

# 选择组态相互作用的新进展

## 目 录

1、 选择组态相互作用的研究背景	2
2、 选择组态相互作用算法	3
2.1 自适应组态相互作用（ACI）	3
2.1.1 基本算法	3
2.1.2 激发态计算	5
2.2 热浴组态相互作用（HCI）	6
2.2.1 基本算法	6
2.2.2 使用随机方法计算微扰校正	7
2.2.3 轨道优化方法	8
2.2.4 原子核梯度	10
2.3 自适应采样组态相互作用（ASCI）	11
2.3.1 基本算法	11
2.3.2 计算策略	12
2.3.3 轨道优化方法	13
2.4 迭代组态相互作用（iCI）	14
2.4.1 限制性静态-动态-静态（SDS）框架和iCI	14
2.4.2 选择方法	15
2.5 迭代组态扩展（ICE）	16
2.5.1 基本算法	16
3、 总结与讨论	18

## 1、选择组态相互作用的研究背景

电子结构问题是理论计算化学的核心问题之一，精确且高效地求解电子薛定谔方程一直是富有挑战性的课题。电子结构问题的复杂性来源于电子相关，这是由电子之间的库仑相互作用引起的，这使得平均场近似存在较大的误差。为了便于处理，电子相关通常被分为动态相关和静态相关。动态相关（弱关联）包括电子之间的短程库仑斥力和长程色散作用，利用平均场近似可以获得定性正确的结果，而静态相关（强关联）是指轨道近简并引起的电子组态的强烈混合，其电子结构非常复杂，平均场近似可能会完全失败。

全组态相互作用（Full Configuration Interaction, FCI）是电子薛定谔方程在一定的基组大小下的精确解，能完全包含电子相关作用。然而由于FCI的行列式数目是 $\binom{N_{\text{orb}}^{\alpha}}{N_{\text{ele}}^{\alpha}}\binom{N_{\text{orb}}^{\beta}}{N_{\text{ele}}^{\beta}}$ ，其求解复杂度随体系大小是指数增长的，存在“指数墙”的障碍，只能应用于很小的体系。即使应用大规模并行计算，目前能计算的最大体系是STO-3G基组的C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>（26个电子，23个轨道， $1.31 \times 10^{12}$ 个行列式）。<sup>1</sup>因此，人们提出了许多近似求解的方法。密度矩阵重整化群（Density Matrix Renormalization Group, DMRG）充分利用了体系纠缠熵的结构，在一维强关联体系中取得了很大的成功，且通过增大键维数能系统性地外推至精确结果。量子蒙特卡洛（quantum Monte Carlo, QMC）是一类随机求解方法，例如对FCI波函数进行随机采样的全组态相互作用量子蒙特卡洛（FCIQMC）、基于随机行走的辅助场量子蒙特卡洛（Auxiliary-Field QMC, AFQMC）等方法都能有效地考虑电子相关。

选择组态相互作用（Selected Configuration Interaction, SCI）是一类确定性的对FCI波函数采样的方法，其基本思想是哈密顿矩阵具有很大的稀疏性，基态波函数中重要的行列式只占总Hilbert空间中的很小一部分。通过一定的策略采样得到的重要行列式组成一个参考空间，对角化这个空间中的哈密顿矩阵就能得到近似基态的能量和波函数。剩余空间中的行列式数目很大而重要性很小，可以使用二阶微扰理论进行处理，得到对总能量的校正。通过扩大参考空间的大小，计算结果可以外推至FCI极限。SCI方法也可以很容易用于计算激发态、轨道优化，或者作为完全活性空间（Complete Active Space, CAS）的求解器，与多参考微扰理论（Multireference Perturbation Theory, MRPT）等进一步结合，其流程和标准的完全活性空间自洽场（Complete Active Space Self Consistent Field, CASSCF）及其相关方法是很类似的。各种SCI方法的主要区别在于采样策略，目标是得到紧凑的波函数，不同的采样策略导致了不同的计算效率以及波函数的质量。

SCI方法有着悠久的历史，最早的SCI思想在1969年就被用于简化CI计算。<sup>2</sup>第一个系统性的SCI方法是1973年被提出的迭代的微扰选择组态相互作用（Configuration Interaction by Perturbatively Selecting Iteratively, CIPSI），<sup>3</sup>其基本思想是对于一个给定的参考空间，使用一阶微扰波函数系数作为判据，将参考空间外较重要的行列式加入参考空间，直至收敛。然而，在之后的几十年中，SCI的发展一直都比较缓慢，成为了一种小众的算法，而多体微扰理论和耦合簇理论则得到了大量的发展。<sup>4</sup>在最

近的十来年间，得益于计算机硬件的发展以及受到FCIQMC的鼓舞，SCI方法迎来了一次复兴，各种新算法被提出，能够处理的体系大小远远超过了FCI的限制，其计算效率和精度甚至能和DMRG相媲美。<sup>4</sup>本文将主要从算法层面介绍最近发展起来的几种SCI方法，并简要介绍它们的性能及扩展。其中，轨道优化、原子核梯度计算等内容都是相通的。

## 2、选择组态相互作用算法

### 2.1 自适应组态相互作用（ACI）

#### 2.1.1 基本算法

自适应组态相互作用（Adaptive Configuration Interaction, ACI）在2016年被提出，其算法流程如下：<sup>5</sup>

- (1) 在第 $k$ 次迭代中，有参考行列式空间 $\mathcal{V}_P^{(k)}$ ：

$$\mathcal{V}_P^{(k)} = \{\Phi_\mu : \mu = 1, 2, \dots, d_k\} \quad (1)$$

$d_k$ 是 $\mathcal{V}_P^{(k)}$ 中行列式数目。这个空间中的波函数可写为

$$|\Psi_{\mathcal{V}_P}^{(k)}\rangle = \sum_{\mu=1}^{d_k} c_\mu^{(k)} |\Phi_\mu^{(k)}\rangle \quad (2)$$

其中，系数 $c_\mu^{(k)}$ 通过对角化 $\mathcal{V}_P^{(k)}$ 空间中的哈密顿矩阵确定。初始参考空间 $\mathcal{V}_P^{(0)}$ 可以是HF单行列式，也可以是其它更紧凑的初猜，例如自然轨道。

- (2) 产生 $\mathcal{V}_P^{(k)}$ 中所有行列式的单激发行列式 $\mathcal{S}^{(k)}$ 和双激发行列式 $\mathcal{D}^{(k)}$ ，得到连接空间 $\mathcal{C}^{(k)}$ ：

$$\mathcal{C}^{(k)} = (\mathcal{S}^{(k)} \cup \mathcal{D}^{(k)}) \setminus \mathcal{V}_P^{(k)} \quad (3)$$

对于 $\mathcal{C}^{(k)}$ 中的所有行列式，使用简并微扰理论计算其能量贡献，即对于 $\Phi_I \in \mathcal{C}^{(k)}$ ，构造 $2 \times 2$ 哈密顿矩阵：

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_{\mathcal{V}_P}^{(k)} | \hat{H} | \Psi_{\mathcal{V}_P}^{(k)} \rangle & \langle \Psi_{\mathcal{V}_P}^{(k)} | \hat{H} | \Phi_I \rangle \\ \langle \Phi_I | \hat{H} | \Psi_{\mathcal{V}_P}^{(k)} \rangle & \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_I \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{\mathcal{V}_P} & V \\ V^* & E_I \end{pmatrix} \quad (4)$$

设其较小的本征值为 $\lambda_1$ ，则能量贡献 $\epsilon(\Phi_I)$ 定义为

$$\epsilon(\Phi_I) = \lambda_1 - E_{\mathcal{V}_P} = \frac{\Delta}{2} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + |V|^2}, \quad \Delta = E_I - E_{\mathcal{V}_P} \quad (5)$$

- (3) 将 $\mathcal{C}^{(k)}$ 中所有行列式的能量贡献排序, 尽可能少地选取其中贡献最大的行列式组成二级空间 $\mathcal{Q}^{(k)}$ , 使得

$$\sum_{\Phi_I \in \mathcal{C}^{(k)} \setminus \mathcal{Q}^{(k)}} |\epsilon(\Phi_I)| \leq \sigma \quad (6)$$

其中,  $\sigma$ 为一个可调参数, 用于控制ACI算法的变分能量误差。将参考空间和次级空间合并为变分空间 $\mathcal{V}^{(k)}$ :

$$\mathcal{V}^{(k)} = \mathcal{V}_P^{(k)} \cup \mathcal{Q}^{(k)} \quad (7)$$

在 $\mathcal{V}^{(k)}$ 中对角化哈密顿矩阵, 得到基态能量 $E_{\mathcal{V}}^{(k)}$ 和波函数

$$|\Psi_{\mathcal{V}}^{(k)}\rangle = \sum_{\Phi_I \in \mathcal{V}^{(k)}} c_I |\Phi_I\rangle \quad (8)$$

基态能量可通过二阶微扰进行校正, 即ACI+PT2:

$$E_{\mathcal{C}}^{(k)} \approx E_{\mathcal{V}}^{(k)} + \sum_{\Phi_I \in \mathcal{C}^{(k)} \setminus \mathcal{V}^{(k)}} \epsilon(\Phi_I) \quad (9)$$

- (4) 将 $\mathcal{V}^{(k)}$ 的行列式按 $|c_I^{(k)}|^2$ 排列, 尽可能多地选取 $|c_I^{(k)}|^2$ 最大的行列式组成下一轮迭代的参考空间 $\mathcal{V}_P^{(k+1)}$ , 使得

$$\sum_{\Phi_{\mu} \in \mathcal{V}_P^{(k+1)}} |c_{\mu}^{(k)}|^2 < 1 - \gamma\sigma \quad (10)$$

式中,  $\gamma$ 也是一个可调参数。

- (5) 循环直至(1)-(4)步, 直至 $\mathcal{V}^{(k)}$ 能量收敛。

ACI的特点是根据能量和波函数筛选行列式 (通过两个参数 $\sigma$ 和 $\gamma$ 进行调节), 而且波函数筛选过程有可能会去除之前的迭代过程中已经存在的行列式, 这既提升了计算和筛选效率, 保证了参考空间的紧凑型, 又减少了对于初始波函数的依赖。ACI的一个独特之处在于其总变分能量与FCI的误差可以很好地通过 $\sigma$ 控制, 即 $|E_{\text{ACI}} - E_{\text{FCI}}| \approx \sigma$ , 这一点也通过数值实验得到了验证。由于化学中感兴趣的是相对能量而非绝对能量, 大致可控的计算误差能带来有益的误差抵消, 使得势能面扫描、激发能计算等任务的计算误差远小于 $\sigma$ 。考虑微扰校正 (ACI+PT2) 也能大大减小能量误差。值得注意的是, 由于随着体系的增大, 重要行列式的数目会迅速增加, 因此对于较大空间的ACI计算,  $\sigma$ 必须取相对大的值才能使计算量处于可控范围, 而这会降低计算精度。

### 2.1.2 激发态计算

原则上，通过求解基态变分空间 ( $\mathcal{V}_0$ ) 中的最低几个本征值就能得到激发态能量及波函数，但是由于ACI变分空间是截断的FCI空间，其行列式集合更偏向于基态，无法控制激发态的误差。一种解决策略是态平均 (State Average, SA)，<sup>6</sup>即几个态共用一个变分空间， $\Phi_I \in \mathcal{V}^{(k)}$  能量贡献  $\bar{\epsilon}(\Phi_I)$  可表示为

$$\bar{\epsilon}(\Phi_I) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} |\epsilon(\Phi_I, n)| \quad (11)$$

或

$$\bar{\epsilon}(\Phi_I) = \max_{0 \leq n \leq N-1} |\epsilon(\Phi_I, n)| \quad (12)$$

其中， $N$  代表计算的态的数目， $\epsilon(\Phi_I, n)$  代表第  $n$  个态的波函数计算出的能量贡献 (同式 5)。当某个态的行列式组成与其它态偏差较大时，式 11 的能量估计策略会对这个态产生较大的误差，此时用式 12 会更好。无论哪种方法，步骤(4)中的波函数截断策略为

$$\sum_{\Phi_\mu \in \mathcal{P}^{(k+1)}} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} |c_{\mu,n}^{(k)}|^2 < 1 - \gamma\sigma \quad (13)$$

$c_{\mu,n}^{(k)}$  代表行列式  $\Phi_\mu$  在第  $n$  个本征态中的系数。由于所有态的波函数都是同一个哈密顿矩阵的本征矢，这些态之间天然地是正交的。然而，由于此时  $\sigma$  控制的是所有态的整体能量精度，态平均方法无法精准控制每一个态的能量误差，而这在基态ACI方法中是非常具有吸引力的。数值实验发现，态平均方法对基态能量的误差很小，而对于激发态的误差较大，这就丧失了ACI有益误差抵消的优势。

为了将每个态的能量误差控制在  $\sigma$ ，每个态应各自拥有一个变分空间  $\mathcal{V}_n$ ，即态特定的方法。<sup>6</sup>为了保证态之间的正交性，可以使用正交约束的方法。具体来说，对于第  $n$  个态，定义投影算符  $\hat{Q}_{\mathcal{V},n}$ ：

$$\hat{Q}_{\mathcal{V},n} = 1 - \sum_{m=0}^{n-1} |\Psi_{\mathcal{V},m}\rangle \langle \Psi_{\mathcal{V},m}| \quad (14)$$

$\Psi_{\mathcal{V},m}$  代表  $\mathcal{V}_m$  空间中的基态。由此可以定义有效哈密顿  $\hat{H}_{\mathcal{V},n}^{\text{eff}}$ ：

$$\hat{H}_{\mathcal{V},n}^{\text{eff}} = \hat{Q}_{\mathcal{V},n} \hat{H} \hat{Q}_{\mathcal{V},n} \quad (15)$$

步骤(1)和(3)的对角化 (分别是在  $\mathcal{P}_n^{(k)}$  和  $\mathcal{V}_n^{(k)}$  空间中) 都将对  $\hat{H}_{\mathcal{V},n}^{\text{eff}}$  进行，其基态就是第  $n$  个态。由于引入了投影算符，第  $n$  个态必将和第  $k$  ( $k < n$ ) 个态都正交。同时，相比于其它的正交化方法，它具有很高的数值稳定性和鲁棒性，对误差的控制也更好。数值结果表明，态特定的方法能精准地控制每个态的误差都接近  $\sigma$ ，而且每个参考空间中的行列式数量比态平均方法更少，意味着每个参考空间中的行列式都是更紧凑

的。更一致的误差使得态特定方法计算激发能有很高的精度，能够与DMRG相当。

作为一种近似FCI求解器，ACI也可以在大活性空间中替代CASSCI。一个例子是将ACI与二阶多参考微扰驱动相似重整化群 (DSRG-MRPT2) 结合，<sup>7</sup>使用ACI处理活性空间中的静态相关，DSRG-MRPT2处理整个空间中的动态相关，能够计算多达30个电子30个轨道(30, 30)和1350个基函数的七并苯分子。ACI还被和外部校正耦合簇方法结合，<sup>8</sup>ACI波函数提供外部簇振幅，从中提取 $T_3$ 和 $T_4$ 项来扩展传统耦合簇中的 $T_1$ 和 $T_2$ 振幅方程，显示出了良好的精度，能用于强关联体系的处理。

## 2.2 热浴组态相互作用 (HCI)

### 2.2.1 基本算法

热浴组态相互作用 (Heat-bath Configuration Interaction, HCI) 在2016年被提出，目前作为PySCF程序包的扩展程序，可以在PySCF中调用。HCI的算法流程如下：<sup>9</sup>

- (1) 对于第 $k$ 次迭代，有变分空间 $\mathcal{V}^{(k)}$ ，计算这个空间中的基态，得到行列式系数 $\{c_i^{(k)}\}$ 。
- (2) 在 $\mathcal{V}^{(k)}$ 的所有单双激发行列式 $\mathcal{C}^{(k)}$ （连接空间）中，找到所有行列式 $D_a \in \mathcal{C}^{(k)}$ ，满足：存在 $D_i \in \mathcal{V}^{(k)}$ ，使得 $|H_{ai}c_i^{(k)}| > \varepsilon_1$ 。其中， $\varepsilon_1$ 是一个可调参数。
- (3) 将所有满足以上条件的行列式加入 $\mathcal{V}^{(k)}$ 中，得到 $\mathcal{V}^{(k+1)}$ 。
- (4) 循环步骤(1)-(3)，直至新加入的行列式数量少于原变分空间的1%。

HCI采用的筛选方式(2)是对CIPSI的简化。在CIPSI中，筛选标准 $f_{\text{CIPSI}}^{(k)}(D_a)$ 为一阶微扰波函数系数的模：

$$f_{\text{CIPSI}}^{(k)}(D_a) = |c_a^{(k)}| = \left| \frac{\sum_i H_{ai}c_i^{(k)}}{E_0^{(k)} - H_{aa}} \right| \quad (16)$$

而HCI的筛选标准 $f_{\text{HCI}}^{(k)}(D_a)$ 实际上是

$$f_{\text{HCI}}^{(k)}(D_a) = \max_i |H_{ai}c_i^{(k)}| \quad (17)$$

HCI认为， $H_{ai}$ 和 $c_i^{(k)}$ 的大小都可以跨越多个数量级，因此 $H_{ai}c_i^{(k)}$ 的大小能跨越更多的数量级，而 $E_0^{(k)} - H_{aa}$ 的变化范围很有限，基本上在同一个数量级，因此式 16中起主导作用的是 $\max_i |H_{ai}c_i^{(k)}|$ 。数值实验表明两种筛选标准产生的变分波函数的能量在每次迭代中都非常接近，间接说明了简化标准的合理性。然而，在一些体系中，这样的近似可能会降低波函数的质量。变分波函数的精确程度及计算耗时通过 $\varepsilon_1$ 调节。由于双激发行列式的矩阵元 $H_{ai}$ 只与占据数变化的轨道有关，在实际操作中，对于每

组轨道 $\{p, q\}$ ，事先存储所有的双激发方式的矩阵元及轨道 $\{r, s, |H(rs \leftarrow pq)|\}$ ，并按 $|H(rs \leftarrow pq)|$ 降序排列，筛选时只需要对 $D_a$ 的占据轨道作循环，找出 $|H_{ai} > \frac{\varepsilon_1}{c_i^{(k)}}|$ 的矩阵元就可以了。

HCI的微扰校正采用了类似的筛选方式：

$$\Delta E^{(2)} \approx \sum_j \frac{(\sum_i^{(\varepsilon_2)} H_{ai} c_i)^2}{E_0 - H_{aa}} \quad (18)$$

即满足 $|H_{ai}| > \frac{\varepsilon_2}{c_i}$ 的矩阵元才被考虑进来。

由于采用了非常简单的筛选方式，HCI有着惊人的计算效率。通过选择合适的 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ ，其得到的Ahlrichs VDZ基组下的 $\text{Cr}_2$ 基态能量与DMRG的误差能够达到1 mHa以内，而计算耗时极低，变分空间仅包括几万个行列式。通过选取不同的 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ ，还可以外推至FCI极限。另外，当体系不太小时，使用局域轨道能使能量更快地收敛至FCI极限。<sup>10</sup>

### 2.2.2 使用随机方法计算微扰校正

上述HCI算法虽然效率很高，但在微扰校正阶段（式 18），对于变分空间中所有行列式 $D_i$ ，都要寻找并存储外部空间中所有满足 $|H_{ai} > \frac{\varepsilon_2}{c_i}|$ 的行列式 $D_a$ ，之后才能求和，因此对于较大空间计算所需消耗的内存可能会超出硬件限制，因此人们提出了随机和半随机的计算微扰校正的方法，即SHCI (Semistochastic Heat-bath Configuration Interaction)。<sup>11</sup>随机方法对变分空间进行 $N_s$ 次采样，每次采样包含 $N_d$ 个行列式，行列式 $D_i$ 被采样的概率为

$$p_i = \frac{|c_i|}{\sum_j |c_j|} \quad (19)$$

每个采样的样本会包含 $N_d^{\text{diff}}$ 个不同的行列式，每个行列式出现的次数为 $w_i$ ， $w_i$ 的均值和二阶矩可以表示为

$$\begin{aligned} \langle w_i \rangle &= p_i N_d \\ \langle w_i w_j \rangle &= p_i p_j N_d (N_d - 1) \quad (i \neq j) \end{aligned} \quad (20)$$

则式 18可近似为 $N_s$ 次采样的均值：

$$\Delta E^{(2)} \approx \frac{1}{N_d(N_d - 1)} \left\langle \sum_a \frac{1}{E_0 - E_a} \left[ \left( \sum_i^{N_d^{\text{diff}}} \frac{w_i c_i H_{ai}}{p_i} \right)^2 + \sum_i^{N_d^{\text{diff}}} \left( \frac{w_i (N_d - 1)}{p_i} - \frac{w_i^2}{p_i^2} \right) c_i^2 H_{ai}^2 \right] \right\rangle \quad (21)$$

每次求和只需要在 $N_d^{\text{diff}}$ 个行列式的子空间中进行，因此大大降低了内存消耗。由于需要多次采样降低随机误差，在内存允许的范围内，应选用较大的 $N_d$ 以减少采样次数。另一种减少采样次数的方法是半随机方法。先在一个较宽松的 $\varepsilon_2^d$ 下计算确定性的微扰

能 $\Delta E_D^{(2)}[\varepsilon_2^d]$ ，之后通过随机方法得到 $\varepsilon_2$ 和 $\varepsilon_2^d$ 之间的差值进行校正：

$$\Delta E^{(2)}[\varepsilon_2] \approx \Delta E_D^{(2)}[\varepsilon_2^d] + (\Delta E_S^{(2)}[\varepsilon_2] - \Delta E_S^{(2)}[\varepsilon_2^d]) \quad (22)$$

下标D和S分别代表确定性和随机性方法。由于 $\Delta E_S^{(2)}[\varepsilon_2]$ 和 $\Delta E_S^{(2)}[\varepsilon_2^d]$ 是采用相同样本计算的，因此可以有效地抵消随机误差。借助于半随机方法，SHCI可以结合X2C相对论哈密顿量，在cc-pVQZ-DK基组下计算Cr<sub>2</sub>，其活性空间达到了(28, 198)，Hilbert空间维数达到了10<sup>42</sup>，而且可以很好地收敛至外推能量。通过基组外推得到了Cr<sub>2</sub>的势能曲线，得到的键长和解离能都与实验一致，在平衡键长附近及长键长区域的势能曲线也与实验符合得很好。<sup>12</sup>

关于外推，一种很自然的方法是将HCI能量对 $\varepsilon_1$ 作外推，然而在 $\varepsilon_1$ 趋近于0时，这往往是非线性的，给拟合带来了困难。一种替代方法是对微扰能量外推，当微扰能量趋于0时，变分能量和HCI能量都将逼近FCI能量，而且在一些体系中，其渐进行为接近线性。<sup>13</sup>

### 2.2.3 轨道优化方法

对变分空间内的轨道进行优化可以得到更紧凑、质量更高的变分波函数。最基本的形式是根据变分能量优化轨道和CI系数。<sup>14</sup>变分能量可表示为

$$E(\mathbf{c}, \mathbf{X}) = \frac{\langle \Psi_V | e^{\hat{\mathbf{X}}} \hat{H} e^{-\hat{\mathbf{X}}} | \Psi_V \rangle}{\langle \Psi_V | \Psi_V \rangle} \quad (23)$$

$\hat{\mathbf{X}}$ 是一个反对称的单电子算符，

$$\hat{\mathbf{X}} = \sum_{p,q} X_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \quad (24)$$

$\mathbf{X}$ 为一实的反对称矩阵 $X_{pq} = -X_{qp}$ ， $e^{-\hat{\mathbf{X}}}$ 代表任意正交变换，即实的轨道转动，是一种参数化的方式，其中有 $\frac{N_{\text{orb}}(N_{\text{orb}}-1)}{2}$ 个独立参数，可以写为一个向量 $\mathbf{x}$ 。

由于轨道Hessian矩阵的本征值的跨度范围往往很大，一阶的最速下降法会变得低效，因此轨道优化经常使用预条件最速下降法，例如牛顿法。由于变分波函数的轨道和CI系数之间存在较强的耦合，将两者分别进行优化的方法（即对于给定的行列式空间，先对角化哈密顿矩阵得到CI系数，再对轨道进行优化，之后转动电子积分）收敛较慢，即使是使用了二阶的牛顿法。为了实现快速的收敛，一种策略是使用完全耦合优化方法，同时优化轨道和CI系数，之后对角化哈密顿矩阵进一步更新CI系数。若使用牛顿法，牛顿方程的形式为

$$(\mathbf{h} + \mu \mathbf{1}) \Delta \mathbf{z} = -\mathbf{g} \quad (25)$$



其中,

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} \mathbf{h}_{cc} & \mathbf{h}_{co} \\ \mathbf{h}_{co}^T & \mathbf{h}_{oo} \end{bmatrix}, \Delta \mathbf{z} = \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{c} \\ \Delta \mathbf{x} \end{bmatrix}, \mathbf{g} = \begin{bmatrix} \mathbf{g}_c \\ \mathbf{g}_o \end{bmatrix} \quad (26)$$

$\mu$ 是一个正的位移,用于保证 $\mathbf{h}$ 的正定性,使得更新总是在下降方向。然而,尽管 $\mathbf{h}_{cc}$ 是严格正定的, $\mathbf{h}_{oo}$ 的负本征值往往个数较少且绝对值较小,非对角块 $\mathbf{h}_{co}$ 中可能会有较大的振幅,使得 $\mathbf{h}$ 有较大的负本征值,这使得 $\mu$ 的选取存在困难,因为过大的 $\mu$ 将会使优化变成最速下降法。为了除去 $\mathbf{h}$ 的所有负本征值,可以使用增广Hessian法,即求解增广Hessian矩阵的最小本征值:

$$\begin{bmatrix} 0 & \lambda \mathbf{g}^T \\ \lambda \mathbf{g} & \mathbf{h} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\lambda} \\ \Delta \mathbf{z} \end{bmatrix} = \varepsilon \begin{bmatrix} \frac{1}{\lambda} \\ \Delta \mathbf{z} \end{bmatrix} \quad (27)$$

展开得到

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \lambda^2 \mathbf{g}^T \Delta \mathbf{z} \\ (\mathbf{h} - \varepsilon \mathbf{1}) \Delta \mathbf{z} &= -\mathbf{g} \end{aligned} \quad (28)$$

是通过动态求解 $\varepsilon$ 来替代牛顿法中固定的 $\mu$ ,且在接近收敛时位移会趋于0。由于 $\mathbf{h}$ 是增广Hessian矩阵的子块,由柯西交错定理, $\varepsilon$ 小于 $\mathbf{h}$ 的最小本征值,因此能保证除去 $\mathbf{h}$ 的所有负本征值。

完全耦合优化的一个困难是对角化增广Hessian矩阵,一方面是因为 $\mathbf{h}_{co}$ 块是稠密的(尽管 $\mathbf{h}_{cc}$ 类似于哈密顿矩阵是稀疏的),另一方面是因为许多本征值聚集在谱的底端,这使得需要更多的迭代步骤。更基本的限制在于,尽管CI子空间是严格凸的,轨道子空间是近似凸的,但是两个子空间组成的空间是高度非凸的,可能会导致大量的局部极小值,这需要更大的位移来保证收敛,然而这会淹没Hessian矩阵的信息并导致很小的步长,进而使得收敛缓慢或是陷入局部极小点。对于强关联分子,这种限制会变得更加明显。

准完全耦合方法考虑CI系数和轨道之间的耦合,但不求解整个Hessian矩阵 $\mathbf{h}$ ,而是只考虑了轨道子空间中的导数信息,因为轨道子空间的维度远小于CI子空间,且CI系数能方便地通过对角化哈密顿矩阵得到更新。使用分块矩阵求逆公式,可将式25重写为

$$(\mathbf{h}_{oo} - \mathbf{h}_{co}^T \mathbf{h}_{cc}^{-1} \mathbf{h}_{co}) \Delta \mathbf{x} = -\mathbf{g}_o + \mathbf{h}_{co}^T \mathbf{h}_{cc}^{-1} \mathbf{g}_c \quad (29)$$

由于CI系数已被优化, $\mathbf{g}_c = \mathbf{0}$ ,故上式可简化为

$$\tilde{\mathbf{h}}_{oo} \Delta \mathbf{x} = \mathbf{g}_o \quad (30)$$

有效轨道Hessian矩阵 $\tilde{\mathbf{h}}_{oo} = \mathbf{h}_{oo} - \mathbf{h}_{co}^T \mathbf{h}_{cc}^{-1} \mathbf{h}_{co}$ 中包含了CI与轨道耦合信息。为了避免计算 $\mathbf{h}_{co}$ 以及 $\mathbf{h}_{oo}$ ,使用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)方法近似更新 $\tilde{\mathbf{h}}_{oo}$ ,在

第 $t$ 步迭代中, 只需要轨道梯度 $\mathbf{g}_o$ :

$$\tilde{\mathbf{h}}_{oo}^{(t)} = \tilde{\mathbf{h}}_{oo}^{(t-1)} + \frac{\mathbf{y}^{(t)}\mathbf{y}^{(t)T}}{\mathbf{y}^{(t)T}\Delta\mathbf{x}^{(t-1)}} - \frac{\tilde{\mathbf{h}}_{oo}^{(t-1)}\Delta\mathbf{x}^{(t-1)}(\tilde{\mathbf{h}}_{oo}^{(t-1)}\Delta\mathbf{x}^{(t-1)})^T}{\Delta\mathbf{x}^{(t-1)T}\tilde{\mathbf{h}}_{oo}^{(t-1)}\Delta\mathbf{x}^{(t-1)}} \quad (31)$$

其中

$$\mathbf{y}^{(t)} = \mathbf{g}_o^{(t)} - \mathbf{g}_o^{(t-1)} \quad (32)$$

只要 $\mathbf{y}^{(t)T}\Delta\mathbf{x}^{(t-1)} > 0$ , BFGS方法就能保持 $\tilde{\mathbf{h}}_{oo}$ 的正定性。由于 $\mathbf{y}^{(t)}$ 包含了一步轨道优化和一步CI优化的信息, 因此间接地考虑了CI和轨道之间的耦合。实际计算中, 可以用 $\mathbf{h}_{oo}^{(0)}$ 的对角元作为初始的 $\tilde{\mathbf{h}}_{oo}^{(0)}$ , 同时通过对方程 30加上一个小的对角常数, 保证 $\tilde{\mathbf{h}}_{oo}$ 的本征值足够正。在测试的弱关联和强关联分子中, BFGS方法都能快速收敛, 且每一步的耗时都较低。

由于扩展变分空间和构建新的哈密顿矩阵是很耗时的, 对于给定的变分空间, 可以进行多次CI优化和轨道优化, 即微迭代。若干步微迭代后进行一步宏迭代, 即重新选择行列式。虽然这样会略微降低收敛速度, 但是节省的工作量远远弥补了差距, 尤其是在电子数较多的情况下, 因为轨道优化成本只依赖于轨道数。

除了最小化变分能量, 还能通过最小化HCI总能量来优化轨道。然而, 在经过微扰校正后, 两者能量差距并不大。由于涉及到微扰能量对参数的导数, 其优化较为复杂, 这里不再赘述。

#### 2.2.4 原子核梯度

利用梯度可以优化分子几何结构, 从而获得分子的平衡结构。<sup>15</sup>二次量子化下的电子能量可表示为

$$E_{\text{elec}} = \sum_{ij} h_{ij}\gamma_{ij} + \sum_{ijkl} g_{ijkl}\Gamma_{ijkl} \quad (33)$$

其中,  $\gamma_{ij} = \sum_{\sigma} \langle \Psi | \hat{a}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{j\sigma} | \Psi \rangle$ 为一阶约化密度矩阵 (1-RDM),

$\Gamma_{ijkl} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \langle \Psi | \hat{a}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{j\sigma'}^{\dagger} \hat{a}_{l\sigma'} \hat{a}_{k\sigma} | \Psi \rangle$ 为二阶约化密度矩阵 (2-RDM),  $h_{ij}$ 和 $g_{ijkl}$ 分别为单电子积分和双电子积分:

$$\begin{aligned} h_{ij} &= \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \right) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ g_{ijkl} &= \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \psi_k(\mathbf{x}_1) \psi_l(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (34)$$

其中,  $\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{AO}} C_{\mu}^i \phi_{\mu}$ 代表分子轨道,  $\phi$ 为原子轨道,  $Z_A$ 代表 $A$ 原子核电荷,  $r_A$ 代表电子与原子核间距离,  $r_{12}$ 代表两个电子之间的距离。将式 33的电子能量对核坐标 $\{a\}$ 求导, 得到

$$\frac{dE_{\text{elec}}}{da} = \frac{\partial E_{\text{elec}}}{\partial a} + \sum_i \frac{\partial E_{\text{elec}}}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial a} + \sum_{i\mu} \frac{\partial E_{\text{elec}}}{\partial C_{\mu}^i} \frac{\partial C_{\mu}^i}{\partial a} \quad (35)$$

由于CI系数和轨道都被变分确定，因此后两项都为零。由于约化密度矩阵仅是CI系数的函数，上式可以化简并展开为

$$\begin{aligned}\frac{dE_{\text{elec}}}{da} &= \sum_{ij} \frac{dh_{ij}}{da} \gamma_{ij} + \sum_{ijkl} \frac{dg_{ijkl}}{da} \Gamma_{ijkl} \\ &= \sum_{ij} h_{ij}^a \gamma_{ij} + \sum_{ijkl} g_{ijkl}^a \Gamma_{ijkl} + \sum_{ij} U_{ij}^a (X_{ij} - X_{ji}) - \sum_{ij} S_{ij}^a X_{ij}\end{aligned}\quad (36)$$

其中， $h_{ij}^a$ 、 $g_{ijkl}^a$ 、 $S_{ij}^a$ 分别是单电子积分、双电子积分和重叠积分对 $a$ 的微分

$$\begin{aligned}h_{ij}^a &= \sum_{\mu\nu}^{\text{AO}} C_{\mu}^i C_{\nu}^j \frac{dh_{\mu\nu}}{da} \\ g_{ijkl}^a &= \sum_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{AO}} C_{\mu}^i C_{\nu}^j C_{\rho}^k C_{\sigma}^l \frac{dg_{\mu\nu\rho\sigma}}{da} \\ S_{ij}^a &= \sum_{\mu\nu}^{\text{AO}} C_{\mu}^i C_{\nu}^j \frac{dS_{\mu\nu}}{da}\end{aligned}\quad (37)$$

$X_{ij}$ 是拉格朗日乘子，定义为

$$X_{ij} = \sum_m^{\text{MO}} h_{im} \gamma_{jm} + 2 \sum_{mkl}^{\text{MO}} g_{imkl} \Gamma_{jmkl} \quad (38)$$

$U_{ij}^a$ 为轨道响应，可通过如下方程求解：

$$\frac{dC_{\mu}^i}{da} = \sum_j^{\text{MO}} U_{ij}^a C_{\mu}^j \quad (39)$$

对于CASSCF， $X_{ij} = X_{ji}$ ，故式 36中的第三项会消失，不需求解 $U_{ij}^a$ 。然而，由于HCI波函数是近似的FCI波函数，舍去这项会造成误差。降低误差的方法是引入活性空间中的轨道转动，以微扰能量优化轨道，或增大变分空间，然而前两者都会导致收敛更加困难，且效果不如后者。另外，在结构优化过程中，虽然固定的阈值 $\varepsilon_1$ 会导致组态空间发生变化，但在合理的 $\varepsilon_1$ 取值下，这种不连续性一般都可以忽略不计。

### 2.3 自适应采样组态相互作用 (ASCI)

#### 2.3.1 基本算法

自适应采样组态相互作用 (Adaptive Sampling Configuration Interaction, ASCI) 于2016年被提出，目前在Q-Chem程序包中有实现。ASCI的算法流程如下：<sup>16</sup>

- (1) 第 $k$ 步迭代时有核心空间 $\mathcal{V}_{\text{core}}^{(k)}$ ，对于其产生的所有单双激发行列式 $D_a \in \mathcal{C}^{(k)}$ ，计

算微扰振幅

$$c_a^{(k)} = \frac{\sum_{i \neq a}^{\text{core}} H_{ai} c_i^{(k)}}{E_0^{(k)} - H_{aa}} \quad (40)$$

- (2) 选取  $\mathcal{V}_{\text{core}}^{(k)} \cup \mathcal{C}^{(k)}$  中系数模最大的  $N_{tdets}$  个行列式, 组成目标空间  $\mathcal{V}_{\text{target}}^{(k)}$ 。  $N_{tdets}$  是一个可调参数。
- (3) 在  $\mathcal{V}_{\text{target}}^{(k)}$  中对角化哈密顿矩阵, 得到  $k+1$  步的基态能量  $E^{(k+1)}$ 。选取基态波函数中系数模最大的  $N_{cdets}$  个行列式, 组成  $k+1$  步的核心空间  $\mathcal{V}_{\text{core}}^{(k+1)}$ 。  $N_{cdets}$  也是一个可调参数。
- (4) 初始波函数为HF波函数。重复步骤(1)-(3), 直至能量收敛 (例如能量变化小于  $10^{-5}$  Ha)。

式 40 借鉴了FCIQMC中的虚时传播方程, 但在形式上与一阶微扰波函数是一样的 (式 16)。结果的精度主要受  $N_{tdets}$  控制,  $N_{cdets}$  也能通过控制波函数质量影响结果精度。变分能量可以通过二阶微扰理论进行校正:

$$\Delta E^{(2)} = \sum_a \frac{|\langle D_a | \hat{H} | \Psi \rangle|^2}{E_0 - H_{aa}} \quad (41)$$

式中  $\Psi$  为收敛的变分波函数。

虽然ASCI的行列式筛选方式 (式 40) 比HCI更为复杂, 但由于其表达式更精确, 且存在剪枝操作 (只保留系数较大的行列式), 因此能得到更紧凑的波函数。另外, 哈密顿矩阵的构建及对角化本身也有很高的复杂度, 其耗时往往高于筛选行列式或与之接近, 因此ASCI的这种筛选方式并不会显著降低效率, 能兼顾效率核精度。

### 2.3.2 计算策略

一些算法可以被用来提高计算效率。<sup>17</sup>一是哈密顿矩阵的构建。最直接的方法是对行列式进行双重循环, 这对于较小的空间是比较有效的, 然而由于其标度为  $O(N_{tdets}^2)$ , 当目标空间较大时就会变得低效。一种改进方法是使用残余数组。对于目标空间中的每一个行列式, 构造去除2个电子的所有行列式, 这被称为残余。将所有残余排序, 相同的残余将是紧邻的, 而产生相同残余的行列式之间有非零矩阵元 (双激发项)。对于单激发项, 再进行额外的操作去重。另一种改进方法是动态位掩码, 其方法是将空间内所有行列式的特定4位掩盖为0, 位掩码之后相同的行列式之间有非零矩阵元, 可以通过排序确定。然而遍历所有可能的4个位点的复杂度过高, 因此可以使用粗粒化的方法, 将多个位点合并为1个位点 (需要去除错误)。接近50%占据的轨道应尽量在不同的掩码上以提高效率, 因此是动态的。这两种改进方法都近似有  $O(N_{tdets} \ln(N_{tdets}))$  的标度, 当目标空间较大时比双重循环有更低的耗时, 能处理有

几千万个行列式的空间。当电子数较少时，残余数组表现更好，而当哈密顿矩阵较稀疏时，动态位掩码会有更高的效率。

比特串 (bit string) 用于储存行列式。在标准比特串中，每个自旋轨道通过一个比特表示，所有的比特通常分为 $\alpha$ 串和 $\beta$ 串。当某个自旋轨道被电子占据时，该比特就为1，反之为0。方便起见，比特数通常设为最接近的2的幂次，需要的空间为 $2N_{\text{orb}}$ 。由于大部分现代CPU在硬件中只实现了64位整数操作，当自旋轨道数量超过这个数时，多精度库的位操作将带来额外的开销。另外，较长比特串的存储、通信、操作也需要更高的成本。一种替代方案是使用电子表示，即用二进制列出电子占据的轨道，并按照轨道编号从小到大将它们拼接起来，再将 $\alpha$ 和 $\beta$ 各自的比特串连接起来。这种方法需要的空间为 $N_{\text{elec}} \log(N_{\text{orb}})$ ，最适合于电子数较少而轨道数较多的体系。另一种替代方案是差异表示，将行列式表示为相对于HF行列式改变的轨道的列表，每个轨道用二进制的编号表示。因此，这种方式所需的空间为 $N_{\text{diff}}(\log(N_{\text{occ}}) + \log(N_{\text{virt}}))$ ，适用于绝大多数行列式都是低激发的情形。

在使用一阶微扰计算行列式系数时，需要计算对角元 $H_{aa}$ 。直接计算 $H_{aa}$ 涉及到对电子对的循环求和，计算量较大。由于 $D_a$ 是在 $D_k$ 的连接空间内的，电子从 $\mathcal{K}$ 激发到了 $\mathcal{A}$ 中， $H_{kk}$ 与 $H_{aa}$ 之间绝大多数项都是相同的，而 $H_{kk}$ 可以事先计算且可复用，因此基于 $H_{kk}$ 计算 $H_{aa}$ 能大大减少计算量：

$$H_{aa} = H_{kk} - \sum_{i \in \mathcal{K}} \left( h_{ii} + \sum_{j \notin \mathcal{K}}^{\text{occ}} \langle ij || ij \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \in \mathcal{K}}^{\text{occ}} \langle ij || ij \rangle \right) + \sum_{i \in \mathcal{A}} \left( h_{ii} + \sum_{j \notin \mathcal{A}}^{\text{occ}} \langle ij || ij \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \in \mathcal{A}}^{\text{occ}} \langle ij || ij \rangle \right) \quad (42)$$

#### 2.3.3 轨道优化方法

如前所述，轨道优化可以获得更紧凑的波函数。SCI-SCF过程与CASSCF非常相似，<sup>18</sup>主要区别在于SCI波函数对于活性空间内的轨道旋转不具有不变性，这使得活性空间内的轨道旋转与CI系数之间存在耦合，这种冗余使得轨道和CI系数难以被同时优化，还带来了大量的局部极小值。ASCI-SCF采用的方法是内-外循环，即在固定轨道时优化CI系数，在固定CI系数时优化轨道，直至收敛。另外，在自洽场迭代过程中，变分空间不会改变，而是在若干步自洽场迭代后，周期性地更新变分空间。优化使用BFGS方法，且为了降低Hessian矩阵求逆的成本，仅计算其对角元作为近似。为了跳出局部极小，应选择紧凑的波函数初猜，并逐渐增加变分空间行列式数目，且可以将轨道在相邻的自旋多重度间反复优化，选取变分能量最低的轨道。数值实验表明，使用轨道优化能用少得多的行列式达到相似的精度，意味着能得到更紧凑的波函数。在一个铁卟啉分子中，ASCI-SCF比HCI-SCF使用更少的行列式获得了更低的变分能量，且成功得到了与实验一致的三重态基态。

ASCI-SCF及ASCI-SCF-PT2的解析梯度也已经被开发，<sup>19,20</sup>使其能够用于优化分

子的几何结构。其中，ASCI-SCF的梯度表达式与HCI相同。对于测试的体系，其几何结构与CASSCF的结果非常接近。这一发展使得在接近CASSCF的精度下优化大活性空间分子的几何结构成为可能。

类似于ACI-DSRG-MRPT2，ASCI-DSRG-MRPT2也被用于平衡处理较大分子的静态相关和动态相关，能够描述实际化学过程，例如并苯体系的单-三重态能隙，FeO<sup>+</sup>氧化甲烷的过渡态及势垒，以及cethrene（一种多环芳烃）的电环化反应的过渡态及势垒。 <sup>21</sup>

## 2.4 迭代组态相互作用 (iCI)

### 2.4.1 限制性静态-动态-静态 (SDS) 框架和iCI

迭代组态相互作用 (iteratice Configuration Interaction, iCI) 于2016年被提出，是一种迭代求解FCI的方法，源于是静态-动态-静态 (static-dynamic-static, SDS) 框架。 <sup>22</sup>限制性SDS框架一般包括三个维度相等（均为 $N_p$ ， $N_p$ 一般为感兴趣的态的数目，与轨道数和电子数无关）的经过收缩的子空间：初级空间、外部空间和次级空间，其中初级空间和次级空间是参考空间的子空间。限制性SDS框架首先在参考空间内处理静态相关（得到初级函数），之后在外部空间中处理动态相关（得到外部函数），最后在次级空间中处理静态相关（得到次级函数），以考虑动态相关校正带来的静态相关的变化。某一个感兴趣的态 $|\Psi_i\rangle$  ( $i \in [1, N_p]$ ) 在限制性SDS框架下的表示为

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{k=1}^{N_p} |\Psi_k^{(0)}\rangle C_{k,i} + \sum_{k=1}^{N_p} |\Xi_k^{(1)}\rangle C_{k+N_p,i} + \sum_{k=1}^{N_p} |\Theta_k^{(2)}\rangle C_{k+2N_p,i} \quad (43)$$

其中， $|\Psi_k^{(0)}\rangle$ 是参考空间 $P$ 中的收缩函数：

$$\begin{aligned} |\Psi_k^{(0)}\rangle &= \sum_{|J\nu\rangle \in P} |J\nu\rangle \bar{C}_{\nu,k}^{J,(0)} \\ P &= \sum_{J\nu} |J\nu\rangle \langle J\nu| = P_m + P_s, \quad P_m = \sum_{k=1}^{N_p} |\Psi_k^{(0)}\rangle \langle \Psi_k^{(0)}| \end{aligned} \quad (44)$$

$\bar{C}_{\nu,k}^{J,(0)}$ 代表收缩系数， $|J\nu\rangle$ 是参考空间 $P$ （维度为 $d_R$ ）中的组态函数（Configuration State Function, CSF），组态函数相比于行列式的好处是更加紧凑，且是 $\hat{S}^2$ 的本征函数。 $|\Xi_k^{(1)}\rangle$ 是将 $|\Psi_k^{(0)}\rangle$ 进行一阶微扰后得到的外部空间中的收缩函数：

$$|\Xi_k^{(1)}\rangle = Q \frac{1}{E_k^{(0)} - H_0} Q H |\Psi_k^{(0)}\rangle = \sum_{|J\nu\rangle \in Q} |J\nu\rangle \bar{C}_{\nu,k}^{J,(1)}, \quad Q = 1 - P \quad (45)$$

$\Theta_k^{(2)}\rangle$ 为Lanczos型函数:

$$|\Theta_k^{(2)}\rangle = P_s H |\Psi_k^{(0)}\rangle = \sum_{|J\nu\rangle \in P} |J\nu\rangle \bar{C}_{\nu,k}^{J(2)}, \quad P_s = P - P_m = P - \sum_{k=1}^{N_p} |\Psi_k^{(0)}\rangle \langle \Psi_k^{(0)}| \quad (46)$$

式 43 中的系数  $C_{k,i}$  通过广义本征方程确定:

$$HC = SCE \quad (47)$$

SDS保留了变分框架, 且外部函数 $|\Xi_k^{(1)}\rangle$ 和次级函数 $\Theta_k^{(2)}\rangle$ 都是与初级函数 $|\Psi_k^{(0)}\rangle$ 相对应的, 都是收缩函数, 因此哈密顿矩阵维数仅为 $3N_p$ , 与轨道数、电子数以及CSF数目都无关。因此, 这种处理也被称为次级空间增广的内部和外部收缩的单双多参考组态相互作用 (internally and externally contracted Multi-Reference Configuration Interaction with Singles and Doubles and augmented with secondary states, ixc-MRCISD+x)。事实上, 次级空间的数目不一定取 $N_p$ , 其构造方式也有其它选择, 只需要满足与初级空间关于 $H$ 正交即可。然而, 式 46 的构造具有清晰的物理意义, 显式考虑了动态相关。

iCI是在限制性SDS框架的基础上, 将式 43 得到的能量最低的 $N_p$ 个波函数作为下一步迭代的初级空间 $|\Psi_k^{(i+1)}\rangle$ , 重复SDS过程, 即迭代更新初级空间、外部空间和次级空间, 不断扩大组态空间直至收敛, 同时得到 $N_p$ 个精确的态。因此, iCI可以看作是巨大矩阵的多步部分精确对角化方法, 先得到较小部分的根, 再以此得到扩大之后的根, 直到整个矩阵都被采样。显然, 经过一次迭代后, 行列式的最高激发数会增加2, 因此,  $M$ 步迭代后的结果与MRCISD $\cdots 2M$ 的结果相近, 能快速逼近FCI极限。初始初级函数可以选HF或自然轨道, 即使是较差的HF初猜也有较好的收敛性。另外, 为了优化收缩系数, 可以增加微迭代步骤。

### 2.4.2 选择方法

由于iCI本身仍是FCI求解方法, 其计算非常昂贵, 需要使用筛选来忽略不重要的组态, 获得紧凑的参考空间 $P$ 。<sup>23</sup>iCI的筛选包括分级 (ranking) 和剪枝 (pruning) 两个步骤。在第 $k$ 步迭代中, 分级步骤计算 $P^{(k)}$ 以外的每个CSF $\{|I\mu\rangle\}$ 的分级值 $\{A_\mu^I\}$ , 大于分级阈值 $C_q$ 的CSF将被加入 $P^{(k)}$ 得到 $\bar{P}^{(k+1)}$ 。构造并对角化 $\bar{P}^{(k+1)}$ 中的哈密顿矩阵后, 可以得到 $|\bar{\Psi}^{(k+1)}\rangle = \sum_{|I\mu\rangle \in \bar{P}^{(k+1)}} \bar{C}_\mu^{I(k+1)} |I\mu\rangle$ 。在剪枝步骤中,  $|\bar{\Psi}^{(k+1)}\rangle$ 中系数绝对值小于剪枝阈值 $C_{\min}$ 的CSF将会被舍弃, 把 $\bar{P}^{(k+1)}$ 减小为 $P^{(k+1)}$ 。原始的选择性iCI中,  $A_\mu^I$ 的确定结合了HCI的积分驱动和ASCI的系数驱动 (见2.2和2.3小节):

$$A_\mu^I = \left| \frac{\sum_{J \in P^{(k)}}^{\{\varepsilon_k\}} \sum_{|\nu\rangle, |J\nu\rangle \in P^{(k)}} H_{\mu\nu}^{IJ} C_\nu^{J(k)}}{E^{(k)} - H_{\mu\mu}^{II}} \right| \geq C_q \quad (48)$$

## 2.5 迭代组态扩展 (ICE)

其中，对于轨道组态 (oCFG)  $J \in P^{(k)}$  的求和根据如下条件：

$$\max_{\nu} |\tilde{H}^{IJ} C_{\nu}^{J(k)}| \geq \varepsilon_k = \frac{1}{2} \varepsilon_{k-1} \quad (49)$$

其中， $\tilde{H}^{IJ}$  是两体哈密顿矩阵元  $\langle I\mu | H_2^2 | J\nu \rangle$  的估计上界。即先进行积分驱动的筛选，再计算近似的一阶微扰系数。 $\varepsilon_k$  经过一步迭代后减半，意味着纳入的外部oCFG空间  $Q$  会逐渐增长。通过微迭代扩大  $P^{(k)}$ ，并使用iVI方法对角化，当加入的CSF数目少于一定的比例时就停止迭代。当宏迭代的两步能量变化  $|E^{(k+1)} - E^{(k)}|$  小于阈值  $\Delta_e$  时，iCI迭代停止。

上述筛选过程存在一些不足，包括分级函数过好、 $Q$  空间的逐步扩张会增加额外的迭代等。改进的iCI筛选方法使用一个布尔函数  $f(|I\mu\rangle, J, C_{\min})$  选择  $|I\mu\rangle$ ，<sup>24</sup> 若存在  $|J\rangle \in P$  使得  $f(|I\mu\rangle, J, C_{\min})$  为真， $|I\mu\rangle$  就被选择。 $f(|I\mu\rangle, J, C_{\min})$  的定义为

1. 如果  $|I\rangle$  与  $|J\rangle$  相等或是通过单激发得到的， $f(|I\mu\rangle, J, C_{\min}) = (\max_{\nu} |H_{\mu\nu}^{IJ}| \geq C_q)$  and  $(\max_{\nu} \left| \frac{H_{\mu\nu}^{IJ}}{E_0 - H_{\mu\mu}^{II}} \right| \geq C_q)$
2. 如果  $|I\rangle$  是  $|J\rangle$  通过双激发得到的， $f(|I\mu\rangle, J, C_{\min}) = (\max_{\nu} |\tilde{H}_{\mu\nu}^{IJ}| \geq C_q)$  and  $(\max_{\nu} |H_{\mu\nu}^{IJ}| \geq C_q)$  and  $(\max_{\nu} \left| \frac{H_{\mu\nu}^{IJ}}{E_0 - H_{\mu\mu}^{II}} \right| \geq C_q)$

这种改进的筛选方法与HCI的筛选更加相似，区别在于考虑了分母。

## 2.5 迭代组态扩展 (ICE)

### 2.5.1 基本算法

迭代组态扩展 (Iterative Configuration Expansion, ICE) <sup>25,26</sup> 目前在ORCA程序包中有实现，其特征是使用了树的数据结构存储和操作组态，并对于行列式 (DET)、空间组态 (CFG) 和组态函数 (CSF) 三种多粒子基函数 (Many-Particle Basis Function, MPBF) 都进行了实现和比较。ICE的算法流程如下：

- (1) 获得初始波函数  $|\Psi^{(0)}\rangle = \{|\Phi_I^{(0)}\rangle\}$ 。初始波函数应和基态波函数有尽可能大的重叠，例如小活性空间得到的CASCI波函数。通过选择与基态正交的初始波函数 (例如有不同的空间或自旋对称性)，可以获得相应的激发态波函数。
- (2) 初始迭代。对于初始波函数中所有MPBF  $\{|\Phi_I^{(0)}\rangle\}$  的所有单双激发MPBF  $\{|\Phi_J^{(1)}\rangle\}$ ，计算其二阶微扰能量

$$E_J^{\text{PT2}} = - \sum_I \frac{\langle \Phi_I^{(0)} | H | \Phi_J^{(1)} \rangle^2}{\langle \Phi_J^{(1)} | H | \Phi_J^{(1)} \rangle - \langle \Phi_I^{(0)} | H | \Phi_I^{(0)} \rangle} \quad (50)$$

微扰能量大于一个给定阈值  $T_{\text{var}}$  的MPBF  $\{|\Phi_J^{(1)}\rangle | E_J^{\text{PT2}} \geq T_{\text{var}}\}$  将被插入树中。 $T_{\text{var}}$  控制了哪些MPBF能被加入变分空间。



(3) 后续迭代。从第2次迭代开始, 根据第 $k$ 步迭代的波函数 $|\Psi^{(k)}\rangle = \sum_I C_I |\Phi_I^{(k)}\rangle$ 产生第 $k+1$ 步迭代的MPBF集合。

(a) 筛选 $\{|\Phi_I^{(k)}\rangle\}$ 中的重要组态 $\{|\Phi_{\text{gen}}^{(k)}\rangle | C_I^2 \geq T_{\text{gen}}\}$ , 即生成子 (generator)。 $T_{\text{gen}}$ 是一个给定的阈值, 控制了生成子的数量。只有生成子的单双激发组态可能被选择。

(b) 在生成子空间中对角化哈密顿矩阵, 得到重归一化的收缩波函数及能量:

$$H_{\text{gen}} = P_{\text{gen}}^\dagger H P_{\text{gen}}, \quad P_{\text{gen}} = \sum_{I \in \text{generators}} |\Phi_I^{(k)}\rangle \langle \Phi_I^{(k)}|$$

$$H_{\text{gen}} |\tilde{\Psi}_n^{(k)}\rangle = \tilde{E}_n^{(k)} |\tilde{\Psi}_n^{(k)}\rangle$$
(51)

激发组态 $\{|\Phi_J^{(k+1)}\rangle\}$ 对第 $n$ 个态的微扰能量贡献为

$$E(n)_J^{\text{PT2},(k+1)} = - \frac{\langle \tilde{\Psi}_n^{(k)} | H | \Phi_J^{(k+1)} \rangle^2}{\langle \Phi_J^{(k+1)} | H | \Phi_J^{(k+1)} \rangle - \tilde{E}_n^{(k)}} \quad (52)$$

若对多个态感兴趣, 则使用态平均的方式计算微扰能量

$$E_J^{\text{PT2},(k+1)} = \sum_N E(n)_J^{\text{PT2},(k+1)} \quad (53)$$

总微扰能量贡献 $E_J^{\text{PT2},(k+1)}$ 大于 $T_{\text{val}}$ 的组态将被选择并加入变分空间中。

(c) 在第 $k+1$ 步的变分空间中对角化哈密顿矩阵, 得到 $|\Psi^{(k+1)}\rangle$ 。

(4) 重复步骤(3), 直至收敛, 例如生成子集合不再变化, 或是不再有新的组态被选择加入变分空间中, 亦或是能量变化 $\Delta E_n^{(k+1)} = E_n^{(k)} - E_n^{(k+1)}$ 小于一个给定值。使用二阶微扰能量对变分能量作校正时, 使用生成子的激发组态中, 未被纳入变分空间的组态的微扰能量之和, 即所谓的剩余能量。

数值计算表明,  $T_{\text{gen}}$ 和 $T_{\text{val}}$ 会共同控制能量精度。这是因为 $T_{\text{gen}}$ 会制约激发组态的激发阶数, 若取较大值, 则即使 $T_{\text{val}}$ 很小, 也无法采样到高激发组态。分析表明, 在一般范围内, 降低 $T_{\text{gen}}$ 比降低 $T_{\text{var}}$ 有更好的计算收益, 即增大相同的计算成本时, 能量精度的改善更大。因此, 对于较大分子的计算, 适当降低 $\tau = \lg \frac{T_{\text{gen}}}{T_{\text{val}}}$ 是合理的。另外, 在相同的阈值下, DET的能量误差、方差高于CFG、CSF, 随阈值的收敛速度则慢于CFG、CSF, 说明CFG、CSF波函数比DET波函数更紧凑。在使用微扰能量评估激发组态的贡献时, 单个CFG和CSF的平均贡献比DET大一至两个数量级, 而有重要贡献的组态数量则低一个数量级。由于微扰能量不具有变分性, 这使得CFG和CSF考虑微扰能量之后会有一定的负偏差, 随参数的收敛也不平滑。为了外推得到FCI能量, 一种比较好的方法是固定 $\tau$ , 此时能量误差与 $T_{\text{gen}}$ 近似有指数关系。正如HCl中那样, 总能量作为二阶微扰能量的函数, 向FCI能量线性收敛。然而, 随着 $T_{\text{gen}}$ 的减小, 能量误差将会增加。

---

作为一种截断的CI方法，SCI也存在大小不一致的问题。ICE的计算结果表明，大小不一致误差是较大系统总能量误差的主要来源。

### 3、总结与讨论

本文介绍了ACI、HCI、ASCI、iCI、ICE这5种确定性的SCI方法，通过选择FCI空间中的重要组态获得精确且紧凑的波函数，都能处理FCI无法计算的体系。它们的基本思路或多或少都与原始的CIPSI是一脉相承的，都是通过不断迭代扩大一个变分空间，每一步都要在变分空间内进行精确对角化，并从连接空间中选择重要的组态加入变分空间，直至达到给定的收敛标准。它们使用的选择方法有相似之处，但又有不同：

- (1) 选择过程基本上都分为筛选和剪枝两个部分。其中，HCI和ICE没有引入剪枝操作，变分空间是单调扩大的。
- (2) 筛选操作都依据微扰理论，可分为能量驱动、系数驱动和积分驱动，其中，积分驱动在本质上仍是系数驱动。ACI、ICE使用能量驱动，二阶微扰能量贡献较大的组态被纳入变分空间，区别在于ACI使用了简并微扰，而且阈值 $\sigma$ 控制的是总能量，而ICE的 $T_{\text{var}}$ 是针对单个组态的。ASCI使用系数驱动，选取微扰系数/变分系数中最大的 $N_{\text{tdets}}$ 个组态作为变分空间。HCI和iCI简化了系数驱动，称为积分驱动，都是将一阶微扰系数的简化形式大于阈值（ $\varepsilon_2$ 和 $C_q$ ）的组态纳入变分空间。
- (3) 剪枝操作都是系数驱动的，丢弃的是变分空间中相对不重要的组态。在ACI中，是丢弃系数最小的行列式，且剩余行列式的系数模方和应尽可能接近 $1 - \gamma\sigma$ 。在ASCI中，是保留 $N_{\text{cdets}}$ 个系数最大的行列式。在iCI中，则是丢弃系数模值小于 $C_{\text{min}}$ 的CSF。

SCI同样可以与计算激发态、轨道优化、几何优化等任务相结合，相比于FCI，主要区别在于SCI的基函数空间不完备，这会导致一系列问题，例如计算激发态时组态分布不均衡，轨道优化时CI系数和轨道系数的耦合，计算梯度时轨道响应不为零等。激发态计算可以通过态特定的方法解决，为每个态分别优化变分空间，就可以消除态之间的偏向。不同SCI方法帮助轨道优化的策略不完全相同，但大体来说，使用二阶方法、考虑CI系数和轨道系数之间的耦合可能是有效的方法。计算梯度则可以通过扩大变分空间提高精度。

SCI可以同时处理静态相关和动态相关，变分空间外组态的残余的动态相关也可以通过二阶微扰理论得到。通过改变阈值，SCI能量能外推到FCI能量。相比于多参考方法，SCI主要有如下优势：

- (1) 无需定义活性空间，不需要化学直觉，对用户来说是黑箱的，减少了人为性和任意性。

- (2) 活性空间的大小会随着轨道数和电子数而以组合数增大。
- (3) 活性空间中的很多态的能量高于补空间中的态，而补空间中的这些态即使能量较低也不会被处理，这会引入不平衡性。
- (4) 多参考方法的活性空间与几何结构有关，若要获得光滑的势能面，需要选择足够大的活性空间。而SCI能自动适应不同的静态相关。

SCI方法能在计算成本和精度之间实现平衡，对于大活性空间、强关联体系，例如Cr<sub>2</sub>的处理精度已经可以与DMRG相媲美。SCI方法已经被证明能产生足够的准确性和严谨性，可以作为更多的应用和基准研究的参考。<sup>4</sup>集成了ACI、HCI、ASCI和蒙特卡洛组态相互作用（MCCI）的程序包也已经被开发，可用于更公平地比较几种算法，以及实现新的算法。<sup>27</sup>

尽管获得了令人印象深刻的结果，SCI也存在着困难和挑战。问题的本质在于重要组态的数目也是随体系大小指数增长的，SCI只是极大地减小了系数。事实上，SCI参数的选择也是影响计算标度的重要因素。ACI虽然能通过参数控制总能量误差，但其代价就是很高的计算复杂度，ACI原文中的算例都是较小的分子和基组，就是一个佐证。若是放宽截断阈值，例如固定变分空间大小，或是根据单个组态的能量贡献/系数进行截断，这应能有效控制计算复杂度（例如多项式复杂度），但在计算较大的体系时，绝对误差就会相应放大，且放大速度可能会快于体系增长速度，一个体现就是大小不一致问题。为了解决这一难以调和的矛盾，一种可能的方案是量子计算，利用其指数加速来应对组态数目的指数增长。由于量子化学问题会导致很深的量子线路，对于预容错量子计算机而言，对分子能量的大量测量会导致难以承受的运行时间。因此，目前通常的策略是量子-经典杂化算法。最近，Robledo-Moreno等人将化学的量子计算整合到以量子为中心的超级计算架构中，使用超级计算机富岳的6400个计算节点辅助超导量子计算机，最多使用了77个量子比特。<sup>28</sup>截断的LUCJ拟设 $|\Psi\rangle = \prod_{\mu=1}^L e^{\hat{K}_{\mu}} e^{i\hat{J}_{\mu}} e^{-\hat{K}_{\mu}} |\Psi_{\text{RHF}}\rangle$ 被用来产生一系列组态，其中， $\hat{K}_{\mu}$ 是一般的单体算符， $\hat{J}_{\mu}$ 是密度-密度算符。在经典计算机上对这些组态进行组态恢复循环直至收敛，从而得到近似的基态能量。对于有挑战性的铁硫簇，这一方法产生的能量误差大于化学精度（1 kcal/mol）。尽管QSCI可能适用于一些经典方法难以采样的问题，但是其哈密顿矩阵的对角化仍需要在经典计算机上完成，因此采样子空间的大小受到经典计算机处理能力的限制。另外，QSCI相对于经典SCI方法的优势也尚不清楚。<sup>29</sup>

## 参考文献

- [1] H. Gao, S. Imamura, A. Kasagi and E. Yoshida, *J. Chem. Theory Comput.*, 2024, **20**, 1185–1192.
- [2] C. F. B. Davidson and E. R., *Phys. Rev.*, 1969, **183**, 23–30.

- [3] B. Huron, J. P. Malrieu and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 5745–5759.
- [4] J. J. Eriksen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, **12**, 418–432.
- [5] J. B. Schriber and F. A. Evangelista, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 161106.
- [6] J. B. Schriber and F. A. Evangelista, *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, **13**, 5354–5366.
- [7] J. B. Schriber, K. P. Hannon, C. Li and F. A. Evangelista, *J. Chem. Theory Comput.*, 2018, **14**, 6295–6305.
- [8] G. J. R. Aroeira, M. M. Davis, J. M. Turney and r. Schaefer, H. F., *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, **17**, 182–190.
- [9] A. A. Holmes, N. M. Tubman and C. J. Umrigar, *J. Chem. Theory Comput.*, 2016, **12**, 3674–80.
- [10] A. D. Chien, A. A. Holmes, M. Otten, C. J. Umrigar, S. Sharma and P. M. Zimmerman, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 2714–2722.
- [11] S. Sharma, A. A. Holmes, G. Jeanmairet, A. Alavi and C. J. Umrigar, *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, **13**, 1595–1604.
- [12] J. Li, Y. Yao, A. A. Holmes, M. Otten, Q. Sun, S. Sharma and C. J. Umrigar, *Phys. Rev. Res.*, 2020, **2**, 012015.
- [13] A. A. Holmes, C. J. Umrigar and S. Sharma, *J. Chem. Phys.*, 2017, **147**, 164111.
- [14] Y. Yao and C. J. Umrigar, *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, **17**, 4183–4194.
- [15] J. E. T. Smith, J. Lee and S. Sharma, *J. Chem. Phys.*, 2022, **157**, 094104.
- [16] N. M. Tubman, J. Lee, T. Y. Takeshita, M. Head-Gordon and K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.*, 2016, **145**, 044112.
- [17] N. M. Tubman, C. D. Freeman, D. S. Levine, D. Hait, M. Head-Gordon and K. B. Whaley, *J. Chem. Theory Comput.*, 2020, **16**, 2139–2159.
- [18] D. S. Levine, D. Hait, N. M. Tubman, S. Lehtola, K. B. Whaley and M. Head-Gordon, *J. Chem. Theory Comput.*, 2020, **16**, 2340–2354.
- [19] J. W. Park, *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, **17**, 1522–1534.
- [20] J. W. Park, *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, **17**, 4092–4104.
- [21] J. W. Park, *J. Chem. Theory Comput.*, 2023, **19**, 6263–6272.

- [22] W. Liu and M. R. Hoffmann, *J. Chem. Theory Comput.*, 2016, **12**, 1169–78.
- [23] N. Zhang, W. Liu and M. R. Hoffmann, *J. Chem. Theory Comput.*, 2020, **16**, 2296–2316.
- [24] N. Zhang, W. Liu and M. R. Hoffmann, *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, **17**, 949–964.
- [25] V. G. Chilkuri and F. Neese, *J. Comput. Chem.*, 2021, **42**, 982–1005.
- [26] V. G. Chilkuri and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, **17**, 2868–2885.
- [27] A. W. Prentice, J. P. Coe and M. J. Paterson, *J. Chem. Theory Comput.*, 2023, **19**, 9161–9176.
- [28] J. Robledo-Moreno, M. Motta, H. Haas, A. Javadi-Abhari, P. Jurcevic, W. Kirby, S. Martiel, K. Sharma, S. Sharma, T. Shirakawa, I. Sitdikov, R.-Y. Sun, K. J. Sung, M. Takita, M. C. Tran, S. Yunoki and A. Mezzacapo, *Chemistry Beyond Exact Solutions on a Quantum-Centric Supercomputer*, 2024, <https://arxiv.org/abs/2405.05068>.
- [29] T. Jiang, J. Zhang, M. K. A. Baumgarten, M.-F. Chen, H. Q. Dinh, A. Ganeshram, N. Maskara, A. Ni and J. Lee, *Walking through Hilbert Space with Quantum Computers*, 2024, <https://arxiv.org/abs/2407.11672>.