



强关联分子体系电子结构方法研究进展

黄威¹, 程一帆¹, 马海波^{2*}

1. 南京大学化学化工学院, 南京 210023;

2. 山东大学化学与化工学院, 青岛理论与计算科学研究院, 青岛 266237

* 联系人, E-mail: haibo.ma@sdu.edu.cn

2024-02-22 收稿, 2024-04-26 修回, 2024-05-09 接受, 2024-05-21 网络版发表

国家杰出青年科学基金(22325302)资助

摘要 在多电子系统中, 电子间的多体相互作用引发的强关联效应不仅是量子纠缠和量子相干等新奇量子特性的关键来源, 同时也是理论化学和计算物理领域所面临的核心挑战之一. 为克服这一挑战, 量子化学家通常将强关联效应分为静态关联和动态关联, 并发展了一系列严格的波函数理论方法来处理这些效应. 对于因前线轨道近简并而产生的静态关联, 研究者发展了选择性组态相互作用(sCI)、密度矩阵重正化群(DMRG)、完全组态相互作用量子蒙特卡罗(FCIQMC)、神经网络量子态(NQS)等先进的多组态方法. 这些方法通过显式或隐式地提取和压缩组态空间信息, 成功地扩大了可计算活性空间的规模. 将这些多组态方法与多参考组态相互作用(MRCI)、多参考微扰理论(MRPT)、多参考耦合簇理论(MRCC)等传统多参考方法结合使用, 可以进一步捕捉到活性空间外电子间瞬时相互作用产生的动态关联, 从而实现中小强关联分子体系(~50个活性轨道)的超高精度定量描述. 本文综述了过去十年中关于强关联分子体系电子结构的波函数理论方法的研究进展, 总结了各种方法的优势和局限性, 并对它们未来的发展趋势进行了探讨.

关键词 强关联, 量子化学, 多参考, 电子结构, 密度矩阵重正化群

近十几年来, 化学、物理学、材料科学等学科飞速发展, 实验上的研究尺度深入到了量子层次, 涌现了许多新奇现象, 包括非常规超导体、拓扑绝缘体、自旋液体等. 这些实验现象中展现出了显著的相干、隧穿、纠缠等量子效应, 往往可以归因于体系中电子间的多体相互作用引发的强关联效应^[1]. 在量子化学领域, 强关联效应往往被分为动态电子关联和静态电子关联^[2]. 其中, 动态电子关联由电子瞬时运动引起的电荷密度涨落造成, 其计算的困难来源于要引入波函数的多粒子形式, 突破平均场单粒子图像, 使得电子关联水平的计算代价急剧上升. 而静态电子关联来源于众多前线分子轨道的能量近简并导致的电子组态呈现量子叠加性质, 需要借助多组态方法处理, 面临众所周知

的“指数墙”困难(计算量随体系大小呈指数关系快速增长). 因此, 由于强关联体系同时涉及复杂的动态与静态电子关联, 其精准电子结构计算非常困难, 是当前理论化学和计算物理领域中一个极具挑战性的研究方向.

目前的电子结构计算方法主要分为两类: 一类是基于分子轨道或者价键理论的波函数理论(wave function theory, WFT), 另一类是基于电子密度的密度泛函理论(density function theory, DFT).

在WFT中, 为描述前线轨道能量近简并造成的静态关联, 量子化学家将这部分最重要的关联轨道及其上排布的电子定义为完全活性空间(complete active space, CAS), 在CAS中进行完全组态相互作用方法(full configuration interaction, FCI)计算, 而对CAS外的部分

引用格式: 黄威, 程一帆, 马海波. 强关联分子体系电子结构方法研究进展. 科学通报, 2024, 69: 3076–3087

Huang W, Cheng Y F, Ma H B. Advances in electronic structure methods for strongly correlated molecular systems (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 3076–3087, doi: [10.1360/TB-2024-0194](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0194)

仍进行平均场描述。这类多组态方法允许了活性空间内的电子任意排布,能够很好地描述体系的静态关联,但对活性空间外的动态关联则难以处理。因此需要再结合多参考组态相互作用(multi-reference configuration interaction, MRCI)、多参考微扰理论(multi-reference perturbation theory, MRPT)、多参考耦合簇理论(multi-reference couple cluster, MRCC)等多参考方法,获取CAS外的动态关联,精确地处理强关联体系。这种先通过多组态方法构造多组态波函数获取静态关联,再基于多组态波函数激发产生激发组态,获取动态关联的路径已然成为当前波函数方法的发展主流。目前,这样的发展方向主要有两个困难,一是在活性空间内进行FCI计算的计算量会随CAS的增大而指数增长,如何高效地处理大活性空间内的静态关联是一个亟须解决的问题。另一方面是,在选取了活性空间后,如何进一步计算活性空间外的动态电子关联,提升多参考方法精度,获取更多的动态关联。在这两个方面,近年来都出现了许多报道,我们将在后续进行梳理介绍。

DFT方法目前是使用最广泛的电子结构计算方法,通过设计交换相关泛函,DFT可以高效精确地描述弱关联体系的电子结构特征。但目前仍缺乏理想泛函来准确修正复杂强关联体系中的DFT自相互作用误差和静态关联误差,也缺少系统性逐步提高计算精度的改进方案。而更高级别的方法也面临着各自的挑战。例如,基于格林函数的GW-BSE(GW plus Bethe-Salpeter equation)方法在处理多激发组态时存在局限;动力学平均场(dynamical mean-field theory, DMFT)方法在描述多位点长程相互作用时仍显不足;而随机相近似(random phase approximation, RPA)方法则难以准确描述强相关现象。这些局限性使得这些方法在定量计算复杂强关联体系的电子结构特征时受到限制。相关工作已有多篇文章进行了详细综述^[3-5],这里我们便不再赘述。

本文主要介绍近年来强关联分子体系中波函数理论电子结构方法取得的进展。我们将介绍一些拓展了可计算活性空间大小的多组态方法,包括选择性组态相互作用(selected CI, sCI)、密度矩阵重正化群(density matrix renormalization group, DMRG)、完全组态相互作用量子蒙特卡罗(full configuration interaction quantum Monte Carlo, FCIQMC)、神经网络量子态(neural-network quantum states, NQS)等,详细阐述其发展脉络。然后,将介绍以上这些多组态方法与传统多参考方法

的联用,基于更大的活性空间来处理动态关联,以获得更高精度的结果。最后,我们对这些方法进行了总结,并简要展望领域的发展未来。

1 大活性空间计算方法

以Hartree-Fock(HF)行列式为参考态,通过引入激发组态来改善波函数成分,获得更准确能量的方法即单参考方法。常见的单参考方法包括单参考组态相互作用方法(single-reference CI, SRCI)、耦合簇方法(couple cluster, CC)以及Moller-Plesset微扰理论(MP n)这三大类。对于弱关联问题,例如平衡键长附近的体系,这些单参考方法能够对其能量与性质有很好的描述。但对于强关联问题,例如具有多自由基性质的基态与激发态、化学键的均裂和多键的解离、多核过渡金属的复杂电子组态及成键方式等,这些单参考方法甚至很难给出定性正确的结果。

要正确描述这样的强关联问题,一般有三种思路:一是继续包括更多的激发,提升激发阶数。但很明显,这样的计算量会显著增加,很难用于较大的强关联体系,应用场景较为匮乏。二是通过破缺体系的对称性来考虑更多的电子关联,例如采取非限制性HF(unrestricted HF, UHF)波函数作为参考态,使得 α 、 β 两列轨道能够分开弛豫,电子不再绑定在一个空间轨道上,能够获得更低的变分能量。但由于UHF波函数不是总自旋 S^2 算符的本征函数,计算结果存在自旋污染,因此在计算激发态、描述自旋相关的性质时会带来很大的问题,难以描述旋轨耦合等情况。第三种解决思路就是不再基于单参行列式来做激发,而是通过其他方式包含更多的激发组态,例如前文提到的在CAS中进行FCI计算,这样的方法称之为多组态方法。多组态方法的核心问题是如何高效获取、表示完整组态空间内的信息。一种思想是筛选出一部分重要的组态,舍弃其余不重要的,根据其筛选方法的不同,存在sCI、FCIQMC等方法。另一种思想是隐式地构建出波函数,例如直接用矩阵乘积态或神经网络拟合表示,即DMRG、NQS等方法。下面我们将详细介绍这些多组态方法近年来的研究进展。

1.1 sCI

通过一定方法排序选取出FCI组态空间中重要的组态,再结合微扰理论(perturbation theory, PT)方法进行补充修正,即是sCI方法的主要思想(图1)。这种思想

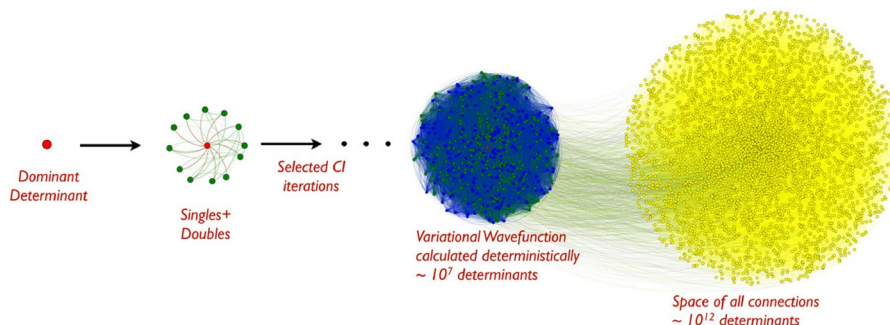


图 1 (网络版彩色)sCI示意图^[6]. 图中单个点表示一个行列式, 点与点之间的线表示关联

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of sCI^[6]. A single point in the figure represents a determinant, and the lines between points represent correlation

基于FCI组态空间中大部分组态的系数都非常小, 对于最终能量的贡献不大这一特点, 仅变分处理重要组态, 从而可以大幅减少哈密顿矩阵($\bar{H}$)的维度, 降低计算量. 最终再通过PT校正, 补充未变分处理的组态带来的能量缺失, 逼近FCI精度.

sCI方法由来已久, 1973年, Huron等人^[7]首次提出了一种迭代微扰选择组态(configuration interaction by perturbatively selecting iteratively, CIPSI)的方法, 主要用于改善微扰的0阶波函数. 1983年, Evangelisti等人^[8]详细阐述了CIPSI方法的原理, 该方法依据一阶微扰系数对激发组态进行筛选, 并通过迭代优化来获得更新的零阶波函数(ψ_0), 最后基于优化后的波函数计算二阶微扰校正能. 其判据公式为

$$f_{\text{CIPSI}}(\phi) = \left| \frac{\langle \phi | \bar{H} \sum_m c_m | \phi_m \rangle}{E_0 - \langle \phi | \bar{H} | \phi \rangle} \right|, \quad (1)$$

式中, ϕ 为本轮迭代产生的新组态, $\sum_m c_m | \phi_m \rangle$ 和 E_0 为上一轮迭代优化后的本征波函数和能量, $\bar{H}$ 为哈密顿矩阵. 可以看到, 尽管CIPSI的思路简单直接, 但其每轮判断都相当于一次多参考PT计算, 计算量相当大. 因此如何进行高效筛选, 以及基于筛选后的不规则组态空间进行PT计算是困扰当时sCI方法发展的难点.

近年来, Tubman等人^[9]从算法的角度出发, 在CIPSI方法中引入了模糊搜索算法, 提出了自适应采样CI方法(adaptive sampling CI, ASCI). 其核心思路是: 依据 ϕ_m 的系数 c_m , 可以在排序之前挑选出一部分重要的 ϕ_m , 仅仅考虑与其有非零矩阵元的新生成组态 ϕ , 将这部分 ϕ 进行排序. 通过这样的方法预先筛选掉一部分组态, 减少了进行排序计算的次数, 降低了计算量. 在

优化了轨道选择以及矩阵元计算算法后^[10], ASCI能够计算 Si_2H_6 这样的包含34个电子、152个轨道的体系.

着眼于CIPSI的判据, Holmes等人^[11]鉴于其分子变化范围远大于分母变化范围, 提出可以仅选取分子项中绝对值最大的一项作为判据, 筛选组态. 此时, 判据公式为

$$f_{\text{HCI}}(\phi) = \max |c_m \langle \phi | \bar{H} | \phi_m \rangle|. \quad (2)$$

他们结合热浴采样(heat-bath sampling)方法, 根据双电子积分进行了预先筛选, 为给定的 ϕ_m 提前确定可能的重要双激发组态 ϕ , 舍弃了大部分不重要的组态, 提升了计算效率. 因此, Holmes等人^[11]提出的这种热浴CI方法(heat-bath CI, HCI)能够在VDZ基组下完成大活性空间(CAS(48e, 42o)) Cr_2 分子的基态能量计算, 其结果与DMRG计算仅相差1 mH. 近年来, HCI在组态挑选、 $\bar{H}$ 矩阵的构建以及对角化等3个sCI的重要问题上也有了相应的改进^[6,12,13], 发展了半随机的HCI(semistochastic HCI, SHCI)、HCI-SCF等方法, 实现了大活性空间下的基态能量计算(ANO-L-pVDZ基组下CAS(32e, 118o)的己三烯^[14]), 拓展了HCI方法的应用范围.

相比于CIPSI, HCI的判据减少了计算量, 但Zhang等人^[15]经过数值实验测试表明, HCI判据使得许多不重要的组态波函数被选入, 提升了筛选效率但损失了筛选精度. 因此在综合CIPSI和HCI后, 刘文剑课题组^[15,16]提出了二阶微扰修正的选态迭代组态相互作用(iterative CI with selection and second-order PT, iCIPT2)方法, 优化了组态选择判据, 通过优先计算分子项, 再对大的分子项计算其分母项, 缓解了涉及电子与电子对求和的分母项 $\langle \phi | \bar{H} | \phi \rangle$ 计算量过大的问题, 兼顾了计算精度与效率.

$$f_{\text{CIPT2}}(\phi) = \max \left| \frac{\langle \phi | \bar{H} c_m | \phi_m \rangle}{E_0 - \langle \phi | \bar{H} | \phi \rangle} \right| \quad (3)$$

通过从少量组态出发筛选获取整个组态空间中重要组态的思路, sCI方法高效地拓展了可以计算的活性空间规模, 在多个测试中展现了准确与稳定的结果, 已然成为了一种大规模对比研究中的基准方法。

1.2 DMRG

1992年, White^[17]提出可以根据子体系的约化密度矩阵(reduced density matrix, RDM)的本征值来高效截断保留态空间的DMRG方法。DMRG通过奇异值分解将FCI波函数近似表达成若干局域矩阵的乘积态(matrix product states, MPS)形式, 可以将波函数高效压缩, 大小由随体系格点数 L 呈指数增长形式的 d^L 降为仅线性增长的 $L \times d \times M^2$ (d 是格点自由度, M 是矩阵的阶数)。进一步结合迭代扫描优化, DMRG可实现对一维强关联大体系的高精度求解。当前DMRG电子结构方法主要有两种发展思路, 一种是利用DMRG获取活性空间内的静态关联, 然后再结合一些已有的多参考方法, 拿到活性空间外的动态关联, 对于这部分相关研究我们将在第二节中详述; 另一种思路是考虑如何优化DMRG算法本身, 精确高效地处理更大的活性空间。

Ren等人^[18]通过分析发现, DMRG的计算瓶颈主要是单步优化的迭代对角化过程, 因而可以通过在该步中引入微扰思想, 发展更高效的DMRG-isPT(DMRG inner space PT)方法。其主要思路是: 在单步优化时选取较少的前 m 个态保留, 定义为单步优化的活性空间, 对其进行精确对角化拿到 ψ_0 与能量, 再通过PT校正获得剩余的校正能量以及一阶校正波函数, 最后再保留前 M_p 个奇异值对应的基矢, 由此减少了每步优化的计算量。出于同样的思路, Chan课题组^[19]也提出了类似的在DMRG优化扫描步骤中引入微扰思想的微扰DMRG(perturbative DMRG, p-DMRG)方法, 完成了cc-pVDZ-DK基组下 Cr_2 分子的大活性空间的(CAS(28e, 76o))的计算, 获取了相同基组与活性空间下更大键维度的标准DMRG能量。

本课题组^[20]从DMRG的计算标度 $O(k^3 M^3) + O(k^4 M^2)$ 分析出发, 提出要想在提升轨道数量 k 的同时使得计算量不发生太大变化, 就应该降低 M 。对于重要的轨道降低 M , 会使得计算精度降低, 但如果将轨道进行区分, 对于重要的轨道使用大的 M , 对于不重要的轨道

使用小的 M , 则可以节省下计算开销, 处理更大的体系。基于这样的思路, 我们提出了多层次DMRG(multi-level DMRG, ML-DMRG)方法, 将计算的轨道数拓展到了60~80左右。

Larsson等人^[21]另辟蹊径, 通过用一个大的位点表示多个轨道, 把活性空间外的核轨道和虚轨道加入了DMRG扫描优化的过程中, 由此扩大了可以计算的体系, 减少了大量的计算花费。相同的用大位点表示多个轨道的思想也可以在Parker和Shiozaki^[22]提出的活性空间分解DMRG(active-space decomposition DMRG, ASD-DMRG)方法中看到, 通过将同一分子上的轨道表示为一个大的位点, 只需较小的 M 就能够描述分子间较弱的相互作用, 获得与精确结果仅差1 mH的能量精度, 使得同样的花费可以计算包含更多轨道的体系。

当然, 从计算的角度出发, 运用高性能计算技术, 也能提升DMRG的计算效率。Xiang等人^[23]将DMRG中的计算消耗大的矩阵乘法步骤分配在多个图形处理器(graphic process unit, GPU)上进行并行操作, 实现了48个GPU上 $M = 14000$ 的CAS(114e, 73o)的大体系计算, 相较于之前的中央处理器(central process unit, CPU)版本^[24], 在可计算的 M 上提升了3倍。本课题组^[25]基于DMRG迭代扫描优化的思想, 针对不同步骤使用单、双精度或者混合精度的计算, 减少了计算时间开销, 对于 $M = 5000$ 的计算实现了2.31倍的计算加速。

1.3 FCIQMC

FCIQMC^[26]是一种通过对多电子希尔伯特空间采样获取基态的方法。其通过定义一系列带符号的游走子(walker)进行演化, 求解虚时薛定谔方程, 经过增殖、死亡和消除3个过程后, 取长时间投影能量的均值获得基态能量:

$$\langle E \rangle = E_0 + \frac{\langle \sum_i N_i \langle D_0 | \bar{H} | D_i \rangle \rangle_\tau}{\langle N_0 \rangle_\tau} \quad (4)$$

式中, D_0 、 D_i 分别表示参考行列式和激发行列式, 而 N_0 、 N_i 则表示某时刻其各自对应的游走子的数量。

FCIQMC通过在Slater行列式空间内进行采样, 保证了波函数的交换反对称性, 减轻了量子蒙特卡罗方法(QMC)中的符号问题(sign problem)。但由于FCIQMC是以随机采样的方式来获取体系的基态波函数, 一些较少的不重要游走子可能会快速增殖, 使得增殖后的行列式不具有固定的符号, 会引入符号不相干

噪声, 形成偏差. 因此采用了启动子(initiator)近似的*i*-FCIQMC^[27,28]以及半随机的FCIQMC^[29,30]等方法被相继提出.

i-FCIQMC设置了一个阈值 n_a (通常为3), 将游走子数量比 n_a 大的行列式归为启动子. 只有启动子可以自由地生成行列式, 而非启动子只能生成已有行列式, 这样就能显著降低采样过程中所需的游走子数量. 但由于限制了启动子, 就会造成系统性的启动子偏差(initiator bias). 为了减少这样的消耗, 提升收敛性能, 使得FCIQMC能够应用于更大的体系, 添加了自适应校正(adaptive shift)的AS-FCIQMC^[28]被提出. 其通过增加非启动子的寿命, 减少了部分重要但数量又较少的非启动子的重复生成, 降低游走子数目的同时加速了FCIQMC的收敛.

与*i*-FCIQMC完全依赖随机采样求解CI波函数不同, 半随机的FCIQMC通过将组态空间区分为精确求解区域与随机求解区域, 在显著降低结果随机误差的同时减少了其存储压力. 另外, 这样区分出精确求解空间后, 能够使得并行FCIQMC的效率更高, 增加了FCIQMC方法计算大活性空间的潜力.

1.4 NQS

多体问题的复杂性源于波函数的复杂度, 波函数中包含了复杂的物理信息. 很幸运的是, 如sCI、DMRG以及FCIQMC方法所示, 可以通过对完整的希尔伯特空间进行压缩或采样, 选取一小部分的量子态来表示多体系统的波函数, 达到化学精度. 从这样的角度看, 求解薛定谔方程获取精确波函数表示这些完整的信息, 可以转化为对其波函数进行有效降维和特征提取, 以获得其大部分信息.

由此, Carleo和Troyer^[31]注意到近年来快速发展的人工神经网络表现出了很强的信息压缩和提取的能力, 提出了NQS, 使用如图2(c)所示的受限玻尔兹曼机(restricted Boltzmann machine, RBM)来隐式地表示波函数, RBM的能量表达式可以写作:

$$E(\mathbf{v}, \mathbf{h} | a, b, W) = -\sum_i v_i a_i - \sum_j h_j b_j - \sum_i \sum_j v_i W_{ij} h_j, \quad (5)$$

式中, a_i 表示作用在可见层 v_i 上的偏置, b_j 表示作用在隐藏层 h_j 上的偏置, W_{ij} 表示 v_i 和 h_j 间的权重.

整套神经网络参数使用无监督学习进行优化, 通过马尔可夫链蒙特卡罗方法(Markov-chain MC, MCMC)采样评估每套参数, 逐步变分收敛拿到基态能量. NQS成功求解了一维横场Ising模型和一维、二维反铁磁海森堡模型, 获得一套能够表示对应波函数的神经网络, 拿到基态能量, 其结果均达到了QMC的精度, 证明了方法的有效性.

通过使用约当-维格纳变换(Jordan-Wigner transformation)等映射方法, 可以将实际分子体系中的费米子问题映射为等效自旋问题, 使用RBM参数化表示其波函数, 进行优化求解, Choo等人^[33]采用这样的思路进行了分子体系的电子结构计算, 最大实现了6-31G基组下26个自旋轨道(H₂O)的计算.

由于经典的NQS方法采用了MCMC采样, 在某些情况下容易出现收敛缓慢的情况, Sharir等人^[34]提出神经自回归量子态方法(neural autoregressive QS, NAQS). 通过使用自回归神经网络, 该方法能够以条件概率的链式法则进行采样, 获得与初猜不相干的组态, 提升了神经网络的采样效率, 拓展了NQS方法的实用性.

更进一步地, 在解决采样效率低与收敛缓慢方面,

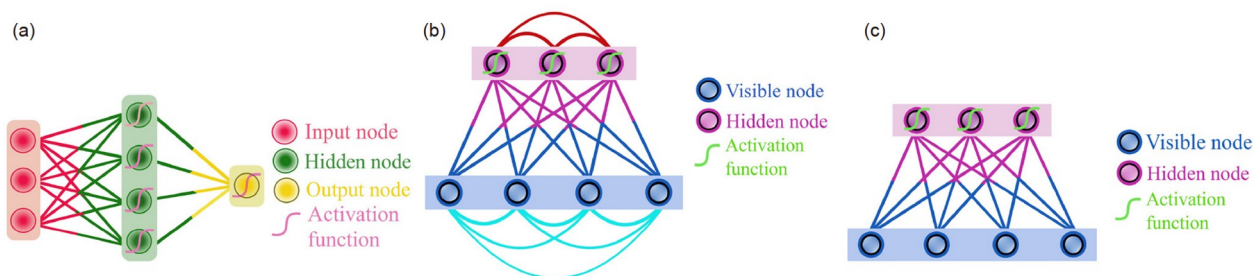


图2 (网络版彩色)NQS中使用的不同神经网络结构示意图^[32]. (a) 人工神经网络; (b) 玻尔兹曼机; (c) 限制性玻尔兹曼机. 圆圈表示节点, 线表示不同节点间的连接, 圆圈上的波浪线表示激活函数

Figure 2 (Color online) Schematic illustration of different neural network structures used in NQS^[32]. (a) Artificial neural network; (b) Boltzmann machine; (c) restricted Boltzmann machine. Circles represent nodes, lines represent connections between different nodes, and wavy lines on circles represent activation functions

Li等人^[35]将NQS与sCI结合,建立了非随机的NQS方法.结果表明基于sCI提供的更优组态空间,该方法能够获取与NAQS相近甚至更低的基态能量,同时大幅降低计算时间,提高NQS的计算效率.

此外,Zhao等人^[36]从计算机并行的角度,采用用于分布估计的掩码自编码器(masked autoencoder for distribution estimation, MADE)进行采样并行,提高了采样效率,将能计算的体系扩大至52个电子、76个自旋轨道(Na_2CO_3),仅花费比CCSD高2~3倍的计算代价,就能取得更接近FCI结果的能量,展现了并行对于NQS方法的加速效果.

2 多参考方法

上一节中的多组态方法都可以视作是对某个组态空间的FCI计算进行近似求解的方法,通过近似,它们降低了精确计算的花销,扩大了可计算体系的规模.但要拿到定量精确的结果,就需要再兼顾该组态空间外的动态关联,这是近年来强关联分子体系计算方法的另一个重要发展方向.通过整合以上四种多组态方法和传统的MRCI、MRPT以及MRCC方法,近年来涌现了各种能用于大活性空间计算的多参考方法,对电子关联性强的实际化学问题的定量研究起到了很大的帮助,我们此处简要介绍部分相关进展.

2.1 MRCI

MRCI方法延续了SRCI方法对参考组态进行电子激发产生激发组态获得更大组态空间,再对整个组态空间进行对角化的思路.其参考组态为活性空间中的所有组态,因此产生的激发组态数量过多,难以应用于大活性空间强关联体系.实际计算中,往往可以采取收缩近似,将一部分的组态线性组合收缩为一个多行列式波函数,再使用变分法求解多个多行列式波函数间的线性组合系数,获得基态能量.根据收缩与否以及采取收缩拟设的不同,MRCI分为未收缩MRCI(uncontracted MRCI, UC-MRCI)、完全内收缩MRCI(fully internal contraction MRCI, FIC-MRCI)、部分内收缩MRCI(partially internal contraction MRCI, PC-MRCI)和外收缩MRCI(externally contracted MRCI, EC-MRCI).但即便采取了收缩近似,目前的传统MRCI方法也仅能计算20个活性轨道以内的体系,适用范围比较小.

RDM是一种常用在内收缩MRCI中避免矩阵元重复项计算的工具,由于它可以通过张量网络计算来获

得,使得DMRG与MRCI/PT方法的结合简易方便.但高阶RDM往往会带来很大的计算和存储代价,例如4阶RDM的计算与储存代价是活性轨道的8次方,因此如何提出方案来避免高阶RDM的直接计算是目前一个重要的研究方向.

Saitow等人^[37]提出的DMRG-cu(4)-MRCI方法通过对4阶RDM进行累积量近似,成功将FIC-MRCI与DMRG结合起来,应用在了6-31G*基组下CAS(26e, 24o)的计算.累积量近似能够成功降低计算量与存储压力,但这也引入了数值误差,对FIC-MRCI的变分特征带来了破坏.

前述1.2节中Larsson等人^[21]提出的大位点的DMRG在传统DMRG两端分别添加了一个大位点,用以分别表示多个核轨道和虚轨道,可以实现对整个体系的DMRG表示.在这样的框架下,通过限制两端大位点上的激发,很容易实现逼近UC-MRCI精度的多参考方法,他们称之为MPS-MRCI.这种方法成功应用在了cc-pVDZ基组、CAS(30e, 30o)的苯分子体系计算中.但由于长程相互作用的存在,MPS-MRCI计算所需的键维度一般远超仅用于活性空间内部计算DMRG的键维度,为了降低计算代价,本课题组^[38]采用了“分而治之”的思想,进一步提出了一套基于重正化残基的MRCI框架(renormalized residue based MRCI, RR-MRCI),并成功应用到了CAS(38e, 36o)的体系计算当中.

在2017年,本课题组^[39]使用纠缠熵驱动的遗传算法(entanglement-driving genetic algorithm, EDGA)从DMRG波函数采样,基于sCI的思想,挑选出其中重要的行列式来重构波函数,进行EC-MRCI计算^[40].这样的sCI、DMRG与EC-MRCI结合的方案,避开了RDM的计算,实现了有40多个活性轨道的大活性空间计算.最近,基于酉群方法实现的自旋匹配的DMRG-sCI-EC-MRCI也被提出,相应的算法改进^[41]进一步提升了该方法的计算效率.另外,Mahajan等人^[42]使用变分蒙特卡罗(variational MC, VMC)采样优化强收缩MRCI(strong contraction MRCI, SC-MRCI)的波函数,提供了另一种使用sCI避免高阶RDM计算的路径.

从选择重要组态的思想出发,Weser等人^[43]提出了一种随机广义活性空间(generalized active space, GAS)方法,其使用FCIQMC采样Slater行列式空间建立GAS波函数,能够拓展应用于CAS(32e, 34o)的大活性空间.再通过限制不同GAS空间的电子数,该方法成功实现了96个电子、159个轨道的等效UC-MRCI计算.

2.2 MRPT

由于动态电子关联能占分子总体关联能量的比例较小, 通常也可以通过微扰来获取这部分能量. 通过选用多组态波函数作为微扰的 ψ_0 , 基于不同的 $\bar{H}_0$ 的划分, 前人已经发展出了多种MRPT方法(图3). 其中, 应用最为广泛的是完全活性空间二阶微扰理论(CAS with second-order PT, CASPT2)方法和二阶N电子价态微扰理论(second-order n -electron valence state PT, NEVPT2)方法.

CASPT2与DMRG的结合首先由Kurashige和Yanai^[44]实现, 其累积量近似版本的DMRG-cu(4)-CASPT2方法^[45]也随后被报道. 同样地, 可以与DMRG联用的累积量近似版本的sc-NEVPT2也由Zgid等人^[46]完成. 此外, 类似累积量近似, 投影近似^[47]也被报道可以降低DMRG-NEVPT2中的高阶RDM的计算代价. 更进一步地, 通过对双电子积分进行Cholesky分解^[48], DMRG-sc-NEVPT2成功描述了超过1000个基函数的配合物中的动态关联. 最近, Guo等人^[49,50]对NEVPT2中的RDM

近似的基准测试表明, 累积量近似的滥用会导致入侵态的出现, 使得DMRG-sc-NEVPT2与CASPT2一样遭受入侵态的限制. 另外, 他们的比较表明, 使用预筛选可以产生稳定的结果并节省少量的计算花费.

与DMRG-sCI-EC-MRCI的发展思路相似, 本课题组^[51]使用EDGA挑选出DMRG波函数中的重要组态, 用以构造成ENPT2(second-order epstein-nesbet PT)的 ψ_0 , 从而使得ENPT2能够与活性空间足够大、保留态足够多的DMRG结合, 给ENPT2提供一个高精度的参考波函数, 减少其本质上的不具有大小一致性和轨道旋转不变性缺陷带来的负面影响, 扩大了应用范围. 目前, DMRG-sCI-EC-MRCI与DMRG-sCI-ENPT2方法都已经在本课题组^[52]独立开发的软件包Kylin中实现, 可以作为成熟的模块被使用.

在另一方面, Sharma和Chan^[53]提出了一种MPS-PT框架, 通过使用Hylleraas函数, 将PT问题转变为变分优化问题, 函数中 ψ_1 是一阶波函数, 由MPS表示, 这样就能够经由DMRG的方法扫描优化得到:

$$H[\psi_1] = \langle \psi_1 | \bar{H}_0 - E_0 | \psi_1 \rangle + 2 \langle \psi_1 | \bar{Q} (\bar{H} - \bar{H}_0) | \psi_0 \rangle. \quad (6)$$

这种框架避免了RDM的使用, 并且通过选择不同 $\bar{H}_0$, 可以很容易地与NEVPT2、线性多参考耦合簇微扰理论(MR linearized coupled-cluster, MRLCC)等MRPT方法结合, 得到MPS-NEVPT2^[54]、MPS-LCC^[21,53,55]等方法.

不可避免的是, 当处理的分子轨道数目过多时, MPS-PT框架也会面临着计算代价昂贵的情况. Sharma等人^[54]提出可以使用收缩拟设与MPS-PT混合使用的方案, 将需要使用高阶RDM的项用MPS-PT表示, 而将其余项用内收缩表示, 降低计算量.

除了DMRG, FCIQMC也可以作为一种辅助手段, 助力MRPT方法的发展. Anderson等人^[56]在强收缩NEVPT2(SC-NEVPT2)中应用FCIQMC采样计算低阶RDM, 结合累积量近似, 避免了高阶RDM的计算, 实现了CAS(24e, 24o)的高效计算. Jeanmairet等人^[57]提出可以在CASCI-MRLCC方法中应用FCIQMC作为助力: 在 ψ_0 的求解过程中, 使用FCIQMC拓展可计算的活性空间规模; 而在微扰求解过程中, FCIQMC使得求解线性响应方程更加便捷. 这样的联动使得这种LCCQMC方法能够更好地获取静态和动态关联能, 在 m -苯二甲基的单三态能隙的测试中获取了比CASPT2表现更加好的结果.

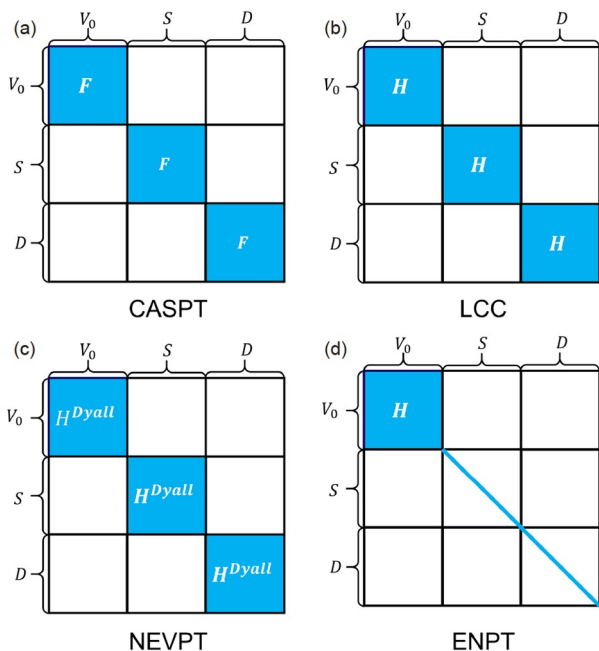


图3 (网络版彩色)不同MRPT方法的 $\bar{H}_0$ 的图示. (a) CASPT; (b) LCC; (c) NEVPT; (d) ENPT. $\bar{H}_0$ 表示CAS空间, S、D表示单激发与双激发空间, 空白块表示其矩阵元素为0, 非0矩阵元部分由蓝色表示

Figure 3 (Color online) Schematic illustration of $\bar{H}_0$ in different partitions of MRPT. (a) CASPT; (b) LCC; (c) NEVPT; (d) ENPT. Here, $\bar{H}_0$ is the CAS space; S and D represent the single and double excitation spaces, respectively. The zero elements are shown in blank blocks and the non-zero elements are displayed in blue

另外,前一节中使用VMC采样优化波函数的思路也能应用在SC-NEVPT2中, Mahajan等人^[42]以此发展了SC-NEVPT2(s)方法, 经过算法改进^[58]后, SC-NEVPT2(s)方法能够应用于ANO-RCC-VQZP基组下 $[\text{Cu}_2\text{O}_2^{2+}]$ 分子的大活性空间(CAS(28e, 32o))的计算, 显示了较高的应用潜力。

2.3 MRCC

理论上来说, 与MRCI和MRPT类似, 将参考波函数从单个行列式换成多组态波函数即能实现耦合簇理论从单参考到多参考的推广。但实际上这并不是那么的简单直接, 这是因为耦合簇理论需要一个合适的真空态, 否则会出现无法截断的情况。而且, 由于各种MRCC方法涉及的公式都非常复杂, 很难推导简化, 需要使用机器程序自动产生相关的公式, 导致开发过程复杂漫长, 且自动产生的大量公式也很难进一步进行简化, 使得MRCC程序很难提效。因此目前MRCC方法的应用范围都比较狭窄, 大多被用于小体系的精确计算。此外, MRCC方法与大活性空间计算方法组合的报道也远少于MRCI/PT, 我们此处仅介绍少数几例相关研究。

定制耦合簇方法(tailored CC, TCC)是一种替代MRCC(alt-MRCC)方法, 这种MRCC方法回到了单参考框架来处理多参考问题, 其选取了多组态波函数中的一个组态作为真空态来定义二次量子化算符, 然后将振幅划分为活性空间内外两部分, 综合考虑整个参考波函数的激发阶数。

$$|\psi_{\text{TCC}}\rangle = e^{\hat{T}}|\psi_0\rangle = e^{\hat{T}_{\text{ext}} + \hat{T}_{\text{cas}}}|\psi_0\rangle. \quad (7)$$

与DMRG结合后, 可以使用MPS获得CI系数转化为内激发振幅, 而对外激发振幅使用标准CC框架迭代计算得到。DMRG-TCCSD^[59]方法无须高阶RDM即可实现, 与DMRG结合使得其相比于传统的CCSD方法能够更好地描述体系的动态与静态关联, 获得高精度的结果。然而, 由于其实质上仍在单参考框架下实现, 对于更大的强关联体系略显乏力, 仅可以作为一种CCSDT方法难以计算时的替代方法。

外部校正的CC(externally corrected CC, ecCC)是另一种MRCC方法, 这种MRCC将近似波函数作为外部源获得高阶激发振幅, 来对CCSD施加校正, 获得更多的关联能。

$$|\psi_{\text{ecCC}}\rangle = e^{\hat{T}}|\psi_0\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3^{\text{ec}} + \hat{T}_4^{\text{ec}}}|\psi_0\rangle. \quad (8)$$

通过选取不同的外部近似波函数, 衍生出了不同的ecCC方法。Deustua等人^[30]首先提出可以使用FCIQMC产生三阶和四阶激发, 作为CCSD的外部校正, 产生弛豫振幅, 从而使得其计算的水分子的能量相较于*i*-FCIQMC更逼近精确的FCI能量。随后, Lee等人^[60]实现了DMRG、HCI和ecCC的组合, 其测试结果也证明引入外部校正后, 能够稳定提升计算精度。

2.4 块相关方法

除开上述三种多参考方法, 黎书华课题组^[61]发展的块相关理论是一种新的获得动态关联与静态关联的框架。传统的电子结构方法以轨道作为基本单元, 但块相关方法则是把若干轨道的集合视作块(block), 选择将其作为基本单元来考虑电子关联。基于这样的视角可以认为, 活性空间是一个大块, 单个轨道是最小最简单的块, 活性轨道、虚轨道、占据轨道间的激发就可以视作是块与块之间的两块关联, 可以用块激发簇算符描述。

由于块中可能有电子占据也可能没有电子占据, 所以以两块相关为例, 占据块间的相关可以描述静态关联, 而占据块与非占据块间的相关则描述了动态关联, 通过增加块相关的阶数, 即有望在一个框架内实现了对静态关联、动态关联的准确描述。

早期的块相关方法^[62,63]是基于CAS进行的, 但由于CAS空间的限制, 要将BCCC方法拓展到更大的体系需要考虑如何高效表示CAS波函数或换成其他多组态波函数作为参考。广义价键轨道(generalized valence bond, GVB)是一种从价键理论出发, 将局域化后的成键自然轨道和反键自然轨道线性组合成对函数(pair function), 用于描述每根化学键的轨道形式。由于其在每对对函数中考虑了成键与反键轨道, 这样的波函数可以正确地描述共价单键均裂形成双自由基电子结构等强关联过程。另外, GVB波函数的轨道往往是局域且一一配对的, 具有较为直观的化学意义。近年来黎书华课题组^[64-67]选取GVB波函数作为参考, 发展了GVB-BCCC系列方法, 包括GVB-BCCC2/3/4以及不考虑单块簇激发算符的GVB-BCCC2b/3b等, 能够实现在GVB-BCCC2b水平下75块(150个轨道)、GVB-BCCC3b水平下25块(50个轨道)、GVB-BCCC4水平下19块(38个轨道)的计算。

总的来说, 块相关方法具有大小一致性以及能够在同一框架下描述静态、动态关联等优点, 并且目前已报道的BCCC方法标度都不高于CCSD的标度 $O(N^6)$, 有望对大活性空间强关联体系实现高效的计算模拟。

3 总结与展望

发展高级别的强关联理论新方法对于揭示化学、生物学和材料科学中未知的量子现象和推进量子技术的进步至关重要。近年来, 一系列新兴的多组态方法, 例如sCI、DMRG、FCIQMC和NQS等, 已经显示出在处理大活性空间(多达上百个活性轨道)内的静态关联时具有显著的准确性, 极大地扩展了目前可计算活性空间的规模。结合传统的多参考方法, 如MRCI、MRPT和MRCC, 这些新方法能够对实际中的中小强关

联分子系统(不超过50个活性轨道)进行超高精度定量模拟, 使我们能更深刻地理解包括金属酶、稀土发光材料和高温超导体等强关联系统中的新奇现象。

然而, 我们仍需认识到, 当前许多针对强关联分子体系的电子结构方法都试图通过定义活性空间来人为区分静态关联和动态关联, 并进行分别计算。确保不同几何构型下活性空间的一致性以及势能面计算的连续性和光滑性, 仍然是一个待解决的技术挑战。此外, 高温超导等强关联材料往往包含稀土和镧系、铜系等重元素, 其相对论效应极为显著。高效描述这类量子材料体系中的相对论效应, 是实现精确电子结构计算和预测的关键所在。最后, 机器学习在计算化学领域的应用日益广泛, 探索如何将机器学习更好地集成到强关联方法中以高效地提取和表达信息, 也显得尤为重要。

致谢 感谢南京大学宋胤萱博士对本论文的仔细阅读和宝贵建议。

参考文献

- 1 Dagotto E. Complexity in strongly correlated electronic systems. *Science*, 2005, 309: 257–262
- 2 Mok D K W, Neumann R, Handy N C. Dynamical and nondynamical correlation. *J Phys Chem*, 1996, 100: 6225–6230
- 3 Kirkpatrick J, McMorro B, Turban D H P, et al. Pushing the frontiers of density functionals by solving the fractional electron problem. *Science*, 2021, 374: 1385–1389
- 4 Zhang I Y, Xu X. On the top rung of Jacob's ladder of density functional theory: Toward resolving the dilemma of SIE and NCE. *WIREs Comput Mol Sci*, 2020, 11: e1490
- 5 Lu Y, Gao J. Multistate density functional theory of excited states. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 7762–7769
- 6 Sharma S, Holmes A A, Jeanmairet G, et al. Semistochastic heat-bath configuration interaction method: Selected configuration interaction with semistochastic perturbation theory. *J Chem Theor Comput*, 2017, 13: 1595–1604
- 7 Huron B, Malrieu J P, Rancurel P. Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions. *J Chem Phys*, 1973, 58: 5745–5759
- 8 Evangelisti S, Daudey J P, Malrieu J P. Convergence of an improved CIPSI algorithm. *Chem Phys*, 1983, 75: 91–102
- 9 Tubman N M, Lee J, Takeshita T Y, et al. A deterministic alternative to the full configuration interaction quantum Monte Carlo method. *J Chem Phys*, 2016, 145: 044112
- 10 Tubman N M, Freeman C D, Levine D S, et al. Modern approaches to exact diagonalization and selected configuration interaction with the adaptive sampling CI method. *J Chem Theor Comput*, 2020, 16: 2139–2159
- 11 Holmes A A, Tubman N M, Umrigar C J. Heat-bath configuration interaction: An efficient selected configuration interaction algorithm inspired by heat-bath sampling. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 3674–3680
- 12 Li J, Otten M, Holmes A A, et al. Fast semistochastic heat-bath configuration interaction. *J Chem Phys*, 2018, 149: 214110
- 13 Yao Y, Giner E, Li J, et al. Almost exact energies for the Gaussian-2 set with the semistochastic heat-bath configuration interaction method. *J Chem Phys*, 2020, 153: 124117
- 14 Chien A D, Holmes A A, Otten M, et al. Excited states of methylene, polyenes, and ozone from heat-bath configuration interaction. *J Phys Chem A*, 2018, 122: 2714–2722
- 15 Zhang N, Liu W, Hoffmann M R. Iterative configuration interaction with selection. *J Chem Theor Comput*, 2020, 16: 2296–2316
- 16 Liu W, Hoffmann M R. iCI: Iterative CI toward full CI. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 1169–1178
- 17 White S R. Density matrix formulation for quantum renormalization groups. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 2863–2866
- 18 Ren J, Yi Y, Shuai Z. Inner space perturbation theory in matrix product states: Replacing expensive iterative diagonalization. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 4871–4878

- 19 Guo S, Li Z, Chan G K L. A perturbative density matrix renormalization group algorithm for large active spaces. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 4063–4071
- 20 Ma Y, Wen J, Ma H. Density-matrix renormalization group algorithm with multi-level active space. *J Chem Phys*, 2015, 143: 034105
- 21 Larsson H R, Zhai H, Gunst K, et al. Matrix product states with large sites. *J Chem Theor Comput*, 2022, 18: 749–762
- 22 Parker S M, Shiozaki T. Active space decomposition with multiple sites: Density matrix renormalization group algorithm. *J Chem Phys*, 2014, 141: 211102
- 23 Xiang C, Jia W, Fang W H, et al. Distributed multi-GPU *ab initio* density matrix renormalization group algorithm with applications to the P-cluster of nitrogenase. *J Chem Theor Comput*, 2024, 20: 775–786
- 24 Li Z, Guo S, Sun Q, et al. Electronic landscape of the P-cluster of nitrogenase as revealed through many-electron quantum wavefunction simulations. *Nat Chem*, 2019, 11: 1026–1033
- 25 Tian Y, Xie Z, Luo Z, et al. Mixed-precision implementation of the density matrix renormalization group. *J Chem Theor Comput*, 2022, 18: 7260–7271
- 26 Booth G H, Thom A J W, Alavi A. Fermion Monte Carlo without fixed nodes: A game of life, death, and annihilation in Slater determinant space. *J Chem Phys*, 2009, 131: 054106
- 27 Cleland D M, Booth G H, Alavi A. A study of electron affinities using the initiator approach to full configuration interaction quantum Monte Carlo. *J Chem Phys*, 2011, 134: 024112
- 28 Ghanem K, Lozovoi A Y, Alavi A. Unbiasing the initiator approximation in full configuration interaction quantum Monte Carlo. *J Chem Phys*, 2019, 151: 224108
- 29 Blunt N S, Smart S D, Kersten J A F, et al. Semi-stochastic full configuration interaction quantum Monte Carlo: Developments and application. *J Chem Phys*, 2015, 142: 184107
- 30 Deustua J E, Magoulas I, Shen J, et al. Approaching exact quantum chemistry by cluster analysis of full configuration interaction quantum Monte Carlo wave functions. *J Chem Phys*, 2018, 149: 151101
- 31 Carleo G, Troyer M. Solving the quantum many-body problem with artificial neural networks. *Science*, 2017, 355: 602–606
- 32 Dey M, Ghosh D. Machine learning the quantum mechanical wave function. *J Phys Chem A*, 2023, 127: 9159–9166
- 33 Choo K, Mezzacapo A, Carleo G. Fermionic neural-network states for *ab-initio* electronic structure. *Nat Commun*, 2020, 11: 2368
- 34 Sharir O, Levine Y, Wies N, et al. Deep autoregressive models for the efficient variational simulation of many-body quantum systems. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 020503
- 35 Li X, Huang J C, Zhang G Z, et al. A nonstochastic optimization algorithm for neural-network quantum states. *J Chem Theor Comput*, 2023, 19: 8156–8165
- 36 Zhao T, Stokes J, Veerapaneni S. Scalable neural quantum states architecture for quantum chemistry. *Mach Learn-Sci Technol*, 2023, 4: 025034
- 37 Saitow M, Kurashige Y, Yanai T. Multireference configuration interaction theory using cumulant reconstruction with internal contraction of density matrix renormalization group wave function. *J Chem Phys*, 2013, 139: 044118
- 38 Cheng Y, Ma H. Renormalized-residue-based multireference configuration interaction method for strongly correlated systems. *J Chem Theor Comput*, 2024, 20: 1988–2009
- 39 Luo Z, Ma Y, Liu C, et al. Efficient reconstruction of CAS-CI-type wave functions for a DMRG state using quantum information theory and a genetic algorithm. *J Chem Theor Comput*, 2017, 13: 4699–4710
- 40 Luo Z, Ma Y, Wang X, et al. Externally-contracted multireference configuration interaction method using a DMRG reference wave function. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 4747–4755
- 41 Song Y, Huang W, Liu C, et al. Spin-adapted externally contracted multireference configuration interaction method based on selected reference configurations. *J Phys Chem A*, 2024, 128: 958–971
- 42 Mahajan A, Blunt N S, Sabzevari I, et al. Multireference configuration interaction and perturbation theory without reduced density matrices. *J Chem Phys*, 2019, 151: 211102
- 43 Weser O, Guther K, Ghanem K, et al. Stochastic generalized active space self-consistent field: Theory and application. *J Chem Theor Comput*, 2021, 18: 251–272
- 44 Kurashige Y, Yanai T. Second-order perturbation theory with a density matrix renormalization group self-consistent field reference function: Theory and application to the study of chromium dimer. *J Chem Phys*, 2011, 135: 094104
- 45 Kurashige Y, Chalupský J, Lan T N, et al. Complete active space second-order perturbation theory with cumulant approximation for extended active-space wavefunction from density matrix renormalization group. *J Chem Phys*, 2014, 141: 174111
- 46 Zgid D, Ghosh D, Neuscamman E, et al. A study of cumulant approximations to n-electron valence multireference perturbation theory. *J Chem Phys*, 2009, 130: 194107
- 47 Roemelt M, Guo S, Chan G K L. A projected approximation to strongly contracted N-electron valence perturbation theory for DMRG

- wavefunctions. *J Chem Phys*, 2016, 144: 204113
- 48 Freitag L, Knecht S, Angeli C, et al. Multireference perturbation theory with Cholesky decomposition for the density matrix renormalization group. *J Chem Theor Comput*, 2017, 13: 451–459
- 49 Guo Y, Sivalingam K, Neese F. Approximations of density matrices in N-electron valence state second-order perturbation theory (NEVPT2). I. Revisiting the NEVPT2 construction. *J Chem Phys*, 2021, 154: 214111
- 50 Guo Y, Sivalingam K, Kollmar C, et al. Approximations of density matrices in N-electron valence state second-order perturbation theory (NEVPT2). II. The full rank NEVPT2 (FR-NEVPT2) formulation. *J Chem Phys*, 2021, 154: 214113
- 51 Song Y, Cheng Y, Ma Y, et al. Multi-reference Epstein–Nesbet perturbation theory with density matrix renormalization group reference wavefunction. *Electron Struct*, 2020, 2: 014002
- 52 Xie Z, Song Y, Peng F, et al. Kylin 1.0: An *ab-initio* density matrix renormalization group quantum chemistry program. *J Comput Chem*, 2023, 44: 1316–1328
- 53 Sharma S, Chan G K L. A flexible multi-reference perturbation theory by minimizing the Hylleraas functional with matrix product states. *J Chem Phys*, 2014, 141: 111101
- 54 Sharma S, Knizia G, Guo S, et al. Combining internally contracted states and matrix product states to perform multireference perturbation theory. *J Chem Theor Comput*, 2017, 13: 488–498
- 55 Sharma S, Alavi A. Multireference linearized coupled cluster theory for strongly correlated systems using matrix product states. *J Chem Phys*, 2015, 143: 102815
- 56 Anderson R J, Shiozaki T, Booth G H. Efficient and stochastic multireference perturbation theory for large active spaces within a full configuration interaction quantum Monte Carlo framework. *J Chem Phys*, 2020, 152: 054101
- 57 Jeanmairet G, Sharma S, Alavi A. Stochastic multi-reference perturbation theory with application to the linearized coupled cluster method. *J Chem Phys*, 2017, 146: 044107
- 58 Blunt N S, Mahajan A, Sharma S. Efficient multireference perturbation theory without high-order reduced density matrices. *J Chem Phys*, 2020, 153: 164120
- 59 Veis L, Antalík A, Brabec J, et al. Coupled cluster method with single and double excitations tailored by matrix product state wave functions. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 4072–4078
- 60 Lee S, Zhai H, Sharma S, et al. Externally corrected CCSD with renormalized perturbative triples (R-ecCCSD(T)) and the density matrix renormalization group and selected configuration interaction external sources. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 3414–3425
- 61 Li S. Block-correlated coupled cluster theory: The general formulation and its application to the antiferromagnetic Heisenberg model. *J Chem Phys*, 2004, 120: 5017–5026
- 62 Fang T, Li S. Block correlated coupled cluster theory with a complete active-space self-consistent-field reference function: The formulation and test applications for single bond breaking. *J Chem Phys*, 2007, 127: 204108
- 63 Fang T, Shen J, Li S. Block correlated coupled cluster method with a complete-active-space self-consistent-field reference function: The formula for general active spaces and its applications for multibond breaking systems. *J Chem Phys*, 2008, 128: 224107
- 64 Wang Q, Duan M, Xu E, et al. Describing strong correlation with block-correlated coupled cluster theory. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 7536–7543
- 65 Zou J, Wang Q, Ren X, et al. Efficient implementation of block-correlated coupled cluster theory based on the generalized valence bond reference for strongly correlated systems. *J Chem Theor Comput*, 2022, 18: 5276–5285
- 66 Zhang H, Zou J, Ren X, et al. Equation-of-motion block-correlated coupled cluster method for excited electronic states of strongly correlated systems. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 6792–6799
- 67 Ren X, Zou J, Zhang H, et al. Block-correlated coupled cluster theory with up to four-pair correlation for accurate static correlation of strongly correlated systems. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 693–700

Summary for “强关联分子体系电子结构方法研究进展”

Advances in electronic structure methods for strongly correlated molecular systems

Wei Huang¹, Yifan Cheng¹ & Haibo Ma^{2*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

² Qingdao Institute of Theoretical and Computational Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, China

* Corresponding author, E-mail: haibo.ma@sdu.edu.cn

In recent years, numerous novel materials have emerged in fields such as high-temperature superconductivity and quantum communication, including unconventional superconductors, topological insulators, and spin liquids. These materials exhibit significant quantum phenomena such as quantum interference, tunneling, fluctuations, and entanglement, often arising from strong correlation effects among electrons within molecules.

In the community of quantum chemistry, strong correlation effects are typically classified into dynamic electron correlation and static electron correlation. Dynamic electron correlation, caused by the instantaneous movement of electrons leading to charge density fluctuations, presents computational challenges due to the necessity of introducing a multi-particle form of the wave function. This departure from the mean-field single-particle perspective results in a substantial increase in the computational cost for calculating electron correlation levels. On the other hand, static electron correlation arises from the near-degeneracy of numerous frontier molecular orbitals, resulting in a quantum superposition of electron configurations. It requires the use of multi-configuration methods and faces the well-known “exponential wall” challenge, where computational complexity exponentially grows with the system size. Therefore, due to the involvement of both dynamic and static electron correlations in strongly correlated systems, achieving precise electronic structure calculations is exceptionally difficult, representing a significant challenge in theoretical chemistry and computational physics.

Traditionally, to describe the static correlation, quantum chemists often define crucial correlated orbitals and their electrons within the complete active space (CAS). Full configuration interaction (FCI) calculations are performed within the CAS, while the region outside the CAS is described by mean-field methods. While these multi-configuration methods allow for arbitrary electron arrangement within the CAS, effectively capturing the static correlation of the system, they struggle to handle the dynamic correlations beyond the CAS. Therefore, combining them with multi-reference configuration interaction (MRCI), multi-reference perturbation theory (MRPT), multi-reference coupled cluster theory (MRCC), and other multi-reference methods becomes essential to accurately handle strong correlation systems. Constructing multi-configuration wave functions to obtain static correlation by multi-configuration methods, and then generating excitation configurations based on these multi-configuration wave functions to obtain dynamic correlation has become the mainstream of the development of current wave function methods. Challenges in this direction include the exponential growth in computational complexity with an increase in CAS size and the precision of multi-reference methods affecting the accuracy of capturing dynamic correlations beyond the active space.

Over the last decade, various multi-configuration methods, such as selected configuration interaction (sCI), Density matrix renormalization group (DMRG), full configuration interaction quantum Monte Carlo (FCIQMC), and neural-network quantum states (NQS), have successfully expanded the computable active space by explicitly or implicitly extracting and compressing complete configuration space information. Furthermore, combining these multi-configuration methods with traditional multi-reference approaches, such as MRCI, MRPT and MRCC, enables capturing dynamic correlations caused by electronic instantaneous interactions beyond the active space. This achieves higher precision and quantitative descriptions for mid-sized strongly correlated molecular systems (around 50 active orbitals). Additionally, novel methods like Block-Correlated Coupled Cluster Theory (BCCC) have made progress in attempting to discuss static and dynamic correlations within a unified framework.

This article primarily introduces the advancements in wave function theory electronic structure methods for strongly correlated molecular systems in recent years. The first section details multi-configuration methods that have expanded the CAS size, including sCI, DMRG, FCIQMC, NQS, and outlines their developmental trajectories. The second section delves into the combination of these multi-configuration methods with traditional multi-reference approaches, leveraging larger active spaces to address dynamic correlations and achieve higher precision results. Finally, the article discusses the prospects of these methods in three directions: Handling static and dynamic correlations within a unified framework, integrating with relativistic effects, and combining with machine learning.

strongly correlation, quantum chemistry, multi-reference, electronic structure, density matrix renormalization group

doi: [10.1360/TB-2024-0194](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0194)