arXiv:2611.29962v1 [physics.chem-ph] 23 Nov 2026

强关联电子的约束耦合簇方法

Chenghan Li[1,2,†] 和 Garnet Kin-Lic Chan*[1,2]

[1]化学与化学工程系，加州理工学院，美国加利福尼亚州帕萨迪纳，邮编 91125[2] Marcus理论化学中心，加州理工学院，美国加利福尼亚州帕萨迪纳，邮编 91125

*电子邮箱：gkc1000@gmail.com

摘要

我们提出受约束耦合簇（cCC），这是一种通用框架，可在不重新推导或替换底层耦合集群残差方程的情况下，对传统单参考耦合集群振幅施加任意物理约束。作为首个应用，我们根据精确波函数的自旋对称性要求推导出一项约束，并将所得方法用于强关联问题。在一系列基准哈伯德模型、氮和铬的键断裂问题以及铁硫簇的自旋能隙计算中，该约束显著抑制了自旋污染，弥补了传统耦合簇方法在定性描述上的不足，并且往往能使 CCSDT（在若干情况下也包括耦合簇单、双激发）与精确对角化或高精度密度矩阵重整化群计算达到定量一致。所推导的约束仅为耦合集群计算增加了一个平均场代价缩并，且适用于任意簇截断。这些结果表明，数值约束是一条很有前景的途径，有望将单参考耦合集群方法体系拓展至传统上需采用更复杂电子结构方法处理的强关联区域。

关键词

耦合簇理论、强关联、自旋对称性、过渡金属化学

引言

耦合簇（CC）理论是用于弱至中等关联体系的最成功电子结构方法之一。[1] 然而，许多问题无法通过单行列式起点得到准确描述，在这些问题中，多个行列式具有相近的权重，例如键解离、多自由基、过渡金属簇以及强关联晶格模型。[2]因此，开发一种既保留传统耦合簇方法的理论框架和优良结构、又能描述多行列式化学体系的耦合簇方法，一直是长期以来的目标。

在本研究中，我们提出受约束耦合簇（cCC）理论，其中用户定义的约束直接施加于传统单参考耦合簇振幅。保留指数型试探形式、能量表达式和残差缩并，仅改变收敛条件，以数值方式满足所施加的约束。因此，可以将新的物理约束作为模块化层添加到现有耦合簇工具体系中，无需针对该约束重新推导其图示代数。

[†]现地址：加利福尼亚大学尔湾分校分子生物学与生物化学系，美国加利福尼亚州 92697

作为这一框架在强关联情形下的应用，我们探讨开壳层耦合簇理论中的自旋对称性问题。在强关联情形下，如何精确或近似地确保耦合簇解具有自旋对称性，长期以来一直是研究课题。现有方法大体分为两类：将对称性编码进参考态、激发算符或拟设中，[3–6]或通过将破缺对称性的波函数投影到其对称分量上来恢复对称性。[7–10] 例如，将自旋对称性编码在参考态中的方法需要采用多组态拟设，包括各种多参考耦合簇方法[11–14] 以及自旋翻转运动方程耦合簇方法。[15, 16] 前一种方法舍弃了单参考耦合簇方法的便利性，而后一种方法（在实际应用中）仅适用于少数自旋耦合的情况。采用对称性适配激发算符的方法则基于酉群代数，并使用由空间替换算符构成的自旋完备流形。[4, 6, 17, 18]然而，实现自旋完备性可能需要在常规粒子–空穴激发之外加入旁观者替换，而这些广义替换彼此会发生缩并，从而使 Baker–Campbell–Hausdorff 展开无法像通常那样在低阶截断。[5]最后，自旋投影技术允许使用破缺对称性的平均场行列式，同时近似恢复自旋对称性，但代价是计算成本增加。原则上，成本会随自旋分量数目增加；实际中，成本可能增加一个数量级甚至更多（例如，由求积点数目增加所致）。[7–10]

当前情况仍存在一个重要空缺：缺少一种能够直接处理对称性破缺行列式、适用于多个开壳层，同时仍保留传统单参考耦合簇计算成本和基础设施的方法。我们通过在耦合簇方程中引入自旋约束来填补这一空缺，以此恢复自旋对称性。我们从精确的最高权关系$S_+|\Psi\rangle = 0$推导出计算成本低廉的自旋约束，并将其投影到 S_+闭合的组态相互作用（CI）子空间中。由于这些约束作用于由 $e^T|0\rangle$生成的CI系数，因此可以与非限制轨道和对称性破缺参考态结合使用，并且无需修改即可应用于多个开壳层的低自旋态。精确波函数会自动满足子空间约束，因此在未截断的簇极限下，受约束耦合簇（cCC）能够恢复精确解；这不同于部分自旋适配耦合簇所用的线性化振幅关系。[3, 19, 20]

数值结果表明，与标准的对称性破缺非限制耦合簇计算相比，自旋约束耦合簇方程能够显著提升结果，而成本只略有增加。在一系列测试问题中，包括哈伯德模型、分子键断裂和铁–硫自旋能隙，在组态相互作用单、双激发（CISD）空间中施加简单的自旋约束，能够显著减少自旋污染，并降低传统对称性破缺耦合簇计算的能量误差，部分情况下甚至使误差降低一个数量级；与此同时，自旋约束引入的额外 $\mathcal{O}(N^4)$缩并仅使计算成本略有增加。特别是，我们发现，在进行非限制耦合簇计算时，应始终施加截断的CISD自旋约束，因为它总能改善结果。更广泛地说，我们的工作将自旋约束耦合簇定位为一个更广泛框架的首个成果：利用数值物理约束，将单参考耦合簇的成熟优势拓展至更复杂的电子结构问题。

理论

带约束的耦合簇

标准耦合簇中的振幅通过求解参考行列式$|0\rangle$对应的残差方程得到：

$$R_\mu(t) = \langle \mu|\bar{H}(t)|0\rangle = 0, \tag{1}$$

这里， $\bar{H} = e^{-T}He^{T}$是相似变换哈密顿量。簇算符 $T = \sum_\mu t_\mu \tau_\mu$ 由粒子–空穴激发算符τ_μ 及其振幅 t_μ构成。

现在，我们对振幅引入 m可微约束，

$$C_A(t) = 0. \tag{2}$$

在此处及下文中， $A = 1, \ldots, m$。我们将它们的雅可比矩阵记为

$$G_{A\mu}(t) = \frac{\partial C_A(t)}{\partial t_\mu}. \tag{3}$$

约束耦合簇（cCC）方程定义为

$$R_\mu(t) = \sum_A \eta_A G_{A\mu}(t), \tag{4}$$
$$C_A(t) = 0,$$

其中，乘子 η_A 与簇振幅同时求解。CC能量仍按常规方式计算，即 $E^{\mathrm{CC}} = \langle 0|\bar{H}|0\rangle$。由于存在约束，残差 $R_\mu(t)$ 不再为零；相反，式 4 仅要求残差向量在约束流形切空间上的投影为零。对于局部独立的约束，式 2 和式 4 为数量相同的未知数 t 和 η提供 $|T| + m$ 个方程。

显然，在没有约束时，便可恢复普通耦合簇。作为约束理论的一个简单示例，我们可以考虑定制耦合簇[21]。通过施加如下形式的约束 $C_p(t) = t_p - t_p^0$，固定内部活性空间振幅，即可恢复定制耦合簇振幅方程[21]；其中，p 表示一个活性空间振幅，而 t_p^0 通常由 CASCI 波函数的簇分解得到。对于这些线性约束，$G_{p\mu} = \delta_{p\mu}$，因此式 4 变为 $R_\mu(t) = 0$：对于活性空间之外的 μ 以及活性空间内的 $R_p = \eta_p$；这确定了乘子 η_p，且不会对内部振幅施加额外条件（这些振幅随后完全由约束固定）。于是，只有外部振幅由耦合簇残差方程确定，这与定制耦合簇的预期一致。

在计算上，方程 2 和 4 可通过修正常规的对角预条件耦合簇~迭代来求解。令 t_μ 为普通耦合簇更新，D_μ 为耦合簇雅可比矩阵的对角轨道能近似。我们采用

$$t_\mu^{\mathrm{new}} = \widetilde{t}_\mu + \frac{1}{D_\mu} \sum_A \eta_A G_{A\mu}(t). \tag{5}$$

要求更新后的　　振幅在一阶近似下满足约束，可得约束空间方程组

$$\sum_B M_{AB}\eta_B = b_A, \tag{6}$$
$$M_{AB} = \sum_\mu G_{A\mu} D_\mu^{-1} G_{B\mu}, \tag{7}$$
$$b_A = -C_A(t) - \sum_\mu G_{A\mu}(\widetilde{t}_\mu - t_\mu). \tag{8}$$

每次更新振幅后重新计算约束及其导数，即可在收敛时恢复非线性受约束耦合簇方程。更多数值细节见补充信息。

拉格朗日函数与响应

为求得能量导数，我们引入受约束耦合簇拉格朗日函数

$$\mathcal{L}(t, \eta, \lambda, \kappa) = E^{\mathrm{CC}}(t) + \sum_\mu \lambda_\mu \left[R_\mu(t) - \sum_A \eta_A G_{A\mu}(t) \right] + \sum_A \kappa_A C_A(t). \tag{9}$$

对 λ 和 κ 取驻定性，可恢复受约束耦合簇方程。对 η 取驻定性，则得到

$$\sum_\mu G_{A\mu}\lambda_\mu = 0, \tag{10}$$

对于 $A = 1, \ldots, m$。对于其余方程，定义

$$e_\nu = \frac{\partial E^{\mathrm{CC}}}{\partial t_\nu} = \langle 0|[\bar{H}, \tau_\nu]|0\rangle, \tag{11}$$
$$J_{\mu\nu} = \frac{\partial R_\mu}{\partial t_\nu} = \langle \mu|[\bar{H}, \tau_\nu]|0\rangle, \tag{12}$$
$$\mathcal{C}_{\mu\nu}^A = \frac{\partial^2 C_A}{\partial t_\mu \partial t_\nu}. \tag{13}$$

对 t_ν 的驻定性随后给出

$$e_\nu + \sum_\mu \lambda_\mu \left(J_{\mu\nu} - \sum_A \eta_A \mathcal{C}^A_{\mu\nu} \right) + \sum_A \kappa_A G_{A\nu} = 0. \tag{14}$$

方程 10 和 14 构成了关于响应乘子 λ 和 κ的线性方程组。其中

$$K_{\mu\nu} = J_{\mu\nu} - \sum_A \eta_A \mathcal{C}^A_{\mu\nu}, \tag{15}$$

该方程组可简洁地写为

$$\begin{pmatrix} K^{\mathrm{T}} & G^{\mathrm{T}} \\ G & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda \\ \kappa \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} e \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{16}$$

因此，通常的 CC Λ 方程通过约束导数和 m额外乘子得到扩展。随后，cCCSD 产生的 t 和 λ 振幅即可替代普通耦合簇中的相应振幅。例如，下面我们利用它们定义一种基于 Λ的微扰三重激发修正[22]。

令 ξ 表示外部微扰。一旦拉格朗日函数达到驻点，未弛豫能量导数（即忽略平均场轨道响应）就是其显式导数，

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\xi} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \xi} &= \langle 0|\bar{H}^{(\xi)}|0\rangle + \sum_\mu \lambda_\mu \langle \mu|\bar{H}^{(\xi)}|0\rangle \\ &\quad - \sum_{\mu A} \lambda_\mu \eta_A \frac{\partial G_{A\mu}}{\partial \xi} + \sum_A \kappa_A \frac{\partial C_A}{\partial \xi}, \end{aligned} \tag{17}$$

其中 $\bar{H}^{(\xi)} = e^{-T}(\partial H/\partial \xi)e^T$，在偏导数中保持振幅和轨道不变。当约束不显式依赖于 ξ时，最后两项消失，此时方程 17 与普通耦合簇响应表达式具有相同形式，只是使用了受约束的 t 和 λ 振幅进行计算。

具体而言，未弛豫密度矩阵是通过对哈密顿量矩阵元求响应得到的。以上结果表明，单粒子和双粒子未弛豫密度矩阵由标准公式给出

$$\gamma_{pq} = \langle 0|(1+\Lambda)e^{-T}a_p^\dagger a_q e^T|0\rangle, \tag{18}$$

$$\Gamma_{pq,rs} = \langle 0|(1+\Lambda)e^{-T}a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r e^T|0\rangle, \tag{19}$$

其中 $\Lambda = \sum_\mu \lambda_\mu \tau_\mu^\dagger$。下文将用它们计算 $\langle S^2\rangle$，作为诊断自旋污染的一种方法。

自旋对称性约束

现在，我们在这一通用框架中实施自旋对称性约束。考虑一个具有固定 M_S 的波函数，并以其最高权重分量 $M_S = S$为目标。这样的自旋本征态必须满足

$$S_+|\Psi\rangle = 0. \tag{20}$$

对于 M_S 扇区中的行列式 $|\mu\rangle$，记

$$c_\mu(t) = \langle \mu|e^T|0\rangle, \tag{21}$$

然后，将式 20 投影到 $M_S + 1$ 扇区中的行列式 $|\nu^+\rangle$ 上，得到

$$\begin{aligned} \sum_\mu S^+_{\nu\mu} c_\mu(t) &= 0, \\ S^+_{\nu\mu} &= \langle \nu^+|S_+|\mu\rangle. \end{aligned} \tag{22}$$

式 22 是在完整 CI 空间中写出的。现在我们考虑将其限制在一个 CI 子空间内。设 P 是一个 M_S-投影算符，P^+ 是一个 (M_S+1)-投影算符。当满足以下条件时，它们是 S_+-封闭的：

$$P^+ S_+ (1-P) = 0. \tag{23}$$

换言之，属于 P 的行列式的每个 S_+ 原像都属于 P。对于 P^+ 中每个独立的行列式 $|\nu^+\rangle$，我们施加

$$\begin{aligned} C_\nu(t) &= \langle \nu^+ | P^+ S_+ P e^T | 0 \rangle \\ &= \sum_{\mu \in P} S^+_{\nu\mu} c_\mu(t) = 0. \end{aligned} \tag{24}$$

重要的是，$S = M_S$ 扇区中的任何自旋纯态，对每一对 S_+-闭合的对象都满足式 24。因此，精确波函数的全簇表示在任意截断 CI 空间中都满足这些约束，所以在未截断的 T 极限下，任何自旋约束耦合簇方法仍然是精确的。

这种表述不要求使用限制轨道，因为升算符可以用非正交的 α 和 β 轨道表示（横线表示 β 轨道）

$$S_+ = \sum_{pq} X_{p\bar{q}} a^\dagger_p a_{\bar{q}}, \tag{25}$$

with

$$X_{p\bar{q}} = \langle \phi_p | \phi_{\bar{q}} \rangle. \tag{26}$$

因此，相同的投影约束既可应用于限制参考态，也可应用于非限制参考态。

由于式 24 被投影到一个子空间中，因此它是自旋纯度的必要条件，但不是充分条件。选择一个子空间，就选定了一组部分自旋约束。这里我们考虑两类 S_+-闭合子空间。第一类是组态态函数（CSF）空间，其中包含所有自旋占据固定、且具有一组固定的双占据和单占据开壳层空间轨道的行列式（自旋占据可变）。应用式 24 后，波函数在该空间中的分量便被限制在具有 $S = M_S$ 的 CSF 张成空间内。

第二种构造使用截断 CI 空间。这种构造便于与对称性破缺参考态结合使用。令 P_k 投影到相对于 $|0\rangle$ 激发级数不超过 k的所有 M_S 行列式上。对于 $k = 2$，即 CISD 空间，可以证明该投影算符为

$$P_2^+ = \sum_{ia} |^a_{\bar{i}}\rangle\langle^a_{\bar{i}}|, \tag{27}$$

即从参考态进行的所有 β 到 α 单自旋翻转激发。在上述内容中以及下文中，我们令i，j，k，l 和 a，b，c，d 分别表示占据轨道和虚轨道，其中带横线的指标表示相应的 β 空间。

我们以张量缩并形式写出 CISD 约束。使用传统的激发相位，与 $|^a_{\bar{i}}\rangle = a^\dagger_a a_{\bar{i}} |0\rangle$ 相关的约束中所涉及的 CISD 系数为

$$\begin{aligned} c^a_j &= t^a_j, \\ c^{\bar{b}}_{\bar{i}} &= t^{\bar{b}}_{\bar{i}}, \\ c^{a\bar{b}}_{j\bar{i}} &= t^{a\bar{b}}_{j\bar{i}} + t^a_j t^{\bar{b}}_{\bar{i}}. \end{aligned} \tag{28}$$

于是，式 24 变为

$$\begin{aligned} C_{a\bar{i}} = X_{a\bar{i}} &- \sum_j X_{j\bar{i}} t^a_j + \sum_{\bar{b}} X_{a\bar{b}} t^{\bar{b}}_{\bar{i}} \\ &- \sum_{j\bar{b}} X_{j\bar{b}} \left(t^{a\bar{b}}_{j\bar{i}} + t^a_j t^{\bar{b}}_{\bar{i}} \right) = 0. \end{aligned} \tag{29}$$

为完整起见，定义中间量

$$A_{j\bar{i}} = X_{j\bar{i}} + \sum_{\bar{b}} X_{j\bar{b}} t_{\bar{i}}^{\bar{b}},$$
$$B_{a\bar{b}} = X_{a\bar{b}} - \sum_{j} X_{j\bar{b}} t_{j}^{a}. \tag{30}$$

非零的雅可比矩阵块为

$$\frac{\partial C_{a\bar{i}}}{\partial t_k^c} = -\delta_{ac} A_{k\bar{i}},$$
$$\frac{\partial C_{a\bar{i}}}{\partial t_{\bar{l}}^{\bar{d}}} = \delta_{\bar{i}\bar{l}} B_{a\bar{d}},$$
$$\frac{\partial C_{a\bar{i}}}{\partial t_{k\bar{l}}^{c\bar{d}}} = -\delta_{ac}\delta_{\bar{i}\bar{l}} X_{k\bar{d}}. \tag{31}$$

所有其他振幅块均为零。式 29 中的主导缩并的计算成本为 $\mathcal{O}(n_{o_\alpha} n_{o_\beta} n_{v_\alpha} n_{v_\beta}) = \mathcal{O}(N^4)$。雅可比矩阵仅包含 $\mathcal{O}(N^4)$ 个非零元素，因此其矩阵-向量乘积也可以以相同的主导成本计算。由于式 29 关于振幅是二次的，响应方程所需的海森矩阵缩并的计算成本也不会更高。

对于组态相互作用单、双、三激发（CISDT）空间（$k = 3$），

$$P_3^+ = P_2^+ + \sum_{ijab} |_{i\bar{j}}^{ab}\rangle\langle_{i\bar{j}}^{ab}|$$
$$+ \sum_{ijab} |_{\bar{i}j}^{a\bar{b}}\rangle\langle_{\bar{i}j}^{a\bar{b}}|. \tag{32}$$

该空间包括裸 $\beta \to \alpha$ 单自旋翻转，以及与粒子–空穴激发缀饰的自旋翻转。CISDT目标空间包含 $\mathcal{O}(N^4)$ 个约束。计算这些约束以及相应的雅可比矩阵和海森矩阵作用的标度为 $\mathcal{O}(N^6)$。因此，CISDT约束具有与CCSD残差计算相同的形式标度，并且其阶数仍低于 $\mathcal{O}(N^8)$ CCSDT残差计算。

结果与讨论

Hubbard模型

我们首先使用具有开放边界、可精确求解的八位点Hubbard模型，分析受约束耦合簇的行为。我们考虑在 $U/t = 16$ 处的半填充。在这一相互作用强度下，格点基可以较好地近似 UHF 轨道。因此，从格点基中的固定 Néel行列式出发，可以在同一初始态上比较 CSF（具有固定空间轨道）约束与截断组态相互作用约束（针对“非限制性”参考态）。

我们在耦合簇单、双激发和 CCSDT 层次上，通过受约束耦合簇能量、自旋诊断量和波函数保真度评估这些自旋约束。由于我们未在 CCSDT 层次实现 Λ方程，因此我们报告耦合簇右态 $|\Psi_R\rangle = e^T|0\rangle$ 的归一化自旋平方值，

$$S_{\mathrm{R}}^2 = \frac{\langle\Psi_R|S^2|\Psi_R\rangle}{\langle\Psi_R|\Psi_R\rangle}. \tag{33}$$

对于耦合簇单、双激发，我们还报告双正交期望值 $\langle S^2\rangle = \langle\Psi_L|S^2|\Psi_R\rangle$，其中 $\langle\Psi_L| = \langle 0|(1+\Lambda)e^{-T}$；在求解了方程 16 中的受约束响应方程后，我们还报告归一化的全空间保真度和 CISD空间保真度

$$\mathcal{F}_{\mathrm{full}} = \frac{|\langle\Psi_{\mathrm{exact}}|\Psi_R\rangle|^2}{\langle\Psi_{\mathrm{exact}}|\Psi_{\mathrm{exact}}\rangle\langle\Psi_R|\Psi_R\rangle}, \tag{34}$$
$$\mathcal{F}_{\mathrm{CISD}} = \frac{|\langle\Psi_{\mathrm{exact}}|P_2|\Psi_R\rangle|^2}{\langle\Psi_{\mathrm{exact}}|P_2|\Psi_{\mathrm{exact}}\rangle\langle\Psi_R|P_2|\Psi_R\rangle}. \tag{35}$$

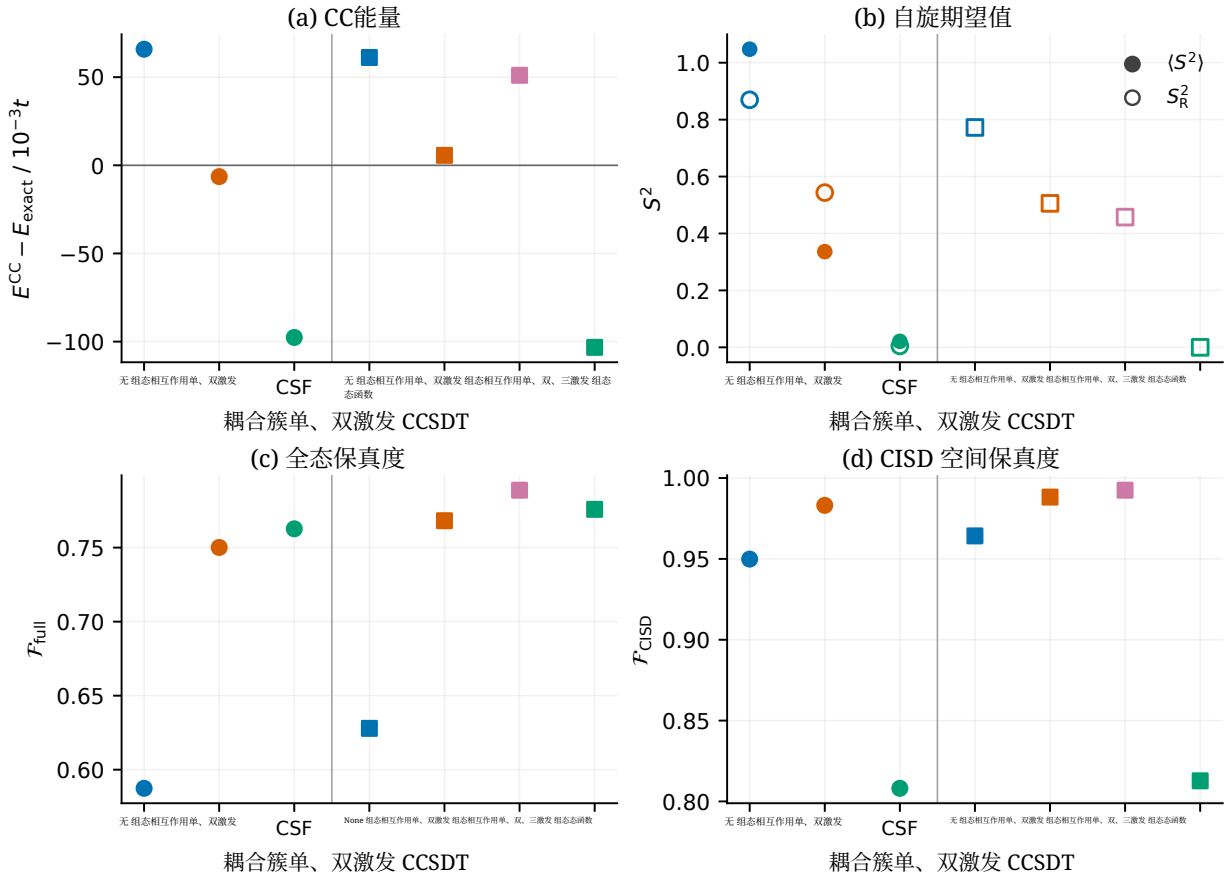

图1：固定奈尔参考态下，$U/t = 16$ 处八位点哈伯德链的约束空间比较：(a) 相对于精确对角化的CC能量误差，(b) 自旋平方期望值，(c) 全空间态矢保真度，以及 (d) 归一化CISD空间保真度。在 (b) 中，实心标记表示CCSD双正交值 $\langle S^2 \rangle$，空心标记表示归一化态矢值 S_R^2；CCSDT双正交值不可用。圆形标记和方形标记分别表示CCSD和CCSDT。

CISD保真度与能量相关，因为二体哈密顿量的 CC 能量表达式仅取决于哈密顿量矩阵元、参考态、单激发和双激发组态相互作用系数。

图1比较了非约束、CSF约束和CI约束的耦合簇单、双激发与CCSDT的这些量。CISD 约束使耦合簇单、双激发和CCSDT的传统CC能量误差均降低了约十倍。根据 S_R^2 和 $\langle S^2\rangle$，它还显著减少了自旋污染；不过，在CISD 空间中施加自旋对称性约束，并不足以使完整的CC波函数成为自旋纯态。在半填充时，单重态基态要求奈尔系数与反奈尔系数的绝对值相等。反奈尔行列式由翻转 $|0\rangle$中的每个自旋得到，对于八个格点而言，它不属于CISD 空间，但包含在CSF空间中，并可通过 T的非连通乘积实现。因此，在耦合簇单、双激发和CCSDT层次上，CSF 约束都能几乎完全消除右矢态自旋污染（图1b）。

然而，尽管 CSF 约束在控制总自旋污染和提高全空间保真度方面非常有效，但其耦合簇能量却比无约束值更差（图1a）。CSF 约束迫使反尼尔 CI 系数达到一阶量级，从而使簇振幅显著增大：$\max(|t_2|)$ 从 UCCSD 中的 0.53 上升到 CSF约束CCSD 中的 0.98。可以预期，这些较大的簇振幅会在 CSF空间之外产生非物理系数，因此，更高的自旋纯度并不能确保更准确的 CC能量。

在 CCSDT 中将 CISD 约束替换为 CISDT 时，也可以观察到类似的行为。这会降低自旋污染并提高保真度。然而，CISDT-cCCSDT 的 CC能量误差大于 CISD-cCCSDT，尽管其误差仍优于无约束CCSDT。显然，在恢复自旋纯度与能够改善能量的对称性破缺之间必须取得平衡。我们的结果表明，在 CCSD 和 CCSDT 层次上，CISD 约束在两者之间提供了最佳平衡。

为在更广泛的情形下进一步考察CISD约束cCC精度，我们在八格点一维Hubbard链和 2×4 2维Hubbard晶格上扫描 U/t 从1到20的范围。CISD约束的灵活性使我们能够采用自洽UHF参考态，并在 $U=0$极限下的能带基与 $U=\infty$ 极限下的格点基之间实现平滑插值。图2展示了cCC能量误差和自旋纯度，并与无约束CC进行了比较。在 $U/t\approx 6$附近的中等关联区域，常规CC误差接近其宽峰值；在该区域，CISD-cCC将链上的CCSD和CCSDT误差降低了约一个数量级，并将 2×4 晶格上的误差降低了数百倍。同样，如 $\sim 5-10$ 倍的 $\langle S^2\rangle$降幅所示，自旋污染也得到了显著抑制。

键断裂

接下来，我们转向标准的分子基准问题——键解离。我们首先考虑在 cc-pVDZ 基组中 N_2键的解离（图 3）。在平衡键长附近，cCC 退化为常规耦合簇，因为参考态中不存在对称性破缺，而且 CC波函数自动为自旋纯态。随着键长增加，常规非限制耦合簇与 cCC 之间的差异愈发明显，此时 UHF 参考态发生自旋对称性破缺（图 3a）。在解离极限，UCC 强烈混合高自旋态，$\langle S^2\rangle$ 接近 3.0（图 3b）。尽管自旋约束仅施加于 CISD 空间，cCC 在所有键长下都能大幅消除自旋污染，并显著降低能量误差（图 3b 和 c）；其中，cCCSD 的精度接近 UCCSDTQ，而 cCCSDT 的表现优于 UCCSDTQP（图3d）。

作为比较，我们还考察了定制耦合簇（TCC）方法[21]。我们固定通过对自旋纯CASCI(6e,6o)波函数进行簇分解得到的活性空间 t振幅，仅优化外部振幅。尽管 TCCSD 降低了短键距下 UCCSD 的误差，但在解离极限处误差很大。从 TCCSD 升级到 TCCSDT，改进并不均衡。TCCSDT 在短键距处出现过冲，使其结合曲线的精度远低于 cCCSDT。TCC 还取决于用于定义活性空间[23], 的轨道，而我们考察的其他选择精度较低（见补充信息）。

我们还采用 N_2 解离问题，在相同的 cc-pVDZ 基组下考察 cCC 的大小一致性。我们比较了键长为 $R=10^{10}$ 埃时的二聚体能量与两个独立高自旋氮原子的能量，分别使用非限制性和限制性开壳层轨道。定义

$$\delta_{\mathrm{SC}}=E(\mathrm{N}_2;R\to\infty;S=0)-2E(\mathrm{N};S=3/2), \tag{36}$$

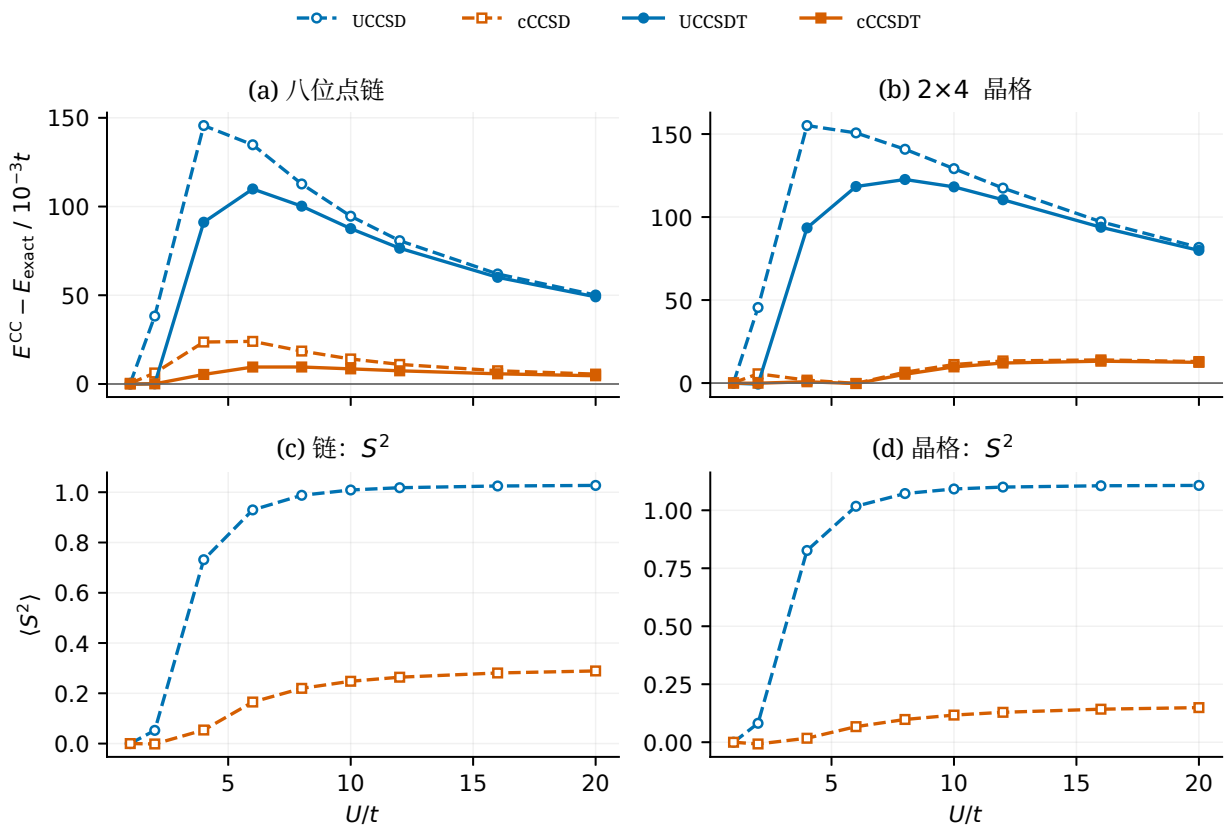

图2：采用 UHF 参考态和开放边界的半填充哈伯德模型。面板 (a,b) 显示链和 2×4 晶格的 CC 能量相对于精确对角化的误差；面板 (c,d) 显示根据 CCSD 响应密度计算的 $\langle S^2 \rangle$ 。受约束方法采用 CISD 空间约束。曲线连接所取样的相互作用强度。$\langle S^2 \rangle$的 CCSDT 值不可用，因此省略。

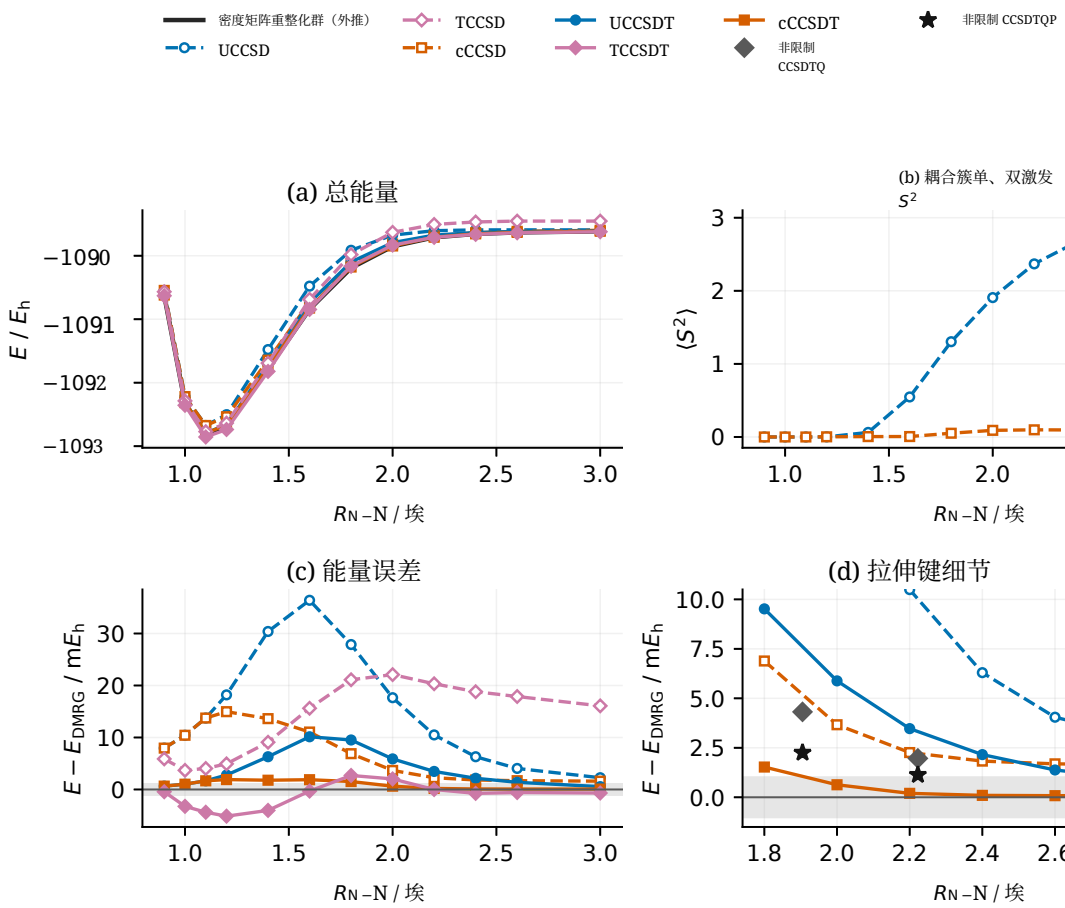

图 3：cc-pVDZ 基组下 N_2 的解离：(a) 非限制耦合簇、CISD约束耦合簇和定制耦合簇方法的总能量，以及参考外推DMRG能量；(b) $\langle S^2 \rangle$ 来自 UCCSD 和 cCCSD 响应密度；(c) CC 方法在整个键长网格上的能量误差；(d) UCCSD、UCCSDT、cCCSD、cCCSDT 以及文献中的 UCCSDTQ 和 UCCSDTQP 在键长拉伸区域的误差。非限制和受约束计算采用 UHF 参考态，而 TCCSD 和 TCCSDT 采用 RHF参考，并针对这些轨道中的自旋纯CASCI(6e,6o)波函数进行定制。整个网格上的 CC 误差曲线以本研究中计算得到的外推DMRG能量为参照。UCCSDTQ 和 UCCSDTQP 的误差取自 Chan等人的表 3[24]。(c、d) 中的阴影区域表示误差在± 1 mE_h以内。

使用非限制轨道时，CISD约束的受约束耦合簇单、双激发方法和 cCCSDT 分别得到 $\delta_{\mathrm{SC}} = -4.7 \times 10^{-5}$ 和 $-1.9 \times 10^{-6}\ E_{\mathrm{h}}$。使用限制轨道时，我们得到 -1.1×10^{-4} 和 $-4.5 \times 10^{-6}\ E_{\mathrm{h}}$。因此，在采用截断组态相互作用约束时，受约束耦合簇并非严格大小一致，但偏差在数值上很小。这也表明，图3d所示解离极限处相对于密度矩阵重整化群能量而言较小的受约束耦合簇单、双激发误差，是由于在单、双激发层级上对孤立氮原子的描述不够完善。

接下来，我们考察一个具有挑战性的测试对象——铬二聚体。我们采用 X2C哈密顿量和 cc-pVDZ-DK 基组，对28个电子在76个轨道中的关联进行计算。此前采用相同设置进行的密度矩阵重整化群（DMRG）计算使用了非常大的键维数（最高达 $D_{\max} = 28000$），外推距离（$E(D_{\max}) - E_{\mathrm{extrap.}}$）约为 7 至 11 m$E_{\mathrm{h}}$。外推DMRG能量的精度还通过其与外推随机热浴组态相互作用能之间的微小偏差（$\leq 5 \times 10^{-4}\ E_{\mathrm{h}}$）得到了独立验证[25]。在图4中，我们采用 DMRG $E_{\mathrm{extrap.}}$ 作为参考态。

与 N_2 情形不同，UCCSD 能够定性再现解离曲线；无约束非限制耦合簇单、双、三激发方法用于 Cr_2 时则受到严重的自旋污染，无法在 $\sim$ 1.68 埃处再现成键势阱。CISD 约束显著改善了自旋和能量，使能量误差最多降低 ~ 40 mE_{h}，并将自旋污染最多降低 ~ 5。单、双激发层级的 CISD约束耦合簇已呈现出与无约束 UCCSDT 相似的曲线形状。CISD约束的耦合簇单、双、三激发方法进一步改善了曲线，并再现了外推密度矩阵重整化群结果的形状。从 $R_{\mathrm{CrCr}} = 2.25$ 埃起，cCCSDT 与外推密度矩阵重整化群结果的差异在 1 mE_{h} 以内；而在较短键距处，其误差与最大规模的密度矩阵重整化群变分能 [25] 相当（在 $D = 18000 - 25000$时，对于$R_{\mathrm{CrCr}} < 2.25$ 埃，误差约为 8–11 mE_{h}，相较于外推值）。

接下来，我们考虑一种微扰三激发方法，作为完全三激发的一种成本更低的替代方案。在 1.68 埃处，使用受约束振幅计算的传统(T)表达式[26]（图4中未显示）给出的校正为 -117.0 mE_{h}，比外推DMRG能量低 73 mE_{h}。由于约束改变了耦合簇响应方程（方程 16），将左响应近似为 $T^{\dagger}$ 的假设似乎不再可靠。相反，基于实际受约束响应的 Λ-CCSD(T) 校正[22] 更为合适。如图4所示，

Λ-(T)给出的曲线形状与 cCCSDT 相似，与 cCCSDT 相比，仅低估了 4.3 mE_{h} 的结合能。

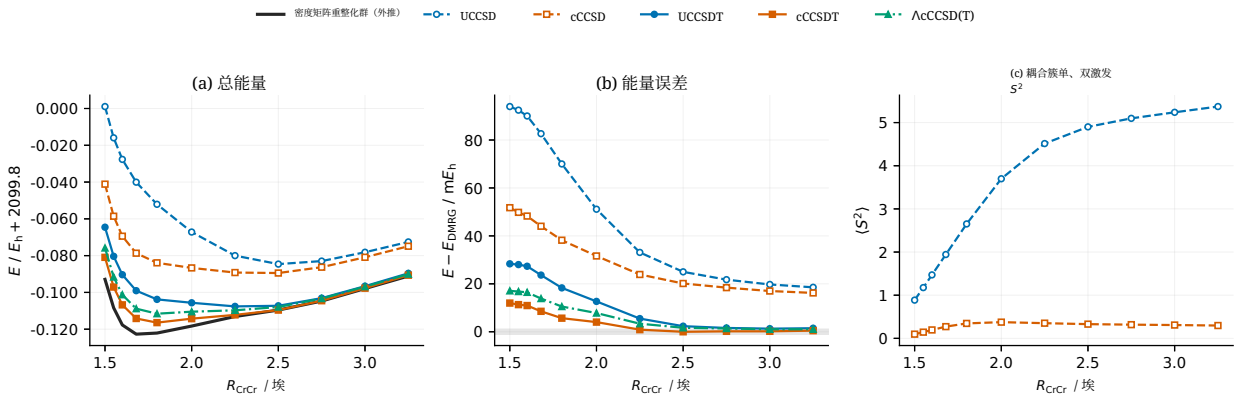

图4：采用 X2C/cc-pVDZ-DK 计算的铬$_2$ 解离，其中在 76 个轨道中关联 28个电子：(a) 常规和受约束的 CC 总能量，以及外推的密度矩阵重整化群结果；(b) 相对于外推的密度矩阵重整化群结果的 CC 能量误差；(c) $\langle S^2 \rangle$ 根据 CCSD 响应密度计算得到。(b) 中阴影区域表示误差在 ± 1 mE_{h}以内。受约束方法采用 CISD 空间约束。所有耦合簇计算均使用 UHF 参考态。

铁硫簇

现在，我们测试双铁铁硫簇 $Fe_2S_2(SCH_3)_4$，在氧化的三价铁-三价铁态（总电荷 $= -2$）和混合价三价铁-二价铁态（总电荷 $= -3$）下的自旋能隙计算。对于 $Fe^{3+}Fe^{3+}$，我们考虑全铁磁 $S = 5$ 态与反铁磁

$S = 0$ 态之间的能隙，其磁耦合主要由直接交换和超交换主导[27]。对于混合价 $Fe^{3+}Fe^{2+}$，我们考虑 $S = 9/2$ 与 $S = 1/2$ 之间的能隙，双交换也对其有所贡献[27, 28]。

我们首先在一个包含 Fe 3d 轨道、桥接硫 3p 轨道以及每个端位硫各一个 3p 轨道的 20 轨道活性空间模型[29], 中，对基于 UHF 的受约束耦合簇方法进行基准测试；在该模型中，可通过 $D_{\max} = 4000$ 获得数值精确的密度矩阵重整化群能量（所有舍弃权重均为 $< 2 \times 10^{-11}$）。

我们将每个能隙定义为 $\Delta E = E(S_{\text{high}}) - E(S_{\text{low}})$。表1将这些能隙与密度矩阵重整化群能量进行了比较。由于自旋能隙 $E(S = 1) - E(S = 0)$ 和 $E(S = 3/2) - E(S = 1/2)$ 都相当小（约为数百波数[27]），因此通过自旋约束消除自旋污染，预计不会带来很大的能量修正。尽管如此，CISD 约束将 cCCSDT 对 $Fe^{3+}Fe^{3+}$ 自旋能隙的误差降至 1 mE_{h}以内，而无约束CCSDT仍有 ~ 3 mE_{h}的误差。混合价 $Fe^{3+}Fe^{2+}$ 簇较小的自旋能隙，与双交换对高自旋态的额外铁磁稳定化相一致；cCCSD、 ΛcCCSD(T) 和 cCCSDT 的精度均达到 1 千卡/摩尔以内。

尽管能量修正并不大，至多为 3 mE_{h}，与数百波数处于同一量级，但 CISD 约束显著改善了自旋污染。单重态的耦合簇单、双激发 $\langle S^2 \rangle$从 3.6013（无约束）降至 0.1945（受 CISD 约束），而双重态则从 3.2996 降至 0.8604。

表1：20轨道模型及完整铁硫问题的高自旋态与低自旋态能量差，单位为 mE_{h}。括号内为 20轨道模型相对于密度矩阵重整化群的带符号误差。对于 20轨道模型中的高自旋态，由于所有 α 自旋轨道均为单占据，因此无需施加约束，采用常规母方法。所有耦合簇计算均使用非限制性 Hartree–Fock 参考态。

方法	$Fe^{3+}Fe^{3+}$: $S = 5$ 与 0	$Fe^{3+}Fe^{2+}$: $S = 9/2$ 对比 $1/2$
20轨道模型		
UCCSD	19.189（−8.886）	17.192（−2.744）
UCCSDT	25.315 (−2.760)	19.042 (−0.894)
cCCSD	21.804 (−6.271)	19.143 (−0.793)
ΛcCCSD(T)	25.464 (−2.611)	18.578 (−1.358)
cCCSDT	27.539 (−0.536)	20.570 (+0.634)
DMRG	28.075	19.936
完整问题		
cCCSD	22.472	7.909
ΛcCCSD(T)	29.017	8.215

图5将绝对能量误差与自旋间隙误差区分开来。约束绝对能量从双激发、经由基于 Λ的微扰三激发，到完全三激发，呈现出系统性改善。对于 $Fe^{3+}Fe^{2+}$ 双重态，cCCSDT 实现了亚毫E_{h} 精度的绝对能量。

最后，我们不再局限于活性空间基准，而是在全轨道问题中计算自旋能隙。铁原子和桥连硫原子采用 TZP-DKH基组，其他原子采用 DZP-DKH基组；使用 X2C哈密顿量，几何构型取自文献 [27]补充表1，并采用由 CASSCF 计算得到的 44 个冻结芯轨道。我们在 UHF 参考态上进行受约束耦合簇计算。完整的铁硫计算在一台双路 Intel Ice Lake 节点上运行，使用了 64 个物理核心和 64 个 OpenMP 线程。对于四种自旋态（总计 128 次 cCCSD 迭代），每次迭代中非约束部分的平均耗时为 780 秒，而 CISD约束的评估及其导数计算耗时为 36 秒。因此，相较于常规耦合簇单、双激发迭代，约束计算增加了 4.6% 的开销，占 cCCSD 迭代总墙钟时间的 4.4%。

就自旋纯度而言，cCCSD 响应 $\langle S^2 \rangle$ 值表明高自旋态的自旋几乎是纯态：氧化 $S = 5$ 态为$\langle S^2 \rangle = 30.005$，混合价 $S = 9/2$ 态为 $2S_{\text{eff}}+1 = 11.001$；而氧化单重态和双重态的自旋纯度较低，分别为 $\langle S^2 \rangle = 0.489$ 和 $2S_{\text{eff}} + 1 = 1.720$，以及 $\langle S^2 \rangle = 1.098$ 和 $2S_{\text{eff}} + 1 = 2.322$。尽管如此，这些有效多重度足以明确指认自旋态。

对于 $Fe^{3+}Fe^{3+}$，从 20轨道模型到完整计算，cCCSD能隙仅变化了 0.668 mE_{h}。

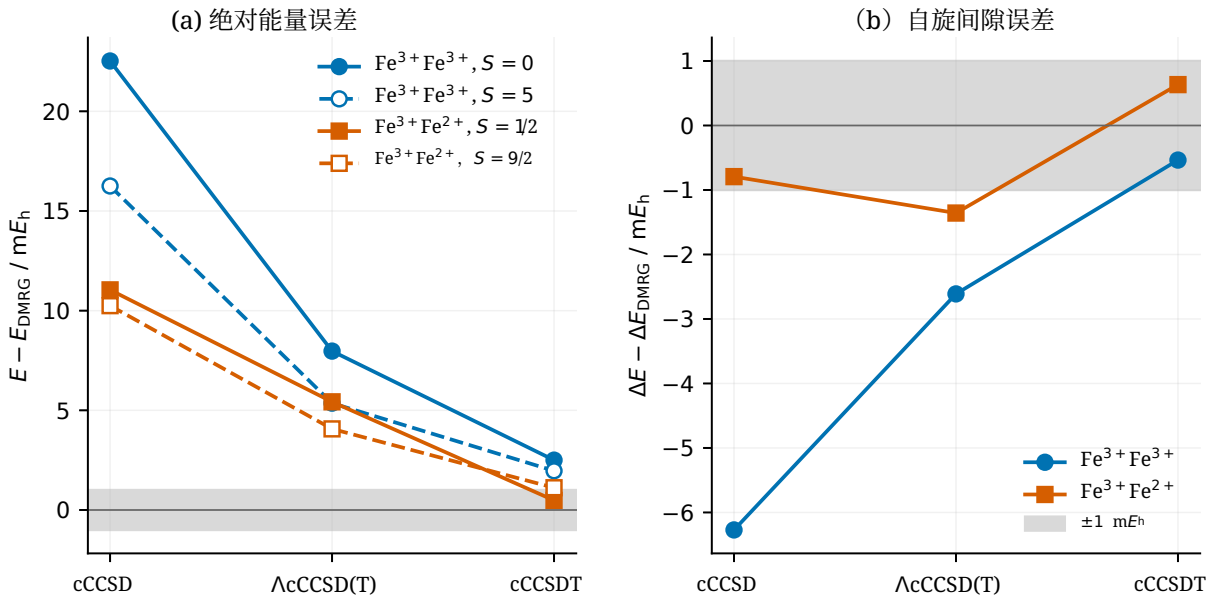

图5：20轨道铁硫模型相对于密度矩阵重整化群的误差：(a) 低自旋态和高自旋态的绝对能量；(b) 高自旋与低自旋能隙。低自旋态和高自旋态分别对应 Fe $S = 0, 5$ $^{3+}$Fe^{3+} 和 Fe $S = 1/2, 9/2$ $^{3+}$Fe^{2+}。阴影区域表示误差在 $\pm 1\,\mathrm{m}E_\mathrm{h}$以内。线条用于引导视线，连接三种方法的结果。

假设在 20轨道模型中得到的高阶相关能校正可转移至完整轨道空间，我们得到复合估算值 $\Delta E_{\mathrm{cCCSD}}$(full) $-\Delta E_{\mathrm{cCCSD}}$(20o) $+\Delta E_{\mathrm{DMRG}}$(20o) =28.743 m$E_\mathrm{h}$。该估算值与完整空间的 ΛcCCSD(T)结果 29.017 mE_h非常吻合。对于 $Fe^{3+}Fe^{2+}$，在 20轨道基准中， ΛcCCSD(T)能隙与密度矩阵重整化群的结果相差不到 1 千卡/摩尔。假设类似的精度也适用于完整轨道空间，我们将完整空间的 ΛcCCSD(T)结果作为最佳估算值。与 20轨道模型类似，完整空间的 cCCSD 能隙与 ΛcCCSD(T)能隙仅相差 0.306 mE_h （7.909 mE_h 对比 8.215 mE_h），这表明该能隙的净微扰三激发校正很小。因此，我们估算完整问题中 $Fe^{3+}Fe^{3+}$ 和 $Fe^{3+}Fe^{2+}$ 的自旋能隙分别约为 29 和 8 mE_h。相较于 20轨道结果，扩大相关轨道空间对氧化态能隙影响甚微，却显著降低了混合价态能隙。利用海森堡自旋梯表达式， $E(S) = JS(S+1)$，29 mE_h $Fe^{3+}Fe^{3+}$ 能隙给出的有效耦合为 $J_\mathrm{eff} \approx 210\mathrm{cm}^{-1}$。这与密度矩阵重整化群自洽场[27] 得到的自旋梯拟合值 $J \approx 236$ cm^{-1} 以及相关合成二聚体的实验拟合值 $J \approx 148$ cm^{-1} 相当。[30] 8 mE_h $Fe^{3+}Fe^{2+}$ 能隙约对应 1800 cm^{-1}，而密度矩阵重整化群自洽场采用 32轨道活性空间时得到的值约为 1100 cm^{-1} [27]。综合来看，这些计算超越了小活性空间模型，直接估算了完整轨道问题中具有化学意义的总自旋能隙，并表明混合价态自旋能隙及其双交换贡献对相关配体和铁轨道空间十分敏感。

结论

强关联电子长期以来一直是单参考耦合簇理论面临的核心挑战。在本研究中，我们通过在通常的耦合簇方程中加入基于物理原理的数值约束来应对这一挑战。为此，我们开发了一种通用的受约束耦合簇框架，可以在不改变底层耦合簇图解代数的情况下，对耦合簇解施加任意约束。

我们证明，在受约束耦合簇中加入组态相互作用单、双激发空间的自旋对称性约束，可显著提升常规耦合簇能量和自旋纯度，并适用于广泛的强关联问题。该方法适用于任意耦合簇截断级别，可处理非限制性对称性破缺参考态以及

多开壳层 l 低自旋态，且新增约束缩并的计算成本仅为 $\mathcal{O}(N^4)$.

目前的结果表明，自旋约束耦合簇是这一更广泛框架的一种很有前景的初步实现。更一般地说，受约束耦合簇为开发新的耦合簇方法提供了灵活的基础，这些方法能够编码自旋以外的物理信息，从而应对强关联的其他表现形式。

代码可用性

本研究使用的受约束耦合集群实现可在 https://github.com/MoleOrbitalHybridAnalyst/constrained-coupled-cluster 获取。

补充信息

以下文件可免费获取。

- si.pdf：Hubbard模型、氮、铬和铁硫计算的计算细节与收敛性诊断；约束耦合簇振幅方程和响应方程的数值求解；以及采用不同轨道选择的定制耦合簇的比较。

- si_data.zip：正文和补充信息中所有图表的基础数值数据，采用CSV格式，并附有可重新生成这些图表的Python脚本。

参考文献

(1) Bartlett, R. J.; Musiał, M. 《现代物理评论》2007, 79, 291–352. (2) Chan, G. K.-L. 《法拉第讨论》2024,254,11–52. (3) Janssen, C. L.; Schaefer, H. F. 《理论化学学报》1991, 79, 1–42. (4) Li, X.; Paldus, J. 《国际量子化学杂志》1993, 48, 269–285. (5) Nooijen, M.; Bartlett, R. J. 《化学物理学杂志》1996, 104, 2652–2668. (6) Herrmann, N.; Hanrath, M. 《化学物理学杂志》2020, 153, 164114. (7) Qiu, Y.; Henderson, T. M.; Zhao, J.; Scuseria, G. E. 《化学物理学杂志》2017, 147, 064111. (8) Qiu, Y.; Henderson, T. M.; Zhao, J.; Scuseria, G. E. 《化学物理学杂志》2018, 149, 164108. (9) Song, R.; Henderson, T. M.; Scuseria, G. E. 《物理化学杂志A》2024, 128, 6593– 6600. (10) Song, R.; Henderson, T. M.; Scuseria, G. E. 具有三重激发修正的多对称性投影耦合簇理论，2026. (11) Rittby, C. M. L.; Bartlett, R. J. 《理论化学学报》1991, 80, 469–482. (12) Lyakh, D. I.; Musiał, M.; Lotrich, V. F.;Bartlett, R. J. 《化学评论》2012, 112, 182–243. (13) Balková, A.; Bartlett, R. J. 《化学物理快报》1992, 193, 364–372. (14) Datta, D.; Mukherjee, D. 《化学物理学杂志》2009, 131, 044124. (15) Krylov, A. I. 《化学物理快报》2001,338, 375–384. (16) Casanova, D.; Krylov, A. I. 《物理化学化学物理》2020,22, 4326–4342. (17) Li, X.; Paldus, J. 《化学物理学杂志》1994,101,8812–8826. (18) Herrmann, N.; Hanrath, M. 《化学物理学杂志》2022,156,054111. (19) Knowles, P. J.; Hampel, C.; Werner,H.-J. 《化学物理学杂志》1993,99, 5219–5227. (20) Szalay, P. G.; Gauss, J. 《化学物理学杂志》1997,107,9028–9038.

(21) Kinoshita, T.; Hino, O.; Bartlett, R. J.《化学物理学杂志》**2005**, *123*, 074106. (22) Taube, A. G.; Bartlett, R. J.《化学物理学杂志》**2008**,*128*, 044111. (23) Mörchen, M.; Freitag, L.; Reiher, M.《化学物理学杂志》**2020**, *153*, 244113. (24) Chan, G. K.-L.; Kállay, M.; Gauss, J. 《化学物理学杂志》**2004**, *121*, 6110–6116. (25) Larsson, H. R.; Zhai, H.; Umrigar, C. J.; Chan, G. K.-L. 《美国化学会志》**2022**, *144*, 15932–15937. (26) Raghavachari,K.; Trucks, G. W.;Pople,J. A.; Head-Gordon,M. 《化学物理快报》**1989**, *157*, 479–483. (27) Sharma, S.; Sivalingam, K.; Neese, F.; Chan, G. K.-L. 《自然·化学》**2014**, *6*, 927–933. (28) Anderson, P. W.; Hasegawa, H. 《物理评论》**1955**,*100*, 675. (29) Li, Z.; Chan, G. K.-L. 《化学理论与计算杂志》**2017**, *13*, 2681–2695. (30) Gillum, W.; Frankel, R.; Foner, S.; Holm, R.《无机化学》**1976**, *15*, 1095–1100.

有些期刊要求提供用于目录的图文摘要。图文摘要应按“可直接印刷”的标准排版，以确保文字大小适当。可用空间因期刊而异：J. Am. Chem. Soc. 的版面为 3.25 英寸 × 1.75 英寸，并要求使用无衬线字体。有些期刊要求不同的尺寸：你可以在此轻松调整。内容两侧的两条线有助于判断材料的高度；不再需要时可以删除。

《受约束耦合集群方法：强关联电子》补充信息

Chenghan Li[†] 和 Garnet Kin-Lic Chan*

加州理工学院化学与化学工程系，美国加利福尼亚州帕萨迪纳，91106；加州理工学院 Marcus理论化学中心，美国加利福尼亚州帕萨迪纳，91106

*电子邮箱：gkc1000@gmail.com

1 基于DIIS的约束振幅方程求解

我们介绍用于求解约束振幅方程和响应方程的数值过程。令 t 表示独立的簇振幅， $R(t)$ 表示常规耦合簇（CC）残差向量，$C(t)$ 表示由 m 个约束组成的向量。约束雅可比矩阵为

$$G_{A\mu}(t) = \frac{\partial C_A(t)}{\partial t_\mu}. \tag{S1}$$

耦合的振幅方程与乘子方程为

$$F(t,\eta) = \begin{pmatrix} R(t) - G(t)^{\mathrm{T}}\eta \\ C(t) \end{pmatrix} = 0. \tag{S2}$$

此处， η 对每个约束包含一个乘子。仅将进入约束的独立振幅纳入约束运算，并在这些坐标与完整振幅张量之间转换时保留相应的费米子置换符号。

1.1 对常规耦合簇迭代的约束空间修正

受约束耦合簇方程的实用求解从常规的对角预条件CC更新$\sim t$开始。令 D_μ 为耦合簇雅可比矩阵的对角近似，即轨道能隙。对式S2在当前振幅附近进行线性化，得到如下更新规则

$$t^{\mathrm{new}} = \widetilde{t} + D^{-1}G^{\mathrm{T}}\eta, \tag{S3}$$

$$(GD^{-1}G^{\mathrm{T}})\eta = -C - G(\widetilde{t} - t). \tag{S4}$$

为简化记号，我们定义

$$M = GD^{-1}G^{\mathrm{T}} \tag{S5}$$

$$b = -C - G(\widetilde{t} - t) \tag{S6}$$

[†]现地址：加利福尼亚大学尔湾分校分子生物学与生物化学系，加利福尼亚州92697，美国

我们采用互补的稠密与无矩阵实现来进行约束修正。无矩阵路线无需存储G 或 M，即可计算雅可比-向量乘积（JVP）和向量-雅可比乘积（VJP），从而保留底层缩并的形式标度。稠密路线则显式构造这些矩阵，并用于规模足够小的约束空间。

在无矩阵实现中，使用预条件共轭梯度法求解式 S4。根据 M 的对角线构造 Jacobi 预条件器；如果有前一次 CC迭代的乘子向量，则将其用作初始猜测。在稠密实现中，通过对 M 进行对称特征值分解即可直接求解。当需要限制步长时，这种分解尤其方便，因为只需改变特征值分母，即可测试不同的试探移位。

具体而言，当式 S3 中由约束引起的振幅修正超过允许的最大值 Δ 时，我们引入 Levenberg–Marquardt移位，

$$(M + \mu I)\eta = b. \tag{S7}$$

通过括区与二分法，确定满足 max(|$D^{-1}G^{\mathrm{T}}\eta$|) $\leq \Delta$ 的最小非负移位。该移位可抑制由 G 的小奇异值引起的病态方向，CSF 约束尤其如此。在稠密算法中，利用对 M 的同一次特征值分解即可评估 μ 的每个试探值；而无矩阵算法则执行带移位的共轭梯度求解。

对于高度非线性的约束，在保持 t 和 G 固定的情况下，通过最小化非线性约束残差，可以进一步改进满足 $C(t) = 0$ to 一阶条件的方程 S4 的解 $\tilde{}$，

$$\phi(\eta) = \frac{1}{2}\left\|C(\tilde{t} + D^{-1}G^{\mathrm{T}}\eta)\right\|^2. \tag{S8}$$

同样，最小化过程也可以选择受信赖域界 max(|$D^{-1}G^{\mathrm{T}}\eta$|) $\leq \Delta$ 的约束。在稠密算法中，我们采用带线性振幅步长界的序列最小二乘规划。矩阵无关算法则采用 Gauss–Newton步、最小二乘最小残差（LSMR）求解器和回溯法。

所得迭代过程概述如下。

$\tilde{}$1. 计算约束残差 $C(t)$ 和常规CC更新 t。

2. 构造 G、 G^{T} 和 $M = GD^{-1}G^{\mathrm{T}}$ 的作用。

3. 求解方程 S4，并引入方程 S7 所要求的最小信赖域偏移。

4. 如有需要，通过在约束空间中最小化公式 S8 来优化乘子。

5. 构造 $t \leftarrow \tilde{t} + D^{-1}G^{\mathrm{T}}\eta$，重新评估 $C(t)$，并应用 DIIS。

6. 重复上述步骤，直到能量、振幅更新范数和约束残差分别达到各自的收敛阈值。

1.2 DIIS 与收敛标准

我们实现了两种约束增强型 DIIS。

1.2.1 增强型 DIIS 误差向量

在第一种选项中，DIIS 误差向量将常规振幅更新误差与按行缩放的约束残差结合起来，

$$e_A = w_C \frac{C_A}{\|G_{A:}\|}. \tag{S9}$$

其中 w_C 是一个可调的约束 DIIS 权重。这样的行归一化可避免单个约束的任意尺度主导 DIIS 外推。我们从该增广误差向量中省略了雅可比范数接近零的约束行。

1.2.2 切空间 DIIS

增广误差向量要求 DIIS 同时减小耦合簇和约束残差。对于难以处理的计算，我们改用切空间 DIIS，将这两项任务分开。方程 S3 中的显式校正可恢复约束，而切空间 DIIS 则加速沿约束流形的其余运动。

这种分离 直接源自线性化约束。对于振幅空间中的一个方向 e，

$$C(t+\epsilon e) = C(t) + \epsilon G e + \mathcal{O}(\epsilon^2). \tag{S10}$$

因此，$Ge = 0$ 意味着沿着 e 移动不会在一阶近似下改变约束。因此，我们希望 $Ge = 0$，即 DIIS 误差向量 e 位于约束切空间中。

从常规CC更新出发 $\widetilde{t} - t$，我们寻求如下形式的切空间误差

$$e^{\tan} = \widetilde{t} - t + D^{-1}G^{\mathrm{T}}\eta^{\tan}. \tag{S11}$$

施加 $Ge^{\tan} = 0$ 后得到

$$\eta^{\tan} = -\left(GD^{-1}G^{\mathrm{T}}\right)^{+} G(\widetilde{t} - t). \tag{S12}$$

因此，$\eta^{\tan}$ 是一个辅助量，用于消除 t 更新中改变约束的分量，而非最小化受约束耦合簇残差。当 $GD^{-1}G^{\mathrm{T}}$ 秩亏时，伪逆给出最小范数解，使切向条件的剩余违反程度最小化。不受约束限制的振幅保留其普通耦合簇更新。

在第 i 次受约束耦合簇迭代中，DIIS 之前的 t向量

$$t_i^{\mathrm{corr}} = \widetilde{t}_i + D_i^{-1}G_i^{\mathrm{T}}\eta_i \tag{S13}$$

仍使用约束修正中的 η_i （见式 S4）或其非线性精化结果，而非辅助量 $\eta_i^{\tan}$。标准 Pulay 系数由下式得到:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{ij} &= (e_i^{\tan})^{\mathrm{T}} e_j^{\tan}, \\ t^{\mathrm{DIIS}} &= \sum_{i=1}^{n} c_i t_i^{\mathrm{corr}}, \\ \sum_{i=1}^{n} c_i &= 1, \end{aligned} \tag{S14}$$

其中，选择系数 c_i 以最小化外推切向误差的范数。

所有计算 除非指定使用切空间 DIIS，否则使用方程 S9 中的增广误差向量 .

1.3 cCC 收敛

只有当最终振幅同时满足父能量和振幅判据，且 $\max(|C(t)|) \le \epsilon_C$ 时，才认为 cCC 已收敛。最终 DIIS 外推后会重新评估约束残差，并可选择在不使用 DIIS 的情况下额外执行一次约束更新。如果该更新未达到约束阈值，或导致能量或 t 振幅范数的变化超过相应父阈值的十倍，则认为计算未收敛。

2 联合牛顿求解器 forcCC

对于大多数计算，约束空间迭代已足够，但对于强非线性约束，它可能会停滞，因为 CC 更新和约束修正是分别确定的。因此，必要时我们会使用联合牛顿求解器进行最后的精细调整。其思路是同时更新振幅 t 和乘子 η，使受约束振幅残差和约束残差在同一步中减小。

有效振幅雅可比矩阵为

$$K_{\mu\nu}(t,\eta) = \frac{\partial R_\mu(t)}{\partial t_\nu} - \sum_A \eta_A \frac{\partial^2 C_A(t)}{\partial t_\mu \partial t_\nu}. \tag{S15}$$

因此，联合牛顿步满足

$$\begin{pmatrix} K & -G^{\mathrm{T}} \\ G & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta t \\ \delta\eta \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} R - G^{\mathrm{T}}\eta \\ C \end{pmatrix}. \tag{S16}$$

第一行改进约束CC振幅方程，第二行则恢复约束。非对角块体现了二者之间的相互依赖： $G\delta t$ 是约束的一阶变化，而 $-G^{\mathrm{T}}\delta\eta$ 是乘子引起的振幅残差变化。 K 中的约束海森矩阵贡献考虑了非线性约束流形的曲率。

对于小规模问题，我们显式构造这个耦合矩阵，并采用秩揭示最小二乘解；当某些约束方向冗余时，该解仍然有定义。对于规模较大的问题，我们仅通过矩阵-向量乘积作用于同一矩阵，并使用阻尼LSMR求解该步。

3 Nu受约束响应方程的数值解 s

我们不直接求解正文中的块响应系统，而是消去 κ ，并在约束的切空间中求解 λ 。切空间投影算子为

$$\Pi_{\tan} = I - G^{\mathrm{T}}(GG^{\mathrm{T}})^{-1}G. \tag{S17}$$

我们施加 $\lambda = \Pi_{\tan}\lambda$ 并求解

$$\Pi_{\tan}\left(K^{\mathrm{T}}\lambda + e\right) = 0 \tag{S18}$$

使用预条件LGMRES。

在 λ 收敛后，我们定义未投影残差

$$\rho = K^{\mathrm{T}}\lambda + e \tag{S19}$$

并根据以下内容恢复被消去的乘子

$$\kappa = -(GG^{\mathrm{T}})^{-1}G\rho. \tag{S20}$$

当约束矩阵已存储时，涉及 GG^{T} 的系统可直接求解；在无矩阵实现中，则使用雅可比预条件共轭梯度法求解。

4 计算细节

正文中报告的所有自洽场（SCF）、精确对角化和耦合簇计算均使用 PySCF 及我们自行开发的 PySCF 实现完成。约束耦合簇的实现可在 https://github.com/MoleOrbitalHybridAnalyst/constrained-coupled-cluster 获取；定制耦合簇计算则使用了单独开发的内部实现。20 轨道密度矩阵重整化群（DMRG）计算使用了 Block2。本节中，自旋标签遵循 PySCF约定，自旋 $= N_\alpha - N_\beta$。除非另有说明，cCCSD 和 cCCSDT 均指采用CISD空间自旋约束的非限制性计算；TCCSD 和 TCCSDT 均指采用RHF参考态，并在这些轨道中使用自旋纯CASCI的定制计算。CCSDT计算以相应CCSD计算收敛后的振幅为初值，其中 T_3 振幅初始设为零。报告的双正交CCSD数值 $\langle S^2\rangle$ ，是通过求解相应的 Λ方程后，根据单粒子和双粒子响应密度矩阵计算得出的。由于未计算CCSDT响应密度，因此未报告相应的 $\langle S^2\rangle$响应值。

4.1 哈伯德模型

Hubbard 基准包括一个八位点开放链和一个开放的 2×4晶格。一维模型采用最近邻跃迁 $t=1$ 和格点内排斥 U；对于二维晶格，位点按行排列，水平和垂直方向的最近邻矩阵元均设为 -1。每个系统均包含八个电子，其中四个为 α 电子，四个为 β 电子。我们考察了相互作用强度

$$U/t = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20. \tag{S21}$$

在每个相互作用强度下，均从棋盘状 Néel 密度初始化非限制性 Hartree–Fock，并将其收敛至能量阈值 $10^{-12}\ t$。对两种晶格均进行了 UCCSD、UCCSDT、cCCSD 和 cCCSDT 计算。对于一维链，我们还进行了无矩阵 CISDT-cCCSDT 计算。

耦合簇收敛阈值为：能量阈值 $10^{-8}\ t$ ，振幅更新范数阈值 10^{-5} 。迭代五次后启动迭代子空间直接反演（DIIS），子空间最大维数设为 20，并应用 $10^{-3}\,t$ 的能级位移。受约束计算采用 10^{-7} 的约束阈值和方程 S8 的非线性乘子解。允许的约束诱导的振幅更新最大值为 0.1。通过对 $M_S=0$ 扇区中的完整的 4900 行列式哈密顿量进行对角化，获得精确参考能量。

固定参考比较采用了相同的八位点开放链（位于 $U/t=16$ ）和位点轨道 Néel 行列式 $|\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\rangle$。耦合簇设置保持不变。约束根据与该参考态关联的 CISD 和 CISDT 空间，或目标单重态组态态函数（CSF）构建。CSF约束CCSD结果的联合牛顿细化所用的其他设置见第 4.1.1 节。

右矢态诊断通过对参考行列式显式施加指数算符 exp(T) 得到。归一化右矢用于计算全空间保真度。对于 CISD 空间保真度，先将耦合簇态和精确态都投影到参考态加单、双激发空间，并重新归一化，再计算二者的重叠。

4.1.1 八位点 CSF 约束计算的收敛

对于位于 $U/t=16$ 的八位点、八电子开放链，CSF约束的CCSD计算需要使用方程 S16 中的联合牛顿程序进行额外细化。计算采用固定的位点轨道 Néel 行列式。CSF 约束包含 56 个方程，作用于 360 个独立 UCCSD 振幅。

初始约束空间迭代采用的能量阈值为 $10^{-8}\,t$，振幅更新范数阈值为 10^{-5}，约束阈值为 10^{-7}。迭代五次后启动 DIIS，最大维数设为 20，并施加了 $10^{-3}\,t$ 的能级位移。约束诱导的振幅更新最大允许值为 0.1，并采用了方程 S8 的非线性乘子解。此次计算将最大约束残差降至 8.23×10^{-11}。然而，联合振幅残差仍为 7.29×10^{-5}，未能以要求的精度满足方程 S2。

因此，我们通过最小二乘法重新拟合乘子，并使用稠密联合牛顿过程对解进行细化。表1总结了数值设置和最终诊断结果。耦合矩阵的维数为 416，在给定截断值下的数值秩为 414，因此需要采用秩揭示最小二乘解。经过 11 个接受的牛顿步，两个残差块均降至目标容差以下。这个联合收敛解给出了正文中报告的能量、自旋和保真度数值。

4.2 氮解离

在 cc-pVDZ 基组中，针对以下键长评估了 N_2 解离曲线

$$R/\text{Å} = 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6, 3.0. \tag{S22}$$

28个轨道中的全部14个电子均参与相关计算，未冻结任何轨道。UCCSD、UCCSDT、cCCSD 和 cCCSDT 使用内部稳定的 UHF 参考态。TCCSD 和 TCCSDT 使用通过二阶求解器收敛至$10^{-11}\ E_\mathrm{h}$ 的 RHF参考态。CC能量和振幅更新阈值分别为 $5\times10^{-8}\ E_\mathrm{h}$ 和5×10^{-6}，DIIS维数为 30。cCC 计算使用了 147 个CISD自旋约束，

表1： $U/t = 16$处CSF约束的CCSD计算的联合牛顿设置和最终诊断。

量	值
线性代数方法	稠密秩揭示最小二乘法
相对奇异值截断阈值	10^{-13}
最大振幅步长，max(|δt|)	0.1
每次迭代的最大试探步数	8
目标 ϵ_R	10^{-10}
目标 ϵ_C	10^{-11}
耦合维数 / 数值秩	416 / 414
接受的牛顿步	11
残差评估	31
最终 $\|R - G^{\mathrm{T}}\eta\|_\infty$	1.94×10^{-13}
最终 $\|C\|_\infty$	2.52×10^{-12}
最终受约束耦合簇能量	$-1.3597962381269\,t$

约束阈值为 10^{-7}，并采用线性乘子解。允许的最大约束诱导的振幅更新为 0.1。所有六种振幅计算在每个几何构型下均收敛。

定制计算采用 RHF 轨道中的最低单重态 CASCI(6,6) 态，其中六个活性轨道位于四个非活性占据轨道之后。计算要求得到 20 个根，并明确选取最低单重态根。CASCI 波函数被分解为活性空间簇振幅。在 TCCSD 中，活性空间的 T_1 和 T_2 振幅被固定；而在 TCCSDT 中，活性空间的T_3 振幅也被固定。这些模块不参与迭代更新。

单重态参考曲线采用自旋适配 DMRG，在 meta- Löwdin 正交化原子轨道中利用 SU(2) 对称性并按 Fiedler 排序计算。保留了全部 14 个电子和 28 个轨道。除几何构型为 $R = 0.9$ 埃外，所有几何构型的最大键维数均为 $D_{\max} = 2000$；该构型使用了 $D_{\max} = 2500$。报告的参考能量通过对最后几轮扫描中三个逐渐减小的键维数 $0.9 \times D_{\max}$、$0.8 \times D_{\max}$ 和 $0.7 \times D_{\max}$ 所对应的结果进行线性外推至零舍弃权重而得，且未加入噪声。每个外推距离 $E(D_{\max}) - E$(外推) 均小于 0.1 mE_{h}。

CCSDTQ 和 CCSDTQP 的比较点取自已发表的 cc-pVDZ 相关能，分别对应 $R = 3.6$ 和 4.2 Bohr。其误差通过直接减去在相同几何构型下列表中的 DMRG($M = 4000$) 相关能计算得出。

我们在 cc-pVDZ 基组下，通过比较 N–N 间距为 10^{10} 埃的单重态二聚体与两个独立计算的高自旋氮原子，考察了大小一致性。原子和分子计算分别采用自旋 $= 3$ 和自旋 $= 0$。在非限制轨道测试中，原子 UHF 解收敛后，将富含 α 的原子密度置于一个中心，并将其自旋互换伙伴置于另一个中心，从而构造分子初始猜测。在限制轨道测试中，我们先分别使单个原子的 ROHF 收敛，然后利用两个自旋相反的原子 ROHF 波函数的直积，构造 N_2 平均场参考态，即 $|\mathrm{N}_1,\ M_S = 3/2\rangle|\mathrm{N}_2,\ M_S = -3/2\rangle$。UHF/ROHF 能量阈值为 $10^{-12}\,E_{\mathrm{h}}$。针对原子和二聚体，分别独立地对这两种参考态进行了 UCCSD、UCCSDT、cCCSD 和 cCCSDT 计算。相应的 CC 能量和振幅更新阈值分别为$10^{-10}\,E_{\mathrm{h}}$ 和 10^{-7}。受约束计算采用的阈值为 10^{-10}，并使用非线性乘子解。约束诱导的振幅更新最大允许值为 0.1。

4.3 铬二聚体

在以下键长下，使用无自旋 X2C 哈密顿量和 cc-pVDZ-DK 基组计算了铬$_2$ 的解离曲线

$$R/\text{Å} = 1.500, 1.550, 1.600, 1.680, 1.800, 2.000, 2.250, 2.500, 2.750, 3.000, 3.250. \tag{S23}$$

对于 $R = 1.500$–2.750 埃，单重态 CASSCF(12,12) 计算以收敛至 $10^{-12}\,E_{\mathrm{h}}$ 的 RHF 轨道为初始轨道。在 3.000 和 3.250 埃处，采用 Pipek–Mezey 局域化的 UCCSD 非限制自然轨道作为

初始猜测。这一选择使沿解离坐标的 CASSCF 解保持连续。CASSCF 能量阈值为 $10^{-8}\,E_{\mathrm{h}}$，并额外使用自旋惩罚项来选取 $S = 0$ 态。

将对应于两个中心上 Cr 的 1s、2s 和 2p 半芯层的十个最低能量 CASSCF 轨道纳入冻结芯有效哈密顿量。所得相关问题包含 28个电子和 76 个正交归一轨道。UHF 及后续所有耦合簇计算均直接使用该哈密顿量进行，未冻结其他轨道。为确定最低能量的稳定破缺对称性参考态，我们分别收敛了五个 UHF 初始猜测：基于 CASSCF 的反铁磁和闭壳层密度、叠加的自旋相反的铬原子密度、RHF 密度，以及由 RHF 的外部不稳定性得到的密度。每个候选解均收敛至 $10^{-11}\,E_{\mathrm{h}}$，并保留能量最低的内部稳定解。

对于 UCCSD 和 cCCSD，能量和振幅更新阈值分别为 $10^{-7}\,E_{\mathrm{h}}$ 和 10^{-5}。DIIS 在五次迭代后启动，最大维数为 40，并应用了 $10^{-3}\,E_{\mathrm{h}}$ 的能级位移。受约束计算使用 10^{-6} 的阈值和非线性乘子解。UCCSDT 和 cCCSDT 使用的能量和振幅更新阈值分别为 $10^{-7}\,E_{\mathrm{h}}$ 和 5×10^{-6}，最大 DIIS 维数为 20，同样在五次迭代后启动，并采用相同的能级位移。 T_1 和 T_2振幅由相应的已收敛 UCCSD 计算初始化， T_3 初始化为零。cCCSDT 采用线性乘子解。对于两种受约束方法，允许的约束诱导振幅更新最大值均为 0.1。

4.4 铁硫簇

我们首先考察了一个包含 20 个轨道的 $Fe_2S_2(SCH_3)_4$ 模型，该模型可从 https://github.com/zhendongli2008/Active-space-model-for-Iron-Sulfur-Clusters/ 获取。氧化态模型和混合价模型分别包含 30 个和 31 个电子，低自旋/高自旋态的自旋分别为 $= 0/10$ 和 $= 1/9$。高自旋 UHF 参考态通过二阶求解器直接收敛。每个反铁磁低自旋初始猜测态均通过翻转其中一个铁原子上单占据的 d 轨道的自旋构造。随后，使用 UHF 收敛所得的自旋翻转密度。整个过程中采用的能量阈值为 $10^{-11}\,E_{\mathrm{h}}$ 。

对于包含 20 个轨道的 UCCSD、UCCSDT、cCCSD 和 cCCSDT 计算，能量和振幅更新阈值分别为 $10^{-9}\,E_{\mathrm{h}}$ 和 2×10^{-7}。DIIS 在迭代三次后启动，最大维数设为 20，并施加了 $10^{-3}\,E_{\mathrm{h}}$ 的能级位移。受约束计算采用的阈值为 10^{-8}。约束诱导的振幅更新最大允许值为 0.1。DMRG 基准计算采用 SU(2) 对称性，$D_{\max} = 4000$，扫描次数不超过 40 次，并使用默认的 Block2 扫描计划。

全轨道铁硫计算采用无自旋 X2C 哈密顿量和密度拟合：在两个铁原子和两个桥联硫原子上使用 TZP-DKH基组，在其余所有原子上使用 DZP-DKH基组，共包含 426 个原子轨道。对于每个电荷态，通过等权态平均 CASSCF 优化得到适用于两个目标自旋的共同空间轨道基组。对于电荷 -2，我们在 $S = 5$ 和 $S = 0$ 态上进行 CASSCF(10,10) 计算；对于电荷 -3，则在 $S = 9/2$ 和 $S = 1/2$ 态上进行 CASSCF(11,10) 计算。高自旋 UCCSD 非限制自然轨道提供了初始轨道初猜。

母体自旋 $= 10$ UHF 行列式由 PySCF 生成的原子初始猜测收敛得到。为构造自旋 $= 9$ 参考态，我们对该行列式的十个单占轨道进行局域化，并分别将额外的 β 电子置于每个局域方向上，独立收敛得到十个试探密度。保留能量最低的解。随后，通过反转相应自旋 $= 10$和自旋 $= 9$ 母体态中第二个铁中心的相应贡献，分别生成自旋 $= 0$和自旋 $= 1$行列式。这些原子轨道基组 UHF 计算采用密度拟合和二阶求解器，能量阈值为 $10^{-9}\,E_{\mathrm{h}}$。

在完成态平均优化后，将能量最低的 44 个芯轨道纳入单电子哈密顿量。经验证，每个选定轨道在碳 1s、S 1s/2s/2p 或铁 1s/2s/2p 壳层中的 meta-Löwdin 权重均至少为 0.99。由此得到的相关哈密顿量包含 382 个轨道和电荷为 -2 时的 98 个电子，或电荷为 -3 时的 99 个电子。非限制性 Hartree–Fock 和轨道变换均采用等时距高斯辅助基组。

自旋特定 UHF 行列式被投影到公共轨道基组中，转换为具有所需 α 和 β 电子数的幂等密度，并使用二阶 UHF 求解器在含 382 个轨道的有效哈密顿量中重新收敛。UHF 能量阈值为 $10^{-12}\,E_{\mathrm{h}}$。所报告的全轨道结果采用密度拟合的 cCCSD 和 ΛcCCSD(T)计算得到。对于 CCSD，能量和

振幅更新阈值为 $10^{-7}\,E_\mathrm{h}$ 和 5×10^{-6}。经过三次迭代后启动 DIIS，最大维度为 20。受约束计算使用阈值 10^{-7}，并结合线性乘子解与切空间 DIIS。允许的最大约束诱导振幅更新为 0.1。

5 参考态　　定制耦合簇的轨道依赖性

我们考察了 N_2 TCC 的误差如何随参考行列式以及用于定义活性空间的轨道而变化。我们测试了三种选择：在 RHF 轨道中进行自旋纯 CASCI(6,6)（正文中使用的方法）、在 CASSCF(6,6) 自然轨道中进行相同计算，以及在破缺对称 UHF 轨道中进行非限制 CASCI(6,6)。

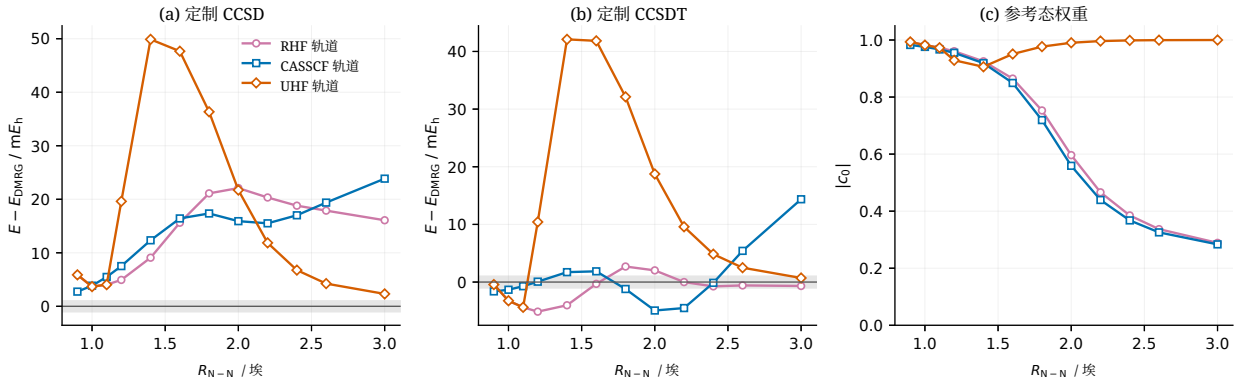

图1：在 cc-pVDZ 基组下，采用三种构造方式的 N_2 定制耦合簇；这些方式在参考态以及构建活性空间所用的轨道上有所不同：RHF 轨道中的自旋纯 CASCI(6,6)（正文中采用的方法）、CASSCF(6,6) 自然轨道，以及破缺对称 UHF 轨道中的非限制 CASCI(6,6)。对应的参考态分别为 RHF、CASSCF 自然行列式和 UHF。(a) 定制 CCSD 和 (b) 定制 CCSDT 相对于外推 DMRG 的误差，阴影区域标示 $\pm1\mathrm{m}E_\mathrm{h}$；(c) 相应 CAS 波函数中参考行列式系数的大小 $|c_0|$。

在所有键长下，RHF 方案的最大绝对误差最小：TCCSD 和 TCCSDT 分别为 22.1 和 5.1 mE_h，而采用 CASSCF 轨道时分别为 23.9 和 14.4 mE_h，采用 UHF 轨道时分别为 49.9 和 42.1 mE_h。在两个阶次下，其非平行性误差也都是最小的。不过，在个别键长处，排序可能不同。例如，在 2.0 Å 处，CASSCF 轨道 TCCSD 更准确。

非限制结果在 1.4–1.8 埃附近尤其差。在 1.4 埃处，UHF 轨道 TCCSD 的误差为 49.9 mE_h，而选择 RHF 时误差为 9.1 mE_h。在较大的分离距离下，非限制 CASCI 波函数由其参考行列式 ($|c_0| \approx 1$) 主导，TCCSD 的结果趋近于 UCCSD。然而，在 1.4–1.6 埃附近，冻结 CASCI 振幅会使 TCCSD 的准确性低于 UCCSD。