arXiv:2302.11734v1 [quant-ph] 23 Feb 2023

稳定子近似 II：从 H_2O 到 C_6H_6

Jianan Wang、Chuixiong Wu 和 Fen Zuo*

上海米*Qro Era*数字科技有限公司，中国上海

摘要

我们将稳定子方法用于研究一些复杂分子，例如水和苯。在最小的STO-3G基组中，前者需要14个量子比特，后者需要72个量子比特，这颇具挑战性。值得注意的是，我们仍然能够在所有键长下找到最佳稳定子态。正如先前研究过的H_2, LiH和BeH_2 分子一样，此处的稳定子态也能很好地近似真实基态，尤其是在分子发生强烈畸变时。这些结果表明，当系统涉及强静态关联时，稳定子态可以作为天然的参考态。从量子计算的角度来看，稳定子态也有望成为化学模拟的天然初始态。

*电子邮件：zuofen@miqroera.com

目录

I. 引言 2

II. 计算 3

A. H_2B. H_2O C. 3

$C_6H_6$1. 休克尔情形 2. 整体情形 7 9 9 11

III. 讨论 13

框架与资源 14

参考文献 14

I. 引言

现代计算化学在很大程度上依赖哈特里–福克（HF）方法 [1–3]。当 HF 波函数能够很好地近似系统时，可以通过开发各种微扰方法，将精度提升到相当高的水平。然而，当 HF 描述与真实状态相差甚远时，通常很难准确描述该系统。例如，当大型分子偏离平衡构型时，许多轨道可能会变得简并。电子在这些简并轨道中的占据情况将无法再由单一 HF 态很好地描述，而需要同时由多个 HF 态描述。要在庞大的希尔伯特空间中找出这些参考态是一项艰巨的任务。 [4] 最近阐述了这一问题。

近期将量子计算应用于化学模拟时，也出现了类似的情况。在使用变分算法研究分子的基态时，人们通常会将 HF态或其他乘积态作为初始态。在平衡态附近，这样做通常能得到相当不错的结果，就像经典处理一样。但当分子发生强烈形变时，结果便开始出现偏差 [5]。其原因与经典情形也类似，只是表述方式不同：分子可能会在

解离　演化过程中产生巨大的量子纠缠，而常用的浅层电路无法保证实现这一过程.

为了解决这个问题，关键步骤是准备一个具有适当纠缠的良好参考/初始态。这样的状态可以是许多乘积态近似等权重的叠加，因此可由稳定子态很好地近似 [6, 7]。根据 Gottesman–Knill 定理，如果事先知道这些状态，就能用 Clifford 电路高效地制备 [8], 。然而，如果所需状态未知，直接使用 Clifford 电路搜索它们可能会非常低效 [9–11]。一种寻找所需稳定子态的高效方法（尽管是启发式的），是直接根据哈密顿量中的泡利项确定稳定子。早在环面码的发展过程中就采用了这种方法，其中稳定子从构造上编码了哈密顿量和精确基态 [12]。

最近，我们将这种方法应用于化学哈密顿量，并很快为 H_2, LiH 和 BeH_2 等小分子找到了所需的稳定子态 [13] 。本文尝试将这种方法扩展到更复杂的分子，以考察能否继续高效地获得稳定子态。根据 [10], 中的研究，对于水分子而言，Clifford电路搜索已经十分困难，而且已有一些含糊不清的结果被报道。至于苯，完整描述超出了当前量子硬件和模拟器的能力，因此通常采用冻结芯近似 [4]。因此，我们用这两个案例来检验稳定子方法的能力和效率。

II. 计算

A. H_2

首先，我们重复对氢分子 [13] 所做的分析来演示这一过程，但选择 Jordan-Wigner（JW）变换，而不是奇偶性变换 [14]。在平衡态

点 $d = 0.74$埃处，量子比特形式哈密顿量为：

$$\begin{aligned} H_0 \;=\; & -0.812 * \bar{I}\bar{I}II \\ & -0.223 * \bar{Z}\bar{I}II \\ & -0.223 * \bar{I}\bar{I}ZI \\ & +0.174 * \bar{Z}\bar{I}ZI \\ & +0.171 * \bar{I}\bar{Z}II \\ & +0.171 * \bar{I}\bar{I}IZ \\ & +0.169 * \bar{I}\bar{Z}IZ \\ & +0.166 * \bar{Z}\bar{I}IZ \\ & +0.166 * \bar{I}\bar{Z}ZI \\ & +0.121 * \bar{I}\bar{I}ZZ \\ & +0.121 * \bar{Z}\bar{Z}II \\ & +0.045 * \bar{X}\bar{X}XX \\ & +0.045 * \bar{Y}\bar{Y}YY \\ & +0.045 * \bar{X}\bar{X}YY \\ & +0.045 * \bar{Y}\bar{Y}XX. \end{aligned} \tag{1}$$

我们使用 $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}, \bar{I}$ 作为作用于自旋向下轨道的门，并使用 X, Y, Z, I 作为作用于自旋向上轨道的门。要近似求出基态，必须选择稳定子，使对应的能量尽可能低。上述泡利项的数值系数表明，可以作如下选择：

$$\bar{Z}\bar{I}II, \bar{I}\bar{I}ZI, -\bar{I}\bar{Z}II, -\bar{I}\bar{I}IZ. \tag{2}$$

对应的状态是 Hatree-Fock态 $|01;01\rangle$，对应的能量可通过将稳定条件代回哈密顿量中求得。

当分子被拉伸时，哈密顿量中的系数会发生变化。例如，在

$d = 2.8$埃时，哈密顿量变为：

$$\begin{aligned} H_1 \;=\; & -0.734 * \bar{I}\bar{I}II \\ & +0.122 * \bar{Z}\bar{I}ZI \\ & +0.120 * \bar{Z}\bar{I}IZ \\ & +0.120 * \bar{I}\bar{Z}ZI \\ & +0.119 * \bar{I}\bar{Z}IZ \\ & +0.073 * \bar{X}\bar{X}YY \\ & +0.073 * \bar{Y}\bar{Y}XX \\ & +0.073 * \bar{X}\bar{X}XX \\ & +0.073 * \bar{Y}\bar{Y}YY \\ & +0.048 * \bar{I}\bar{I}IZ \\ & +0.048 * \bar{I}\bar{Z}II \\ & +0.047 * \bar{I}\bar{I}ZZ \\ & +0.047 * \bar{Z}\bar{Z}II \\ & +0.031 * \bar{I}\bar{I}ZI \\ & +0.031 * \bar{Z}\bar{I}II. \end{aligned} \tag{3}$$

稳定子的一个直观选择是

$$-\bar{Z}\bar{I}ZI, \quad -\bar{Z}\bar{I}IZ, \quad -\bar{I}\bar{Z}ZI. \tag{4}$$

选定这些稳定子后，哈密顿量便可完全简化。因此，稳定子态是二重简并的。若要明确确定这些态，可以再选择一个稳定子，即_ _ _ _$XXYY$或 $-XXYY$。那么对应的态为

$$\frac{|11;00\rangle \pm |00;11\rangle}{\sqrt{2}}. \tag{5}$$

这些是 4 量子比特 Greenberger-Horne-Zeilinger（GHZ）态的变体。我们将 n 重复位简写为 1^n 或 0^n。实际上，简并会破坏纠缠，因此可以将它们表示为乘积态。只需将最后一个稳定子选为 $\pm IIIZ$，即可得到：

$$|1^2;0^2\rangle, \quad |0^2;1^2\rangle. \tag{6}$$

现在这些态是自旋 1，它们的不同共振形式给出（5）。根据洪特规则 [15]，这种高自旋态的出现是意料之中的。

仔细分析上述哈密顿量可知，还存在另一个简并态，其稳定子为：

$$-\bar{Z}\bar{I}ZI, \quad -\bar{I}\bar{Z}IZ, \quad -\bar{X}\bar{X}YY, \quad -\bar{I}\bar{I}ZZ. \tag{7}$$

该态表示为：

$$\frac{|10;01\rangle - |01;10\rangle}{\sqrt{2}}. \tag{8}$$

这种态能够达到如此低的能量（6），原因可能在于叠加态或共振 [16]的干涉效应。由于共振发生在两个不同的自旋扇区之间，我们称之为“自旋共振态”。这也解释了为什么另一种带加号的组合具有更高的能量。请注意，对于所有态（5、6、8），两个空间轨道均为半填充，这与全组态相互作用（FCI）结果的渐近线行为 [17]一致。

对所有键长重复这一过程，即可得到近似势能曲线。图 1 展示了计算结果，并与 Hartree-Fock 和全组态相互作用（FCI）的结果进行了比较。正如 [10] 和 [13], 所强调的，稳定子方法在解离极限下表现正确，因此几乎恢复了 Hartree-Fock 近似所遗漏的全部相关能。

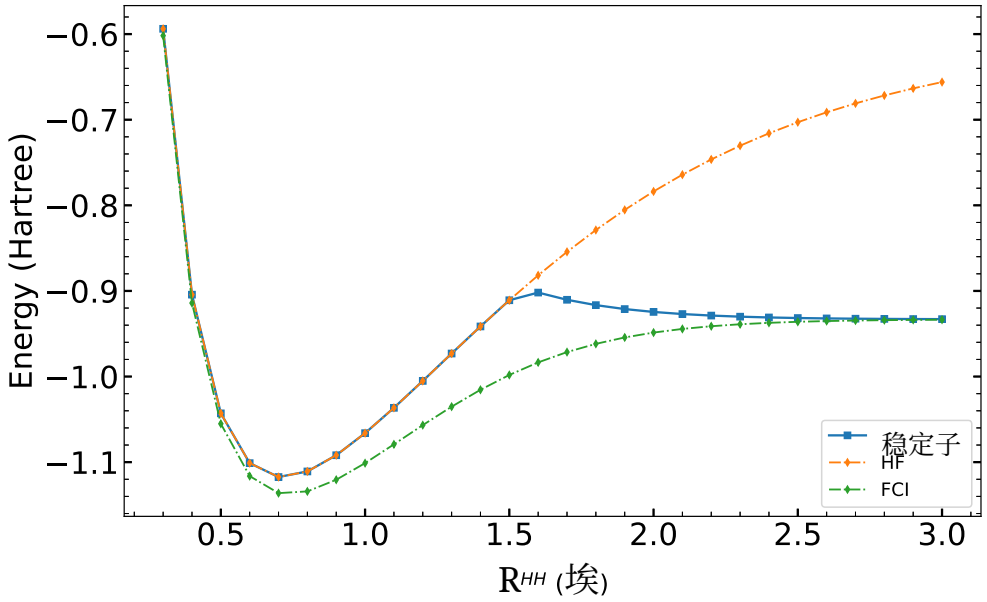


图 1：H_2 的解离曲线。图中绘出了稳定子方法的结果，并与 *Hartree-Fock* 和全组态相互作用（*FCI*）的结果进行了比较。

B. H_2O

对于 H_2O，共涉及 7 个原子轨道，需要用 14 个量子比特来描述。经过 JW 变换后，哈密顿量包含约 3000 个泡利项。这些项中超过一半的系数小于 10^{-6} 哈特里，因此在先前的研究中被忽略。我们研究的是 H-O-H 键角固定在平衡值 105°时的解离过程。

在平衡态附近，稳定子方法重现了 HF态，其中5个空间轨道被完全占据，另外2个为空。明确地说，该态为

$$|0^2 1^5; 0^2 1^5\rangle. \tag{9}$$

当O-H键被拉伸时，最低的3个空间轨道不受影响。为简单起见，以下表达式中将省略它们。当O-H距离超过约1.5埃时，较高能级的4个轨道开始发生变化。与氢分子的情况相同，它们最终变为半占据。这也与FCI结果 [17]一致。我们再次得到不同的自旋态。首先，我们将立即得到高自旋态:

$$|1^4; 0^4\rangle, \quad |0^4; 1^4\rangle. \tag{10}$$

对哈密顿量的进一步分析表明，还存在由稳定子确定的自旋共振态:

$$\begin{aligned} &-\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{Z}IIIZ, \quad -\bar{I}\bar{I}\bar{Z}\bar{I}IIZI, \quad -\bar{I}\bar{Z}\bar{I}\bar{I}IZII, \quad -\bar{Z}\bar{I}\bar{I}\bar{I}ZIII, \\ &-\bar{I}\bar{I}\bar{X}\bar{X}IIYY, \quad -\bar{I}\bar{X}\bar{X}\bar{I}IYYI, \quad -\bar{X}\bar{X}\bar{I}\bar{I}YYII. \end{aligned} \tag{11}$$

现在，对于8个量子比特，我们有7个稳定子，这意味着存在一个二重简并态。通过添加一个额外的稳定子可以解除简并，我们选择将其设为 $\pm IIIIZZZZ$。加入$\bar{\ }\bar{\ }\bar{\ }\bar{\ }$ $-IIIIZZZZ$ 后，我们得到一个奇自旋态:

$$\begin{aligned} &(+|1000; 0111\rangle + |1011; 0100\rangle - |0100; 1011\rangle - |0111; 1000\rangle \\ &+|0010; 1101\rangle - |0001; 1110\rangle - |1101; 0010\rangle + |1110; 0001\rangle)/2\sqrt{2}. \end{aligned} \tag{12}$$

$\bar{\ }\bar{\ }\bar{\ }\bar{\ }$如果改为选择 $IIIIZZZZ$，我们将得到以下偶自旋态:

$$\begin{aligned} &(+|1010; 0101\rangle - |0110; 1001\rangle - |1100; 0011\rangle - |0000; 1111\rangle \\ &-|1001; 0110\rangle + |0101; 1010\rangle - |0011; 1100\rangle - |1111; 0000\rangle)/2\sqrt{2}. \end{aligned} \tag{13}$$

应当注意的是，这些稳定子态中的自旋向上电子数和自旋向下电子数并不守恒。然而，由于（13）与高自旋态（10）简并，我们可以将它们重新组合，以恢复自旋向上电子数和自旋向下电子数的守恒。所得状态的总自旋为 0。在实践中，这些低自旋稳定子态（12、13）并不容易识别，这与高自旋态（10）形成对比。这类似于 Clifford-电路方法中的情况，在该方法中，H_2O 的最低单重态实际上从未被找到 [10]。

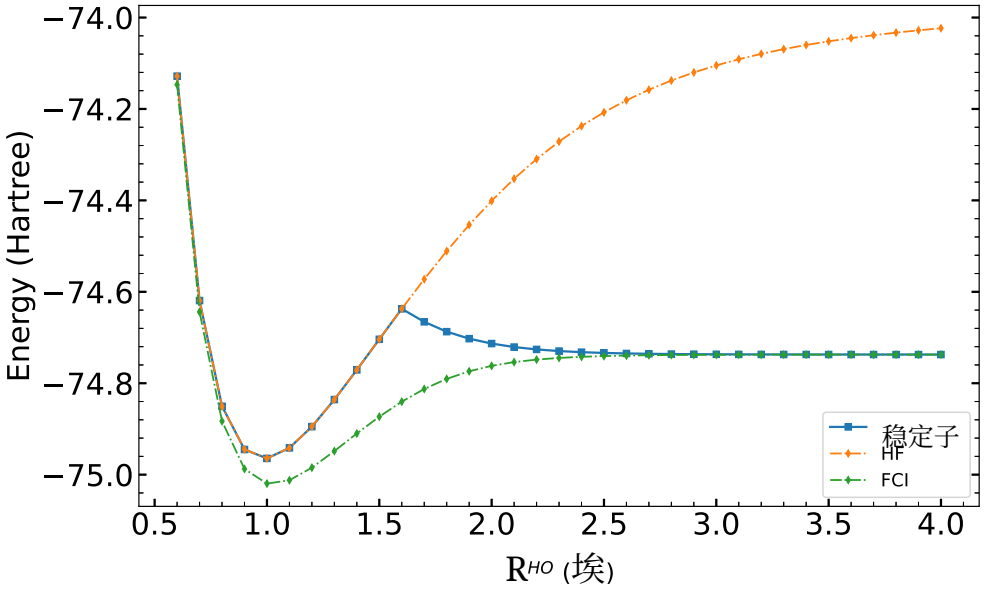


图 2： 固定键角下 H_2O 的解离曲线。将稳定子方法的结果与 *Hartree-Fock* 和全组态相互作用的结果进行了比较。

对应的解离曲线如图 2 所示，同时还展示了 HF 和 FCI结果。正确的解离极限再次得到清晰恢复。此外，与 Clifford电路搜索 [10] 得到的曲线不同，稳定子方法给出了一条简并曲线。 [5] 中指出，采用初始乘积态的变分算法无法为拉伸分子（包括 H_2O）提供准确结果。图 2 表明，在此类情况下，若将稳定子态用作初始态，或许有助于提高准确性。

C. C_6H_6

现在我们转向一个颇具挑战性的体系——苯分子。它包含 42 个电子和 36 个空间轨道，因此需要 72 个量子比特来描述。其哈密顿量包含约 250 万个泡利项，因此直接处理整个体系非常困难。此前的研究采用冻结芯近似，并选取含有 8–16 个量子比特的活性空间 [4]。从某种意义上说，这与传统的休克尔近似 [18] 相当。在这里，我们尝试借助稳定子方法超越这种近似。

1. 休克尔情形

首先，我们考虑仅拉伸碳-碳键，同时保持六边形对称性的情况。这一情况最近在 [4] 中得到了详细研究。由于它与休克尔图像 [18],相似，我们称之为休克尔情形。

在平衡态下，我们预计总共36个空间轨道中有21个处于完全占据状态，并得到Hartree-Fock态:

$$|0^{15}1^{21};0^{15}1^{21}\rangle. \tag{14}$$

当拉伸碳-碳键时，离域 π 轨道中的6个活性电子将首先被激发。其余36个电子可以继续成对占据剩余轨道。因此，我们应得到一个包含18个完全占据轨道、6个半占据轨道和12个空轨道的态。事实确实如此。对于半占据轨道，6个活性电子可以采取相同的自旋取向，从而形成高自旋态:

$$|1^6;0^6\rangle, \quad |0^6;1^6\rangle. \tag{15}$$

或者，它们也可以在自旋取向不同的轨道之间跃迁，从而形成自旋

共振态。它由以下稳定子描述：

$$
\begin{aligned}
&-\bar{Z}\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{I}ZIIIII,\\
&-\bar{I}\bar{Z}\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{I}IZIIII,\\
&-\bar{I}\bar{I}\bar{Z}\bar{I}\bar{I}\bar{I}IIZIII,\\
&-\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{Z}\bar{I}\bar{I}IIIZII,\\
&-\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{Z}\bar{I}IIIIZI,\\
&-\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{Z}IIIIIZ,\\
&-\bar{X}\bar{X}\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{I}YYIIII,\\
&-\bar{I}\bar{X}\bar{X}\bar{I}\bar{I}\bar{I}IYYIII,\\
&-\bar{I}\bar{I}\bar{X}\bar{X}\bar{I}\bar{I}IIYYII,\\
&-\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{X}\bar{X}\bar{I}IIIYYI,\\
&-\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{I}\bar{X}\bar{X}IIIIYY.
\end{aligned}
\tag{16}
$$

相应的态稍微有些复杂，因此这里不作明确展示。它是二重简并的，并且也与高自旋态（15）简并。

近期研究 [4] 已从数值上表明存在 6 个未成对电子。在我们的计算中，我们发现了另一个能量更低的稳定子态，至少在渐近区域内是如此。该态具有 12 个完全占据轨道、18 个半占据轨道和 6 个空轨道。我们将在稍后研究该态的细节。因此，冻结芯近似无法在此处给出正确的物理图像。这并不令人意外：由此产生的 CH自由基并不稳定，并且含有活性电子。图 3 展示了使用不同方法计算得到的能量曲线的比较。由于目前已无法获得全组态相互作用（FCI），我们提供了使用耦合簇单激发与双激发（CCSD）方法计算的结果。总体而言，我们基于稳定子近似得到的结果与 [4] 中的“活性空间哈密顿量的完全对角化”结果相似，并对其进行了改进。

我们还注意到，稳定子曲线无法准确趋近解离极限。这是合理的，因为对于固定键长的 CH 自由基，HF/稳定子描述不够准确。

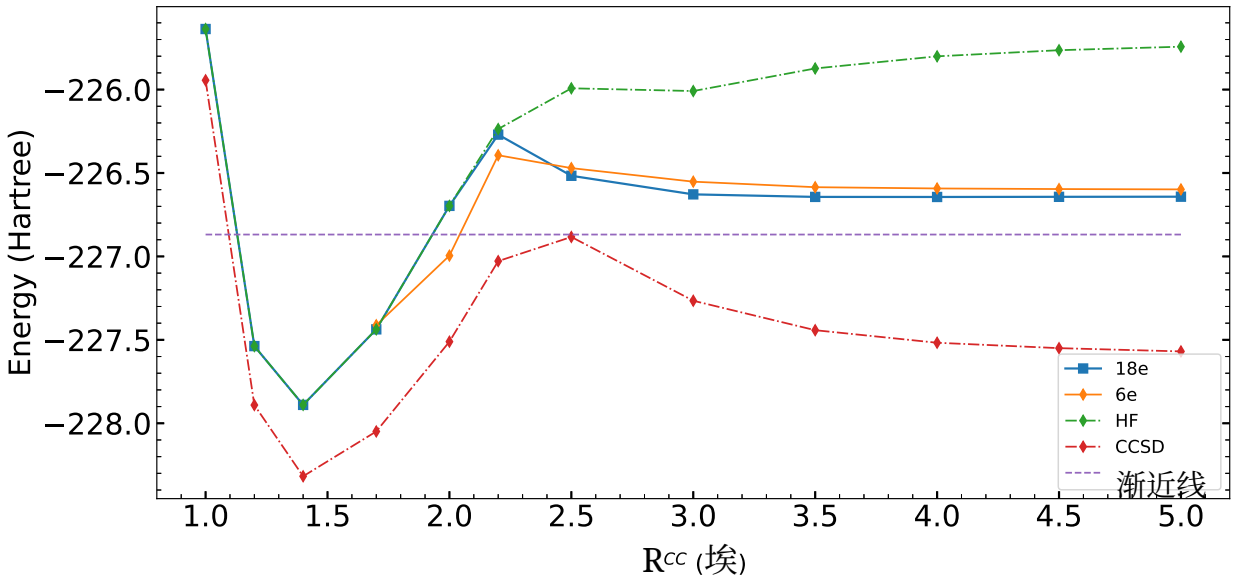


图 3: 苯对称解离为 *6* 个自由 *CH*自由基时的势能曲线。标记为*“6e”*和*“18e”*的两条曲线对应不同的稳定子态，具体解释见正文。标记为“渐近线”的蓝色虚线表示自由基的总能量，该能量使用全组态相互作用和 *STO-3G*基组计算得出。

2. 整体情况

为了探究具有 18 个活性电子的态，我们将苯完全解离为单个原子。具体做法是同时拉伸碳-碳键和碳-氢键，并保持二者的比例不变。

同样，这 18 个电子可以占据取向相同的自旋轨道，从而形成高自旋态:

$$|1^{18};0^{18}\rangle, \quad |0^{18};1^{18}\rangle \tag{17}$$

其中，来自离域 π 轨道的 6 个电子可以进一步在自旋取向不同的轨道之间跃迁，从而形成自旋共振态（16）。至于剩下的 12 个未成对电子，从原子轨道的角度来考虑会比较方便。于是可以推测，其中 6 个电子占据氢原子的 $1s$ 轨道，另外 6 个占据碳原子的 $2p$ 轨道。由于有 6 $2p_x$ 轨道和 6 $2p_y$ 轨道，这 6

电子可能会跃迁 个电子在它们之间。事实上，对于这 6 个电子，我们得到空间共振态 ：

$$
\begin{aligned}
&-ZIIIIIZIIIII,\\
&-IZIIIIIZIIII,\\
&-IIZIIIIIZIII,\\
&-IIIZIIIIIZII,\\
&-IIIIZIIIIIZI,\\
&-IIIIIZIIIIIZ,\\
&+XXIIIIXXIIII,\\
&+IXXIIIIXXIII,\\
&+IIXXIIIIXXII,\\
&+IIIXXIIIIXXI,\\
&+IIIIXXIIIIXX.
\end{aligned}
\tag{18}
$$

稳定子的显式形式与（16）中的略有不同。全部 12 个电子仍处于同一自旋扇区，符合洪特规则的要求。人们或许会期待总共 18 个电子形成某种全纠缠态，但我们尚未找到这样的态。

结果表明，在渐近区域，高自旋态（17）、具有自旋共振（16）的态，以及同时具有自旋共振（16）和空间共振（18）的态，其能量都几乎相同。图4展示了采用不同方法计算得到的解离曲线。对于稳定子方法的结果，所有上述态都落在同一条曲线上。值得注意的是，稳定子方法几乎再现了渐近结果。当碳碳距离为 5.0埃时，与渐近线的偏差约为 0.12 哈特里。由于出现了数值奇异性，我们无法获得大距离区域的 CCSD 结果。

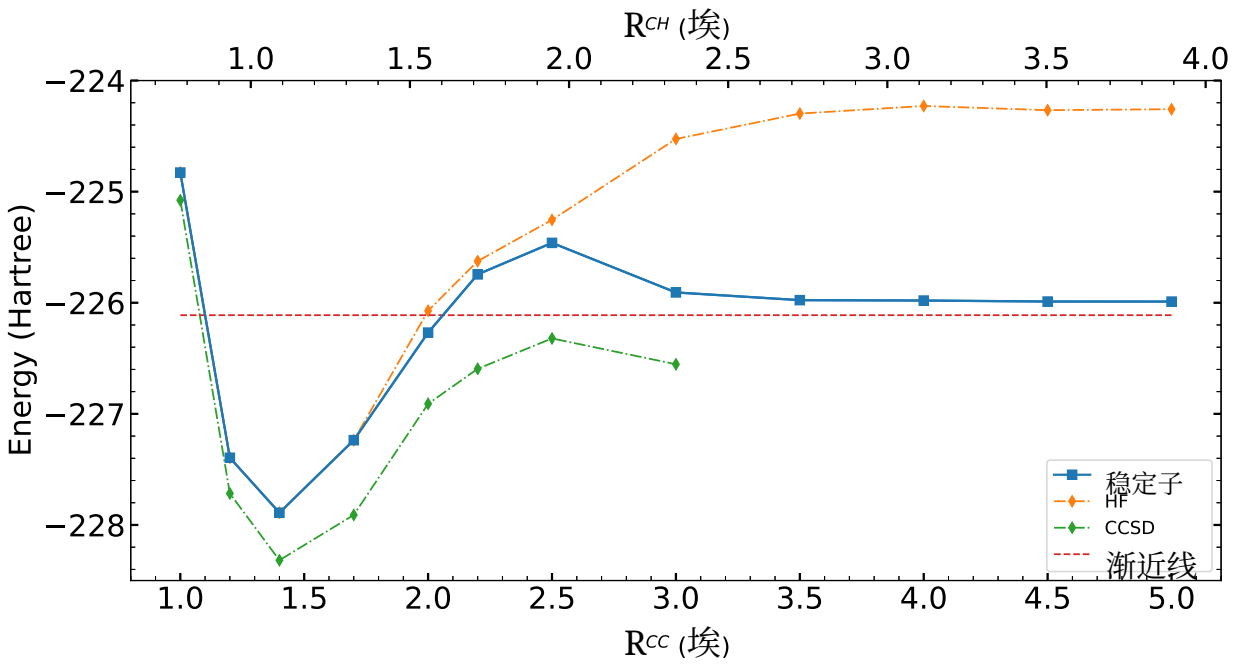


图4：苯对称解离为单个碳原子和氢原子时的势能曲线。标记为“渐近线”的红色虚线表示解离后原子的总能量，该能量使用全组态相互作用和*STO-3G*基组计算得出。

III. 讨论

我们通过水分子和苯分子这两个例子，展示了稳定子方法的高效性和有效性。即使对于颇具挑战性的苯分子，我们也能迅速为所有分子构型找到合适的稳定子。与 Hartree-Fock 方法不同，稳定子态始终接近真实基态。因此，无论是用于经典方法还是量子模拟，它们都可以作为合适的参考态/初始态，供后续精细计算使用。特别是，值得探究它们是否适合作为量子相位估计算法的初始态，从而确保量子化学中的指数级量子优势 [19]。

为确认本文所得结果，我们需要将该方法应用于更为复杂的系统，例如含有过渡金属原子的分子。最近，铬二聚体已经通过Clifford电路搜索进行了研究 [10]。如果能直接使用稳定子研究此类系统，将会很有意义。

来自 JW变换在化学方面有直接的解释。在研究水分

子时，我们发现稳定子态不会保留具有各自自旋方向的电子。那么，通过奇偶性和 Bravyi-Kitaev 变换，这些态会呈现出什么样子？ [20] 最近有人利用 Clifford 电路进行了一些初步研究。 [11] 稳定子分析或许能提供其他答案。

许多组合优化问题都可以归约为求解经典哈密顿量基态的问题。在 [11]中得出结论，Clifford 电路可能无助于解决这类问题。然而，从稳定子的角度来看，这些经典哈密顿量应当更容易求解。此外，稳定子态能够为这类经典问题提供精确解，而不仅仅是近似解。

我们将把这些问题留待未来研究。

框架与资源

Hartree-Fock、耦合簇单激发与双激发以及全组态相互作用计算均使用基于 Python 的化学模拟框架（PySCF） [21]进行。我们开发了原创子模块，以实现 Jordan-Wigner 变换和稳定子搜索过程。

所有计算均使用一台配备 8 核中央处理器和 64 GB 随机存取存储器的台式计算机完成。使用稳定子方法，苯分子的单点计算可在 10 分钟内完成。

---

[1] D. R. Hartree，1928年，《非库仑中心场原子的波动力学》。第一部分：理论与方法，Proc Camb phil Soc 24:89。[2] J. C. Slater，1930年，《Hartree 方法注记》，《物理评论》35，210。[3] V. Fock，1930年，《量子力学多体问题的近似求解方法》，《物理学杂志》，61: 126-148。[4] Wassil Sennane、Jean-Philip Piquemal、Marko J. Ranˇci´c，2022年，《利用含噪量子计算计算空间形变下苯的基态能量》，《物理评论A》107（2023）012416，[https://arxiv.org/abs/2203.05275].[5] Jiaqi Hu、Junning Li、Yanling Lin、Hanlin Long、Xu-Sheng Xu、Zhaofeng Su、Wengang Zhang、Yikang

Zhu、Man-Hong Yung，2022，《量子化学变分量子本征求解器基准测试》，[https://arxiv.org/abs/2211.12775].[6] Daniel Gottesman，1996，《达到量子汉明界的量子纠错码类》，《物理评论A》54 (1996) 1862, [https://arxiv.org/abs/quant-ph/9604038].[7] Daniel Gottesman，1997，《稳定子码与量子纠错》，博士论文，加州理工学院，美国加利福尼亚州帕萨迪纳，1997, [https://arxiv.org/abs/quant-ph/9705052].[8]Daniel Gottesman，1998，《量子计算机的海森堡表象》，[https://arxiv.org/abs/quant-ph/9807006].[9]Zhong-Xia Shang、Ming-Cheng Chen、Xiao Yuan、Chao-Yang Lu 和 Jian-Wei Pan，2021，《薛定谔-海森堡变分量子算法》，[arXiv：2112.07881].[10] Gokul Subramanian Ravi、Pranav Gokhale、Yi Ding、William M. Kirby、Kaitlin N. Smith、Jonathan M. Baker、Peter J. Love、Henry Hoffmann、Kenneth R. Brown 和 Frederic T. Chong，2022，《CAFQA：变分量子算法的经典模拟自举》，载于第*28*届编程语言与操作系统架构支持大会（*ASPLOS*）论文集。ACM，美国纽约州纽约，15页。[https://dl.acm.org/doi/10.1145/3567955.3567958], [arXiv：2202.12924].[11] M. H. Cheng、K. E. Khosla、C. N. Self、M. Lin、B. X. Li、A. C. Medina、M. S. Kim，2022，《面向变分量子算法的克利福德电路初始化》，[arXiv：2207.01539].[12] A. Yu. Kitaev，1997，《利用任意子实现容错量子计算》，《物理年鉴》303 (2003) 2-30，[https://arxiv.org/abs/quant-ph/9707021].[13]Xinying Li、Jianan Wang、Chuixiong Wu、Fen Zuo，2022，《稳定子近似》，[https://arxiv.org/abs/2209.095643].[14]Jacob T. Seeley、Martin J. Richard、Peter J. Love，2012，《用于量子计算电子结构的 Bravyi-Kitaev 变换》，《化学物理学杂志》137，224109 (2012)。[https://arxiv.org/abs/1208.5986].[15] Friedrich Hund，1927，《线光谱与元素周期系》。施普林格，德国柏林、海德堡。[16] Linus Pauling，1931，《化学键的本质：将量子力学与磁化率理论所得结果应用于分子结构》，《美国化学会志》53，1367-1400。[17] Trygve Helgaker、Poul Jørgensen、Jeppe Olsen，2000，《分子电子结构理论》。威利，萨塞克斯。

[18] E. Hückel，1931，《苯问题的量子理论研究》第一部分：苯及相关化合物的电子构型，《物理学杂志》70：204-286。[19] Seunghoon Lee、Joonho Lee、Huanchen Zhai、Yu Tong、Alexander M. Dalzell、Ashutosh Kumar、Phillip Helms、Johnnie Gray、Zhi-Hao Cui、Wenyuan Liu、Michael Kastoryano、Ryan Babbush、John Preskill、David R. Reichman、Earl T. Campbell、Edward F. Valeev、Lin Lin、Garnet Kin-Lic Chan，2022年，《量子化学中是否存在指数级量子优势的证据？》 [arXiv：2208。02199].[20] Sergey Bravyi、Alexei Kitaev，2000，费米子量子计算，《物理年鉴》298（2002）210-226, [https://arxiv.org/abs/quant-ph/0003137].[21] Qiming Sun、Timothy C. Berkelbach、Nick S. Blunt、George H. Booth、Sheng Guo、Zhendong Li、Junzi Liu、James McClain、Elvira R. Sayfutyarova、Sandeep Sharma、Sebastian Wouters 和 Garnet Kin-Lic Chan，2017年，基于 Python 的化学模拟框架（PySCF）。 [arXiv：1701。08223]。