arXiv:2602.12254v1 [cond-mat.mtrl-sci] 12 Feb 2026

大体系电子相关的随机簇展开

Annabelle Canestraight*Department of Chemical Engineering, University of California, Santa Barbara, CA 93106-9510, U.S.A.*

Anthony J. Dominic III与Andr´es Montoya-Castillo*Department of Chemistry, University of Colorado Boulder, Boulder, CO 80309, USA*

Libor Veis*Department of Theoretical Chemistry, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic*

Vojtech Vlcek*Materials Department, University of California, Santa Barbara, CA 93106-9510, U.S.A. andDepartment of Chemistry and Biochemistry, University of California, Santa Barbara, CA 93106-9510, U.S.A.*（日期：2026年2月13日）

凝聚相体系的精确多体处理方法具有挑战性，因为全构型相互作用（FCI）和密度矩阵重整化群（DMRG）等相关求解器的计算量随系统尺寸呈指数增长。下折叠和嵌入方法可降低这一计算成本，但通常需要预先选择关联子空间，而这在非均质或扩展体系中往往难以确定。在此，我们提出一种随机簇展开框架，可在接近密度矩阵重整化群精度的条件下高效恢复大体系的总关联能，且无需选择活性空间 *a priori*。该方法将随机采样环境轨道的关联贡献与精确处理的目标子空间相结合，在大幅降低计算成本的同时，再现非反应体系和反应体系的总能量。该方法还为分子–溶剂关联提供定量诊断，从而指导有原则的嵌入决策。该框架使扩展体系中的多体计算能够系统改进，为凝聚相环境中化学过程的高精度研究开辟了道路。

尽管许多溶液相体系可以用平均场电子结构方法处理，但许多关键现象都需要准确描述与强相互作用相关的相对较小区域内的现象。平均场方法往往恰恰在化学复杂性最高之处失效，例如化学反应的过渡态[1–5]。另一方面，对这一规模的体系进行完全量子力学处理，计算成本高得难以承受。因此，预测性模拟首先会简化问题，将核自由度分离出来，例如采用量子力学/分子力学（QM/MM）方法[1–3]。此外，这类模拟还会采用广泛的下折叠与嵌入策略，将大体系划分为一个主要关注的化学区域，并用（近乎）精确的波函数或格林函数求解器处理 [6–39], ，同时以较低理论层次处理周围环境 [40, 41]。利用 QM/MM 生成的原子构型，这些嵌入与下折叠方法能够在能量和空间范围均受限的区域——前沿化学子空间（FCS）——内恢复电子相关效应。因此，总能量为 $E = E_{\mathrm{MF}} + \varepsilon_c$，其中 E_{MF} 是平均场贡献（例如 Hartree–Fock），而 ε_c 是关联能。

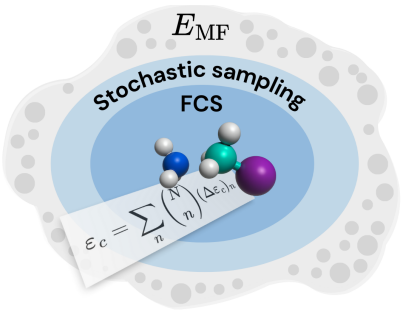


图 1. 示意图：使用完整簇展开描述 FCS，而低阶截断则处理 FCS 周围的随机采样区域。

从头算嵌入与下折叠技术的一个共同特点是，需要手动选择感兴趣的子系统与其环境之间的划分[42]。相关方法，如自举嵌入和局域活性空间方法，会进一步将体系细分为多个关联区域[43–49]。如果强关联跨越这一边界，不充分的分区可能导致定性和定量误差。重要的是，子空间的最优选择往往无法先验得知，尤其是对于正在发生化学转化的体系[3, 22, 40, 50, 51]。因此，FCS的选择

* acanestraight@ucsb.edu

通常依赖于关于片段与环境之间耦合的化学直觉。要确保捕获所有相关的强关联效应，还需要相对于FCS的尺寸实现系统收敛。在实践中，这种收敛难以实现：扩大FCS会增加以高阶理论处理的电子数目，从而导致巨大的计算成本。缺乏一种用于定义并收敛关联子空间的系统且可扩展的流程，是嵌入与降阶方法面临的主要障碍。

在这篇快报中，我们通过引入一种新框架，克服了这些局限性，从而计算复杂纳米尺度系统中原本难以处理的电子关联环境贡献。该方法利用对单粒子轨道的随机采样来压缩问题规模，这显著降低了结果对分区方式选择的敏感性，同时还能准确求得总关联能 ε_c。此外，该方法通过有效采样关联项并避免处理大型希尔伯特空间，大幅降低了计算成本。我们展示了该方法能够系统地逼近数值精确的总关联能。我们方法的一项独特优势在于，它对总关联能进行簇展开，将源自单粒子态所有分组的贡献以形式化方式加以组织并系统评估，而无需依赖化学直觉。具体而言，

$$\varepsilon_c = \sum_n \binom{N}{n} (\Delta\varepsilon_c)_n, \tag{1}$$

其中，$(\Delta\varepsilon_c)_n$ 表示每种由 n 个单粒子轨道组成的组合对总关联能的贡献。此类簇展开广泛应用于许多领域，包括合金和分子系统中的能量展开；可以证明，当计算至所有阶时，它能够恢复精确的关联能 [52–54]。

对于大型系统，精确计算式 (1) 在计算上不可行，因为计算第 N 阶项等同于求解完整的多体问题。然而，将展开截断至有限阶，可能会忽略化学活性子空间中的高阶关联效应，而强关联对于准确描述该子空间可能至关重要。本文考虑一种相当常见的情形：系统（由占据态和虚单粒子轨道组成）可根据关联程度划分为两组单粒子轨道；感兴趣的子系统（FCS）则依据局域性及与费米能级的接近程度来选取。对 FCS 不作截断处理（即进行数值精确计算），而对环境空间中的展开进行截断。由此得到的分区系统关联能簇展开可写为：划分后的系统可写为：

$$\varepsilon_c \approx \varepsilon_c^{\mathrm{FCS}} + \sum_{\phi} \Delta\varepsilon_c^{\phi} + \sum_{\phi\phi'} \Delta\varepsilon_c^{\phi\phi'} + \cdots . \tag{2}$$

这里，$\varepsilon_c^{\mathrm{FCS}}$表示仅对 FCS 进行处理所得到的关联能，其余项则计入环境单粒子态所产生的关联贡献。环境簇项 $\Delta\varepsilon_c^{\phi}$ 和 $\Delta\varepsilon_c^{\phi\phi'}$ 定义为：将一个或两个环境单粒子态 ϕ 和 ϕ' 纳入活性空间计算后，总关联能的变化。环境的一体贡献为

$$\Delta\varepsilon^{\phi} = \varepsilon_c^{\mathrm{FCS}+\phi} - \varepsilon_c^{\mathrm{FCS}}. \tag{3}$$

该项通过计算两个仅在是否包含轨道 ϕ 上有所不同的活性空间的关联能得到。采用类似的构造可得二体贡献，它刻画了共同添加到 FCS 中的成对环境轨道之间的关联效应：

$$\Delta\varepsilon^{\phi\phi'} = \varepsilon_c^{\mathrm{FCS}+\phi+\phi'} - \varepsilon_c^{\mathrm{FCS}} - \Delta\varepsilon^{\phi} - \Delta\varepsilon^{\phi'}. \tag{4}$$

以这种方式计算簇展开项，可确保 FCS 与周围环境之间的关联采用与 FCS 本身相同的底层多体理论处理。此外，由此得到的总关联能表达式可以系统地改进：根据需要纳入高阶项。然而，对于本快报所研究的系统，发现截断到二阶即可重现总关联能。

虽然使用截断簇表示（公式 2）已经大幅降低了需要求解的哈密顿量的维数，但通过簇展开的随机表述，可以进一步大幅减少需要求解的哈密顿量的数量。在这种方法中，对张成环境空间的单粒子轨道进行采样，以构造随机轨道，

$$|\zeta\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\mathrm{R}}}} \sum_{j}^{N_{\mathrm{R}}} e^{i\theta_j} |\phi_j\rangle, \tag{5}$$

其中，θ_j 是从区间 $[0, 2\pi]$中均匀选取的随机相位，$|\phi_j\rangle$ 是剩余空间中的一个单粒子轨道，N_R 是剩余空间中的态数。对于仅适用于实值轨道的多体求解器，可通过选择 $\theta_j = 0$ 或 π将相位因子限制在实轴上。利用方程 3 和 4 计算与随机轨道 ζ （以及 ζ'）相关的关联贡献。由于每个随机轨道都代表对所有环境单粒子态进行等权采样，因此该过程可得出单个环境轨道或一对环境轨道对 FCS 的平均关联贡献。对于环境中存在显著

冗余的体系，例如含有许多化学等价溶剂分子的体系，因此可大幅减少估算总关联能所需的显式多体计算次数。

这些平均贡献按照其所代表的单粒子态和态对的数量加权，从而得到总关联能的期望值，

$$\langle \varepsilon_c \rangle \approx \varepsilon_c^{\mathrm{FCS}} + \langle N_{\mathrm{R}} \Delta\varepsilon_c^{\zeta} + \frac{N_{\mathrm{R}}(N_{\mathrm{R}}-1)}{2} \Delta\varepsilon_c^{\zeta\zeta'} \rangle_{N_\zeta}. \quad (6)$$

在无限采样的极限下，该表达式是精确的。然而，对于有限数量的样本，该期望值相关的随机误差按 $1/\sqrt{N_\zeta}$ 衰减，其中 N_ζ 表示独立随机样本的数量。我们将证明，这确实是随机簇展开（SCE）计算误差的渐近行为。在各种情境中，人们都采用了类似的采样策略，以利用大型环境中的冗余，并已证明这些策略能够显著降低总体计算成本 [55–62]。虽然需要进行多次重复计算才能使关联能的期望值收敛，但对于大型系统而言，这仍比对完整空间进行一次计算的成本低。

本方法的另一项优势是兼容多种多体求解器。可采用系统地逐步改进的基于波函数的方法，包括 Møller–Plesset微扰理论（MP2） [63–65], 和组态相互作用（CI） [66], , 来计算各个簇的贡献。本文快报所呈现的结果采用量子化学密度矩阵重整化群（DMRG）作为多体求解器获得 [67–71]。

使用同一个多体求解器处理 FCS内关联和 FCS–环境间关联，可以消除因重复计数而产生的任何潜在不一致和错误。FCS 的选择决定了计算成本；因此，选择能够捕捉所有强关联的最小 FCS[72]是有利的。对于较小的 FCS，尽管需要重复计算多次，评估簇展开各项的成本仍然是可控的。

为检验所提出的方法，我们考虑一个由水中的偏磷酸钠组成的非反应模型体系——这是一个具有生物学意义且与极性溶剂耦合的体系。对于偏磷酸根分子及其最近的七个水分子，显式计算簇展开，从而构成一个可使用密度矩阵重整化群精确求解的最小模型体系。其余溶剂分子被处理为平均场外势，包括 与环境轨道之间的 Hartree 相互作用和交换相互作用。体系制备的详细信息见 SI。我们改变 FCS 占据部分的大小，同时保持虚轨道数不变。

在图 2 中，我们观察到，随着 FCS 尺寸减小，

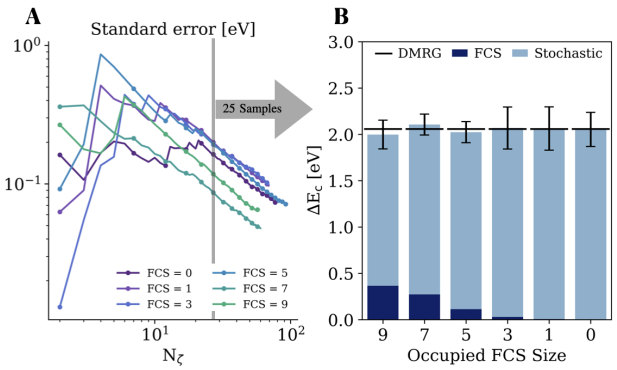


图 2. 随机簇展开方法能够捕捉总关联能，且不受溶剂化偏磷酸钠体系中 FCS 划分的影响。(A) 对于面板 B 中的每种 FCS 尺寸，随机收敛按 $1/\sqrt{N_\zeta}$ 缩放。(B) 对于 25 个样本，偏磷酸根和 7 个水分子的总关联能在 5 种不同的 FCS 尺寸下重复计算。所有 FCS 子空间均包含相同的 10 个未占据单粒子态，同时逐步加入能量更低的占据单粒子态。

FCS 对总关联能的形式上精确的贡献如预期般降低。然而，随机簇展开预测的总关联能在所有分区中几乎保持不变。该数值始终处于完整系统精确 DMRG 解的均值标准误（SEM）范围内，表明随机簇展开能够不受 FCS 选择影响地重现 DMRG 级别的结果。即使样本数量很少，情况也是如此，这表明该方法不存在偏差。

在所有 FCS–环境分区中，均值标准误会在大约 25 个样本内随着 $1/\sqrt{N_\zeta}$ 减小，这表明，达到目标精度所需的随机样本数量可以可靠地外推。给定分区所对应的误差取决于许多因素。最重要的是，随机项会分别乘以一体和二体前因子，因此，随着系统尺寸增加，每个样本的误差最多会呈二次增长。这种增长速率自然取决于一体项还是二体项占主导。此外，随机误差会随着环境对总关联能的每电子贡献的大小而增加。在 FCS 和环境完全未关联的极限情况下，该贡献消失，因此不会引入随机误差。对于图 2 所示的结果，80 电子系统（8 个分子）在所有分区中均可在 100 个样本内将总误差降至 100 毫电子伏以下；对于完整的溶质–溶剂簇，则需要更多样本才能达到化学精度。对于所考虑的所有分区，即使在这个完全可求解的系统中，针对 100 毫电子伏的目标精度也能实现计算加速。对于包含三个占据轨道和十个未占据态的 FCS

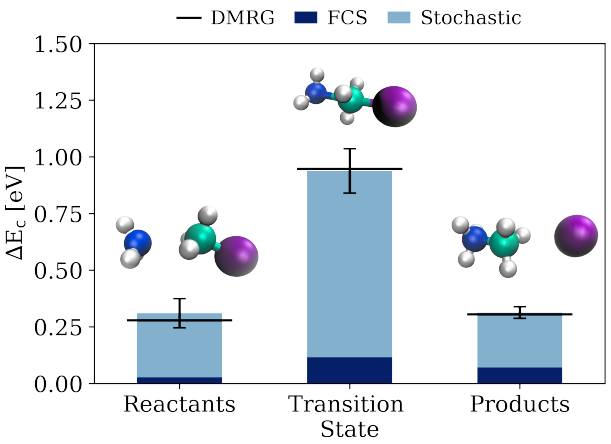


图 3. 随机簇展开方法能够捕捉门舒特金反应 $H_3N + CH_3Cl \rightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$ 的总关联能。对于包含五个占据轨道和全部八个束缚未占据轨道的 FCS 子空间，计算了该反应的反应物、过渡态和产物的总关联能。误差线表示 25 个随机样本的均值标准误。

轨道而言，单个随机样本仅需精确密度矩阵重整化群计算 CPU 时间的 0.18%，这相当于在 100 毫电子伏误差下将计算成本降低 86%。对于无法精确求解的更大系统，预计相对计算节省将进一步增加，因为完全关联计算的计算成本可能高得难以承受。

对于化学反应体系，例如反应路径上的过渡态，SCE 方法同样表现出色；在这些体系中，预计关联能的贡献会更大。我们计算了由最近的五个水分子溶剂化的 CH_3Cl 与 NH_3 的反应（门舒特金反应）在三种代表性构型下的总关联能：反应物、过渡态和产物。体系制备的详细信息见补充信息。这个简单且广为研究的反应可用于在更真实的键断裂/形成过程中对该方法进行基准测试；先验地，预计其关联能会高于产物态或反应物态。图 3 表明，SCE 成功捕捉到关联程度显著更高的过渡态中增强的关联能；此时 $N - Cl$ 键正在断裂，而 $N - C$ 键正在形成。

本文采用的五个水分子组成的溶剂壳层，是用于捕捉过渡态关联能的最简模型，而非对溶剂化环境的完全收敛描述。一般而言，使反应能量学收敛所需的溶剂分子数量取决于具体反应。溶剂效应通常在反应机理中发挥关键作用，而这些相关自由度的关联能

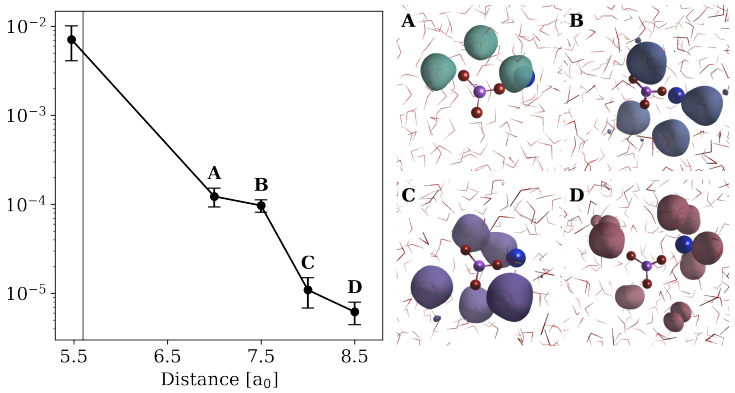


图4。（左）局域在距偏磷酸根不同距离处的溶剂分子上的单粒子态的二体关联项。以玻尔为单位的距离对应于用于筛选水分子的截断距离。对称误差棒表示25个随机样本的均值标准误。（右）A–D面板显示了左图中各点所采样的单粒子态密度。

必须计入子系统的总能量。已知空间上远离子系统的溶剂电子，其相关性会衰减 [73]。二体相互关联项 $\Delta\varepsilon_c^{\zeta\zeta'}$ (式 4) 可直接评估模拟胞不同空间区域中轨道之间的相关性。具体做法是反复从单粒子态的不同子集中抽取两个随机轨道 ζ 和 ζ'，而非像先前的基准测试那样从整个环境中抽取这两个轨道。ζ 和 ζ' 之间二体关联能的期望值可直接揭示电子相关性在实空间中的衰减情况。

为了展示这一能力，我们再次研究完全溶剂化的偏磷酸根体系，此次使用 SCE 处理最近的27个水分子。使用 Pipek–Mezey Wannier化方案[74, 75], ，我们根据水分子到偏磷酸根的平均距离，构建多个电荷密度壳层。此计算中的 FCS 仅包含部分虚轨道。随机轨道 ζ取样自局域在偏磷酸根上的单粒子态，而 ζ' 则取样自其中一个溶剂壳层。

在图4中，我们观察到，对于取自偏磷酸根的两个单粒子态（距离小于5.475玻尔），二体关联项为 $\Delta\varepsilon_c^{\zeta\zeta'} = 0.0072 \pm 0。0040$ 电子伏特。对于最近的三个水分子，它们距偏磷酸根约7玻尔，二体相互作用项降低了近两个数量级，这表明该分子与哪怕最近的溶剂分子之间的关联也显著减弱。

这一观察表明，溶剂对非反应性水合偏磷酸根的影响可以用平均场外势很好地描述。任何增加

向子系统中添加更多水分子后，总关联能的增加主要源于关联能的广延性，而非分子与溶剂之间存在显著关联。

除了计算成本可承受之外，该方法还提供了一种高效的定量诊断手段，可监测反应轨迹中分子–溶剂关联的演变；现有方法在很大程度上缺乏这种能力。这为评估“溶剂（非）惰性”提供了有据可依的方法，既能确保在必要时纳入相关电子自由度，又能避免在无此必要时耗费高昂成本扩大关联子空间。

该方法已在极性溶剂中的一种离子化合物以及一个反应性键断裂过程中进行了基准测试，展现出在化学性质迥异的情形下均能稳健运行。在随机采样次数趋于无穷的极限下，该方法已被证明能够系统地逼近密度矩阵重整化群（DMRG）层次的精度，同时大幅提升计算效率。这种效率源于一种权衡：在缩减后的关联子空间上定义较小的哈密顿量，并对其反复求解，其成本低于直接处理描述完整系统的、规模大到难以承受的哈密顿量。当环境轨道数超过达到目标精度所需的随机样本数时，该方法便具有明确优势；在具有显著冗余的凝聚相体系中，这一条件通常能够满足，例如由许多相同溶剂分子构成的环境。因此，这种划分方式在超大型系统（数百个或更多电子）中最具优势，因为即使是近似多体方法也会变得难以处理。在这种情况下，该方法使密度矩阵重整化群（DMRG）等高精度求解器能够应用于原本只能在平均场层次研究的问题，从而显著拓展了关联电子结构方法的适用范围。

该方法目前的一项局限是，它只能直接获得总关联能，而无法显式获得多体波函数。虽然这限制了对依赖波函数的可观测量进行直接评估，但这与该方法的主要目标相符：在大型凝聚相体系中高效地恢复准确的反应能量学结果，因为总能量和能量差往往是最受关注的量。

当前方法的表述在单个轨道和小型轨道群的层面上对关联进行抽样，从而高效捕捉局域重整化效应。然而，该方法并未明确解析涉及环境中大范围相干关联的集体共振模式。当离域关联占主导时，这可能导致结果随簇大小变化而缓慢或非系统地收敛。这种行为反映的是单粒子基组的选择，而非簇展开框架的根本局限。若以适当的集体模式为基础重新表述展开，就能以较低阶捕捉此类关联。从这个意义上说，簇展开的收敛特性能够表明局域轨道描述还是集体模式描述更为合适。未来的工作将继续探索这一方向。

该方法形式上的灵活性进一步拓展了其适用范围。由于这种展开不依赖于多体求解器的选择，因此可以与多种电子结构方法结合，从精确对角化和耦合簇到微扰方法皆可，从而只需传统相关方法一小部分的成本，便能对复杂凝聚相环境中的化学反应开展高精度研究。

虽然我们已证明，目前的 SCE 实现能够捕捉基态性质，但顺理成章的下一步是将该框架拓展至激发态。更广泛地说，这种方法的随机性和基于片段的特征表明，它有望应用于电子结构的量子计算实现；在这类实现中，通过重复进行小规模计算来重构全局可观测量，可实现低资源消耗算法及其实现。

致谢

作者谨向 Brenda Rubenstein、Grant Rotskoff 和 Norman Tubman 致谢，感谢他们富有启发性的讨论。理论方法的开发与数值实现（A.C.、L.V. 和 V.V.），以及 QM/MM 模拟（A.J.D. 和 A.M.C.）由 Wellcome Leap 作为 Quantum for Bio 计划的一部分提供资助。A.J.D. 还感谢 NIH/CU 分子生物物理学计划和 NIH 生物物理学培训资助项目 T32 GM145437 的支持。L.V. 感谢捷克科学基金会的支持（资助编号：25-18486S）。

[1]J. Mato、A. W. Duster、E. B. Guidez 和 H. Lin，《自适应分区多层动力学模拟：1. 两种量子理论层级之间的即时切换》，《化学理论与计算杂志》**17**，5456（2021年）。

[2] M. Karelina 和 H. J. Kulik，《QM/MM模拟中量子力学区域的系统性确定》，《化学理论与计算杂志》**13**，563（2017年）。[3] M. W. VanDerKamp 和 A. J. Mulholland，《计算酶学中的量子力学/分子力学结合方法（QM/MM）

方法》，《生物化学》**52**，2708，2013年）。[4] M. Dittrich、S. Hayashi 和 K. Schulten，《F1-ATP酶中ATP水解的机制》，《生物物理学杂志》**85**，2253（2003年）。[5] M. S. Chen、Y. Mao、A. Snider、P. Gupta、A. Montoya-Castillo、T. J. Zuehlsdorff、C. M. Isborn 和 T. E. Markland，《阐明氢键在溶剂化绿色荧光蛋白发色团光学光谱学中的作用：运用机器学习确立高水平电子结构的重要性》，《物理化学快报》**14**，6610（2023年）。[6]G. Knizia 和 G. K. L. Chan，《密度矩阵嵌入：动力学平均场理论的一种简单替代方案》，《物理评论快报》**109**，1（2012年）。[7] G. Knizia 和 G. K. L. Chan，《密度矩阵嵌入：一种强耦合量子嵌入理论》，《化学理论与计算杂志》**9**，1428（2013年）。[8] S. Wouters、C. A. Jim´enez-Hoyos、Q. Sun 和 G. K. Chan，《量子化学中密度矩阵嵌入理论实用指南》，《化学理论与计算杂志》**12**，2706（2016年）。[9] K. Pernal，《约化密度矩阵嵌入：一般形式及域间关联泛函》，《物理化学化学物理》**18**，21111（2016年）。[10] J. E. Inglesfield，《一种嵌入方法》，《物理学杂志C：固态物理》**14**，3795（1981年）。[11] J. E. Inglesfield，*The embedding method for electronic structure* 1 2015 ，第 st 版（ IOP 出版社，）。[12] A. Georges 和 G. Kotliar，《无限维哈伯德模型》，Physical Review B **45**，15（1992年）。[13] G. Kotliar、S. Y. Savrasov、K. Haule、V. S. Oudovenko、O. Parcollet 和 C. A. Marianetti，《基于动力学平均场理论的电子结构计算》，《现代物理学评论》**78**，865（2006年）。[14] D. Zgid 和 G. K. L. Chan，《量子化学视角下的动力学平均场理论》，《化学物理杂志》**134**，094115（2011年）。[15] W. Chibani、X. Ren、M. Scheffler 和 P. Rinke，《基于动力学平均场概念的先进电子结构方法的自洽格林函数嵌入》，Physical Review B **93**，10.1103/Phys-RevB.93.165106（2016年）。[16] M. Dvorak 和 P. Rinke，《动力学组态相互作用：结合波函数与格林函数的量子嵌入》，Phys. Rev. B **99**，115134（2019年）。[17] M. Dvorak、D. Golze 和 P. Rinke，《屏蔽库仑相互作用中的量子嵌入理论：将组态相互作用与 gw/BSE相结合》，Phys. Rev. Mater.**3**，070801（2019年）。[18] H. Q. Pham、M. R. Hermes 和 L. Gagliardi，《基于密度矩阵嵌入理论的周期性电子结构计算》，J. Chem. Theory Comput. **16**，130（ 2020年）。[19] A. Shee、F. M. Faulstich、B. Whaley、L. Lin 和 M. Head-Gordon，《基于耦合簇理论的静态量子嵌入方案（ 2024 2404 09078 ）》，[ ] arXiv:。physics.chem-ph。[20] H. Ma、N. Sheng、M. Govoni 和 G. Galli，《材料中强关联态的量子嵌入理论》，J. Chem. Theory Comput. **17**，2116（2021年）。[21] N. HeandF.A.Evangelista，《用于多参考计算的零阶活性空间冻结轨道嵌入方案》，The Journal of Chemical Physics **152**, 094107 (2020). [22] A. Canestraight、Z. Huang、L. Lin 和 V. Vlcek，《多体降阶中的态与准粒子重整化》，The Journal of Chemical Physics **163**, 024114 2025( ), https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/5.0276233/20584921/024114 1 5.0276233 .pdf. [23] M. Romanova、G. Weng、A. Apelian 和 V. Vl˘cek，《局域量子态的动态降阶》，npj Computational Materials **9**, 126 (2023). [24] F. Aryasetiawan、J. M. Tomczak、T. Miyake 和 R. Sakuma，《多电子体系的降阶自能》，Phys. Rev. Lett. **102**, 176402 (2009年). [25] T. Miyake、F. Aryasetiawan 和 M. Imada，《利用纠缠能带结构构建关联材料有效模型的第一性原理程序》，Phys. Rev. B **80**, 155134 (2009年). [26] R. Sakuma、P. Werner 和 F. Aryasetiawan，《srvo 3 $gw+$ **88**, 在 235110 2013 dmft中的电子结构》，Phys. Rev. B ( ). [27] B.-X. Zheng、J. S. Kretchmer、H. Shi、S. Zhang 和 G. K.-L. Chan，《密度矩阵嵌入理论的团簇尺寸收敛及其动态团簇表述：采用辅助场量子蒙特卡洛求解器进行的研究》，Physical Review B **95**, 045103 (2017年). [28] Y. Chang、E. G. van Loon、B. Eskridge、B. Busemeyer、M. A. Morales、C. E. Dreyer、A. J. Millis、S. Zhang、T. O. Wehling、L. K. Wagner、 *et al.*，《从第一性原理到相互作用模型哈密顿量的下折叠：dft+ crpa方法的全面分析与基准测试》，npj Computational Materials **10**, 129 (2024年). [29] M. Rossmannek、F. Pavosevic、A. Rubio 和 I. Taver- nelli，《用于在量子计算机上模拟强关联体系的量子嵌入方法》，The Journal of Physical Chemistry Letters **14**, 3491 (2023). [30] J. Li 和 T. Zhu，《用于捕捉固体中非局域电子关联的相互作用浴动态嵌入》，Physical Review Letters **133**, 216402 (2024年). [31] E. Monino、D. Drwal、P. Beran、M. Hapka、L. Veis 和 K. Pernal，《经非加和交换-相关修正的基于投影的 DMRG-in-DFT嵌入》，arXiv预印本 arXiv:2511.13346 (2025年). [32] C. J. Scott 和 G. H. Booth，《拓展密度矩阵嵌入：一种静态双粒子理论》，arXiv预印本 arXiv:2107.04335 (2021年). [33] M. Nusspickel 和 G. H. Booth，《真实材料量子嵌入的系统改进能力》，Physical Review X**12**, 011046 (2022年). [34] A. Ferretti、T. Chiarotti 和 N. Marzari，《利用极点求和表示的格林函数嵌入》，Physical Review B **110**, 045149 (2024年). [35] K. G. Kleiner、S. Joshi、W. Lee、A. Hampel、M. R¨osner、C. E. Dreyer 和 L. K. Wagner，《强关联缺陷嵌入的量子蒙特卡洛评估：平均场与相互作用的相互影响》(2025年)，arXiv:2505.00845 [凝聚态物理·强关联电子]. [36] C. Mejuto-Zaera 和 M. Fabrizio，《强关联材料的高效计算筛选：幽灵古茨维勒近似下的多轨道现象学》，Physical Review B **107**, 235150 (2023年). [37] C. Mejuto-Zaera，《使用辅助粒子的分子量子嵌入——幽灵古茨维勒拟设》 ，法拉-

日讨论**254**, 653 (2024)。[38] T.-H. Lee、N. Lanat`a、M. Kim 和 G. Kotliar，《多轨道二粒子响应函数与超导性的高效奴隶玻色子方法》，Physical Re- view X **11**, 041040 (2021)。[39] R. Chitra 和 G. Kotliar，《强关联费米子系统的有效作用量方法》，Physical Review B **63**, 115110 (2001)。[40] Q. Sun 和 G. K. L. Chan，《量子嵌入理论》，Accounts of Chemical Research **49**, 2705 (2016)。[41] L. Muechler、D. I. Badrtdinov、A. Hampel、J. Cano、M. R¨osner 和 C. E. Dreyer，《点缺陷关联激发态的量子嵌入方法：案例研究与挑战》，Phys. Rev. B **105**, 235104 (2022)。[42] D. B. Chamaki、S. Hadfield、K. Klymko、B. O'Gorman 和 N. M. Tubman，《自洽量子迭代稀疏化哈密顿量方法（SQUISH）：一种用于高效哈密顿量模拟与压缩的新算法》(2022)，arXiv:2211.16522 [quant-ph]。[43] V. Abraham 和 N. J. Mayhall，《团簇多体展开：以团簇平均场为参考的电子关联能多体展开》，The Journal of Chemical Physics **155**, 10.1063/5.0057752 (2021)。[44] H.-Z. Ye、N. D. Ricke、H. K. Tran 和 T. Van Voorhis，《分子的自举嵌入》，《化学理论与计算杂志》**15**, 4497 (2019)。[45] H.-Z. Ye、H. K. Tran 和 T. Van Voorhis，《大型分子系统的自举嵌入》，《化学理论与计算杂志》**16**, 5035 (2020)。[46] M. R. Hermes 和 L. Gagliardi，《结合密度矩阵嵌入的多组态自洽场理论：局域活性空间自洽场方法》，《化学理论与计算杂志》**15**, 972–986 (2019)。[47] N. P. Bauman、E. J. Bylaska、S. Krishnamoorthy、G. H. Low、N. Wiebe、C. E. Granade、M. Roetteler、M. Troyer 和 K. Kowalski，《利用活性空间模型对多体哈密顿量进行下折叠：将子系统嵌入子代数方法扩展至酉耦合簇形式体系》，The Journal of chemical physics **151** (2019)。[48] K. Kowalski 和 N. P. Bauman，《用于多体系统量子模拟的资源自适应量子流算法：子流嵌入程序》，Molecular Physics，e2489774 (2025)。[49] K. Kowalski，《利用耦合簇子系统流方程对多体问题进行降维：经典与量子计算视角》，Phys. Rev. A **104**, 032804 (2021)。[50] A. Zlobin、J. Belyaeva 和 A. Golovin，《使用主链内连接原子进行蛋白质 QM/MM 模拟的挑战》，Journal of Chemical Information and Modeling **63**, 546 (2023)。[51] X. P. Wu、L. Gagliardi 和 D. G. Truhlar，《组合量子力学与分子力学方法的参数化：键调谐连接原子》，Molecules **23**, 10 3390 23061309 2018 . /molecules ( )。[52] G. R. Medders、A. W. G¨otz、M. A. Morales、P. Bajaj 和 F. Paesani，《水中多体相互作用的表征》，The Journal of Chemical Physics **143**, 104102 2015( )，https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.4930194/15502073/104102 1 online.pd

[53]G. R. Medders、V. Babin 和 F. Paesani，《水中二体与三体相互作用的批判性评估》，《化学理论与计算杂志》**9**, 1103（2013年），PMID：26588754, https://doi.org/10.1021/ct300913g。[54] R. K. Nesbet，《原子贝特-戈尔德斯通方程 III：铍、硼、碳、氮、氧、氟和氖基态的相关能》，Phys. Rev. **175**，2（1968年）。[55] V. Vl˘cek、E. Rabani、D. Neuhauser 和 R. Baer，《分子的随机 GW 计算》，《化学理论与计算杂志》**13**，4997（2017年）。[56] V. Vlcek、W. Li、R. Baer、E. Rabani 和 D. Neuhauser，《Swift：利用稀疏随机压缩处理超过 10,000 个电子》，Phys. Rev. B **98**，075107（2018年）。[57] A. Canestraight、X. Lei、K. Z. Ibrahim 和 V. Vl˘cek，《通过随机压缩实现超越对角近似的高效准粒子确定》，《化学理论与计算杂志》**20**，551（2024年），PMID：38175913, https://doi.org/10.1021/acs.jctc.3c01069。[58] D. Neuhauser、Y. Gao、C. Arntsen、C. Karshenas、E. Rabani 和 R. Baer，《突破预测准粒子能量的理论尺度极限：随机方法》，Phys. Rev. Lett. **113**，076402（2014年）。[59] R. Baer、D. Neuhauser 和 E. Rabani，《基态电子结构中的随机向量技术》，Annual Review of Physical Chemistry **73**，255（2022年）。[60] Y. Gao、D. Neuhauser、R. Baer 和 E. Rabani，《含时随机密度泛函理论的次线性尺度》，The Journal of chemical physics **142** （2015年）。[61] D. Neuhauser、E. Rabani 和 R. Baer，《在三维空间中快速随机计算数千个电子的随机相位近似能量》，《物理化学快报》**4**，1172（2013年）。[62] E. Rabani、R. Baer 和 D. Neuhauser，《含时随机贝特-萨尔彼得方法》，Physical Review B **91**，235302（2015年）。[63] C. Møller 和 M. S. Plesset，《关于多电子体系近似处理的说明》，Physical Review **46**，618–622（1934年）。[64] D. Neuhauser、E. Rabani 和 R. Baer，《大型电子系统中 MP2 能量的快速随机计算方法》，Journal of Chemical theory and Computation **9**，24（2013年）。[65] Q. Ge、Y. Gao、R. Baer、E. Rabani 和 D. Neuhauser，《二阶 Møller–Plesset 微扰理论的引导式随机能量域表述》，The Journal of Physical Chemistry Letters **5**，185（2014年）。[66] C. David Sherrill 和 H. F. Schaefer，《组态相互作用方法：高度相关方法的进展》，载于 *Advances in Quantum Chemistry*（Elsevier，1999年），第143–269页。[67] S. R. White，《量子重整化群的密度矩阵表述》，Phys. Rev. Lett. **69**，2863（1992年）。[68] S. R. White 和 R. L. Martin，《利用密度矩阵重整化群进行从头算量子化学计算》，《化学物理学杂志》**110**，4127（1999年）。[69] G. K.-L. Chan 和 S. Sharma，《量子化学中的密度矩阵重整化群》，Annu. Rev. Phys. Chem. **62**，465（2011年）。[70] A. Baiardi 和 M. Reiher，《化学与分子物理学中的密度矩阵重整化群：近期进展与新挑战》

040903（2020年）。[71] J. Brabec、J. Brandejs、K. Kowalski、S. Xantheas、O. Legeza 和 L. Veis，大规模并行量子化学密度矩阵重整化群方法，《计算化学杂志》**42**，534（2021年），https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.26476。[72] P. Golub、A. Antalik、L. Veis 和 J. Brabec，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》**17**，6053–6072（2021年）。[73] G. Weng、A. Pang 和 V. Vlˇcek，量子溶质–溶剂相互作用的空间衰减与极限，《物理化学快报》第**14**卷，2473（2023），pMID：36867592，https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.3c00208。[74] G. Weng、M. Romanova、A. Apelian、H. Song 和 V. Vlˇcek，通过顺序耗尽单粒子空间降低最优区域轨道局域化的计算规模，《化学理论与计算杂志》**18**卷，4960（2022），pMID：35817013，https://doi.org/10.1021/acs.jctc.2c00315。[75] G. Weng 和 V. Vlˇcek，利用随机多体理论高效处理液相环境中的分子激发，The Journal of Chemical Physics **155**卷，054104（2021），
https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/5.0058410/14111299/054104_1_online.pdf