基于响应的运动方程耦合簇理论自能及其向 GW近似、GW+SOSEX 和 GF2 的约化

Ajith Perera[1], [a)] 以及 Pierre-Francois Loos[2]1)量子理论项目，佛罗里达大学，盖恩斯维尔，佛罗里达州 *32611*，美国2)图卢兹大学，法国国家科学研究中心，量子化学与物理实验室，图卢兹，法国（日期：2026年11月24日）

arXiv:2611.30263v1 [physics.chem-ph] 23 Nov 2026

我们通过将参考格林函数与由单双激发耦合簇运动方程理论（EOM-CCSD）获得的中性激发响应相耦合，构造了频率依赖的一粒子关联自能。外部相互作用顶点的直接、混合直接–反对称化以及完全反对称化选择，定义了三种近似；它们都具有显式谱表示，无需进行数值频率积分。在裸态极限下，混合形式和完全反对称化形式恢复二阶格林函数理论（GF2），而直接形式仅保留其环图贡献。采用直接随机相位近似（RPA）响应时，直接形式和混合形式分别化为G_0W_0 和 G_0W_0 加上二阶屏蔽交换（SOSEX）。对于分子电离势，以 EOM-CCSD 响应替代 RPA 响应通常会降低电离能，而在一个外部顶点引入交换则会提高电离能。这些显著的相反效应会部分抵消，不过，与传统 G_0W_0相比，无论是相对于 IP-EOM-CCSD 还是 QUESTDB 参考能量，混合近似都未能系统性地实现改进（相对于 QUESTDB 理论最佳估计值的 aug-cc-pVDZ 平均绝对误差：0.45 对 0.36 电子伏特）。三阶微扰分析表明，这三种近似保留了粒子–空穴图的不同贡献及权重，同时省略了显式的粒子–粒子和空穴–空穴梯形图贡献以及静态自能。特别是，完全反对称化形式在二阶恢复了 GF2，但却为其保留的三阶图赋予了错误的权重。这些发现凸显了在构造准确的自能近似时，对屏蔽和顶角修正进行平衡处理的重要性。

a)电子邮件： perera.ajith@gmail.com

I. 引言

该 GW 近似[1] 是固体带电激发的标准多体方法，并且越来越多地用于分子。[2,3] 在以 Hartree–Fock 或 Kohn–Sham 为参考的单次形式中， G_0W_0，它计算的分子价层电离势（IPs）与实验值相差仅几个十分之一电子伏特，[4] 而成本远低于精度相近的波函数方法。从形式上看， GW 该近似可由 Hedin方程设定顶点 Γ 在极化率和自能中均为 1 得到。随后，屏蔽相互作用W 由直接随机相位近似（RPA）极化率构建，而自能除一阶项外不包含交换。

要通过添加顶角修正超越 GW，事实证明出奇地困难。顶角修正可以添加到极化率、自能或两者中；它们已在固体[5,6] 和分子[7–13] 中得到研究，而大多数研究得出的结论相同：单独改进某一项往往会使结果变差。Lewis 和 Berkelbach 表明，以耦合簇极化率替代 RPA 极化率并不能改善分子电离势。[14] Marie 和 Loos 在 Parquet理论框架下，将 GW 的准确性归因于“极化率和自能中的顶角修正恰好相互抵消”，并认为二体散射通道必须得到平等处理。[15,16] F¨orster 和 Bruneval 定量研究了这种抵消现象：他们针对分子考察了一系列非局域顶角，这些顶角取一阶形式或求和至所有阶，由裸相互作用和静态屏蔽相互作用构建，并同时置于极化率和自能中。结果表明，这两个顶角基本相互抵消，只有对两者进行一致处理，才能得到可靠的准粒子能量。[17]Marie、T¨olle 和 Loos 将二阶顶角修正自能（G_3W_2）改写为代数图构造（ADC）形式，该形式确保精确自能具有态求和形式和正半定性，并将基于W 构建的顶角修正与基于裸相互作用构建的 ADC层级联系起来。[18]

耦合簇（CC）理论[19,20] 则从另一侧处理相同的物理量。运动方程耦合簇（EOM-CC）直接给出电离态和激发态，[21,22] 而 CC 格林函数早期便已被提出。[23] 如今，这两个理论体系之间的联系已有充分文献记载：RPA 就是环形 CCD，[24] RPA 激发能可由近似的 EOM-CCD 得到，[25, 26] GW 可以写成类似 EOM 的本征值问题，[27,28]还推导出了 GW 与 EOM-CC 之间的精确关系，[29,30] 以及一种图解

不可约 CC 自能的定义最近已被提出。[31,32] 这些工作从自能或 CC 方程出发，考察其中包含哪些图。

这里我们采用第三条路线，这一路线源自核磁共振自旋–自旋耦合常数理论。[33,34] 耦合常数是二阶性质：两个单电子算符分别位于两个原子核处，并由电子的线性响应连接起来。自能具有相同的结构，只要固定每个双电子相互作用中的一条轨道线：此时，相互作用便作为单体微扰作用于其余电子，而两个这样的微扰由它们的响应连接起来。利用 EOM-CCSD 响应函数，可得到一种自能，其屏蔽在 CC 层次上包含相关效应，且两个顶点可以直接、混合或反对称化形式连接。通过完全对角化，计算 EOM-CCSD 相似变换哈密顿量的所有本征态，从而对这些态求和：对于给定的态，自能是一个在整个实轴上已知的有理函数，准粒子方程不存在频率积分或解析延拓误差，卫星峰也会与主峰一同出现。

本文旨在阐述这一构造，说明它如何简化为已知理论，并利用它分离屏蔽效应与自能顶角的影响。采用裸轨道差态时，该构造可重现二阶格林函数理论（GF2），[35] 采用直接 RPA 态时，其直接形式和混合形式分别简化为 G_0W_0@HF 和 G_0W_0+SOSEX。[8] 采用 EOM-CCSD 态时，同一代码可得到GW 带有 CC 极化率的形式、在自能中采用交换顶角的相同形式，以及两个顶点都经过反对称化的形式。因此，可以相对于同一参考值，逐一改变屏蔽（RPA 或 CCSD）和自能顶角（直接形式或带交换形式）。对于八个第一周期体系，这两项改变几乎呈加和关系，且符号相反，这正是 Marie 和 Loos 讨论的顶角修正之间的抵消。[15]

第二个目标是识别这三种形式所包含的自能图，而不是通过类比给它们贴上 GW、SOSEX 或梯形图标签。将 CC 振幅、EOM 雅可比矩阵和跃迁密度按涨落势展开（第 IIF 节及附录 A 和B），零阶响应给出二阶自能，一阶响应则给出所有三阶项。这样便将响应内部的关联与两个外部顶点引入的交换区分开来，并揭示每种形式包含哪些三阶图、各自的权重，以及缺少哪些图。权重通过代数推导得出。

本文结构如下。第 II 节以反对称化的图解形式阐述这一构造、其约简形式及其三阶结构。第III 节介绍计算细节，第IV 节介绍结果，第 V 节给出结论。响应的微扰展开和三阶表达式见附录。

II. 理论

我们使用 Hartree–Fock 参考态的自旋轨道 $p, q, r, s, \ldots$，其轨道能量为 $|0\rangle$；i, j 表示占据轨道，a, b 表示虚轨道，而 m 表示任意一种轨道；n 表示产生响应的中性激发态（EOM-CCSD、直接随机相位近似或裸轨道差态）。双电子积分为 $\langle pq|rs\rangle = (pr|qs)$ 和 $\langle pq||rs\rangle = \langle pq|rs\rangle - \langle pq|sr\rangle$，以及 $E_{rs} = a_r^\dagger a_s$。

A. 两个单体微扰通过响应的耦合

原子核 A与B 之间约化核磁共振自旋–自旋耦合的响应贡献，是两个单电子算符 $h_A = \sum_{rs} h_{rs}^A E_{rs}$ 和 h_B的线性响应函数，

$$K_{AB} \propto \langle\langle h_A; h_B \rangle\rangle_{\omega=0}, \tag{1}$$

其中，对于单体算符 X 和 Y

$$\langle\langle X; Y \rangle\rangle_z = \sum_n \left[\frac{X_n^R Y_n^L}{z - \omega_n} - \frac{Y_n^R X_n^L}{z + \omega_n} \right]. \tag{2}$$

这里，$T = T_1 + T_2$ 满足 CCSD 方程，$\bar{H} = e^{-T} H e^T$、$E_{\mathrm{CC}} = \langle 0|\, \bar{H}\, |0\rangle$和 $\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2$满足基态左方程 $\langle 0|(1 + \Lambda)(\bar{H} - E_{\mathrm{CC}}) = 0$。在 EOM-EE-CCSD[21]中，激发能以及右态和左态满足 $(H - E_{\mathrm{CC}})R_n\,|0\rangle = \omega_n R_n\,|0\rangle$ 和 $\langle 0|\, L_n (H - E_{\mathrm{CC}}) = \omega_n \langle 0|\, L_n$，其中 R_n 和 L_n 属于单激发和双激发（L_n则为退激发）空间，二者双正交、$\langle 0|\, L_n R_{n'}\, |0\rangle = \delta_{nn'}$且 $\langle 0|\, L_n\, |0\rangle = 0$。跃迁矩为

$$X_n^R = \sum_{rs} X_{rs}\, \gamma_n^R(rs), \qquad \gamma_n^R(rs) = \langle 0|\, (1 + \Lambda) \bar{E}_{rs} R_n\, |0\rangle\,, \tag{3}$$

$$X_n^L = \sum_{rs} X_{rs}\, \gamma_n^L(rs), \qquad \gamma_n^L(rs) = \langle 0|\, L_n \bar{E}_{rs}\, |0\rangle\,, \tag{4}$$

其中 $\bar{E}_{rs} = e^{-T} E_{rs} e^{T}$ 和 Λ 是基态去激发算符。在方程（3）中， R_n 包括¯其参考分量 r_0, $_n$，该分量通过要求 $R_n |0\rangle$ 在包含 $|0\rangle$的空间中成为 $H - E_{\mathrm{CC}}$的右特征向量来确定，因此 $\langle 0|$ $(1 + \Lambda) R_n |0\rangle = 0$。方程（3）是算符¯乘积，而不是对易子 $\langle 0|(1 + \Lambda)[E_{rs}, R_n] |0\rangle$；二者从涨落势的一阶项开始就有所不同（附录 A）。这是用于自旋–自旋耦合的响应函数的 EOM-CC 形式；[33] 对 n 的态求和是预解式的谱表示 $(z - \boldsymbol{J})^{-1}$，其中 $J_{\mu\nu} = \langle \mu | \bar{H} - E_{\mathrm{CC}} |\nu\rangle$ 是激发行列式空间中的 EOM-CCSD雅可比矩阵 $|\mu\rangle$。它与 CC 线性响应（LR）理论的关系如下。静态响应性质（例如 K_{AB} ）是能量对两个微扰强度的混合二阶导数。与 CC-LR 理论一样，参考行列式保持固定（轨道未弛豫响应），并且以下算符 h_A、 h_B和 $h^{(pm)}$ 均不依赖于基组，因此不会出现基函数导数。固定参考的耦合簇解析二阶导数[36,37] 包含三项：其中两项分别由一个微扰通过 $\bar{H}$ 引入，另一个通过一阶振幅引入，并由$(1 + \Lambda)$加权；第三项则是关于一阶振幅的二次项。三项合在一起后，该导数与由含时耦合簇拉格朗日量得到的 CC-LR 函数完全相同。[38,39] 相反，方程（2）是 EOM-CC 态求和形式。[33,40] 在截断耦合簇中，它与 CC-LR 并不完全相同：二者的差异在于涉及受微扰的基态振幅的项，且跃迁矩也不同；[41] 只有在全组态相互作用极限下二者才一致。我们始终采用 EO M-CC 形式，因为它能在任意频率下将响应明确表示为态求和，而这是自能所需要的。由于 $\bar{H}$ 不是厄米的， γ_n^L 并非 γ_n^R的共轭，因此乘积 $X_n^R Y_n^L$不一定为正。于是，该耦合由两个微扰构成，每个微扰都写作¯跃迁密度与算符的收缩，并通过传播子连接，如 H [图 1(c)]所示。

B. 双电子相互作用作为单体微扰

考虑一个处于轨道 p中的电子，它与其他电子相互作用后离开并进入中间轨道 m，再次相互作用后离开并进入 q。固定对 $(p,\ m)$，双电子相互作用对其余电子的作用等同于单体算符

$$h^{(pm)} = \sum_{rs} \langle pr||ms\rangle \; E_{rs}. \tag{5}$$

这在方程（1）中起到 h_A 的作用。其右、左跃迁矩分别是反对称化的顶点

$$\Gamma^R_n(p,m) = \sum_{rs} \langle pr||ms\rangle\ \gamma^R_n(rs), \qquad \Gamma^L_n(p,m) = \sum_{rs} \langle pr||ms\rangle\ \gamma^L_n(rs), \tag{6}$$

其直接部分和交换部分我们记为 $\Gamma = V - X$，其中 $V_n(p,\ m) = \sum_{rs} \langle pr|ms\rangle\ \gamma_n(rs) = \sum_{rs}(pm|rs)\gamma_n(rs)$以及 $X_n(p,\ m) = \sum_{rs} \langle pr|sm\rangle\ \gamma_n(rs) = \sum_{rs}(ps|rm)\gamma_n(rs)$适用于任一密度。在 V 中，外对$(p,\ m)$构成一个电荷分布，跃迁密度构成另一个，如同 GW中的泡图；在 X 中，外线被交换进入响应。对于闭壳层参考态和实轨道$(pm|rs) = (pm|sr)$，因此 V 仅依赖于跃迁密度的自旋求和对称部分：自旋三重态不进入 V，但它们会进入 X。

C. 自能

通过其他电子的响应连接两个这样的顶点，并传播中间轨道 m 与参考格林函数，得到关联自能，即时间序参考传播子 $G^0_m(\omega) = [\omega - \epsilon_m \pm i0^+]^{-1}$（$+$ 对于 m 虚轨道，$-$ 对于 m 占据轨道）与响应的频率卷积。对 G^0 的极点以及响应的极点闭合围道，以空穴作为中间线的项（移除）取到式（2）的正向部分，而以粒子作为中间线的项（添加）取到其反向部分，每一项均在由中间线的轨道能量所移位的频率处求值（附录A）：

$$\Sigma_{pq}(\omega) = \kappa \sum_n \left[\sum_i \frac{P^R_n(i,p)\, Q^L_n(q,i)}{\omega - \epsilon_i + \omega_n} + \sum_a \frac{Q^R_n(q,a)\, P^L_n(a,p)}{\omega - \epsilon_a - \omega_n} \right], \tag{7}$$

其中 P 是入射线末端的顶点，p 而 Q 是出射线末端的顶点，q二者分别为 V 或 Γ，见式（6）。第一项的中间线为空穴（$m = i$，即双空穴–单粒子时间序），第二项为粒子（$m = a$，即双粒子–单空穴）。左矩创建该态，右矩将其移除；在空穴排序中，该态在 q 顶点处创建，而在粒子排序中则在 p 顶点处创建，这就是两项中的右矩和左矩交换位置的原因。式（7）是省略无穷小量后的时间序自能：第一项的分母中含有 $-i0^+$，第二项的分母中含有 $+i0^+$（推迟函数的两项分母中均含有 $+i0^+$）。下文仅使用远离极点的实 ω。传统的

频率卷积推导假设响应为中性响应，并具有适当的时间排序解析结构。对于具有复数 EOM-CCSD 激发能的情况，式（7）被用作近似自能的代数定义，但这并不意味着所得函数是因果的。用式（2）的语言来说，它是

$$\Sigma_{pq}(\omega) = -\kappa \sum_{i} \langle\langle h^{(ip)}; h^{(qi)} \rangle\rangle^{+}_{\epsilon_i - \omega} + \kappa \sum_{a} \langle\langle h^{(qa)}; h^{(ap)} \rangle\rangle^{+}_{\omega - \epsilon_a}, \tag{8}$$

其中 $^{+}$ 表示方程（2）的正向（第一）项；在第二个求和中，响应的反向部分已通过交换两个算符写成这种形式。这里$h^{(pm)}$ 是方程（5），或根据顶点取其直接项。因此，自能是有效单体算符对之间类自旋–自旋耦合传播子的总和。方程（7）的前因子和符号由下文的裸态极限确定；在那里逐项表明它们给出 GF2。简而言之，自能通过以下三个步骤得到：固定外线 $m \to p$，将相互作用转化为单体算符 $h^{(pm)}$ [方程（5）]；该算符与 EOM-CC 态的跃迁矩即为顶点 [方程（6）]；最后，在频率平移 ϵ_m后计算响应函数的正向（移除）和反向（添加）部分，并对 m求和，即得到方程（7）。对于给定的一组态和顶点，方程（7）无需进一步近似或频率积分，因此 $\Sigma(\omega)$ 是一个在整个实轴上均已知的有理函数。

图 1展示了相应的反对称化戈德斯通图。[20] 在二阶图 (a) 中，虚线表示反对称化积分；下方的积分 $\langle mr||ps\rangle$将入射电子 p 散射至 m，并产生粒子–空穴对（r，s），该粒子–空穴对随后被上方相互作用湮灭。在 (b) 中，裸对被 EOM-CC 传播子取代：下顶点通过 R_n 产生态 γ_n^R，该态由 $\bar{H}$传播，而上顶点则通过 γ_n^L将其移除。图 (b) 即图 (c)，也就是自旋–自旋耦合传播子，其中核算符被 $h^{(mp)}$ 和 $h^{(qm)}$ 取代，并添加了外部线 m（此处绘制为空穴排序）。由于顶点经过反对称化，每种 m时间排序只需一个图；若采用直接积分，相应的戈德斯通展开则需要每个图的直接变体和交换变体。

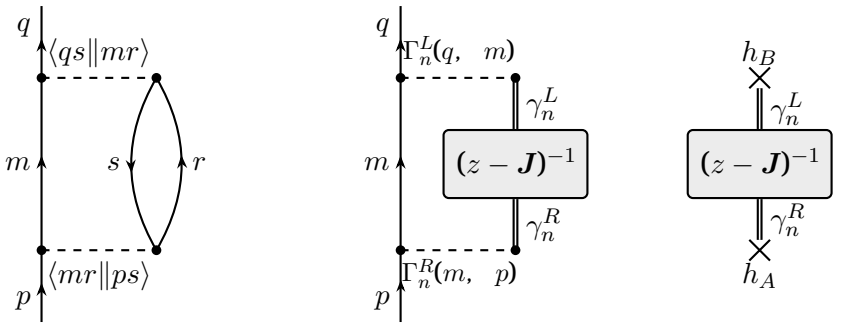


图 1. 反对称化戈德斯通图。(a) 二阶自能（GF2），图中只画出了中间线的一种时间排序 m。(b) 将粒子–空穴对替换为 EOM-CC 响应后的相同图：下方的反对称化积分与右跃迁密度收缩，生成态 n；该态通过 EOM-CCSD雅可比矩阵传播 $\boldsymbol{J}$；上顶点则通过左跃迁密度将其消去。(c) 用于计算核磁共振自旋–自旋耦合常数的两个单体算符的线性响应传播子；(b) 是令 $h_A \to h^{(mp)}$, $h_B \to h^{(qm)}$[式（5）]。

D. 外部顶点的选择

外部顶点 P 和 Q 以及方程 (7) 中的前因子 κ定义了近似。我们考虑三种:

$$\text{(a)} \quad P = V,\ Q = V,\ \kappa = 1 \qquad \text{(直接)}, \tag{9}$$

$$\text{(b)} \quad P = V,\ Q = \Gamma,\ \kappa = 1 \qquad \text{（混合直接–反对称化）}, \tag{10}$$

$$\text{(c)} \quad P = \Gamma,\ Q = \Gamma,\ \kappa = \tfrac{1}{2} \qquad \text{（反对称化）。} \tag{11}$$

我们用这些代数名称来指称它们。下文仅在已证明可约化的情况下，才使用多体微扰理论中的名称（GW、SOSEX、FLEX）。

在 (a) 中，两种相互作用都是直接的。因此，自能的留数是直接右矩与左矩的乘积，也就是屏蔽相互作用关联部分的留数 $W_c = v\chi v$ 与 χ 方程 (2) 的密度响应。故变体 (a) GW采用所提供的任意态的极化率；使用 EOM-CCSD 态时，这是具有 EOM-CCSD 极化率的GW形式自能，而不是由指定的不可约核构建的 Bethe–Salpeter 传播子。只有单重态有贡献。

在 (b) 中，入射线处的顶点是直接的，而出射线处的顶点经过反对称化。附加项 $-VX$的一侧是屏蔽（直接）相互作用，另一侧是裸交换相互作用。其结构与 Ren等人提出的二阶屏蔽交换（SOSEX）项相同；[8] 对于直接 RPA 态，它恰好就是 SOSEX（见下一小节）。对于 EOM-CCSD 态，这一构造相同，只是使用关联态；我们采用其代数名称。

在 (c) 中，两种相互作用都经过反对称化，且所有态都会参与，包括单重态、三重态以及自旋翻转（$M_S = \pm 1$）分量。系数$_{1\ 2}$ 由下文的裸态极限确定；在该极限下，它给出正确的 GF2 对称因子：它修正了二阶反对称化环图中两个等价取向造成的重复计数。到了三阶，同一系数会将 (c) 中的每个图减半（第IIF节）。从结构上看，(c) 只保留电子–空穴中间态，两个顶点都经过反对称化，且不含粒子–粒子通道；它类似于涨落交换（FLEX）近似的电子–空穴部分，[15,16] 但其中使用的是 EOM-CC 态，而非由裸核生成的传播子，因此我们不将二者视为相同。由此，变体 (c) 并非只需在剩余顶点处加入交换便可从 (b) 得到：其前因子从 1 变为$_{1\ 2}$，且三重态也参与其中，因此 (c) 是一种不同的近似，而不是对 (b) 的系统性扩展。

–

E. 化简

裸态。 如果这些态是参考值的单轨道差激发 $|\Phi_j^b\rangle$，且 $\omega_n = \epsilon_b - \epsilon_j$，则跃迁密度为 $\gamma_n^R(rs) = \delta_{rj}\delta_{sb}$ 和 $\gamma_n^L(rs) = \delta_{rb}\delta_{sj}$，每个顶点都变为一个单积分。在空穴排序 ($m = i$) $\Gamma_n^R(i,\ p) = \langle ij||pb\rangle$ 和$\Gamma_n^L(q,\ i) = \langle qb||ij\rangle$；在粒子排序 ($m = a$) $\Gamma_n^R(q,\ a) = \langle qj||ab\rangle$ 和 $\Gamma_n^L(a,\ p) = \langle ab||pj\rangle$。对 n 和 m 的求和于是遍历所有双空穴–单粒子和双粒子–单空穴组态，而变体 (c) 化为

$$\Sigma_{pq}^{(2)}(\omega) = \frac{1}{2}\sum_{jab}\frac{\langle qj||ab\rangle\langle ab||pj\rangle}{\omega + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} + \frac{1}{2}\sum_{ijb}\frac{\langle ij||pb\rangle\langle qb||ij\rangle}{\omega + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}, \tag{12}$$

GF2 自能，两个项均采用标准指标顺序；因每一对无序虚轨道（或占据轨道）都可由两种（状态，m）组合得到，所以会出现因子$_{1\ 2}$。对于变体 (b)，p 顶点是直接的，$V_n^R(i,\ p) = \langle ij|pb\rangle$ 和 $V_n^L(a,\ p) =$

表 I. 式（7）在不同态和外部顶点选择下的约化。

态	(a) 直接	(b) 混合	(c) 反对称化
裸 $\|\Phi_j^b\rangle$	GF2 环图部分	GF2	GF2
直接随机相位近似	G_0W_0@氟化氢	G_0W_0+SOSEX	—
EOM-CCSD	GW，EOM-CCSD χ	混合，EOM-CCSD 态反对称化，EOM-CCSD 态	

$\langle ab|pj\rangle$，并且由于 $\sum_{ab}\langle ab|pj\rangle\langle qj||ab\rangle = \frac{1}{2}\sum_{ab}\langle ab||pj\rangle\langle qj||ab\rangle$（占据轨道对也同样如此），变体 (b) 也得到公式（12），而变体 (a) 只得到其直接（环）部分。

直接 *RPA* 态。如果这些态是直接 RPA 的单重态解（自旋适配闭壳层形式中的 $A = D+2K$,$B = 2K$，$D_{ia,\,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i)$，$K_{ia,\,jb} = (ia|jb)$），则变体 (a) 精确等于 G_0W_0@HF。这些态是环形 CCD 的 EOM-CC 态，[25,26]其基态能量为 RPA 关联能。[24] 我们通过求解 $D^{1/2}(D+4K)D^{1/2}Z = \omega^2 Z$ 得到它们。

对于变体 (b)，交换顶角需要分别使用正向和反向振幅：态 n 的右跃迁密度在激发块中为 $\sqrt{2}X_{ia,\,n}$，在退激发块（自旋求和）中为 $\sqrt{2}Y_{ia,\,n}$；左跃迁密度则相反。随后，(b) 的交换项 $-V_n^R X_n^L$ 一侧包含一个裸交换相互作用，另一侧则包含 RPA 响应。在 $W_p = v\chi v$ 和 $\chi = \chi_0 + \chi v\chi_0$ 的条件下，SOSEX 中出现在屏蔽交换相互作用与裸交换相互作用之间的乘积 $W_p\chi_0$，在对空间中等于 $v(\chi - \chi_0)$（等价地，$v\chi_0 W_p = W_p\chi_0 v = v(\chi - \chi_0)v$）。二阶交换（SOX）项为$\int G\, v\chi_0 v_x$，而 SOSEX($W_p$, v) 项为 $\int G\, W_p\chi_0 v_x = \int G\, v(\chi - \chi_0)v_x$，因此二者之和为$\int G\, v\chi v_x$，即 $-V_n^R X_n^L$ 的 Lehmann 形式。因此，采用直接 RPA 态的变体 (b) 为 G_0W_0+SOX+SOSEX(W_p, v)，也就是 G_0W_0+SOSEX(W, v)，其中 $W = v + W_p$ 采用 Ren 等人[8] 的约定。本文所用的仅包含单重态的直接 RPA 响应并未考虑变体 (c)。

EOM-CCSD 态。对于所有 EOM-CCSD 态，变体 (a) 是 GW 采用 EOM-CCSD 极化率，即 Lewis 和 Berkelbach 研究的量；[14] (b) 使两个自能顶点中的一个进行反对称化；(c) 则使两个顶点都进行反对称化，并采用 CC 关联电子–空穴态。相对于 G_0W_0而言，(a) 只改变屏蔽，而 (b) 还在自能的一个顶点处引入交换；(c) 对两个顶点都进行反对称化，其前因子 $_1$ $_2$ 以及三重态，是一种独立的近似。表 I总结了

约化。

F. 微扰结构

为了确定超出这些限制的式（7）中的图，我们固定规范 Hartree–Fock 轨道，并缩放涨落势，

$$H(\lambda) = F + \lambda W, \qquad W = H - F, \tag{13}$$

其中 $F = E_{\mathrm{HF}} + \sum_p \epsilon_p \{a_p^\dagger a_p\}$ 是冻结 Hartree–Fock 参考态的 Fock算符，而$W = V_N$ 是相对于该参考态正规序化的双电子相互作用，因此缩放后相互作用的单体平均场被扣除，参考能仅作为常数项出现（附录 A）。于是，CC 振幅的起始阶为 $T_2 = \lambda T_{(1)\,2} \ + \ldots$，$T_1 = O(\lambda^2)$，以及 $\Lambda_2^{(1)} = T_2^{(1)\dagger}$。每个外顶点都带有一个因子 λ，因此自能从二阶开始，其第 n阶项由 $n-2$阶响应决定。我们将响应展开为预解式，而不是逐态展开。对于单体算符 X 和 Y，式（2）的正向部分为

$$\langle\!\langle X;Y\rangle\!\rangle_z^+ = \boldsymbol{l}_X\,(z-\boldsymbol{J})^{-1}\,\boldsymbol{r}_Y, \qquad l_X(\mu) = \langle 0|\,(1+\Lambda)\bar{X}\tau_\mu\,|0\rangle - \langle\bar{X}\rangle\,\Lambda_\mu, \quad r_Y(\mu) = \langle\mu|\,\bar{Y}\,|0\rangle\,, \tag{14}$$

其中 τ_μ 遍历单激发和双激发，$J_{\mu\nu} = \langle\mu|\,H - E_{\mathrm{CC}}\,|\nu\rangle$ 是 EOM-CCSD 雅可比矩阵，$\langle X\rangle = \langle 0|\,(1+\Lambda)X\,|0\rangle$ 且 $\Lambda_\mu = \langle 0|\,\Lambda\tau_\mu\,|0\rangle$。将 $\sum_n R_n L_n$ 代入预解式，即可还原式（3）和式（4）中的矩；l_X 的最后一项是式（3）中 R_n 的参考分量，$r_{0,\,n}\langle X\rangle$ 其中 $r_{0,\,n} = -\langle 0|\,\Lambda R_n\,|0\rangle$。它抵消了第一项的非连通部分 $\langle 0|\,X\,|0\rangle\,\Lambda_\mu$，留下 $-\langle 0|\,\Lambda\bar{X}\,|0\rangle\,\Lambda_\mu$，其中 $\langle 0|\,\Lambda\bar{X}\,|0\rangle = O(\lambda^2)$位于顶点因子之外；该项在四阶时首次进入响应（自能则在六阶时），因此不影响下文对二阶和三阶的分析。令 $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}^{(0)} + \lambda\boldsymbol{J}^{(1)} + \ldots$ 且$\boldsymbol{R}_0(z) = (z - \boldsymbol{J}^{(0)})^{-1}$，其中 $\boldsymbol{J}^{(0)}$ 在轨道能量差下为对角形式，

$$\langle\!\langle X;Y\rangle\!\rangle^{+(1)} = \boldsymbol{l}_X^{(0)}\boldsymbol{R}_0\boldsymbol{J}^{(1)}\boldsymbol{R}_0\,\boldsymbol{r}_Y^{(0)} + \boldsymbol{l}_X^{(1)}\boldsymbol{R}_0\,\boldsymbol{r}_Y^{(0)} + \boldsymbol{l}_X^{(0)}\boldsymbol{R}_0\,\boldsymbol{r}_Y^{(1)}. \tag{15}$$

双重激发的零阶矩为零，因此在此阶中只有单激发块参与：$J^{(1)}_{jb,\,kc} = \langle bk||jc\rangle$ 是粒子–空穴相互作用，$r_Y^{(1)}\ (jb) = \sum_{kc} Y_{kc} t_{jk}^{bc}$ 是作用于一阶基态的 Y 的去激发部分，而 $l_X^{(1)}\ (jb) = \sum_{kc} X_{ck}\lambda_{bc}^{jk}$ 是 X 的激发部分，由 Λ_2（附录A）闭合。零阶响应给出

上述裸态约化；附加在外顶点上的式（15）给出了每种变体的所有三阶项。例如，在粒子排序中，第一项给出

$$\Sigma^{(3)}_{J,pq} = \kappa \sum_{a} \sum_{jb,kc} \frac{X_{jb}\ \langle bk||jc\rangle\ Y_{ck}}{(\omega + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)(\omega + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_c)}, \tag{16}$$

与 $X = h^{(qa)}$ 和 $Y = h^{(ap)}$ （根据变体，采用反对称化或直接形式）；每个精确图的系数均由该表达式推导得出，详见附录B。从图解角度看，第一项在泡图中插入一个粒子–空穴相互作用，另外两项则在一端打开泡图，形成一个基态双激发（图2）。

在代数图解构造的分解中，精确三阶自能[42] 包含三部分（附录B）：第一部分是 2p1h（或 2h1p）组态间的一阶耦合，其中包含粒子–空穴相互作用，以及中间线与该对中的粒子（空穴）之间的粒子–粒子（空穴–空穴）梯形图；第二部分是二阶耦合修正，其中包含一个基态振幅 t_2 ，且同样属于粒子–空穴或 pp/hh 梯形图类型；第三部分是由二阶密度确定的静态项。以上三部分均来自 Dyson ADC(3) 自能的三阶展开（附录B）。每个粒子–空穴图都可以在两个外顶点处分解为四个戈德斯通图，其外线采用直接（d）或交换（x）连接方式[图2（f）–（i）]。在 dd 中，相互作用发生在泡图内部，因此 dd汇集了极化率的三阶修正（直接环图及核的粒子–空穴交换项）；在 xx 中，相互作用将外线与泡图连接起来，构成自能的顶角修正； dx 和 xd 则是混合类型。

表 II 给出了每种变体包含各个精确三阶图的权重。变体 (a) 以精确权重包含所有极化率图，除此之外不包含任何内容：对于 EOM-CCSD 态，在三阶近似下， GW 它等同于采用关联极化率而不进行顶角修正。变体 (b) 以完整权重包含每个在入射线 p顶点处为直接的粒子–空穴图，即还包括在q 顶点处发生交换的混合图，而不包括在 p 顶点处发生交换的图；对于 Σ_{pp} 两类混合图相等，因此 (b) 包含混合贡献总量的一半。变体 (c) 包含所有粒子– 空穴图，但每个图的权重均为原来的一半：因子 $_{1\ 2}$ 在二阶时是正确的，此时 dd和 xx 是同一个图；在三阶时，该因子被应用于已不再等价的图。在三阶时，所有变体均不包含涉及中间线 m的显式粒子–粒子和空穴–空穴梯形图，也不包含相应的 pp/hh 型耦合

表 II。三种变体的三阶图示内容，以相对于精确三阶自能的权重表示。粒子–空穴（ph）图根据两个外顶点处的连接方式分为直接或交换（见图 2）；如果连接在某个顶点处的任一元素（外侧耦合，或位于该顶点处的基态修正的积分）发生交换，则该顶点计为交换。各行同样适用于来自 $\boldsymbol{J}^{(1)}$的粒子–空穴相互作用，来自 T_2 和 Λ_2的粒子–空穴耦合修正，$\langle bk||jc\rangle$的直接（环）部分和交换部分，适用于两种时间排序以及

Σ_{pq} 与 $p \neq q$。

三阶图	精确	(a)	(b)	(c)
粒子-空穴（ph），在 p 和 q 处为直接项（dd，极化率）	1	1	1	$\frac{1}{2}$
粒子-空穴（ph），在 p处为直接项，在 q处为交换项	1	0	1	$\frac{1}{2}$
粒子-空穴（ph），在 p处为交换项，在 q处为直接项	1	0	0	$\frac{1}{2}$
ph，在 p和 q 处交换（xx，自能顶角）	1	0	0	$\frac{1}{2}$
粒子–粒子和空穴–空穴梯形图（带有中间线）	1	0	0	0
粒子–粒子/空穴–空穴型耦合修正	1	0	0	0
静态	1	0	0	0

修正，或静态项。中间线 m 是一条裸 G^0 线，不与电子-空穴对相互作用，并且 Σ 按 ω^{-1}衰减。权重由式（15）与外顶点的收缩（附录 B中的示例）按代数关系得到。

式（7）中的自能并不是耦合簇单粒子格林函数的自能，后者由电离态和附着态构成；[23,31] 二者在二阶以上不一定一致。上述图示分析在三阶范围内成立。超过三阶后，CC 响应还包含额外的基态、雅可比矩阵和跃迁矩贡献，我们不声称其等价于任何特定的图示顶点近似。

G. 准粒子方程

在 Hartree–Fock 参考态下，自能的交换部分与 Fock算符相互抵消，对角准粒子方程为

$$\omega = \epsilon_p + \Sigma_{pp}(\omega). \tag{17}$$

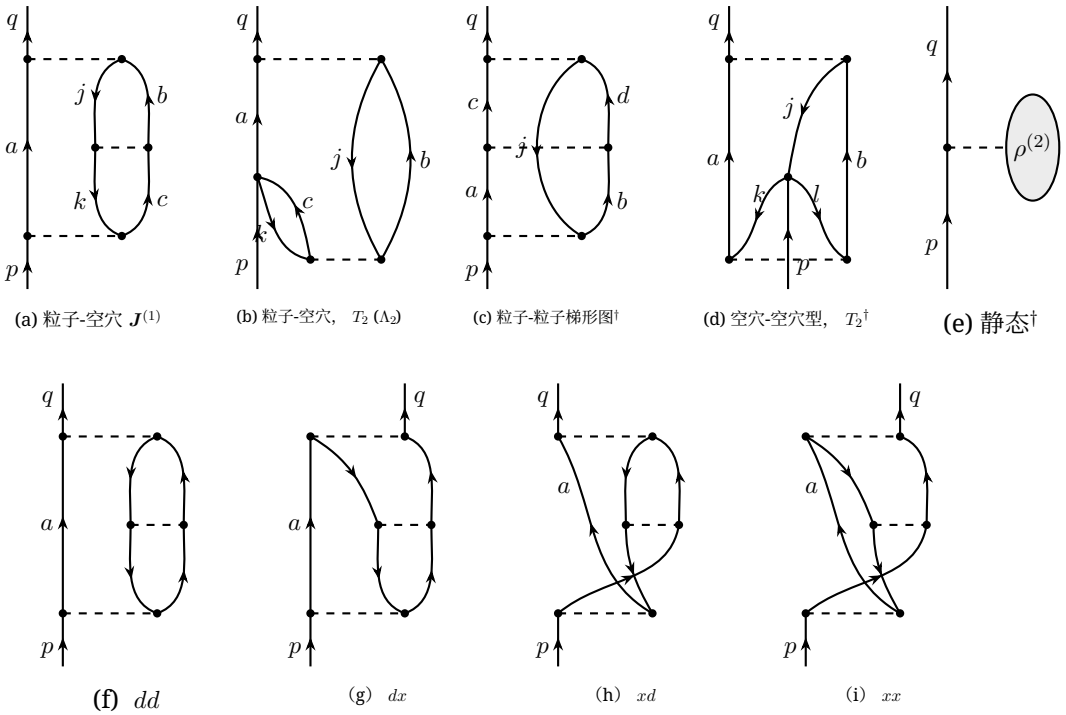


图 2。按粒子排序的三阶自能图（$m = a$）；空穴排序可通过反转中间组态的各条线得到。（a）–（e）：精确三阶自能的反对称化（Hugenholtz 型）图：（a）从 $\boldsymbol{J}^{(1)}$插入泡图中的一个粒子–空穴相互作用 $\langle bk||jc\rangle$；（b）将泡图展开为基态双激发，从 T_2 （在另一端则从 Λ_2）；（c）中间线与泡图之间的粒子–粒子梯形图；（d）带有 T_2空穴–空穴对的耦合修正；（e）静态项，带有 $\rho^{(2)}$ 二阶密度。 †三种变体中均不包含此项。（f）–（i）：（a）在外顶点处的四种 Goldstone 图形（外线的直接 d或交换 x 连接；第一个字母表示下顶点，此处为 p 顶点）：（f）两端均为直接连接，（g）在 p 处为直接连接、在 q处为交换连接，（h）在 p处为交换连接、在 q处为直接连接，（i）两端均为交换连接；（b）以相同方式分解。表II给出了权重。

由于 $\Sigma_{pp}(\omega) = \sum_k c_k/(\omega - P_k)$ 是有理函数，因此可以系统地搜索其根。当所有留数 c_k 均为实数且非负时（采用裸态或直接 RPA 态的变体 (a)），相邻极点之间恰好有一个根。由于 $\Sigma_{pp}(\omega) = O(\omega^{-1})$， $G_{pp} = [\omega - \epsilon_p - \Sigma_{pp}]^{-1}$ 在 ω 较大时表现为 ω^{-1}，因此其留数，即根处的谱权重 $Z = [1 - \partial\Sigma_{pp}/\partial\omega]^{-1}$，总和为一。准粒子是权重最大的根；其他根则是卫星峰。自能的留数 c_k 和格林函数的权重 Z 为

不同的量。对于 EOM-CC 态，以及一般情况下的 (b) 和 (c)，c_k 是非厄米问题中左、右量的乘积，不一定为正；负的自能残差可能导致 G中的权重为负，但也不一定如此。求和规则仍然成立，但无法保证因果性和谱函数非负。在这方面，这种构造不同于 ADC 类型和正半定顶角修正自能；后者旨在具有 Lehmann 形式，且残差为正半定；[18,43,44] 在¯方程（7）中，态求和形式继承自 H，但残差的正定性¯并未继承。由于 H 不是厄米的，完全对角化也可能得到成对的复共轭特征值。对于准粒子方程，我们仅在实数 Σ 处使用 ω；所研究体系中这些效应的大小见第IVB节。

式 (17) 仅使用 Σ 的对角元，但非对角元能表明这些变体是否定义了对称矩阵；当需要完整的 Σ_{pq} 时（例如求解非对角或自洽问题），这一点很重要。采用直接 RPA 态的变体 (a) 是对称的；¯采用 EOM-CCSD 态的变体 (a) 和 (c) 仅因 H 的非厄米性而不对称。变体 (b) 在结构上是不对称的：其入射顶点是直接的，而出射顶点经过反对称化，因此 Σ_{pq} 包含一种混合图（dx，第 IIF 节），而 Σ_{qp}包含另一种混合图（xd）；只有当 $p = q$ 时，两者才相等。对角元因而本文报告的所有结果均不受影响。需要完整矩阵时，一种可行的启发式做法是取 (b) 的对称部分 $\frac{1}{2}(\Sigma_{pq} + \Sigma_{qp})$；这能在实频率下恢复对称性，但既不能保证因果性，也不能保证正谱权重；对两种混合顶点取向求平均，则会定义出另一种近似。

¯

III. 计算细节

所有计算均使用 ACES II 程序系统（开发版本 ACES PROGRAM），包括 CCSD、 Λ-CCSD、EOM-CCSD 以及本文所述自能的计算模块。参考态为 UHF；对于本文研究的闭壳层体系，它就是 RHF 行列式；所有电子均参与相关计算；基组为 cc-pVDZ；几何结构采用实验数据（NIST CCCBDB；坐标见补充材料）。研究的体系包括氖、HF、H_2O、NH_3, CH_4, BF、CO 和 N_2。

在单重和双重激发空间中，EOM-EE-CCSD 相似变换哈密顿量在每个阿贝尔点群不可约表示中都被完全对角化。

群，得到全部右、左特征向量（氖有 2835 个态，氟化硼、一氧化碳和 N 有多达 30 723 个态[2]）。对于每个态，分别构造两种自旋的右、左单粒子跃迁密度 γ_n^R 和 γ_n^L，并利用完整的分子轨道积分集构造式（6）中的直接顶角和交换顶角。仅在变体 (c) 中需要的自旋翻转（$M_S = \pm 1$）态，通过三重态部分的自旋各向同性纳入 $M_S = 0$ 态中。直接 RPA 态（每个占据态–虚态对对应一个单重态）通过在相同代码中对角化 $D^{1/2}(D + 4K)D^{1/2}$ 得到[-]。计算中仅使用 H 的左、右态；自能计算不使用频率网格、求积或解析延拓。

由于 Σ_{pp} 是有理函数，其极点已知，因此可以逐个区间搜索方程 (17)。作为识别主准粒子解的实用方法，对于每个占据轨道和每种变体，我们从以下根中选取权重最大的根 Z：(i) 在 $\epsilon_p \pm 0.5$ E_h范围内括定的根；由于负留数可能导致极点之间出现一对根而函数值不变号，因此在每个极点区间内对内部点进行采样；以及 (ii) 从 ϵ_p 出发经牛顿迭代得到的根（步长上限为 0.05 E_h，收敛至10^{-10} E_h）。同时采用这两种方法，可避免遗漏任一方法未能找到的根。该方法并未穷尽所有根：存在负留数时，有理方程的某些根可能是复数，而且两个极点之间实根的数目及其单调顺序都无法保证，因此我们并未证明能找到所有实根。对于 20 个外价层级，所选根的权重在 (a) 中为 $Z = 0.77$–0.95，在 (b) 中为 0.79–0.96，在 (c) 中为 0.65–0.92，在 G_0W_0@HF 中为 0.57–0.97；对于内价层级，权重分散在多个根之间，因此无法明确选定根（第 IV A 节）。对于外价层级，选择仅在一种情况下有影响：在变体 (c) 中，HF 的 2σ 能级经牛顿迭代收敛到一个卫星峰，其 $Z = 0.03$。参考电离势来自在相同基组下、未考虑对称性的 IP-EOM-CCSD[22] 完全对角化结果。轨道 p 的主峰是单空穴权重 P_p最大的根；对于一组简并轨道 P，则对该组内的权重求和。统计数据采用 IP-EOM-CCSD 主峰权重大于 0.8 的 20 个能级。其余六个能级（H_2O、NH_3, BF、CO 和 N_2, 的内价层级，以及 BF 的 1π 能级）虽列出，但未纳入统计。

实现检查。第II节的极限情况已通过数值确认：对于裸态变体 (b) 和 (c)，结果可复现 GF2；对于直接 RPA 态变体 (a) 和 (b)，结果可复现 G_0W_0@HF 和 G_0W_0+来自独立实现的 SOSEX，在所有情况下均达到机器精度。第IIF 节和附录B 中的三阶表达式已

针对 H_2O（STO-3G、6-31G）和 BeH_2 （STO-3G）进行了检查：一方面与使用缩放双电子积分运行的生产代码进行对比，另一方面与来自全组态相互作用的精确自能进行对比。详细信息见补充材料。

IV. 结果

A. 主要电离势

主要结果见表 III中的误差统计，表 IV按屏蔽和自能顶点分类；表 V 列出了五种自能各自的电离势和误差。将屏蔽从直接 RPA 改为 EOM-CCSD 后，所有电离势均降低（降低 0.25–1.26 电子伏特）；平均而言，不含交换顶角时降低 0。67 电子伏特，含交换顶角时降低 0。45 电子伏特（平均有符号误差的变化）。在自能中加入交换顶角会使所有电离势升高；平均而言，采用 RPA 时升高 0。53 电子伏特，采用 CCSD 屏蔽时升高 0。75 电子伏特。两种变化幅度相近、方向相反，且近似可加（交叉项约为 0.2 电子伏特）。G_0W_0@HF 本身（均方误差 $+0.27$电子伏特，平均绝对误差 0。31 电子伏特）以及带交换顶角的耦合簇屏蔽形式（变体 (b)）（均方误差 $+0.35$ 电子伏特，平均绝对误差 0。39 电子伏特），是两种误差相互抵消的组合。单独应用每种修正都会使结果越过参考值：GW 采用 CCSD 极化率的变体 (a) 会低估电离势（均方误差 -0.40 电子伏特），这与 Lewis 和 Berkelbach 的结果一致，[14] 而 G_0W_0+SOSEX@HF 会高估电离势（均方误差 $+0.80$ 电子伏特）。

这种规律是系统性的，而非平均效应。20 个能级中，变体 (a) 有 17 个低于 IP-EOM-CCSD（例外是 CO 5σ 和 N_2 $2\sigma_u$ 和 $3\sigma_g$，差值均在 0.1 电子伏特以内）；除 N_2 $1\pi_u$外， G_0W_0+SOSEX@HF 在所有能级上都高于它。交换顶角对最深的价层级（Ne 2s、HF 2σ、CH_4 $2a_1$）影响最大，使这些能级升高 1.0–2.4 电子伏特。20 个能级中，变体 (b) 与 G_0W_0@HF 有 11 个相差不超过 0.1 电子伏特。对于 Ne 2s 和 HF 2σ，变体 (b) 明显较差（$+0.79$ 和 $+0.96$ 电子伏特，而 -0.01 和 -0.15 电子伏特）；对于 BF 4σ、CH_4 $1t_2$ 以及 H_2O 和 NH_3的 $1b_2$ 和 1e 能级，则表现更好；两种方法对 N_2 σ 能级的预测都偏高。

变体 (c) 中，两个顶点均经过反对称化，并包含所有单重态、三重态和自旋翻转态，表现差得多（均方误差 -1.03 电子伏特，平均绝对误差 1.16 电子伏特，最大误差 3.0 电子伏特），且在 20 个能级中的 18 个上低于参考值。对电子–空穴通道采用完全交换，但不包括粒子–粒子通道且不考虑通道间耦合，同样没有帮助，

表 III。相对于表 V 中主峰权重大于 0.8 的 20 个能级的 IP-EOM-CCSD 误差（电子伏特）：平均有符号误差（均方误差）、平均绝对误差（平均绝对误差）和最大绝对误差。最后三行加入了式（18）（第 IVC节）的静态自能。

态	自能	MSE	MAE	Max
直接随机相位近似	G_0W_0	+0.27	0.31	0.97
直接随机相位近似	G_0W_0+SOSEX	+0.80	0.81	2.22
EOM-CCSD	（a）直接	−0.40	0.42	1.14
EOM-CCSD	（b）混合	+0.35	0.39	1.40
EOM-CCSD	（c）反对称化	−1.03	1.16	3.00
直接随机相位近似	$G_0W_0 + \Sigma^{(\infty)}$	+0.10	0.28	0.74
EOM-CCSD	(a) $+ \Sigma^{(\infty)}$	−0.56	0.56	1.02
EOM-CCSD	(b) $+ \Sigma^{(\infty)}$	+0.18	0.41	1.06

表 IV. 表 III 的平均有符号误差（电子伏特），按屏蔽和自能顶角排列。每向右一步，便在自能中加入交换顶角；每向下一步，便将 RPA 极化率替换为 EOM-CCSD 极化率。

	直接顶角	包含交换	变化
RPA	+0.27	+0.80	+0.53
EOM-CCSD	−0.40	+0.35	+0.75
变化	−0.67	−0.45	

这与 Marie 和 Loos 关于 parquet 方程中未耦合通道的研究结果一致。[15]

排除的能级。有六个能级因其 IP-EOM-CCSD 主峰的单空穴权重低于 0.8 而被排除在统计之外：内价层级（H_2O 和 NH_3的 $2a_1$，3σ BF 和 CO 的 $2\sigma_g$，以及 N_2的 1π）和 BF 的外价层 1π。对于这些能级，所有自能的误差都很大且不规则（变体 (a) 中 N_2 $2\sigma_g$ 最高达 3.3 电子伏特）。此时，对角准粒子方程会有多个权重相近的根，而权重最大的根不一定对应 IP-EOM-CCSD 主峰；要进行比较，就需要考察完整的谱函数，这超出了本文的范围

表 V. 主电离势（电子伏特）：库普曼值（$-\epsilon_p$）、IP-EOM-CCSD，以及相对于 IP-EOM-CCSD 的误差（电子伏特），适用于 G_0W_0@氟化氢、G_0W_0+SOSEX@氟化氢（采用直接 RPA 态的变体 (b)），以及采用 EOM-CCSD 态的变体 (a)–(c)。cc-pVDZ，所有电子均参与相关计算。 * IP-EOM-CCSD 主峰权重低于 0.8；未列入表III。

				RPA 态		EOM-CCSD 态		
体系	层级	$-\epsilon_p$	IP-EOM	G_0W_0	+SOSEX	(a)	(b)	(c)
Ne	2s	52.21	48.34	−0.01	+1.45	−1.14	+0.79	−1.46
	2p	22.64	20.62	+0.24	+0.79	−0.43	+0.32	−1.12
HF	2σ	43.09	38.92	−0.15	+2.22	−0.99	+0.96	−1.49
	3σ	20.33	19.32	+0.18	+0.49	−0.31	+0.18	−0.74
	1π	17.11	15.20	+0.33	+0.83	−0.36	+0.33	−1.46
H_2O	$2a_1$	36.37	32.17*	+1.21	+2.43	−1.25	+1.69	−2.27
	$1b_2$	19.03	18.47	+0.09	+0.28	−0.35	−0.04	−0.58
	$3a_1$	15.42	14.11	+0.32	+0.66	−0.24	+0.27	−0.99
	$1b_1$	13.42	11.80	+0.36	+0.78	−0.28	+0.30	−1.32
NH_3	$2a_1$	30.80	27.50*	+0.43	+1.91	−1.53	+1.27	−0.35
	1e	16.77	16.17	+0.17	+0.33	−0.27	−0.01	−0.48
	$3a_1$	11.40	10.24	+0.35	+0.65	−0.19	+0.26	−0.84
CH_4	$2a_1$	25.67	23.23	+0.45	+1.42	−0.81	+0.65	−1.06
	$1t_2$	14.78	14.19	+0.24	+0.37	−0.18	+0.04	−0.28
BF	3σ	46.36	41.68*	−0.04	+1.80	−0.64	+0.85	−2.16
	4σ	23.24	21.03	+0.31	+0.82	−0.87	−0.09	−2.67
	1π	20.19	17.91*	+0.50	+1.08	−0.81	+0.50	−1.94
	5σ	10.94	11.04	+0.05	+0.14	−0.20	+0.08	+0.61
CO	3σ	41.44	36.25*	+0.83	+3.02	−1.03	+3.17	−0.08
	4σ	21.83	19.46	+0.49	+1.10	−0.54	+0.58	−3.00
	1π	17.26	16.74	−0.02	+0.28	−0.58	+0.01	−1.22
	5σ	14.93	13.81	+0.58	+0.85	+0.03	+0.51	−0.04
N_2	$2\sigma_g$	40.03	38.55*	−2.29	−0.65	−3.29	−2.16	−1.51
	$2\sigma_u$	21.06	18.47	+0.97	+1.65	+0.06	+1.40	−2.13
	$3\sigma_g$	17.04	15.18	+0.68	+1.08	+0.09	+0.76	−1.05
	$1\pi_u$	16.55	16.93	−0.20	−0.11	−0.47	−0.31	+0.64

论文。

表 VII （附录 B）展示了在 $\omega = \epsilon_p$ 条件下，H_2O 在 STO-3G 基组中的三阶部分有多大。对于外价层级，粒子–空穴耦合项（0.3–1.5 电子伏特）与显式粒子–粒子和空穴–空穴梯形图（-0.2 至 -1.2 电子伏特）的大小相近、符号相反，而精确三阶项（-0.14 至 -0.38 电子伏特）则是较小的余项。变体 (a) 和 (b) 包含权重完整的极化率图，给出了 $3a_1$ 和 $1b_1$对应的精确三阶项符号；变体 (c) 包含每个粒子–空穴图的一半，而不包含任何梯形图，对二者给出的符号均有误（$+0.22$ 和 $+0.49$ 电子伏特）。因此，在完全反对称化的电子–空穴形式中，缺失的梯形图并非无关紧要的遗漏：它们会抵消 (c) 保留的大部分粒子–空穴项。这与表V中 (c) 系统性低估电离势的情况一致，尽管仅凭三阶项无法确定重求和结果。然而，(c) 的问题不只是缺少梯形图：如第IIF节所示，它保留的粒子–空穴图也带有错误的三阶权重（各为$_{1\ 2}$），因此仅添加梯形图并不能恢复精确的三阶自能。关键在于各项贡献之间的平衡。

–

B. 计算得到的自能的解析性质

为衡量正自能留数的偏离程度，我们计算了Σ_{pp}的所有留数，将重合极点处的留数相加（简并态以及同一电子-空穴对的两种取向），并定义 W_- 为 Σ_{pp}总绝对留数权重中由负自能留数承载的部分；它并不是 G的负谱权重。对于八个 cc-pVDZ 体系的价层级，采用裸态或直接 RPA 态的变体 (a) 没有负留数，这是必然的。采用直接 RPA 态的变体 (b)，即 G_0W_0+SOSEX@HF，已经有 $W_- = 1.4$–4.5%：负留数来自混合顶角，而不是 CC 态。采用 EOM-CCSD 态时，W_- 对于 (a) 为 4×10^{-5}–2.4%（BF 和 H_2O 的数值最大），对于 (b) 为 2.6–5.5%，对于 (c) 为 5×10^{-6}–0.8%。去除复共轭对中的态后，这些数值变化很小，因此这些对并非其来源。

在八个体系中的六个体系里，EOM-CCSD 激发能会出现复共轭对（3 至 37 对，$|\mathrm{Im}\,\omega_n| \le 1.4 \times 10^{-3}\ E_h$）。将每对视为 $\mathrm{Re}\,\omega_n$ 处的两个实态并不精确，因此我们还计算了式（7），其中每对通过其精确的 2×2 块进入 H 在两个已存储向量构成的空间中。占据准粒子能量

变化幅度至多为 0.4 毫电子伏特（一氧化碳）；只有靠近极点且 $Z < 0.2$ 的虚根会发生显著变化。

对于非对角元，在 $\omega = \mu$ 处，同一对称性的所有价层占据轨道对中，采用直接 RPA 态时，(a) 在机器精度范围内是对称的。采用 EOM-CCSD 态时，(a) 和 (c) 的不对称性最大分别为 7×10^{-4} 和 4×10^{-3} 电子伏特，而 $|\Sigma_{pq}|$ 的不对称性最高可达 1.2 电子伏特。采用直接 RPA 态时，(b) 的结构性不对称性达到 0.08 电子伏特；采用 EOM-CCSD 态时则达到 0.16 电子伏特（N_2 ¦$\Sigma_{pq}| = 0.2$ 电子伏特）。

C. 静态自能

这三种形式都不包含精确自能的静态部分，

$$\Sigma^{(\infty)}_{pq} = \sum_{rs} \langle pr||qs\rangle \, (\gamma - \gamma^{\mathrm{HF}})_{sr}, \tag{18}$$

即关联自能的高频极限，也就是关联引起的 Hartree–Fock 静态势修正；该修正由关联单体密度 γ 精确给出。[42,45]由于 $\gamma - \gamma^{\mathrm{HF}}$ 从二阶涨落势项开始，$\Sigma^{(\infty)}$ 从三阶开始，而其首项正是第二节 F 的微扰分析所指出的、三种形式都缺失的静态贡献 [公式（B4）]。因此，加入公式（18）便补上了这一类图；在三阶以上，它还补上了密度的高阶贡献。Bruneval 曾使用这类修正后的密度矩阵来改善 GW 电离势，[46,47] 同一项也出现在 GW 与扩展耦合簇之间的联系中；研究发现，这一项能改善电离势，尤其是在与顶角修正结合使用时。[32] 它以 $\omega = \epsilon_p + \Sigma^{(\infty)}_{pp} + \Sigma_{pp}(\omega)$ 的形式进入准粒子方程，而不改变 $\Sigma(\omega)$ 的极点。我们采用固定参考轨道下的 CCSD 单体密度（轨道未弛豫）计算该项，这与定义这些态的响应相一致。另用二阶（MP2）密度独立计算时，除了一氧化碳的两个小值（4σ 和 1π）外，所得符号均相同，且数值大多更大，因此密度中的高阶部分不可忽略。对于外价层级，$\Sigma^{(\infty)}_{pp}$ 的范围为 -0.27 至 $+0.83$ 电子伏特，且符号不固定：在氖、氟化氢以及氟化硼和一氧化碳的 4σ 能级中为负值，会使电离势升高；在 H_2O、NH_3, CH_4 和 N_2, 中为正值；而氟化硼和一氧化碳的 σ 孤对电子对应的数值最大（5σ、$+0.69$ 和 $+0.83$ 电子伏特）。

表III 的最后三行展示了它的影响。它使G_0W_0@HF 的平均有符号误差从 $+0.27$降至 $+0.10$ 电子伏特，并使变体 (b) 的平均有符号误差从 $+0.35$ 降至 $+0.18$ 电子伏特，但几乎

没有改变它们的平均绝对误差（从 0.31 降至 0.28，以及从 0.39 升至 0.41 电子伏特），并且使变体 (a) 的表现变差（均方误差 -0.40从 -0.56 电子伏特）。因此，静态项会使能级发生偏移，却不会改变上述屏蔽与自能顶点之间的平衡。它还对基组敏感：在 6-31+G* 和含有弥散函数的 aug-cc-pVDZ 基组中，对于氖和氟化氢的外价层能级，其数值要大三至四倍（补充材料，表 S1 和 S2）。

D. 与 QUESTDB 的比较

对于 H_2O，我们还比较了 STO-3G、DZ $[4s2p/2s]$[48] 和 cc-pVDZ 基组（补充材料，表 S4 ）。三者的误差符号相同，但各能级对应变体的排序有所变化，且对于 (c)，数值差异最大可达 0.3–0.4 电子伏特，因此近似方法的相对精度并不具有基组独立性。这些小基组并非收敛序列；下文将以 QUESTDB 的最佳估计为基准评估基组依赖性。

作为外部参考，我们还在 6-31+G* 和 aug- cc-pVDZ 基组下的 QUESTDB 几何结构上计算了自能，并将其与 QUESTDB 的理论最佳估计（TBE）进行了比较。[49] 这 21 个电离势都是 QUESTDB 为主集合中八个分子列出的价层电离势；该集合之所以限于这些小分子，是由于完全对角化 $\hat{H}$的计算成本，而不是因为从它们的态中进行筛选。我们的 G_0W_0@HF 值与 QUESTDB G_0W_0 值的差异小于 0.01 电子伏特。表 VI 总结了误差（各个数值见补充材料中的表 S1 和表 S2）。在 aug-cc-pVDZ 中，G_0W_0@HF、变体 (b)、变体 (a) 和变体 (c) 的平均绝对误差分别为 0.36 电子伏特、0.45 电子伏特、0.74 电子伏特和 1.61 电子伏特，而 IP-EOM-CCSD 为 0.21 电子伏特。因而，混合近似并未优于传统的 G_0W_0 与独立参考值的比较：用 EOM-CCSD 响应替代 RPA 响应，并在一个顶点处加入交换，在很大程度上相互补偿，但这种组合并不比 G_0W_0更精确。静态自能将平均绝对误差降至 G_0W_0@HF 的 0.29 电子伏特和 (b) 的 0.40 电子伏特，而 (a) 的误差为 0.75 电子伏特。6-31+G* 中的平均带符号误差和平均绝对误差与 aug-cc-pVDZ 中的相应值最多相差 0.07 电子伏特。与 cc-pVDZ 中 IP-EOM-CCSD 相比时，误差符号相同（表III）：(a) 平均欠束缚 0.7 电子伏特，(b) 和 G_0W_0@HF 过束缚 0.2 电子伏特，而 (c) 欠束缚 1.5 电子伏特。

表 VI. 八种分子的 21 个价层电离势相对于 QUESTDB 理论最佳估计的误差（各项数值见补充材料中的表 S1 和表 S2）。MSE：平均有符号误差；MAE：平均绝对误差；最大值：最大绝对误差。

	6-31+G*			aug-cc-pVDZ		
方法	MSE	MAE	Max	MSE	MAE	Max
QUESTDB IP-EOM-CCSD	+0.04	0.22	1.06	+0.04	0.21	1.04
QUESTDB GF2	−0.71	0.86	1.72	−0.72	0.86	1.62
G_0W_0@氟化氢	+0.18	0.42	1.56	+0.19	0.36	1.46
(a)	−0.71	0.73	2.33	−0.74	0.74	2.12
(b)	+0.17	0.42	1.49	+0.18	0.45	2.14
(c)	−1.44	1.56	3.00	−1.51	1.61	3.04
G_0W_0@氟化氢 + $\Sigma^{(\infty)}$	+0.17	0.29	1.44	+0.18	0.29	1.45
(a) + $\Sigma^{(\infty)}$	−0.72	0.72	1.63	−0.75	0.75	1.61
(b) + $\Sigma^{(\infty)}$	+0.16	0.36	1.37	+0.17	0.40	2.13

五、结论

从核磁共振自旋–自旋耦合常数的响应理论出发，在该理论中，两个单体扰动通过电子响应相连接，我们通过两个相互作用顶点，将参考传播子与中性 EOM-CCSD 响应耦合起来，构建了一个依赖频率的单粒子自能；该自能表示为相似变换哈密顿量本征态之和，无需进行频率积分或解析延拓。直接、混合和完全反对称化的外部顶点定义了三种近似；对于裸态和直接 RPA 态，它们分别以 GF2（混合和反对称化形式；直接形式中的环图部分）、G_0W_0@HF 和 G_0W_0+SOSEX@HF 为精确极限，因此可以在同一框架内独立改变屏蔽和自能顶角。

对于八个第一周期体系的主要电离势，以 EOM-CCSD 响应替代 RPA 响应会使电离势降低 0.45–0.67 电子伏特，而在一个外部顶点处引入交换则会使其升高 0.53–0.75 电子伏特。这两种相反的效应在很大程度上相互抵消，与 Lewis 和 Berkelbach 的发现一致 [14] ，也与 Marie 和 Loos 的发现一致，[15] 但这种抵消并未使混合近似比 G_0W_0更准确：根据 QUESTDB 的最佳

估计值[49]，在 aug-cc-pVDZ 下，混合形式的平均绝对误差为 0.45 电子伏特，而 G_0W_0 @HF 的平均绝对误差为 0.36 电子伏特（IP-EOM-CCSD 为 0.21 电子伏特）。由 CCSD 密度构建的静态自能提供了三种形式都缺失的静态项，会使能级发生移动，但不会改变这一平衡。

三阶分析揭示了原因。三种形式都包含 CC 响应中的粒子–空穴图，但权重由外部顶点决定：直接形式保留极化率图，混合形式加入一种取向的混合交换图，而完全反对称化形式在二阶恢复 GF2，但在三阶为每个粒子–空穴图赋予权重[1 2]。它们都不包含显式的粒子–粒子和空穴–空穴梯形图，也不包含静态项；在三阶时，这些项与粒子–空穴项的大小相当，且符号相反。因此，仅添加缺失的梯形图并不能修正完全反对称化形式；要得到准确的自能，就需要平衡处理屏蔽、顶角修正和所有散射通道，就像 Dyson-ADC(3) 在三阶及以下所做的那样。将这一构造扩展到粒子–粒子通道和更大的系统（这需要求取 H 的预解式，而不必获得其完整谱），留待未来研究。

补充材料

关于与 QUESTDB 的 6-31+G* 和 aug-cc-pVDZ 基组的价层电离势比较（表 S1 和 S2）、分子几何结构、H_2O 的基组比较，以及实现的数值检查（极限情况、涨落势的标度关系，以及与全组态相互作用和 Dyson-ADC(3) 对照的三阶表达式），请参阅补充材料。

致谢

作者感谢 UFIT Research Computing 提供计算资源和支持，为本出版物所报告的研究成果作出了贡献。URL:https://it.ufl.edu/rc

数据可用性

支持本研究结论的数据可在本文及其补充材料中获取。其他数据可在提出合理请求后向通讯作者索取。

附录 A：微扰EOM-CCSD响应

分割。 相对于 Hartree–Fock行列式采用正规序形式时， $H = E_{\mathrm{HF}} + F_N + V_N$ 其中 $F_N = \sum_p \epsilon_p \{a_p^\dagger a_p\}$ 对于正则轨道，且 $V_N = \frac{1}{4}\sum \langle pq||rs\rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}$, _因此，方程（13）中的涨落势为 $W = V_N$ 相差一个常数，且 $H(\lambda) = E_{\mathrm{HF}}(\lambda) + F_N + \lambda V_N$。该常数不计入自能。耦合簇程序直接使用$F_N$ 和 V_N ：轨道能量取自收敛的自洽场，而反对称化双电子积分取自经变换的双电子积分文件。因此，在自洽场步骤之后、变换之前将原子轨道双电子积分缩放为 λ ，即可严格得到 $F_N + \lambda V_N$，前提是后续步骤不再根据缩放后的积分重新构建福克矩阵。若使用未正规序化的算符书写，相同的哈密顿量包含一体部分 $\epsilon_p \delta_{pq} - \lambda \sum_i \langle pi||qi\rangle$ 和二体部分 λV，其中一体项去除了缩放后相互作用的平均场；全组态相互作用计算采用这种形式。

振幅与雅可比矩阵。 CCSD振幅为 $t_{ij}^{ab} = \lambda \langle ab||ij\rangle / D_{ijab} + O(\lambda^2)$，其中 $D_{ijab} = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b$和 $t_i^a = O(\lambda^2)$；一阶 Λ 方程 $\lambda_{ab}^{ij} D_{ijab} = \langle ij||ab\rangle$给出$\lambda_{ab}^{ij} = t_{ij}^{ab} + O(\lambda^2)$。在单激发和双激发空间中，EOM-CCSD雅可比矩阵在零阶时为对角矩阵， $J_{jb}^{(0)}$, $_{kc} = \delta_{jk}\delta_{bc}(\epsilon_b - \epsilon_j)$，双激发部分也类似；在一阶时

$$J_{jb,kc}^{(1)} = \langle \Phi_j^b | V_N | \Phi_k^c \rangle = \langle bk||jc\rangle\,, \qquad J_{\mathrm{SD}}^{(1)},\ J_{\mathrm{DS}}^{(1)} \neq 0; \tag{A1}$$

$[F_N, T_2]$ 不会对单激发块产生贡献。 R_n 的参考分量为 $r_{0,\ n} = O(\lambda^2)$。

跃迁矩。 对于单体算符 $X = \sum_{rs} X_{rs} E_{rs}$ 和 $Y = \sum_{rs} Y_{rs} E_{rs}$，有

$\tau_{jb} = a_b^\dagger a_j$ 和 $|\Phi_{jk}^{bc}\rangle = a_b^\dagger a_c^\dagger a_k a_j |0\rangle$，式（14）中的矩为

$$
\begin{aligned}
l_X(jb) &= \langle 0| (1+\Lambda)\bar{X}\tau_{jb} |0\rangle \\
&= X_{jb} + \sum_{kc} X_{ck} \langle 0| \Lambda_2 a_c^\dagger a_k a_b^\dagger a_j |0\rangle + O(\lambda^2) = X_{jb} + \sum_{kc} X_{ck}\lambda_{bc}^{jk} + O(\lambda^2), \qquad \text{(A2)} \\
r_Y(jb) &= \langle \Phi_j^b| \bar{Y} |0\rangle \\
&= Y_{bj} + \sum_{kc} Y_{kc} \langle \Phi_j^b| a_k^\dagger a_c T_2 |0\rangle + O(\lambda^2) = Y_{bj} + \sum_{kc} Y_{kc} t_{jk}^{bc} + O(\lambda^2). \qquad \text{(A3)}
\end{aligned}
$$

在 l_X 中，只有 X 的激发部分 $X_{ck}a_c^\dagger a_k$ 经过 τ_{jb}后，才能形成并 Λ_2闭合的双重激发；项 $\langle 0| [X, T_2]\tau_{jb} |0\rangle$ 则因 $\langle 0| T_2 = 0$ 和 X 无法使三重激发去激发而消失。在 r_Y 中，只有 Y 的去激发部分 $Y_{kc}a_k^\dagger a_c$ 能使 $T_2 |0\rangle$ 回到单激发态，且 $\langle \Phi_j^b| T_2 Y |0\rangle = 0$。这一阶不涉及归一化：运动方程态的一阶混合包含在预解式内部的 $\boldsymbol{J}^{(1)}$中，而 $r_{0,n}$ 属于二阶。在对易子形式 $\langle 0| (1+\Lambda)[\bar{X}, \tau_{jb}] |0\rangle$ 中，被减去的项 $\langle 0| \Lambda_2 \tau_{jb} X |0\rangle = \sum_{kc} X_{ck}\lambda_{bc}^{jk}$会抵消公式（A2）的一阶项，因此该形式对右矩没有一阶修正，并且会丢失 Λ_2 项；该项在三阶时贡献一半的基态相关修正（附录 B）。双激发块的分量 l_X(D) 和 r_Y(D) 是一阶的，但双重激发的零阶矩为零，因此经过双激发块的每条路径都包含两个一阶因子。因此，一阶响应就是仅含单激发的公式（15）。

前向与后向部分。公式（2）的时间序响应包含一个正向部分，其极点位于 $z = \omega_n - i0^+$；以及一个反向部分 $-Y_n^R X_n^L/(z + \omega_n - i0^+)$，其极点位于$z = -\omega_n + i0^+$。自能是卷积 $\Sigma_{pq}(\omega) = \kappa(i/2\pi) \int d\omega' \, e^{i\omega' 0^+} \sum_m G_m^0(\omega + \omega') \langle\langle h^{(mp)};\ h^{(qm)} \rangle\rangle_{\omega'}$，在上半平面闭合。对于 $m = i$ 占据态，G_i^0 的极点位于上半平面；正向部分的极点位于下半平面，因此在G_i^0的极点处取留数，而反向部分的两个极点都位于上半平面，因此贡献为零。对于 $m = a$ 虚态，G_a^0 的极点位于下半平面；只有反向部分在积分轮廓内有极点。因此，空穴排序取响应的正向部分，而粒子排序取其反向部分。由于反向部分的 $\langle\langle X;\ Y \rangle\rangle$ 在 z处等于 $\langle\langle Y$的正向部分；$X \rangle\rangle$ 在 $-z$处的值，这给出了公式（8）的第二项，其中两个算符的顺序交换。因此，响应的两个部分都会用到，且各用一次；反向部分的微扰展开是公式（15），其中 X 和 Y 互换。总符号和 κ 由裸态极限确定。

附录 B：三阶自能

精确三阶项。 以下所有求和均遍历不受限的自旋轨道指标，且 $D^P_{abj} = \omega + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b$， $D^H_{ija} = \omega + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j$。 $H(\lambda)$ 的精确三阶自能是 Schirmer、Cederbaum 和 Walter 的 Dyson ADC(3) 自能中的三阶部分，[42,50] $\Sigma(\omega) = \Sigma(\infty) + \boldsymbol{U}^\dagger(\omega - \boldsymbol{K} - \boldsymbol{C})^{-1}\boldsymbol{U}$，其中 $\boldsymbol{U} = \boldsymbol{U}_{(1)} + \boldsymbol{U}_{(2)}$ 以及 $\boldsymbol{C} = \boldsymbol{C}^{(1)}$ 位于 2p1h 和 2h1p 构型空间中。展开至三阶 [参考文献 42],中的公式（43）

$$\Sigma^{(3)} = \boldsymbol{U}^{(1)\dagger}\boldsymbol{R}\boldsymbol{C}^{(1)}\boldsymbol{R}\boldsymbol{U}^{(1)} + \left[\boldsymbol{U}^{(1)\dagger}\boldsymbol{R}\boldsymbol{U}^{(2)} + \boldsymbol{U}^{(2)\dagger}\boldsymbol{R}\boldsymbol{U}^{(1)}\right] + \Sigma^{(3)}(\infty) \equiv \Sigma^{(3)}_C + \Sigma^{(3)}_U + \Sigma^{(3)}_\infty, \quad \text{(B1)}$$

其中 $\boldsymbol{R} = (\omega - \boldsymbol{K})^{-1}$。使用参考文献 42 [的一阶耦合、一阶耦合矩阵和二阶耦合振幅（其式 (40a)、(42c)、(44b) 和 (45)）],展开后，一阶耦合项为

$$\begin{aligned}\Sigma^{(3)}_{C,pp} = \tfrac{1}{4}\sum \frac{\langle ab||pj\rangle\langle ab||cd\rangle\langle cd||pj\rangle}{D^P_{abj}D^P_{cdj}} + \sum \frac{\langle ab||pj\rangle\langle bk||jd\rangle\langle ad||pk\rangle}{D^P_{abj}D^P_{adk}} \\ - \tfrac{1}{4}\sum \frac{\langle ij||pa\rangle\langle kl||ij\rangle\langle kl||pa\rangle}{D^H_{ija}D^H_{kla}} + \sum \frac{\langle ij||pa\rangle\langle bj||al\rangle\langle il||pb\rangle}{D^H_{ija}D^H_{ilb}},\end{aligned} \quad \text{(B2)}$$

该项由 2p1h 构型 $a^\dagger_a a^\dagger_b a_j|0\rangle$、 $C_{abj,\ cdk} = \delta_{jk}\langle ab||cd\rangle + \mathcal{P}(ab)\mathcal{P}(cd)\,\delta_{ac}\langle bk||jd\rangle$ 的耦合矩阵，以及 2h1p 构型 $a^\dagger_a a_j a_i|0\rangle$、 $C_{ija,\ klb} = \delta_{ab}\langle kl||ij\rangle - \mathcal{P}(ij)\mathcal{P}(kl)\,\delta_{ik}\langle bj||al\rangle$ 的耦合矩阵导出；这些构型分别通过耦合 $\langle ab||pj\rangle$ 和 $\langle ij||pa\rangle$ 与单粒子线相连，如代数图解构造中所示。式 (B2) 的第一项和第三项是粒子–粒子梯形图与空穴–空穴梯形图，见图 2(c)；第二项和第四项是粒子–空穴项，见图 2(a)。使用二阶耦合振幅 $\boldsymbol{U}^{(2)}$ 后，耦合修正为

$$\begin{aligned}\Sigma^{(3)}_{U,pp} = 2\sum \frac{\langle ab||pj\rangle}{D^P_{abj}}\sum_{kc}\langle ak||pc\rangle\, t^{bc}_{jk} + 2\sum \frac{\langle ij||pa\rangle}{D^H_{ija}}\sum_{kc}\langle pk||ic\rangle\, t^{ac}_{jk} \\ + \sum \frac{\langle ab||pj\rangle}{D^P_{abj}}\tfrac{1}{2}\sum_{kl}\langle kl||pj\rangle\, t^{ab}_{kl} + \sum \frac{\langle ij||pa\rangle}{D^H_{ija}}\tfrac{1}{2}\sum_{cd}\langle cd||pa\rangle\, t^{cd}_{ij},\end{aligned} \quad \text{(B3)}$$

粒子–空穴类型 [第一行，图2(b)] 和梯形类型 [第二行，图 2(d)]。静态部分由关联单体密度精确给出， $\Sigma_{pq}(\infty) = \sum_{rs}\langle pr||qs\rangle(\rho - \rho^{\mathrm{HF}})_{rs}$ [参考文献中的式（25） 42], 因此在三阶时

$$\Sigma^{(3)}_{\infty,pp} = \sum_{rs}\langle pr||ps\rangle\ \rho^{(2)}_{rs}, \quad \text{(B4)}$$

二阶密度 $\rho_{ij}^{(2)} = -\frac{1}{2}\sum_{kab} t_{ik}^{ab} t_{jk}^{ab}$，$\rho_{ab}^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{ijc} t_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc}$以及 $\rho_{ia}^{(2)} = \rho_{ai}^{(2)} = t^{a\,(2)}_{\ i} = \left(\frac{1}{2}\sum_{jbc} \langle aj||bc\rangle\, t_{ij}^{bc} - \frac{1}{2}\sum_{jkb} \langle jk||ib\rangle\, t_{jk}^{ab}\right)/(\epsilon_i - \epsilon_a)$ [图 2(e)]。

变体。 将式 (15) 代入式 (8) 可得到每个变体的三阶项 ，

$$\Sigma_{pq}^{(3)} = -\kappa \sum_i \Big[\boldsymbol{l}^{(0)} \boldsymbol{R}_0 \boldsymbol{J}^{(1)} \boldsymbol{R}_0 \boldsymbol{r}^{(0)} + \boldsymbol{l}^{(1)} \boldsymbol{R}_0 \boldsymbol{r}^{(0)} + \boldsymbol{l}^{(0)} \boldsymbol{R}_0 \boldsymbol{r}^{(1)} \Big]_{X=h_P^{(ip)}, Y=h_Q^{(qi)}, z=\epsilon_i-\omega} + \kappa \sum_a \Big[\cdots \Big]_{X=h_Q^{(qa)}, Y=h_P^{(ap)}, z=\omega-\epsilon_a}, \tag{B5}$$

其中， h_P和 h_Q 是式 (5) 中的算符或其直接项，具体取决于顶点。由于两侧均采用反对称化顶点，每一项在逐组态层面上都是式 (B2) 和式 (B3) 中的粒子–空穴项之一： $\boldsymbol{J}^{(1)}$ 项重现式 (B2) 的第二项和第四项，而 $\boldsymbol{l}^{(1)}$ 项和 $\boldsymbol{r}^{(1)}$ 项分别重现式 (B3) 第一行的一半。二粒子一空穴组态 (a, b, j) 可由 $m = a$ 通过对 (j, b) 到达，也可由 $m = b$ 通过对 (j, a) 到达，但粒子–空穴相互作用仅在对内部起作用，因此式 (B2) 中带有共享粒子的每一项只生成一次；随后，补偿二阶时两种取向的因子 $\kappa = \frac{1}{2}$ 将其减半。梯形图及梯形图型修正需要中间线与对之间的相互作用，或需要连接到中间线的基态对，因此不会出现。

对于外顶点处的拆分，耦合写作 $\langle ab||pj\rangle = \langle ab|pj\rangle - \langle ab|jp\rangle$，其中 a 为中间线，即写作直接（d）耦合（$ap|bj$）和交换（x）耦合（$aj|bp$），同样，$\langle ij||pa\rangle$ 以及积分 $\langle ak||pc\rangle$，$\langle pk||ic\rangle$ 也用于耦合修正。方程（B2）和（B3）中的每个粒子–空穴项都是两个外侧耦合的双线性项，并根据在 p 顶点和 q 顶点处的连接是直接还是交换，分成四个单位权重的部分；对于耦合修正，修正的积分计入其所在的顶点。变体 (a) 保留两个顶点处均为直接耦合的部分，(b) 保留在 p处为直接耦合的两个部分，(c) 则以权重 1 2 保留全部四个部分（表 II）。

例题。 我们采用实自旋轨道、规范轨道能量、非限制求和以及对角元 $p = q$；非对角情形将在下文讨论。取粒子排序中的 $\boldsymbol{J}^{(1)}$项。这里 $X = h_Q^{(pa)}$ 和 $Y = h_P^{(ap)}$（式（8））， $z = \omega - \epsilon_a$，零阶矩为单个元素 $l_X^{(0)}$（jb）$= X_{jb}$ 和 $r_Y^{(0)}$（kc）$= Y_{ck}$；对于反对称化顶点 $X_{jb} = \langle pj||ab\rangle$ 和 $Y_{ck} = \langle ac||pk\rangle$，对于直接顶点 $\langle pj|ab\rangle$ 和

$\langle ac|pk\rangle$。其中 $[\boldsymbol{R}_0]_{jb} = (\omega - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_j)^{-1} = 1/D^P_{abj}$,

$$\Sigma^{(3)}_{J,P} = \kappa \sum_a \sum_{jb} \sum_{kc} \frac{X_{jb} \langle bk||jc\rangle Y_{ck}}{D^P_{abj} D^P_{ack}}. \tag{B6}$$

粒子 a 从下方外顶点（p）移至上方外顶点（q）；粒子对 $k \to c$由 Y在下顶点产生，经 $\langle bk||jc\rangle$散射为 $j \to b$，再由 X在上顶点消去。这是图 2(a)。对于变体 (c)，$\kappa = \frac{1}{2}$ 和 $\Sigma^{(3)}_J$、$P = \frac{1}{2}\sum_{abcjk} \langle ab||pj\rangle \langle bk||jc\rangle \langle ac||pk\rangle / (D^P_{abj} D^P_{ack})$，即式 (B2) 第二项的 1 2 倍。该项的权重为 1，因为C_{abj}的四个 δ 项$_{cdk}$ 彼此等价，并抵消了非限制求和带来的 1 4。在此变体中，中间线带有标记；一对共享粒子 a 的组态（a、b、j）和（a、c、k），仅在取向 $m = a$下由 $\boldsymbol{J}^{(1)}$ 连接；使二阶项加倍的取向 $m = b$没有配对项，因为（a、c、k）不含 b。因此，二阶因子 $\kappa = \frac{1}{2}$未被抵消，权重为 1 2。对于变体 (a)，当 $\kappa = 1$ 且两个元素均为直接项时，表达式为$\sum \langle ab|pj\rangle \langle bk||jc\rangle \langle ac|pk\rangle / (D^P_{abj} D^P_{ack})$，这是图 2(f)中同一精确项 [的直接部分，权重为 1。对于变体 (b)，q元素经过反对称化，$\langle pj||ab\rangle = \langle pj|ab\rangle - \langle pj|ba\rangle$；这会加入混合部分，其中交换发生在 q 顶点，而按此排列，该顶点是上方顶点 [图 2(g)], ，权重为 1；其中既不包含在 p 顶点发生交换的部分，也不包含 xx。

基态项的处理方式相同。根据式 (A3)，粒子排序中的 $\boldsymbol{r}^{(1)}$ 项为 $\kappa \sum_{ajb} X_{jb} \big(\sum_{kc} Y_{kc} t^{bc}_{jk}\big) / D^P_{abj}$，其中 $Y_{kc} = \langle ak||pc\rangle$；根据式 (A2)，$\boldsymbol{l}^{(1)}$ 项为 $\kappa \sum_{ajb} \big(\sum_{kc} X_{ck} \lambda^{jk}_{bc}\big) Y_{bj} / D^P_{abj}$，其中 $X_{ck} = \langle pc||ak\rangle$。对于 $p = q$和实轨道，两者相等，且各自为式 (B3) 第一项的 $\kappa/2$ 倍；该项的因子 2 计入了两个外顶点处的修正。在变体 (c) 中，两者相加为该项的$_{1\ 2}$；若右矩采用对易子形式，则会缺少 $\boldsymbol{l}^{(1)}$ 项，且 (c) 中的系数将为$_{1\ 4}$。空穴排序的情况类似，其中 $\langle bj||al\rangle$、$\langle \bar{p}k||ic\rangle$ 和 D^H。

方程（B2）和（B3）是式（B1）中对非限制指标求和后得到的相应项；对随机反对称化相互作用张量计算这两种形式，得到的对角元和非对角元完全相同。表达式、表II中的权重以及实现方式也通过全组态相互作用进行了验证（补充材料）。

表 VII。一氧化碳的三阶贡献 $\Sigma_{pp}(\epsilon_p)$（电子伏特），适用于 H_2O 的 STO-3G 基组：精确部分[方程（B2）–（B4）] 和三种变体。

MO	ph, C	ph, U	pp/hh, C	pp/hh, U	静态	精确	(a)	(b)	(c)
$2a_1$	10.00	−0.35	−7.46	0.09	−0.08	2.20	7.58	3.62	4.83
$1b_2$	0.29	−0.42	−0.23	0.22	0.01	−0.14	0.12	0.01	−0.07
$3a_1$	0.97	−0.53	−0.76	0.15	−0.07	−0.24	−0.06	−0.17	0.22
$1b_1$	1.54	−0.57	−1.23	0.03	−0.17	−0.38	−0.19	−0.24	0.49

参考文献

[1]L. Hedin, 《计算单粒子格林函数的新方法及其在电子气问题中的应用》, 《物理评论》139, A796–A823（1965）。[2]L. Reining, 《GW近似：内涵、成功与局限》, WIREs计算与分子科学8, e1344（2018）。[3]D. Golze、M. Dvorak和P. Rinke, 《GW汇编：理论光电子能谱学实用指南》, 《化学前沿》7, 377（2019）。[4]M. J. van Setten、F. Caruso、S. Sharifzadeh、X. Ren、M. Scheffler、F. Liu、J. Lischner、L. Lin、J. R. Deslippe、S. G. Louie、C. Yang、F. Weigend、J. B. Neaton、F. Evers和P. Rinke, 《GW100：分子体系G_0W_0基准测试》, 《计算与理论化学杂志》11, 5665–5687（2015）。[5]M. Shishkin、M. Marsman和G. Kresse, 《利用含顶角修正的自洽GW计算获得精确准粒子谱》, 《物理评论快报》99, 246403（2007）。[6]A. Gr¨uneis、G. Kresse、Y. Hinuma和F. Oba, 《固体的电离势：顶角修正的重要性》, 《物理评论快报》112, 096401（2014）。[7]P. Romaniello、S. Guyot和L. Reining, 《超越GW的自能：局域与非局域顶角修正》, 《化学物理杂志》131, 154111（2009）。[8]X. Ren、N. Marom、F. Caruso、M. Scheffler和P. Rinke, 《超越GW近似：二阶屏蔽交换修正》, 《物理评论B》92, 081104（2015）。[9]R. Kuwahara、Y. Noguchi和K. Ohno, 《用于光吸收谱的GWΓ+Bethe-Salpeter方程方法：自洽GWΓ计算在小型原子体系中的重要性》, 《物理评论B》94, 121116（2016）。

[10]E. Maggio 和 G. Kresse，“分子体系的 GW顶角修正计算”，《化学理论与计算杂志》13，4765–4778（2017）。[11]Y. Wang、P. Rinke 和 X. Ren，“评估 $G_0W_0\Gamma_0^{(1)}$ 方法：利用 Hedin的完整二阶自能贡献超越 G_0W_0 ”，《化学理论与计算杂志》17，5140–5154（2021）。[12]A. F¨orster 和 L. Visscher，“探索静态屏蔽的 $G3W2$ 修正对 GW自能的影响：有限系统的带电激发和总能量”，《物理评论B》105，125121（2022）。[13]F. Bruneval 和 A. F¨orster，“有限系统的全动态 $G3W2$ 自能：公式与基准测试”，《化学理论与计算杂志》20，3218–3230（2024）。[14]A. M. Lewis 和 T. C. Berkelbach，“极化率的顶角修正并不能提高 GW近似对分子电离势的预测”，《化学理论与计算杂志》15，2925–2932（2019）。[15]A. Marie 和 P.-F. Loos，“分子体系的Parquet理论：形式体系与静态核Parquet近似”，《化学物理杂志》163，194115（2025）。[16]N. E. Bickers、D. J. Scalapino 和 S. R. White，“强关联电子系统的守恒近似：二维 Hubbard 模型的 Bethe-Salpeter方程与动力学”，《物理评论快报》62，961–964（1989）。[17]A. F¨orster 和 F. Bruneval，“为什么 GW近似能给出准确的准粒子能量？顶角修正抵消效应的定量研究”，《物理化学快报》15，12526–12534（2024）。[18]A. Marie、J. T¨olle 和 P.-F. Loos，“GW自能顶角修正的代数图构造”，《物理化学快报》17，8541–8551（2026）。[19]R. J. Bartlett 和 M. Musia-l，“量子化学中的耦合簇理论”，《现代物理评论》79，291–352（2007）。[20]I. Shavitt 和 R. J. Bartlett，《化学与物理中的多体方法：MBPT与耦合簇理论》（剑桥大学出版社，剑桥，2009）。[21]J. F. Stanton 和 R. J. Bartlett，“运动方程耦合簇方法：一种用于分子激发能、跃迁概率和激发态性质的系统双正交方法”，《化学物理杂志》98，7029–7039（1993）。[22]J. F. Stanton 和 J. Gauss，“运动方程耦合簇方法描述的电离态的解析能量导数”，《化学物理杂志》101，8938–8944（1994）。

[23]M. Nooijen 和 J. G. Snijders，“单粒子格林函数的耦合簇方法”，《国际量子化学杂志》44，55–83（1992）。[24]G. E. Scuseria、T. M. Henderson 和 D. C. Sorensen，“环形双激发耦合簇方法中的随机相位近似基态关联能”，《化学物理杂志》129，231101（2008）。[25]T. C. Berkelbach，“通讯：基于近似运动方程双激发耦合簇方法的随机相位近似激发能”，《化学物理杂志》149，041103（2018）。[26]V. Rishi、A. Perera 和 R. J. Bartlett，“通过随机相位近似与运动方程耦合簇理论的联系改进其激发能的一种途径”，《化学物理杂志》153，234101（2020）。[27]M. F. Lange 和 T. C. Berkelbach，“运动方程耦合簇理论与 GW近似之间的关系”，《化学理论与计算杂志》14，4224–4236（2018）。[28]S. J. Bintrim 和 T. C. Berkelbach，“无需频率的全频GW”，《化学物理杂志》154，041101（2021）。[29]R. Quintero-Monsebaiz、E. Monino、A. Marie 和 P.-F. Loos，“多体微扰理论与耦合簇理论之间的联系”，《化学物理杂志》157，231102（2022）。[30]J. T¨olle 和 G. K.-L. Chan，“通过准玻色子形式体系揭示 GW近似与运动方程耦合簇理论之间的精确关系”，《化学物理杂志》158，124123（2023）。[31]C. J. N. Coveney 和 D. P. Tew，“不可约耦合簇自能的图解理论”，《物理评论B》112，045104（2025）。[32]J. T¨olle、M.-P. Kitsaras、A. Irmler、A. Gr¨uneis 和 P.-F. Loos，“GW与扩展耦合簇之间的联系”，《化学理论与计算杂志》22，6471–6486（2026）。[33] S. A. Perera、M. Nooijen 和 R. J. Bartlett，“电子关联对核磁共振自旋–自旋耦合常数理论计算的影响”，《化学物理杂志》104，3290–3305（1996）。[34]S. A. Perera 和 R. J. Bartlett，“费米接触核磁共振自旋–自旋耦合常数中的隐藏对称性”，《分子物理》104，2403–2411（2006）。[35]A. Szabo 和 N. S. Ostlund，《现代量子化学》（Dover，米尼奥拉，纽约州，1996）。

[36]E. A. Salter、G. W. Trucks 和 R. J. Bartlett，“多体方法中的解析能量导数。I. 一阶导数”，《化学物理杂志》90，1752–1766（1989）。[37]E. A. Salter 和 R. J. Bartlett，“多体方法中的解析能量导数。II. 二阶导数”，《化学物理杂志》90，1767–1773（1989）。[38]H. Koch 和 P. Jørgensen，“耦合簇响应函数”，《化学物理杂志》93，3333–3344（1990）。[39]O. Christiansen、P. Jørgensen 和 C. H¨attig，“应用于时间平均准能量的傅里叶分量变分微扰理论的响应函数”，《国际量子化学杂志》68，1–52（1998）。[40]J. F. Stanton 和 R. J. Bartlett，“用于动态电极化率的耦合簇有效哈密顿量方法”，《化学物理杂志》99，5178–5183（1993）。[41]M. K´allay 和 J. Gauss，“使用一般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》121，9257–9269（2004）。[42]J. Schirmer、L. S. Cederbaum 和 O. Walter，“有限费米系统单粒子格林函数的新方法”，《物理评论A》28，1237–1259（1983）。[43]F. Bruneval、A. F¨orster 和 Y. Pavlyukh，“$GW+2$SOSEX自能的半正定化”，《化学理论与计算杂志》21，10223–10240（2025）。[44]Y. Pavlyukh、F. Bruneval 和 A. F¨orster，“通过半正定顶角修正自能达到耦合簇精度”，《化学理论与计算杂志》（2026），10.1021/acs.jctc.6c01644，即将出版。[45]J. Schirmer，《原子、分子和团簇的多体方法》，《化学讲义》，第94卷（Springer，Cham，2018）。[46]F. Bruneval，“用于精确分子电离势的改进密度矩阵”，《物理评论B》99，041118（2019）。[47]F. Bruneval，“分子线性化 GW 密度矩阵的评估”，《化学理论与计算杂志》15，4069–4078（2019）。[48]T. H. Dunning, Jr.，“用于分子计算的高斯基函数。I. 第一周期原子的（9s5p）原子基组的收缩”，《化学物理杂志》53，2823–2833（1970）。[49]A. Marie 和 P.-F. Loos，“价层电离和卫星跃迁的参考能量”，《化学理论与计算杂志》20，4751–4777（2024）。[50]W. von Niessen、J. Schirmer 和 L. S. Cederbaum，“ 计算方法用于

单粒子格林函数，”《计算物理报告》1，57–125（1984年）。