



从头算价键理论方法中块正交轨道的构造与应用

曹婵, 周晨*, 吴玮*

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, 厦门 361005

* 联系人, E-mail: czhou1989@xmu.edu.cn; weiwu@xmu.edu.cn

2024-12-04 收稿, 2025-01-25 修回, 2025-02-27 接受, 2025-03-13 网络版发表

国家自然科学基金(22373077, 22303070)和中央高校基本科研业务费(20720220015)资助

摘要 本文基于从头算价键理论提出了一种新型轨道类型——块正交轨道(block-orthogonalized orbitals, BOOs), 并发展了一种适用于后价键自洽场(post-VBSCF)方法中虚轨道构造的新方案. BOO同时具备轨道内部正交和定域化的特性, 有效解决了传统post-VBSCF方法在保持化学直观性与满足轨道正交性需求之间的冲突. 此外, 该方案还克服了传统价键组态相互作用(valence bond configuration interaction, VBCI)方法在处理多原子分子时的局限性. 与基于严格定域的杂化原子轨道(hybrid atomic orbital, HAO)的传统VBCI方法相比, 采用BOO虚轨道的VBCI不仅保留了激发价键结构的直观化学图像, 而且在计算效率和精度上均实现了一定提升. 本文的工作为未来进一步发展高效的post-VBSCF方法和算法提供了基础.

关键词 后价键自洽场方法, 块正交轨道, 虚轨道, 动态电子相关

在现代量子化学中, 分子轨道(molecular orbital, MO)理论是电子结构计算中最主流的方法. 尽管如此, 价键(valence bond, VB)理论作为最强大的化学键理论之一, 凭借其基于电子配对的成键模式, 提供了清晰的化学图像和直观的见解, 依然在许多化学家心中占据重要地位. 价键理论提供了直观且易于理解的电子结构描述, 这种视角对于理解分子中的成键性质、电子效应和化学反应等尤为重要.

在从头算价键理论中, 最基本的方法为价键自洽场(valence bond self-consistent field, VBSCF)^[1,2]方法. 在该方法中, 多电子波函数表示为价键函数的线性组合. 因此, 从头算价键理论是一种天然的多组态方法, 可以很好地考虑键解离、单重态双自由基等强关联体系中的静态电子相关, 也能用于激发态的计算. 当使用严格定域的原子轨道构造价键函数时, 这些价键函数对应于经典的价键结构. 然而, 与完全活性空间自洽场(complete active space self-consistent field,

CASSCF)^[3-5]方法类似, VBSCF方法虽然包含静态相关, 但缺少动态相关. 为了在VBSCF方法中考虑动态相关, 进一步提高计算精度, 发展出了一系列后价键自洽场(post-VBSCF)方法. 其中包括考虑呼吸轨道作用的呼吸轨道价键(breathing orbital valence bond, BOVB)^[6-8]方法, 通过结合密度泛函理论(density functional theory, DFT)的密度泛函价键(density functional valence bond, DFVB)^[9-14]方法, 以及考虑占据轨道到虚轨道激发的价键组态相互作用(valence bond configuration interaction, VBCI)^[15,16]和价键微扰(valence bond second-order perturbation theory, VBPT2)^[17]理论.

在电子结构理论波函数方法中, 通过引入虚轨道的贡献来考虑动态相关是最常用的做法. 传统的分子轨道方法通常采用未占据的正则分子轨道定义虚轨道. 然而, 人们发现基于定域化的虚轨道考虑动态相关, 将大幅提升后Hartree-Fock(post-HF)方法的计算效率, 使其计算得到的相关能更快收敛至完全组态相互作用

引用格式: 曹婵, 周晨, 吴玮. 从头算价键理论方法中块正交轨道的构造与应用. 科学通报, 2025, 70: 5862–5870

Cao C, Zhou C, Wu W. Block-orthogonalized orbitals and their applications in post-valence bond self-consistent field calculations (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 5862–5870, doi: [10.1360/TB-2024-1289](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1289)

(full configuration interaction, FCI). 基于MO的常用定域化虚轨道构造方案包括投影原子轨道(projected atomic orbitals, PAOs)^[18,19]和对自然轨道(pair natural orbitals, PNOs)^[20-23]. PAOs是通过将每个基函数投影到虚轨道空间而产生的. 因此, PAOs与所有的占据轨道是正交的, 但它们之间是非正交的. 结合Pulay相关域^[24-27]的概念, Werner等人发展了基于PAO的二阶Møller-Plesset微扰(second order Møller-Plesset perturbation theory, MP2)^[28,29]、耦合簇(coupled-cluster, CC)^[30-33]等方法, 并与密度拟合等低秩算法结合, 发展了高速有效的post-HF方法. 而PNOs的构造是通过每一对占据轨道构造相应的对密度, 并对角化该对密度而得到. 因此, 属于同一对占据轨道的PNOs之间相互正交, 不同对间的PNOs不正交. PNO方法的一个显著优势在于, 随着基组的扩展, 所需的PNOs数量趋向于一个常数^[21]. 这种特性使得PNO方法在处理复杂的电子结构时, 能够保持较低的计算量, 并提高了计算的灵活性和效率. 基于PNO发展后post-HF方法的框架命名为定域对自然轨道(local pair natural orbital, LPNO)^[21]. 为进一步降低标度, Neese等人将轨道域的概念与LPNO方案相结合, 提出了基于域的LPNO(domain-based local pair natural orbital, DLPNO)^[22,34,35]方案, 基于该方案的DLPNO-MP2和DLPNO-CCSD(T)能够有效应用于包含数百个原子的实际大规模系统^[36-39], 并扩展到二阶 N 电子价态微扰理论(second-order N -electron valence state perturbation theory, NEVPT2)^[40].

上述的虚轨道构造方案均是基于正则分子轨道, 其占据轨道之间相互正交. 然而在价键理论中, 为了得到具有明确化学图像的价键波函数, VBSCF方法使用了非正交的原子轨道. 在VBCI计算中, 我们将定域在原子上的VBSCF占据轨道投影出该原子的基函数空间, 构造得到严格定域的杂化原子轨道(hybrid atomic orbital, HAO)类型的虚轨道. 这样的虚轨道保证了VBCI方法中的激发价键函数依然拥有明确的化学图像, 但其不足之处在于不同原子间的占据轨道和虚轨道都不正交, 这使得传统的VBCI只能应用于小体系的计算.

在VBPT2方法中, 我们通过构造与非活性轨道正交的辅助活性轨道, 并将所有占据轨道投影出基函数空间, 构造了与所有占据轨道均正交的虚轨道. 与VBCI相比, 由于虚轨道与占据轨道正交的性质, VBPT2的计算效率更高, 能应用于更大分子体系的计

算. 然而VBPT2虚轨道的离域性导致激发价键结构不再具有明确的化学图像.

综上所述, post-VBSCF方法中的虚轨道构造需要在定域正交性和计算效率间找到更为平衡的处理方式, 这要求我们构造的虚轨道在尽可能定域的同时, 还要尽可能与其他轨道有更多的正交关系. 基于此, 本文发展了一种构造post-VBSCF方法中虚轨道的新方案, 同时兼顾轨道的定域性和计算效率, 为发展高效的post-VBSCF方法和算法提供基础.

1 理论方法

1.1 VBSCF方法

在从头算价键理论中, VBSCF方法是一种重要的基本方法, 其波函数展开为HLSP(Heitler-London-Slater-Pauling)函数(或称为价键函数)的线性组合, 即

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

其中, Φ_K 对应于一个特定的价键结构, C_K 是相应的系数. 当使用严格定域的原子轨道构造价键函数时, 其与化学概念中的Lewis结构等价. 体系的总能量 E 和系数矩阵 $\mathbf{C}$ 通过广义本征值方程得到:

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

其中, $\mathbf{H}$ 和 $\mathbf{M}$ 分别为哈密顿矩阵和重叠矩阵. 价键结构的重要性通过计算其权重得到, 最常用的是Coulson-Chirgwin公式^[41]:

$$W_K = \sum_L C_K C_L M_{KL}. \quad (3)$$

1.2 辅助活性轨道的构造

为便于讨论, 本文轨道指标定义如下: (1) 在VBSCF波函数所有价键结构中始终双占据的轨道即非活性轨道, 表示为 $i, j, k, l, \dots$; (2) 在不同价键结构中具有不同占据数的轨道即活性轨道, 表示为 $t, u, v, w, \dots$; (3) 在所有价键结构中均未占据的轨道即虚轨道, 用指标 $a, b, c, \dots$ 表示. (4) 指标 $p, q, r, s, \dots$ 表示任意轨道.

VBSCF计算中所有占据轨道通常都是非正交的. 由于非活性轨道在所有价键结构中均是双占据, 因此我们可以在非活性轨道空间进行Löwdin正交化^[42,43], 得到一组正交的非活性轨道 $\{\phi_i\}$ 而不改变VBSCF能量. 在此基础上, 我们构造辅助活性轨道 ϕ'_i , 使其与非活性轨道 $\{\phi_i\}$ 正交:

$$\phi'_i = \phi_i + \sum_j a_{ji} \phi_j, \quad (4)$$

其中, 系数 a_{ji} 为

$$a_{ji} = -[(\mathbf{V}^1)^{-1} \tilde{\mathbf{V}}^{12}]_{ji}, \quad (5)$$

$$\mathbf{V}^1 = \tilde{\mathbf{T}} \mathbf{S} \mathbf{T}^1, \quad (6)$$

$$\mathbf{V}^{12} = \tilde{\mathbf{T}} \mathbf{S} \mathbf{T}^2. \quad (7)$$

在式(5)~(7)中, $\mathbf{S}$ 是基函数的重叠矩阵, $\mathbf{T}^1$ 和 $\mathbf{T}^2$ 分别是非活性和活性轨道的系数矩阵, 矩阵上方的“ $\sim$ ”表示转置. 可以证明正交条件成立:

$$\langle \phi_i | \phi'_i \rangle = 0, \quad (8)$$

且辅助活性轨道的使用不改变VBSCF波函数. 通过以上构造, VBSCF计算中非活性轨道与所有轨道正交; 辅助活性轨道间不正交, 但与非活性轨道正交.

1.3 块正交轨道(block-orthogonalized orbitals, BOOs)的构造

通过Löwdin正交化我们构造了一组正交但不再具有定域化特性的非活性轨道 $\{\phi_i\}$. 在post-VBSCF的计算中, 基于这种离域非活性轨道的激发价键结构将不再对应于清晰化学图像. 因此, 我们对 $\{\phi_i\}$ 进行Pipek-Mezey (PM)定域化^[44], 最大化Mulliken原子布居数的平方和 $\langle L_{PM} \rangle$, 从而得到一组正交且较为定域的非活性轨道 $\{\phi_i^{PM}\}$:

$$\langle L_{PM} \rangle = \sum_A \sum_p^N |q_p^A|^2, \quad (9)$$

其中, q_p^A 是轨道 p 对原子 A 的Mulliken电荷的贡献. 经过PM定域化后的轨道 $\{\phi_i^{PM}\}$ 表示为所有基函数的线性组合:

$$\phi_i^{PM} = \sum_{\mu=1}^N T_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (10)$$

因而并非严格定域. 我们需要确定这些轨道的主体定域在哪一个块上, 即在哪个原子或化学键上. 对任意的块 A , 定义轨道 ϕ_i^{PM} 在块 A 内的截断部分为 $\phi_i^{PM,A}$:

$$\phi_i^{PM,A} = \sum_{\mu=1}^{N_A} T_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (11)$$

式中, N_A 为块 A 中的基函数个数. 若 $\langle \phi_i^{PM,A} | \phi_i^{PM} \rangle \geq 0.9$, 则认为 ϕ_i^{PM} 定域在块 A 上. 在确定 $\{\phi_i^{PM}\}$ 中所有轨道的

归属之后, 对每个块构造对应的Fock矩阵:

$$F_{pq}^A = \langle \phi_p^{PM} | \hat{f}^A | \phi_q^{PM} \rangle \\ = h_{pq} + \sum_{mn}^{N_{occ}} D_{mn} \left[(pq | mn) - \frac{1}{2} (pm | qn) \right], \quad (12)$$

其中, h_{pq} 是单电子积分, D_{mn} 是以占据轨道为基的VBSCF密度矩阵元, $(pq | mn)$ 是Mulliken标记的双电子积分(p 和 q 对应于相同电子指标, m 和 n 对应于相同电子指标). 最后, 对角化每个块对应的Fock矩阵, 则得到BOO以及相应的轨道能. 基于非活性轨道空间构造的BOO具有轨道内部正交和定域的特点, 且可以计算相应轨道能. 以上过程可以推广至后文中虚轨道空间BOO的构造.

1.4 post-VBSCF中虚轨道的构造

首先我们构造占据轨道空间的投影矩阵:

$$\mathbf{P} = \mathbf{S} \mathbf{T} \mathbf{V}^{-1} \tilde{\mathbf{T}} \mathbf{S}, \quad (13)$$

其中, $\mathbf{T}$ 和 $\mathbf{V}$ 分别是占据轨道的系数矩阵和重叠矩阵. 对角化投影矩阵 $\mathbf{P}$, 本征值为0的本征矢构成了虚轨道空间. 根据式(13)投影出来的虚轨道是离域的. 对这些虚轨道进行PM定域化并确定定域化后虚轨道的归属(式(9)~(11))则得到虚轨道 $\phi'_a{}^A$. 将 $\phi'_a{}^A$ 投影至块 A 的基函数空间中, 可以得到具有更高定域性的虚轨道 $\phi'_a{}^A$:

$$\phi'_a{}^A = \hat{P} \phi'_a{}^A = \sum_{\mu \in v}^N |\mu\rangle S_{\mu v}^{-1} \langle v | \phi'_a{}^A \rangle. \quad (14)$$

基于 $\{\phi'_a{}^A\}$ 和 $\{\phi''_a{}^A\}$, 我们可以进一步分别构造相应的BOO虚轨道 $\{\phi_a{}^A\}$ 和 $\{\phi''_a{}^A\}$. 由于 $\phi'_a{}^A$ 和所有轨道都正交且定域在块上, 我们可以根据式(12)直接构造其BOO虚轨道 $\{\phi_a{}^A\}$. 对于 $\{\phi''_a{}^A\}$, 可以证明其在块内和块间均不具备正交性. 因此, 基于 $\{\phi''_a{}^A\}$ 构造的BOO虚轨道的流程如下: 首先, 类似1.2节中所述基于 $\{\phi''_a{}^A\}$ 造辅助虚轨道, 使其与非活性轨道正交. 再依次对该辅助虚轨道进行正交化和PM定域化. 最后, 根据式(10)~(12)构造相应的BOO虚轨道, 使其同时与自身和非活性轨道正交. 我们将在结果与讨论中进一步讨论使用 $\{\phi_a{}^A\}$ 和 $\{\phi''_a{}^A\}$ 对post-VBSCF计算的影响, 并阐明基于后者的post-VBSCF计算具有更高的精度. 以上所述的非活性、活性和虚轨道的构造流程如图1所示, 各轨道空间的正交

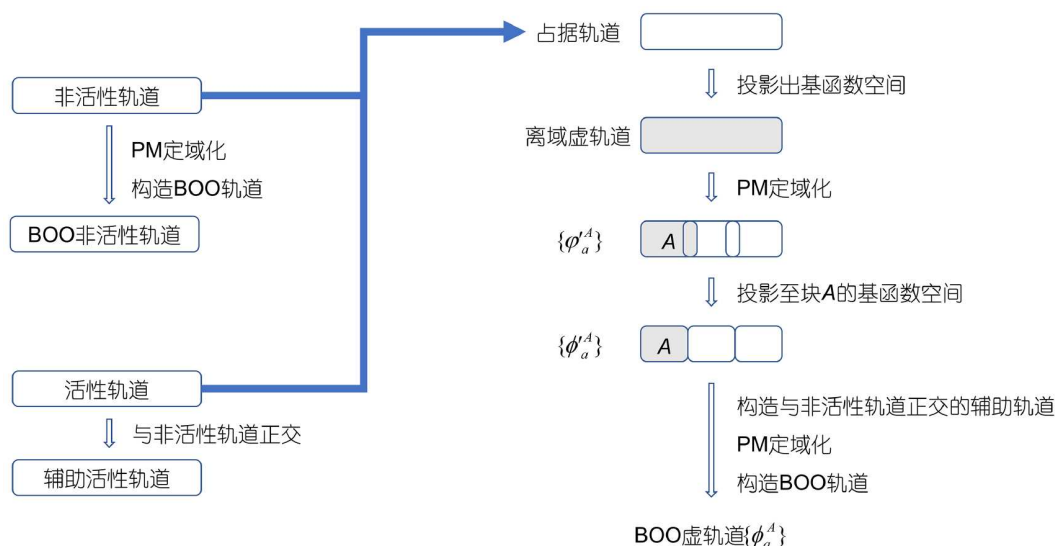


图1 非活性、活性和虚轨道的构造流程图

Figure 1 Flowchart of the construction of inactive, active, and virtual orbitals in this work

关系如图2所示。

综上，如上构造的BOO虚轨道同时兼顾了定域性和正交性。以 F_2 和 C_2H_6 分子为例构造的BOO虚轨道图像可在补充信息中查看。此外，这样的虚轨道可以用于多原子分子的计算，解决了传统VBCI方法无法计算多原子分子的问题。

2 计算细节

所有价键计算均在厦门价键(XMVB)^[45,46]程序包中进行。双原子分子(包括LiH, HF, HCl, F_2 , Cl_2)的平衡键长均取实验值^[47]，活性空间为(2e,2o)，使用的基组为6-31G**。多原子分子中，乙烯的活性电子为C-C双键中的 π 电子，乙烷以及两种螺桨烷分子(C_2H_6 , C_3H_6 和

C_4H_6)的活性电子为C-C单键中的 σ 电子，所研究的化学键详见相关文献^[48]；使用的基组为6-31G，几何构型在B3LYP^[49]/6-31G*水平下优化。活性空间中全结构的VBSCF计算包括一个共价结构和两个离子结构。所有VBCI的计算均考虑单电子和双电子激发价键结构，即在VBCISD水平下进行。

3 结果和讨论

3.1 双原子分子

在1.4节中我们先后得到了定域性不同的BOO虚轨道 $\{\phi_a^A\}$ 和 $\{\phi_a^A\}$ ，后者相比前者具有更强的定域性。以双原子分子为例，表1列出了分别基于 $\{\phi_a^A\}$ 和 $\{\phi_a^A\}$ 虚轨道的VBCI方法计算LiH、HF、HCl、 F_2 和 Cl_2 得到的平衡态能量(E_{eq})、解离态能量(E_{dis})以及键解离能(bond dissociation energy, BDE)。对于平衡态能量，使用 $\{\phi_a^A\}$ 虚轨道计算得到的LiH的能量略高于基于 $\{\phi_a^A\}$ 得到的能量；而对于其他四个分子，前者得到的能量显著低于后者，体现出基于定域性更高的 $\{\phi_a^A\}$ 虚轨道的VBCI计算具有更高的精度。对于解离态能量，使用两种虚轨道得到的计算结果一致。因此，基于 $\{\phi_a^A\}$ 的VBCI计算得

	非活性轨道	活性轨道	虚轨道
非活性轨道	1	0	0
活性轨道	0		
虚轨道	0		1

■ 非零矩阵元

图2 非活性、活性和虚轨道正交性示意图

Figure 2 Illustration of the orthogonality among inactive, active and virtual orbitals in this work

表 1 基于不同虚轨道的VBCI计算双原子分子的 E_{eq} (Hartree)、 E_{dis} (Hartree)和BDE(kcal/mol)

Table 1 VBCI calculations of E_{eq} , E_{dis} (in Hartree), and BDE (in kcal/mol) for diatomic molecules using different virtual orbitals

分子		$\{\phi_a^A\}$ 虚轨道	$\{\phi_a^A\}$ 虚轨道	HAO虚轨道	实验值 ^[16]
LiH	E_{eq}	-8.008730	-8.008720	-8.008756	
	E_{dis}	-7.929891	-7.929891	-7.929937	
	BDE	49.5	49.5	49.5	56.6
HF	E_{eq}	-100.171345	-100.180271	-100.178956	
	E_{dis}	-99.976706	-99.976706	-99.973762	
	BDE	122.1	127.7	128.8	137.2
HCl	E_{eq}	-460.197208	-460.207909	-460.202147	
	E_{dis}	-460.049955	-460.049955	-460.043244	
	BDE	92.4	99.1	99.7	101.2
F ₂	E_{eq}	-198.982500	-199.000667	-198.994505	
	E_{dis}	-198.950599	-198.950599	-198.942559	
	BDE	20.0	31.4	32.6	38.0
Cl ₂	E_{eq}	-919.123849	-919.140092	-919.127560	
	E_{dis}	-919.081591	-919.081591	-919.072941	
	BDE	26.5	36.7	34.3	58.0

到的BDE更接近实验值. 例如, 对于HCl分子, 使用 $\{\phi_a^A\}$ 和 $\{\phi_a^A\}$ 虚轨道的VBCI计算得到的BDE分别为92.4和99.1 kcal/mol, 后者更接近实验值101.2 kcal/mol. 对于弱成键体系, 使用 $\{\phi_a^A\}$ 和 $\{\phi_a^A\}$ 虚轨道得到的BDE的差异更为明显, 如F₂分子的BDE分别为20.0和31.4 kcal/mol, Cl₂分子的BDE分别为26.5和36.7 kcal/mol. 总的来说, 基于具有更高定域性的 $\{\phi_a^A\}$ 虚轨道的post-VBSCF计算能够给出更高的精度. 因此, 后文的VBCI计算均基于 $\{\phi_a^A\}$ 虚轨道.

相比基于HAO的传统VBCI, 基于本文构造的BOO虚轨道的VBCI在除了LiH以外的双原子分子中都给出了更低的绝对能量. 其中, Cl₂分子平衡态和解离态能量相比传统VBCI方法分别降低了约7.9和5.4 kcal/mol, 因而计算得到的BDE也略有改善. 总的来说, 相比传统VBCI计算中使用严格定域的HAO, 基于BOO的VBCI对测试的双原子分子均给出接近的BDE, 而绝对能量有一定程度降低. 这部分能量降低主要来自BOO轨道的轻微离域. 也正是因为这种轻微离域的特性, BOO虚轨道得以与自身和非活性轨道正交, 为同时兼顾定域

轨道图像和计算效率的后VBSCF方法提供了新的可能性. 图S1和S2分别以F₂和乙烷分子为例, 展示了相应的BOO虚轨道.

表2列出了VBSCF, BOVB和VBCI方法计算的双原子分子共振能(resonance energy, RE). 在经典价键理论中, RE定义为平衡构型时 $E(\Phi_K)$ 和 $E(\Phi_{\text{full}})$ 的能量差, 其中 Φ_K 是能量最低的价键结构(本文中所有研究体系能量最低的价键结构均为共价结构), 而 Φ_{full} 是包含所有价键结构的价键波函数. 从表2中可以看出, 由于考虑了动态电子相关, BOVB和VBCI计算得到的RE均高于VBSCF. 而由于BOVB方法中对于 $E(\Phi_K)$ 单个结构的计算等价于VBSCF, 因此BOVB的计算高估了RE的数值. 对比使用HAO和BOO轨道的VBCI方法, 其计算得到的RE对除了Cl₂以外的分子都非常接近(相差2 kcal/mol以内). 对于Cl₂分子, 基于HAO轨道的传统VBCI计算给出48.9 kcal/mol的RE, 而基于BOO的VBCI得到的RE为44.2 kcal/mol, 略高于VBSCF计算得到的43.2 kcal/mol. 由于RE并非可观测量, 表2中不同的后VBSCF方法计算的偏差均在合理范围内, 且保持了相同的定性趋势, 这表明基于BOO的post-VBSCF方法能够有效考虑动态相关, 并应用于经典价键理论中的性质计算.

3.2 多原子分子

表3列出了VBSCF, BOVB和基于BOO的VBCI方法计算得到的多原子分子(C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 和 C_4H_6)的RE. 基于HAO的传统VBCI方法在计算多原子分子时存在一定局限, 这是由于多原子分子的部分非活性轨道无法严格定域在单个原子上, 从而导致构造虚轨道的困难, 因此表3的计算中未给出相应结果.

对于 $E(\Phi_K)$ 和 $E(\Phi_{full})$ 的计算, 基于BOO的VBCI均给出低于VBSCF和BOVB的结果: 所有VBCI的能量计算相比BOVB的降低均超过0.1 Hartree, 表明了VBCI相比BOVB更好地考虑了动态电子相关. 同3.1节中所述, BOVB高估了RE, 而VBCI计算所得的RE均低于BOVB, 表明了其定量计算上的较高精度. 此外, 在所测试的4个多原子分子中, BOVB和VBCI均给出乙烯的 π_{C-C} 键具有最低的RE, 而螺桨烷 C_4H_6 的 σ_{C-C} 键具有最高的RE, 即两者对RE的计算给出了一致的定性趋势.

4 结论

本研究基于从头算价键理论, 提出了一类新的虚轨道——块正交轨道, 并发展了一种post-VBSCF方法中虚轨道构造的新方案. 这一虚轨道构造方案成功兼顾了轨道的定域性与正交性, 解决了传统post-VBSCF方法在兼顾化学图像和计算效率时的两难困境. 同时, 该方案克服了基于严格定域原子轨道的VBCI方法无法处理多原子分子的问题, 为发展高效且适用范围更广的post-VBSCF方法奠定了基础.

计算结果表明, 基于BOO虚轨道的VBCI方法在测试分子体系中的表现优于传统方法, 在保留了激发价键结构的直观化学图像的同时, 提高了绝对能量和键解离能的计算精度. 此外, BOO的轨道能可以作为post-VBSCF方法中截断激发价键结构的可靠判据, 进一步提升其计算效率. 这一方向将在后续工作中深入探索.

表 2 不同方法计算双原子分子的RE(kcal/mol)^{a)}

Table 2 RE (in kcal/mol) of diatomic molecules calculated by different methods

分子	VBSCF	BOVB	VBCI(HAO)	VBCI(BOO)
LiH	1.2	1.4	6.5	7.5
HF	72.7	83.3	82.3	84.4
HCl	27.3	30.9	34.0	31.6
F ₂	41.7	62.3	54.0	53.5
Cl ₂	43.2	52.0	48.9	44.2

a) VBCI(HAO)和VBCI(BOO)分别为使用HAO和BOO轨道的VBCI方法

表 3 不同方法计算多原子分子平衡态的能量最低价键结构能量($E(\Phi_K)$, Hartree)、全结构能量($E(\Phi_{full})$, Hartree)和RE(kcal/mol)

Table 3 $E(\Phi_K)$, $E(\Phi_{full})$ (in Hartree), and RE (in kcal/mol) of polyatomic molecules calculated by different methods

分子		VBSCF	BOVB	VBCI(BOO)
C_2H_4	$E(\Phi_K)$	-77.989356	-77.989356	-78.117469
	$E(\Phi_{full})$	-78.021609	-78.037956	-78.159939
	RE	20.2	30.5	26.7
C_2H_6	$E(\Phi_K)$	-79.159662	-79.159662	-79.326672
	$E(\Phi_{full})$	-79.193034	-79.205707	-79.356209
	RE	20.9	28.9	18.5
C_3H_6	$E(\Phi_K)$	-116.951959	-116.951959	-117.169732
	$E(\Phi_{full})$	-116.991855	-117.009051	-117.208094
	RE	25.0	35.8	24.1
C_4H_6	$E(\Phi_K)$	-154.694381	-154.694381	-154.962095
	$E(\Phi_{full})$	-154.748102	-154.770946	-155.019730
	RE	33.7	48.1	36.2

参考文献

- 1 van Lenthe J H, Balint-Kurti G G. The valence-bond scf (VB SCF) method. *Chem Phys Lett*, 1980, 76: 138–142
- 2 van Lenthe J H, Balint-Kurti G G. The valence-bond self-consistent field method (VB-SCF): theory and test calculations. *J Chem Phys*, 1983, 78: 5699–5713
- 3 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. *Chem Phys*, 1980, 48: 157–173
- 4 Roos B O. The complete active space SCF method in a fock-matrix-based super-CI formulation. *Int J Quantum Chem*, 1980, 18: 175–189
- 5 Siegbahn P E M, Almlöf J, Heiberg A, et al. The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton–Raphson formulation with application to the HNO molecule. *J Chem Phys*, 1981, 74: 2384–2396
- 6 Hiberty P C, Shaik S. Breathing-orbital valence bond method - a modern valence bond method that includes dynamic correlation. *Theor Chem Accounts-Theor Computation Modeling (Theoretica Chim Acta)*, 2002, 108: 255–272
- 7 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 F₂. *Chem Phys Lett*, 1992, 189: 259–265
- 8 Hiberty P C, Humbel S, Byrman C P, et al. Compact valence bond functions with breathing orbitals: Application to the bond dissociation energies of F₂ and FH. *J Chem Phys*, 1994, 101: 5969–5976
- 9 Zheng P, Ji C, Ying F, et al. A valence-bond-based multiconfigurational density functional theory: the λ -DFVB method revisited. *Molecules*, 2021, 26: 521
- 10 Ying F, Su P, Chen Z, et al. DFVB: a density-functional-based valence bond method. *J Chem Theor Comput*, 2012, 8: 1608–1615
- 11 Zhou C, Zhang Y, Gong X, et al. Hamiltonian matrix correction based density functional valence bond method. *J Chem Theor Comput*, 2017, 13: 627–634
- 12 Wu X, Cao C, Zhou C, et al. Hybrid density functional valence bond method with multistate treatment. *J Chem Theor Comput*, 2024, 20: 1157–1168
- 13 Ying F, Zhou C, Zheng P, et al. λ -Density functional valence bond: a valence bond-based multiconfigurational density functional theory with a single variable hybrid parameter. *Front Chem*, 2019, 7: 225
- 14 Zheng P, Gan Z, Zhou C, et al. λ -DFVB(U): a hybrid density functional valence bond method based on unpaired electron density. *J Chem Phys*, 2022, 156: 204103
- 15 Song L, Wu W, Zhang Q, et al. A practical valence bond method: a configuration interaction method approach with perturbation theoretic facility. *J Comput Chem*, 2004, 25: 472–478
- 16 Wu W, Song L, Cao Z, et al. Valence bond configuration interaction: a practical *ab initio* valence bond method that incorporates dynamic correlation. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 2721–2726
- 17 Chen Z, Song J, Shaik S, et al. Valence bond perturbation theory. A valence bond method that incorporates perturbation theory. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 11560–11569
- 18 Saebo S, Pulay P. Local treatment of electron correlation. *Annu Rev Phys Chem*, 1993, 44: 213–236
- 19 Christiansen O, Manninen P, Jørgensen P, et al. Coupled-cluster theory in a projected atomic orbital basis. *J Chem Phys*, 2006, 124: 084103
- 20 Saitow M, Uemura K, Yanai T. A local pair-natural orbital-based complete-active space perturbation theory using orthogonal localized virtual molecular orbitals. *J Chem Phys*, 2022, 157: 084101
- 21 Neese F, Wennmo F, Hansen A. Efficient and accurate local approximations to coupled-electron pair approaches: an attempt to revive the pair natural orbital method. *J Chem Phys*, 2009, 130: 114108
- 22 Pinski P, Neese F. Analytical gradient for the domain-based local pair natural orbital second order Møller-Plesset perturbation theory method (DLPNO-MP2). *J Chem Phys*, 2019, 150: 164102
- 23 Sparta M, Neese F. Chemical applications carried out by local pair natural orbital based coupled-cluster methods. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5032–5041
- 24 Pulay P. Localizability of dynamic electron correlation. *Chem Phys Lett*, 1983, 100: 151–154
- 25 Sæbø S, Pulay P. Local configuration interaction: an efficient approach for larger molecules. *Chem Phys Lett*, 1985, 113: 13–18
- 26 Pulay P, Sæbø S. Orbital-invariant formulation and second-order gradient evaluation in Møller-Plesset perturbation theory. *Theoret Chim Acta*, 1986, 69: 357–368
- 27 Saebo S, Pulay P. The local correlation treatment. II. Implementation and tests. *J Chem Phys*, 1988, 88: 1884–1890
- 28 Schütz M, Hetzer G, Werner H J. Low-order scaling local electron correlation methods. I. Linear scaling local MP2. *J Chem Phys*, 1999, 111: 5868

5691–5705

- 29 Werner H J, Manby F R, Knowles P J. Fast linear scaling second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) using local and density fitting approximations. *J Chem Phys*, 2003, 118: 8149–8160
- 30 Hampel C, Werner H J. Local treatment of electron correlation in coupled cluster theory. *J Chem Phys*, 1996, 104: 6286–6297
- 31 Schütz M, Werner H J. Local perturbative triples correction (T) with linear cost scaling. *Chem Phys Lett*, 2000, 318: 370–378
- 32 Schütz M, Werner H J. Low-order scaling local electron correlation methods. IV. Linear scaling local coupled-cluster (LCCSD). *J Chem Phys*, 2001, 114: 661–681
- 33 Werner H J, Schütz M. An efficient local coupled cluster method for accurate thermochemistry of large systems. *J Chem Phys*, 2011, 135: 144116
- 34 Riplinger C, Sandhoefer B, Hansen A, et al. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals. *J Chem Phys*, 2013, 139: 134101
- 35 Riplinger C, Neese F. An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method. *J Chem Phys*, 2013, 138: 034106
- 36 Pinski P, Riplinger C, Valeev E F, et al. Sparse maps—A systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. I. An efficient and simple linear scaling local MP2 method that uses an intermediate basis of pair natural orbitals. *J Chem Phys*, 2015, 143: 034108
- 37 Riplinger C, Pinski P, Becker U, et al. Sparse maps—A systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. II. Linear scaling domain based pair natural orbital coupled cluster theory. *J Chem Phys*, 2016, 144: 024109
- 38 Saitow M, Becker U, Riplinger C, et al. A new near-linear scaling, efficient and accurate, open-shell domain-based local pair natural orbital coupled cluster singles and doubles theory. *J Chem Phys*, 2017, 146: 164105
- 39 Guo Y, Riplinger C, Liakos D G, et al. Linear scaling perturbative triples correction approximations for open-shell domain-based local pair natural orbital coupled cluster singles and doubles theory [DLPNO-CCSD(T/T)]. *J Chem Phys*, 2020, 152: 024116
- 40 Guo Y, Sivalingham K, Valeev E F, et al. SparseMaps—A systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. III. Linear-scaling multireference domain-based pair natural orbital N-electron valence perturbation theory. *J Chem Phys*, 2016, 144: 094111
- 41 Chirgwin B H, Coulson C A, Randall J T. The electronic structure of conjugated systems. VI. *Proc R Soc London Ser A*, 1950, 201: 196–209
- 42 Löwdin P O. On the Nonorthogonality Problem. In: Löwdin P O, ed. *Advances in Quantum Chemistry*. Vol. 5. Academic Press, 1970. 185–199
- 43 Löwdin P O. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *J Chem Phys*, 1950, 18: 365–375
- 44 Pipek J, Mezey P G. A fast intrinsic localization procedure applicable for *ab initio* and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. *J Chem Phys*, 1989, 90: 4916–4926
- 45 Song L, Mo Y, Zhang Q, et al. XMVB: a program for *ab initio* nonorthogonal valence bond computations. *J Comput Chem*, 2005, 26: 514–521
- 46 Chen Z, Ying F, Chen X, et al. XMVB 2.0: a new version of Xiamen valence bond program. *Int J Quantum Chem*, 2015, 115: 731–737
- 47 Lovas F. Diatomic Spectral Database, NIST Standard Reference Database 114. 2002
- 48 Shaik S, Chen Z, Wu W, et al. An excursion from normal to inverted C-C bonds shows a clear demarcation between covalent and charge-shift C-C bonds. *ChemPhysChem*, 2009, 10: 2658–2669
- 49 Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, et al. *Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J Phys Chem*, 1994, 98: 11623–11627

补充材料

图S1 F₂分子的BOO虚轨道及对应轨道能

图S2 乙烷分子中部分 BOO 虚轨道及对应轨道能

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “从头算价键理论方法中块正交轨道的构造与应用”

Block-orthogonalized orbitals and their applications in post-valence bond self-consistent field calculations

Chan Cao, Chen Zhou* & Wei Wu*

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

* Corresponding authors, E-mail: czhou1989@xmu.edu.cn; weiwu@xmu.edu.cn

In modern quantum chemistry, valence bond (VB) theory remains a valuable tool for understanding chemical bonding, providing intuitive insights into electronic structures through its electron-pair bonding model. While molecular orbital (MO) theory dominates electronic structure calculations, VB theory continues to be significant for its ability to offer clear chemical interpretations and an intuitive understanding of molecular bonding, electronic effects, and chemical reaction mechanics. Among the *ab initio* approaches in VB theory, the valence bond self-consistent field (VBSCF) method is foundational. By expressing the wave function as a linear combination of VB structures, the VBSCF method is inherently multi-configurational. This characteristic allows VBSCF to effectively incorporate static correlation, which is crucial for accurately describing strongly correlated systems or processes, such as bond dissociation and singlet diradicals and is also applicable to excited-state calculations. However, while the VBSCF method accounts for static correlation, it does not incorporate dynamic correlation. One often used and computationally efficient improvement is to include the contribution from virtual orbitals to account for dynamic correlation. This is typically achieved through treatments such as configuration interaction (CI) or perturbation theory (PT).

This study introduces a novel orbital type, termed block-orthogonalized orbitals (BOOs), within the framework of *ab initio* VB theory. BOOs are designed to tackle the long-standing challenge of balancing chemical intuitiveness with the requirement for orbital orthogonality in post-VBSCF methods. Traditional post-VBSCF methods, such as valence bond configuration interaction (VBCI) and valence bond perturbation theory (VBPT2), often concern a trade-off between maintaining localized orbital representations and achieving computational efficiency. To address this challenge, the BOOs are constructed as follows: first, the delocalized virtual orbitals are obtained by projecting out the occupied orbitals. These virtual orbitals are then projected onto each fragment of the studied molecule, and subsequently orthogonalized for the occupied orbitals. Thus, the proposed BOOs provide a solution by combining both internal orthogonality and orbital locality, enhancing the efficiency of post-VBSCF calculations without sacrificing chemical interpretability. Moreover, the BOO-based VBCI method improves computational accuracy, particularly for bond dissociation energies (BDEs) and resonance energies (REs) in both diatomic and polyatomic molecules.

Computational results for molecules including LiH, HF, HCl, F₂, Cl₂, and several polyatomic systems such as ethylene and cyclopropane, are presented in this study. Two strategies for constructing BOOs with different types of locality are compared, and it is concluded that more localized BOOs are particularly advantageous for post-VBSCF methods. The absolute energies, BDEs and REs of the studied molecules are presented, indicating that the BOO-based VBCI method yields more accurate results compared to the traditional method utilizing hybrid atomic orbitals (HAOs), mainly due to the slight delocalization of BOOs. For instance, the BDEs calculated using the BOO-based VBCI for HCl, F₂, and Cl₂ are closer to experimental values than those obtained from HAO-based VBCI. Additionally, the BOO-based approach also provides reasonable REs for the studied molecules. Finally, the BOO-based method addresses the issue where part of the inactive HAOs are not strictly localized on a single atom, thereby successfully extending the applicability of VBCI to polyatomic molecules.

In conclusion, the introduction of BOOs represents a significant advancement in post-VBSCF methods, offering a balanced approach to orbital localization and orthogonality. This new orbital construction scheme preserves the chemical intuitiveness inherent in VB theory while enhancing both computational efficiency and accuracy, thereby establishing the foundation for the further development of efficient post-VBSCF methods and algorithms.

post-valence bond self-consistent field method, block-orthogonalized orbitals, virtual orbitals, dynamic electronic correlation

doi: [10.1360/TB-2024-1289](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1289)