

价键理论的对不变式方法*

—— I. 对不变式的构造

及 $s=0$ 的 Hamiltonian 矩阵元表达式

吴 玮 莫亦荣 张乾二

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 定义并讨论了一种新的数学函数, 对不变式, 将其应用到价键 (VB) 理论方法的 Hamiltonian 矩阵计算, 提出 VB 理论的对不变式方法. 在此方法中, VB 函数表示为一个对不变式, 重叠矩阵元可以通过计算一个对不变式得到, Hamiltonian 矩阵元也表示为对不变式的形式. 由于对不变式可以利用有效的递推方法得到, 因此, 与其它方法相比, Hamiltonian 矩阵的计算将变得较为简单和容易.

关键词 价键理论 群论方法 从头计算 对不变式

20 多年来价键 (VB) 理论方法的研究及其应用取得了相当大的进展^[1~10]. 丰富的价键方法应用结果明确表明, 虽然分子轨道理论方法占据着量子化学从头计算方法的主导地位, 但价键理论方法以其方法简单、直接、计算结果物理意义明确等特点, 越来越受理论化学家的喜爱. 它已成为解释和理解用分子轨道方法难以解释甚至无法解释的一些化学现象和规律的有力手段.

价键方法的优越性来源于选用非正交轨道作为单电子基, 然而也正是由非正交轨道引起的“N!”困难, 阻碍了其自身的发展. 在 VB 理论计算方法中, 传统的方法通常将一个 VB 函数表示为 $2^{[N/2-S]}$ 个 Slater 行列式. 虽然行列式的计算简单, 但由于行列式的数目随着电子数 N 的增大而急剧增加, 此方法很难应用到 N 较大的分子体系研究. Gallup 等提出了表函数方法^[2], 将表函数作为多电子体系的波函数. 一个表函数可以表示为 $(N/2-S+1)/2$ (或 $(N/2-S+2)/2$) 个行列式, 此方法计算简单, 遗憾的是表函数不是价键函数. McWeeny 应用了置换驱动技巧^[4], 通过有序地对 $N!$ 项求和, 使相邻两项的贡献仅相差一个因子, 从而简化了计算, 但 $N!$ 问题仍然存在.

在多电子理论方法中, 由于电子是 Fermi 子, 体系波函数必须满足反对称条件, 所以 Slater 行列式很自然地被广泛应用于多体理论. 然而在 VB 理论中, 波函数首先按不可约表示分类, 波函数的空间部分不具有反对称性, 因此, 若我们仍采用行列式展开方法, 就必须为此付出代价, 用多个行列式来构造一个 VB 函数. 目前人们普遍认为, VB 研究的困难不可能通过

1995-05-16 收稿, 1995-08-09 收修改稿

* 国家自然科学基金及国家攀登计划基金资助项目

计算技巧的改进得到克服,而需要我们在理论上提出新方法.近年来,我们提出了价键计算的不变式(permanent)(或称正行列式)方法^[9,10].将 VB 函数的 $N!$ 项按 VB 结构的对称子群分类,即进行陪集分解.每一个陪集构成一个不变式.这方法大大地简化了 VB 矩阵元的计算,然而不变式的个数随 N 的增加而增长太快,应用范围仍然受到限制.

在本文中,我们根据 VB 理论的特点,定义一个新的数学函数,对不变式,它与行列式相似,含有 $N!$ 项,但不满足全反对称条件,而是具有与 VB 结构完全相同的对称性.利用这一新函数,我们将 VB 函数用一个对不变式表示,VB 矩阵元也将简单地通过计算对不变式来得到.由于我们导出了一个有效的对不变式计算方法,VB 矩阵元的计算变得容易.作为新方法研究的开端,本文仅讨论自旋为零的情况.

1 对不变式的定义与性质

1.1 对不变式的定义

假定在空间 V 中,存在一组 $N \times N$ 的数 a_{ij} , $i, j = 1, 2, \dots, N$, 且 N 为偶数,对不变式(paired permanent)定义为

$$\text{pp}(A) = \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[\lambda]}(P) a_{1p_1} a_{2p_2} a_{3p_3} a_{4p_4} \cdots a_{N-1,p_{N-1}} a_{N,p_N}, \quad (1)$$

其中置换 P 为

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots & N-1 & N \\ p_1 & p_2 & p_3 & p_4 & \cdots & p_{N-1} & p_N \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$D_{11}^{[\lambda]}(P)$ 为置换 P 在不可约表示 $[\lambda] = [2^{N/2}]$ 中的 Young-Yamanouchi 标准表示矩阵的第一个对角分量.

$D_{11}^{[\lambda]}(P)$ 值的计算很简单,文献[6,11]都给出了方便的计算方法.

从(1)式不难发现,对不变式的定义非常相似于行列式的定义

$$\det(A) = \sum_{P \in S_N} (-1)^P a_{1p_1} a_{2p_2} a_{3p_3} a_{4p_4} \cdots a_{N-1,p_{N-1}} a_{N,p_N} \quad (3)$$

或不变式的定义^[12]

$$\text{per}(A) = \sum_{P \in S_N} a_{1p_1} a_{2p_2} a_{3p_3} a_{4p_4} \cdots a_{N-1,p_{N-1}} a_{N,p_N}. \quad (4)$$

它们均含有 $N!$ 项,其区别在于每一项的系数定义不同.与行列式一样,我们可以将对不变式标记为

$$\text{pp}(A) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2j} & \cdots & a_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{iN} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{Nj} & \cdots & a_{NN} \end{vmatrix}. \quad (5)$$

1.2 对不变式的对称性质

在讨论对不变式的对称性质之前,为了描述方便,首先我们在本文中引进配对指标的概念:指标 $i = 2k - 1(2k)$ 的配对指标定义为 $2k(2k - 1)$, 并记为 $\bar{i}$.

对不变式的展开系数由 $D_{ii}^{(0)}(P)$ 确定, 因此, $D_{ii}^{(0)}(P)$ 的对称性质决定了对不变式的对称性质. 容易证明, 对不变式具有以下不变性:

(a) 将(5)式的行与列互相对调, 对不变式的值不变

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2j} & \cdots & a_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{iN} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{Nj} & \cdots & a_{NN} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{21} & \cdots & a_{i1} & \cdots & a_{N1} \\ a_{12} & a_{22} & \cdots & a_{i2} & \cdots & a_{N2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{1j} & a_{2j} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{Nj} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{1N} & a_{2N} & \cdots & a_{iN} & \cdots & a_{NN} \end{vmatrix}, \quad (6)$$

(b) 将(5)式的第 i 行(列)与第 $\bar{i}$ 行(列)互相对调, 对不变式的值不变

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2j} & \cdots & a_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{iN} \\ a_{\bar{i}1} & a_{\bar{i}2} & \cdots & a_{\bar{i}j} & \cdots & a_{\bar{i}N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{Nj} & \cdots & a_{NN} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2j} & \cdots & a_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{\bar{i}1} & a_{\bar{i}2} & \cdots & a_{\bar{i}j} & \cdots & a_{\bar{i}N} \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{iN} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{Nj} & \cdots & a_{NN} \end{vmatrix}, \quad (7)$$

(c) 将(5)式同时对调第 i 行(列)与第 k 行(列)和第 $\bar{i}$ 行(列)与第 $\bar{k}$ 行(列), 对不变式的值不变

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2j} & \cdots & a_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{iN} \\ a_{\bar{i}1} & a_{\bar{i}2} & \cdots & a_{\bar{i}j} & \cdots & a_{\bar{i}N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{k1} & a_{k2} & \cdots & a_{kj} & \cdots & a_{kN} \\ a_{\bar{k}1} & a_{\bar{k}2} & \cdots & a_{\bar{k}j} & \cdots & a_{\bar{k}N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{Nj} & \cdots & a_{NN} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2j} & \cdots & a_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{k1} & a_{k2} & \cdots & a_{kj} & \cdots & a_{kN} \\ a_{\bar{k}1} & a_{\bar{k}2} & \cdots & a_{\bar{k}j} & \cdots & a_{\bar{k}N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{iN} \\ a_{\bar{i}1} & a_{\bar{i}2} & \cdots & a_{\bar{i}j} & \cdots & a_{\bar{i}N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{Nj} & \cdots & a_{NN} \end{vmatrix}. \quad (8)$$

显然, 性质(a)和行列式或不变式相同, 而性质(b)和(c)与行列式或不变式不同, 只有是同一配对指标之间的交换, 或配对指标与配对指标之间的同时交换, 对不变式的值才保持不变.

1.3 对不变式的计算

如前所述, 对不变式包含有 $N!$ 项. 如果通过直接对所有 $N!$ 项求和来计算对不变式, 计算量将随 N 的增大而急聚增加. 显然这方法是不经济的, 甚至是不可行的. 众所周知, 在行列式的计算中, 我们无需对 $N!$ 项进行直接求和, 而是采用其它方法计算. Laplace 展开是其中一种较为有效方法. 在这一小节中, 我们将提出一种类似于 Laplace 展开的对不变式计算

方法.

首先, 我们可以证明以下 2 个关于置换群 S_N 的性质.

(1) 若将置换群 S_N 对子群 $S_{N-2} \otimes S_2$ 进行陪集分解

$$S_N = \bigcup_{k < l} S_2 \otimes S_{N-2} q_{kl}, \quad (9)$$

则生成元 q_{kl} 为

$$q_{kl} = \begin{cases} (1, k)(2, l) & k < l, k \neq 2 \\ (1, l) & l > 2, k = 2 \end{cases}, \quad (10)$$

其中 $S_2 = [e, (12)]$, S_{N-2} 为指标 $3, 4, \dots, N$ 的置换群.

(2) 如果

$$P = P_1 P_2 P_{kl} q_{kl},$$

其中 $P_1 \in S_2$, $P_2 \in S_{N-2}$, $P_{kl} = (l, \bar{k})$, $q_{kl} = (1, k)(2, l)$, $k, l > 2$, 即群元 P 按 (9) 式分解, 则

$$D_{11}^{[\lambda]}(P) = D_{11}^{[\lambda]}(P_1 P_2 P_{kl} q_{kl}) = d_{kl} D_{11}^{[\lambda]}(P_2), \quad (11)$$

其中 $[\lambda'] = [2^{N/2-1}]$, $d_{kl} = 1(l = \bar{k})$; $-\frac{1}{2}$ ($l \neq \bar{k}$).

显然, 性质 (1) 式很容易证明, 现在证明性质 (2) 式.

证 由于标准 Young-Yamouchi 正交基的第 1 分量满足性质

$$(r, s)|1\rangle = (\bar{r}, \bar{s})|1\rangle, \quad (12)$$

我们有, 若 $l = \bar{k}$,

$$(l, \bar{k})(1, k)(2, l)|1\rangle = (1, k)(2, \bar{k})|1\rangle = |1\rangle, \quad (13)$$

$$D_{11}^{[\lambda]}(P) = \langle 1|P|1\rangle = \langle 1|P_1 P_2 P_{kl} q_{kl}|1\rangle = \langle 1|P_1 P_2|1\rangle = \langle 1|P_2|1\rangle = D_{11}^{[\lambda]}(P_2); \quad (14)$$

若 $l \neq \bar{k}$,

$$(l, \bar{k})(1, k)(2, l)|1\rangle = (l, \bar{k})(2, l)(1, k)|1\rangle = (l, \bar{k})(2, l)(2, \bar{k})|1\rangle = (2, l)|1\rangle, \quad (15)$$

$$D_{11}^{[\lambda]}(P) = \langle 1|P|1\rangle = \langle 1|P_1 P_2 P_{kl} q_{kl}|1\rangle = \langle 1|P_2(2, l)|1\rangle = -\frac{1}{2}\langle 1|P_2|1\rangle = -\frac{1}{2}D_{11}^{[\lambda]}(P_2). \quad (16)$$

在上面的证明中, 我们利用了 $D_{11}^{[\lambda]}(P)$ 的计算规则^[6].

如果规定群元 P 的作用对象为 a_{ij} 的列指标 j

$$P(a_{11}, a_{22}, a_{33}, a_{44}, \dots, a_{N-1, N-1}, a_{NN}) = (a_{1p_1}, a_{2p_2}, a_{3p_3}, a_{4p_4}, \dots, a_{N-1, p_{N-1}}, a_{Np_N}), \quad (17)$$

利用以上性质, 我们有

$$\begin{aligned} \text{pp}(A) &= \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[\lambda]}(P) a_{1p_1} a_{2p_2} a_{3p_3} a_{4p_4} \cdots a_{N-1, p_{N-1}} a_{Np_N} = \\ &= \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[\lambda]}(P) P a_{11} a_{22} a_{33} a_{44} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} = \\ &= \sum_{P_1 \in S_2} \sum_{P_2 \in S_{N-2}} \sum_{k < l} D_{11}^{[\lambda]}(P_1 P_2 q_{kl}) P_1 P_2 q_{kl} a_{11} a_{22} a_{33} a_{44} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} = \\ &= \sum_{P_1 \in S_2} \sum_{P_2 \in S_{N-2}} \left(\sum_{2 < k < l} D_{11}^{[\lambda]}(P_1 P_2 q_{kl}) P_1 P_2 a_{k1} a_{l2} a_{33} a_{44} \cdots a_{1k} \cdots a_{2l} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} + \right. \\ &\quad \left. D_{11}^{[\lambda]}(P_1 P_2) P_1 P_2 a_{11} a_{22} a_{33} a_{44} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} + \right. \\ &\quad \left. \sum_{l > 2} D_{11}^{[\lambda]}(P_1 P_2(2, l)) P_1 P_2 a_{11} a_{l2} a_{33} a_{44} \cdots a_{2l} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{l>2} D_{11}^{[l]}(P_1 P_2(1, l)) P_1 P_2 a_{11} a_{22} a_{33} a_{44} \cdots a_{1l} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} = \\
& \sum_{P_1 \in S_2} \sum_{P_2 \in S_{N-2}} \left(\sum_{2 < k < l} D_{11}^{[l]}(P_1 P_2 q_{kl}) \times \right. \\
& \quad P_1 P_2(l, \bar{k}) a_{k1} a_{l2} a_{33} a_{44} \cdots a_{1k} a_{2\bar{k}} \cdots a_{\bar{k}l} a_{\bar{l}\bar{l}} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} + \\
& \quad D_{11}^{[l]}(P_1 P_2) P_1 P_2 a_{11} a_{22} a_{33} a_{44} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} + \\
& \quad \sum_{l>2} D_{11}^{[l]}(P_1 P_2(2, l)) P_1 P_2 a_{11} a_{l2} a_{33} a_{44} \cdots a_{2l} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} + \\
& \quad \left. \sum_{l>2} D_{11}^{[l]}(P_1 P_2(1, l)) P_1 P_2 a_{11} a_{22} a_{33} a_{44} \cdots a_{1l} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} \right) = \\
& \sum_{P_1 \in S_2} \sum_{P_2 \in S_{N-2}} \left(\sum_{2 < k < l} D_{11}^{[l]}(P_1 P_2 P_{kl} q_{kl}) \times \right. \\
& \quad P_1 P_2 a_{k1} a_{l2} a_{33} a_{44} \cdots a_{1k} a_{2\bar{k}} \cdots a_{\bar{k}l} a_{\bar{l}\bar{l}} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} + \\
& \quad D_{11}^{[l]}(P_1 P_2) P_1 P_2 a_{11} a_{22} a_{33} a_{44} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} + \\
& \quad \sum_{l>2} D_{11}^{[l]}(P_1 P_2(2, l)) P_1 P_2 a_{11} a_{l2} a_{33} a_{44} \cdots a_{2l} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} + \\
& \quad \left. \sum_{l>2} D_{11}^{[l]}(P_1 P_2(1, l)) P_1 P_2 a_{11} a_{22} a_{33} a_{44} \cdots a_{1l} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} \right) = \\
& \sum_{2 < k < l} d_{kl} \sum_{P_1 \in S_2} P_1 a_{k1} a_{l2} \sum_{P_2 \in S_{N-2}} D_{11}^{[l]}(P_2) \times \\
& \quad P_2 a_{33} a_{44} \cdots a_{1k} a_{2\bar{k}} \cdots a_{\bar{k}l} a_{\bar{l}\bar{l}} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} + \\
& \quad \sum_{P_1 \in S_2} P_1 a_{11} a_{22} \sum_{P_2 \in S_{N-2}} D_{11}^{[l]}(P_2) P_2 a_{33} a_{44} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} - \\
& \quad \frac{1}{2} \sum_{l>2} \sum_{P_1 \in S_2} P_1 a_{11} a_{l2} \sum_{P_2 \in S_{N-2}} D_{11}^{[l]}(P_2) P_2 a_{33} a_{44} \cdots a_{2l} a_{\bar{l}\bar{l}} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} - \\
& \quad \frac{1}{2} \sum_{l>2} \sum_{P_1 \in S_2} P_1 a_{11} a_{22} \sum_{P_2 \in S_{N-2}} D_{11}^{[l]}(P_2) P_2 a_{33} a_{44} \cdots a_{1l} a_{\bar{l}\bar{l}} \cdots a_{N-1, N-1} a_{NN} = \\
& \sum_{2 < k < l} d_{kl} A_{kl} \text{pp}(A^{kl}) + A_{12} \text{pp}(A^{12}) - \frac{1}{2} \sum_{l>2} A_{1l} \text{pp}(A^{1l}) - \frac{1}{2} \sum_{l>2} A_{2l} \text{pp}(A^{2l}) = \\
& \sum_{k < l} d_{kl} A_{kl} \text{pp}(A^{kl}). \tag{18}
\end{aligned}$$

A_{kl} 为 2×2 阶的对不变式

$$\begin{vmatrix} a_{k1} & a_{k2} \\ a_{l1} & a_{l2} \end{vmatrix} = a_{k1} a_{l2} + a_{k2} a_{l1}, \tag{19}$$

$\text{pp}(A^{kl})$ 为从 A 中去掉第 k, l 行和第 $1, 2$ 列得到的 $(N-2) \times (N-2)$ 阶对不变式, 其列指标保持原顺序, 行指标为: 如果 $l = \bar{k}$, 原顺序不变; 如果 $l \neq \bar{k}$, $\bar{k}, \bar{l}$ 配对, 其余不变.

由于对不变式具有对之间的对称性, 同样我们可以对第 $i, \bar{i}$ 列展开, 得到更普遍的递推公式

$$\text{pp}(A) = \sum_{k < l} d_{kl} A_{kl}^i \text{pp}(A_i^{kl}), \quad i = 1, 3, 5, \cdots, N-1, \tag{20}$$

其中 A_{kl}^i 为 2×2 阶的不变式

$$\begin{vmatrix} a_{ki} & a_{k\bar{i}} \\ a_{li} & a_{l\bar{i}} \end{vmatrix} = a_{ki} a_{l\bar{i}} + a_{k\bar{i}} a_{li}, \quad (21)$$

$\text{pp}(A_i^{kl})$ 为从 A 中去掉第 k, l 行和第 $i, \bar{i}$ 列得到的 $(N-2) \times (N-2)$ 阶对不变式, 其列指标保持原顺序. 行指标为: 如果 $l = \bar{k}$, 原顺序不变; 如果 $l \neq \bar{k}$, $\bar{k}, \bar{l}$ 配对, 其余不变.

利用对不变式的行列对调不变性, 我们同样可以对行进行展开, 得到相似的结论.

显然, (20) 式和行列式的 Laplace 展开非常相似, $\text{pp}(A_i^{kl})$ 相似于行列式的余子式概念. 它提供了一个有效的对不变式计算方法.

例 我们将一个 6 阶对不变式对第 1, 2 行展开, 有

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} & a_{26} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} & a_{36} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} & a_{46} \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{54} & a_{55} & a_{56} \\ a_{61} & a_{62} & a_{63} & a_{64} & a_{65} & a_{66} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{33} & a_{34} & a_{35} & a_{36} \\ a_{43} & a_{44} & a_{45} & a_{46} \\ a_{53} & a_{54} & a_{55} & a_{56} \\ a_{63} & a_{64} & a_{65} & a_{66} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{13} & a_{14} \\ a_{23} & a_{24} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{32} & a_{35} & a_{36} \\ a_{41} & a_{42} & a_{45} & a_{46} \\ a_{51} & a_{52} & a_{55} & a_{56} \\ a_{61} & a_{62} & a_{65} & a_{66} \end{vmatrix} +$$

$$\begin{vmatrix} a_{15} & a_{16} \\ a_{25} & a_{26} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{33} & a_{34} & a_{31} & a_{32} \\ a_{43} & a_{44} & a_{41} & a_{42} \\ a_{53} & a_{54} & a_{51} & a_{52} \\ a_{63} & a_{64} & a_{61} & a_{62} \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{21} & a_{23} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{32} & a_{34} & a_{35} & a_{36} \\ a_{42} & a_{44} & a_{45} & a_{46} \\ a_{52} & a_{54} & a_{55} & a_{56} \\ a_{62} & a_{64} & a_{65} & a_{66} \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{14} \\ a_{21} & a_{24} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{32} & a_{33} & a_{35} & a_{36} \\ a_{42} & a_{43} & a_{45} & a_{46} \\ a_{52} & a_{53} & a_{55} & a_{56} \\ a_{62} & a_{63} & a_{65} & a_{66} \end{vmatrix} -$$

$$\frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{15} \\ a_{21} & a_{25} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{33} & a_{34} & a_{32} & a_{36} \\ a_{43} & a_{44} & a_{42} & a_{46} \\ a_{53} & a_{54} & a_{52} & a_{56} \\ a_{63} & a_{64} & a_{62} & a_{66} \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{16} \\ a_{21} & a_{26} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{33} & a_{34} & a_{35} & a_{32} \\ a_{43} & a_{44} & a_{45} & a_{42} \\ a_{53} & a_{54} & a_{55} & a_{52} \\ a_{63} & a_{64} & a_{65} & a_{62} \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{23} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{34} & a_{35} & a_{36} \\ a_{41} & a_{44} & a_{45} & a_{46} \\ a_{51} & a_{54} & a_{55} & a_{56} \\ a_{61} & a_{64} & a_{65} & a_{66} \end{vmatrix} -$$

$$\frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{14} \\ a_{22} & a_{24} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{33} & a_{35} & a_{36} \\ a_{41} & a_{43} & a_{45} & a_{46} \\ a_{51} & a_{53} & a_{55} & a_{56} \\ a_{61} & a_{63} & a_{65} & a_{66} \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{15} \\ a_{22} & a_{25} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{33} & a_{34} & a_{31} & a_{36} \\ a_{43} & a_{44} & a_{41} & a_{46} \\ a_{53} & a_{54} & a_{51} & a_{56} \\ a_{63} & a_{64} & a_{61} & a_{66} \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{16} \\ a_{22} & a_{26} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{33} & a_{34} & a_{31} & a_{35} \\ a_{43} & a_{44} & a_{41} & a_{45} \\ a_{53} & a_{54} & a_{51} & a_{55} \\ a_{63} & a_{64} & a_{61} & a_{65} \end{vmatrix} -$$

$$\frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{13} & a_{15} \\ a_{23} & a_{25} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{32} & a_{34} & a_{36} \\ a_{41} & a_{42} & a_{44} & a_{46} \\ a_{51} & a_{52} & a_{54} & a_{56} \\ a_{61} & a_{62} & a_{64} & a_{66} \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{13} & a_{16} \\ a_{23} & a_{26} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{32} & a_{34} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{44} & a_{45} \\ a_{51} & a_{52} & a_{54} & a_{55} \\ a_{61} & a_{62} & a_{64} & a_{65} \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{14} & a_{15} \\ a_{24} & a_{25} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{36} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{46} \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{56} \\ a_{61} & a_{62} & a_{63} & a_{66} \end{vmatrix} -$$

$$\frac{1}{2} \begin{vmatrix} a_{14} & a_{16} \\ a_{24} & a_{26} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{45} \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{55} \\ a_{61} & a_{62} & a_{63} & a_{65} \end{vmatrix}.$$

若连续利用 (20) 式, 可以得到

$$\text{pp}(A) = \sum_{\substack{k < l, m < n \\ k < m, l \neq m, n}} d_{kl, mn} A_{kl, mn}^{ij} \text{pp}(A_{ij}^{kl, mn}), \quad i, j = 1, 3, \dots, N-1; i < j, \quad (22)$$

其中

$$A_{kl, mn}^{ij} = A_{kl}^i A_{mn}^j + A_{mn}^i A_{kl}^j, \quad (23)$$

$\text{pp}(A_{ij}^{kl, mn})$ 为从 A 中去掉第 k, l, m, n 行和第 $i, \bar{i}, j, \bar{j}$ 列得到的 $(N-4) \times (N-4)$ 阶对不变式, 根据指标 k, l, m, n 配对情况的不同, $d_{kl, mn}$ 和 $\text{pp}(A_{ij}^{kl, mn})$ 为

- (1) 当 $l = \bar{k}, n = \bar{m}$ 时, $d_{kl, mn} = 1$;
- (2) 当 $l = \bar{k}, n \neq \bar{m}$ 时, $d_{kl, mn} = -\frac{1}{2}$, $A = (\bar{m} \bar{n})$;
- (3) 当 $l \neq \bar{k}, n = \bar{m}$ 时, $d_{kl, mn} = -\frac{1}{2}$, $A = (\bar{k} \bar{l})$;
- (4) 当 $k = \bar{m}, l = \bar{n}$ 时, $d_{kl, mn} = -\frac{1}{2}$;
- (5) 当 $k = \bar{m}, l \neq \bar{n}$ 时, $d_{kl, mn} = \frac{1}{4}$, $A = (\bar{l} \bar{n})$;
- (6) 当 $k \neq \bar{m}, l \neq \bar{n}$ 时, $d_{kl, mn} = \frac{1}{4}$, $A = (\bar{k} \bar{l}) (\bar{m} \bar{n})$,

其中 $A = (\bar{k} \bar{l})$ 表示在 $\text{pp}(A_{ij}^{kl, mn})$ 中指标为 $\bar{k}, \bar{l}$ 列配对, 其余顺序不变. 在以上的分类中, 我们视 k 和 l, m 和 n 等价.

(22) 式提供了对不变式计算的另一个途径.

2 对不变式在价键理论中的应用

在无自旋 VB 理论中, 体系波函数的空间部分为 VB 函数的线性组合

$$\Psi = \sum_K C_K \Phi_K. \quad (24)$$

VB 函数可以用键表^[9]表示,

$$\Phi_K = e_{11}^{[A]} \Omega_K, \quad (25)$$

其中 $e_{11}^{[A]}$ 为置换群标准投影算符的第一对角分量, 定义为

$$e_{11}^{[A]} = \left(\frac{f_\lambda}{N!} \right)^{1/2} \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[A]}(P) P, \quad (26)$$

f_λ 为不可约表示 $[\lambda]$ 的维数, Ω_K 为与 VB 结构相对应的轨道连乘积.

体系的 Hamiltonian 矩阵元和重叠矩阵元为

$$H_{KL} = \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[A]}(P) \langle \Omega_K | H P | \Omega_L \rangle, \quad (27)$$

$$M_{KL} = \sum_{P \in S_N} D_{11}^{[A]}(P) \langle \Omega_K | P | \Omega_L \rangle, \quad (28)$$

为了讨论方便, 假定

$$\Omega_K = U = u_1(1) u_2(2) u_3(3) u_4(4) \cdots u_{N-1}(N-1) u_N(N), \quad (29)$$

$$\Omega_L = V = v_1(1) v_2(2) v_3(3) v_4(4) \cdots v_{N-1}(N-1) v_N(N), \quad (30)$$

并定义

$$s_{ij} = \langle u_i | v_j \rangle, f_{ij} = \langle u_i | f | v_j \rangle, g_{ij, kl} = \langle u_i u_j | g | v_k v_l \rangle \quad (31)$$

2.1 重叠矩阵元的计算

根据对不变式的定义, 键表可以改写为

$$\Phi_K = \left(\frac{f_\lambda}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \text{pp}(V) = \left(\frac{f_\lambda}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} v_1(1) & v_2(1) & \cdots & v_j(1) & \cdots & v_N(1) \\ v_1(2) & v_2(2) & \cdots & v_j(2) & \cdots & v_N(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ v_1(i) & v_2(i) & \cdots & v_j(i) & \cdots & v_N(i) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ v_1(N) & v_2(N) & \cdots & v_j(N) & \cdots & v_N(N) \end{vmatrix}. \quad (32)$$

则(28)式为

$$M_{KL} = \langle u | \text{pp}(V) \rangle = \text{pp}(S). \quad (33)$$

即重叠矩阵元 M_{KL} 可以表示为一个对不变式,

$$M_{KL} = \begin{vmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1j} & \cdots & s_{1N} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2j} & \cdots & s_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ s_{i1} & s_{i2} & \cdots & s_{ij} & \cdots & s_{iN} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ s_{N1} & s_{N2} & \cdots & s_{Nj} & \cdots & s_{NN} \end{vmatrix}. \quad (34)$$

2.2 Hamiltonian 矩阵元的计算

Hamiltonian 算符为

$$H = \sum_{i=1}^N f(i) + \sum_{i<j}^N g(i, j). \quad (35)$$

利用配对指标的定义, 将上式改写为

$$H = \sum_i H(i) + \sum_{i<j} G(i, j), \quad (36)$$

其中

$$H(i) = f(i) + f(\bar{i}) + g(i, \bar{i}), \quad (37)$$

$$G(i, j) = g(i, j) + g(i, \bar{j}) + g(\bar{i}, j) + g(\bar{i}, \bar{j}), \quad (38)$$

求和指标 $i, j = 1, 3, \cdots, N-1$.

首先讨论(36)式第 1 求和的第 1 项对矩阵元的贡献. 利用(20)式, 将(32)式对第 1, 2 行展开, 有

$$\Phi_K = \left(\frac{f_\lambda}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{k<1} d_{kl} V_{kl}^1 \text{pp}(V_1^{kl}). \quad (39)$$

注意 V_{kl}^1 仅与电子指标 1, 2 有关, 而 $\text{pp}(V_1^{kl})$ 与电子指标 1, 2 无关. 则

$$H_{KL}(1) = \sum_{k<1} d_{kl} \langle U | H(1) | V_{kl}^1 \text{pp}(V_1^{kl}) \rangle = \sum_{k<1} d_{kl} H_{kl}^1 \text{pp}(S_1^{kl}), \quad (40)$$

其中

$$H_{kl}^1 = f_{1k} s_{2l} + f_{2l} s_{1k} + f_{1l} s_{2k} + f_{2k} s_{1l} + g_{12,kl} + g_{12,lk}. \quad (41)$$

普遍地, 将(32)式对第 $i, \bar{i}$ 行展开, 可以得到

$$H_{KL}(i) = \sum_{k < l} d_{kl} H_{kl}^i \text{pp}(S_i^{kl}) \quad (42)$$

其中

$$H_{kl}^i = f_{ik} s_{\bar{i}l} + f_{il} s_{ik} + f_{il} s_{\bar{i}k} + f_{ik} s_{\bar{i}l} + g_{\bar{i},kl} + g_{\bar{i},lk}. \quad (43)$$

现在讨论(36)式第2求和的第1项. 利用(22)式, 将(32)式对第1,2,3,4行展开, 有

$$\Phi_K = \left(\frac{f_1}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\substack{k < l, m < n \\ k < m, l \neq m, n}} d_{kl,mn} V_{kl,mn}^{13} \text{pp}(V_{13}^{kl,mn}). \quad (44)$$

注意 $V_{kl,mn}^{13}$ 仅与电子指标1,2,3,4有关, 而 $\text{pp}(V_{13}^{kl,mn})$ 与电子指标1,2,3,4无关. 则利用相似于推导(40)式的方法, 可以得到

$$G_{KL}(1,3) = \sum_{\substack{k < l, m < n \\ k < m, l \neq m, n}} d_{kl,mn} G_{kl,mn}^{13} \text{pp}(S_{13}^{kl,mn}), \quad (45)$$

其中

$$G_{kl,mn}^{13} = \sum_{t=1,2} \sum_{t'=3,4} \sum_{r=k,l} \sum_{s=m,n} (g_{tt',rs} s_{\bar{t}r'} s_{\bar{t}'s'} + g_{tt',sr} s_{\bar{t}s'} s_{\bar{t}'r'}), \quad (46)$$

$$k'=l, l'=k, m'=n, n'=m. \quad (47)$$

$G_{kl,mn}^{13}$ 含有32项. 普遍地, 将(32)式对第 $i, \bar{i}, j, \bar{j}$ 行展开, 可以得到

$$G_{KL}(i,j) = \sum_{\substack{k < l, m < n \\ k < m, l \neq m, n}} d_{kl,mn} G_{kl,mn}^{ij} \text{pp}(S_{ij}^{kl,mn}), \quad (48)$$

其中

$$G_{kl,mn}^{ij} = \sum_{t=i,\bar{i}} \sum_{t'=j,\bar{j}} \sum_{r=k,l} \sum_{s=m,n} (g_{tt',rs} s_{\bar{t}r'} s_{\bar{t}'s'} + g_{tt',sr} s_{\bar{t}s'} s_{\bar{t}'r'}), \quad (49)$$

最后, 我们得到 Hamiltonian 矩阵元的表达式为

$$H_{KL} = \sum_{k < l} d_{kl} \sum_i H_{kl}^i \text{pp}(S_i^{kl}) + \sum_{\substack{k < l, m < n \\ k < m, l \neq m, n}} d_{kl,mn} \sum_{i < j} G_{kl,mn}^{ij} \text{pp}(S_{ij}^{kl,mn}). \quad (50)$$

(33) 和 (50) 式表明, 对不变式方法为 VB 理论计算提供了一种新的途径. 如上节所述, 对不变式的计算可以通过递推方法方便地得到, 因此, 这一途径将比不变式方法^[10]更有效.

3 讨论

在本文中, 我们定义并讨论了一种新的数学函数, 对不变式, 提出了 VB 理论的对不变式计算方法. 此方法最大的特点是, 它改变了传统 VB 方法的思路, 直接利用 VB 函数的特点构造出新的数学函数, 希望以最直接了当的方式计算 VB 矩阵元, 从而避免了一些如在行列式计算方法中不必要的重复计算. 此外, 此方法的优点在于, 我们给出了一个简单、直观的对不变式计算方法: 采用2阶对不变式逐次展开方法, 指标配对的, 系数取1, 否则为 $-1/2$.

最后值得指出, 虽然本文仅讨论了自旋为零的情况, 但此方法将可以推广到自旋不为零的普遍情况. 这一问题将另文讨论.

参 考 文 献

- 1 Gerratt J, Orville-Thomas W J. Advance in valence bond theory. *J Mol Struct (Theochem)*, 1991, 222:1~290
- 2 Gallup G A, Vance R L, Collins J R *et al.* Practical valence-bond calculations. *Adv Quantum Chem*, 1982, 16: 229~272
- 3 Cooper D L, Gerratt J, Raimondi M. Applications of spin-coupled valence bond theory. *Chem Rev*, 1991, 91: 929~964
- 4 McWeeny R. A spin-free form of valence bond theory. *Int J Quantum Chem*, 1988, 34:25~36
- 5 Zhang Q, Li X. Bonded tableau method for many-electron systems. *J Mol Struct*, 1989, 198:413~425
- 6 Li X, Zhang Q. Bonded tableau unitary group approach to the many-electron correlation problem. *Int J Quantum Chem*, 1989, 36:599~632
- 7 Wu W, Mo Y, Zhang Q. On the resoance theory. *J Mol Struct (Theochem)*, 1993, 283:227~236
- 8 Wu W, McWeeny R. Valence bond calculations of the potential energy surface for $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$. *J Chem Phys*, 1994, 101:4 826~4 831
- 9 李加波, 吴 玮, 张乾二. 从头算非正交基价键计算的新方法. *科学通报*, 1992, 37(24):2 243~2 246
- 10 Li J, Wu W. New algorithm for nonorthogonal ab initio valence-bond calculations. 1. new strategy and expressions. *Theor Chem Acta*, 1994, 89:105~121
- 11 McWeeny R. *Methods of molecular quantum mechanics*. London: Academic Press, 1992. 216~223
- 12 Ryser H J. *Combinatorial mathematics*. New York: John Wiley and Sons, 1963. 24~28