



密度矩阵重正化群计算电子激发态的算法比较研究

马赫, 任佳骏, 帅志刚*

清华大学化学系, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: zgshuai@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2015-07-30; 接受日期: 2015-08-26; 网络版发表日期: 2015-11-27

doi: 10.1360/N032015-00149

摘要 激发态电子结构计算是理论与计算化学领域中的重要问题. 本文测试了密度矩阵重正化群理论的 state specific 激发态算法, 并在 Pariser-Parr-Pople (PPP) 模型下以并苯体系和聚乙炔体系为例对 state specific 算法和传统的态平均激发态算法进行了比较. 计算结果表明, state specific 算法可以正确地跟踪较低的激发态, 并能得到比态平均算法更精确的能量本征值; 在高激发态的计算过程中, state specific 算法可能出现收敛于错误本征态的问题.

关键词

密度矩阵重正化群
PPP 模型
激发态电子结构

1 引言

激发态电子过程是绝大多数光物理、光化学现象中的核心过程. 近年来, 学术界针对光伏、时间分辨光谱、光催化等领域开展了广泛的研究. 从理论化学的角度上说, 上述领域中基本的问题之一是激发态的电子结构问题. 由于电子激发态常常包含较强的静态电子关联(static correlation), 很多传统的针对基态的计算化学手段难以较好地处理激发态. 激发态电子结构的计算长期以来都是理论与计算化学领域的重要挑战^[1,2].

使用计算化学手段处理激发态的一个早期尝试是单激发组态相互作用(configuration interaction singles, CIS)方法. CIS 方法以单 Slater 行列式(Hartree-Fock 基态)为基础, 通过对角化单激发组态构成的组态相互作用矩阵以求解体系的低能本征态. CIS 虽然计算速度较快, 但计算精度较低, 且无法有效地处理含有显著的多激发成分的激发态^[3]. 近年来, 基于单参考态的激发态计算方法中发展较快的是耦

合簇理论(coupled-cluster, CC). 相比于其他单参考态方法, CC 方法的计算精度对于参考态的选取不敏感^[4]. 因此, 即使对于静态关联较强的激发态, CC 方法仍能通过在耦合簇算符中加入更高的激发而较好地处理在参考态中丢失的电子关联. 目前, 耦合簇理论家族中被实际应用于激发态计算的方法包括运动方程耦合簇方法(equation-of-motion coupled-cluster, EOM-CC)^[5]和对称性匹配的簇组态相互作用方法(symmetry-adapted cluster configuration interaction, SAC-CI)^[6]等. 这些方法可以精确地处理较小的体系; 由于在耦合簇算符中考虑较高激发时的计算量很大, CC 方法处理较大的体系比较困难.

处理强静态关联激发态的另一普遍思路是使用基于多参考态的计算方法, 其中最具代表性的是 Roos 等^[7]发展的完全活性空间自洽场(complete active space configuration self-consistent field, CASSCF), 以及基于 CASSCF 波函数的微扰理论, 如完全活性空间二阶微扰理论(complete active space second order perturbation theory, CASPT2)^[8]等. 与单参考态方法

相比, CASSCF 计算中的参考态波函数是多个 Slater 行列式的叠加, 从而可以较好地描述激发态的静态电子关联; 而如果利用 CASPT2 等方式进一步加入动态关联(dynamic correlation), 则理想情况下可以通过 CASSCF/CASPT2 计算得到准确的激发态. 然而, 多参考态计算的结果往往高度依赖于活性空间的选取, 而活性空间本身是人为地根据物理直觉、化学概念或经验来确定, 因此多参考计算本身是比较复杂而困难的工作. 此外, CASSCF 和 CASPT2 计算涉及的 Slater 行列式的个数会随着活性空间的增大呈指数增长, 因此难以处理较大的体系. 近年来, 学术界也发展了基于受限活性空间(restricted active space)的多参考态方法, 包括受限活性空间自洽场(restricted active space self-consistent field, RASSCF)^[9]和基于 RASSCF 的受限活性空间二阶微扰理论(restricted active space second order perturbation theory, RASPT2)^[10]等. 与完全活性空间方法相比, 这些方法可以更灵活地控制活性空间中电子的激发方式, 在一定程度上限制组态的数量以减少计算量. 然而, 其方法本身仍然高度依赖于活性空间的选取, 其活性空间的选取方式本身甚至更加微妙而复杂.

近年来, 基于线性响应(linear response)理论(包括时域的传播子方法和频域的格林函数方法)也被广泛地应用于激发能的计算. 与上文提及的方法不同, 基于线性响应的理论可以直接求解激发能以及不同态之间的跃迁偶极, 而不需要求解激发态波函数本身. 以 Hartree-Fock 波函数作为参考态的最简单的响应理论为含时 Hartree-Fock 方法(time-dependent Hartree-Fock, TDHF; 亦称为随机相位近似, random phase approximation, RPA)^[11]; 基于密度泛函理论的响应理论为线性响应含时密度泛函理论(linear-response time-dependent density functional theory, LR-TDDFT)^[12]. TDHF 和 LR-TDDFT 等方法可以处理相对较大的体系, 然而计算精度一般低于高精度量化方法. 例如, TDHF 计算激发能的误差可以达到 1~2 eV, 计算振子强度可能与精确值有数量级的偏差^[2]. LR-TDDFT 的计算结果高度依赖于交换关联泛函的选取, 且目前大多数 LR-TDDFT 计算中使用的交换关联泛函无法准确地描述电荷转移态^[13]、Rydberg 态以及多电子激发态等. 尽管近年来学术界对交换关联泛函做出了很多改进, 如引入范围分离(range-separated)的杂化泛函(如 CAM-B3LYP^[14]、M11^[15]等), 然而 LR-TDDFT

方法距离给出有预测力的激发态计算结果还有一定的距离.

本文使用的激发态电子结构计算方法是密度矩阵重正化群(density matrix renormalization group, DMRG). DMRG 是计算物理学领域处理强关联体系的有效方法之一, 其与量子蒙特卡洛(Quantum Monte Carlo, QMC)、耦合簇理论(Coupled Cluster, CC)一同被认为是计算物理学中处理强关联量子体系最有效的 3 种数值手段^[16,17]. DMRG 方法的思想起源于 Wilson^[18]提出的数值重正化群理论(numerical renormalization group, NRG), 但是推广到量子体系后精度不理想. White^[19]发现, 在约化密度矩阵空间进行重正化后, 精度可以大大改善, 对于一维短程作用的量子模型, 如 Hubbard 模型、Heisenberg 模型等, 可以给出接近精确解的结果. 帅志刚和 Ramasesha 等^[20-24]将 DMRG 推广到长程作用体系, 研究了一系列共轭聚合物的低能级的激发态性质, 包括聚乙炔等典型半导体聚合物的低能激发态能级次序等问题, 这些工作被认为是量子化学 DMRG 的开端.

从数学方面讲, DMRG 是一种在希尔伯特空间做截断的近似求解系统哈密顿量本征态的数值手段. 假如我们感兴趣的体系含有 n 个轨道, 每个轨道有 $|\uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\text{vac}\rangle$ 4 种电子占据方式, 则该体系对应的电子希尔伯特空间的维数为 4^n ; 对稍大的体系来讲, 我们无法对整个希尔伯特空间中的哈密顿矩阵进行严格对角化. DMRG 的计算过程中将整个体系分为左、右两个子系统, 在此基础上分别为左、右子系统构造并优化一套维数确定的多电子基组(维数通常记为 M). 截断的系统希尔伯特空间即为左、右子系统的多电子基组的直积空间, 共 $16M^2$ 维. 一般地说, 将高维的系统希尔伯特空间截断为低维空间有多种截断方案, 即左、右子系统的多电子基组有多种可能的选取方式. DMRG 方法提供了一套系统地左、右子系统构造并优化多电子基组的流程, 其目标是使最终得到的截断的希尔伯特空间可以较好地描述系统哈密顿量的一个或数个特定的本征态.

早期的 DMRG 激发态计算中普遍使用的方法是态平均(state average)算法, 即针对整个系统能量最低的 N 个能量本征态构造约化密度矩阵, 并简单地将矩阵相加后进行对角化, 用来优化左、右子系统的多电子基组. 在态平均方法下 DMRG 计算最终得到

的多电子基组被认为可以同时描述能量最低的 N 个能量本征态。然而, 态平均算法存在着一系列问题: (1) 态平均算法得到的多电子基组并不是针对任何一个特定的能量本征态进行优化的, 这样的多电子基组对于描述某一个特定的能量本征态来说并不一定是最佳选择, 因此描述特定态的精度有限; (2) 态平均计算过程可能发生能量本征值难以收敛的问题, 具体体现为能量本征值会在两个或多个值之间跳跃 (root flipping), 这一问题实质上也源于态平均算法得到的多电子基组难以同时精确地描述参与混合约化密度矩阵构造的各个态。

由于态平均方法存在的问题, 近年来人们尝试并发展了各种更精确、有效的 DMRG 激发态算法, 如简谐 Davidson 算法^[25,26]、态平均简谐 Davidson 算法^[26]等。在众多可能替代态平均算法的激发态计算方法中, 一个比较直接的方法为态指定 (state specific) 算法。state specific 算法针对特定的能量本征态优化多电子基组, 因此理论上可以使我们感兴趣的某一特定能量本征态得到较好的描述。本工作基于 Chan 等^[27]提出的波函数最大重叠原则, 编制了 state specific 激发态计算程序, 并以并苯体系与聚乙炔体系为例, 基于 Pariser-Parr-Pople 模型哈密顿量测试了 state specific 算法与态平均算法求解激发态的表现。测试结果表明, state specific 算法可以正确地跟踪较低的激发态, 并能得到相比态平均计算更精确的能量本征值; 在高激发态的计算过程中 state specific 算法可能出现收敛到错误的本征态的情况。

2 计算方法

2.1 DMRG 简介

一般地, 使用 DMRG 方法求解一个由 n 个轨道构成的系统的能量本征态分为两个步骤: Infinite DMRG 计算和 Finite DMRG 计算。Infinite DMRG 计算从两个轨道开始, 逐步构造整个 n 轨道系统的左、右子空间的多电子基组; Finite DMRG 过程则在 Infinite DMRG 结束后用整个系统的量子态去优化左、右子系统的多电子基组, 使其可以更好地描述系统的某个或某些能量本征态。

Infinite DMRG 过程如图 1 所示, 其具体步骤是: ① 引入左、右子系统 A、B, 初始状态下 A、B 均只包含一个轨道; ② 向 A、B 中分别加入一个轨道, 得

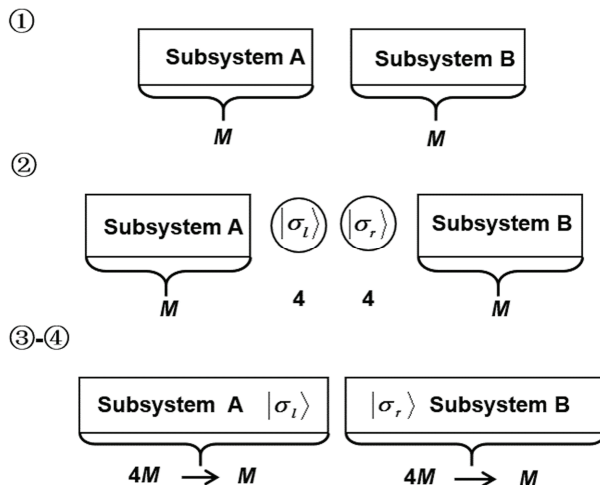


图 1 Infinite DMRG 计算步骤

到一个拓展的系统, 构造拓展系统的哈密顿矩阵; ③ 对角化拓展系统的哈密顿矩阵, 一般使用 Davidson 对角化算法^[28]; ④ 若 A、B 子系统的希尔伯特空间的维度超过上文提到的预设值 M , 则对子系统希尔伯特空间进行截断。重复②~④步直到系统达到预期的尺寸。

此后, DMRG 计算进入 Finite DMRG 过程, 该过程由一系列扫描 (sweeps) 构成, 每一次扫描中都按一定的顺序访问系统的各个轨道, 并对左、右子系统的多电子基组进行优化, 如图 2 所示。Finite DMRG 的过程持续到连续两次扫描至系统中心时得到的能量本征值收敛为止。

在 Infinite DMRG 和 Finite DMRG 的计算过程中,

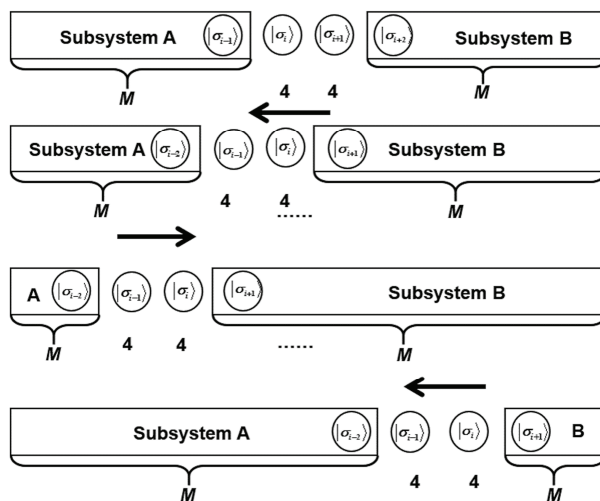


图 2 Finite DMRG 计算步骤

对子系统希尔伯特空间的截断(即重正化)是 DMRG 算法的核心. 其具体截断方法是: 首先将 B 子系统视为 A 子系统的环境, 求解 A 子系统的约化密度矩阵. 以基态 DMRG 计算为例, A 子系统的约化密度矩阵通过系统的基态波函数 Ψ 对 B 子系统中的指标求迹得到:

$$\rho_A = \text{tr}_B \Psi \quad (1)$$

对角化该约化密度矩阵 ρ_A 并对其本征值谱进行截断, 只保留本征值最大的 M 个本征向量:

$$\rho_A = U \Lambda U^\dagger \quad (2)$$

式中 Λ 为截断后的 M 维本征值矩阵. 类似地, 将 A 子系统视为 B 子系统的环境, 求解 B 子系统的约化密度矩阵:

$$\rho_B = \text{tr}_A \Psi \quad (3)$$

对 ρ_B 进行类似的截断, 得:

$$\rho_B = V \Lambda' V^\dagger \quad (4)$$

通过式(1)~(4)求解出的 U 、 V 矩阵实质上定义了一套描述当前左、右子系统希尔伯特空间的新的多电子基组, 将哈密顿量中包含的一系列算符利用 U 、 V 矩阵进行旋转(表象变换)即可在新的多电子基组下描述整个系统, 此后可以构造系统在新的多电子基组下的哈密顿矩阵.

2.2 态平均与 state specific 激发态算法

使用态平均算法计算激发态时, 式(1)和(3)求解的是子系统的能量最低的 N 个态的混合约化密度矩阵:

$$\rho_A = \sum_i^N p_i \text{tr}_B \Psi_i \quad (5)$$

$$\rho_B = \sum_i^N p_i \text{tr}_A \Psi_i \quad (6)$$

式中 p_i 是特定态的权值, 通常所有态的权值设为相等, 均为 $1/N$. 利用上式得到的混合约化密度矩阵进行重正化, 则 DMRG 计算最终得到的多电子基组被认为可以同时描述能量最低的 N 个能量本征态.

使用 state specific 算法求解激发态时, 在 Infinite DMRG 和初始的 Finite DMRG 计算中仍然通过态平均的方式求解若干个能量最低的激发态, 而从某一步 Finite DMRG 扫描结束以后开始 state specific 计算, 式(1)、(3)改为求解某一特定激发态的纯态约化密度矩阵, 即

$$\rho_A = \text{tr}_B \Psi_{\text{excited state}} \quad (7)$$

$$\rho_B = \text{tr}_A \Psi_{\text{excited state}} \quad (8)$$

式中 $\Psi_{\text{excited state}}$ 指我们希望求解的特定激发态的波函数. 在上述过程中, 初始的态平均计算可以一直进行直到收敛或者只进行数次扫描, 其作用只是为 state specific 计算提供特定激发态的初猜.

由于在 Finite DMRG 扫描过程中截断的希尔伯特空间不断变化, 因此目标激发态的序号也可能随之改变. 例如, 在第 i 步 Davidson 对角化后得到的第一激发态在第 $i+1$ 步时可能变为基态、第二激发态或更高的激发态. 因此, 使用 state specific 算法计算激发态时需要解决激发态的跟踪(trace)问题, 即在每一步 Davidson 对角化后判别我们感兴趣的特定激发态是对角化得到的哪一个解. Chan 等^[27]提出了波函数最大重叠原则来跟踪特定激发态, 具体做法是在每一步 Davidson 对角化后计算得到的各个解与上一步波函数的重叠, 并指认其中重叠最大的解对应上一步 DMRG 计算跟踪的波函数, 利用该重叠最大的解进行约化密度矩阵的构造及后续计算.

2.3 计算细节

本文针对并苯体系和聚乙炔体系进行了态平均和 state specific DMRG 计算. 我们考虑的并苯体系包括并二苯(萘)、并三苯(蒽)、并四苯和并五苯; 聚乙炔体系包括长度为 10~50 个碳原子之间的一系列反式聚乙炔链, 链长的取值为 10、12、14、16、18、20、24、28、32、36、40、50 (图 3).

对这些体系的建模我们使用了 Pariser-Parr-Pople (PPP) 模型^[29,30], 其模型哈密顿量的形式为:

$$H = \sum_i n_i \epsilon_i + \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i < j} V_{ij} (n_i - z_i)(n_j - z_j) \quad (9)$$

式中 $c_{i,\sigma}^\dagger$ ($c_{i,\sigma}$) 是电子的产生(湮灭)算符, 算符的作用是在第 i 个位点(site)上的 p_z 轨道产生(湮灭)一个自旋为 σ 的电子; n_i 为第 i 个位点上的电子数; ϵ_i 为第 i 个位点的格点能(site energy); t_{ij} 为电子在第 i 个位点和第 j 个位点间跃迁的转移积分; z_i 为第 i 个位点的局部化学势, 对于碳的 π 轨道均取为 1; U_i (Hubbard 项) 为第 i 个位点同时占据两个电子时的电子-电子排斥; V_{ij} 为第 i 个位点上的电子与第 j 个位点上的电子的长程库仑相互作用, 拟合为 Ohno-Klopman 势^[31]. 对于并苯体系和聚乙炔体系, 所有原子的格点能均为 0, Hubbard U

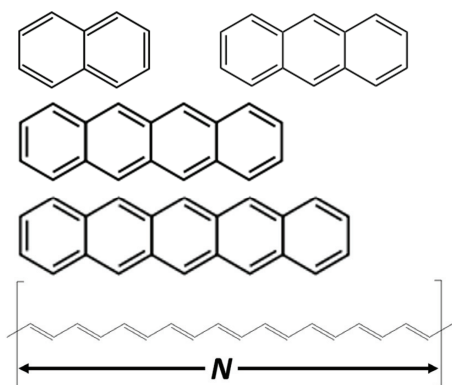


图3 本文计算的并苯与聚乙炔体系

取为 11.26 eV. 对于并苯体系, 碳碳键转移积分均取为 -2.40 eV; 对于聚乙炔体系, 为了体现其单双键交替的性质, 沿着聚乙炔链的各个碳碳键转移积分依次取为 -2.47 和 -2.33 eV.

在计算中, 我们考虑了体系的自旋反转对称性^[32], 将系统哈密顿量本征态的求解限制在自旋反转对称子空间或自旋反转反对称子空间中. 自旋反转对称性是指体系的波函数在自旋反转算符 \hat{P} 作用下保持不变或变号的性质:

$$\hat{P}\Psi = \pm\Psi \quad (10)$$

式中被 \hat{P} 作用不变号的态构成自旋反转对称子空间, 变号的态构成自旋反转反对称子空间. 对于并苯体系, 如果认为自旋多重度较高的态能量较高, 在波函数中的贡献较小, 则自旋反转对称子空间中的低能能量本征态可以近似认为是单线态(从低到高依次为 S_0, S_1, S_2, \dots), 反对称子空间的低能能量本征态可以近似认为是三线态(从低到高依次为 T_1, T_2, T_3, \dots).

3 结果与讨论

3.1 基于并苯体系的计算

一般地讲, 对体系的光物理、光化学行为有影响的主要是能量较低的数个激发态(如 S_1, S_2, T_1, T_2 等). 对于萘, 由于其体系尺度较小, 计算高激发态收敛较快, 我们计算了其在自旋反转对称和反对称子空间的前 10 个能量本征态. M 值取为 128, 计算结果见表 1.

从表 1 可以看出, 无论是在自旋反转对称还是反对称情形下, 对于能量最低的前 7 个本征态, state specific 算法都得到了比态平均算法更接近严格解的能量本征值. 对于前 7 个本征态在两种自旋对称性下的 14 组结果, state specific 算法得到的能量本征值相比态平均算法有平均 0.006 eV 的改进.

对于序号高于 7 的高激发态, state specific DMRG 计算出现了两处错误, 分别是自旋反转对称子空间第 8 个态的计算和自旋反转反对称子空间第 9 个态的计算(在表 1 中以斜体形式标出). 其中, state specific 算法在跟踪自旋反转对称子空间第 8 个态的过程中收敛到了第 6 个态; 跟踪自旋反转反对称子空间第 9 个态的过程中收敛到了第 7 个态. 经过对计算过程的分析, 这两个错误的算例中 DMRG 计算都经历了类似的过程, 即在某一步 Davidson 对角化后得到的各个解与前一步波函数的最大重叠值较低(≤ 0.9 , 一般为 0.7~0.8), 此后连续数步出现较低的波函数最大重叠值, 数步后最大重叠值又回到了较高的水平(≥ 0.9), 从能量上观察此时 state specific 计算所跟踪的态已经是错误的态. 我们认为, 这类错误可能是 state specific 方法本身的局限性导致的: 一般地, 对于体系某一

表1 萘在自旋反转对称和反对称的子空间中的前 10 个能量本征值(eV)

	对称			反对称		
	态平均	State specific	严格解 ^{a)}	态平均	State specific	严格解 ^{a)}
State 1	-24.0236	-24.0256	-24.0259	-21.5008	-21.5036	-21.5040
State 2	-20.4132	-20.4203	-20.4220	-20.2932	-20.2957	-20.3002
State 3	-19.5547	-19.5622	-19.5624	-20.2926	-20.2984	-20.2960
State 4	-19.1403	-19.1437	-19.1450	-19.7357	-19.7411	-19.7448
State 5	-18.6720	-18.6767	-18.6779	-19.4296	-19.4246	-19.4390
State 6	-18.3327	-18.3515	-18.3626	-19.2360	-19.2512	-19.2520
State 7	-18.1914	-18.1953	-18.1966	-18.5871	-18.5929	-18.5965
State 8	-17.9915	-18.3519	-18.0179	-18.4411	-18.4521	-18.4546
State 9	-17.8921	-17.9074	-17.9137	-18.1250	-18.5929	-18.1316
State 10	-17.7469	-17.7524	-17.7538	-17.8767	-17.8819	-17.8826

a) 其中严格解为 $M=256$ 的计算结果

高激发态的计算往往依赖于所有较低激发态的计算精度. 例如, 在 Davidson 对角化的过程中除基态以外的波函数都需要与较低的态保持正交; 因此, 当我们针对一个较高的激发态优化多电子基组时, 较低的激发态可能无法得到较好的描述, 从而反过来影响计算高激发态的准确性.

对于蒽、并四苯、并五苯体系, 我们分别在自旋反转对称和反对称的子空间计算了能量最低的 4 个激发态. M 值取为 128, 计算结果见表 2~4.

从表 2~4 中可以看出, 相比于苯体系, 随着系统尺寸的增大, state specific 算法计算蒽、并四苯、并五苯体系的高激发态的收敛性有所下降, 计算第三、第四激发态时已经出现了显著的收敛问题. 然而, 对于自旋反转对称子空间和反对称子空间的前两个本征态, 即 S_0 、 S_1 、 T_1 、 T_2 态, state specific 算法仍能保证正确的计算结果, 并给出比态平均算法更接近参考值的能量本征值, 平均能量改进分别为 0.02 eV (蒽)、

0.06 eV (并四苯)、0.08 eV (并五苯). 总结来说, 随着体系的增大, 态平均的 DMRG 计算准确性逐渐下降, 由 state specific 算法带来的改进逐渐变得显著. 因此, state specific 算法适用于相对较大体系的较低本征态的计算.

3.2 聚乙炔体系的计算

我们选取了一系列长度为 10~50 个碳原子之间的反式聚乙炔链, 并在自旋反转对称子空间中计算了它们能量最低的 4 个本征态. 由于聚乙炔的准一维结构, DMRG 计算其电子结构的准确性很高. 当 $M=128$ 时, 态平均算法计算长度为 10~20 个碳原子的聚乙炔链已经可以得到很高的精度, 使用 state specific 算法得到的能量改进不显著, 小于 0.001 eV. 表 5 展示了长度为 20~50 个碳原子的一系列聚乙炔链的计算结果.

从表 5 可以看出, 除了计算链长为 24 个碳原子

表 2 蒽分子在自旋反转对称和反对称的子空间中的前 4 个能量本征值(eV)

	对称			反对称		
	态平均	State specific	参考值 ^{a)}	态平均	State specific	参考值 ^{a)}
State 1	-33.8755	-33.8863	-33.8886	-32.1536	-32.1699	-32.1755
State 2	-30.6160	-30.6338	-30.6547	-30.9251	-30.9414	-30.9510
State 3	-30.1640	-30.6339	-30.2134	-30.4392	-30.9414	-30.4916
State 4	-29.9697	-30.1114	-30.0125	-30.2204	-30.9414	-30.2427

a) 其中参考值为 M 取 1024 的态平均计算结果

表 3 并四苯在自旋反转对称和反对称的子空间中的前 4 个能量本征值(eV)

	对称			反对称		
	态平均	State specific	参考值 ^{a)}	态平均	State specific	参考值 ^{a)}
State 1	-43.6726	-43.7167	-43.7223	-42.4197	-42.4847	-42.5009
State 2	-40.5661	-40.6330	-40.6829	-41.3730	-41.4247	-41.4491
State 3	-40.4240	-40.6332	-40.5872	-40.4830	-40.5501	-40.5780
State 4	-40.3836	-40.4962	-40.5482	-40.3936	-40.5501	-40.5509

a) 其中参考值为 M 取 1024 的态平均计算结果

表 4 并五苯在自旋反转对称和反对称的子空间中的前 4 个能量本征值(eV)

	对称			反对称		
	态平均	State specific	参考值 ^{a)}	态平均	State specific	参考值 ^{a)}
State 1	-53.4887	-53.5444	-53.5540	-52.5182	-52.6018	-52.6292
State 2	-50.7165	-50.8199	-50.9501	-51.6264	-51.7058	-51.7480
State 3	-50.4682	-50.8195	-50.6892	-50.8216	-50.9055	-50.9475
State 4	-50.4592	-50.8177	-50.6274	-50.5212	-51.7058	-50.7435

a) 其中参考值为 M 取 1024 的态平均计算结果

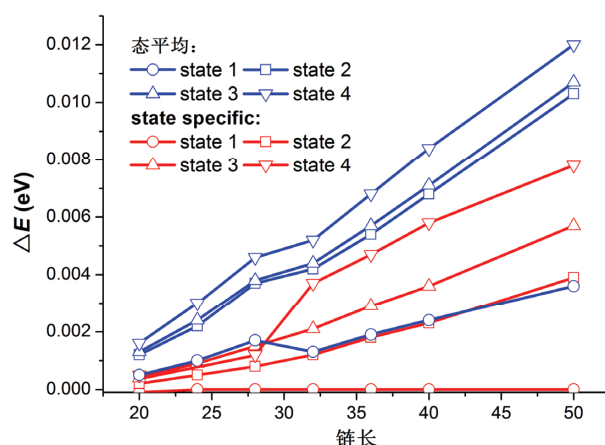
表 5 不同长度的聚乙炔链在自旋反转对称子空间中的前 4 个能量本征值(eV)

长度	态序号	态平均 计算结果	State specific 计算结果	参考值 ^{a)}
20	1	-42.2766	-42.2772	-42.2771
	2	-40.3531	-40.3541	-40.3543
	3	-39.8776	-39.8785	-39.8789
	4	-39.4589	-39.4600	-39.4605
24	1	-50.9189	-50.9199	-50.9199
	2	-49.1291	-49.1308	-49.1313
	3	-48.7503	-48.7518	-48.7527
	4	-48.3890	-48.7517	-48.3920
28	1	-59.5611	-59.5628	-59.5628
	2	-57.8576	-57.8605	-57.8613
	3	-57.5513	-57.5536	-57.5551
	4	-57.2313	-57.2347	-57.2359
32	1	-68.2043	-68.2056	-68.2056
	2	-66.5585	-66.5615	-66.5627
	3	-66.3076	-66.3099	-66.3120
	4	-66.0329	-66.0344	-66.0381
36	1	-76.8465	-76.8484	-76.8484
	2	-75.2406	-75.2442	-75.2460
	3	-75.0329	-75.0357	-75.0386
	4	-74.7986	-74.8007	-74.8054
40	1	-85.4889	-85.4913	-85.4913
	2	-83.9107	-83.9152	-83.9175
	3	-83.7372	-83.7407	-83.7443
	4	-83.5356	-83.5382	-83.5440
50	1	-107.0948	-107.0984	-107.0984
	2	-105.5562	-105.5626	-105.5665
	3	-105.4416	-105.4466	-105.4523
	4	-105.2986	-105.3028	-105.3106

a) 其中参考值通过 $M=512$ 的态平均计算得出

的聚乙炔链的第四个本征态时 state specific 算法出现了收敛错误外, 其他所有情况下 state specific 算法都得到了比态平均算法更接近参考值的结果. 为了直观地比较态平均和 state specific 算法的准确性, 图 4 给出了两种算法得到的能量值相对参考值的偏离量和聚乙炔链长的关系.

从图 4 可以看出, 随着链长的增加, 态平均算法的精度和 state specific 算法精度都呈下降趋势, 但 state specific 算法的误差始终显著地小于态平均算法. 随着态序号的增大, 态平均算法和 state specific 算法的精度都有所下降. 态平均算法计算第一至第三激发态(即第二至第四个态)的计算误差值类似, 并高于基态的误差. state specific 算法的误差随着激发态序号的升高而持续上升, 我们认为这和 state specific 算法计算高激发态出现收敛错误的原因类似: 即使用

**图 4** 聚乙炔体系低能本征值计算精度与链长的关系(网络版彩图)

state specific 算法计算较高激发态时, 针对较高激发态优化的多电子基组下较低激发态可能无法得到较好的描述, 从而限制了高激发态的计算精度.

3.3 关于 state specific 算法的速度、可靠性和实用性的进一步讨论

在上述算例的 state specific 计算过程中, 我们采取的策略是: 先进行态平均的 DMRG 计算直至能量收敛, 在此基础上将态平均计算的最终结果作为初猜进行 state specific 计算. 在这套计算流程下, 态平均的 Finite DMRG 计算一般需要 5~10 次扫描达到收敛, 而此后 state specific 计算一般只需要 3~5 次扫描即可收敛(如果不发生收敛错误). 因此, 对于较低的激发态, state specific 算法可以以较小的计算资源获得明显优于态平均算法的计算结果. 此外, state specific 算法并不一定需要收敛的态平均结果作为初猜, 实际计算中可以只进行 2~3 次基于态平均算法的扫描, 之后直接开始 state specific 计算. 这种计算流程将可以达到更快的计算速度.

state specific 算法在一定 M 值下可以正确跟踪的态的数目和体系有关. 对于较高的激发态, state specific 算法可能无法正确地收敛. 然而, 即使 state specific 算法无法收敛, 我们仍可以通过监测 DMRG 计算过程中两步波函数之间的重叠值来预测收敛错误问题的发生: 一般地, 如果连续若干步 Davidson 对角化的结果与上一步波函数的最大重叠值小于 0.9, 则可以预见最终 state specific 计算将收敛于错误的本

征态. 这可以作为判断 state specific 计算正确性的经验判据.

总体来讲, state specific 算法对于低能激发态来说是一个好的算法. 当态平均计算的精度无法满足要求时, state specific 算法可以给出比态平均算法更精确的能量本征值. 此外, state specific 算法得到的能量本征值具有解析梯度^[27], 而态平均算法没有解析的梯度. 因此在激发态结构优化以及激发态动力学等计算中, state specific 算法相比于态平均算法将具有显著的效率优势.

4 总结

本工作根据 Chan 等提出的最大波函数交叠原则, 编写并测试了 state specific 激发态算法, 并基于并苯体系和聚乙炔体系比较了 state specific 算法和传统的态平均算法的激发态计算精度. 结果表明, state specific 算法可以准确地跟踪体系的低能能量本征态, 并得到比态平均算法更精确的能量本征值; 对于较高的激发态, state specific 算法存在一定的收敛问题, 可能收敛至错误的能量本征态.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21290191)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 a) Shuai ZG, Liu WJ, Liang WZ, Shi Q, Chen H. Theoretical study of the low-lying electronic excited states for molecular aggregates. *Sci China Chem*, 2013, 56: 1258–1262; b) Shuai ZG, Xu W, Peng Q, Geng H. From electronic excited state theory to the property predictions of organic optoelectronic materials. *Sci China Chem*, 2013, 56: 1277–1284
- 2 González L, Escudero D, Serrano-Andrés L. Progress and challenges in the calculation of electronic excited states. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 28–51
- 3 Head-Gordon M, Rico RJ, Oumi M, Lee TJ. A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions. *Chem Phys Lett*, 1994, 219: 21–29
- 4 Yang KR, Jalan A, Green WH, Truhlar DG. Which *ab initio* wave function methods are adequate for quantitative calculations of the energies of biradicals? The performance of coupled-cluster and multi-reference methods along a single-bond dissociation coordinate. *J Chem Theory Comput*, 2012, 9: 418–431
- 5 Stanton JF, Bartlett RJ. The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties. *J Chem Phys*, 1993, 98: 7029–7039
- 6 Nakatsuji H. Cluster expansion of the wavefunction. Electron correlations in ground and excited states by SAC (symmetry-adapted-cluster) and SAC CI theories. *Chem Phys Lett*, 1979, 67: 329–333
- 7 Roos BO, Taylor PR, Si PE. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chem Phys*, 1980, 48: 157–173
- 8 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
- 9 Malmqvist PA, Rendell A, Roos BO. The restricted active space self-consistent-field method, implemented with a split graph unitary group approach. *J Phys Chem*, 1990, 94: 5477–5482
- 10 Malmqvist PÅ, Pierloot K, Shahi ARM, Cramer CJ, Gagliardi L. The restricted active space followed by second-order perturbation theory method: theory and application to the study of CuO₂ and Cu₂O₂ systems. *J Chem Phys*, 2008, 128: 204109
- 11 Oddershede J. Propagator methods. In: Lawley KP, Ed. *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*. New York: Wiley, 2007
- 12 Casida ME. Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids. *Theochem*, 2009, 914: 3–18
- 13 Peach MJ, Benfield P, Helgaker T, Tozer DJ. Excitation energies in density functional theory: an evaluation and a diagnostic test. *J Chem Phys*, 2008, 128: 044118
- 14 Yanai T, Tew DP, Handy NC. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem Phys Lett*, 2004, 393: 51–57
- 15 Peverati R, Truhlar DG. M11-L: a local density functional that provides improved accuracy for electronic structure calculations in chemistry and physics. *J Phys Chem Lett*, 2011, 3: 117–124
- 16 Schollwöck U. The density-matrix renormalization group. *Rev Mod Phys*, 2005, 77: 259
- 17 Schollwöck U. The density-matrix renormalization group in the age of matrix product states. *Ann Phys*, 2011, 326: 96–192

- 18 Wilson KG. The renormalization group: critical phenomena and the Kondo problem. *Rev Mod Phys*, 1975, 47: 773
- 19 White SR. Density matrix formulation for quantum renormalization groups. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 2863
- 20 Shuai Z, Brédas JL, Pati SK, Ramasesha S. Quantum confinement effects on the ordering of the lowest-lying excited states in conjugated polymers. *Proc SPIE Int Soc Opt Eng*, 1997, 3145: 293–302
- 21 Yaron D, Moore EE, Shuai Z, Brédas JL. Comparison of density matrix renormalization group calculations with electron-hole models of exciton binding in conjugated polymers. *J Chem Phys*, 1998, 108: 7451–7458
- 22 Shuai Z, Pati SK, Bredas JL, Ramasesha S. DMRG studies of the IB exciton binding energy and 1B/2A crossover in an extended Hubbard-Peierls model. *Synth Met*, 1997, 85: 1011–1014
- 23 Shuai Z, Brédas JL, Saxena A, Bishop AR. Linear and nonlinear optical response of polyenes: a density matrix renormalization group study. *J Chem Phys*, 1998, 109: 2549–2555
- 24 Ramasesha S, Pati SK, Krishnamurthy HR, Shuai Z, Brédas JL. Low-lying electronic excitations and nonlinear optic properties of polymers via symmetrized Density Matrix Renormalization Group Method. *Synth Met*, 1997, 85: 1019–1022
- 25 Sleijpen GLG, van der Vorst HA. A Jacobi-Davidson iteration method for linear eigenvalue problems. *SIAM J Matrix Anal Appl*, 1996, 17: 401–425
- 26 Dorando JJ, Hachmann J, Chan GKL. Targeted excited state algorithms. *J Chem Phys*, 2007, 127: 084109
- 27 Hu W, Chan GKL. Excited state geometry optimization with the density matrix renormalization group as applied to polyenes. *J Chem Theory Comput*, 2015, 11: 3000–3009
- 28 Davidson ER. Super-matrix methods. *Comput Phys Commun*, 1989, 53: 49–60
- 29 Pariser R, Parr RG. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. I. *J Chem Phys*, 1953, 21: 466–471
- 30 Pople JA. Electron interaction in unsaturated hydrocarbons. *Trans Faraday Soc*, 1953, 49: 1375–1385
- 31 Ohno K. Some remarks on the Pariser-Parr-Pople method. *Theor Chim Acta*, 1964, 2: 219–227
- 32 Ramasesha S, Pati SK, Krishnamurthy HR, Shuai Z, Bredas JL. Symmetrized density-matrix renormalization-group method for excited states of Hubbard models. *Phys Rev B*, 1996, 54: 7598–7601

Comparative study on the methodologies for calculating the excited state in DMRG

He Ma, Jiajun Ren, Zhigang Shuai*

Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Corresponding author (email: zgshuai@tsinghua.edu.cn)

Abstract: Electronic excited state calculation consists of an important issue in theoretical and computational chemistry. Under the Pariser-Parr-Pople (PPP) model and taking polyacenes and polyenes as examples, we compared the accuracy and efficiency of the state specific method and the state average method for the excited state calculation in the density matrix renormalization group formalism. We found that the state specific method can correctly trace the low-lying excited states and can provide more accurate eigen energies than the state average method. Nevertheless, for higher-lying excited states, the state specific method could converge to wrong eigenstates, which should be highly cautioned.

Keywords: density matrix renormalization group, PPP model, electronic excited state structure