

[研究快报]

价键理论的不变式方法的新算法*

吴 玮 莫亦荣 张乾二

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

关键词 价键理论, 群论, 不变式

近年来, 我们提出了闭壳层的价键(VB)计算的不变式(或称正行列式)方法^[1,2]. 将置换群 S_N 对 VB 结构的对称子群 Q 进行陪集分解. 每一个陪集对矩阵元的贡献构成一个不变式(permanent). 这种方法大大地简化了 VB 矩阵元的计算. 本文将采用一种简单的不变式计算方法计算哈密顿矩阵, 进一步简化计算.

假定在空间 V 中, 存在 $N \times N$ 阶矩阵 a_{kl} , N 为偶数, 不变式

$$\text{per}(A) = \sum_{P \in S_N} a_{1P_1} a_{2P_2} a_{3P_3} a_{4P_4} \cdots a_{N-1, P_{N-1}} a_{N, P_N} \quad (1)$$

可以利用下式^[3]计算

$$\text{per}(A) = W(A) - \sum W(A_1) + \sum W(A_2) - \cdots + (-1)^{N-1} \sum W(A_{N-1}) \quad (2)$$

其中 A_r 为 A 中去掉 r 列所得到的 $N \times (N-r)$ 阶矩阵, $W(A_r)$ 为分别对 A_r 的各行元素求和后相乘, $\sum W(A_r)$ 为对所有可能的 A_r 求和.

体系的哈密顿矩阵元和重叠矩阵元分别为

$$H_{KL} = \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[A]}(P) \langle \Omega_K | HP | \Omega_L \rangle, \quad M_{KL} = \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[A]}(P) \langle \Omega_K | P | \Omega_L \rangle \quad (3)$$

其中 $D_{11}^{[A]}(P)$ 为标准表示矩阵元, $\Omega_K = \prod_{i=1}^N u_i(i)$, $\Omega_L = \prod_{i=1}^N v_i(i)$. 在本文我们定义

$$S_{ij} = \langle u_i | v_j \rangle, \quad f_{ij} = \langle u_i | f | v_j \rangle, \quad g_{ij,kl} = \langle u_i u_j | g | v_k v_l \rangle \quad (4)$$

利用置换群的陪集分解方法, 重叠矩阵元可以通过下式得到^[2],

$$M_{KL} = \sum_i D_{11}^{[A]}(q_i) \text{per}(q_i) \quad (5)$$

其中 q_i 为陪集生成元^[2], $\text{per}(q_i)$ 为由元素

$$a_{kl} = s_{2k-1, 2p_l-1} s_{2k, 2p_l} + s_{2k-1, 2p_l} s_{2k, 2p_l-1} \\ k, l = 1, 2, \dots, N/2 \quad (6)$$

构成的 $N/2$ 阶不变式, 其中 $(P_1, P_2, \dots, P_N) = q_i(1, 2, \dots, N)$.

单对算符 $H(i) = f(2i-1) + f(2i) + g(2i-1, 2i)$ 对哈密顿矩阵元的贡献为

收稿日期: 1995-06-07. 联系人及第一作者: 吴 玮, 男, 33岁, 博士, 副教授.

* 国家自然科学基金及攀登计划资助课题.

$$H_{KL}(j) = \sum_i D_{ii}^{[A]}(q_i) \text{per}(H_j, q_i) \quad (7)$$

其中 $\text{per}(H_j, q_i)$ 为在 $\text{per}(q_i)$ 中将第 j 行 a_{ji} 改为

$$a_{ji} = f_{2j-1, 2p_i-1} s_{2j, 2p_i} + f_{2j-1, 2p_i} s_{2j, 2p_i-1} + f_{2j-1, 2p_i-1} s_{2j, 2p_i} + f_{2j-1, 2p_i} s_{2j, 2p_i-1} g_{(2j-1)(2j), (2p_i-1)(2p_i)} + g_{(2j-1)(2j), (2p_i)(2p_i-1)} \quad (8)$$

所构成的不变式。

双对算符 $G(m, n) = g(2m-1, 2n-1) + g(2m-1, 2n) + g(2m, 2n-1) + g(2m, 2n)$ 对哈密顿矩阵元的贡献为

$$G_{KL}(m, n) = \sum_i D_{ii}^{[A]}(q_i) g \text{per}(G_{mn}, q_i) \quad (9)$$

其中,

$$g \text{per}(G_{mn}, q_i) = W_{mn}(A) G_{mn}(A) - \sum W_{mn}(A_1) G_{mn}(A_1) + \sum W_{mn}(A_2) G_{mn}(A_2) + \dots + (-1)^{N/2-1} \sum W_{mn}(A_{N/2-1}) G_{mn}(A_{N/2-1}) \quad (10)$$

$$G_{mn}(A_r) = \sum_{i,j \in A_r} \sum_{i=2m-1}^{2m} \sum_{i'=2n-1}^{2n} \sum_{r=2i-1}^{2i} \sum_{i=2j-1}^{2j} G_{i', r, i, s_{i', i} s_{i, r}} \quad (11)$$

$$\overline{2i-1} = 2i, \quad \overline{2i} = 2i-1, \quad \overline{2j-1} = 2j, \quad \overline{2j} = 2j-1, \\ \overline{2m-1} = 2m, \quad \overline{2m} = 2m-1, \quad \overline{2n-1} = 2n, \quad \overline{2n} = 2n-1 \quad (12)$$

利用式(7)和式(9), 可以得到哈密顿矩阵元为

$$H_{KL} = \sum_i D_{ii}^{[A]}(q_i) \left[\sum_{j=1}^{N/2} \text{per}(H_j, q_i) + \sum_{m < n}^{N/2} g \text{per}(G_{mn}, q_i) \right] \quad (13)$$

式(5)和(13)给出了直接的 VB 矩阵元计算方法, 无需进行逐次的 Laplace 展开^[1], 因此本方法更简单、更容易程序化。

参 考 文 献

- 1 LI Jia-Bo(李加波), WU Wei(吴 玮), ZHANG Qian-Er(张乾二); Chin. Sci. Bull. (化学通报), 1992, 37: 2243
- 2 LI J., Wu W.; Theor. Chim. Acta, 1994, 89: 105
- 3 Ryser H.J.; Combinatorial Mathematics, New York: Math. Ass. Am., 1963: 24

A New Algorithm for the Permanent Approach to Valence Bond Theory

WU Wei*, MO Yi-Rong, ZHANG Qian-Er

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract Based on Ryser permanent expansion method, a new algorithm for the so-called permanent approach to valence bond theory is presented. With the new algorithm, Hamiltonian and overlap matrix elements are calculated directly, rather than by the "sequential" Laplace expansion method used in our previous work. The algorithm will be more easily implemented than that based on Laplace expansion method.

Keywords Valence bond theory, Group theory, Permanent (Ed.: U, S)