



## 论文

## 多参考态二级微扰方法的改进

李安阳<sup>①</sup>, 韩慧仙<sup>②</sup>, 索兵兵<sup>③</sup>, 王育彬<sup>③</sup>, 文振翼<sup>①③\*</sup>

① 重庆邮电大学计算化学研究所, 重庆 400065;

② 西北大学物理系, 西安 710069;

③ 西北大学现代物理所, 西安 710069

\* 通讯作者, E-mail: [wzy@nwu.edu.cn](mailto:wzy@nwu.edu.cn)

收稿日期: 2009-05-21; 接受日期: 2009-08-26

**摘要** 本文提出一个新的扩大模型空间的方案用于改进多参考态二级微扰理论(MRPT2)计算. 新方案保持了原方案中扩大模型空间之前的简单程序结构, 理论上完全可以避免势能面计算中入侵态的出现, 并在一系列比较计算中得到证实. 新 MRPT2 程序是研究分子激发态和电子光谱的有用工具.

**关键词**  
微扰理论  
多参考态  
入侵态

## 1 引言

根据现代电子结构理论, 精确地计算小分子体系的能量及其相关性质可以分为两步. 第一步是多组态自洽场(MCSCF)计算, 提供能量的主要部分, 包括非动力学相关能和少量的动力学相关能, 这一步可以通过优化分子轨道和组态系数实现; 第二步是应用组态相互作用、微扰理论、耦合簇理论和其他方法确定更多的动力学相关能. 与第一步相比, 第二步计算仅提供一个小的能量修正, 但常常需要大的计算工作量. 从计算效率考虑, 二级微扰应该是第二步计算最好的选择, 这就是所谓多参考态二级微扰(MRPT2)方案. 自 20 世纪 90 年代以来, 出现了许多 MRPT2 方法的讨论及其应用方面的工作<sup>[1-22]</sup>.

微扰方法大致可以分为两类: 基于轨道的和基于组态的方法, 二者的区别在于零级 Hamilton 算符  $H_0$  的定义和零级能量  $E_0^I$  的计算方法不同. 对于前者,

$$H_0 = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| \quad (1)$$

上式对轨道  $i$  求和, 轨道能量  $\varepsilon_i$  是广义 Fock 算符的本征值, 通常由 SCF 或 MCSCF 计算确定. 这类方法的

优点是可利用图形方法逐级处理微扰能的贡献, 并可以应用连接(linked)图定理使所有非连接图(unlinked diagrams)互相抵消, 保证微扰能量满足大小一致性. Moller-Plesset 微扰理论(MPn)属于这类方法, 这是单参考态闭壳层微扰理论普遍采用的方法. 对多参考态微扰, 方程(1)中的  $H_0$  已有许多改进, 例如在 Roos 小组(CASPT2)<sup>[1,21]</sup>和 Davidson 小组(MROPT)<sup>[6,7]</sup>的工作中,  $\varepsilon_i$  不简单地是 Fock 算符的本征值, 而需要重新定义.

基于组态的微扰方法中, 零级 Hamilton 算符定义为:

$$H_0 = \sum_I |\Phi_I\rangle E_0^I \langle \Phi_I| \quad (2)$$

上式对给定组态空间的所有组态求和. 按 Epstein-Nesbet 微扰理论<sup>[13,15,23,24]</sup>, 零级能量定义为完整 Hamilton 算符的对角元

$$E_0^I = \langle \Phi_I | H | \Phi_I \rangle \quad (3)$$

Hirao 等建议的多参考态 Moller-Plesset 微扰理论(MRMP)中, 零级 Hamilton 也取(2)的形式,  $I$  被限定在 CAS 和以 CAS 为参考态的一级和二级激发组态,  $E_0^I$

则定义为<sup>[16,17]</sup>

$$E_0^I = \sum_i D_{ii}^I \varepsilon_i \quad (4)$$

$\varepsilon_i$ 是正则轨道的能量,  $D_{ii}^I$ 是组态 $I$ 的密度矩阵的对角元, 即MRMP方法中的 $E_0^I$ 由轨道能和轨道的占据情况确定, 毋需应用偶合系数计算组态矩阵元. 因此, MRMP和目前应用最广泛的CASPT2<sup>[1,2]</sup>一样, 实际上仍是一种基于轨道的方法.

不论基于轨道或基于组态的方法, 微扰能计算公式中的分母是轨道能量差或组态能量差, 均与分子几何有关, 当分子远离平衡或在某些特定构型时, 其差值可能非常小, 出现所谓入侵态(intruder state), 导致微扰能发散. 当CAS作为上述第一步计算的组态空间, 其中的高激发组态的能量常常比CAS以外的低激发组态的能量更高, 因此, 应用上述方法计算势能面时, 可能经常出现入侵态. 为了避免入侵态的出现, 许多方法已经提出来了, 目前最简单应用最广的方法是在微扰能公式的分母中引入一个小的位移参量<sup>[8,16~18]</sup>, 或者一个虚的参量<sup>[11]</sup>. 位移参量的引入消除了在某些能量点出现入侵态的奇异性, 而对其他点的能量影响甚微. 尽管在微扰理论发展的早期, 有人曾对位移参量赋予一定的物理背景, 但引入位移参量实质上是非物理的.

避免入侵态的另一途径是改变零级能量的定义, 采用这一途径, 王育彬等提出了基于组态的多参考态二级微扰方法<sup>[15]</sup>. 一系列应用表明, 这一方法基本上可以避免入侵态的出现<sup>[19~22]</sup>. 该方法取模型空间为CAS, 将CASSCF能量而不是个别参考态的能量定义为零级能量, 这一定义在一般情况下可以避免出现非常小的能量分母. 如果再针对小的能量分母将可能出现的入侵组态纳入到模型空间, 则可完全避免入侵态的出现. 但是纳入新的组态将使算法变得非常复杂, 计算效率明显降低. 本文的目的是应用近期发展的空穴-粒子对称<sup>[23]</sup>定义更大的模型空间, 简化原MRPT2中扩大模型空间的方法, 并采用新的算法编写程序代码, 通过一系列算例检验新的MRPT2程序.

## 2 理论与算法

假定 $\{\Phi_i, i=1, 2, \dots, \text{dim}\}$ 是组态函数(CSF)的完备集合, 根据Lowdin的建议<sup>[26]</sup>, 组态空间可以划分为

两个子集合: 模型空间 $P$ 及其补空间 $Q$ . 定义 $P$ 和 $Q$ 空间的投影算符

$$P = \sum_{\alpha \in P} |\Phi_\alpha\rangle\langle\Phi_\alpha|, Q = \sum_{\beta \in P} |\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta| \quad (5)$$

满足  $P+Q=1$ .

代入 Schrödinger 方程得到方程,

$$\begin{pmatrix} PHP & PHQ \\ QHP & QHQ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P\Psi \\ Q\Psi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} P\Psi \\ Q\Psi \end{pmatrix} \quad (6)$$

消除  $Q\Psi$  得到与 Schrödinger 方程等价的方程

$$H_{\text{eff}}(\Psi_\alpha) = E(\Psi_\alpha) \quad (7)$$

其中 $\Psi_\alpha=P\Psi$ 是模型空间的组态函数,  $H_{\text{eff}}$ 称为有效 Hamilton 算符

$$H_{\text{eff}} = PHP + PHQ(E - QHQ)^{-1}QHP \quad (8)$$

如果组态空间是MRCISD空间, 从(8)式求解得到的 $E$ 就是MRCISD能量. 作为近似, 若 $QHQ$ 取对角元, 即得到所谓“ $B_k$ ”理论<sup>[27]</sup>, 但若用 $E_0$ 代替 $E$ , 则(8)式的第2项是多参考态Epstein-Nesbet微扰能. 在微扰理论中, 公式(8)中的Hamilton算符写成零级Hamilton算符 $H_0$ 和微扰算符 $V$ 之和

$$H = H_0 + V$$

本文取 Epstein-Nesbet 定义的零级 Hamilton 算符

$$H_0 = \sum_{\alpha} |\Phi_\alpha\rangle E_\alpha \langle\Phi_\alpha| + \sum_{\beta} |\Phi_\beta\rangle E_\beta \langle\Phi_\beta| \quad (9)$$

$$E_x = \langle\Phi_x|H|\Phi_x\rangle, x=P, Q \quad (10)$$

即组态函数 $\Phi_x$ 是 $H_0$ 的本征函数, 对应的本征值是完整 Hamilton 算符的对角元. 对(8)式中的因子 $(E - QHQ)^{-1}$ 逐级展开, 得到Brillouin-Wigner (BW) 有效Hamilton算符

$$(H_{\text{eff}})_{\text{(BW)}} = P(H + VR_{\text{BW}}V + VR_{\text{BW}}VR_{\text{BW}}V + \dots)P \quad (11)$$

式中

$$R_{\text{BW}} = \frac{Q}{E - H_0} = \sum_{\beta \in Q} \frac{|\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta|}{E - E_\beta} \quad (12)$$

和 Rayleigh-Schrödinger (RS)有效 Hamilton 算符

$$(H_{\text{eff}})_{\text{(RS)}} = P(H + VR_{\text{RS}}V + VR_{\text{RS}}VR_{\text{RS}}V + \dots)P \quad (13)$$

式中

$$R_{\text{RS}} = \frac{Q}{E' - H_0} = \sum_{\beta \in Q} \frac{|\Phi_\beta\rangle\langle\Phi_\beta|}{E' - E_\beta} \quad (14)$$

$E'$ 是零级能量或某个参量. 将(11)或(13)代入(7)并取前两项, 得到截止到二级微扰的能量.

BW 二级微扰:

$$E_{\text{BW}}^{(0-2)} = \langle \Psi_0 | (H_{\text{eff}})_{\text{BW}} | \Psi_0 \rangle = E_0 + \sum_{\beta \in Q} \frac{|\langle \Psi_0 | V | \Psi_\beta \rangle|^2}{E - E_\beta} \quad (15)$$

RS 二级微扰:

$$E_{\text{RS}}^{(0-2)} = \langle \Psi_0 | (H_{\text{eff}})_{\text{RS}} | \Psi_0 \rangle = E_0 + \sum_{\beta \in Q} \frac{|\langle \Psi_0 | V | \Psi_\beta \rangle|^2}{E' - E_\beta} \quad (16)$$

$\Psi_0$  和  $E_0$  是模型空间对角化后的本征函数和本征值. BW 微扰和 RS 微扰能公式中仅分母不同. 在 BW 微扰公式中,  $E$  是未知的精确能量, 必须通过迭代自洽得到; 在 RS 微扰公式中,  $E'$  一般取  $E_0$ . 分子  $\langle \Psi_0 | V | \Psi_\beta \rangle$  实际上等于 MRCI 计算中的非对角元, 因此分子  $\langle \Psi_0 | V | \Psi_\beta \rangle$  的计算决定了微扰计算的效率. 由于 BW 二级微扰计算需要迭代自洽, 每次迭代都需要重新计算  $\langle \Psi_0 | V | \Psi_\beta \rangle$ , 因此迭代次数就是 BW 计算比 RS 计算所需时间的倍数.

在光谱和势能面计算中, 常常需要同时获得若干能量值, 在这种情况下, 模型空间对角化必须计算多个根. 假如我们已经得到若干个能量本征值及其对应的本征函数

$$E_0^i, \quad \Psi_0^i = \sum_{\alpha \in P} C_\alpha^i \Phi_\alpha \quad (i=1, 2, \dots)$$

则以下的计算公式给出了所需要的能量

$$E_{\text{RS}}^i = E_0^i + \sum_{\beta \in Q} \frac{\left| \langle \Psi_0^i | H | \Phi_\beta \rangle \right|^2}{E_0^i - E_\beta} = E_0^i + \sum_{\alpha \in P} \sum_{\beta \in Q} \frac{\left| \langle C_\alpha^i \Phi_\alpha | H | \Phi_\beta \rangle \right|^2}{E_0^i - E_\beta} \quad (17)$$

$$E_{\text{BW}}^i = E_0^i + \sum_{\beta \in Q} \frac{\left| \langle \Psi_0^i | H | \Phi_\beta \rangle \right|^2}{E - E_\beta} = E_0^i + \sum_{\alpha \in P} \sum_{\beta \in Q} \frac{\left| \langle C_\alpha^i \Phi_\alpha | H | \Phi_\beta \rangle \right|^2}{E - E_\beta} \quad (18)$$

模型空间的选择是微扰计算重要的一步, 大的模型空间将增大微扰能公式中的分母, 降低微扰修正的贡献, 避免入侵态的出现. 但模型空间的大小应

该选择适度, 过大的模型空间可能使计算工作量激增, 但小的模型空间可能降低微扰计算的精度.

本文选取的完备空间是 MRCISD 空间, 由参考态以及从参考态的一级和二级激发的组态构成. 参考态一般取 CAS 中所有组态, 即一定数目的电子在选定的活性轨道上任意允许的分布产生的组态. 根据参考态中电子占据情况, 空间轨道可以划分为双占(空穴)、活性和非占(外)轨道三部分, 轨道编号依空穴-活性-外轨递降. 我们应用不同行表(DRT)产生和保存所有的组态. 根据空穴-粒子对称<sup>[27]</sup>, 活性-外空间交界处至多有  $S$ ,  $T$ ,  $D$  和  $V$  等 4 种结点, 空穴-活性空间交界处至多有  $\bar{S}_0(\bar{T}_0)$ ,  $\bar{T}_{\pm 1}$ ,  $\bar{D}_{\pm 1/2}$  和  $\bar{V}$  等 6 种结点. 活性空间上、下边界任一对结点之间的子 DRT 保存了构成所有组态空间的信息, 其中  $(\bar{V} - V)$  子空间对应 CAS 参考态. 在原来的 MRPT2 方案中, 模型空间与参考态空间相同, 新的 MRPT2 版本将模型空间扩大为

$$P = (\bar{S}_0 - V) + (\bar{T}_{\pm 1} - V) + (\bar{D}_{\pm 1/2} - V) + (\bar{V} - V) \quad (19)$$

式中, 例如  $(\bar{S}_0 - V)$  是头结点  $\bar{S}_0$ , 尾结点  $V$  的子 DRT 中的组态, 即除了参考态之外, 模型空间还包括所有内激发组态. 模型空间的扩大无疑将降低零级能量, 同时也增加了计算工作量, 但是没有改变原来计算方案的简单结构: 仅对下结点为 D-V, T-V 和 S-V 的未完成 loop 在外空间搜寻完整的组态能量  $E_\beta$  和非对角组态矩阵元(公式(17) 或(18) 的分子). 显然, 本文建议的 MRPT2 方法实际上是 MRCISD 的近似.

### 3 应用

#### 3.1 氮分子部分激发态的垂直激发能

应用不同方法计算的 8 个  $\text{N}_2$  激发态的垂直激发能列在表 1, 最下端列出了各种方法相对于实验值的平均绝对误差. 为了比较, CASPT2 和我们的 MRPT2 选用了相同的基组 aug-cc-pVTZ 和参考态 CAS (10,8), 都采用态平均的 CASSCF 计算. 从表 1 可以看出, 除  $^1\Pi_g$  和  $^3\Pi_u$  外, 新旧版本的 MRPT2 给出了几乎相同的垂直激发能, 新版本的结果与实验值更接近一些. CASPT2 计算采用了来自 Molcas<sup>[28]</sup> 和 Molpro<sup>[29]</sup> 的不同版本, 并都只给出了考虑能量位移

表 1  $\text{N}_2$  激发态的垂直激发能 (eV)<sup>a)</sup>

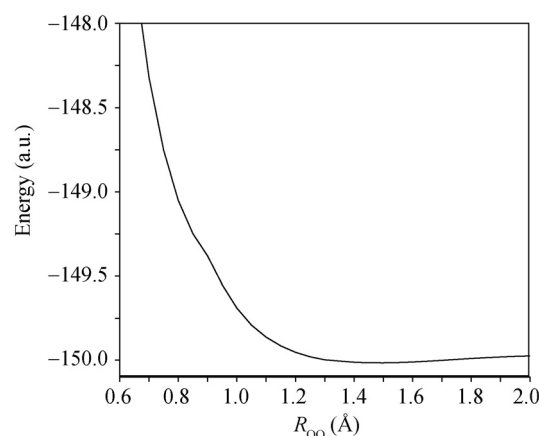
| State          | CASPT2 <sup>b)</sup><br>(Molcas) | CASPT2 <sup>c)</sup><br>(Molpro) | ISA-MRMP <sup>d)</sup> | MRPT2 <sup>e)</sup><br>(New) | MRPT2<br>(Old) | Exp.  |
|----------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------------|----------------|-------|
| $^1\Sigma_u^-$ | 9.86                             | 9.65                             | 9.96                   | 9.92                         | 9.92           | 9.92  |
| $^1\Pi_g$      | 9.26                             | 9.09                             | 9.25                   | 9.42                         | 10.74          | 9.31  |
| $^1\Delta_u$   | 10.21                            | 10.01                            | 10.28                  | 10.32                        | 10.33          | 10.27 |
| $^3\Sigma_u^+$ | 7.62                             | 7.45                             | 7.50                   | 7.92                         | 7.92           | 7.75  |
| $^3\Sigma_u^-$ | 8.83                             | 9.40                             | 9.56                   | 9.68                         | 9.68           | 9.67  |
| $^3\Pi_g$      | 7.96                             | 7.82                             | 7.87                   | 8.07                         | 8.08           | 8.04  |
| $^3\Pi_u$      | 11.08                            | 10.92                            | 10.95                  | 11.24                        | 11.83          | 11.19 |
| $^3\Delta_u$   | 8.79                             | 8.63                             | 8.82                   | 8.89                         | 8.89           | 8.88  |
| Error          | 0.18                             | 0.26                             | 0.12                   | 0.05                         | 0.17           |       |

a) 基组: aug-cc-pVTZ; 参考态: CAS (10,8). b) Molcas 中的 CASPT2 程序计算; 基态平衡核间距: 1.1 Å;  $\epsilon = 0.3$ . c) Molpro 中的 CASPT2 程序计算; 基态平衡核间距: 1.1 Å;  $\epsilon = 0.3$ . d) ISA-MRMP 程序计算, 基组: 6s5p1d, shift 参量 = 0.02. e) MRPT2 新版本计算, 基态平衡核间距: 1.096 Å.

( $\epsilon$ ) 的值. 表 1 还列出了 Witek 等的 ISA-MRMP<sup>[17]</sup> 计算结果. 根据 Witek 等的计算, 如果不考虑能量位移, MRMP 计算的平均绝对误差为 0.72 eV, 考虑能量位移后, 误差从 0.72 eV 降低到 0.12 eV. 另外, 表 1 的数据表明, 除 ISA-MRMP 个别数据, CASPT2 和 ISA-MRMP 都产生负偏差, 而 MRPT2 产生正偏差, 对  $\text{N}_2$  分子的垂直激发能而言, 新的 MRPT2 误差最小.

### 3.2 $\text{O}_2$ 分子 $^3\Sigma_u^-$ 态的势能曲线

$\text{O}_2$  分子  $^3\Sigma_u^-$  态是一个易出现入侵态的典型算例. Witek 等<sup>[17]</sup> 选用基组 cc-pVTZ 和活性空间 CAS(12,10), 对 6 个最低的三重态首先完成态平均 CASSCF 计算, 然后做 MRMP 和 ISA-MRMP 计算得到的  $\text{O}_2$  分子  $^3\Sigma_u^-$  态的势能曲线 (见文献<sup>[17]</sup> 图 2). 在  $R_{\text{O-O}} = 0.9$  Å 附近 MRMP 曲线有一奇异点, 而 ISA-MRMP 计算得到的是一条光滑的曲线. 应用相同的基组和参考态, MRPT2 计算得到与 ISA-MRMP 计算类似的光滑曲线 (图 1). 我们的 MRPT2 计算包括 2612 个参考组态, 模型空间扩大到 540076, 组态空间的总维数为 73912706. 与一个组态的能量相比, 540076 维空间对角化后的能量显然低得多, 故 MRPT2 计算没有出现奇异点.

图 1  $\text{O}_2$  分子  $^3\Sigma_u^-$  势能曲线

### 3.3 AgH 的势能曲线

MRMP 计算的 AgH 势能曲线有许多奇异点, 例如  $2^1\Delta$  有 8 个,  $3^3\Delta$  有 11 个奇异点<sup>[17]</sup>, 能量位移参量的引入可使这些奇异点全部消失. 在本文, 我们采用 CASPT2 和 MRPT2 方法计算 AgH 的势能曲线. CASPT2 方法选自 Molcas 程序包<sup>[28]</sup>. MRPT2 方法则采用本文的计算方案. 对于单重态, 我们取基组 ANO-RCC-VTZP (Ag: 7s6p4d2f1g, H: 3s2p1d), 参考态 CAS(12,10), 其数目为 3588, 模型空间的维数为

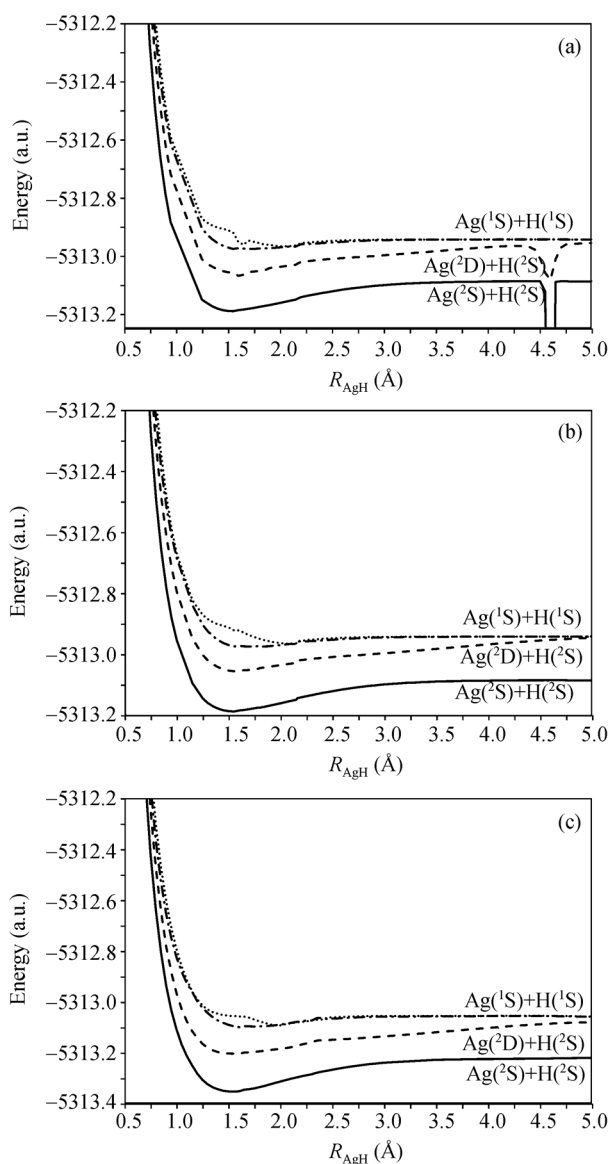


图 2 AgH单重态( $1^1\Delta$ ,  $2^1\Delta$ ,  $3^1\Delta$ 和 $4^1\Delta$ )势能曲线. (a) CASPT2 (no shift) 计算; (b) CASPT2 (Shift,  $\Sigma=0.3$ ) 计算; (c) MRPT2 计算

753168, 完整的组态空间包括 1058907718 个组态. 对三重态, 为了使计算能够进行, 我们将基组降为 ANO-RCC-VDZP(Ag: 6s5p3d1f, H: 3s2p1d), 参考态空间有 5166 个组态, 模型空间的维数为 1246889, 完整的组态空间包括 541987793 个组态. 每个态取四个根, 计算结果示于图 2(单重态)和图 3(三重态).

图 2(a) 是没有引入位移修正的CASPT2 计算结果, 除  $3^1\Delta$ 外,  $1^1\Delta$ 和 $2^1\Delta$ 在核间距 4.52 Å附近有奇异

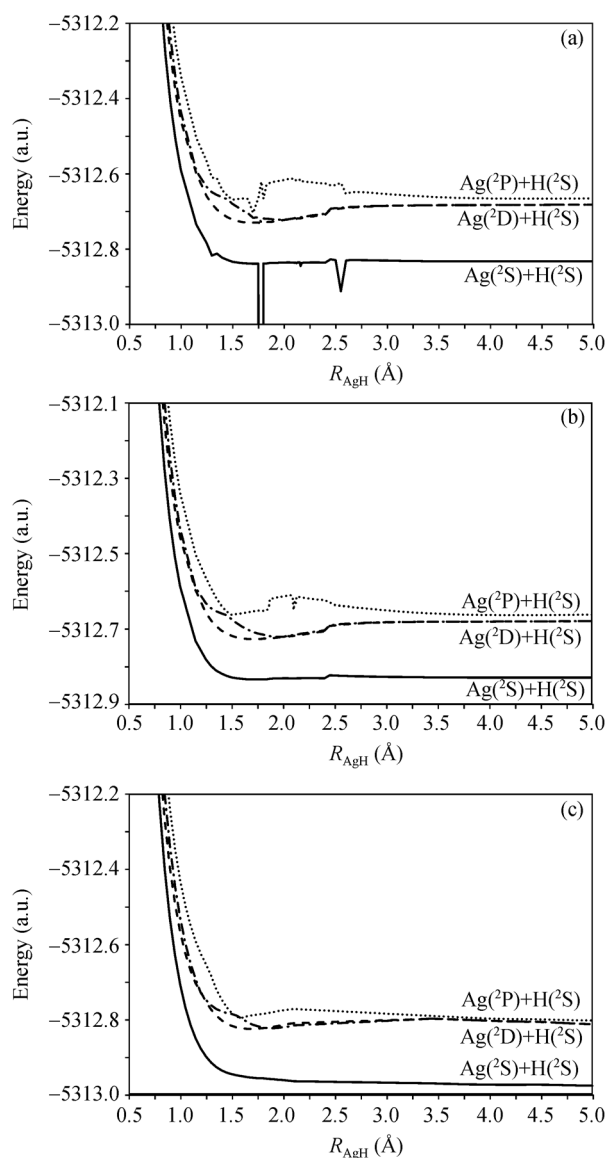


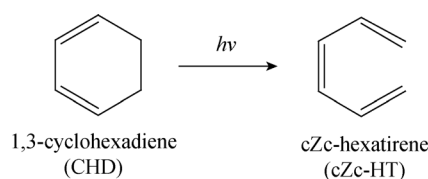
图 3 AgH 三重态( $1^3\Delta$ ,  $2^3\Delta$ ,  $3^3\Delta$ 和 $4^3\Delta$ )势能曲线. (a) CASPT2 (no shift) 计算; (b) CASPT2 (Shift,  $\Sigma=0.3$ ) 计算; (c) MRPT2 计算

点,  $4^1\Delta$ 在 1.5 Å附近也不正常. 分母中引入能量位移后, 奇异点全部消除. 对于三重态, 没有引入位移修正的情况基本类似, 只是奇异点移到平衡位置附近; 而当分母中引入能量位移后, 较高态  $4^1\Delta$ 依然存在奇异点. 如所预期, MRPT2 计算不存在奇异点. 详细比较这些曲线, 我们发现MRPT2 和CASPT2 计算给出了基本相同的结果: 态的顺序和势能曲线的形状基本相同, 态 $^1\Delta$ 的离解极限及其间隔也基本相同, 但

MRPT2 比CASPT2 能量低约 0.1 a.u. 然而, MRMP 计算<sup>[17]</sup>的势能曲线出现更多, 更复杂的奇异点. 引入能量位移后, 虽然奇异点近乎消失, 但与MRPT2 和CASPT2 计算的势能曲线不同,  $^1\Delta$ 和 $^3\Delta$ 的第一和第二激发态在平衡位置不远处出现能量交叉.

### 3.4 环己二烯-己三烯光异构化轨迹的势能曲线

环己二烯(CHD)在激光作用下, 发生如下异构化反应,



生成顺式的己三烯(cZc-HT). 从反应物到产物的完整异构化过程可以用半经典动力学模拟方法SERID 研究<sup>[30]</sup>. 模拟产生了一条轨迹或路径, 记录了分子构型随时间的变化. 为了理解该分子的电子态沿着模拟路径的能量变化以及态之间可能跃迁, 我们对沿着路径上的构型完成CASSCF/MRPT2 计算. 考虑到模拟时没有对称性限制, 计算时我们取 $C_1$ 对称群, 基组 6-31G\* 和活性空间CAS (6,6). 计算得到三个 $^1A_1$ 态的势能曲线示于图 4, 图中横坐标是以飞秒(fs)为标度的时间  $t$ , 三个态分别为  $S_0$ -core (21-22a)<sup>2</sup>,  $S_1$ -core(21a)<sup>2</sup>(22a)<sup>1</sup>(23a)<sup>1</sup>和  $S_2$ -core(21a)<sup>2</sup>- (23a)<sup>2</sup>.

从图 4 看出, 在 112fs 和 130fs 处有二个特殊点 A 和 B, 通过考察点 A 和 B 附近主组态的变化, 可以

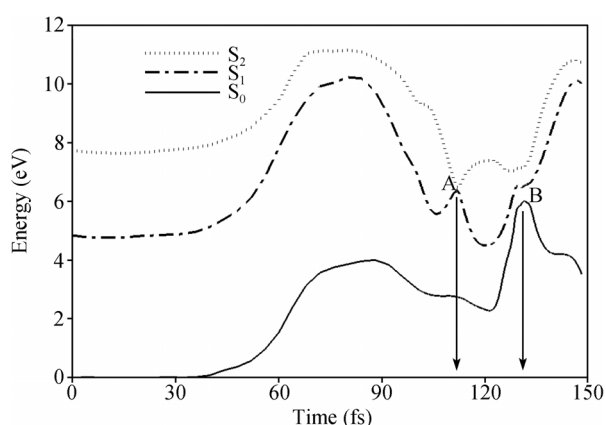


图 4 分子 $C_6H_8$ 的基态和最低二激发态沿着异构化路径的能量变化

断定A是激发态曲线 $S_1$ 和 $S_2$ 交点(conical intersection), 而B是 $S_1$  和基态 $S_0$ 的避免相交. 这些势能曲线揭示出来的信息使我们对 $C_6H_8$ 分子的异构化过程有如下认识: 在激光脉冲作用下,  $C_6H_8$ 分子吸收光子从基态 $S_0$ 跃迁到激发态 $S_1$ , 根据使用的光子能量(1.95 eV)和共振吸收条件, HOMO轨道(22a)的一个电子在 56 fs 时激发到LUMO轨道(23a), 即在 56 fs时 $S_1$ 态开始出现. 此后, 分子构型和能量沿着 $S_1$ 势能曲线逐渐变化, 112 fs到达点A, 这时 $S_1$  和 $S_2$ 态能量相同, 分子无辐射地从 $S_1$ 非绝热跃迁到 $S_2$ . 最后在 130 fs (B),  $S_2$ 态以一定的几率跃迁到 $S_0$ 态, 130 fs时的分子已经有己三烯的结构, 直到模拟结束, 得到己三烯基态的平衡构型. 从图 4 看出, 点A和B记录了激发态 $S_2$ 出现和消失时间分别是 56 fs 和 74 fs, 和Kuthirummal等最近的气相实验值 55 fs 和 84 fs相近<sup>[31]</sup>.

## 4 讨论

上面提到的 $B_k$ 方法被认为是MRCISD一个好的近似, 在 $B_k$ 方法中,  $P$ 和 $Q$ 空间称为初级和二级空间.  $B_k$ 方法需要处理下列Hamilton矩阵的本征值问题

$$H = \begin{pmatrix} PHP & PHQ \\ QHP & \langle \Phi_{q_i} | H | \Phi_{q_j} \rangle \delta_{ij} \end{pmatrix}, \Phi_{q_i}, \Phi_{q_j} \in Q \quad (20)$$

其中 $QHQ$ 是对角阵. 严格的 $B_k$ 能量和波函数可以从方程(20)对角化, 或者等价地从有效Hamilton算符(方程(11)或(13))的矩阵元得到. 然而, 对于大的组态空间, 方程(20)的完全对角化或计算完整的有效Hamilton算符矩阵元是困难的. 实际上,  $B_k$ 方法首先对角化初级空间的矩阵 $PHP$ , 得到能量的主要部分, 小的能量修正由二级 Brillouin-Wigner 或 Rayleigh-Schrödinger微扰理论得到. 但是 $B_k$ 方法允许初级空间的波函数因受二级空间组态的影响而改变, Hamilton矩阵得以更新, 然后重新对角化, 因此 $B_k$ 方法是一个迭代的耗时的过程. 与 $B_k$ 方法类似的还有BSR<sup>[13]</sup> 和CIPSI<sup>[32]</sup>等方法, 这些方法除了效率低外, 也不利于势能面和多个激发态的计算. 如果放弃 $B_k$ 方法中的迭代步骤, 则称为 $A_k$ 方法<sup>[27]</sup>. 本文的MRPT2 实际上与 $A_k$ 方法类似, 是一种保持算法简单有效、模型空间最大的多参考态二级微扰方法.

以上的实例计算显示, 模型空间的维数已经达到  $10^5 \sim 10^6$ , 对角化后产生的零级能量 $E_0^i$  必然远低于

Q空间任意组态的能量, 微扰能公式(17)和(18)的分母不可能趋近于零, 排除了出现入侵态的可能. 而微扰能公式的分子是组态空间的非对角元, 对于大的基组和大的活性空间, 尽管微扰能公式仅涉及MRCISD计算中非对角元的很小一部分, 其计算量仍十分可观, 因此本文改进的MRPT2 能否有效实现主要取决于CI矩阵元的计算效率. 由于我们已经实现了CI矩阵元的高效率计算, 保证了新MRPT2 的实施.

应该指出, 本文的MRPT2 和许多二级多参考态微扰理论方法(包括CASPT2)一样, 计算得到的能量不满足大小一致性. 因此, 最近不少人提出了改进的方法<sup>[33,34]</sup>. 例如, Szabados等通过重新定义零级Hamilton, 使他们的多组态微扰方案MCPT成为满足大小一致性的SC2-MCPT-2 (Size-Consistent at second order) 方案. 但满足大小一致性与否不是鉴定一个

好方法的唯一标准, 从构造势能面的角度, 非平行误差NPE(Non-Parallelity Errors, 即相对于FCI计算的最大和最小误差的差值)应该是一个更好的标准<sup>[35, 36]</sup>. 根据文献<sup>[34]</sup>的FIG. 1b, 我们估算SC2-MCPT-2 的NPE  $\approx 69$  kcal/mol, 而不满足大小一致性的MCPT-2 有NPE  $\approx 47$  kcal/mol, 若以NPE为标准, 至少对于本例, 满足大小一致性的方法不一定能够导致计算精度的改进.

多参考态微扰理论的另一个进展是将二级推广到三级或更高级的微扰<sup>[37,38]</sup>. 对于单参考态, 这样的推广是必要和可行的. 对于多参考态, 特别是对大的CAS空间, 对本文的基于组态的方法而言, 这一推广没有实际意义, 因为三-四级微扰的计算工作量甚至超过MRCISD计算. 而对于基于轨道的方法, 不只大幅度地增加了计算工作量, 而且增加了入侵态出现的可能性.

**致谢** 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 20773168), 863 项目(批准号: 2006AA01A119)和重庆邮电大学自然科学基金(批准号: A2008-36)资助, 特此一并致谢.

## 参考文献

- Andersson K, Malmqvist PA, Roos BO, Sadlej AJ, Wolinski K. Second-order perturbation-theory with a CASSCF reference function. *J Phys Chem*, 1990, 94: 5483—5488[DOI]
- Andersson K, Malmqvist PA, Roos BO. 2nd-order perturbation-theory with a complete active space self-consistent field reference function. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1218—1226[DOI]
- Hirao K. Multireference Moller-Plesset perturbation-theory for high-spin open-shell systems. *Chem Phys Lett*, 1992, 196: 397—403[DOI]
- Hirao K. Multireference Moller-Plesset method. *Chem Phys Lett*, 1992, 190: 374—380[DOI]
- Hirao K. State-specific multireference Moller-Plesset perturbation treatment for singlet and triplet excited-states, ionized states and electron attached states of H<sub>2</sub>O. *Chem Phys Lett*, 1993, 201: 59—66[DOI]
- Kozłowski PM, Davidson ER. Considerations in constructing a multireference 2nd-order perturbation-theory. *J Chem Phys*, 1994, 100: 3672—3682[DOI]
- Davidson ER. Construction of open-shell perturbation-theory. *Chem Phys Lett*, 1995, 241: 432—437[DOI]
- Andersson K. Different forms of the zeroth-order Hamiltonian in second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *Theoret Chim Acta*, 1995, 91: 31—46
- Dyall KG. The Choice of a zeroth-order Hamiltonian for 2nd-order perturbation-theory with a complete active space self-consistent-field reference function. *J Chem Phys*, 1995, 102: 4909—4918[DOI]
- Cimiraglia R. Many-body multireference Moller-Plesset and Epstein-Nesbet perturbation theory: Fast evaluation of second-order energy contributions. *Int J Quant Chem*, 1996, 60: 167—171[DOI]
- Forsberg N, Malmqvist PA. Multiconfiguration perturbation theory with imaginary level shift. *Chem Phys Lett*, 1997, 274: 196—204[DOI]
- Finley JP. Diagrammatic complete active space perturbation theory. *J Chem Phys*, 1998, 108: 1081—1088[DOI]
- Wenzel W, Steiner MM. Brillouin-Wigner based multi-reference perturbation theory for electronic correlation effects. *J Chem Phys*, 1998, 108: 4714—4724[DOI]
- Fores M, Adamowicz L. A CASSCF-CASPT2 study of the excited-state intramolecular proton transfer reaction in 1-amino-3-propenal

- using different active spaces. *J Comput Chem*, 1999, 20: 1422—1431 [\[DOI\]](#)
- 15 王育彬, 甘正汀, 苏克和, 文振翼. 基于组态的多参考态二级微扰理论. 中国科学 B 辑: 化学, 2000, 30: 543—549
  - 16 Choe YK, Witek HA, Finley JP, Hirao K. Identifying and removing intruder states in multireference Moller-Plesset perturbation theory. *J Chem Phys*, 2001, 114: 3913—3918 [\[DOI\]](#)
  - 17 Witek HA, Choe YK, Finley JP, Hirao K. Intruder state avoidance multireference Moller-Plesset perturbation theory. *J Comput Chem*, 2002, 23: 957—965 [\[DOI\]](#)
  - 18 Ghigo G, Roos BO, Malmqvist PA. A modified definition of the zeroth-order Hamiltonian in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2). *Chem Phys Lett*, 2004, 396: 142—149 [\[DOI\]](#)
  - 19 李安阳, 索兵, 文振翼, 王育彬. 若干  $\text{SO}_2$  电子态的势能面研究. 中国科学 B 辑: 化学, 2006, 36(1): 36—44
  - 20 Peng Q, Wang YB, Suo B, Shi QZ, Wen ZY. On the interconversion pathway of  $\text{HBO} \leftrightarrow \text{BOH}$ . *J Chem Phys*, 2004, 121: 778—782 [\[DOI\]](#)
  - 21 Han HX, Suo BB, Jiang ZY, Wang YB, Wen ZY. The potential energy curves of low-lying electronic states of  $\text{S}_2\text{O}$ . *J Chem Phys*, 2008, 128: 184312 [\[DOI\]](#)
  - 22 Lei YB, Suo BB, Li AY, Dou YS, Wang YB, Wen ZY. Involvement of excited triplet state in the photodissociation of cyclobutane. *Int J Quant Chem*, 2008, 108: 788—796 [\[DOI\]](#)
  - 23 Epstein PS. The stark effect from the point of view of Schroedinger's quantum theory. *Phys Rev*, 1926, 28: 0695—0710 [\[DOI\]](#)
  - 24 Nesbet RK. Configuration interaction in orbital theories. *Proc Roy Soc Lond Math Phys Sci*, 1955, 230: 312—321 [\[DOI\]](#)
  - 25 Wang YB, Zhai GH, Suo BB, Gan ZT, Wen ZY. Hole-particle correspondence in CI calculations. *Chem Phys Lett*, 2003, 375: 134—140 [\[DOI\]](#)
  - 26 Lowdin PO. Studies in perturbation theory 4. Solution of eigenvalue problem by projection operator formalism. *J Math Phys*, 1962, 3: 969—982 [\[DOI\]](#)
  - 27 Shavitt I. The  $A_k$  and  $B_k$  approximate CI methods-comment. *Chem Phys Lett*, 1992, 192: 135—137 [\[DOI\]](#)
  - 28 Karlstrom G, Lindh R, Malmqvist P A, Roos BO, Ryde U, Veryazov V, Widmark PO, Cossi M, Schimmelpfennig B, Neogrady P, Seijo L. MOLCAS: A program package for computational chemistry. *Comput Mater Sci*, 2003, 28: 222—239 [\[DOI\]](#)
  - 29 Werner HJ, Knowles PJ, Lindh R, Manby FR, Schütz M, Celani P, Korona T, Mitrushenkov A, Rauhut G, Adler TB, Amos RD, Bernhardsson A, Berning A, Cooper DL, Deegan MJ O, Dobbyn AJ, Eckert F, Goll E, Hampel C, Hetzer G, Hrenar T, Knizia G, Köppl C, Liu Y, Lloyd AW, Mata RA, May AJ, McNicholas SJ, Meyer W, Mura ME, Nicklaß A, Palmieri P, Pflüger K, Pitzer R, Reiher M, Schumann U, Stoll H, Stone AJ, Tarroni R, Thorsteinsson T, Wang M, Wolf A. MOLPRO, version 2006.1, a package of *ab initio* programs designed
  - 30 Dou YS, Allen RE. Dynamics of the photocyclization of cis-stilbene to dihydrophenanthrene. *J Mod Optics*, 2004, 50: 2485—2491 [\[DOI\]](#)
  - 31 Kuthirummal N, Rudakov FM, Evans CL, Weber PM. Spectroscopy and femtosecond dynamics of the ring opening reaction of 1,3-cyclohexadiene. *J Chem Phys*, 2006, 125: 133307 [\[DOI\]](#)
  - 32 Huron B, Malrieu JP, Rancurel P. Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions. *J Chem Phys*, 1973, 58: 5745—5759 [\[DOI\]](#)
  - 33 Szabados A, Rolik Z, Tóth G, Surján PR. Multiconfiguration perturbation theory: Size consistency at second order. *J Chem Phys*, 2005, 122: 114104—114116 [\[DOI\]](#)
  - 34 Fink R. A size-consistent, unitary invariant, and rapidly convergent wavefunction based on *ab initio* approach. *Chem Phys*, 2009, 356: 39—46 [\[DOI\]](#)
  - 35 Sherrill CD, Piecuch P. A comparison of renormalized coupled-cluster and multi-reference methods with full configuration interaction benchmarks. *J Chem Phys*, 2005, 122: 1241041—12411058
  - 36 李安阳, 王育彬, 豆育升, 文振翼. MRCI 及其近似方法下  $\text{C}_2$  分子  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Delta_g$  和  $B^1\Sigma_g^+$  态的势能曲线研究. 中国科学 B 辑: 化学 2007, 37(4): 318—323
  - 37 Chen F, Davidson ER, Iwata S. New time-independent perturbation theory for the multireference problem. *Int J Quant Chem*, 2002, 86: 256—264 [\[DOI\]](#)
  - 38 Angeli C, Bories B, Cavallini A, Cimiraglia R. Third-order multireference perturbation theory: The  $n$ -electron valence state perturbation-theory approach. *J Chem Phys*, 2006, 124: 054108 [\[DOI\]](#)

## A modified multi-reference second order perturbation theory

LI AnYang<sup>1</sup>, HAN HuiXian<sup>2</sup>, SUO BingBing<sup>3</sup>, WANG YuBin<sup>3</sup> & WEN ZhenYi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Computational Chemistry, Chongqing University of Post and Telecommunications, Chongqing 400065, China;

<sup>2</sup> Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China;

<sup>3</sup> Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China

**Abstract:** A new scheme with extended model space is proposed to improve the calculation of multi-reference second order perturbation theory (MRPT2). The new scheme preserves the concise code structure of the original program, and can avoid intruder states in constructions of potential energy surface, which is confirmed by a series of comparable calculations. The new MRPT2 program is an available tool for the research of molecular excited states and electronic spectrum.

**Keywords:** perturbation theory, multi-reference, intruder state