在量子设备上对电子薛定谔方程进行可验证的精确求解

Scott E. Smart 和 David A. Mazziotti*Department of Chemistry and The James Franck Institute, The University of Chicago, Chicago, IL 60637*（提交日期：2023年2月25日）

量子计算机有望使经典分子计算获得指数级加速。然而，现有算法存在局限：量子相位估计算法（QPE）在当前硬件上难以实现，而变分量子本征求解器（VQE）依赖近似波函数，且无法保证收敛。本文提出一种算法，可对多电子薛定谔方程给出可验证的精确解。我们不直接求解薛定谔方程，而是求解其对除两个电子之外所有电子的收缩，称为收缩薛定谔方程（CSE）。CSE 生成一种精确波函数拟设，由一系列基于二体的非幺正变换构成，其计算规模随分子大小呈多项式增长，因此有望在理想量子设备上大幅加速经典分子电子结构计算。我们在量子模拟器和含噪量子计算机上演示了该算法，并将其应用于 H_2 解离以及 H_4 中从矩形到正方形的转变。CSE 量子算法属于收缩量子本征求解器（CQE），为在量子设备上实现可验证准确且可扩展的分子模拟迈出了重要一步。

arXiv:2303.00758v1 [quant-ph] 1 Mar 2023

MAIN

多粒子量子系统的波函数随粒子数呈指数级增长，因此，在不计算波函数的情况下，计算能量及其他单粒子和双粒子期望值（即二粒子约化密度矩阵（2-RDM））在计算上可能更有优势 [1–6]。通过对薛定谔方程的矩阵形式除两个粒子外的所有粒子进行缩并，可以得到确定 2-RDM 的一个自然方程，由此生成缩并薛定谔方程（CSE） [7–9]。CSE 有一个重要且非平凡的性质：一个波函数满足 CSE，当且仅当它满足薛定谔方程[7, 10]。然而，在经典电子结构算法中，CSE 无法确定 2-RDM 的解，因为它不仅取决于 2-RDM，还取决于高阶三体和四体约化密度矩阵（3-RDM 和 4-RDM）。虽然可以用 2-RDM 重构高阶约化密度矩阵，从而消除方程的不确定性，[11–14], 但这种重构会引入近似，限制了 CSE 的精确应用。

本文展示，通过求解二体约化密度矩阵的 CSE，可以在噪声为零的量子计算机上以非指数级成本求解多粒子量子系统。CSE 中高阶约化密度矩阵的重构在经典计算机上是必需的，但在量子计算机上，通过结合量子态制备与二粒子约化密度矩阵测量，可以避免这一过程。CSE 拓展了一类称为收缩量子本征求解器（CQE）的算法：通过在量子计算机上求解收缩本征值方程的残差，生成原始本征值问题的解 [15–19]。求解 CSE 会生成一系列非幺正二体变换，为波函数提供精确的拟设，即波函数拟设 [20–22]。这种波函数拟设具有可扩展性，因为无论电子和轨道的数量有多少，在每次迭代中，为检验 CSE 是否成立，都只需检查变换中的二体项。在此前所有版本的 CQE 中，均使用 CSE 的反厄米部分（ACSE）作为收缩方程，以保持二体指数变换的幺正性。[23, 24]然而，与 CSE 不同，求解 ACSE 并不一定能满足薛定谔方程，因此原则上可能出现 ACSE 已满足但系统并未处于本征态的情况。

不同于许多使用近似波函数拟¨设的变分量子本征求解器（VQE） [25–27] ，所提出的用于求解 CSE 的收缩量子本征求解器（CQE）在无噪声条件下会收敛到 CSE 的一个解，该解对应于薛定谔方程的精确多粒子解。波函数的 CSE 拟设比传统的耦合簇拟设更具可扩展性，因为前者仅通过二体变换 [20] 即可达到精确，而耦合簇拟设则需要 2 到 N 粒子激发 [20, 28]。此外，CQE 方法基于收缩方程的残差执行优化，因此不需要在自适应或迭代方法中采用的任何基于变分量子本征求解器的子程序 [22, 29–31]。在本文中，我们给出了基于 CSE 的 CQE 精确性的示例，并进一步将 CQE 应用于超导量子器件上的分子 H_2，同时使用量子模拟器对 H_4 中从矩形到正方形的转变进行了无噪声模拟。

对于至多存在两两相互作用的多粒子量子系统，考虑对薛定谔方程的矩阵形式进行收缩，以导出 CSE[7–10, 20],

$$\langle\Psi|\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_l\hat{a}_k(\hat{H}-E)|\Psi\rangle = 0 \tag{1}$$

其中，$\hat{}H$ 是哈密顿算符，$|\Psi\rangle$ 是给定状态的波函数，E 是该状态的能量，$a_i^\dagger$ (a_i) 是粒子处于轨道 i时的二次量子化产生（湮灭）算符。为方便起见，我们假设波函数和哈密顿量均为实数。CSE 具有以下重要性质：如果哈密顿量至多包含两两相互作用，那么波函数满足 CSE，当且仅当它满足薛定谔方程。薛定谔方程显然蕴含 CSE；反过来，通过证明 CSE 蕴含方差，进而蕴含薛定谔方程，即可证明这一点 [7, 10]。此前的研究 [20, 21]，已表明，CSE 蕴含精确波函数 $|\Psi\rangle$ 具有最简参数化形式，即表示为对平均场参考波函数 $|\Psi_0\rangle$ 施加二体指数变换的乘积，如下所示：

$$|\Psi\rangle = \mathrm{e}^{\hat{J}_n} \cdots \mathrm{e}^{\hat{J}_2} \mathrm{e}^{\hat{J}_1} |\Psi_0\rangle \tag{2}$$

$\hat{}$其中，对每个 J_n，n 都是一般的二体算符

$$\hat{J}_n = \sum_{pqst} {}^2J_n^{st;pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s. \tag{3}$$

其中 ${}^2J_n^{pq;st}$是一个二体矩阵元。重要的是，对 ${}^2J_n$ 的矩阵元求能量的导数，可得 CSE 的残差

$$\begin{aligned} {}^2R^{ij;kl} &= \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{2\epsilon} \frac{d}{dJ_n^{ij;kl}} \langle\Psi|\mathrm{e}^{\epsilon\hat{J}_n^\dagger}(\hat{H}-E)\mathrm{e}^{\epsilon\hat{J}_n}|\Psi\rangle \quad (4)\\ &= \langle\Psi|\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_l\hat{a}_k(\hat{H}-E)|\Psi\rangle. \quad (5)\end{aligned}$$

当能量在第 n^{th} 次迭代时收敛后，能量对参数${}^2J_n^{pq;st}$的梯度为零，这意味着满足 CSE。因此，这种波函数拟设的所有局部极小值都对应于 CSE 的解，进而对应于薛定谔方程的解，从而证明这种波函数拟设是精确的 [20, 21]。在经典计算机上，由于波函数在计算和存储方面都具有指数缩放成本，CSE 会改写为约化密度矩阵（RDMs）[7–9, 32] 的形式，其中高阶约化密度矩阵被近似为二体约化密度矩阵（2-RDM）的泛函 [11]。然而，在量子计算机上，可以制备用于精确波函数的 CSE 拟设，并以非指数缩放的成本测量二体约化密度矩阵，从而使我们能够求解 CSE，原则上实现对多粒子量子系统的精确模拟。

我们通过将 CQE 分解为厄米部分和反厄米部分来处理这两个方面，分别记为 HCSE 和 ACSE。首先，我们可以将算符 J 分解为其厄米 J_H 部分和反厄米 $\hat{}J_A$ 部分：

$${}^2\hat{J}_n^H = \frac{{}^2\hat{J}_n + {}^2\hat{J}_n^\dagger}{2}, \quad {}^2\hat{J}_n^A = \frac{{}^2\hat{J}_n - {}^2\hat{J}_n^\dagger}{2}. \tag{6}$$

表I. 通过非幺正双体指数变换求解收缩薛定谔方程的CQE。

压缩量子方程算法

设置 $0 \leftarrow n$

$\hat{}$初始化 $|\Psi_0\rangle$，R_0

当 $||^2R_n|| > \delta$ 时：

$\hat{}$**步骤 1：** 最小化 $E_n(J_n)$

步骤 2： 计算 $^2\hat{}R_{n+1}$，$\hat{}J_{n+1}[^2\hat{}R_{n+1}]$

$\hat{}$**步骤 3：** 构造 $|\psi_{n+1}\rangle = e^{J_n}|\psi\rangle$

步骤 3： $n+1 \leftarrow n$

随后，我们可以按顺序以 Trotter 分解形式实现这些算符：

$$|\psi_{n+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{\epsilon\hat{J}_H^n} e^{\epsilon\hat{J}_A^n} |\psi_n\rangle \tag{7}$$

其中，$N = \langle\psi_{n+1}|\exp(2\epsilon\hat{}J_H^n)|\psi_{n+1}\rangle$ 是适当的归一化。要实现指数算符$e^{\epsilon\hat{J}_n^H}$，有多种适用于非幺正动力学的方法可用于当前工作。

首先，我们可以将算符投影到二体幺正空间中，这与基于最小二乘法的虚时间演化技术 [33], 类似，不同之处在于我们同时投影幺正分量和非幺正分量。这种方法生成原始算符的线性近似，该近似是幺正的，但需要测量四粒子约化密度矩阵（四体约化密度矩阵）。本文提出的第二种思路是使用单个辅助量子比特扩展波函数，并反复应用一阶非幺正变换以实现优化。

考虑一个算符 $V[\quad \hat{J}_H^n]$

$$V[\hat{J}_n^H] = \begin{bmatrix} 1 & \epsilon\hat{J}_n^H \\ -\epsilon\hat{J}_n^H & 1 \end{bmatrix}, \tag{8}$$

它作用后产生一个态：

$$V[\hat{J}_n^H]\left[|\psi\rangle \;\; |\psi\rangle\right]^T = \left[\mathrm{e}^{\epsilon\hat{J}_n^H}|\psi\rangle \;\; \mathrm{e}^{-\epsilon\hat{J}_n^H}|\psi\rangle\right] + O(\epsilon^2). \tag{9}$$

在量子算法中，可以通过引入一个辅助量子比特来扩展态空间，然后应用一个带有泡利 Y 矩阵的泡利量子线路模块来实现：

$$V[\hat{J}_n^H] = \mathrm{e}^{i\delta\hat{Y}_a\otimes\hat{J}_n^H}. \tag{10}$$

这种方法在步长较小时效果良好，与用于近似非幺正时间演化 [34]的技术类似。剩下的问题与后续演化有关，而大多数研究并未对此加以探讨。若要精确地继续演化，我们可以再添加一个辅助量子比特 [35]，或者执行投影测量以选取特定的辅助量子比特状态。然而，这两种方法都会使成功概率大约降低1 2，导致成功率呈指数级下降 [36]。相反，我们直接实现下一个算符，而不使用辅助量子比特或

投影测量；可以证明，这会生成目标算符的一阶近似。经过若干步（数量级为 $\frac{1}{\epsilon}$）后，一阶近似将失效，因此我们使用宽松的 Wolfe 条件 [37] 来确定何时进行重置，或扩张至另一个辅助量子比特。所提出的方法仍会导致成功概率呈指数级下降，但其衰减速度远慢于先前的方法。从理论上说，采用某种振幅放大 [38, 39] 或许能进一步减轻这一效应，但对于近期的实验结果而言，这很可能并不可行。关于实现该算符的有效策略的比较细节，将在未来的工作中探讨。

为了获得残差，我们可以再次将 CSE 的残差与 HCSE 和 ACSE 的残差联系起来：

$$ {}^2R^{ij}_{kl} = \frac{1}{2}({}^2S^{ij}_{kl} + {}^2A^{ij}_{kl}), \tag{11} $$

其中，HCSE 和 ACSE 的残差分别定义为：

$$ {}^2S^{ij}_{kl} = \langle\psi|\{\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_l\hat{a}_k, \hat{H} - E\}|\psi\rangle, \tag{12} $$

$$ {}^2A^{ij}_{kl} = \langle\psi|[\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_l\hat{a}_k, \hat{H}]|\psi\rangle. \tag{13} $$

如上所述，这分别需要四体约化密度矩阵和三体约化密度矩阵，因此，尤其是获取 HCSE 的信息颇具挑战。我们再次采用基于辅助量子比特的波函数展开，旨在对波函数施加微扰，并以某种可控近似获取有关收缩方程的信息。虽然可能存在同时获得 ACSE 和 HCSE 残差的方法，但在基于量子线路的测量中，这类似于对二体约化密度矩阵进行实部和虚部层析，自然可以分开处理。因此，我们将 ACSE 和 HCSE 残差分别划分为两种辅助态方法。此前已有文献记载了如何以 δ 中的二阶精度获得 ACSE，[15] ，我们也可以设想一种以类似精度获得 HCSE 的方法，如下所示。

令 W 为作用于单个辅助量子比特上的幺正算符，该辅助量子比特与 $|\psi\rangle$ 耦合以制备辅助态 $|\Upsilon\rangle$。

$$ \hat{W} = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\delta^2}{2}\hat{H}^2 & +\hat{H} \\ -\hat{H} & 1 - \frac{\delta^2}{2}\hat{H}^2 \end{bmatrix}, \tag{14} $$

and

$$ |\Upsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{W}\left[|\psi\rangle \;\; |\psi\rangle\right]^T. \tag{15} $$

执行以下与二体约化密度矩阵相关的测量：

$$ \hat{M}^{ij}_{kl} = \begin{bmatrix} \hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_l\hat{a}_k & 0 \\ 0 & -\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_l\hat{a}_k \end{bmatrix}, \tag{16} $$

得到以下残差：

$$ \frac{1}{\delta}\langle\Upsilon_n|\hat{M}|\Upsilon_n\rangle = {}^2R_n^{ij;kl} + O(\delta^2) \tag{17} $$

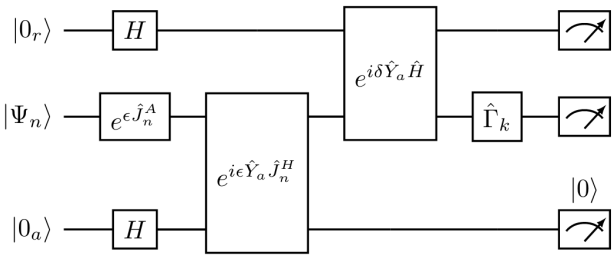

图 1. 收缩量子本征求解器中 CSE 拟设的实现方法。在给定迭代 n 时，我们直接实现反厄米算符 $\hat{}J_n^A$ 的指数算符，然后使用单个辅助量子比特实现 $\hat{}J_n^H$ 的非酉指数算符。利用受控时间演化算符以及传统的时间演化算符，可以获取残差信息。

在量子计算机上，我们可以轻松执行这一 $\hat{}$ 操作，其中 W 对应泡利受控时间演化算符，而 $\hat{}M_{kl}^{ij}$ 对应泡利受控二体约化密度矩阵测量：

$$ \hat{W} = \exp\left(i\delta Y_a \otimes \hat{H}\right), \quad \hat{M}^{ij}_{kl} = Z_a \otimes \hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_l\hat{a}_k \tag{18} $$

其中，Y_a，Z_a 分别是作用于辅助量子比特上的泡利 Y 门和 Z 门；该辅助量子比特是通过对其施加阿达玛变换制备的。由于每个算符中都包含泡利项，这些受泡利算符控制的算符与其原始算符具有相同的标度。实际操作中，必须注意相对精度，确保 δ 显著大于采样误差。采用振幅估计技术进行高精度测量的方法可以缓解这些问题 [38, 39], ，也可以通过对算符的基于导数的估计进行展开来解决 [40]。图 1 展示了特定迭代中拟设的实现方式。

模型与分子应用

我们考察三种应用：(i) 配对自旋模型，(ii) 矩形 H_4, 的解离，以及 (iii) H_2的解离。该配对自旋模型包含两对电子，具体细节见方法部分；模型有三个独立自由度，分别对应零对、一对或两对电子的激发，这些状态可映射到单位球面。我们采用多种初始猜测，分别通过最小化 ACSE 和 CSE 的残差，在无噪声模拟器上计算基态能量。图 2 展示了 ACSE 和 CSE 在每种初始猜测下，由算法迭代产生的单位球面上的解轨迹。对于许多初始猜测，ACSE 会收敛到位于赤道上的伪解（灰色阴影区域），此处 ACSE 的残差为零

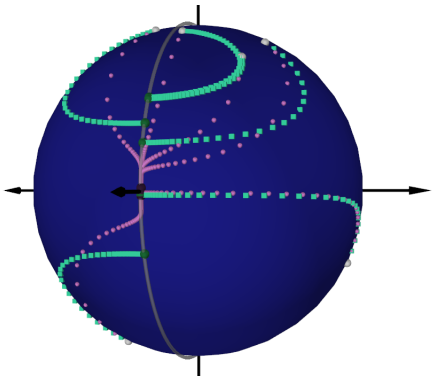

图 2. 对于由连续双激发隔开的三态系统（即基态与第二激发态由四重激发隔开），从多个初始猜测出发，通过算法中的迭代生成的 ACSE 和 CSE 在单位球面上的轨迹。

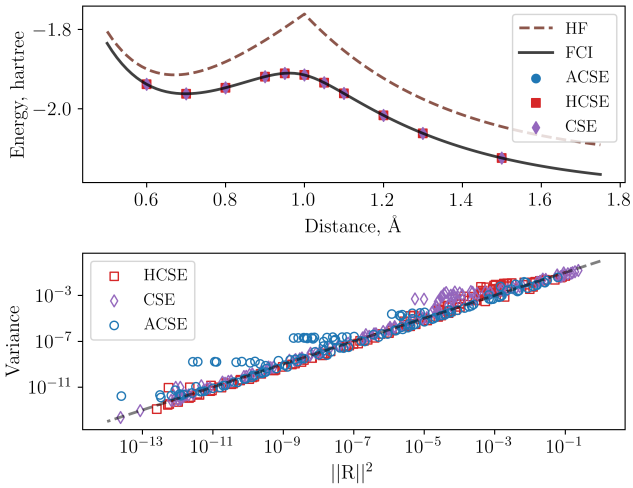

图 3. 使用无噪声 CQE 模拟矩形 H_4 的解离（保持原子对间距为 1 ˚A）：(a) 能量解离曲线；(b) 比较 (a) 中若干轨迹点下 CSE、HCSE 和 ACSE 的残差范数与能量方差。

。相比之下，双电子对易薛定谔方程对于每种初始猜测都能正确收敛到四电子薛定谔方程的唯一基态。若要通过 ACSE 求解，则需要采用四阶激发拟设。这些与参考文献 [20], 一致的结果，凸显了对于收缩量子本征求解器（CQE）而言，将 CSE 而非 ACSE 作为驻定条件的重要性。

图 3 展示了三种 CQE 方法——CSE、ACSE 和 HCSE——在无噪声模拟中，将矩形 H_4 沿一条边拉伸时的表现。能量曲面在正方形构型处存在不连续性，单参考方法难以捕捉这一特征 [28, 41]。使用所有这些方法，我们都能在不同的解离距离处获得全组态相互作用解，包括存在多参考相关性的不连续点。在 (c) 中，我们还可以看到残差的（平方）范数与能量方差之间的密切关系。CSE 和 HCSE 的残差随方差线性变化，而 ACSE 残差则会遇到暂时的平台，此时相对于方差而言，残差会变得过小。这反映出，与 CSE 和 HCSE 的情况不同，求解 ACSE 并不能严格保证薛定谔方程得到求解，而这等价于能量方差为零。请注意，可通过柯西-施瓦茨不等式推导出方差相对于这些范数的上界。

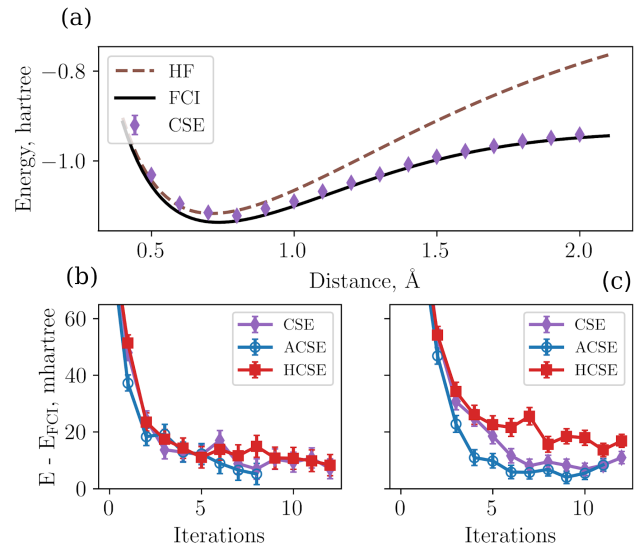

图 4. 使用 CSE、ACSE 和 HCSE 在“ibm lagos”上对 H_2 解离进行量子计算，以及使用哈特里－福克和完全组态相互作用方法进行经典计算。

最后，我们使用 IBMQ Quantum Experience，通过 CSE 模拟 H_2 的解离，且不进行误差缓解。该模拟需要两个量子比特：一个用于对称性削减波函数，另一个用于非幺正扩张。目标波函数通过对称性削减表示为单个量子比特。图 4 显示，与 ACSE 一样，CSE 能够在整个解离曲线上恢复关联能，其精度仅受采样和噪声相关误差限制。

在含噪设备上的实现差异有利于 ACSE：与 CSE 相比，ACSE 所需的多量子比特门更少，拟设也更紧凑。

与其他本征求解器的比较

我们已经证明，可以通过在量子设备上精确求解 CSE 来求解多粒子量子系统。CSE 的解尤其引人注目，因为它具有以下重要性质：波函数满足 CSE，当且仅当它满足 Schr¨odinger 方程。因此，与 Schr¨odinger 方程的变分解相比，CSE 为波函数提供了一种非指数尺度增长、非变分的拟设，同时不牺牲精确性。

此前，我们已证明，CSE 的反厄米部分（称为 ACSE）可以在量子设备上求解 [15]。尽管通常观察到，波函数的 ACSE 拟设会收敛至精确对角化（即全组态相互作用）的结果 [18, 23], ，但只有 CSE 在数学上保证，其波函数解与薛定谔方程的解一一映射 ¨。如本文所述，与 ACSE 不同，在量子设备上优化 CSE 需要执行非幺正变换。由于 ACSE 是 CSE 的子集，为满足 CSE 而执行的非幺正变换，可以与为满足 ACSE 而执行的幺正变换交织进行。此外，可以调控幺正变换与非幺正变换之间的平衡，以在含噪中等规模或容错量子设备上优化精度和收敛性，也可以借助二体算符的压缩来实现 [42–44]。在基于 ACSE 的 CQE 或 VQE 计算结束时，可以调用 CSE，以改进或验证其是否收敛至薛定谔方程的精确驻点。

CSE 的求解可以理解为：在量子设备上，基于对多粒子态的积分或收缩来求解多粒子问题。在 ACSE 的语境中，这种方法被称为收缩量子本征求解器（CQE）。与变分量子本征求解器（VQE） [25, 27] 不同，后者通常采用近似波函数拟设，并依赖变分改进；基于 CSE 的 CQE 则具有可扩展的波函数拟设，按定义会收敛到薛定谔方程的精确解。此外，与自适应 VQE [30], 不同，CQE 无需在每次迭代时对所有参数进行变分重新优化，并且当其能量梯度为零时，保证得到精确解。最后，基于 CSE 的 CQE 为在电子结构量子模拟中探索非幺正变换提供了一个框架。这些独特特征与潜在优势相结合，表明在量子设备上精确求解 CSE，是推动在中期及未来量子计算机上模拟多粒子系统的重要一步。

量子计算机。

D.A.M. 谨此感谢美国能源部基础能源科学办公室提供的资助，项目编号 DE- SC0019215，以及美国国家科学基金会的资助，项目编号 CHE-2155082 和 CHE-2035876。我们感谢在本研究中使用 IBM Quantum 服务。本文所表达的观点仅代表作者，不反映 IBM 或 IBM Quantum 团队的官方政策或立场。

方法

图 2 中使用的成对自旋模型描述了一个由连续成对激发构成的三态系统，其中无势能时的本征态之间相差双重激发，而基态到第二激发态则需要四重激发。将成对布居记为 1，可将其映射为以下状态：

$$|0\rangle = |1010\rangle \tag{19}$$
$$|1\rangle = |1001\rangle \tag{20}$$
$$|2\rangle = |0110\rangle \tag{21}$$
$$|3\rangle = |0101\rangle \tag{22}$$

在对称势下，状态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 简并，其中适当的本征态是二者的正线性组合。因此，我们可以将这三个状态 $|0\rangle$、$\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$ 和 $|3\rangle$ 映射到单位球面。值得注意的是，$|0\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ 和 $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ 通过单次成对激发（即双重激发）相互耦合，而 $|0\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ 跃迁则需要两次成对激发，即一个四电子项。高自旋态与低自旋态的组合之间也可能出现这种情况，因为它们无法通过双电子哈密顿量 [45] 耦合。

图 4 和图 3 中的结果是使用HQCA (v22.9)[46] 工具集完成的，该工具集使用 QISKIT(v0.29.0)[47], IBM Quantum[48], 和 PYSCF (v1.7.6)[49]与量子模拟器交互，并获取用于基于量子线路的模拟的电子积分。对于图 4，CSE 和 HCSE 的量子线路测量使用了 16000 次 shots，ACSE 使用了 8000 次，并应用了 $\mathbb{Z}_2$对称性，以便将哈密顿量简化为单个量子比特。

数据可用性。 如有合理请求，我们将提供数据。

代码可用性。 代码将在论文发表后于公开的 GitHub 仓库中提供。

* damazz@uchicago.edu

[1] D. A. Mazziotti，编，*Advances in Chemical Physics*，《化学物理进展》，第 134 卷（John Wiley & Sons, Inc.，美国新泽西州霍博肯，2007 年），第 574 页。

[2] A. Coleman 和 V. Yukalov，*Reduced Density Matrices: Coulson's Challenge*（施普林格，柏林、海德堡、纽约，2000）。[3] J. Cioslowski，*Many-Electron Densities and Reduced Density Matrices*，由 J. Cioslowski 编，数学与计算化学，第 91 卷（施普林格美国，波士顿，马萨诸塞州，2000），第 399–404 页。[4] D. A. Mazziotti，《多电子量子化学与物理学中作为基本变量的二电子约化密度矩阵》，《化学评论》112，244（2012年）。[5] A. Coleman，《费米子密度矩阵的结构》，《现代物理学评论》35，668（1963年）。[6] J. E. Harriman，《密度矩阵的几何。V. 本征态》，《物理评论 A》30，19（1984年）。[7] D. A. Mazziotti，《收缩薛定谔方程：无需波函数确定量子能量与二粒子密度矩阵》，《物理评论 A》57，4219（1998年）。[8] H. Nakatsuji 和 K. Yasuda，《利用密度方程直接确定量子力学密度矩阵》，《物理评论快报》76，1039（1996年）。[9] F. Colmenero 和 C. Valdemoro，《用低阶约化密度矩阵近似 q 阶约化密度矩阵。II. 应用》，《物理评论 A》47，979（1993年）。[10] H. Nakatsuji，《直接确定密度矩阵的方程》，《物理评论 A》14，41（1976年）。[11] D. A. Mazziotti，《利用施温格探针近似求解电子关联》，《化学物理快报》289，419（1998年）。[12] D. A. Mazziotti，《通过密度矩阵重构，追求收缩薛定谔方程的 N-可表示性》，《物理评论 A》60，3618（1999年）。[13] J. P. Misiewicz、J. M. Turney 和 H. F. Schaefer，《约化密度矩阵累积量：尺寸一致性与广义正规序的组合学》，《化学理论与计算杂志》16，6150（2020年）。[14] J. M. Herbert 和 J. E. Harriman，《广延性与收缩薛定谔方程》，《化学物理杂志》117，7464（2002年）。[15] S. E. Smart 和 D. A. Mazziotti，《用于量子计算设备上可扩展分子模拟的收缩本征值方程量子求解器》，《物理评论快报》126，070504（2021年），arXiv:2004.11416。[16] S. E. Smart 和 D. A. Mazziotti，《无需对波函数进行费米子编码的收缩量子本征求解器多费米子模拟》，《物理评论 A》105，062424（2022年），arXiv:2205.01725。[17] S. E. Smart、J.-N. Boyn 和 D. A. Mazziotti，《利用误差缓解收缩量子本征求解器解析苯炔的关联态》，《物理评论 A》105，022405（2022年），arXiv:2103.06876。[18] S. E. Smart 和 D. A. Mazziotti，《通过准二阶、局部参数化优化加速收缩量子本征求解器的收敛》，《化学理论与计算杂志》18，5286（2022年）。[19] D. A. Mazziotti、S. E. Smart 和 A. R. Mazziotti，《无需对波函数进行费米子编码的分子量子模拟》，《新物理学杂志》23，113037（2021年），2101.11607。[20] D. A. Mazziotti，《多体量子理论中二体指数变换所得波函数的精确性》，《物理评论 A》69，012507（2004年）。[21] D. A. Mazziotti，精确多体波函数的二体展开，《物理评论 A》**102**，030802（2020年），2010.02191。[22] H. Nakatsuji，精确波函数的结构。III. 指数型试探形式，《化学物理学杂志》**115**，2465（2001年）。[23] D. A. Mazziotti，收缩薛定谔方程的反厄米部分：直接计算二电子约化密度矩阵，《物理评论 A——原子、分子与光学物理》**75**，1（2007年）。[24] D. A. Mazziotti，反厄米收缩薛定谔方程：直接确定多电子分子的二电子约化密度矩阵，《物理评论快报》**97**，143002（2006年）。[25] A. Peruzzo、J. McClean、P. Shadbolt、M.-H. Yung、X.-Q. Zhou、P. J. Love、A. Aspuru-Guzik 和 J. L. O'Brien，光子量子处理器上的变分本征值求解器，《自然·通讯》**5**，4213（2014年），arXiv:1304.3061。[26] A. Kandala、A. Mezzacapo、K. Temme、M. Takita、M. Brink、J. M. Chow 和 J. M. Gambetta，适用于小分子和量子磁体的硬件高效变分量子本征求解器，《自然》**549**，242（2017年），arXiv:1704.05018。[27] J. Tilly、H. Chen、S. Cao、D. Picozzi、K. Setia、Y. Li、E. Grant、L. Wossnig、I. Rungger、G. H. Booth 和 J. Tennyson，变分量子本征求解器：方法与最佳实践综述**7394**，10 1016 2022 08 003 2021 . / j.physrep. . .（）。[28] J. Romero、R. Babbush、J. R. McClean、C. Hempel、P. J. Love 和 A. Aspuru-Guzik，使用幺正耦合簇拟设计算分子能量的量子计算策略，《量子科学与技术》**4**，014008（2018年），arXiv:1701.02691。[29] J. Lee、W. J. Huggins、M. Head-Gordon 和 K. B. Whaley，用于量子计算的广义幺正耦合簇波函数，《化学理论与计算杂志》**15**，311（2018年），arXiv:1810.02327。[30] H. R. Grimsley、S. E. Economou、E. Barnes 和 N. J. Mayhall，用于在量子计算机上进行精确分子模拟的自适应变分算法，《自然·通讯》**10**，3007（2018年），arXiv:1812.11173。[31] X. Liu、A. Angone、R. Shaydulin、I. Safro、Y. Alexeev 和 L. Cincio，分层VQE：在含噪量子计算机上进行组合优化的变分方法，《IEEE量子工程汇刊》**3**，10 1109 2021 3140190 2022 2102 05566 . /TQE. .（），arXiv: . .[32] D. A. Mazziotti，通过将N粒子幂方法投影到二粒子空间，求解收缩薛定谔方程的变分方法，《化学物理学杂志》**116**，1239（2002年）。[33] M. Motta、C. Sun、A. T. K. Tan、M. J. O' Rourke、E. Ye、A. J. Minnich、F. G. S. L. Brand˜ao 和 G. K.-L. Chan，利用量子虚时间演化在量子计算机上确定本征态和热态，《自然物理》**16**，205（2020年），arXiv:1901.07653。[34] A. W. Schlimgen、K. Head-Marsden、L. M. Sager、P. Narang 和 D. A. Mazziotti，利用算符的幺正分解模拟开放量子系统，《物理评论快报》**127**，270503（2021年），2106.12588。[35] A. Daskin 和 S. Kais，基于辅助量子比特的非幺正矩阵量子模拟框架，《量子信息处理》**16**，1（2017年），arXiv:1606.04315。

[36]T. Kosugi、Y. Nishiya 和 Y.-i. Matsushita，利用单个辅助量子比特，通过正向和反向实时间演化实现概率性虚时间演化：用于量子化学基态的第一量子化本征求解器（2021年），arXiv:2111.12471。[37] J. Nocedal 和 S. J. Wright，*Numerical Optimization*，运筹学与金融工程施普林格丛书（Springer New York，2006年）。[38] G. Brassard、P. Høyer、M. Mosca 和 A. Tapp，量子振幅放大与估计（2002年），第53–74页，arXiv:0005055 [quant-ph]。[39] K. Nakaji，更快的振幅估计，《量子信息与计算》**20**，1109（2020年），arXiv:2003.02417。[40] G. E. Crooks，使用参数移位规则和量子门分解求参数化量子门的梯度（2019年），arXiv:1905.13311。[41] J. P. Finley、R. K. Chaudhuri 和 K. F. Freed，通过H的最优划分将多参考微扰理论应用于势能曲面：避免侵入态并加快收敛，《化学物理学杂志》**103**，4990（1995年）。[42] C. A. Schwerdtfeger 和 D. A. Mazziotti，用于加速量子化学计算的二电子激发低秩谱展开，《化学物理学杂志》**137**，244103（2012年）。[43] E. P. Hoy 和 D. A. Mazziotti，用于低标度从头算电子结构的双电子积分矩阵半正定张量分解，《化学物理学杂志》**143**，064103（2015年）。[44] N. C. Rubin、J. Lee 和 R. Babbush，在幺正约束下压缩多体费米子算符，《化学理论与计算杂志》**18**，1480（2022年），arXiv:2109.05010。[45] C. Valdemoro、D. R. Alcoba、L. M. Tel 和 E. P´erez-Romero，关于G粒子-空穴超维里方程的一些理论问题，《国际量子化学杂志》**111**，245（2011年）。[46] S. J. Smart、Scott E. Warrren 和 D. A. Mazziotti，hqca——用于量子化学的混合量子计算算法。[47] M. S. ANIS、Abby-Mitchell、H. Abraham、AduOffei、R. Agarwal、G. Agliardi、M. Aharoni、V. Ajith、I. Y. Akhalwaya、G. Aleksandrowicz、T. Alexander、M. Amy、S. Anagolum、Anthony-Gandon、I. F. Araujo、E. Ar-bel、A. Asfaw、A. Athalye、A. Avkhadiev、C. Azaus-tre、P. BHOLE、A. Banerjee、S. Banerjee、W. Bang、A. Bansal、P. Barkoutsos、A. Barnawal、G. Barron、G. S. Barron、L. Bello、Y. Ben-Haim、M. C. Bennett、D. Bevenius、D. Bhatnagar、P. Bhatnagar、A. Bhobe、P. Bianchini、L. S. Bishop、C. Blank、S. Bolos、S. Bopar-dikar、S. Bosch、S. Brandhofer、Brandon、S. Bravyi、N. Bronn、Bryce-Fuller、D. Bucher、A. Burov、F. Cabr-era、P. Calpin、L. Capelluto、J. Carballo、G. Carrascal、A. Carriker、I. Carvalho、A. Chen、C.-F. Chen、E. Chen、J. C. Chen、R. Chen、F. Chevallier、K. Chinda、R. Chol-ara jan、J. M. Chow、S. Churchill、CisterMoke、C. Claus、C. Clauss、C. Clothier、R. Cocking、R. Cocuzzo、J. Con-nor、F. Correa、Z. Crockett、A. J. Cross、A. W. Cross、S. Cross、J. Cruz-Benito、C. Culver、A. D. C´orcoles-Gonzales、N. D、S. Dague、T. E. Dandachi、A. N. Dan-gwal、J. Daniel、M. Daniels、M. Dartiailh、A. R. Davila、F. Debouni、A. Dekusar、A. Deshmukh、M. Deshpande、D. Ding、J. Doi、E. M. Dow、P. Downing、E. Drech-sler、M. S. Drudis、E. Dumitrescu、K. Dumon、I. Du- ran、K. EL-Safty、E. Eastman、G. Eberle、A. Ebrahimi、P. Eendebak、D. Egger、ElePT、Emilio、A. Espiricueta、M. Everitt、D. Facoetti、Farida、P. M. Fern´andez、S. Fer- racin、D. Ferrari、A. H. Ferrera、R. Fouilland、A. Frisch、A. Fuhrer、B. Fuller、M. GEORGE、J. Gacon、B. G. Gago、C. Gambella、J. M. Gambetta、A. Gammanpila、L. Garcia、T. Garg、S. Garion、J. R. Garrison、J. Gar- rison、T. Gates、G. Gentinetta、H. Georgiev、L. Gil、A. Gilliam、A. Giridharan、Glen、J. Gomez-Mosquera、Gonzalo、S. de la Puente Gonz´alez、J. Gorzinski、I. Gould、D. Greenberg、D. Grinko、W. Guan、D. Guijo、Guillermo-Mijares-Vilarino、J. A. Gunnels、H. Gupta、N. Gupta、J. M. G¨unther、M. Haglund、I. Haide、I. Hamamura、O. C. Hamido、F. Harkins、K. Hart- man、A. Hasan、V. Havlicek、J. Hellmers、 ¨L. Herok、S. Hillmich、C. Hong、H. Horii、C. Howington、S. Hu、W. Hu、C.-H. Huang、J. Huang、R. Huisman、H. Imai、T. Imamichi、K. Ishizaki、Ish wor、R. Iten、T. Itoko、A. Ivrii、A. Javadi、A. Javadi-Abhari、W. Javed、Q. Jian- hua、M. Jivrajani、K. Johns、S. Johnstun、Jonathan- Shoemaker、JosDenmark、JoshDumo、J. Judge、T. Kach- mann、A. Kale、N. Kanazawa、J. Kane、Kang-Bae、A. Kapila、A. Karazeev、P. Kassebaum、T. Kehrer、J. Kelso、S. Kelso、H. van Kemenade、V. Khan- derao、S. King、Y. Kobayashi、Kovi11Day、A. Kovyr- shin、R. Krishnakumar、P. Krishnamurthy、V. Krish- nan、K. Krsulich、P. Kumkar、G. Kus、R. LaRose、E. Lacal、R. Lambert、H. Landa、J. Lapeyre、J. La- tone、S. Lawrence、C. Lee、G. Li、T. J. Liang、J. Lish- man、D. Liu、P. Liu、Lolcroc、A. K. M、L. Mad- den、Y. Maeng、S. Maheshkar、K. Majmudar、A. Maly- shev、M. E. Mandouh、J. Manela、Manjula、J. Mare- cek、M. Marques、K. Marwaha、D. Maslov、P. Mas- zota、D. Mathews、A. Matsuo、F. Mazhandu、D. Mc- Clure、M. McElaney、J. McElroy、C. McGarry、D. McKay、D. McPherson、S. Meesala、D. Meirom、C. Mendell、T. Metcalfe、M. Mevissen、A. Meyer、A. Mezzacapo、R. Midha、D. Millar、D. Miller、H. Miller、Z. Minev、A. Mitchell、N. Moll、A. Montanez、G. Monteiro、M. D. Mooring、R. Morales、N. Moran、D. Morcuende、S. Mostafa、M. Motta、R. Moyard、P. Murali、D. Murata、J. M¨uggenburg、T. NEMOZ、D. Nadlinger、K. Nakanishi、G. Nannicini、P. Nation、E. Navarro、Y. Naveh、S. W. Neagle、P. Neuweiler、A. Ngoueya、T. Nguyen、J. Nican- der、Nick-Singstock、P. Niroula、H. Norlen、NuoWenLei、L. J. O' Riordan、O. Ogunbayo、P. Ollitrault、T. On- odera、R. Otaolea、S. Oud、D. Padilha、H. Paik、S. Pal、Y. Pang、A. Panigrahi、V. R. Pascuzzi、S. Perriello、E. Peterson、A. Phan、K. Pilch、F. Piro、M. Pistoia、C. Piveteau、J. Plewa、P. Pocreau、C. Possel、A. Pozas- Kerstjens、R. Pracht、M. Prokop、V. Prutyanov、S. Puri、D. Puzzuoli、Pythonix、J. P´erez、Quant02、Quintiii、R. I. Rahman、A. Raja、R. Rajeev、I. Rajput、N. Ramagiri、A. Rao、R. Raymond、O. Reardon-Smith、R. M.-C. Re- dondo、M. Reuter、J. Rice、M. Riedemann、Rietesh、D. Risinger、P. Rivero、M. L. Rocca、D. M. Rodr´iguez、RohithKarur、B. Rosand、M. Rossmannek、M. Ryu、T. SAPV、N. R. C. Sa、A. Saha、A. Ash-Saki、S. Sanand、M. Sandberg、H. Sandesara、R. Sapra、H. Sargsyan、A. Sarkar、N. Sathaye、N. Savola、B. Schmitt、C. Schn- abel、Z. Schoenfeld、T. L. Scholten、E. Schoute、M. Schul- terbrandt、J. Schwarm、J. Seaward、Sergi、I. F. Sertage、K. Setia、F. Shah、N. Shammah、W. Shanks、R. Sharma、

P. Shaw、Y. Shi、J. Shoemaker、A. Silva、A. Simon- etto、D. Singh、D. Singh、P. Singh、P. Singkanipa、Y. Siraichi、Siri、J. Sistos、I. Sitdikov、S. Sivarajah、Slavikmew、M. B. Sletfjerding、J. A. Smolin、M. Soeken、I. O. Sokolov、I. Sokolov、V. P. Soloviev、SooluThomas、Starfish、D. Steenken、M. Stypulkoski、A. Suau、S. Sun、K. J. Sung、M. Suwama、O. S-lowik、R. Taeja、H. Takahashi、T. Takawale、I. Tavernelli、C. Taylor、P. Taylour、S. Thomas、K. Tian、M. Tillet、M. Tod、M. Tomasik、C. Tornow、E. de la Torre、J. L. S. Toural、K. Tra- bing、M. Treinish、D. Trenev、TrishaPe、F. Truger、G. Tsilimigkounakis、D. Tulsi、D. Tuna、W. Turner、Y. Vaknin、C. R. Valcarce、F. Varchon、A. Vartak、A. C. Vazquez、P. Vijaywargiya、V. Villar、B. Vishnu、D. Vogt- Lee、C. Vuillot、J. Weaver、J. Weidenfeller、R. Wieczorek、J. A. Wildstrom、J. Wilson、E. Winston、Win- terSoldier、J. J. Woehr、S. Woerner、R. Woo、C. J. Wood、R. Wood、S. Wood、J. Wootton、M. Wright、L. Xing、J. YU、Yaiza、B. Yang、U. Yang、J. Yao、D. Yeralin、R. Yonekura、D. Yonge-Mallo、R. Yoshida、R. Young、J. Yu、L. Yu、Yuma-Nakamura、C. Za- chow、L. Zdanski、H. Zhang、I. Zidaru、B. Zimmermann, C. Zoufal, aeddins ibm, alexzhang13, b63, bartek bartlomiej, bcamorrison, brandhsn, chetmurthy, cho- erst ibm, dalin27, deeplokhande, dekel.meirom, dime10, dlasecki, ehchen, ewinston, fanizzamarco, fs1132429, ga- dial, galeinston, georgezhou20, georgios ts, gruu, hhorii, hhyap, hykavitha, itoko, jeppevinkel, jessica angel7, jez- erjojo14, jliu45, johannesgreiner, jscott2, kUmezawa, klinvill, krutik2966, ma5x, michelle4654, msuwama, nico lgrs, nrhawkins, ntgiwsvp, ordmoj, sagar pahwa, pritam- sinha2304, rithikaadiga, ryancocuzzo, saktar unr, saswati qiskit, septembrr, sethmerkel, sg495, shaashwat, sm- turro2, sternparky, strickroman, tigerjack, tsura crisaldo, upsideon, vadebayo49, welien, willhbang, wmurphy col- labstar, yang.luh, yuri@FreeBSD, and M. ˇCepulkovskis, Qiskit：一个用于量子计算的开源框架（2021年）。[48] I. Quantum，IBM Quantum（2022年）。[49] Q. Sun, T. C. Berkelbach, N. S. Blunt, G. H. Booth, S. Guo, Z. Li, J. Liu, J. D. McClain, E. R. Sayfutyarova, S. Sharma, S. Wouters, and G. K.-L. Chan，PySCF：基于 Python 的化学模拟框架，WIREs 计算分子科学**8**，1（2018年），arXiv:1701.08223。