子轨道理论: 其一, 一个价键结构函数需要展开为 2^n 个Slater行列式的线性组合, 其中 n 为该价键结构中共价键的个数; 其二, 与分子轨道理论采用正交的分子轨道不同, 价键理论采用非正交的原子轨道. 由于存在这两个困难, 价键方法的计算量随着价键行列式数增长而指数增长. 幸运的是

在大多数的计算研究中, 直接参与化学反应的电子数通常不是很多. 因此, 在应用价键理论方法时, 我们可以只对这部分对化学反应起主要作用的电子在价键理论框架中处理, 而其余的电子以双占据的形式排布. 这样, 对大多数价键计算应用而言, 限制价键理论发展的第一个困难就显得不是那么严重. 最近, 我们组研究发展的一种基于Lewis结构的价键方法, 称为LVB方法^[23], 使得当价键电子数较多时也能够较方便地处理. 对于第二个困难, 考虑到化学键是通过成键轨道之间的重叠而产生的, 因此在价键理论方法中, 我们必须保持价键轨道的非正交性. Löwdin^[24]利用行列式的一阶和二阶余子式得到了基于非正交轨道的价键能量表达式. 从形式上看能量表达式比较简洁, 但是轨道的非正交使得Hamiltonian矩阵元的计算明显的复杂了. 对非奇异轨道重叠矩阵, 余子式可以通过Jacobi比率定理得到^[25], 对奇异轨道重叠矩阵, van Lenthe等提出了一个有效的算法^[6]. 采用这两种算法计算Hamiltonian矩阵元的标度都是 N^4 , 其中 N 是总电子数. 另外一种方法是通过引进轨道的双正交变换, 同时将能量按基函数直接展开, 这一方法避免了昂贵的积分变

换^[26-30]. 与分子轨道方法相比, 后一种方法的计算用时并不高. 而且当双占据轨道与活性轨道正交时, 应用核价分离技术可以显著地简化 Hamiltonian 矩阵元的计算^[31]. 实际上, 价键计算的主要困难是价键波函数的优化, 特别是对价键轨道的优化. 我们知道, 价键波函数的优化等价于最小化能量的期待值. 因此, 通过对能量的变分, 可以推导出一个含有三阶余子式的自洽场方程^[32,33]. 虽然这个自洽场方程可以采用类似于求解 Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程的方法求解, 但是, 很明显由于方程显含六指标的三阶余子式使得计算量非常大. 一个实用的方法是直接在能量势能面上搜索稳定点, 其中基于广义 Brillouin 定理的 Super-CI 方法^[34]被广泛采用. 该方法通过求解一个单激发的组态作用方程得到每一次轨道的迭代系数. 由于 Super-CI 方法需要计算单激发组态的 Hamiltonian 矩阵元, 每次迭代计算量是 $O(m^2N^6)$. 一个改进的方法是应用近似 Newton-Raphson (aNR) 方法. 在先前的工作中, 能量梯度是通过计算价键函数与单激发组态间的 Hamiltonian 矩阵元得到的, 同时采用近似得到计算 Hessian 矩阵^[6]. 虽然 aNR 方法比 Super-CI 方法有效得多, 但是采用 aNR 方法计算能量梯度的标度为 $O(mN^5)$, 仍然较高. 此外, 由于在上述两种方法中能量表达式是表示为价键轨道的形式, 因此计算需要进行耗时且耗内存的从基函数到价键轨道的双电子积分变换. 很明显, 计算的高标度阻碍了从头算价键理论的发展. 近来我们组通过提出能量梯度的解析表达式^[20], 将价键轨道优化的标度降到了 Km^4 , 其中 K 和 m 分别为价键行列式对的个数和基函数的个数. 该方法通过引入跃迁密度矩阵得到了与 Hartree-Fock 能量表达式类似的价键行列式之间的 Hamiltonian 矩阵元表达式及其轨道梯度. 这样对任意两个价键行列式的计算只需 m^4 的标度就可以得到 Hamiltonian 矩阵元及其梯度. 此外, 该方法对考虑了动态相关的 BOVB^[13]方法特别有效, 每次迭代的 CPU 用时几乎与 VBSCF 相同.

本文的目的是发展一种计算价键能量关于轨道梯度的有效算法. 首先, 通过引进一组相互正交的辅助非活性轨道和与之正交的辅助活性轨道, 我们得到了能量和其对于辅助轨道的梯度的表达式. 然后, 代入原轨道与辅助轨道的变换公式, 我们得到了关

于原轨道的能量及其梯度的表达式. 最后, 再将轨道展开为基函数, 得到能量及其对于基函数梯度的表达式. 分析表明, 相比于原有方法, 新方法有较小的计算量.

2 计算方法

2.1 能量表达式

在价键理论中, 多电子波函数表示为价键函数 Φ_K 的线性组合

$$\Psi = \sum_K C_K^{\text{VB}} \Phi_K, \quad (1)$$

其中 Φ_K 对应于经典价键结构, 它可以采用称为 Heitler-London-Slater-Pauling (HLSP) 函数的自旋耦合形式; 如果应用无自旋量子化学, Φ_K 可以采用称为键表的无自旋形式^[9-11]. 体系的能量和价键结构的系数可通过解久期方程得到

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{M}\mathbf{C}, \quad (2)$$

这里 $\mathbf{H}$, $\mathbf{M}$ 分别是价键结构间的 Hamiltonian 和重叠矩阵, 它们的矩阵元表示为

$$H_{KL} = \langle \Phi_K | \hat{H} | \Phi_L \rangle, \quad M_{KL} = \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle. \quad (3)$$

传统上一个 HLSP 函数表示为 Slater 行列式的线性组合. 因此, 我们可以将波函数表示成 Slater 行列式的线性组合

$$\Psi = \sum_K C_K D_K. \quad (4)$$

行列式 D_K 通过非正交的原子轨道或碎片轨道构造, 定义为

$$D_K = \hat{A}(\psi_{k_1} \psi_{k_2} \cdots \psi_{k_N}), \quad (5)$$

其中 $\hat{A}$ 为反对称化算符, 自旋轨道 ψ_p 的空间部分 ϕ_p 表示为 m 维基函数 $\{\chi_\mu\}$ 的线性组合

$$\phi_p = \sum_\mu T_{\mu p} \chi_\mu, \quad (6)$$

上式可以写为矩阵形式:

$$\phi = \chi \mathbf{T}. \quad (7)$$

为讨论的方便, 在下文中的轨道指标定义如下:

(1) 那些在所有价键结构中都是双占据的轨道称为非活性轨道, 用 $i, j, k, l, \dots$ 表示. (2) 在不同价键结构中有不同占据数的轨道称为活性轨道, 用 $t, u, v, w, \dots$ 表示. (3) 指标 $p, q, r, s, \dots$ 表示任意的轨道.

一般来说, 活性轨道的个数比较少, 而非活性轨

道可以很多. 我们通过轨道的线性变换, 定义一组辅助轨道集

$$\phi'_i = \sum_j a_{ji} \phi_j, \quad (8)$$

$$\phi'_t = \phi_t + \sum_j a_{jt} \phi_j, \quad (9)$$

其中变换矩阵 $\mathbf{a}$ 表示为

$$a_{ji} = [(\mathbf{V}^1)^{-1}]_{ji}, \text{ 及 } a_{jt} = -[(\mathbf{V}^1)^{-1} \mathbf{V}^{12}]_{jt}. \quad (10)$$

上式中 $\mathbf{V}^1$ 及 $\mathbf{V}^{12}$ 的定义为

$$\mathbf{V}^1 = \tilde{\mathbf{T}}^1 \mathbf{S} \mathbf{T}^1, \quad \mathbf{V}^{12} = \tilde{\mathbf{T}}^1 \mathbf{S} \mathbf{T}^2. \quad (11)$$

在上式中 $\mathbf{S}$ 为基函数的重叠矩阵, $\mathbf{T}^1$ 和 $\mathbf{T}^2$ 分别为非活性轨道和活性轨道的系数矩阵. 这样辅助轨道就满足正交条件

$$\langle \phi'_i | \phi'_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \langle \phi'_i | \phi'_t \rangle = 0. \quad (12)$$

容易证明, 式(8)和(9)的轨道变换不改变价键波函数.

通过轨道变换后, 体系的总能量可以表示为

$$E = E^1 + E^2 + E^{12}, \quad (13)$$

其中

$$E^1 = \sum_i 2h'_{ii} + \sum_{ij} [2g'_{ij,ij} - g'_{ij,ji}], \quad (14)$$

$$E^2 = \sum_{tu} h'_{tu} P'_{tu} + \frac{1}{2} \sum_{tu,vw} g'_{tu,vw} \Pi'_{tu,vw}, \quad (15)$$

$$E^{12} = \sum_{i,tu} [g'_{it,iu} - \frac{1}{2} g'_{it,ui}] P'_{tu}. \quad (16)$$

式(14)~(16)中的所有积分均为基于辅助轨道, 加一撇区别, $\mathbf{P}^{2'}$ 和 $\mathbf{\Pi}^{2'}$ 分别为相应的活性轨道部分的一阶和二阶约化密度矩阵^[32]. 将式(14)和(16)按基函数展开得,

$$E^1 = 2 \sum_{\mu\nu} \rho^1_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} \rho^1_{\mu\nu} G^1_{\mu\nu} = 2 \text{Tr} \mathbf{\rho}^1 \mathbf{h} + \text{tr} \mathbf{\rho}^1 \mathbf{G}^1, \quad (17)$$

$$E^{12} = \text{Tr} \mathbf{G}^1 \mathbf{\rho}^2 = \text{Tr} \mathbf{\rho}^1 \mathbf{G}^2, \quad (18)$$

其中,

$$\mathbf{\rho}^1 = \mathbf{T}^1 \mathbf{T}^{1'} = \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^1, \quad (19)$$

$$\mathbf{\rho}^2 = \frac{1}{2} \mathbf{T}^2 \mathbf{P}^{2'} \tilde{\mathbf{T}}^{2'}, \quad (20)$$

$$G^1_{\mu\nu} = \sum_{\sigma\lambda} \rho^1_{\lambda\sigma} [2g_{\mu\lambda,\nu\sigma} - g_{\mu\lambda,\sigma\nu}], \quad (21)$$

$$G^2_{\mu\nu} = \sum_{tu} P^{2'}_{tu} [g'_{\mu t,\nu u} - \frac{1}{2} g'_{\mu t,uv}]. \quad (22)$$

通过定义有效单电子积分

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + G^1_{\mu\nu}, \quad (23)$$

非活性轨道的就可以应用核价分离技术进行处理^[31]. 将价键结构按价键行列式展开就可以得到了价键行列式的系数. 体系的一阶和二阶约化密度矩阵可表示为相应结构间一阶跃迁密度矩阵 $\mathbf{P}^{KL}$ 和二阶跃迁密度矩阵 $\mathbf{\Pi}^{KL}$ 的和.

$$\mathbf{P}^{2'} = \sum_{KL} C_K^{VB} \mathbf{P}^{KL} C_L^{VB}, \quad \mathbf{\Pi}^{2'} = \sum_{KL} C_K^{VB} \mathbf{\Pi}^{KL} C_L^{VB}. \quad (24)$$

2.2 能量梯度表达式

根据微分的链式规则, 能量 E 关于轨道系数的导数可以通过下式得到^[20]

$$\frac{\partial E}{\partial T^1_{\mu i}} = \sum_{\lambda\sigma} \frac{\partial(E^1 + E^{12})}{\partial \rho^1_{\lambda\sigma}} \frac{d\rho^1_{\lambda\sigma}}{dT^1_{\mu i}} + \sum_{vt} \frac{\partial(E^{12} + E^2)}{\partial T^{2'}_{vt}} \frac{dT^{2'}_{vt}}{dT^1_{\mu i}}, \quad (25)$$

$$\frac{\partial E}{\partial T^2_{\mu t}} = \sum_{vw} \frac{\partial(E^{12} + E^2)}{\partial T^{2'}_{vw}} \frac{dT^{2'}_{vw}}{dT^2_{\mu t}}, \quad (26)$$

这里 $E^{12} + E^2$ 关于辅助活性轨道的梯度已经在先期的 XMBVB 软件包中实现了程序化^[32], 只要求得辅助活性轨道关于原轨道的导数就可以得到式(25)右边第二项和式(26). 式(19)两边变分, 得到

$$\delta \mathbf{\rho}^1 = [1 - \mathbf{\rho}^1 \mathbf{S}] \delta \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^1 + \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \delta \tilde{\mathbf{T}}^1 [1 - \mathbf{S} \mathbf{\rho}^1]. \quad (27)$$

由式(9)和(19)可以得到辅助活性轨道的系数矩阵为

$$\mathbf{T}^{2'} = \mathbf{T}^2 - \mathbf{\rho}^1 \mathbf{S} \mathbf{T}^2. \quad (28)$$

应用式(27), (28)两边对 $\mathbf{T}^1$ 和 $\mathbf{T}^2$ 微分, 得到

$$\frac{dT^{2'}_{\mu t}}{dT^1_{vi}} = -[1 - \mathbf{\rho}^1 \mathbf{S}]_{\mu\nu} [(\mathbf{V}^1)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^1 \mathbf{S} \mathbf{T}^2]_{it} - \quad (29)$$

$$[\mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1}]_{\mu i} [(1 - \mathbf{S} \mathbf{\rho}^1) (\mathbf{S} \mathbf{T}^2)]_{vt}$$

$$\frac{dT^{2'}_{\mu t}}{dT^2_{vu}} = \delta_{\mu\nu} [\delta_{\mu\nu} - (\mathbf{\rho}^1 \mathbf{S})_{\mu\nu}]. \quad (30)$$

现在计算式(25)右边第一项. 将式(17)和(18)相加, 再对 $\mathbf{\rho}^1$ 求导得

$$\frac{\partial(E^1 + E^{12})}{\partial \mathbf{\rho}^1} = 2\mathbf{F} + \mathbf{G}^2. \quad (31)$$

由式(27), 密度矩阵 $\mathbf{\rho}^1$ 关于非活性轨道的导数为

$$\frac{d\rho_{\sigma\lambda}^1}{dT_{\mu i}^1} = (1 - \rho^1 S)_{\sigma\mu} [(V^1)^{-1} \tilde{T}^1]_{i\lambda} + [T^1 (V^1)^{-1}]_{\sigma i} (1 - S \rho^1)_{\mu\lambda} \quad (32)$$

通过定义 Z 矩阵

$$Z = (1 - S \rho^1) (F + \frac{1}{2} G^2) [T^1 (V^1)^{-1}]^{-1}, \quad (33)$$

将式(31)和(32)代入式(27), 得到

$$\frac{\partial(E^1 + E^{12})}{\partial T_{\mu i}^1} = 4Z. \quad (34)$$

2.3 程序实现

通过上面的讨论, 我们得到了能量及其梯度关于非活性轨道的表达式. 为了得到能量的全微分, 我们还需要计算能量关于辅助活性轨道的梯度. 由于辅助轨道满足式(12)的正交条件, 我们的先期工作^[31]给出了此条件下能量关于辅助活性轨道的梯度. 因此, 由公式(25)和(26), 我们就可以得到能量关于原轨道梯度的表达式.

基于上面的算法, 我们可以按下面的步骤计算能量梯度:

1. 读入初始猜测.
2. 应用式(28)~(30), 计算辅助活性轨道系数 T^2 和其关于原轨道的导数.
3. 应用式(19), (11), (21)和式(17), 计算非活性轨道的密度矩阵 ρ^1 , 进而计算 V^1 , G^1 和 E^1 .
4. 应用式(23), 计算关于基函数的有效单电子积分, 积分变换求辅助活性轨道双电子积分.
5. 应用式(3), 计算价键结构间的矩阵元.
6. 应用式(2), 解久期方程得能量及价键结构系数.
7. 通过数值方法得能量关于辅助活性轨道的梯度.^[10]
8. 应用式(20)和(22), 计算活性轨道部分的密度矩阵 ρ^2 , 从而计算 G^2 .
9. 由式(33)计算 Z 矩阵, 进而得到 $\frac{\partial E}{\partial T^1}$.
10. 由式(25), (26)计算能量关于非正交轨道的梯度.

得到能量梯度以后, 应用准Newton方法就可以对价键轨道进行优化. 目前我们用Broyden-Fletcher-

Goldfarb-Shanno (BFGS)^[35]更新公式, 该方法是目前最好的准牛顿优化方法之一, 而且内存使用较少.

2.4 标度

由上面的讨论, 我们可以知道, 本文的算法最耗时的步骤是活性轨道的积分变换, 它的标度是 $N_a m^4$, 其中 N_a 和 m 分别是活性轨道和基函数的个数. 此外, 构造 G^1 的标度为 m^4 . 计算价键行列式之间的矩阵元需要 KN_a^4 , 其中 K 为行列式对的个数. 其他部分(如矩阵乘等)的标度都不会超过 m^3 . 因此, 最终的标度为 $(N_a + 1)m^4 + KN_a^4$. 一般来说, 由于 $N_a \ll m$, 目前算法的标度近似为 $(N_a + 1)m^4$. 因此, 相比于其他的计算方法, 本文的非正交价键轨道优化的算法在VBSCF轨道优化上有更低的标度. 原先我们利用价键行列式对的密度矩阵进行价键优化的算法, 在构造两个行列式的Fock矩阵需要 m^4 , 其标度为 Km^4 . 以单键为例, 价键结构有三个, 原算法需要构造 7 个Fock矩阵, 标度为 $7m^4$, 新算法只需 $3m^4$. 在通常情况下, $K > N_a$, 特别是活性轨道较多时, $K \gg N_a$. 因此, 目前的算法更快. 需要指出的是, 在BOVB^[13]框架下, 通过每个价键结构都可以有自己的轨道以考虑动态相关能, 按上面的定义所有的轨道都是活性轨道, 这时如果价键行列式对不是很多, 使用先前的算法^[20]进行优化的效率比较高.

3 结论

本文通过引进一组正交的辅助非活性轨道和与之正交的辅助活性轨道, 得到了辅助轨道下与 RHF 方程类似的能量表达式. 通过将非活性轨道按基函数展开, 双电子积分变换就只需对活性轨道进行. 应用偏微分的链式法则, 我们得到了能量关于原来非正交轨道(包括活性和非活性轨道)的梯度表达式. 因此, 与现有的其他 VBSCF 优化算法相比, 本文的算法具有更低的计算标度, 因此计算效率更高.

本文中能量关于辅助活性轨道的梯度依旧使用原来XMVB软件包中的数值方法计算. 对这部分改进可以通过引进正交虚轨道然后应用广义Brillouin定理^[34]计算辅助活性轨道的梯度和Hessian矩阵, 然后应用aNR方法进行轨道优化. 这个算法正在发展之中, 届时我们将另文发表.

致谢 本工作得到国家自然科学基金项目(批准号: 20533020, 20873106)和国家基础 Research 计划(编号: 204CB719902)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Frenking G, Shaik S. 90 years of chemical bonding. *J Comp Chem*, 2007, 28(Suppl), 1—466[DOI]
- 2 Cooper D L. *Valence Bond Theory*. Amsterdam: Elsevier, 2002
- 3 Shaik S, Hiberty P C. Valence bond theory, its history, fundamentals, and applications: A primer. *Rev Comput Chem*, 2004, 20: 1—100[DOI]
- 4 Shaik S. What happens to molecules as they react? A valence bond approach to reactivity. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 3692[DOI]
- 5 Goddard III W A. Improved quantum theory of many-electron systems. II. The basic method. *Phys Rev*, 1967, 157: 81[DOI]
- 6 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. *Chem Phys Lett*, 1980, 76: 138[DOI]
- 7 Cooper D L, Gerratt J, Raimondi M. Applications of spin-coupled valence bond theory. *Chem Rev*, 1991, 91: 929[DOI]
- 8 McWeeny R. A spin-free form of valence bond theory. *Int J Quant Chem*, 1988, 34: 25[DOI]
- 9 Zhang Q, Li X. Bonded tableau method for many-electron systems. *J Mol Struct*, 1989, 198: 413[DOI]
- 10 Wu W, Wu A, Mo Y, Lin M, Zhang Q. Efficient algorithm for the spin-free valence bond theory. I. New strategy and primary expressions. *Int J Quant Chem*, 1998, 67: 287[DOI]
- 11 Song L, Wu W, Zhang Q, Shaik S. A practical valence bond method: a configuration interaction method approach with perturbation theoretic facility. *J Comp Chem*, 2004, 25: 472[DOI]
- 12 Gallup G A, Vance R L, Collins J R, Norbeck J M. Practical Valence-Bond Calculations. In: Löwdin P O, ed. *Adv in Quant Chem*, 1982, 16: 229[DOI]
- 13 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 . *Chem Phys Lett*, 1992, 189: 259[DOI]
- 14 Mo Y, Peyerimhoff S D. Theoretical analysis of electronic delocalization. *J Chem Phys*, 1998, 109: 1687[DOI]
- 15 Verbeek J, Langenberg J H, Byrman C P, Dijkstra F, van Lenthe J H. Turtle: An *ab initio* VB/VBSCF Program, 1998—2000
- 16 Song L, Mo Y, Zhang Q, Wu W. XMVB: A program for *ab initio* non-orthogonal valence bond computations. *J Comp Chem*, 2005, 26: 514[DOI]
- 17 Song L, Mo Y, Zhang Q, Wu W. XMVB: An *ab initio* Non-orthogonal Valence Bond Program. Xiamen University, 2003
- 18 Li J, Duke B, McWeeny R. VB2000: An *ab initio* Valence Bond Program Based on Product Function Method and the Algebraic Algorithm; SciNet Technologies, San Diego, CA, 2000
- 19 Gallup G A. The CRUNCH suite of atomic and molecular structure programs. Lincoln: University of Nebraska-Lincoln, 2001
- 20 Song L, Song J, Mo Y, Wu W. An efficient algorithm for energy gradients and orbital optimization in valence bond theory. *J Comput Chem*, 2009, 30: 399[DOI]
- 21 Hiberty P C, Shaik S. A survey of recent developments in *ab initio* valence bond theory. *J Comput Chem*, 2007, 28: 137[DOI]
- 22 Shaik S, Hiberty P C. *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory*. Wiley, Interscience, 2007
- 23 Chen Z, Song J, Song L, Wu W. A Valence Bond Approach Based on Lewis Structures. *J Theor Comput Chem*, 2008, 7: 655[DOI]
- 24 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. *Phys Rev*, 1955, 97: 1474[DOI]
- 25 Archbold J W. *Algebra*. Pitman: London, 1961
- 26 Amos A T, Hall G G. Single determinant wave functions. *Proc R Soc London Ser A*, 1961, 263: 483[DOI]
- 27 King H F, Stanton R E, Kim H, Wyatt R E, Parr R G. Corresponding orbitals and the non-orthogonality problem in molecular quantum mechanics. *J Chem Phys*, 1967, 47: 1936[DOI]
- 28 Jackels C F, Davidson E R. The two lowest energy 2A states of NO_2 . *J Chem Phys*, 1976, 64: 2908[DOI]
- 29 Broer R, Nieuwpoort W C. Broken orbital symmetry and the description of valence hole states in the tetrahedral $[CrO_4]^{2-}$ anion. *Theor Chim Acta*, 1988, 73: 405[DOI]
- 30 Petsalakis I D, Theodorakopoulos G, Nicolaides C A, Buenker R J, Peyerimhoff S D. Nonorthonormal CI for molecular excited states.

- I. The sudden polarization effect in 90° twisted ethylene. J Chem Phys, 1984, 81: 3161 [\[DOI\]](#)
- 31 莫亦荣, 吴玮, 李家波, 张乾二. π 共轭体系的全电子键表计算方法. 科学通报, 1992, (11): 996
- 32 McWeeny R. Methods of Molecular Quantum Mechanics. London: Academic Press, 1992
- 33 Gerratt J. General theory of spin-coupled wave functions for atoms and molecules. Advan At Mol Phys, 1971, 7: 141 [\[DOI\]](#)
- 34 Levy B, Berthier G. Generalized Brillouin theorem for multiconfigurational SCF theories. Int J Quant Chem, 1968, 2: 307 [\[DOI\]](#)
- 35 Liu D C, Nocedal J. On the limited memory method for large scale optimization. Math Prog, 1989, 45: 503 [\[DOI\]](#)

附录: 式(27)和(30)的证明

由矩阵逆的变分得

$$\delta(\mathbf{V}^1)^{-1} = -(\mathbf{V}^1)^{-1} \delta \mathbf{V}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1}. \quad (\text{A1})$$

由式(11)得

$$\delta \mathbf{V}^1 = \delta \tilde{\mathbf{T}}^1 \mathbf{S} \mathbf{T}^1 + \tilde{\mathbf{T}}^1 \mathbf{S} \delta \mathbf{T}^1. \quad (\text{A2})$$

应用以上两式, 由式(19)得

$$\begin{aligned} \delta \rho^1 &= \delta \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^1 + \mathbf{T}^1 \delta (\mathbf{V}^1)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^1 + \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \delta \tilde{\mathbf{T}}^1 \\ &= [1 - \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^1 \mathbf{S}] \delta \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^1 + \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \delta \tilde{\mathbf{T}}^1 [1 - \mathbf{S} \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^1]. \\ &= [1 - \rho^1 \mathbf{S}] \delta \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^1 + \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \delta \tilde{\mathbf{T}}^1 [1 - \mathbf{S} \rho^1] \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

式(27)得证.

由式(27), 式(28)两边变分得

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{T}^2 &= [1 - \rho^1 \mathbf{S}] \delta \mathbf{T}^2 - \delta \rho^1 \mathbf{S} \mathbf{T}^2 \\ &= [1 - \rho^1 \mathbf{S}] \delta \mathbf{T}^2 - [1 - \rho^1 \mathbf{S}] \delta \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^1 \mathbf{S} \mathbf{T}^2 - \mathbf{T}^1 (\mathbf{V}^1)^{-1} \delta \tilde{\mathbf{T}}^1 [1 - \mathbf{S} \rho^1] \mathbf{S} \mathbf{T}^2 \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

由上式可得式(29)和(30).

A new algorithm for inactive orbital optimization in valence bond theory

CHEN ZhenHua, ZHANG QianEr & WU Wei*

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces and College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract: This paper presents an efficient algorithm for energy gradients in valence bond self-consistent field (VBSCF) method with non-orthogonal orbitals. The frozen core approximation method is extended to the case of non-orthogonal orbitals. The expressions for the total energy and its gradients are presented by introducing auxiliary orbitals, where inactive orbitals are orthogonal, while active orbitals are non-orthogonal themselves but orthogonal to inactive orbitals. It is shown that our new algorithm has a low scaling of $(N_a+1)m^4$, where N_a and m are the numbers of the active orbitals and basis functions, respectively, and is more efficient than the existing VBSCF algorithms.

Keywords: valence bond theory, non-orthogonal orbitals, gradient, *ab initio*