

对称轨道及张量的新理论方法*

—— II. 分子积分及自洽场计算中的对称约化

周泰锦 莫亦荣

(厦门大学化学系物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 将对称轨道(SO)-对称张量(SOT)理论方法用于分子积分(即单电子积分与双电子积分)及 SOT-SCF 的理论计算, 提出了简化积分计算方案及一个简化 SCF 自洽迭代的关键公式. 根据这一公式, 相对于传统的 SCF 方法, SOT-SCF 迭代过程的计算效率(包括计算速度的提高与存储容量的减少两个方面)按点群级的平方增加. 新方法在高对称点群大分子体系的理论计算方面有广阔的应用前景.

关键词 群对称轨道 群对称张量 分子积分 自洽场计算 SOT-SCF 新方法

分子积分(包括单电子积分和双电子积分)是一切从头(包括 HF-SCF 及 post-SCF)计算的基础. 随着分子体系轨道数目的增加, 双电子积分数目按分子轨道数目的 4 次方成比例增加. 在 HF 自洽迭代过程中密度矩阵和双电子积分的乘法运算是 Fock 矩阵、进而 SCF 迭代计算的决定性步骤. 然而, 充分应用分子体系的对称性能有效地提高计算效率. Edler^[1]和 Dupuis 等人^[2]首先将分子对称性用于自洽场的计算, 指出等价块的积分对 Fock 矩阵有相等的贡献, 采用唯一(unique)积分和 petite 表, 可减少在 SCF 过程中所需处理的单双电子积分的数目, 从而简化了矩阵元的计算. Lazzeretti 等人^[3]根据 Pitzer 定理, 提出了一个计算公式, 减少了 abelian 群分子体系从原子积分向分子积分转换的计算量与存储要求. Carsky 等人^[4]将分子积分的对称转换用于 MP2 计算. Hollauer 等人^[5]采用 Clesbsch-Gordan 系数, 将双电子积分的变换扩大到立方体(T_d)群, 并用于电子相关计算. 最近, 我们提出了对称轨道(SO)及张量(SOT)的新理论方法^[6,7], 这一方法能一般地和规范地处理在从头计算中的对称约化.

本文应用这一新理论研究 SO 单电子积分, 双电子积分及 SOT-SCF 计算方法, 提出了一个简化 HF-SCF 迭代计算的关键公式. 在这一理论方法的基础上, 初步发展了相应的计算程序, 并根据新程序的计算结果, 阐明新理论方法的科学价值与应用前景.

1 对称轨道及对称积分

对于一个给定的分子体系, 设分子轨道数目为 n , 在仅考虑指标对称时共有 $n_2 = (n+1) \cdot n/2$ 个单电子积分(重叠积分)和 $n_4 = (n_2+1) n_2/2$ 个双电子积分, 然而在考虑点群对称时,

则可知这些变分参数是不独立的, 存在多余变量. 以 CH_4 为例进行说明. CH_4 属 T_d 群, 4 个 H 是对称等价的, 由原子-原子的直积构成的张量也有类似的性质. 表 1 列出了以等价性分类的原子及相应的二阶张量(棱)及四阶张量(四面体). 从表 1 可看出, CH_4 共有 2 个基本原子, 有 4 个基本棱, 有 17 个基本四面体. 任一单电子积分及重叠积分必属于某一个棱, 而每一个双电子积分也必属于某个四面体. 我们称属于基本棱的单电子积分为唯一单电子积分, 属于基本四面体的双电子积分为唯一双电子积分. 从等价性定理可知, 等价棱和等价四面体的积分项对矩阵元有相等的贡献. 作为第一简化规则, 非唯一积分是多余的变分参数. 根据文献[6]所提出的 SOT 理论方法可进一步减少变分参数. 我们可将 SO 按 s , t 和 u 3 个指标分类, 写为 $M(s, t, u)$, 其中 s 是表示指标, t 是分量指标, u 为重复度指标. s 与 u 指标为物理因子, t 指标为几何因子,

$$M(s, t, u) = \exp(-\varphi_i) g_i M(s, 1, u),$$

(1)

其中 $M(s, 1, u)$ 可称为特征轨道, 每个特征轨道对应一个物理因子, 其余轨道可通过特征轨道经对称操作而得. 表 2 列出了 $\text{CH}_4(6\text{-}311\text{G}^{**})$ 所有表示的 SO. 表 3 列出了每个表示的维数及重复度. 从表 2 可知, 在 $\text{CH}_4(6\text{-}311\text{G}^{**})$ 模型体系中共有 5 个表示, 14 个特征轨道. 从 SO 的二重直积与四重直积可分别构成单电子积分、重叠积分(SOT(2))及双电子积分(SOT(4)), 并同样用 3 个指标(s , t 和 u)对 SOT(2)与 SOT(4)分类. 表 4 列出了一些典型分子的 SOT(2)及 SOT(4)的物理因子(特征张量)的数目(N_2 与 N_4), 并与未考虑对称性时的单、双电子积分数目(即 n_2 与 n_4)进行了比较.

表 1 以等价性分类的原子及相应的二阶张量(棱)及四阶张量(四面体)^{a)}

秩	维数	基本原子张量	非基本原子张量
1	4	1	2 3 4
1	1	5	
2	4	1-1	2-2 3-3 4-4
2	6	1-2	1-3 1-4 2-3 2-4 3-4
2	4	1-5	2-5 3-5 4-5
2	1	5-5	
4	4	1111	2222 3333 4444
4	12	1112	1113 1114 2221 2223 2224 3331 3332 3334 4441 4442 4443
4	6	1212	1313 1414 2323 2424 3434
4	6	1122	1133 1144 2233 2244 3344
4	12	1213	1214 1314 2123 2124 2324 3132 3134 3234 4142 4143 4243
4	12	1123	1124 1134 2213 2214 2234 3312 3314 3324 4412 4413 4423
4	3	1234	1324 1423
4	4	1115	2225 3335 4445
4	6	1215	1315 1415 2325 2425 3435
4	6	1125	1135 1145 2235 2245 3345
4	4	1235	1245 1345 2345
4	4	1515	2525 3535 4545
4	6	1525	1535 1545 2535 2545 3545
4	4	1155	2255 3355 4455
4	6	1255	1355 1455 2355 2455 3455
4	4	1555	2555 3555 4555
4	1	5555	

a) 表中 1~4 指 H 原子, 5 指 C 原子

表 2 CH₄(6-311G**) 的 SO 表示^{a)}

<i>s</i>	<i>t</i>	<i>u</i>	原子	轨道	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>u</i>	原子	轨道	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>u</i>	原子	轨道
1	1	1	5	1s	1	1	2	5	2s	1	1	3	5	3s
1	1	4	5	4s	2	1	1	5	2p _x	2	2	1	5	2p _y
2	3	1	5	2p _z	2	1	2	5	3p _x	2	2	2	5	3p _y
2	2	3	5	3p _z	2	1	3	5	4p _x	2	2	3	5	4p _y
2	3	3	5	4p _z	2	1	4	5	3d _{yz}	2	2	4	5	3d _{xz}
2	3	4	5	3d _{yz}	3	1	1	5	3d _z ² + id _x ² - y ²	3	2	2	5	3d _z ² - id _x ² - y ²
4	1	1	1	1s	4	2	1	2	1s	4	3	1	3	1s
4	4	1	4	1s	4	1	2	1	2s	4	2	2	2	2s
4	3	2	3	2s	4	4	2	4	2s	4	1	3	1	3s
4	2	3	2	3s	4	3	3	3	3s	4	4	3	4	3s
4	1	4	1	2p _z	4	2	4	2	2p _z	4	3	4	3	2p _z
4	4	4	4	2p _z	5	1	1	1	2p _x + i2p _y	5	2	1	2	2p _x + i2p _y
5	3	1	3	2p _x + i2p _y	5	4	1	4	2p _x + i2p _y	5	5	1	1	2p _x - i2p _y
5	6	1	2	2p _x - i2p _y	5	7	1	3	2p _x - i2p _y	5	8	1	4	2p _x - i2p _y

a)说明同表 1

表 3 CH₄(6-311G**) 的 SO 表示的维数及重复度

<i>s</i>	<i>t_m</i>	<i>u_m</i>	<i>s</i>	<i>t_m</i>	<i>u_m</i>	<i>s</i>	<i>t_m</i>	<i>u_m</i>	<i>s</i>	<i>t_m</i>	<i>u_m</i>	<i>s</i>	<i>t_m</i>	<i>u_m</i>
1	1	4	2	3	4	3	2	1	4	4	4	5	8	1

表 4 一些典型分子的 SOT(2)及 SOT(4)的数目(*n*₂ 与 *n*₄)以及对应的物理因子(特征张量)的数目(*N*₂ 与 *N*₄)

体系	G	基组	轨道	<i>n</i> ₂	<i>N</i> ₂	<i>n</i> ₄	<i>N</i> ₄
CH ₄	T _d	6-311G**	42	903	85	408 156	24 074
CH ₆ ²⁺	O _h	6-311G**	54	1 485	92	1 103 355	32 659
CH ₆ ²⁻	O _h	6-311G**	54	1 485	92	1 103 355	32 659
CH ₈ ⁴⁺	O _h	6-311G**	68	2 346	109	2 445 366	67 373
H ₂ O	C _{2v}	6-311G**	30	465	181	108 345	35 078
C ₅ H ₅ ⁻	C ₅	6-31G	55	1 540	308	1 186 570	237 314
HF	C _{∞v}	6-311G(df, pd)	36	666	140	222 111	26 644
N ₂	D _{∞h}	6-311G**	36	666	94	222 111	20 439
H ₆	D _{6h}	6-311G**	36	666	56	222 111	13 901
H ₂	D _{∞h}	6-311G(df, pd)	22	561	82	157 641	11 169
H ₁₂	D _{6h}	6-31G	32	300	24	45 140	2 531
H ₁₂	I	6-311G	36	666	24	222 111	3 585

SOT(2)及 SOT(4)的生成方法可概述如下:(1) 原子积分由通用程序(如 Gaussian-94^[8])产生,但是 SOT 方法仅须对应于基本棱及基本四面体的唯一积分,其他积分不必产生;(2) 从唯一积分到 SO 积分的转换:因为从标准坐标系的原子轨道转换到 SO 轨道是同一原子同一壳层内简单的酉变换,所以从唯一积分到 SO 积分是简单与快速的转换过程;(3) SOT 方法实现了变分参数中物理因子与几何因子的完全分离,是最简单与彻底的对称化方法.标准原子积分的数目与 SO 积分的数目之比大约为点群的级.设 *K_G* 为点群的级,则有 *n*₂/*N*₂≈*K_G*, *n*₄/*N*₄≈

K_G . 采用 SO 积分, 大大压缩了存贮容量, 但是所压缩的完全是多余的变量.

2 在 HF-SCF 计算中 SOT 的方法

在 HF-SCF 迭代过程中, 关键而又耗时的步骤是 Fock 矩阵的计算^[9]:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \quad (2)$$

其中

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} [2(\mu\nu/\sigma\lambda) - (\mu\sigma/\lambda\nu)] D_{\lambda\sigma}, \quad (3)$$

令

$$[\mu\nu/\lambda\sigma] = 2(\mu\nu/\lambda\sigma) - (\mu\sigma/\lambda\nu), \quad (4)$$

则

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} [\mu\nu/\sigma\lambda] D_{\lambda\sigma}. \quad (5)$$

每次迭代乘法运算的数目正比于双电子积分的数目, 因而与轨道数目的 4 次方成正比. 稳定分子平衡态 Hamiltonian 和 Fock 矩阵具有与核骨架相同的对称性质, 属于分子点群全对称不可约表示. 采用 SO 作单电子轨道, 则重叠矩阵元 $S_{\mu\nu}$, Hamiltonian 矩阵元 $H_{\mu\nu}$, $G_{\mu\nu} = F_{\mu\nu} - H_{\mu\nu}$ 及密度矩阵元 $D_{\mu\nu}$ 均为 SOT(2). 根据文献[6]所提出的直积表示的乘法规则, 仍可用 s, t, u 3 个参数标记 SOT(2), 即

$$S_{\mu\nu} = S(s, t, u) = S(s, 1, u) \exp(-\varphi_i i), \quad (6)$$

$$F_{\mu\nu} = F(s, t, u) = F(s, 1, u) \exp(-\varphi_i i), \quad (7)$$

$$G_{\mu\nu} = G(s, t, u) = G(s, 1, u) \exp(-\varphi_i i), \quad (8)$$

$$H_{\mu\nu} = H(s, t, u) = H(s, 1, u) \exp(-\varphi_i i), \quad (9)$$

$$D_{\mu\nu} = D(s, t, u) = D(s, 1, u) \exp(-\varphi_i i), \quad (10)$$

其中参数 $S(s, 1, u)$, $F(s, 1, u)$, $G(s, 1, u)$, $H(s, 1, u)$ 和 $D(s, 1, u)$ 为物理因子且与 t 无关, 每组参数的数目均为 N_2 . 相因子结构 $\{\varphi_i\}$ 与 u 无关. 双电子积分求和项改写为

$$[\mu\nu/\lambda\sigma] = [stu/s't'u']. \quad (11)$$

(5)式改写为

$$G_{\mu\nu} = G(s, t, u) = G(s, 1, u) \exp(-\varphi_i i) = \exp(-\varphi_i i) \sum_{s't'u'} [s1u/s't'u'] D(s', t', u'), \quad (12)$$

$$\begin{aligned} G(s, 1, u) &= \sum_{s't'u'} [s1u/s't'u'] D(s', t', u') = \\ &= \sum_{s'u't'} [s1u/s't'u'] D(s', 1, u') \exp(-\varphi_i i). \end{aligned} \quad (13)$$

令

$$\{su/s'u'\} = \sum_{t'} [s1u/s't'u'] \exp(-\varphi_i i), \quad (14)$$

则可得

$$G(s, 1, u) = \sum_{s'u'} \{su/s'u'\} D(s', 1, u'). \quad (15)$$

(15)式是 SOT-SCF 计算的关键公式. $\{su/s'u'\}$ 可称为双电子积分群不变量, 是四阶张量与二

阶张量作指标缩合求和时的物理因子,在 SOT-SCF 过程中不变.(15)式的意义在于将常规 SCF 方法中双电子积分与密度矩阵元之间的乘法运算转换为双电子积分群不变量与密度矩阵元中的物理因子之间的乘法运算.而物理因子 $D(s, 1, u)$ 是在 SCF 过程中的变量. $\{su/s'u'\}$ 的数目

$$N(g, d) = N_g N_d = N_2 N_2 \approx (n_2/K_G)^2 \approx n_4/(K_G)^2. \quad (16)$$

在 SOT-SCF 迭代过程中,仅存贮 $N(g, d)$ 个群不变量 $\{su/s'u'\}$, 每次迭代求 $G(s, 1, u)$ 的乘法运算次数也为 $\{su/s'u'\}$. 因此, SOT-SCF 方法比传统 SCF 方法的存贮要求按 $(K_G)^2$ 减少, 而计算时间也按 $(K_G)^2$ 减少. 按照以上提出的理论方案, 我们编写了一个 SOT-SCF 试验程序. 表 5~7 分别列出了各种点群的模型体系的分子轨道数目、 n_2 , N_2 , n_4 与 N_4 及应用我们自编程序计算结果与标准 SCF 计算结果(应用 Gaussian-94 程序)的对比数据. (1) 为了简单, 大部分例子是采用 H 簇作为模型体系, 但是采用的基组包含了 p 与 d 轨道, 因此具有一般意义. (2) 同一模型可按该模型所属点群或其子群的对称性限制条件进行 SOT-SCF 计算. 例如表 5 中的 $H_6(C_6)$ 和表 6 中的 $H_6(C_{6v})$ 为同一模型, 但按不同的对称性限制条件对 SO 轨道及其积分进行分类. 显然, 采用的对称性越高, 计算效率也越高. (3) 模型体系的核间距是随意的, 因而模型体系的总能(即 SCF 能量与 SOT-SCF 能量)没有实际意义. 但这些数据表明, SOT-SCF 方法与常规 SCF 方法计算得到的能量在双精度浮点运算误差范围之内是完全一致的, 它们的相对误差小于 10^{-7} , 从而证实了公式(15)的可靠性. (4) 模型的几何结构: 对于单轴群分子大部分是平面型的(如 C_n , C_{nv}), 有些是上下两层(如 C_{nh} , D_{nd} , S_n 等); 对于高对称点群, 我们则选择了一些典型的四面体(T_d)、八面体(O_h)和二十面体(I)模型. (5) 这些模型有电中性的也有离子型的, 在中性模型无法满足密度矩阵对称(即分子会发生变形以降低对称性), 因而无法进行 SOT-SCF 计算的情形下, 采用密度矩阵对称的正负离子模型. (6) 这几个表中最重要的数据是 n_4 与 $N(g, d)$, 其比值 $n_4/N(g, d)$ 是随着 K_G 的增大而增大. 最高对称性的 $I(H_{12})$: $n_4/N(g, d) = 222\ 111/576 = 740$, $O_h(CH_6)$: $n_4/N(g, d) = 1\ 103\ 355/8\ 464 = 130$, $T_d(CH_4)$: $n_4/N(g, d) = 406\ 156/7\ 225 = 56$; 较低对称性的 $C_{2v}(H_2O)$: $n_4/N(g, d) = 108\ 345/32\ 767 = 3.3$, $C_{\infty v}(HF)$: $n_4/N(g, d) = 222\ 111/19\ 600 = 11.3$. 从表 5~7 可以看出 SOT-SCF 方法对高对称体系有较高的计算效率.

表 5 在点群 C_n 限制下的计算约化结果比较^{a)}

体系	G	基组	轨道	n_2	N_2	n_4	$N(g, d)$	SCF 能量	SOT-SCF 能量
H_2	C_s	6-311G(df, pd)	22	253	132	32 131	17 424	-0.831 259 115	-0.831 259 115
H_2	C_2	6-311G(df, pd)	22	253	132	32 131	17 424	-0.831 259 115	-0.831 259 115
H_3^+	C_3	6-311G(df, pd)	33	561	187	157 641	34 969	-0.960 351 546	-0.960 351 546
H_3^-	C_3	6-311G(df, pd)	33	561	187	157 641	34 969	-0.823 959 193	-0.823 959 193
H_2^+	C_4	6-311G**	24	300	78	45 150	6 084	-0.845 979 906	-0.845 979 906
H_2^-	C_4	6-311G**	24	300	78	45 150	608	-1.734 286 811	-1.734 286 812
H_3^+	C_5	6-311G**	30	465	93	108 345	8 649	-0.443 227 971	-0.443 227 971
H_3^-	C_5	6-311G**	30	465	93	108 345	8 649	-2.507 401 532	-2.507 401 532
H_6	C_6	6-311G**	36	666	114	222 111	12 996	-3.055 434 873	-3.055 434 873
H_7^+	C_6	6-311G**	42	903	129	408 156	16 641	-3.322 990 456	-3.322 990 456
H_7^-	C_6	6-311G**	42	903	129	408 156	16 641	-2.953 519 427	-2.953 519 427
H_8^+	C_8	6-311G**	48	1 176	150	692 076	22 500	-3.287 565 678	-3.287 565 783
H_8^-	C_8	6-311G**	48	1 176	150	692 076	22 500	-4.022 595 919	-4.022 595 919

a) 能量单位为原子单位

表 6 在点群 C_{nv}或 C_{nh}限制下的计算约化结果比较^{a)}

体系	G	基组	轨道	n_2	N_2	n_4	$N(g, d)$	SCF 能量	SOT-SCF 能量
H ₃ ⁺	C _{3v}	6-311G(df, pd)	33	561	114	157 641	12 996	-0.960 351 546	-0.960 351 546
H ₃ ⁻	C _{3v}	6-311G(df, pd)	33	561	114	157 641	12 996	-0.823 959 193	-0.823 959 193
H ₂ ⁺	C _{4v}	6-311G**	24	300	53	45 150	2 809	-0.845 979 906	-0.845 979 906
H ₂ ⁻	C _{4v}	6-311G**	24	300	53	45 150	2 809	-1.734 286 811	-1.734 286 811
H ₁₀	C _{5v}	6-31G	20	210	26	22 155	676	-5.370 254 684	-5.370 254 684
H ₆	C _{6v}	6-311G**	36	666	74	222 111	5 476	-3.055 434 873	-3.055 434 873
H ₄	C _{2h}	6-311G	12	78	24	3 081	576	-1.841 853 161	-1.841 853 161
H ₆	C _{3h}	6-311G	18	171	30	14 706	900	-2.604 501 305	-2.604 501 304
H ₈	C _{4h}	6-311G	24	300	42	45 150	1 764	-3.697 641 489	-3.697 641 489
H ₁₀ ⁺	C _{5h}	6-311G	30	465	48	108 345	2 304	-3.915 570 966	-3.915 570 966
H ₁₀ ⁻	C _{5h}	6-311G	30	465	48	108 345	2 304	-4.772 172 984	-4.772 172 985
H ₁₂	C _{6h}	6-311G	36	666	60	222 111	3 600	-6.017 923 436	-6.017 923 436

a)说明同表 5

表 7 在点群 D_{nd}或 S_n 限制下的计算约化结果比较^{a)}

体系	G	基组	轨道	n_2	N_2	n_4	$N(g, d)$	SCF 能量	SOT-SCF 能量
H ₃ ⁺	D _{2d}	6-311G(df, pd)	44	990	142	490 545	20 164	-0.846 258 571	-0.846 258 575
H ₃ ⁻	D _{2d}	6-311G(df, pd)	44	990	142	490 545	20 164	-1.734 338 736	-1.734 338 736
H ₆	D _{3d}	6-311G**	36	666	68	222 111	4 624	-3.055 434 873	-3.055 434 873
H ₆	D _{3d}	6-311G(df, pd)	66	2 211	208	2 445 366	43 264	-3.055 929 816	-3.055 929 816
H ₈ ⁺	D _{4d}	6-311G**	48	1 176	89	692 076	7 921	-3.287 565 678	-3.287 565 678
H ₈ ⁻	D _{4d}	6-311G**	48	1 176	89	692 076	7 921	-4.022 595 919	-4.022 595 919
H ₁₀	D _{5d}	6-31G	20	210	18	27 155	324	-5.370 254 684	-5.370 254 684
H ₁₂ ⁺	D _{6d}	6-31G	24	300	21	45 150	441	-5.438 106 101	-5.436 106 101
H ₁₂ ⁻	D _{6d}	6-31G	24	300	21	45 150	441	-5.650 418 106	-5.650 418 109
H ₄	S ₄	6-311G**	24	300	78	45 150	6 084	-1.821 966 657	-1.821 966 657
H ₆ ⁺	S ₆	6-311G**	36	666	114	222 111	12 996	-1.984 318 611	-1.984 318 611
H ₆ ⁻	S ₆	6-311G**	36	666	114	222 111	12 996	-2.693 373 410	-2.693 373 410
H ₈	S ₈	6-311G**	48	1 176	150	692 076	22 500	-3.953 526 275	-3.953 526 275

a)说明同表 5

3 讨论

(1) 根据文献[6]所提出的理论方法,初步编写了一个构造 SO, SOT(2)和 SOT(4)的通用程序,将单电子积分及双电子积分中的物理因子与几何因子完全分离.众所周知,分子积分参数是一切从头计算的基础.因此,新方法消除了从头计算中因点群对称性而产生的多余变量,提高了 SCF 方法的计算效率.将 SOT 方法用于 SCF 计算,提出了一个简化自洽迭代乘法运算((3)式)的关键公式((15)式).采用(3)式与采用(15)式所需作的乘法运算的次数之比为 $n_4/N(g, d)$.分子体系对称性越高,点群的级 K_G 越大, $n_4/N(g, d)$ 也越大.当分子体系的分子轨道数目增加时,这比值将接近 $(K_G)^2$.因为(3)式是 SCF 迭代计算的决定性步骤,所以相对于常规的 SCF 方法, SOT-SCF 迭代过程的机时与存储要求将按点群级 K_G 的平方减少.应当指出:运用点群对称是简化对称性分子 SCF 计算的一种手段,但不是简化 SCF 计算唯一的手段.尽管 Fock 矩阵的计算在形式上正比于 n^4 ,但采用高斯基组时,对于大分子体系,由于相当

一大部分双电子积分数值很小, 实际计算量仅正比于 $n^{2.7}$. Schwegler 等人^[10,11]发展了 Fock 矩阵计算量线性化的新方法. 采用新的误差标准, 可以省去一大批乘法计算, 使 SCF 计算量正比于 n . 但是, 无论对于计算量是正比于 n^4 , $n^{2.7}$ 还是 n , SOT-SCF 方法可使计算量再按 $(K_G)^2$ 减小. 因此, SOT 新方法对任何 SCF 计算仍具有确定的应用价值.

(2) 应用(15)式的前提是在 SCF 自洽迭代过程中电荷密度矩阵与分子点群骨架具有相同的几何对称性, 属于分子点群全对称不可约表示.

(3) 尽管本文给出的计算实例均为闭壳层的模型体系, 但该方法也可用于开壳层 SCF 及 post-SCF 的理论计算, 随后的系列文章将报道相关的计算方法. 同时 SOT 新方法对于半经验方法及密度泛函等方面也有着应用前景. 可以看出分子体系对称性越高, 分子体系越大, SOT 方法的计算效率越高. SOT 方法可望用于结构多面体、原子簇化合物、高碳化合物等的理论计算.

参 考 文 献

- 1 Elder M. Use of molecular symmetry in SCF calculations. *Int J Quantum Chem*, 1973, 7: 75
- 2 Dupuis M, King H F. Molecular symmetry and closed-shell SCF calculation. *Int J Quantum Chem*, 1977, 11: 613
- 3 Lazzeretti P, Zanasi R, Rossi E. A proof of Pitzer's theorem for abelian groups and its application to two-electron integral transformation. *Chem Phys Lett*, 1980, 75: 392
- 4 Carsky P, Hess B A, Schaad L J Jr. Use of molecular symmetry in two-electron integral transformation: an MP2 program compatible with HONDO 5. *J Comp Chem*, 1984, 5: 280
- 5 Hollauer E, Dupuis M J. Molecular symmetry in methods for electron correlation. *J Chem Phys*, 1992, 96: 5 220
- 6 周泰锦. 对称轨道及张量的新理论方法——I. *中国科学, B 辑*, 1998, 28(3): 235
- 7 周泰锦, 莫亦荣. 建立在群对称轨道(SMO)及特征组态(CD)基础上的线性分子 SMO-CDCI 方法. *高等学校化学学报*, 1997, 18: 1 167
- 8 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 94, Revision B3*. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1995
- 9 徐光宪, 黎乐民, 王德民. *量子化学(中册)*. 北京: 科学出版社, 1985
- 10 Schwegler E, Challacombe M. Linear scaling computation of the Hartree-Fock exchange matrix. *J Chem Phys*, 1996, 105: 2 726
- 11 Challacombe M, Schwegle E. Linear scaling computation of the Fock matrix. *J Chem Phys*, 1997, 106: 5 226