arXiv:2602.04420v1 [physics.chem-ph] 4 Feb 2026

UGA-SSMRPT2——一种多参考微扰理论，可准确预测多种分子系统的电子激发能

Shamik Chanda，† Pratyush Bhattacharjya，† Avijit Sen，‡ 和 Sangita Sen*, †

†印度科学教育与研究学院加尔各答分校化学科学系，莫汉普尔，纳迪亚-*741246*，西孟加拉邦，印度

‡*Syamaprasad*学院物理系，加尔各答-*700026*，西孟加拉邦，印度

电子邮箱：sangita.sen@iiserkol.ac.in

摘要

UGA-SSMRPT2 是 Mukerjee态特定多参考耦合簇理论（MkMRCC）的无自旋微扰类比方法，已知它能够成功构建尺寸广延且无侵入态的解离曲线。本研究表明，UGA-SSMRPT2 也是一种准确且计算成本低的激发能计算框架。对于基准测试电子激发态电子结构理论时常用的绝大多数 $\pi \rightarrow \pi^*$、 $n \rightarrow \pi^*$、电荷转移、价层-里德堡和里德堡激发态，该方法都能达到接近化学精度的结果。我们的结果表明，UGA-SSMRPT2 的激发能与 EOM-CCSD 和／或成熟的理论最佳估计值相差不超过 0.20 电子伏特，且其表现常常优于 NEVPT2、CASPT2 和 MCQDPT 等常用的多参考微扰理论方法，同时通常只需较小的活性空间。其态专属形式避开了众所周知的侵入态问题，并且无需使用经验参数

例如 CASPT2 中的 IPEA 位移。本研究提出 UGA-SSMRPT2 是一种稳健且可扩展的方法，可用于模拟具有挑战性的电子激发态。

引言

准确预测低能电子激发仍是理论化学中的一项核心挑战。激发态决定了分子在光伏[1,2]、发光二极管[3,4]、光催化[5]和光生物过程[6,7]中的光学及光物理行为，并在技术应用中发挥重要作用。例如，电荷转移（CT）[8]态被有意用于有机光伏[9]、非线性光学材料[10]（如推拉型染料）、有机场效应晶体管[11]（通过能带对齐）以及有机发光二极管（OLED）发光体中。然而，要准确描述这些CT激发，既需要准确处理电子相关，也需要纳入长程交换。此外，有机发色团单元通常属于中等大小的体系，具有共轭结构和杂原子；这两者通常都会增加计算成本，并且往往导致多参考特征。里德伯态涉及向高度弥散轨道的激发，在光谱学和光电离动力学中至关重要，常作为连接束缚激发与电离连续谱的中间态。这些态通常包含单激发、双激发、里德伯激发和电荷转移激发的复杂混合，因此需要电子结构方法以均衡的精度和可行的计算成本捕捉静态和动态相关。基准测试在评估和校准这些方法方面发挥了关键作用。尽管实验光谱数据丰富，但通常得到的是宽广的溶液相谱带和0–0跃迁能，而非垂直激发能；若不进行振电和溶剂建模，便难以直接比较。只有少数情形下才能从实验中提取垂直激发能，通常是小型双原子分子。因此，理论基准已成为标准，可提供一致的分子几何结构和基组。

运动方程耦合簇系列（EOM-CCSD、EOM-CCSDT）[12–14]、相关但部分采用微扰处理的方法系列（CC2、CC3）[15–17]以及代数图解构造系列（ADC(2)、ADC(3)、ADC(4)）[18,19]，因其在单激发主导体系中的基准精度而广受认可。然而，无论是其高昂的计算标度（N^6–N^7），还是单参考框架本身的局限性，都限制了它们在扩展的 π共轭体系或强关联体系中的应用，而这类体系占有机发色团的大多数。含时密度泛函理论（TD-DFT）[20–25]虽然效率极高，且对价态[26,27]通常可达到$\sim$00.30电子伏特的平均绝对误差，但由于局域交换-相关核的局限性和绝热近似[23,33,34]，难以处理长程电荷转移[28–30]（CT）和里德伯激发[31,32]。即使是现代程分离杂化泛函[35,36]和双杂化泛函[37]，虽改善了渐近行为，却引入了依赖于体系的参数，且在多参考情形下仍不够一致。与此同时，与TD-DFT相比，ADC(2)和CC2方法在激发能方面的误差更为一致。它们的计算标度为 $\mathcal{O}(N^5)$，可常规用于多达 $\sim$100 个原子的体系，并且通常能够将价层激发能预测在与实验或高水平理论基准[38–42]相差 $\sim$0 0.10—0.20电子伏特的范围内。在密度泛函理论框架内，Δ采用最大重叠方法（MOM）[43]的自洽场方法能够通过显式轨道弛豫[44,45]处理复杂的电子激发，但代价是开壳层态会出现自旋污染。另一种新方法是多组态对密度泛函理论（MC-PDFT）[46]；初步基准测试[47–49]表明，MC-PDFT在价态、里德伯态和电荷转移态的激发能预测方面，可达到与完备活性空间微扰理论（CASPT2）[50]相当的精度，同时计算成本显著更低。泛函依赖性仍是所有基于DFT的方法面临的一项挑战。

多参考（MR）或多组态波函数理论[51–53]能够同时描述静态和动态电子相关，因此广泛用于描述激发态并提供高质量参考数据。这些方法建立在多组态——

自洽场（MCSCF）框架之上，最常见的是完全活性空间自洽场（CASSCF）[54–56]。该方法能够准确描述活性空间内的静态相关，并平等对待单激发和多重激发组态，但会忽略动态相关。后者可通过 CASSCF 后处理方法加以恢复，例如多参考组态相互作用（MRCI）、[57] 多参考耦合簇（MRCC）[58–72] 或多参考微扰理论（MRPT）。[73–97] 这些方法构成多参考相关理论系列；若动态相关的理论 Ansatz 从各个模型函数出发进行激发，则称为非收缩方法；若直接从 CASSCF 态出发进行激发，则称为收缩方法。[63] 尽管 MRCI 和 MRCC 等非微扰方法具有基准级精度，但其计算成本限制了它们在小型和中型体系中的应用。相比之下，MRPT2 将多组态参考与二阶微扰修正相结合，提供了一种成本更低的替代方案，其计算成本通常低于作为基础的 CASSCF。虽然态的绝对能量通常不够准确，但主要具有光谱学和化学意义的能量差往往能够达到足够的精度。

最具影响力的多参考微扰理论二阶（MRPT2）形式包括 CASPT2,[50,74] N电子价态微扰理论（NEVPT2）、[80–82] 多组态准简并微扰理论（MCQDPT2）、[75] 以及 Mukherjee 的态特定多参考微扰理论（SSMRPT2/Mk-MRPT2）。[91,92,94–97] 另一种框架——多组态微扰理论（MCPT）——[83,84] 将多参考微扰理论的概念扩展到了通用多参考起始点。CASPT2,[73] NEVPT2[80] 和 MCQDPT2[75] 在最简单的版本中均为态特定理论，但也存在多态扩展形式，例如多态完全活性空间二阶微扰理论（MS-CASPT2）、[85] 扩展多态 CASPT2（XMS-CASPT2）、[86] 扩展动态加权CASPT2（XDW-CASPT2）、[87] 准简并N电子价层态微扰理论（QD-NEVPT2）[88] 以及扩展多组态准简并微扰理论（XMCQDPT2）。[98] 然而，只有 NEVPT2 在态特定和多态版本中都具备无侵入态和大小一致的特性（QD-

NEVPT2）。[88] NEVPT2 有多种变体——部分收缩（PC-NEVPT2），又称完全内部收缩（FIC-NEVPT2）、强收缩（SC-NEVPT2）[81,82]以及非收缩（UC-NEVPT2）。收缩程度较低的版本通常因纳入更多微扰态而具有更高精度。CASPT2 和 MCQDPT2 的 X 版本也采用部分去收缩以提高精度。采用基于福克算符的哈密顿量划分的 CASPT2 面临三个经典难题：[99–101] (i) 能量分母过小导致侵入态发散；(ii) 简并附近的态混合和根翻转；(iii) 开壳层与闭壳层零阶哈密顿量之间的不平衡。实用的修正方法——能级位移、[101,102] 电离势电子亲和势（IPEA）[103]修正，以及多态（MS、XMS 或 XDW）形式——能够提高稳定性，但会引入参数，并损害形式上的尺寸广延性。静态-动态-静态微扰理论（SDS-PT2）[104] 旨在类似于 CASPT2 的框架中避免任意能级位移。基于莫勒-普莱塞（MP）[105]/埃普斯坦-内斯特（EN）[106,107] 划分的 MCQDPT2 提高了态特异性，但仍易受侵入态影响，且不具备严格的大小广延性。在驱动相似性重整化群（DSRG）框架内，也发展出了其他动态加权多态多参考微扰理论形式；[108] 随后，研究人员对态平均DSRG-MRPT2方法的垂直激发能进行了基准测试。[109] NEVPT2 的优势在于采用戴尔哈密顿量[110] （二体H_0），而非 CASPT2 和 MCQDPT2 中有效的单体 H_0，从而确保能量分母为正，使该理论不受侵入态影响，并严格满足尺寸广延性。尽管 NEVPT2 往往会略微高估电荷转移态的激发能，但其强收缩和部分收缩变体（SC- 和 PC-NEVPT2）在价层激发中的平均绝对误差通常接近 0.1 电子伏特。[111] CASPT2 已成为研究激发态应用最广泛的多参考方法，尤其适用于中等大小的发色团、[112–120]过渡金属配合物、[121,122] 光生物发色团、[123,124] 电荷转移体系、[48,125] 以及广泛研究的染料，例如氟硼二吡咯[126] 和铁基配位配合物。[127–129] 由于具有显著的

先进的算法与实现。

Mukherjee及其合作者首创的SSMRPT2[91,92,94–97]是一种非常成功但探索较少的多参考微扰理论。它是Mukherjee态特定多参考耦合簇（SS-MRCC或Mk-MRCC）[61–68]理论的微扰类比；该理论采用类似单体Fock算符的 H_0，并保留了母理论在形式上的严谨性、大小广延性、无侵入态特性和明确的态特异性，同时具备多参考微扰理论的效率。由于具有无侵入态特性，SSMRPT2的优势主要体现在构建势能曲线（PEC）方面。[94–97]本研究将这一探索拓展至电子激发能的计算，并表明，相较于CASPT2（迄今最常用于计算激发能的多参考微扰理论），SSMRPT2采用小得多的活性空间也能准确计算激发能。

过去二十年来，大量基准测试工作建立了可靠的理论最佳估计（TBE）。[38–42, 130–137]可通过统计量评估理论方法与精心选择和整理的分子“测试集”的基准值之间的吻合程度，统计量包括平均偏差（MD）、平均绝对偏差（MAD）、均方根偏差（RMSD）、标准偏差（σ）、最大绝对偏差（Max $|\Delta|$）、皮尔逊相关系数（R）和决定系数（R^2）。相关定义见支持信息（SI）。在各个基准数据库中，Thiel数据集[130,132,138]仍然最具影响力。2008年，Thiel及其同事报告了28种有机分子（$\sim$90 个激发态）的 $\sim$160 理论最佳估计（TBE），其中单重态数据主要由CASPT2/TZVP得出，三重态数据则主要由CC3/TZVP得出。[130] 2010年，他们使用aug-cc-pVTZ数值更新了数据集，并也将CC3作为单重态的标准方法，从而揭示了CASPT2显著的基组依赖性。[132] Gonz´alez及其合作者[139]指出，在双-ζ 水平下，不采用IPEA位移的CASPT2误差最小；而三重和四重-ζ 基组则受益于采用IPEA $= 0.25$。然而，对于较大的分子和过渡金属配合物，IPEA位移可能导致激发能系统性偏高，这凸显了它具有经验性且依赖于具体体系。这一点

对于CASPT2的实际应用至关重要，因为IPEA的选择会直接影响定量可靠性。[103] Loos和Jacquemin开展的后续基准研究扩展了测试集的化学多样性，并采用选定组态相互作用（CI）[140,141] 和高水平耦合簇（CC）方法提出了TBE：对于最多含三个非氢原子的体系，采用选定CI[140]；对于含四个非氢原子的体系，采用CCSDTQ[142–144]；对于含5–10个非氢原子的体系，采用CCSDT[13,145,146]。他们的“登山式”基准测试结合了包含数百万个行列式的选定CI计算与近乎完整的CI参考数据（最高达到CCSDTQP），为18种小型CNOH分子的110个单重态和三重态价层及里德堡态提供了几乎精确的激发能。[41]之后的一项后续研究[42] 采用CC3、CCSDT-Q或选定CI计算，报告了另外27种含4–6个非氢原子的有机发色团的TBE。这些结果表明，CCSDTQ与FCI几乎无法区分（MAD$\sim$0.01电子伏特），而CC3和CCSDT-3等迭代三重激发方法的MAD接近0.03电子伏特。相比之下，ADC(3)往往会对ADC(2)的结果过度修正，[147] 准确性较不稳定。后续研究进一步证实了这些结论。Schwabe和Goerigk[148] 以CC3数据替代实验参考值，建立了作为含时密度泛函理论（TDDFT）验证事实标准的基准。Watson等人（2013）证明，CCSDT-3和CC3,[149] 得出的激发能几乎完全相同；Nooijen及其同事则分析了CC3与CCSDT-3之间的细微差异。[150] Dreuw及其合作者证实，ADC(3)的表现并不总是优于CC3,[18]；Kannar和Szalay则补充提供了采用TZVP和aug-cc-pVTZ基组的CCSDT基准。[134,135] 在所有情况下，CC3之后的改进都微乎其微——例如，乙烯中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能分别为8.37电子伏特（CC3/TZVP）、8.38电子伏特（CCSDT/TZVP）和8.36电子伏特（CCS-DTQ/TZVP），差异小于0.01电子伏特。综上，这些结果确立了CC3作为激发态基准测试的实用金标准。Sarkar等人最近将NEVPT2/aug-cc-pVTZ和CASPT2/aug-cc-pVTZ与Loos等人的TBE进行基准比较，[41,42]涵盖35种小型有机分子的284个激发态（174个单重态、110个三重态；206个价层态、78个里德堡态；78 $n \rightarrow \pi^*$，9个双激发态），结果表明，采用标准IPEA位移的FIC-CASPT2和PC-NEVPT2均能以较小的误差给出可靠的垂直激发能，

误差几乎一致，分别为 ∼00.11 和 0.13 电子伏特。[111] 这补充了先前对单参考方法的基准测试结果，并表明，对于以单激发为主导的态，CASPT2、ADC(2) 和 EOM-CCSD 的可靠性相当。多参考态仍然面临重大挑战。

本研究将幺正群适配态特定多参考微扰理论（UGA-SSMRPT2）的激发能与 EOM-CCSD[12] 及高精度垂直激发能（TBE）[41,42,133,137] 进行基准比较，考察了多种体系——其中包括取自 Thiel 等人[130,132] 和 Loos 等人[41,42,111] 测试集的体系，以及若干额外的电荷转移（CT）体系——结果表明，该方法使用比传统多参考微扰理论变体更小的活性空间，即可达到接近化学精度的水平（∼00.10–0.20 电子伏特）。本文其余部分安排如下：第二节介绍 UGA-SSMRPT2 的理论框架和工作方程；第三节说明计算细节和基准测试方案，并讨论结果及比较分析；第四节总结主要发现，并探讨可能的理论改进。

UGA-SSMRPT2 理论

第 k 个态的 CASSCF 波函数写作：[54]

$$|\Psi_k^0\rangle = \sum_{\mu=1}^{n_{\mathrm{CAS}}} |\phi_\mu^0\rangle c_{\mu k}^0, \tag{1}$$

其中，$|\Phi_\mu^0\rangle$ 为组态态函数（CSF），$c_{\mu k}^0$ 为其展开系数。该展开自然涵盖活性空间内的单重、双重及更高阶激发，因此能够严格处理静态相关，并平等地描述 n 重激发态和单激发态。组态相互作用系数 $c_{\mu k}^0$ 的相对大小可直接用于诊断多参考特征。然而，CASSCF 并未包含动态相关，因此必须通过 CASSCF 后关联处理加以补充。

UGA-SS　　多参考微扰理论2[96,97,151] 源自幺正群适配态　　-

特定多参考耦合簇（UGA-SSMRCC 或 UGA-MkMRCC）[65–68] 形式体系，是 Mukherjee 的 SSMRCC（MkMRCC）的无自旋版本。[61,62] UGA-MRCC理论家族还包括多态变体，例如酉群适配开壳层耦合簇（UGA-OSCC）、[69] 酉群适配态通用多参考耦合簇（UGA-SUMRCC）、[70–72] 酉群适配准福克多参考耦合簇（UGA-QFMRCC）。[71,72] 在这一 UGA框架中，CSF（组态态函数） ϕ_ν^0特指 Gel'fand态，[65]其自旋适配通过图形酉群方法（GUGA）[?] 来指定。

一般而言，精确相关态可表示为态特定波算符作用于式 1 中定义的完全活性空间自洽场参考态:

$$|\Psi_k\rangle \ = \Omega|\Psi_k^0\rangle \ = \sum_\mu \Omega|\phi_\mu^0\rangle c_{\mu k}^0. \tag{2}$$

在 UGA-MRCC 理论中，算符 Ω 的非收缩形式定义为:

$$\Omega \ = \textstyle\sum_\nu \Omega_\nu \ = \displaystyle\sum_\nu \{e^{T_\nu}\}|\phi_\nu^0\rangle\langle\phi_\nu^0|, \tag{3}$$

其中，$\{\phi_\nu^0\}$ 是具有适当自旋和空间对称性的酉群适配组态态函数，$\{T_\nu\} = \sum\{T_\nu^l\}$是自旋无关的簇算符，它们将 ϕ_ν^0激发至所有可能的自旋无关虚函数 $\{\chi_\nu^l\}$。簇算符 $\{T_\nu\}$ 相对于核心（所有 ϕ_ν^0s 共有的闭壳层部分）正规序排列，因此，如果这些轨道在该 ϕ_ν^0中为单占据态，簇算符中可以包含活性轨道湮灭算符。UGA-SSMRCC 的 Ansatz 是态特定的，因此其形式为

$$|\Psi_k\rangle = \Omega_k|\Psi_k^0\rangle = \sum_\mu \{e^{T_\mu}\}|\phi_\mu^0\rangle c_{\mu k}^0, \tag{4}$$

对于特定的 k，其中波算符是 $\{T_\mu\}$ 算符的指数，该指数整体再次相对于以核心为真空呈正规序，从而允许簇

算符彼此对易。

在微扰类比方法 UGA-SSMRPT2 中， H_0 被定义为如下构造的多分区福克算符，

$$H_0^{\mu} = \sum_{p,q} \tilde{f}_{\mu p}^{\ q} = \sum_{p,q} [f_{cp}^{\ q} + \sum_{u_d \in \mu} \left(2\, V_{pu_d}^{\ qu_d} - V_{pu_d}^{\ u_d q}\right) + \sum_{u_s \in \mu} V_{pu_s}^{\ qu_s}],$$

其中， f_c 表示对所有 $\phi_\mu s$均通用的核福克算符。指标 p， q 是一般轨道指标，但应属于同一“类别”，即非活性空穴（i， j， ...）、非活性粒子（a， b， ...）或活性轨道（u， v， ...）；其中，在给定模型函数中， u_d和 u_s分别指双占据和单占据活性轨道 ϕ_μ。 V 表示由空间轨道指标标记的二体积分。因此，零阶哈密顿量H_0 是类别对角的，与多参考框架中的 Møller–Plesset[105] 分区方式非常相似。在 SA-SSMRPT2 理论中， [94,95] 的 H_0 取为对角形式，而 ϕ_μ^0 的簇算符则相对于该模型函数中最大的闭壳层部分按正规序排列。在这一框架下，人们研究了类似 Møller–Plesset（MP）和 Epstein–Nesbet（EN）的分区方式。[95] Sen 等人[96]比较了 UGA-SSMRPT2 与 SA-SSMRPT2 在理论上的相似之处和差异。

仅考虑薛定谔方程中包含式（4）所给试探波函数的一级项，UGA-SSMRPT2 工作方程的一般形式可写为:

$$\langle\chi_\mu^l|H|\phi_\mu^0\rangle c_\mu^0 + \langle\chi_\mu^l|\{\overbrace{H_0 T_\mu^{(1)}}\}|\phi_\mu^0\rangle c_\mu^0 - \sum_\nu \langle\chi_\mu^l|\{\overbrace{T_\mu^{(1)} W_{\nu\mu}}\}|\phi_\mu^0\rangle c_\mu^0 + \sum_\nu \langle\chi_\mu^l|\{T_\nu^{(1)} - T_\mu^{(1)}\}|\phi_\mu^0\rangle H_{\mu\nu} c_\nu^0 = 0 \quad (5)$$

其中，$|\chi_\mu^l\rangle$ 是自旋无关激发算符 $\{E_\mu^l\}$ 作用所生成的自旋无关激发态组态态函数，该算符相对于公共核函数按 $|\chi_\mu^l\rangle = \{E_\mu^l\}\,|\phi_\mu^0\rangle$进行正规序排列。因此，簇算符为 $T_\mu = \sum_l t_\mu^l \{E_\mu^l\}$，而 $W_{\nu\mu}$ 是 H_0 在模型函数 μ 与 ν之间散射时的任意闭合分量。推导过程及其他细节可参见相关文献。[96,97,151] 该推导确保簇振幅的分母

保持无侵入态，而工作方程的连通性则确保尺寸广延性。Maitra 等人等人[65] 在 UGA-SSMRCC 的背景下，于第 IIE 和 IIF 节清楚地阐述了这两个方面；正如 Sen 等人所讨论的，类似的论证也适用于 UGA-SSMRPT2。[97] 希尔伯特空间多参考耦合簇和多参考微扰理论这一类理论源于 Jeziorski-Monkhorst Ansatz，其一项显著缺点是能量不具有活性轨道旋转不变性。UGA-SSMRPT2 也存在同样的问题，不过与势能面相比，这一问题对激发能的影响较小。我们的应用采用了伪正则轨道。

特别是对于 UGA-SSMRPT2，方程（5）可重新整理，将振幅值表示为

$$t_\mu^l(\mu) = \frac{H_\mu^l + \{\overbrace{H_0 T_\mu^{(1)}}\}_\mu^l - \sum_{\nu\neq\mu} \{\overbrace{T_\mu^{(1)} W_{\nu\mu}}\}_\mu^l + \sum_{\nu\neq\mu} \left\{T_\nu^{(1)}\right\}_\mu^l H_{\mu\nu} \frac{C_\nu^0}{C_\mu^0}}{E_{\mathrm{CAS}} - H_{ll}^0 + H_{\mu\mu}^0 - H_{\mu\mu}} \tag{6}$$

其中，$t_\mu^l(\mu)$ 中的记号 (μ) 表示 $t_\mu^l(\mu)$ 是算符 $\{E_\mu^l\}$ 作用于 $|\phi_\mu^0\rangle$时得到的振幅。类似地，$\{T_{(1)\nu}\ \}_\mu^l = \langle\chi_\mu^l|t_\nu^l(\mu)\{E_\nu^l\}|\phi_\mu^0\rangle$。

由于差值 $H_{\mu\mu}^0 - H_{\mu\mu}$ 预期较小，且完全活性空间自洽场能 E_{CAS} 与 H_{ll}°充分分离，因此只要合理选择活性空间，分母便保持无侵入态。然而，对于能量更高的激发态，活性空间的选择会越来越困难，而且初始 Hartree-Fock 轨道也越来越难以为这一选择提供良好的初始猜测。因此，如果目标是非常高能的态，侵入态可能会再次出现。

方程（5）可用于求解变量集 $\{t_\mu^{l\,(1)}\}$。随后可构造二阶有效哈密顿量 $\tilde{H}_{\mu\nu}^{[2]}$，如下：

$$\tilde{H}_{\mu\nu}^{[2]} = H_{\mu\nu} + \sum_l H_{\mu l}\, t_\nu^{l^{(1)}}, \tag{7}$$

其中，上标 [2]表示包含了截至二阶的所有贡献。

未弛豫 能量定义为 $\tilde{H}_{\mu\nu}^{[2]}$ 相对于零阶

完全活性空间自洽场波函数的期望值，全文均以 ⟨UGA-SSMRPT2⟩ 表示，

$$\langle \text{UGA-SSMRPT2} \rangle = E^{[2]}_{unrelaxed} = \sum_{\mu\nu} c^{(0)}_{\mu}\, \tilde{H}^{[2]}_{\mu\nu}\, c^{(0)}_{\nu}. \tag{8}$$

UGA-SSMRPT2 还通过定义所谓的弛豫 能量，允许动态相关效应与静态相关效应之间发生耦合。该能量通过对有效哈密顿量进行对角化获得，

$$\sum_{\nu} \tilde{H}^{[2]}_{\mu\nu}\, c_{\nu} = E^{[2]}_{\text{relaxed}}\, c_{\mu}. \tag{9}$$

在本文余下部分中， $E^{[2]}$ 弛豫 量称为 UGA-SSMRPT2 能量。随后使用更新后的系数 $\{c_\mu\}$ 重新计算振幅$\{t^l_\mu\}$，从而得到弛豫振幅。通过嵌套迭代过程，直到组态相互作用系数和微扰振幅均达到自洽。UGA-SSMRPT2 和 ⟨UGA-SSMRPT2⟩ 也简称为 SSMRPT2 和 ⟨SSMRPT2⟩ 。

由于 UGA-SSMRPT2 中的簇振幅未进行收缩，变量组的数量 $\{\mathrm{t}^l_\mu\}$ 随模型函数的数量 $\{\phi_\mu\}$线性增长，即为 n_{CAS}。每组变量中的变量数量通常也会随着活性轨道数量的增加而增加。正如文献[72,152–157] 中所讨论的，采用不完备模型空间并对簇振幅的选取进行适度修改，是降低这种标度的一种方法。在我们的实现中，我们只保留 CASSCF 系数高于用户定义阈值的模型函数；这是一种粗略但有效的方式，可用于消除不必要的模型函数。振幅方程本身的计算成本较低，其标度大致为 N^5 ；其中，最昂贵的项（假设 $n_a > n_i > n_u$）的标度为$n_i^2 n_a^3$ ，这里的 n_i、 n_u 和 n_a 分别表示非活性核心轨道、活性轨道和非活性虚轨道的数量。然而，当活性轨道和模型函数的数量非常多时，由于需要与二体和三体约化密度

矩阵（约化密度矩阵，RDM）进行收缩，二体和三体有效哈密顿量分量的构造会变得计算成本极高，其标度分别为 $n_{CAS}^2 n_u^4$ 和 $n_{CAS}^2 n_u^6$。这里， n_{CAS} 自身的标度为n_u！尽管内收缩态专属理论中工作方程的形式计算标度相近（根据具体公式为 N^5或 N^6），且每个态的变量数量会随 n_u增加，但与 UGA-SSMRPT2 不同，变量组的数量不会增加，因此具有一定的计算优势。对于 FIC-CASPT2 而言，四阶约化密度矩阵的构造通常被认为是最大的计算瓶颈，也是许多近似方法和代码优化的重点。[158,159] 类似的成本改进也可以应用于 UGA-SSMRPT2。

与其他 MRPT2 方法相比，UGA-SSMRPT2 具备所有理想特性：无需经验位移即可避免侵入态（不同于 CASPT2），保持尺寸一致性和广延性（不同于 MCQDPT2、MRCI），因此能够对价层、里德伯、 $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ 和电荷转移态进行均衡处理。其幺正群适配可确保严格的自旋适配，而态专属形式则避免了强多参考情形下的根翻转问题。此外，UGA-SSMRPT2 在构造上允许依据 H_0的质量和参考描述进行系统性改进。虽然该方法可通过调整 H_0 的定义或微扰阶数实现系统性改进，但正如本研究所示，采用多分区有效单体福克算符作为 H_0，并使用最小化学相关活性空间，即可在二阶下获得准确的激发能。随着活性空间增大而实现的系统性改进，指的是在趋近物理相关的最小活性空间时，减少因模型空间不足而产生的误差；这并不意味着不加区分地将活性空间扩大到超出最小化学相关流形的范围。

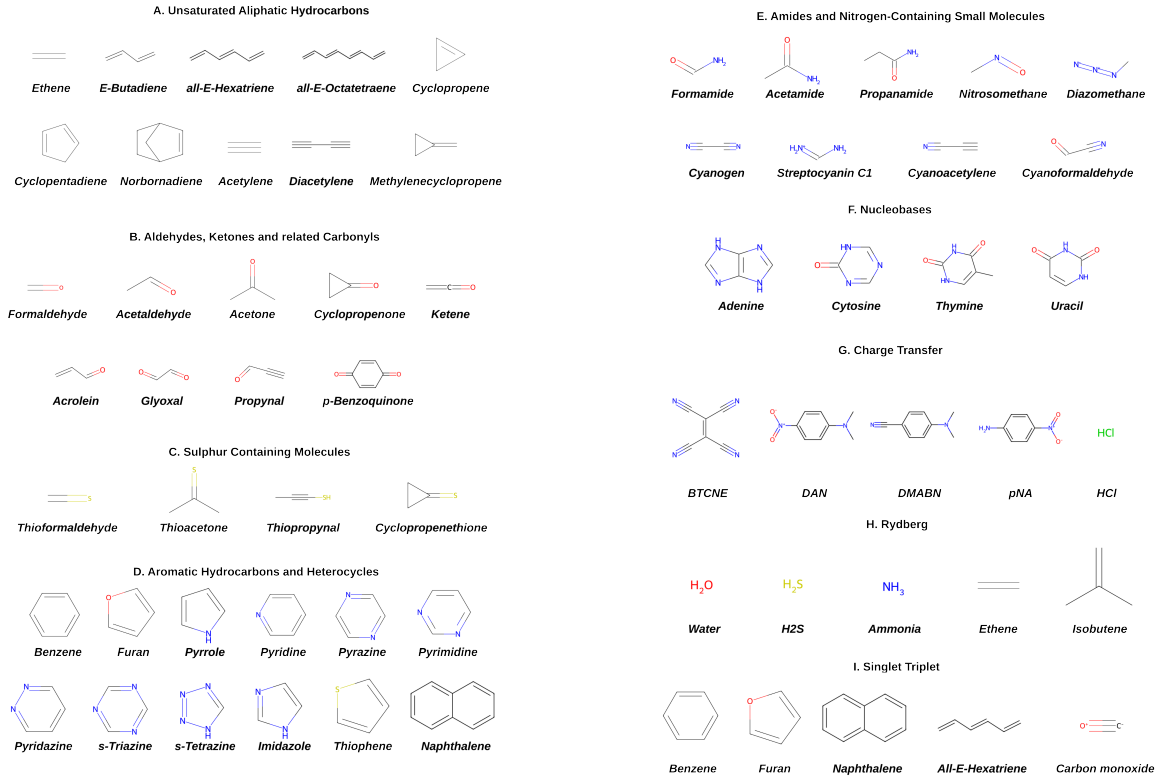


图 1：本研究中的分子测试集。

结果与讨论

UGA-SSMRPT2 代码是一个与 GAMESS-US 对接的独立软件包。[160] Thiel 集的分子几何结构取自 Thiel等人的补充材料，[130] 而 Loos 集、里德伯系统、一氧化碳和氯化氢的结构则取自 QUEST 数据库。[136] 电荷转移（CT）复合物 B–TCNE 和 DMABN 的几何结构采用文献中的数据，[161,162] 而 pNA 和 DAN 的结构则依据文献[163]，使用 Gaussian 09 在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平下优化得到。H_2O、H_2S、NH_3, 和乙烯的里德伯激发采用 aug-cc-pVTZ 基组，异丁烯则采用 aug-cc-pVDZ 基组。电荷转移激发能使用 cc-pVDZ 基组计算，但氯化氢除外，其采用 aug-cc-pVTZ。其余所有激发均使用 def2-TZVP 基组计算，一氧化碳除外，其采用 aug-cc-pVTZ。基组依赖性

对于低能价层激发通常较小（<0.1 电子伏特），[130,132] 尽管表现出价层–里德伯混合的态可能显示出更大的变化；对于此类情况，我们将在相关部分进行明确讨论。所有计算均在 C_1 对称性下进行，即未利用点群对称性，以便平等地处理所有态。CASSCF 、NEVPT2 和 CASPT2 计算使用 ORCA 6.0.1,[164] 完成，而 MCQDPT2 计算使用 GAMESS-US 完成。EOM-CCSD 激发能使用 Q-Chem 6.0.1 的试用版本获得。[165]

该测试集由一组化学性质多样的分子和激发态组成，分为九类（A–I）：（A）不饱和烃，（B）羰基化合物，（C）硫类似物，（D）芳香烃和杂环化合物，（E）酰胺和富氮化合物，以及（F）核碱基；此外还包括（G）供体–受体（D–A）和分子内短程（SR）电荷转移（CT）体系，（H）具有弥散电子密度的里德伯态，以及（I）具有多参考特征的单重态–三重态对。A–F组涵盖了48个中小型发色团中与光学最相关的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 激发（图1），其中包括来自Thiel等人[130] 的28个基准分子，以及来自QUEST 数据库的20个体系。[133] G–I组从QUEST[41,133] 和Truhlar–Gagliardi基准中额外加入了24个体系，涵盖芳香族、脂肪族和含杂原子体系中的典型电荷转移、里德伯和单重态–三重态激发。总计评估了72个垂直激发，并在表1中汇总了相对于EOM-CCSD的各方法结果。苯、呋喃、萘和全-E-己三烯这四个单重态同时属于A–F类和I类，因此共有68个不同的电子激发：54个价层激发（28 $n \rightarrow \pi^*$、26 $\pi \rightarrow \pi^*$）、5个电荷转移态和9个里德伯态，涵盖59个单重态和9个三重态（5个价层激发和4个里德伯激发）。这一选择涵盖了理论和实际应用中具有重要意义的所有主要激发类别——局域激发、弥散激发和强相关激发。UGA-SSMRPT2同样能够处理单重态和三重态流形。由于低能激发态在光谱学、光物理学和光电功能中具有核心重要性，本文重点考察了这些态。电荷转移态和里德伯态对微扰方法提出了特殊挑战，因为涉及弥散轨道的侵入态可能使展开失稳，除非在构造工作方程时采取特别措施。

在这类方法中，如果不以特殊方式构造工作方程，涉及弥散轨道的侵入态可能会使展开失稳。无需使用能级位移即可避免侵入态，是Mukherjee 多参考态特定方法的主要优势之一[62]，而结果也体现了这种稳健性。

对于电子激发态的多参考处理，恰当选择活性空间至关重要，这需要从底层的单参考 SCF 计算中选取一部分分子轨道。由于不存在唯一或普遍最优的方案，活性空间选择必然依赖化学和物理直觉，而系统化自动协议的开发仍是一个活跃的研究领域。[166–168] 通常会采用两种相辅相成的策略：基于能量的方法选择准简并占据轨道和虚轨道；基于现象的方法则针对直接参与特定物理过程（例如某类电子激发）的轨道。[169,170] 在实际应用中，对于较大的体系，基于能量的选择可能因轨道重排以及缺乏明确的能量截断而变得模糊；相比之下，基于现象的选择为激发态计算提供了更透明且具有化学依据的框架。本研究根据自然轨道占据数和轨道特征分析，采用了结合基于能量与基于现象两种方法的协议来选择活性空间。对于每个目标电子态，所有直接参与主要激发通道的轨道（例如 $\pi \rightarrow \pi^*$）均纳入最小化学相关活性空间；而主要具有 σ/σ^*或弥散里德堡特征的轨道则予以排除，除非观察到它们与价轨道发生显著混合。通过明确监测系统性扩充活性空间时 CASSCF 激发能的稳定性，对候选活性空间进行评估。

作为一个典型示例，补充材料中的表S6报告了采用逐步扩大的活性空间（从 CAS(2,2) 到 CAS(4,8)）计算得到的 E-丁二烯 $1\,^1B_u$和 $2\,^1A_g$态的激发能。众所周知，丁二烯的低能激发态主要由价层 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发构成。具体而言，

最高占据分子轨道−1、最高占据分子轨道和最低未占分子轨道均具有明显的 π/π^* 特征，因此自然可采用 CAS(4,3) 进行描述。通过系统地识别与 σ^* 轨道在能量上交错的其他 π^* 虚轨道，并依据轨道特征分析，明确将其换入活性空间，从而确保所有扩大的活性空间仍局限于价层π/π^* 流形。在相对较小的活性空间（如 CAS(4,4)）中，完全活性空间自洽场激发能可能看似合理，但只有纳入完整的价层 π/π^* 流形（对应 CAS(4,6)–CAS(4,8) 范围内的活性空间）， $1\,^1B_u$ 态和 $2\,^1A_g$态才能实现收敛。

Thiel等人[132] 或Loos等人[133]在基准研究中采用了更大的活性空间，纳入了额外的 σ 和弥散轨道，以达到近似全组态相互作用精度；然而，这些轨道主要贡献于动态相关效应。正如后文还将讨论的，与CASPT2不同，使用最小活性空间时，SSMRPT2和NEVPT2在平衡静态和动态相关方面表现最佳。此外，鉴于UGA-SSMRPT2随活性空间大小增长而急剧增加的计算开销，最小且具有化学相关性的价层轨道组是实用之选。通过微扰理论框架纳入动态相关后，激发能得到稳定，这一结果使我们确信该选择是足够的。本研究所考虑的所有体系最终采用的活性空间汇总于表1。我们指出，尽管UGA-SSMRPT2在形式上不具有关于活性轨道旋转的不变性，但已有研究表明，采用局域化分子轨道时，它在解析意义上具有大小一致性；这对描述势能面尤为重要。本研究使用GAMESS-US中实现的态平均CASSCF计算所得到的伪正则轨道。[160] 在我们以往关于势能曲线的研究中，已详细讨论轨道选择、大小一致性和大小广延性的作用。[96,97]

采用新开发的 UGA-SSMRPT2 方法以及强收缩 NEVPT2，计算了所有类别（A–I）的垂直激发能，并列于表1中

（SC-NEVPT2）、完全内收缩CASPT2（FIC-CASPT2）和 MCQDPT2。我们不将这些成熟的多参考微扰理论方法视为基准，而是将其作为重要的比较对象，以便更全面地评估 UGA-SSMRPT2 的准确性和效率。在所有情况下，均采用相同的完全活性空间自洽场参考波函数，并依据上述方案选择活性空间。所选 CAS空间及相应的 CASSCF 激发能也列于表1中。为确保数值稳定性，并均衡描述基态与激发态，采用最低两个单重态（S_0 和 S_1）进行态平均，而最低三重态（T_1）则不进行态平均。随后，将所得激发能直接与相同基组下的 EOM-CCSD 数据进行比较；对于以单激发特征和动态相关为主的体系，后者可提供可靠的参考。选择 EOM-CCSD（尽管其结果并非总是完美）作为主要基准方法，是为了保持一致性，因为它使我们能够以受控的方式完成所有基准计算。相关情况下将讨论与 EOM-CCSD 的偏差。文献中的理论最佳估计（TBE）也列于表1中。若所考察的理论方法之间存在歧义或出现意外分歧，我们将讨论这些估计。值得注意的是，即使采用紧凑的活性空间，UGA-SSMRPT2 仍表现稳健，其准确性可媲美采用较大活性空间的 CASPT2，以及采用双体 H_0 的 NEVPT2。

表1：所选测试集 的垂直激发能（单位：电子伏特），比较完全活性空间自洽场、.SSMRPT、<SSMRPT>、MCQDPT、SC-NEVPT2、FIC-CASPT2、EOM-CCSD和TBE。最佳理论估计值取自 [a]文献132、 [b]文献133、 [c]文献161、 [d]文献163、 [e]文献162、 [f]文献41和[g]文献171

分子	态	CAS	完全活性空间自洽场	SSMRPT	⟨SSMRPT⟩	MCQDPT	SC-NEVPT2	FIC-CASPT2	EOM-CCSD	TBE
A. 不饱和脂肪烃										
乙烯	$^1B_{1u}$ ($\pi \to \pi^*$) 2,2	9.04		8.47	8.46	7.91	8.12	7.77	8.33	7.80[a]、7.93[b]
E-丁二烯	^1B_u ($\pi \to \pi^*$) 4,4	7.24		6.43	6.46	6.22	6.26	5.87	6.56	6.18[a]、6.22[b]
全-E-己三烯	^1B_u ($\pi \to \pi^*$) 6,5	6.28		5.31	5.35	5.11	5.20	4.84	5.57	5.10[a], 5.37[b]
全-E-辛四烯	^1B_u ($\pi \to \pi^*$) 2,4	5.47		4.65	4.66	4.31	4.49	4.07	4.92	4.66[a]、4.78[b]

Continued on next page

分子	态	CAS	完全活性空间自洽场	SSMRPT	⟨SSMRPT⟩	MCQDPT	SC-NEVPT2	FIC-CASPT2	EOM-CCSD	TBE
环丙烯	$^1B_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 4,3	7.24	6.86	6.80	6.54	6.63	6.36	6.87	6.68[a]、6.68[b]
环戊二烯	$^1B_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 4,4	6.28	5.60	5.64	5.22	5.42	5.04	5.71	5.55[a], 5.54[b]
降冰片二烯	$^1A_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 4,4	5.78	5.61	5.63	5.18	5.40	4.97	5.66	5.37[a]
乙炔	$^1\Sigma_u^-$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 4,5	7.67	7.48	7.46	7.11	7.30	6.91	7.27	7.10[b]
丁二炔	$^1\Sigma_u^-$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 4,4	5.99	5.31	5.33	4.74	5.38	4.44	5.46	5.33[b]
亚甲基环丙烯 $^1B_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 4,5		4.21	4.67	4.67	4.27	4.45	3.95	4.69	4.28[b]
B. 醛、酮及相关羰基化合物									
甲醛	$^1A_2$ (n $\rightarrow \pi^*$) 2,7	3.67	4.06	4.02	3.59	3.81	3.48	3.96	3.88[a], 3.98[b]
乙醛	$^1A''$ (n $\rightarrow \pi^*$) 6,4	4.20	4.58	4.52	4.29	4.48	4.09	4.39	4.31[a]
丙酮	$^1A_2$ (n $\rightarrow \pi^*$) 6,6	4.71	4.41	4.36	4.25	4.48	4.12	4.46	4.38[a], 4.47[b]
环丙烯酮	$^1B_1$ (n $\rightarrow \pi^*$) 6,5	5.47	4.31	4.31	3.87	4.31	3.73	4.56	4.26[b]
烯酮	$^1A_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 4,6	4.28	3.88	3.83	3.68	3.89	3.58	3.99	3.85[b]
丙烯醛	$^1A''$ (n $\rightarrow \pi^*$) 8,8	4.10	3.87	3.82	3.62	3.85	3.50	3.92	3.78[b]
乙二醛	^1A_u (n $\rightarrow \pi^*$) 6,6	3.70	2.91	2.88	2.30	3.12	2.17	3.01	2.88[b]
丙炔醛	$^1A''$ (n $\rightarrow \pi^*$) 8,8	4.35	3.93	3.90	3.72	4.00	3.64	3.95	3.80[b]
p-苯醌	$^1B_{1g}$ (n $\rightarrow \pi^*$) 8,6	3.45	2.84	2.70	1.57	2.49	1.52	3.07	2.74[a], 2.82[b]
C. 含硫分子									
硫代甲醛	$^1A_2$ (n $\rightarrow \pi^*$) 4,3	2.26	2.30	2.34	2.15	2.27	2.04	2.29	2.22[b]
硫代丙酮	$^1A_2$ (n $\rightarrow \pi^*$) 6,6	3.19	2.55	2.59	2.42	2.61	2.37	2.62	2.53[b]
硫代丙炔醛	$^1A''$ (n $\rightarrow \pi^*$) 8,6	2.10	2.03	2.07	1.95	2.10	1.81	2.15	2.03[b]
环丙烯硫酮	$^1A_2$ (n $\rightarrow \pi^*$) 6,6	3.86	3.48	3.50	3.31	3.48	3.17	3.52	3.41[b]
D. 芳香烃和杂环化合物									
苯	$^1B_{2u}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 6,6	7.03	5.18	5.20	4.29	4.84	3.98	5.20	5.06[a], 5.06[b]
呋喃	$^1B_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 4,3	7.25	6.61	6.54	6.04	6.54	6.11	6.66	6.32[a], 6.37[b]
吡咯	$^1B_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 6,6	5.69	6.56	6.57	5.86	6.44	6.11	6.38	6.57[a], 6.26[b]
吡啶	$^1B_1$ (n $\rightarrow \pi^*$) 8,6	5.06	5.05	5.08	4.82	4.69	3.94	5.19	4.59[a], 4.95[b]
吡嗪	$^1B_{3u}$ (n $\rightarrow \pi^*$) 4,6	7.12	4.44	4.44	3.80	3.81	2.70	4.34	4.13[a]、4.15[b]
嘧啶	$^1B_1$ (n $\rightarrow \pi^*$) 8,8	5.10	4.51	4.46	4.07	4.55	3.99	4.65	4.43[a], 4.44[b]
哒嗪	$^1B_1$ (n $\rightarrow \pi^*$) 8,8	5.05	3.89	3.93	3.65	4.09	3.54	4.05	3.85[a], 3.83[b]
均三嗪	$^1A_1''$ (n $\rightarrow \pi^*$) 8,7	5.23	5.08	5.06	4.77	4.47	3.17	4.91	4.70[a], 4.72[b]
均四嗪	$^1B_{3u}$ (n $\rightarrow \pi^*$) 6,8	7.18	2.60	2.64	1.10	1.90	1.02	2.66	2.46[a], 2.47[b]
咪唑	$^1A'$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 8,8	5.95	6.81	6.84	6.62	6.85	6.46	6.74	6.25[a], 6.41[b]
噻吩	$^1A_1$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 4,3	7.01	6.10	6.07	5.39	5.93	5.41	6.21	5.64[b]
萘	$^1B_{2u}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 4,3	6.10	4.46	4.43	4.03	4.26	3.82	4.40	4.82[a]、4.90[b]
E. 酰胺和含氮小分子									
甲酰胺	$^1A''$ (n $\rightarrow \pi^*$) 4,8	5.86	5.75	5.76	5.53	5.74	5.45	5.71	5.55[a]、5.65[b]

Continued on next page

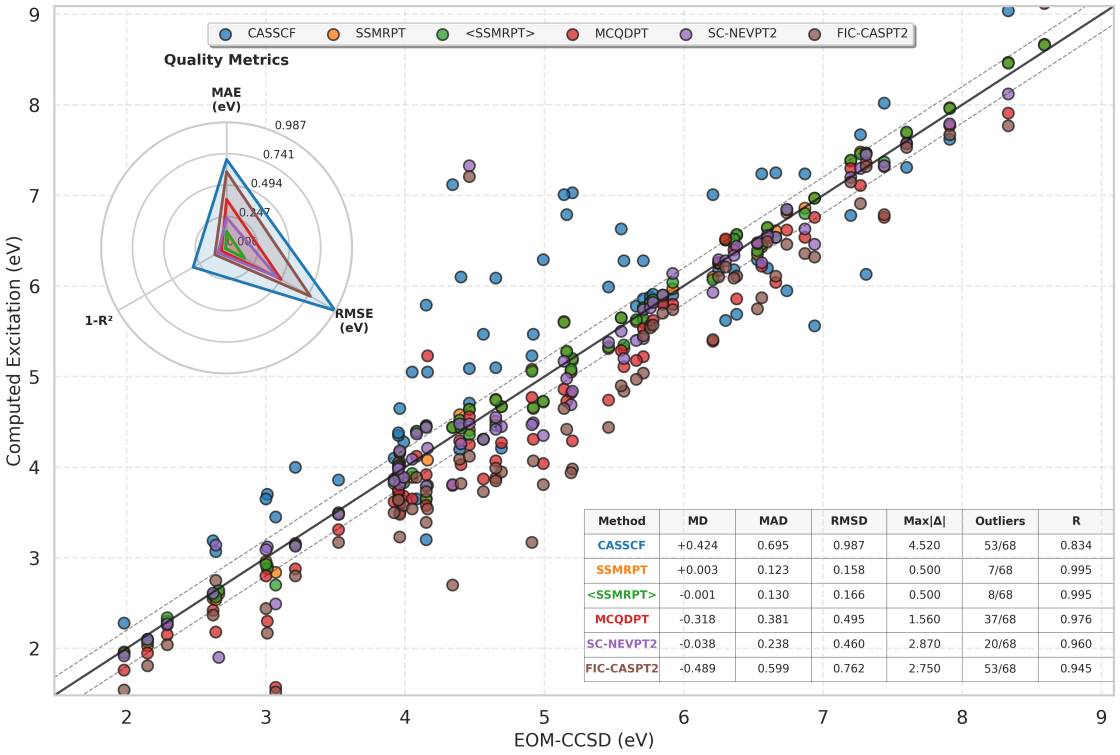
分子	态	CAS	完全活性空间自洽场	SSMRPT	⟨SSMRPT⟩	MCQDPT	SC-NEVPT2	FIC-CASPT2	EOM-CCSD	TBE
乙酰胺	$^1A''$ ($n \rightarrow \pi^*$)	4,8	5.88	5.82	5.82	5.57	5.76	5.54	5.76	5.62[a]
丙酰胺	$^1A''$ ($n \rightarrow \pi^*$)	4,8	5.91	5.84	5.85	5.62	5.82	5.57	5.78	5.65[a]
亚硝基甲烷	$^1A''$ ($n \rightarrow \pi^*$)	8,7	2.28	1.96	1.95	1.76	1.92	1.54	1.98	1.96[b]
重氮甲烷	$^1A_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	6,6	4.00	3.16	3.14	2.88	3.13	2.80	3.21	3.14[b]
氰	$^1\Sigma_u^-$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	8,8	6.29	6.35	6.39	6.47	6.48	5.75	6.53	6.39[b]
链花青 C1	$^1B_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	4,3	8.02	7.32	7.37	6.76	7.33	6.79	7.44	7.13[b]
氰乙炔	$^1\Sigma_u^-$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	8,7	5.90	5.97	6.04	5.80	6.14	5.74	5.92	5.80[b]
氰基甲醛	$^1A''$ ($n \rightarrow \pi^*$)	8,8	4.38	4.05	4.02	3.75	3.98	3.64	3.95	3.81[b]
F. 核碱基										
腺嘌呤	$^1A'$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	2,2	6.63	5.65	5.65	5.29	5.50	4.90	5.55	5.25[a]
胞嘧啶	$^1A'$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	2,2	6.29	4.72	4.73	4.04	4.35	3.81	4.99	4.66[a],4.83[g]
胸腺嘧啶	$^1A'$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	2,2	6.79	5.27	5.28	4.73	4.98	4.42	5.16	5.20[a]
尿嘧啶	$^1A''$ ($n \rightarrow \pi^*$)	2,2	7.01	5.61	5.60	4.86	5.17	4.65	5.14	5.00[a]
G. 电荷转移										
BTCNE	$^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	2,2	3.20	3.65	3.65	3.58	3.79	3.39	4.15	3.59[c]
DAN	$^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	2,2	5.05	4.08	3.80	5.23	4.21	3.54	4.16	3.94[d]
DMABN	$^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	2,2	6.09	4.75	4.74	3.88	4.42	3.85	4.65	4.72[e]
pNA	$^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	2,2	5.79	4.46	4.45	3.92	4.44	3.73	4.15	4.39[f]
HCl	$^1\Pi$ (电荷转移)	6,5	7.62	7.97	7.96	7.77	7.79	7.67	7.91	7.84[f]
H. 里德伯										
水	$^1B_1(n \rightarrow 3s)$	6,8	7.31	7.69	7.70	7.58	7.57	7.53	7.60	7.62[f]
	$^3B_1(n \rightarrow 3s)$	6,8	6.78	7.38	7.39	7.30	7.20	7.15	7.20	7.21[f]
H_2S	$^1B_1(n \rightarrow 4s)$	6,8	6.17	6.25	6.26	6.26	6.29	6.10	6.25	6.27[f]
	$^3A_2(n \rightarrow 4p)$	6,8	5.82	5.89	5.90	5.80	5.90	5.70	5.85	5.81[f]
NH_3	$^1A_2(n \rightarrow 3s)$	6,8	6.20	6.64	6.65	6.53	6.56	6.49	6.60	6.59[f]
	$^3A_2(n \rightarrow 3s)$	6,8	5.62	6.51	6.51	6.52	6.28	6.21	6.30	6.31[f]
乙烯	$^1B_{3u}(\pi \rightarrow 3s)$	2,2	6.13	7.47	7.47	7.36	7.45	7.32	7.31	7.45[f]
	$^3B_{1u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	2,2	5.09	4.64	4.64	4.56	7.33	7.21	4.46	4.55[f]
异丁烯	$^1A_1(\pi,\ 3p_x)$	4,4	5.56	6.97	6.97	6.76	6.46	6.32	6.94	7.01[f]
I. 单重态–三重态对										
苯	$^1B_{2u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	6,6	7.03	5.18	5.20	4.29	4.84	3.98	5.20	5.06[a]
	$^3B_{2u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	6,6	4.65	4.16	4.17	3.50	4.18	3.23	3.96	4.12[a]
呋喃	$^1B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$	4,5	7.19	6.70	6.68	6.04	6.48	5.95	6.66	6.32[a]
	$^3B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$	4,5	3.65	4.39	4.40	4.12	4.37	3.89	4.08	4.17[a]
萘	$^1B_{3u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	4,3	6.10	4.46	4.43	4.03	4.26	3.82	4.40	4.82[a]
	$^3B_{3u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	4,3	3.65	2.96	2.93	2.80	3.09	2.44	3.00	3.11[a]

Continued on next page

分子	态	CAS 完全活性空间自洽场	SSMRPT	⟨SSMRPT⟩	MCQDPT	SC-NEVPT2	FIC-CASPT2	EOM-CCSD	TBE
全-E-己三烯	$^1B_u(\pi \rightarrow \pi^*)$	6,5	6.28	5.31	5.35	5.11	5.20	4.84	5.57	5.10[a]
	$^3B_u(\pi \rightarrow \pi^*)$	6,5	3.07	2.54	2.57	2.18	3.14	2.75	2.64	2.69[a]
CO	$^1\Pi(n \rightarrow \pi^*)$	6,5	9.25	8.67	8.66	9.12	9.99	9.48	8.59	8.54[f]
	$^3\Pi(n \rightarrow \pi^*)$	6,5	6.18	6.46	6.52	6.40	6.34	6.09	6.36	6.41[f]

将各种方法计算的激发能与 EOM-CCSD 进行比较的奇偶图（图2）揭示了多参考方法之间明显的性能层级。UGA-SSMRPT2 和 <UGA-SSMRPT2> 表现出近乎完美的线性关系（$R = 0.995$, R^2 =0.99）、可忽略的偏差（平均偏差 MD $= 0$ 电子伏特）和极小的离散度（平均绝对偏差 MAD $= 0.12$–0.13 电子伏特，均方根偏差 RMSD= 0.16 电子伏特），几乎所有数据点与对角线的差值都在 ± 0.25 电子伏特以内。MCQDPT 和 SC-NEVPT2 表现出轻微的负偏差（MD 分别为 =-0.32 和 -0.04 电子伏特）和较大的离散度（$R = 0.98$ 和 0.96, $R^2 = 0.95$ 和 0.92，RMSD=0.50 和 0.46）；FIC-CASPT2 则表现出更明显的低估（MD =–0.49 电子伏特）和更大的离散度（RMSD =0.76 电子伏特, R=0.94 和 R^2=0.89）。CASSCF 的表现最差，具有较大的正偏差（MD $= +0.42$ 电子伏特）、较高的方差（RMSD $= 0.99$ 电子伏特）和较弱的相关性（R^2 =0.70）。所有计算得到的统计量均列于表 2。相应的有符号误差直方图（图3）证实了这些趋势：SSMRPT 类方法产生尖锐、对称且以零为中心的分布，印证了其标准差极小σ （$\sim$0.16–0.17 电子伏特）。MCQDPT 和 NEVPT2（$\sigma \sim$0.38–0.46 电子伏特）呈现中度左移的分布。FIC-CASPT2 的分布范围更广（$\sigma = 0.59$ 电子伏特），且有明显的负偏差；而 CASSCF 的分布最宽，并向右偏移（$\sigma = 0.99$ 电子伏特）。箱线图统计结果（图4）进一步凸显了 SSMRPT 方法的优异稳健性：误差中位数接近零，四分位距较窄（IQRs $\sim$0.20 电子伏特），且仅有两个中度离群值（尿嘧啶，0.47 电子伏特；BTCNE，0.50 电子伏特）。相比之下，MCQDPT 和 NEVPT2 表现出明显的负偏差（中位数分别为 -0.27 和 -0.05 电子伏特）和更大的离散度（四分位距分别为 0.34 和 0.28 电子伏特），且各有四个离群值。FIC-CASPT2 的分布则更

宽（四分位距 $= 0.48$ 电子伏特），有六个离群值，并存在系统性低估（中位数 $= -0.49$ 电子伏特）。CASSCF 表现出明显的高估（中位数 $= +0.39$ 电子伏特），方差在所有方法中最大（四分位距 $= 0.79$ 电子伏特；最大偏差 $= +4.5$ 电子伏特），且有三个离群值。总的来说，这些结果证实，相较于 EOM-CCSD 参考数据，SSMRPT2 类方法具有高精度和极小的系统误差。



Method	MD	MAD	RMSD	Max|Δ|	Outliers	R
CASSCF	+0.424	0.695	0.987	4.520	53/68	0.834
SSMRPT	+0.003	0.123	0.158	0.500	7/68	0.995
<SSMRPT>	-0.001	0.130	0.166	0.500	8/68	0.995
MCQDPT	-0.318	0.381	0.495	1.560	37/68	0.976
SC-NEVPT2	-0.038	0.238	0.460	2.870	20/68	0.960
FIC-CASPT2	-0.489	0.599	0.762	2.750	53/68	0.945

图 2：68 个激发的相关性图，比较所有多参考微扰理论与 EOM-CCSD，误差棒设为 0.25 电子伏特

同时还考察了文献中的理论最佳估计（TBE）。Thiel 等人[130] (2008)的 TBE-1 数据集针对单重态，主要源自使用 Molcas 6.4 进行的精心优化的 MS-CASPT2/TZVP 计算，或采用大基组的耦合簇（CC）计算；在适当情况下，还辅以多参考组态相互作用（MRCI）、多参考微扰（MRMP）和 CC3/TZVP 结果。在后续研究中，Thiel 等人[132] (2010)通过报告单重态的 TBE-2 数值改进了其基准数据。这些数值主要定义为 CC3/aug-cc-pVTZ 激发能，但在 CC3/TZVP 表明单激发特征低于 80% 的情况下除外。对于这些强多参考情形，则采用 MS-CASPT2/aug-cc-pVTZ 数据。

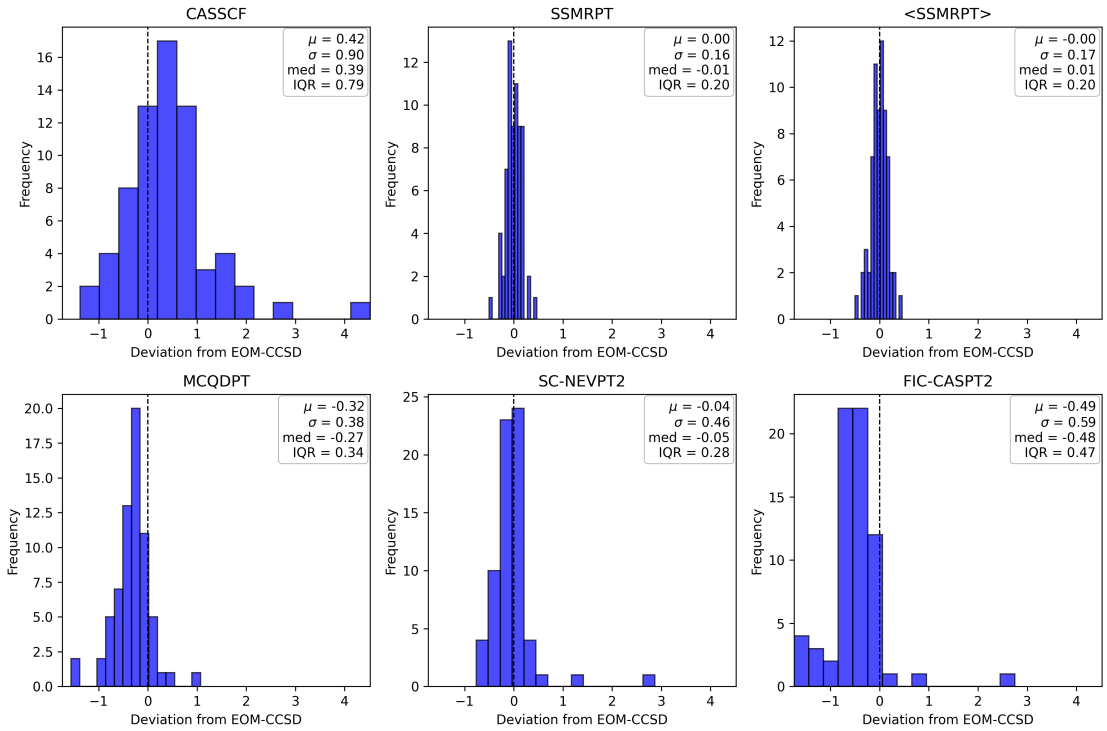


图3：Si　　gned误差直方图，针对全部多参考微扰理论与EOM-CCSD的68个激发

作者指出，MS-CASPT2 对活性空间的定义偶尔表现出敏感性，并且在某些体系中表现不稳定。在另外少数情况下，则保留 MRCI 或 MRMP 能量作为 TBE-2。关于方法选择和数据集构建的全面讨论，参见 Thiel 等人[130,132]。QUEST 数据库中的 TBE（Loos 和 Jacquemin 等人）[41,42,133,137] 来源于 CCSDT、CCSDTQ，甚至采用大基组的全组态相互作用（FCI）等高水平方法。这些数据可作为对 UGA-SSMRPT2 和 EOM-CCSD 准确性的独立交叉验证，尤其适用于二者存在分歧的情况。比较 UGA-SSMRPT2、MC-QDPT、SC-NEVPT2、FIC-CASPT2、EOM-CCSD 和 TBE 的相关性图，以及全部原始数值数据，均见补充信息，汇总图则见图 5。

表2：相对于EOM-CCSD，全部68个激发的激发能误差（单位：电子伏特）的统计分析。MD：平均偏差，MAD：平均绝对偏差，RMSD：均方根偏差，Max|Δ|：最大绝对偏差，IQR：四分位距，R：皮尔逊相关系数，R^2：决定系数。

方法	MD	平均绝对偏差	均方根偏差	标准差	中位数	Q1	Q3	IQR	Max|Δ|	离群值	R	R^2
完全活性空间自洽场	+0.424	0.695	0.987	0.987	0.390	-0.093	0.695	0.788	4.52	53	0.834	0.696
SSMRPT	+0.003	0.123	0.158	0.159	-0.005	-0.103	0.100	0.202	0.50	7	0.995	0.991
⟨**SSMRPT**⟩	-0.001	0.130	0.166	0.167	+0.005	-0.100	0.100	0.200	0.50	8	0.995	0.990
MCQDPT	-0.318	0.381	0.495	0.382	-0.270	-0.483	-0.140	0.342	1.56	37	0.976	0.953
SC-NEVPT2	-0.038	0.238	0.460	0.462	-0.050	-0.240	0.040	0.280	2.87	20	0.960	0.922
FIC-CASPT2	-0.489	0.599	0.762	0.589	-0.485	-0.733	-0.257	0.475	2.75	53	0.945	0.893
TBE-2	-0.136	0.186	0.237	0.196	-0.135	-0.240	-0.025	0.215	0.60	17	0.992	0.984

我们继续按类别逐一讨论，重点关注相对于 EOM-CCSD 误差大于 0.25 电子伏特的态。当 EOM-CCSD 值与实验值和最佳理论估计值显著偏离时，我们会将这些值纳入考量。对 A-F 组中 48 个分子的统计调查表明，UGA-SSMRPT2 在光学能隙方面表现出色。除非特别说明，文中报告的 UGA-SSMRPT2 数值均指弛豫变体。 <UGA-SSMRPT2> （未弛豫）值通常与弛豫值相差不超过 0.05 电子伏特。对于 S_1-S_0 能量，UGA-SSMRPT2 方法相对于 EOM-CCSD 的平均绝对偏差（MAD）为 0.12 电子伏特。绝对误差 |Δ|中，7/48 个离群值在∼0.20 电子伏特以内，4/48 个离群值在 0.25 电子伏特以内（图2），另有 1/48 个离群值在 0.27 电子伏特以内。<UGA-SSMRPT2> 相对于 EOM-CCSD 的平均绝对偏差也为 0.12 电子伏特；绝对误差中，6/48 个离群值在 0.20 电子伏特以内，4/48 个离群值在 0.25 电子伏特以内，2/48 个离群值在 0.26 电子伏特以内。p-苯醌的 UGA-SSMRPT2 值与 <UGA-SSMRPT2> 值相差 0.14 电子伏特，表明静态和动态相关之间存在强耦合。未弛豫的 <UGA-SSMRPT2> 值与 EOM-CCSD（$|\Delta| = 0.37$ 电子伏特）吻合不佳，而弛豫值则在误差棒范围内（$|\Delta|$=0.23 电子伏特）。排除五个持续出现的离群值（全-E-己三烯、辛四烯、胞嘧啶、尿嘧啶和对苯醌）后，平均绝对偏差降至 0.09 电子伏特，没有偏差超过 0.25 电子伏特；对 43 个分子而言，平均偏差为 $= 0.01$ 电子伏特，均方根偏差为 $= 0.11$ 电子伏特。这种吻合程度令人瞩目，尤其是此前采用 TDDFT/B3LYP/cc-pVTZ 的研究报告称，同一数据集的平均绝对偏差通常约为 0.26

电子伏特。A-F 组中 MCQDPT2、FIC-CASPT2 和 SC-NEVPT2 相对于 EOM-CCSD 的平均绝对偏差分别为 0.43、0.65 和 0.19 电子伏特。采用更优 H_0 的 SC-NEVPT2，其平均绝对偏差与 UGA-SSMRPT2 相当。

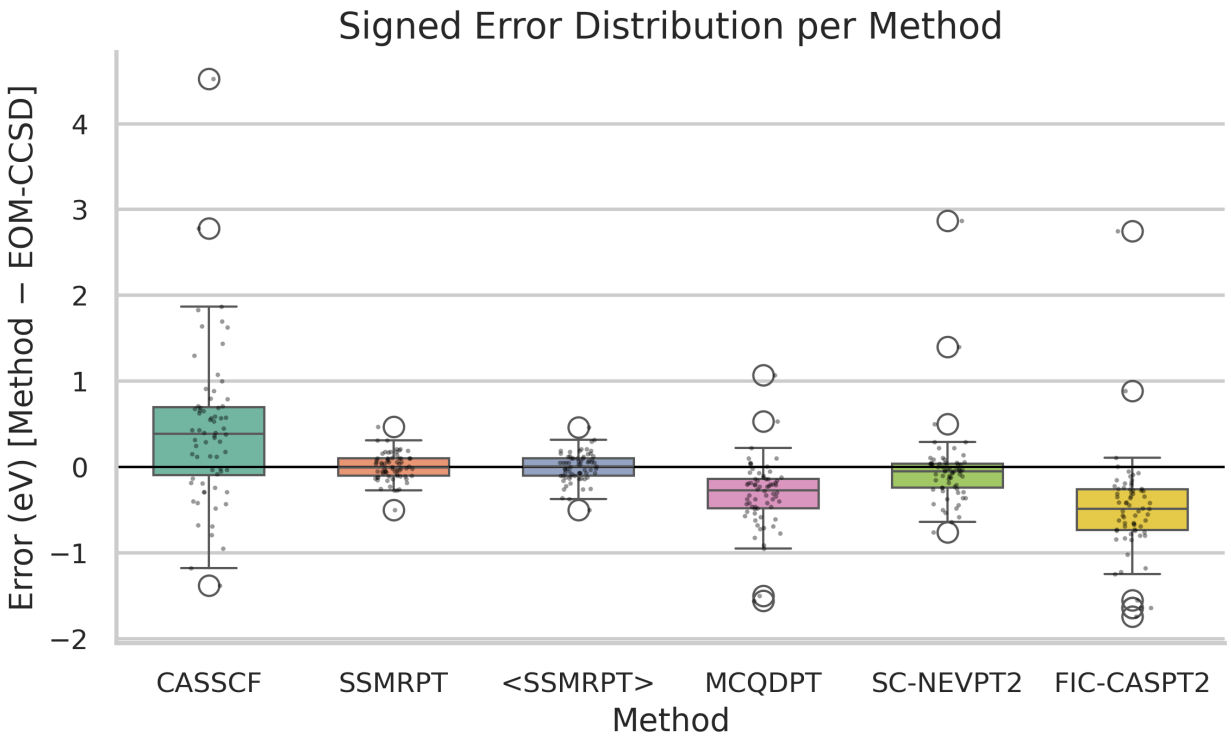


图4：各种波函数方法带符号误差（$E_{\text{method}} - E_{\text{EOM-CCSD}}$）的箱线图。箱体表示四分位距（IQR）和中位数，须线延伸至1.5×IQR，圆圈表示离群值。

尿嘧啶始终是离群值，其最大绝对偏差为 $|\Delta| = 0.47$电子伏特。对于全-*E*-辛四烯、全-*E*-己三烯和胞嘧啶，UGA-SSMRPT2与EOM-CCSD之间的较大差异并不一定是UGA-SSMRPT2的缺陷——其他可能性包括EOM-CCSD的缺陷、因激发态具有弥散或里德堡特征而导致的基组不完备等。下文将对每种情况加以讨论。

全-*E*-辛四烯：辛四烯的 ^1B_u 激发态的 EOM-CCSD/TZVP 激发能为 4.92 eV，与 CC3/TZVP 的 4.94 eV 非常吻合，[130]这证实双激发流形足以捕捉动态相关。相应的 CC3 % T_1 值为 91.9%，表明该跃迁明确属于单激发

参考范畴。纳入弥散函数和极化函数会显著影响该态：CC3/6-31++G+2得到 5.14 eV，[173] 比 CC3/TZVP 高约 0.2 eV，而 CC3/aug-cc-pVTZ 得到较低的 4.84 eV。[132] Thiel 等人报道的 TBE-1 和 TBE-2 值（4.66 eV）基于 Nakayama 等人的 MRMP外推，[174] 其中涉及复杂的基组外推流程。实验 0–0激发能报告为 4.41 eV。[175] 实验光谱中观察到的显著振电结构表明，零点振动能（零点振动能）的贡献不可忽视。Angeli 及其同事后续的研究[176] 采用 ANO基组，并在 NEVPT2 框架内纳入零点振动能校正，得到的垂直激发能为 4.7–4.9 eV，具体取决于几何构型。相同理论水平下的绝热激发能与实验 0–0 值（4.41 eV）一致。[175]因此，他们认定 Thiel 等人采用的实验值[132] 是绝热跃迁。CASPT2/CAS(8,16)+零点振动能计算得出的绝热值相近，为 4.46–4.50 eV。Loos 等[133] 随后报告了 CCSDT/6-31+G(d) 的结果 4.78 eV（经基组重叠误差校正），并将其视为该态最可靠的垂直TBE。若将 4.78 eV 视为 TBE，则 UGA-SSMRPT2（4.65 eV）和 EOM-CCSD（4.92 eV）与 TBE 的差值均在 0.20 eV 以内。

全-*E*-己三烯：对于全-*E*-己三烯，观察到几乎相同的趋势。^1B_u 态的实验垂直激发能仍不确定，Thiel 等人用以将 Nakayama 等人[174] 的多参考微扰外推值确定为 TBE-1 和 TBE-2 的 5.1 电子伏特数值对应于绝热0–0跃迁，而非垂直激发。Guareschi 和 Angeli（2023）[177] 的最新工作利用 NEVPT2 计算将真实垂直激发能定为 5.5–5.6 电子伏特，并将实验5.10 eV谱带[178] 在零点振动能校正后重新归属为绝热0–0能量。Loos 等[133] 进一步报道了高水平的 CCSDT/aug-cc-pVDZ 值 5.37 电子伏特，提供了更可靠的理论基准。在这一更新框架内，UGA-SSMRPT2（5.31 电子伏特）和 EOM-CCSD（5.57 电子伏特）均落在新 TBE 的 0.20 电子伏特范围内。

胞嘧啶：气相实验将胞嘧啶的吸收极大值定在4.5–4.65

电子伏特。[179] EOM-CCSD/TZVP（4.99电子伏特）严重高估了该值，推测是由于激发态具有很强的多参考特征；考虑到这一点，EOM-CC3/cc- pVDZ[179] 给出了低得多的值（几何构型与我们不同），为4.87电子伏特。MRPT/TZVP理论也一致给出较低的值，范围为3.81–4.73电子伏特。DFT-MRCI/TZVP得到的值为4.83电子伏特。[171] Thiel 等人[130,132] 的TBE-1和TBE-2是CC2/aug-cc- pVTZ的值，为4.66电子伏特。鉴于上述讨论，TBE可以稳妥地认为处于4.6-4.8电子伏特范围内，其中我们的UGA-SSMRPT2值4.72电子伏特看起来是合理的。EOM-CCSD值的偏差似乎源于无法捕捉激发态的多参考本质。此外，当使用(2,2)活性空间时，HOMO-LUMO激发仅占CASSCF态的78%。

尿嘧啶：Thiel等人[132] 报告的尿嘧啶 ^{1}A”态的 TBE-2 为 5.00 电子伏特，采用 CREOM-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 计算得出。CC2/aug-cc-pVTZ 和 CC2/aug-cc-pVQZ 的数值分别为 4.81 电子伏特和 4.80 电子伏特。采用 (2,2) CAS 的 CASPT2/TZVP 结果为 4.65 电子伏特，而采用 (10,8) CAS 的结果为 4.91 电子伏特。在 (10,8) CAS 中，主导单激发约占 CASSCF波函数的 70%，表明该分子具有很强的多参考特征。[132]看来，我们计算所采用的最小 (2,2) CAS 可能不足以捕捉该分子的静态相关。我们的试验代码和计算资源不足以对尿嘧啶使用大于 (2,2) 的活性空间进行 UGA-SSMRPT2 计算。

对所考察的各类态而言，MRPT方法与EOM-CCSD的相对表现可从以下方面理解：(a) 相关能的大小及其在静态相关和动态相关之间的划分；(b) 所涉及态的多参考特征；(c) 所选活性空间是否合适；以及(d) 用于描述动态相关的H_0 和激发空间是否合适。正如预期，完全活性空间自洽场（以及其他平均场方法）往往会高估激发能，而关联方法通常会使其降低。对于基准测试集中的大多数体系，这一趋势都成立，少数例外包括亚甲基环丙烯、甲醛、乙醛、吡嗪、

咪唑和氰等；在这些体系中，纳入动态相关后激发能会升高。若干分子——环丙烯酮、全<E>己三烯、苯、吡嗪、哒嗪、均四嗪、萘、腺嘌呤、胞嘧啶、胸腺嘧啶和尿嘧啶——表现出较大的差分相关效应（>1 电子伏特），这表明必须准确捕捉差分相关。这些显著效应可归因于基态与激发态在自旋或空间对称性以及电子性质方面的定性差异。例如，在全<E>己三烯中，基态主要呈中性，而最低光学允许的最高占据分子轨道 $\rightarrow$ 最低未占分子轨道激发态则具有显著的离子特征。在上述若干分子中，中性、离子和电荷转移组态之间的比例也发生了类似变化，导致两个态的相关能明显不同。在这些情况下，大多数多参考微扰理论相对于EOM-CCSD的偏差为 >1 电子伏特；而UGA-SSMRPT2对尿嘧啶的最大偏差为0.47电子伏特（如前所述，这是由于CAS大小不足），对其余47个分子的偏差均在0.27电子伏特以内。SC-NEVPT2对胞嘧啶的表现最差（$\Delta = -0.94$ 电子伏特），MCQDPT2对均四嗪的表现最差（$\Delta = 1.55$ 电子伏特），FIC-CASPT2对均三嗪的表现最差（$\Delta = 1.74$电子伏特）。MCQDPT2和FIC-CASPT2的误差超过1电子伏特的分子分别有2个和7个。

FIC–CASPT2[73,101,102] 结果可通过人为扩大活性空间而得到显著改善，以减轻微扰处理的负担。事实上，具有较大活性空间的 FIC–CASPT2 有时甚至能够优于 EOM–CCSD，更接近实验激发能，尤其是在结合 IPEA位移等经验修正时。[102] 相比之下，当人为扩大活性空间时，MCQDPT2[75] 会出现严重的收敛困难，UGA–SSMRPT2 也是如此。[96,97] SC–NEVPT2,[80]虽然在形式上具有收敛性，但在活性空间过大时通常会表现出不稳定的行为，尤其是在活性空间超出近简并因素和物理直觉所规定的范围时。因此，NEVPT2 和 UGA–SSMRPT2（MkMRPT2）的支持者传统上主张采用最小且具有物理依据的活性空间，而 FIC–CASPT2 研究则经常针对同一分子系统采用大得多的活性空间

系统。一个具有代表性的例子是 s-三嗪的 $n \rightarrow \pi^*$ 激发至 $^1A_1$ 态。Thiel $et\ al.$[130] 建议采用 CAS(12,9)，而基于轨道近简并得到的最小活性空间为 CAS(8,7)。使用 CAS(12,9) 的 MS–CASPT2 时，Thiel$et\ al.$ 得到的激发能为 4.66 电子伏特，而采用 CAS(8,7) 的 FIC–CASPT2 仅得到 3.17 电子伏特。相比之下，采用 CAS(8,7) 的 UGA–SSMRPT2 得到 5.08 电子伏特，EOM–CCSD 得到 4.91 电子伏特，而 CC3/TZVP 参考值为 4.70 电子伏特，该数值被报告为 TBE–2。[132] 这些结果表明，FIC–CASPT2 通常需要大得多的活性空间，才能获得精度相当的激发能。

需要注意的是，本文报告的CASPT2激发能未包含IPEA位移。尽管IPEA位移属于经验修正，但如今已被公认为提高CASPT2垂直激发能准确度的关键修正。在一项采用aug-cc-pVTZ基组、针对有机分子的全面基准研究中，Sarkar等人[111] 证明，加入标准IPEA位移（0.25 a.u.）可显著改善CASPT2的表现。对于其中一个包含265个激发态的安全子集，采用IPEA的CASPT2平均偏差为 $+0.06$ eV，呈小幅正偏，平均绝对偏差为0.11 eV；而未采用IPEA的CASPT2则明显系统性低估激发能（平均偏差为 -0.26 eV），且离散度大得多（平均绝对偏差为0.27 eV）。这一改进归因于IPEA位移修正了CASPT2零阶哈密顿量中开壳层与闭壳层组态之间的不平衡；否则，这种不平衡会导致激发态过度相关，从而人为降低激发能。采用IPEA时，CASPT2相对于理论最佳估计通常会产生适度蓝移，但离散度显著降低。就整体表现而言，Sarkar 等人 发现，采用IPEA的CASPT2在准确度上可与部分收缩NEVPT2相媲美；对于以单激发特征为主的态，其表现也可与ADC(2)、CC2和CCSD等广泛使用的单参考方法相竞争，但仍逊于高精度CC3。未采用IPEA的CASPT2整体表现始终较差，只有在某些里德伯激发中，省略该位移有时才会带来好处。该研究还强调了IPEA修正的基组依赖性

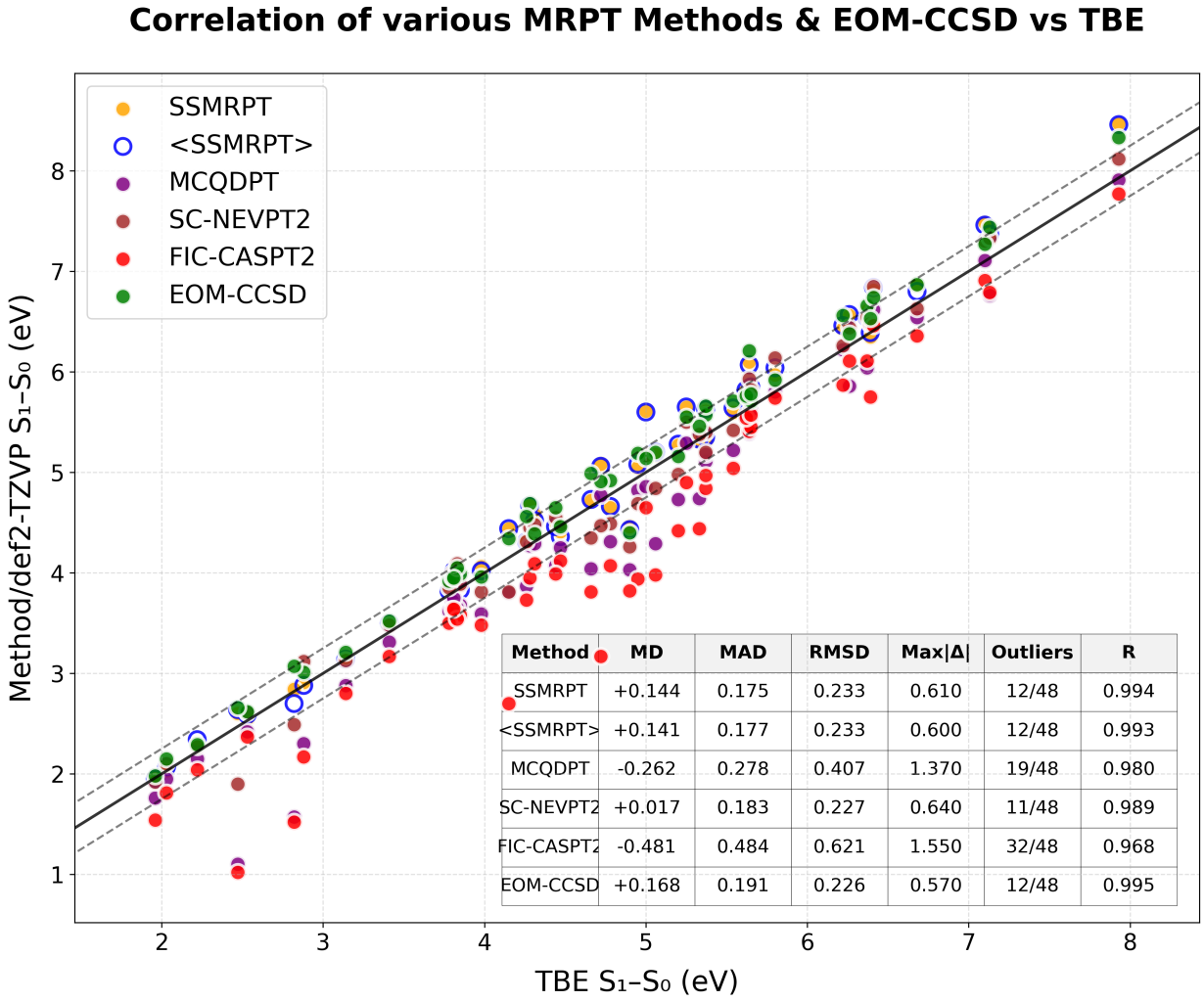
并指出，其优势在三重ζ和四重ζζ 基组下最为显著，而未加位移的CASPT2在较小的双重ζζ 基组下可能表现更好。尽管不存在普适的最优IPEA值，但0.25 a.u.是稳健且实用的默认值。鉴于本文主要评估UGA–SSMRPT2，且文献已对IPEA位移对CASPT2的影响进行了广泛量化，因此本文仅提供未加位移的CASPT2结果，并请读者参阅文献[111] 以了解详细分析。

然而，有时较大的活性空间在物理上是必要的。萘的 $^1B_{2u}$ 激发态提供了一个具有启发性的案例。Thiel等人[130,132] 报道了TBE-$1 = 4$.77电子伏特（多态完全活性空间二阶微扰理论/TZVP，CAS(10,10)）和TBE-$2 = 4$.82电子伏特（CC3/TZVP，并采用CCSDR(3)基组校正），而Loos等人[133] 给出的TBE为4.90电子伏特（CCSDT/6-$31+$G(d)，经BSSE校正）。我们的EOM-CCSD/TZVP值4.40电子伏特低估了这些基准值，多参考微扰理论结果（3.82–4.46电子伏特）同样如此，其中UGA-SSMRPT2给出4.46电子伏特。这种在单参考与多参考形式体系中一致出现的低估，很可能源于EOM-CCSD对静态相关的捕捉不足，以及本工作多参考微扰理论计算中所采用的最小CAS (4,3)。扩大活性空间有望恢复缺失的相关，并使多参考微扰理论结果与已确立的4.8–4.9电子伏特TBE相一致。另一个值得注意的案例是E-丁二烯的单重态 $2\,^1A_g$ 激发态，已知该态对单参考方法构成重大挑战。对于该态，EOM–CCSD显著高估了激发能（7.45电子伏特），而文献[180] 中更高水平的EOM–CCSD(T)计算报告的数值范围为6.76–6.92电子伏特，文献[181] 中报告的CC3值为6.58电子伏特。如表S6所示，采用(4,4) CAS时，SSMRPT和⟨SSMRPT⟩ 的激发能分别为6.83和6.92电子伏特，与EOM–CCSD(T)结果高度一致，[180] 而完全活性空间自洽场和MCQDPT则低估了激发能。这一观察结果凸显了在处理强相关激发态时依赖较低水平参考方法的局限性，并促使人们相对于可靠的理论最佳估计（TBE）重新评估激发能，

正如补充材料中针对最佳理论估计值所进行的统计比较（表S4）所反映的那样。

采用更新后的垂直激发能（在可用时取自 Loos等人[133]，否则取自 Thiel等人[132]），我们对所有微扰多参考方法和 EOM-CCSD 在 48 个单重激发（A-F组）上的表现进行了进一步基准评估，结果见图 5。SSMRPT 与垂直激发能吻合极佳，平均偏差为=+0.14 电子伏特，平均绝对偏差为=0.18 电子伏特，均方根偏差为=0.23 电子伏特，并有 12 个中等程度的离群值。其相关系数（R=0.994，R^2=0.987）与 SC-NEVPT2（R=0.989，R^2=0.978）相当或更高。总体而言，EOM-CCSD 仍是相关性最高的方法（R = 0.995，R^2=0.990），但其平均偏差为 = +0.17 电子伏特，表明存在略强的正偏差。MCQDPT 表现出系统性的负向偏移（平均偏差为 = –0.262 电子伏特），均方根偏差显著更大（ = 0.407 电子伏特），且有 19 个离群值；相比之下，在使用相同 CAS 时，FIC-CASPT2 的表现最弱，负偏差和离散度均较大（平均偏差为=-0.48 电子伏特，平均绝对偏差为 =0.49 电子伏特，均方根偏差为 = 0.63 电子伏特），且有 32 个离群值。总体而言，这些统计结果证实，SSMRPT2 的准确性和稳健性可与表现最佳的基准方法相媲美，系统偏差极小，且与最佳理论估计值始终保持高度相关。UGA-SSMRPT2/TZVP 的统计偏差较大、离群值较多，这可归因于基组的不足，因为在若干情况下，最佳理论估计值采用的是基组外推值。

电荷转移（CT）激发（集合G）对任何微扰形式体系都是严峻的考验，因为它们考察局域供体–受体轨道之间的耦合以及长程电子–空穴分离；在这些条件下，大多数多参考微扰理论变体都会出现严重的分母不稳定性。本子集包括 B-TCNE、DAN、DMABN、对硝基苯胺（pNA）以及典型的氯化氢 $\rightarrow H^+Cl^-$ 跃迁，涵盖分子内短程和分子间长程电荷转移两种情形。在这一系列体系中，UGA-SSMRPT2 重现了 EOM-CCSD 激发能，平均绝对偏差为 0.21 电子伏特，平均偏差较小，为 –0.02 电子伏特；这表明其存在轻微的系统性低估，但总体上达到了定量一致（R = 0.985，R^2 = 0.97，均方根偏差 = 0.27 电子伏特）。对于氯化氢电荷转移跃迁——长程电荷分离的典型基准——UGA-SSMRPT2 预测为 7.97 电子伏特，



Method	MD	MAD	RMSD	Max|Δ|	Outliers	R
SSMRPT	+0.144	0.175	0.233	0.610	12/48	0.994
<SSMRPT>	+0.141	0.177	0.233	0.600	12/48	0.993
MCQDPT	-0.262	0.278	0.407	1.370	19/48	0.980
SC-NEVPT2	+0.017	0.183	0.227	0.640	11/48	0.989
FIC-CASPT2	-0.481	0.484	0.621	1.550	32/48	0.968
EOM-CCSD	+0.168	0.191	0.226	0.570	12/48	0.995

图5：采用不同方法计算的 A–F 组 S_1-S_0 (电子伏特) 与 Loos 等人[133] 可提供的垂直激发能以及其他情况下 Thiel 等人[132] 的垂直激发能之间的相关性图。

与 EOM-CCSD（7.91 电子伏特）和 TBE（7.84 电子伏特）几乎完全一致，[41] 而 CASPT2 和 NEVPT2 由于残余的侵入态混合和大小一致性丧失，偏差为 0.2–0.3 电子伏特。BTCNE 和 pNA 是离群值，相对于 EOM-CCSD 的误差为 $\Delta > 0.25$ 电子伏特。

BTCNE 和 *pNA*： UGA-SSMRPT2 的激发能（BTCNE 为 3.65 电子伏特，pNA 为 4.46 电子伏特）与相应的 TBE[161,163]（分别为 3.59 电子伏特和 4.39 电子伏特）高度吻合，但与 EOM-CCSD 的结果（4.15 电子伏特和 4.15 电子伏特）略有不同，导致最大偏差为 $\sim$0.5 电子伏特。这表明，残余差异主要源于 EOM-CCSD 对静态相关描述不完整，而不是微扰模型本身的局限性。近期，Kozma等[182] 报道，EOM-CCSD 会系统性高估电荷转移激发能：相对于 CCSDT-3，通常高估 0.2–0.3 电子伏特；而 STEOM-CCSD 则表现出明显改进（MD ~ 0 电子伏特、RMSD $\sim$0.1 电子伏特，以及 $R^2 > 0.98$）。对于 BTCNE，3.59 电子伏特的实验电荷转移能[183] （也受溶剂影响）与采用最优调谐长程校正泛函（BNL）得到的 TDDFT/cc-pVDZ 结果（3.8 电子伏特）[161] 以及 K´allay 等[184] 报道的 SOS-ADC(2)/cc-pVTZ 值（3.51 电子伏特）一致。在 3.5–3.8 电子伏特的范围内，UGA-SSMRPT2（CAS(2,2)）预测的 3.65 电子伏特与理论和实验基准均吻合良好。对于 pNA，SA-CASSCF(12,12)/CASPT2 得到的激发能为 4.62 电子伏特，[49]而 Hoyer 等[49] 采用 6-31G** 基组进行的 δ-CR-EOMCC(2,3)D，[185] 计算给出 4.30 电子伏特。Autschbach 等[163] 的 RI-CC2 结果为 4.39 电子伏特，本文将其作为 TBE；实验电荷转移（CT）带出现在 4.28 电子伏特。[186] 考虑溶剂效应后，TBE 的最佳估计值位于 4.3–4.5 电子伏特之间，这一范围可由采用最小（2,2）CAS 的 UGA-SSMRPT2 和 SC-NEVPT2 准确再现。总体而言，可以得出结论：UGA-SSMRPT2 能够以一致的可靠性描述短程和长程电荷转移激发。

里德伯激发（H 组）涉及 H_2O、H_2S、NH_3, 乙烯和异丁烯。由于 $n \rightarrow ns/np$ 和 $\pi \rightarrow ns/np$跃迁具有高度弥散特征，因此可用于检验多参考微扰理论对弥散相关和轨道弛豫的处理。

传统的多参考微扰理论方法在这一领域往往表现不佳——紧凑的活性空间通常会导致相关处理过度或不足，而为抑制弥散轨道引起的侵入态，通常会采用能级位移。相比之下，UGA-SSMRPT2 使用适度的活性空间（包含必要的孤对轨道和弥散轨道），对里德伯子集中所有体系的计算结果均与 EOM-CCSD 定量吻合。相对于 EOM-CCSD，其平均绝对偏差仅为 0.10 电子伏特（均方根误差为 $=0.13$ 电子伏特），平均偏差较小且为正，为$+0.10$ 电子伏特；这表明其结果整体略有高估，但在整个系列中具有极佳的线性相关性（R^2=0.98）。例如，H_2O 中的 $^1B_1$（$n \rightarrow 3s$）跃迁预测值为 7.69 电子伏特，而 EOM-CCSD 和 TBE 值分别为 7.60 电子伏特和 7.62 电子伏特；[41] 对于 NH_3 中的 $^1A_2$（$n \rightarrow 3s$）激发，计算结果与 EOM-CCSD 和最佳理论估计值的偏差均在 0.04 电子伏特以内。即使对于异丁烯中弥散特征更明显的 $\pi \rightarrow 3p_x$ 激发，UGA-SSMRPT2 的计算值（6.97 电子伏特）与 EOM-CCSD 值（6.94 电子伏特）也仅相差 0.03 电子伏特；在类似的活性空间限制下，CASPT2 或 NEVPT2 均无法达到这一精度。

单重态–三重态激发对（集合I）的准确描述，是多参考微扰理论最严苛的基准之一，因为这些态要求在近简并的 π–流形中精确平衡静态和动态相关。集合I涵盖芳香体系（苯、呋喃、萘）和共轭链（全E-己三烯），以及异核双原子分子一氧化碳，涉及多种成键拓扑和相关模式。在这一集合中，UGA-SSMRPT2 对 EOM-CCSD 参考能量的再现结果平均绝对偏差仅为 0.14 电子伏特，平均偏差为 $+0.09$ 电子伏特（均方根误差 $=0.17$ 电子伏特，R^2=0.994）。对于苯这一检验平衡相关的经典体系，UGA-SSMRPT2 给出的 $^1B_{2u}$ 态能量为 5.20 电子伏特，其对应三重态能量为 4.17 电子伏特，与 EOM-CCSD（5.20 / 3.96 电子伏特）和 TBE[132] 值（5.06 / 4.12 电子伏特）几乎完全吻合。对于呋喃和萘，偏差也都小于 0.1 电子伏特，这表明该方法能够保持单重态–三重态能隙的一致性，而不会过度稳定任一流形；使用最小活性空间时，CASPT2、NEVPT2 和 MCQDPT 常会出现这一问题。鉴于萘的 $^1B_{2u}$ 态和 $^3B_{2u}$ 态的激发能无法定量

再现，无论采用 UGA-SSMRPT2（CAS(4,3)）还是 EOM-CCSD，UGA-SSMRPT2 对单重态–三重态能隙（STG）的准确描述都凸显了其出色的误差抵消能力，这源于对静态和动态相关进行平衡且态特定的处理。在全*E*-己三烯等扩展体系中，随着相关和近简并效应日益显著，UGA-SSMRPT2 将单重态–三重态能量间隔控制在与 EOM-CCSD 相差 0.1–0.2 电子伏特以内，并准确再现了间隙随共轭长度增加而减小的实验趋势。即使对于一氧化碳这一具有强静态相关、最具挑战性的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁之一，该方法预测的 8.66 电子伏特（$^1\Pi$）和 6.52 电子伏特（$^3\Pi$）也与 EOM-CCSD（8.59 / 6.36 电子伏特）的结果相差不超过 0.1 电子伏特，优于其他往往会将这一能级分裂高估数个十分之一电子伏特的多参考微扰理论变体。总体而言，UGA-SSMRPT2 能够以均匀准确且无侵入态的方式处理价层及混合型 $n \rightarrow \pi^*$单重态–三重态激发。

总之，在 A–I 组中，相对于 EOM-CCSD，UGA-SSMRPT2 的平均绝对偏差为 0.12 电子伏特，均方根偏差为 0.16 电子伏特（$R^2 = 0.99$）。分类分析表明，价层、里德堡和单重态–三重态子集（A–E、H、I）的误差始终较小（平均绝对偏差 $= 0.06$–0.14 电子伏特），且线性相关性近乎完美（$R > 0.996$）。F 组（平均绝对偏差$=0.24$ 电子伏特）和 G 组（平均绝对偏差$=0.21$ 电子伏特）最具挑战性：核碱基系列（F）的偏差最大，这主要是由于胞嘧啶和尿嘧啶中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和$n \rightarrow \pi^*$ 激发具有很强的多参考特性；我们采用的紧凑型 (2,2) 完全活性空间实际上小于捕捉其多组态特性所需的最小完全活性空间。对于全*E*-己四烯、全*E*-辛四烯和萘，预计采用更大的 CAS 也能改善计算结果。这并非理论本身的局限，而是我们的试验代码[151] 难以应对活性空间大小增大所带来的 n_{CAS} 尺度增长问题（CASPT2/NEVPT2 也面临同样的挑战，不过已有技术更先进的代码可用）。尽管如此，UGA-SSMRPT2 无需经验能级位移，也不会出现侵入态不稳定性，因此可为广泛的激发态问题提供一种稳定且计算经济的 CASPT2/NEVPT2/MCQDPT 替代方案，尤其适用于最小

活性空间能够提供静态相关与动态相关平衡处理的情形。这种在精度、效率和通用性之间取得的平衡，使 UGA-SSMRPT2 成为有机光物理学和光电子学激发态研究中一种强大且可扩展的工具，也进一步表明有必要提升该代码的计算能力。

总结与未来展望

除早期成功应用 UGA-SSMRPT2 计算势能面外，[97] 本基准研究还表明，UGA-SSMRPT2[96,97,151] 是一种定量可靠且计算高效的激发态电子结构计算框架。在涵盖 $\pi \rightarrow \pi^*$、$n \rightarrow \pi^*$、电荷转移态和里德伯态的 68 个代表性激发中，该方法复现 EOM-CCSD 参考能量的总体平均绝对偏差为 $= 0.12$ 电子伏特，均方根偏差为 $= 0.16$ 电子伏特，且 $R^2 = 0.99$，表明使用紧凑活性空间即可达到接近化学精度的水平。在某些 EOM-CCSD 不足以胜任的情况下，经过审慎考量其他方法后发现，UGA-SSMRPT2 能够捕捉更准确的物理特征，从而复现最佳理论估计值。其态特异性多参考表述从根本上消除了侵入态问题，并避免使用 CASPT2 的 IPEA 位移等经验参数，确保了在不同激发类型下的稳定表现。

对于所有价层和里德伯激发，UGA-SSMRPT2 的平均绝对偏差为 $= 0.06$–0.14 电子伏特（$R^2 = 0.98$–0.99）；对于几乎所有分子组（A–E、H、I），其平均绝对偏差为 < 0.14 电子伏特，且线性相关性极佳（$R >= 0.99$）。电荷转移（G）激发仍最具挑战性，但 UGA-SSMRPT2 的平均绝对偏差达到 $= 0.21$ 电子伏特，系统偏差极小（平均偏差为 = -0.02 电子伏特），表明即使面对长程电子–空穴分离，该方法也具有稳健性。核碱基（F）中的偏差源于这些态显著的多组态特征；尽管如此，无需经验校正，所有误差均低于 0.27 电子伏特（尿嘧啶除外），凸显了该方法的数值稳定性和普适性。总之，这些结果证实 UGA-SSMRPT2 能够在统一的微扰理论框架内描述局域和离域激发

为进一步发展提供了有益的启示。

目前，该形式采用类别对角的类单体Fock算符 H_0，类似于Møller–Plesset[105] 分割，不过也存在对角变体。[94,95] 未来的改进可纳入Epstein–Nesbet (EN)[107] 分割或双体Dyall H_0，[110] 从而在保持紧凑活性空间的同时，恢复更多参考空间相关效应，类似于NEVPT2。[80] 此外，采用完整的指数 e^{T_1} 簇算符——而非其线性化形式——或可系统地提高微扰展开在处理轨道弛豫方面的精度。这些都是当前理论形式的自然扩展，也是正在进行的工作。

总之，通过技术改进，在计算资源限制下处理大型活性空间，UGA-SSMRPT2有望成为一种可扩展且准确的方法，用于计算电子激发态和势能面。

支持信息

支持信息 (SI) 包括本文讨论的各种统计参数的定义、与文中图表对应的数据、所有MRPT方法相对于EOM-CCSD的绝对误差热图，以及所有MRPT方法和EOM-CCSD相对于TBE的其他统计分析。

致谢

值此 Debashis Mukherjee 教授 79 岁生日之际，我们谨以此文向他致敬，感谢他在多体理论和量子化学领域作出的开创性贡献，以及始终如一的鼓励。S.S. 衷心感谢 IISER Kolkata 提供基础设施。S.C. 和 P.B. 分别感谢 IISER Kolkata 和大学拨款委员会（UGC）提供研究奖学金。我们还感谢国家超级计算任务（NSM）为设于

S. N. Bose 国家基础科学中心的 PARAM RUDRA 提供计算资源。该任务由 C-DAC 实施，并由电子和信息技术部（MeitY）和印度政府科学技术部（DST）提供支持。

参考文献

(1) Khan, M. U.; Hussain, R.; Mehboob, M. Y.; Khalid, M.; Shafiq, Z.; Aslam, M.; A.Al- Saadi, A.; Jamil, S.; Janjua, M. R. S. A. 基于新型“Y系列”的近红外敏感非富勒烯受体的计算机模拟设计，用于高效有机太阳能电池。*ACSOmega* **2020年**，*5*，24125

(2) Taouali, W.; Casida, M. E.; Darghouth, A. A. M. H. M.; Alimi, K. 为有机太阳能电池应用理论设计具有低带隙的新型小分子：密度泛函理论和含时密度泛函理论研究。计算材料科学 **2018**，*150*，54

(3) Forrest, S. 在塑料上实现无处不在且低成本的有机电子器件的道路。《自然》（伦敦） **2004年**，*428*，911

(4) Mitschke, U.; Bauerle, P. 有机材料的电致发光。*J. Mater. Chem.***2000**，*10*，1471

(5) Dabestani, R.; Reszka, R. J.; Sigman, M. E. 多环芳烃（PAH）向甲基紫精二价阳离子进行的表面催化电子转移：硅胶上形成基态电荷转移复合物的证据。*J. Photochem. Photobiol.,A***1998**，*117*，223

(6) Li, L.-L.; Li, K.; Liu, Y.-H.; Xu, H.-R.; Yu, X.-Q. 用于在活细胞中可视化单胺氧化酶的红色发射荧光探针。*Sci. Rep.***2016**，*6*，31217

(7) Kundu, K.; Knight, S.; Willett, N.; S.Lee,; Taylor, W.; Murthy, N. 氢氰染料：一类

可用于成像细胞培养物、组织和活体内活性氧物种的荧光传感器。*Angew. Chem., Int. Ed.***2009**, *48*, 299

(8) Mulliken, R. S.; Person, W. B. 给体-受体络合物。物理化学年度评论**1962**, *13*, 107

(9) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. 聚合物光伏电池：通过内部给体-受体异质结网络提高效率。科学**1995**, *270*, 1789

(10) Bredas, J. L. 分子几何构型与非线性光学。科学**1994**, *263*, 487

(11) Tseng, H.-R.; Ying, L.; Hsu, B. B. Y.; Perez, L. A.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger,A.J. 基于宏观取向的规整共聚物的高迁移率场效应晶体管。纳米快报**2012年**, *12*, 6353

(12) Stanton, J. F.; Bartlett, R. J. 运动方程耦合簇方法：一种用于预测分子激发能、跃迁概率和激发态性质的系统性双正交方法。《化学物理杂志》**1993**,*98*, 7029

(13) Kucharski, S. A.; W-loch, M.; Musia-l, M.; Bartlett, R. J. 电子激发态的耦合簇理论：全运动方程耦合簇单激发、双激发和三激发方法。《化学物理杂志》**2001年**, *115*, 8263

(14) Kowalski, K.; Piecuch, P. 电子激发态的活性空间运动方程耦合簇方法：全EOMCCSDt。《化学物理杂志》**2001年**,*115*, 643

(15) Christiansen, O.; Koch, H.; Jørgensen, P. CC3迭代三激发模型中的响应函数。《化学物理杂志》**1995**, *103*, 7429–7441

(16) Christiansen, O.; Koch, H.; Jørgensen, P. 二阶近似耦合簇单激发与双激发模型CC2. 《化学物理快报》 **1995**, *243*, 409

(17) Koch, H.; Christiansen, O.; Jorgensen, P.; Sanchez de Mer´as, A. M.; Helgaker, T. CC3模型：一种包含连通三重激发的迭代耦合簇方法. 《化学物理杂志》**1997**, *106*, 1808

(18) Harbach, P. H. P.; Wormit, M.; Dreuw, A. 闭壳层分子极化传播子的三阶代数图解构造方法（ADC(3)）：高效实现与基准测试。《化学物理杂志》**2014**, *141*, 064113

(19) Dreuw, A.; Wormit, M. 用于计算激发态的极化传播子代数图解构造方案。*WIREs* 计算与分子科学**2015**, *5*, 82

(20) Casida, M. E. 分子的含时密度泛函响应理论。《密度泛函方法最新进展》。第155–192页

(21) Runge, E.; Gross, E. K. U. 含时系统的密度泛函理论。《物理评论快报》**1984**,*52*, 997–1000

(22) Marques, M. A. L.; Gross, E. K. 含时密度泛函理论. 《物理化学年度评论》**2004年**, *55*, 427

(23) Burke, K.; Werschnik, J.; Gross, E. K. U. 含时密度泛函理论：过去、现在与未来. 《化学物理杂志》**2005年**, *123*, 062206

(24) Casida, M. E.; Huix-Rotllant, M. 含时密度泛函理论的进展. 《物理化学年度评论》**2012年**, *63*, 287

(25) Ullrich, C.含时密度泛函理论：概念与应用；牛津研究生教材丛书；牛津大学出版社：纽约，2012年

(26) Jacquemin, D.; Wathelet, V.; Perp`ete, E. A.; Adamo, C. 广泛的含时密度泛函理论基准测试：有机分子的单重激发态。《化学理论与计算杂志》**2009**, *5*, 2420

(27) Leang, S. S.; Zahariev, F.; Gordon, M. S. 含时密度泛函方法性能的基准测试。《化学物理杂志》**2012年**, *136*, 104101

(28) Dreuw, A.; Weisman, J. L.; Head-Gordon, M. 含时密度泛函理论中的长程电荷转移激发态需要非局域交换。《化学物理杂志》**2003年**,*119*, 2943

(29) Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. 长程校正含时密度泛函理论。《化学物理杂志》**2004年**, *120*, 8425

(30) Maitra, N. T. 含时密度泛函理论中的双激发和电荷转移激发。《物理化学年度评论》**2022**, *73*,117–140

(31) Li, S. L.; Truhlar, D. G. 测试采用去占据分子轨道的含时密度泛函理论，以预测价层、里德堡和电荷转移态的电子激发能，以及圆锥交叉附近的势能。《化学物理杂志》**2014**,*141*,104106

(32) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. 光谱学密度泛函：无长程自相互作用误差，对里德堡态和电荷转移态表现良好，且对基态的平均表现优于 B3LYP。《物理化学杂志*A*辑》**2006***110*, 13126

(33) Elliott, P.; Goldson, S.; Canahui, C.; Maitra, N. T. 关于含时密度泛函理论中双激发的观点。《化学物理》**2011**, *391*, 110

(34) Maitra, N. T. 观点：含时密度泛函理论的基本方面。《化学物理杂志》**2016**, *144*, 220901

(35) Savin, A. 载于《现代密度泛函理论的最新进展与应用》；Seminario, J. M. 编；爱思唯尔，1996年；第327–354页

(36) Refaely-Abramson, S.; Jain, M.; Sharifzadeh, S.; Neaton, J. B.; Kronik, L. 采用优化调谐的含时程分离杂化泛函计算固态光学吸收。《物理评论*B*》**2015**，*92*，081204

(37) Grimme, S.; Neese, F. 双杂化密度泛函理论用于分子的电子激发态。《化学物理杂志》**2007**，*127*，154116

(38) H¨attig, C.; Weigend, F. 使用恒等分解近似对大型分子进行CC2激发能计算。《化学物理杂志》**2000**，*113*，5154

(39) Winter, N. O. C.; Graf, N. K.; Leutwyler, S.; Hattig, C. 芳香族有机分子0–0跃迁的基准：将DFT/B3LYP、ADC(2)、CC2、SOS-CC2和SCS-CC2与高分辨率气相数据进行比较。《物理化学化学物理》**2013**，*15*，6623

(40) Jacquemin, D.; Duchemin, I.; Blase, X. 使用杂化方案计算0–0能量：针对80种实际化合物，对含时密度泛函理论、CIS(D)、ADC(2)、CC2和BSE/GW形式体系的基准评估。《化学理论与计算杂志》**2015**,*11*, 5340

(41) Loos, P.-F.; Scemama, A.; Blondel, A.; Garniron, Y.; Caffarel, M.; Jacquemin, D. 激发态的登山策略：高精度参考能量与基准。《化学理论与计算杂志》**2018**, *14*, 4360

(42) Loos, P.-F.; Lipparini, F.; Boggio-Pasqua, M.; Scemama, A.; Jacquemin, D. 激发态的登山策略：中等大小分子的高精度能量与基准。《化学理论与计算杂志》**2020**, *16*, 1711

(43) Gilbert, A. T. B.; Besley, N. A.; Gill, P. M. W. 激发态的自洽场计算

采用最大重叠方法（MOM）。《*J Phys. Chem. A* **2008**,*112*, 13164–13171

(44) Barca, G. M. J.; Gilbert, A. T. B.; Gill, P. M. W. 针对困难电子激发的简易模型。《化学理论与计算杂志》**2018**, *14*, 1501–1509

(45) Chanda, S.; Saha, S.; Sen, S. N-杂环发色团近简并单重态和三重态的基准计算。II. 基于密度的方法。 《化学物理杂志》**2025**, *162*, 024111

(46) Manni, G. L.; Carlson, R. K.; Luo, S.; Ma, D.; Olsen, J.; Truhlar, D. G.; Gagliardi, L. 多组态对密度泛函理论。《化学理论与计算杂志》**2014**,*10*, 3669

(47) Hoyer, C. E.; Ghosh, S.; Truhlar, D. G.; Gagliardi, L. 多组态对密度泛函理论在电子激发方面与 CASPT2 一样准确。物理化学快报**2016**, *7*, 586

(48) Ghosh, S.; Sonnenberger, A. L.; Hoyer, C. E.; Truhlar, D. G.; Gagliardi, L. 多组态对密度泛函理论在基态和激发态电荷转移方面优于Kohn–Sham密度泛函理论和多参考微扰理论。《化学理论与计算杂志》**2015**，*11*，3643

(49) Hoyer, C. E.; Gagliardi, L.; Truhlar, D. G. 多组态对密度泛函理论的光谱计算在添加弥散基函数后仍保持稳定。物理化学快报 **2015**，*6*，4184

(50) Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. 基于CASSCF参考函数的二阶微扰理论。物理化学杂志**1990**, *94*, 5483

(51) Szabo,A.; Ostlund,N.S.现代量子化学：高级电子结构理论导论；Courier Corporation，2012年

(52) Hegarty, D.; Robb, M. A. 将酉群方法应用于组态相互作用计算。《分子物理》**1979**, *38*, 1795

(53) Lischka, H.; Nachtigallov´a, D.; Aquino, A. J. A.; Szalay, P. G.; Plasser, F.; Machado, F. B. C.; Barbatti, M. 分子的激发态多参考方法。《化学评论》**2018**, *118*, 7293–7361

(54) Olsen, J.; Roos, B. O.; Jørgensen, P.; Jensen, H. J. A. 用于完整和受限组态相互作用空间的基于行列式的组态相互作用算法。《化学物理杂志》**1988**,*89*, 2185–2192

(55) Taylor, P. R. 解析 MCSCF 能量梯度：对称性的处理及完全活性空间自洽场在丙二烯酮中的应用。《计算化学杂志》**1984**, *5*, 589

(56) Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. MCSCF 波函数的构建与诠释。《物理化学年度评论》**1998**,*49*, 233

(57) Werner, H.-J.; Knowles, P. J. 一种高效的内收缩多组态参考组态相互作用方法。《化学物理杂志》**1988**, *89*, 5803

(58) Jeziorski, B.; Monkhorst, H. J. 用于多行列式参考态的耦合簇方法。《物理评论 *A*》**1981**, *24*, 1668–1681

(59) Li, X.; Paldus, J. 基于酉群的态选择耦合簇方法：一阶相互作用空间与完整单、双激发空间近似的比较。《化学物理杂志》**1995**, *102*, 8897–8905

(60) Li, X.; Paldus, J. 约化多参考 CCSD 方法：一种处理准简并态的有效方法。《化学物理杂志》**1997**,*107*, 6257–6269

(61) Mahapatra, U. S.; Datta, B.; Mukherjee, D. 一种大小一致的态特定多参考耦合簇理论：形式发展与分子应用。《化学物理杂志》**1999**, *110*, 6171

(62) Mahapatra, U. S.; Datta, B.; Mukherjee, D. 具有分子应用的态特定多参考耦合簇形式。《分子物理》**1998**，*94*，157–171

(63) Mahapatra, U. S.; Datta, B.; Bandyopadhyay, B.; Mukherjee, D. 载于《态特定多参考耦合簇公式：两种范式》；L¨owdin, P.-O.，编；《量子化学进展》；Academic Press，1998；第30卷；第163–193页

(64) Evangelista, F. A.; Simmonett, A. C.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F.; Gauss, J. 态特定多参考耦合簇理论中的三重激发：Mk-MRCCSDT 和 Mk-MRCCSDT-n 方法在模型体系中的应用。《化学物理杂志》**2008**，*128*，124104

(65) Maitra, R.; Sinha, D.; Mukherjee, D. 幺正群适配的态特定多参考耦合簇理论：理论构建与初步数值应用。《化学物理杂志》**2012年**，*137*，024105

(66) Maitra, R.; Sinha, D.; Sen, S.; Mukherjee, D. 幺正群适配多参考耦合簇理论中的大小广延性问题：无自旋约化密度矩阵累积量分解的作用。《理论化学问讯》**2014**，*133*，1522

(67) Sinha, D.; Maitra, R.; Mukherjee, D. 内部收缩处理非活性双激发的幺正群适配态特定多参考耦合簇理论的开发与应用。《化学物理杂志》**2012年**，*137*，094104

(68) Sinha, D.; Maitra, R.; Mukherjee, D. 广义反对称序乘积、广义正规序乘积、序累积量与普通累积量及其在多电子相关问题中的应用。《计算与理论化学》**2013**，*1003*，62–70

(69) Sen, S.; Shee, A.; Mukherjee, D. 采用幺正群适配开壳层耦合簇理论，通过非相对论和标量相对论哈密顿量纳入轨道弛豫与相关，以研究含轻至中重元素分子的核电离势。《化学物理杂志》 **2018**，*148*，054107

(70) Sen, S.; Shee, A.; Mukherjee, D. 幺正群适配态通用多参考耦合簇（UGA-SUMRCC）理论的构建与实现：激发态和电离态能量。《化学物理杂志》**2012年**, *137*, 074104

(71) Shee, A.; Sen, S.; Mukherjee, D. UGA-SUMRCC若干方面的探索：大小广延性、充分条件的潜在应用，以及用于直接确定能量差的扩展。《化学理论与计算杂志》**2013**,*9*, 2573–2590

(72) Sen, S.; Shee, A.; Mukherjee, D. 采用幺正群适配态通用方法研究核心电子的电离能和激发能。分子物理学**2013**,*111*, 2625–2639

(73) Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. 基于CASSCF参考函数的二阶微扰理论。物理化学杂志**1990**,*94*, 5483–5488

(74) Andersson, K.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O. 基于完整活性空间自洽场参考函数的二阶微扰理论。《化学物理杂志》**1992**，*96*，1218

(75) Hirao, K.　多参考 Møller-Plesset方法。《化学物理快报》**1992**，*190*，374

(76) Kozlowski, P. M.; Davidson, E. R. 构建多参考二阶微扰理论时的考量。《化学物理杂志》**1994**，*100*，3672–3682

(77) Zaitsevskii, A.；Malrieu, J.-P. 多分区Møller-Plesset微扰理论：态选择性表述。《化学物理快报》**1996年**，*250*，366–372

(78) Zaitsevskii, A.; Malrieu, J. P. 多分区准简并微扰理论：一种新的多参考莫勒-普莱塞特微扰理论方法。《化学物理快报》**1995**, *233*, 597–604

(79) Hoffmann, M. R. 基于三角变量的正则范弗莱克准简并微扰理论。《物理化学杂志》**1996年**, *100*, 6125–6130

(80) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J.-P. 将 N电子价态引入多参考微扰理论。《化学物理杂志》**2001年**,*114*, 10252

(81) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. N电子价态微扰理论：强收缩变体的快速实现。《化学物理快报》**2001年**,*350*, 297

(82) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. N电子价态微扰理论：强收缩变体和部分收缩变体的无自旋表述与高效实现。《化学物理杂志》**2002年**, *117*, 9138

(83) Rolik, Z.; Szabados, A.; Surj´an, P. R. 多组态波函数的微扰。《化学物理杂志》**2003年**,*119*, 1922–1928

(84) Szabados, A.; Rolik, Z.; T´oth, G.; Surj´an,P. R. 多组态微扰理论：二阶时的大小一致性。《化学物理杂志》**2005年***122*, 114104

(85) Finley, J.; Malmqvist, P.-˚A.; Roos, B. O.; Serrano-Andr´es, L. 多态CASPT2方法。《化学物理快报》**1998***288*, 299

(86) Shiozaki, T.; Gy˝orffy, W.; Celani, P.; Werner, H.-J. 扩展多态完全活性空间二阶微扰理论：能量和核梯度。《化学物理杂志》**2011年**, *135*, 081106

(87) Battaglia, S.; Lindh, R. 扩展动态加权 CASPT2：兼得两者之长。《化学理论与计算杂志》**2020年**，*16*，1555

(88) Angeli, C.; Borini, S.; Cavallini, A.; Cestari, M.; Cimiraglia, R.; Ferrighi, L.; Sparta, M. N电子价态微扰理论的发展。《国际量子化学杂志》2006年，106，686

(89) Granovsky, A. A. 扩展多组态准简并微扰理论：多态多参考微扰理论的新方法。《化学物理杂志》2011年，134，214113

(90) Devarajan, A.; Gaenko, A. V.; Khait, Y. G.; Hoffmann, M. R. 采用广义范弗莱克微扰理论（GVVPT2）研究苯和偶氮苯的激发态。《物理化学杂志A辑》2008，112，2677

(91) Mahapatra, U. S.; Datta, B.; Mukherjee, D. 具有弛豫模型空间系数的大小一致态特定多参考微扰理论的发展。《化学物理快报》1999年，299，42–50

(92) Sinha Mahapatra, U.; Datta, B.; Mukherjee, D. 具有弛豫模型空间系数的尺寸一致态特定多参考微扰理论的分子应用。《物理化学杂志*A*辑》**1999年**，*103*，1822–1830

(93) Sinha Mahapatra, U.; Datta, B.; Mukherjee, D. 具有弛豫模型空间系数的尺寸一致态特定多参考微扰理论的分子应用。《物理化学杂志*A*辑》**1999年**，*103*，1822–1830

(94) Mao, S.; Cheng, L.; Liu, W.; Mukherjee, D. 采用多种分区方案的自旋适配的大小广延态特定多参考微扰理论。II. 分子应用。《化学物理杂志》**2012年**，*136*，024106

(95) Mao, S.; Cheng, L.; Liu, W.; Mukherjee, D. 自旋适配的大小广延态特定多参考微扰理论。I. 形式理论的发展。《化学物理杂志》**2012年**, *136*, 024105

(96) Sen, A.; Sen, S.; Samanta, P. K.; Mukherjee, D. 幺正群适配态特异性多参考微扰理论：表述与初步应用。《计算化学杂志》**2015**, *36*, 670–688

(97) Sen, A.; Sen, S.; Mukherjee, D. 轨道非不变的尺寸广延多参考微扰理论之尺寸一致性的若干方面：以UGA-SSMRPT2为原型的案例研究。《化学理论与计算杂志》**2015**, *11*, 4129–4145

(98) Granovsky, A. A. 扩展多组态准简并微扰理论：多态多参考微扰理论的新方法。《化学物理杂志》**2011年**, *134*, 214113

(99) Andersson, K.; Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å.; Widmark, P.-O. 用多组态二阶微扰理论研究的Cr_2 势能曲线。《化学物理快报》**1994**, *230*, 391–400

(100) Andersson, K. Cr_2的电子光谱。《化学物理快报》 **1995**, *237*, 212

(101) Roos, B. O.; Andersson, K. 采用能级位移的多组态微扰理论——重新审视Cr_2 势。《化学物理快报》 **1995**, *245*, 215

(102) Forsberg, N.; Malmqvist, P.-Å.采用虚数能级位移的多组态微扰理论。《化学物理快报》**1997**, *274*, 196

(103) Ghigo, G.; Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å. 多组态微扰理论（CASPT2）中零阶哈密顿量的修正定义。《化学物理快报》**2004年**, *396*, 142

(104) Liu, W.; Hoffmann, M. R. SDS：强关联电子的“静态–动态–静态”框架。《理论化学问讯》 **2014**,*133*, 1481

(105) Møller, C.; Plesset, M. S. 关于多电子体系近似处理的说明。《物理评论》**2019年**, *46*，618

(106) Epstein, P. S. 从 Schr¨odinger 量子理论的角度看斯塔克效应。《物理评论》**1926**，*28*，695

(107) Nesbet, R. K. 轨道理论中的组态相互作用。*Proceedings of the RoyalSociety A***1955**，*230*，312–313

(108) Li, C.; Lindh, R.; Evangelista, F. A. 动态加权多参考微扰理论：结合多态方法与态平均方法的优势。《化学物理》**2019年**，*150*，144107

(109) Loos, P.-F.; Boggio-Pasqua, M.; Scemama, A.; Caffarel, M.; Jacquemin, D. 双激发的参考能量。*Journal of Chemical Theory and Computation* **2019年**，*15*，1939–1956

(110) Dyall, K. G.采用完全活性空间自洽场参考函数的二阶微扰理论中零阶哈密顿量的选择。《化学物理杂志》1995, 102, 4909–4918

(111) Sarkar, R.; Loos, P.-F.; Boggio-Pasqua, M.; Jacquemin, D.评估 CASPT2 和 NEVPT2 对垂直激发能的计算性能。《化学理论与计算杂志》2022, 18, 2418–2436

(112) Serrano-Andr´es, L.; Merch´an, M.; Nebot-Gil, I.; Lindh, R.; Roos, B. O. 探索适用于激发态的精确分子轨道理论：乙烯、丁二烯和己三烯。《化学物理杂志》**1993**，*98*, 3151

(113) Serrano-Andr´es, L.; Merch´an, M.; Nebot-Gil, I.; Roos, B. O.; Fulscher, M. 环戊二烯、吡咯和呋喃电子光谱的理论研究。美国化学会志**1993**，*115*，6184

(114) Serrano-Andr´es, L.; Merch´an, M.; F¨ulscher, M.; Roos, B. O. 噻吩电子光谱的理论研究。《化学物理快报》**1993**, *211*, 125

(115) Serrano-Andres, L.; Merchan, M.; Roos, B. O.; Lindh, R. 氨基苯甲腈中的内部电荷转移理论研究。美国化学会志 **1995**, *117*, 3189

(116) Roos, B. O.; Andersson, K.; F¨ulscher, M. P.; Malmqvist, P.-A.; Serrano-Andr´es, L.; Pierloot, K.; Merch´an, M. 载于《化学物理进展》：计算量子力学的新方法；Prigogine, I., Rice, S., 编；1996年；第93卷；第219–331页

(117) Serrano-Andr´es, L.; F¨ulscher, M. P. 肽的电子光谱学理论研究。1. 肽键：伯酰胺、仲酰胺和叔酰胺。美国化学会志**1996年**，*118*，12190

(118) Serrano-Andr´es, L.; F¨ulscher, M. P.; Roos, B. O.; Merch´an, M. 咪唑电子光谱的理论研究。物理化学杂志 **1996年**，*100*，6484

(119) Roos, B. O. 使用多组态微扰理论对分子系统电子激发态的理论研究。*Acc. Chem. Res.***1999年**，*32*，137

(120) Serrano-Andr´es, L.; Merch´an, M. 激发态量子化学：2005年综述。*J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2005年**，*729*，99–108

(121) Fouqueau, A.; Casida, M. E.; Daku,L. M. L.; Hauser, A.; Neese, F. 比较密度泛函对铁(II)配位化合物高-$^5T_{2g}$:$(t_{2g})^4(e_g)^2$和低-^1A_g:$(t_{2g})^6(e_g)^0$ 自旋态之间能量和结构差异的描述。II. 更多泛函及六氨合亚铁阳离子，$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$。《化学物理杂志》**2005年**，*122*，044110

(122) Neese, F. 使用多参考从头算和密度泛函理论方法研究模型非血红素 $[Fe(IV)OL_5]^{2+}$ 配合物最低三重态和五重态下的理论光谱学。《无机生物化学杂志》**2006年**，*100*，716–726

(123) Siegbahn, P. E. M. 氧化还原活性酶的量子化学研究。《法拉第讨论》2003年，124，289

(124) Schapiro, I.; Ryazantsev, M. N.; Ding, W. J.; Huntress, M. M.; Melaccio, F.; An- druniow, T.; Olivucci, M.计算光生物学及其他。《澳大利亚化学杂志》2010，63，413

(125) Serrano-Andr´es, L.; F¨ulscher, M. P. 肽的电子光谱学理论研究。III. 多肽中的电荷转移跃迁。美国化学会志1998，120，10912

(126) Wen, J.; Han, B.; Havlas, Z.; Michl, J. 轴向二氟硼二吡咯亚甲基（氟硼二吡咯）二聚体电子激发态的多态完全活性空间二阶微扰理论计算。《化学理论与计算杂志》2018，14，4291

(127) Pierloot, K.; Vancoillie, S. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$、$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$和 $[Fe(bpy)_3]^{2+}$的高-$^5T_{2g}$ 自旋态与低-$^1A_{1g}$ 自旋态的相对能量：CASPT2 与密度泛函理论的比较。《化学物理杂志》**2006年**，*125*，124303

(128) Suaud, N.; Bonnet, M.-L.; Boilleau, C.; Lab`eguerie, P.; Guih´ery, N. 光诱导激发自旋态俘获：分子层面物理学的从头算研究。美国化学会志**2009**，*131*，715

(129) Kepenekian, M.; Robert, V.; Le Guennic, B. 用于 $Fe(II)N_6$ 结构 CASPT2 绝热能量学的零阶哈密顿量是什么？《化学物理杂志》**2009**, *131*, 114702

(130) Schreiber, M.; Silva-Junior, M. R.; Sauer, S. P. A.; Thiel, W. 电子激发态的基准：CASPT2、CC2、CCSD 和 CC3。《化学物理杂志》**2008**, *128*, 134110

(131) Silva-Junior, M. R.; Thiel, W. 半经验方法的电子激发态基准：MNDO、AM1、PM3、OM1、OM2、OM3、INDO/S 和 INDO/S2。《化学理论与计算杂志》**2010**，*6*，1546

(132) Silva-Junior, M. R.; Schreiber, M.; Sauer, S. P. A.; Thiel, W. 电子激发态基准：基组效应对 CASPT2 结果的影响。《化学物理杂志》**2010**，*133*，174318

(133) V´eril, M.; Scemama, A.; Caffarel, M.; Lipparini, F.; Boggio-Pasqua, M.; Jacquemin, D.; Loos, P.-F. QUESTDB：面向电子结构领域的高精度激发能数据库。*WIREs*计算分子科学**2021**，*11*，e1517

(134) K´ann´ar, D.; Szalay, P. G. 耦合簇方法在价层单重激发态上的基准测试。《化学理论与计算杂志》**2014**，*10*，3757

(135) K´ann´ar, D.; Tajti, A.; Szalay, P. G. 弥散基组中耦合簇激发能的准确性。《化学理论与计算杂志》**2017**，*13*，202

(136) Loos, P.-F.; Comin, M.; Blase, X.; Jacquemin, D. 分子内电荷转移激发的参考能量。《化学理论与计算杂志》**2021**，*17*，3666

(137) Loos, P.-F.; Boggio-Pasqua, M.; Blondel, A.; Lipparini, F.; Jacquemin, D. QUEST 数据库：高精度激发能。《化学理论与计算杂志》**2025**，*21*，8010–8033

(138) Silva-Junior, M. R.; Sauer, S. P. A.; Schreiber, M.; Thiel, W. 电子激发态耦合簇基准的基组效应：

CC3、CCSDR(3) 和 CC2。《分子物理》**2010**，*108*，453

(139) Zobel, J. P.; Nogueira, J. J.; Gonzalez, L. CASPT2中的IPEA困境。化学科学**2017年**，*8*，1482

(140) Garniron, Y.; Scemama, A.; Giner, E.; Caffarel, M.; Loos, P.-F. 经微扰修正的选定组态相互作用。《化学物理杂志》**2018**，*149*，064103

(141) Scemama, A.; Caffarel, M.; Benali, A.; Jacquemin, D.; Loos, P.-F. 赝势对选定组态相互作用和扩散蒙特卡洛所得激发能的影响。化学研究**2019年**，*1*，100002

(142) Kucharski, S. A.; Bartlett, R. J. 耦合簇单、双、三和四激发方程的递归中间因子分解与完全计算线性化。理论化学学报 **1991年**，*80*，387

(143) K´allay, M.; Gauss, J. 使用通用耦合簇和组态相互作用模型计算激发态性质。《化学物理杂志》**2004年**, *121*, 9257

(144) Hirata, S. 高阶运动方程耦合簇方法。《化学物理杂志》**2004年***121*, 51

(145) Noga, J.; Bartlett, R. J. 用于分子电子结构的完整 CCSDT 模型。《化学物理杂志》, **1987年***86*, 7041

(146) Scuseria, G. E.; Schaefer, H. F. 用于分子电子结构的完整 CCSDT 模型的新实现。《化学物理快报》**1988**, *152*, 382

(147) Loos, P.-F.; Jacquemin, D. 对于价态和里德伯态跃迁能，ADC(3) 是否与 CC3 同样准确？物理化学快报**2020年**, *11*, 974

(148) Schwabe, T.; Goerigk, L. 具有自旋分量和异自旋缩放的含时双杂化密度泛函。《化学理论与计算杂志》**2017年**, *13*, 4307

(149) Watson, T. J.; Lotrich, V. F.; Szalay, P. G.; Perera, A.; Bartlett, R. J. EE-EOM-CC方法中微扰三重激发的基准测试。《物理化学杂志*A*辑》**2013**,*117*, 2569

(150) Demel, O.; Datta, D.; Nooijen, M. 多参考运动方程耦合簇理论变体中的额外全局内部收缩。《化学物理杂志》2013,138, 134108

(151) Chakravarti, D.; Hazra, K.; Kayal, R.; Sasmal, S.; Mukherjee, D. 利用幺正群适配态特定多参考微扰理论（UGA-SSMRPT）探究势能曲线流形中的交错和避免交叉。《化学物理杂志》2021, 155, 014101

(152) Mukhopadhyay, D.; Mukherjee, D. 使用准希尔伯特空间和准福克空间策略、针对不完备模型空间的尺寸广延有效哈密顿量形式。《化学物理快报》1989, 163, 171–177

(153) Meissner, L.; Kucharski, S. A.; Bartlett, R. J. 针对特殊类别不完备模型空间的多参考耦合簇方法。化学物理杂志 1989,91, 6187–6194

(154) Meissner, L.; Kucharski, S. A.; Bartlett, R. J. 针对特定不完备模型空间的多参考耦合簇方法。化学物理杂志 **1989**,*91*, 6187–6194

(155) Mukherjee, D. 不完备模型空间的开壳层耦合簇理论中的链式簇定理。《化学物理快报》**1986**, *125*, 207–212

(156) Mukherjee, D. 一般模型空间多体微扰和耦合簇理论中的链式簇展开。《国际量子化学杂志》**1986**, *30*, 409–435

(157) Mukherjee, D. 载于《凝聚态理论》；Arponen, J. S.、Bishop, R. F.、Manninen, M. 编；施普林格美国：波士顿，马萨诸塞州，1988；第 67–81 页

(158) Phung, Q. M.; Wouters, S.; Pierloot, K. 基于密度矩阵重整化群、采用累积量近似的过渡金属配合物二阶微扰理论：一项基准研究。*Journal of Chemical Theory and Computation***2016**，*12*，4352–4361，PMID：27547847

(159) Wouters, S.; Van Speybroeck, V.; Van Neck, D. DMRG-CASPT2 对全反式多烯纵向静态二阶超极化率的研究。化学物理杂志 **2016**，*145*，054120

(160) Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. 通用原子与分子电子结构系统。《计算化学杂志》**1993**，*14*，1347–1363，GAMESS

(161) Stein, T.；Kronik, L.；Baer, R. 利用含时密度泛函理论可靠预测分子复合物中的电荷转移激发。美国化学会志**2009**，*131*，2818–2820

(162) Moore, B.；Autschbach, J. 线型花菁的最长波长电子激发：电子离域及含时密度泛函理论中近似的作用。《化学理论与计算杂志》**2013**，*9*，4991

(163) Sun, H.；Autschbach, J. 离域误差的影响以及最优泛函调谐在有机给体-受体发色团非线性光学性质密度泛函计算中的适用性。*ChemPhysChem* **2013**，*14*，2450–2461

(164) Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. ORCA 量子化学程序包。《化学物理杂志》**2020年**, *152*, 224108

(165) Epifanovsky, E. 等。面向量子化学前沿的软件：Q-Chem 5 程序包的开发概述。《化学物理杂志》**2021**, *155*, 084801

(166) Bao, J. J.; Truhlar, D. G. 基于高自旋非限制 Hartree–Fock 轨道自动选择活性空间以计算电子激发能。《化学理论与计算杂志》**2019年**, *15*, 5308–5318

(167) Golub, P.; Antalik, A.; Veis, L.; Brabec, J. 机器学习辅助选择强关联过渡金属体系的活性空间。《化学理论与计算杂志》**2021**,*17*, 6053–6072

(168) Stein, C. J.; Reiher, M. autoCAS：用于全自动多组态计算的程序。《计算化学杂志》**2019年**, *40*, 2216–2226

(169) King, D. S.; Gagliardi, L. 面向高通量多参考计算的活性空间轨道排序方法。《化学理论与计算杂志》**2021**, *17*, 2817–2831

(170) Veryazov, V.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O. 如何为多组态量子化学选择活性空间?《国际量子化学杂志》**2011**, *111*, 3329–3338

(171) Tomi´c, K.; Tatchen, J.; Marian, C. M. 胞嘧啶酮式、烯醇式和酮–亚胺式互变异构体电子光谱的量子化学研究。《物理化学杂志*A*辑》**2005年**, *109*, 8410–8418

(172) Becke, A. D. 利用维里定理和单粒子激发能计算单重态–三重态分裂。《化学物理杂志》**2018**, *148*, 044112

(173) Cronstrand, P.; Christiansen, O.; Norman, P.; ˚Agren, H. 多烯激发态吸收的从头算建模。《物理化学化学物理》**2001年**, *3*, 2567–2575

(174) Nakayama, K.; Nakano, H.; Hirao, K. 对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发态的理论研究

线性多烯： $1^1B_u^+$ 态与 $2^1A_g^-$ 态之间的能隙及其特征。《国际量子化学杂志》 **1998**, *66*, 157–175

(175) Heimbrook, L. A.; Kohler, B. E.; Levy, I. 从自由射流中反式,反式-1,3,5,7-辛四烯的 1^1B_u 态发出的荧光。《化学物理杂志》**1984**, *81*, 1592–1597

(176) Angeli, C.; Pastore, M. 重新考察辛四烯的最低单重态。《化学物理杂志》**2011年**, *134*, 184302

(177) Guareschi, R.; Angeli, C. 重新考察己三烯的最低单重态。《理论化学问讯》 **2023**, *142*,127

(178) Flicker, W. M.; Mosher, O. A.; Kuppermann, A. 1,3,5-己三烯的低能变角电子碰撞激发。《化学物理快报》**1977**, *45*, 492–497

(179) Tajti, A.; Fogarasi, G.; Szalay, P. G. 重新诠释胞嘧啶的紫外光谱：只有两个电子跃迁吗？ *ChemPhysChem* **2009**年， *10*， 1603–1606

(180) Watts, J. D.; Gwaltney, S. R.; Bartlett, R. J. 乙烯、丁二烯和环戊二烯激发能的耦合簇计算。化学物理杂志 **1996年**， *105*， 6979–6988

(181) Lehtonen, O.; Sundholm, D.; Send, R.; Johansson, M. P. 反式-1,3-丁二烯和反式-2-丙烯亚胺鎓电子激发光谱的耦合簇与密度泛函理论研究。化学物理杂志 **2009年**， *131*， 024301

(182) Kozma, B.; Tajti, A.; Demoulin, B.; Izs´ak, R.; Nooijen, M.; Szalay, P. G. 电荷转移态激发能的新基准测试集：对耦合簇类方法的系统研究。《化学理论与计算杂志》 **2020年**， *16*， 4213–4225

(183) Hanazaki, I. 四氰基乙烯和二氧化硫的气相电子给体–受体复合物。《物理化学杂志》**1972**， *76*， 1982–1989

(184) Mester, D.; K´allay, M.密度泛函理论中的电荷转移激发：最受推荐的方法准确度如何？《化学理论与计算杂志》**2022**，*18*，1646–1662

(185) Kowalski, K.; Piecuch, P. 用于高精度计算电子激发态的新型单激发、双激发及非迭代三激发耦合簇方法。《化学物理杂志》**2004年**，*120*，1715

(186) Willetts, A.; Rice, J. E.; Burland, D. M.; Shelton, D. P. 理论与实验超极化率比较中的问题。《化学物理杂志》**1992**，*97*，7590–7599