基于方差的压缩量子本征求解器求解电子激发态

Yuchen Wang 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5月6日）

分子的电子激发态是许多物理和化学过程的核心，但其计算通常比基态更为困难。本文利用量子计算机的优势，开发了一种用于高精度计算激发态的算法。我们求解收缩薛定谔方程（CSE）——将薛定谔方程投影到两个电子空间上的收缩形式，其解与薛定谔方程的基态和激发态一一对应。近期用于求解 CSE 的量子算法称为收缩量子本征求解器（CQE），主要侧重于基态；本文则开发了一种基于方差的 CQE，旨在快速优化至基态或激发态。我们通过无噪声的经典模拟，将该算法用于计算 H_4 和 BH 的基态与激发态。

arXiv:2305.03044v2 [quant-ph] 6 May 2023

引言：分子的电子激发态对于任何不局限于基态的物理或化学过程都至关重要，例如光吸收与发射 [1], 非绝热动力学 [2, 3],以及电子散射和输运 [4, 5]。尽管激发态至关重要，但其计算难度高于基态 [6, 7]。典型方法将激发态作为基态的响应来计算 [8–12], ，但当激发态与基态差异显著时，这类方法便存在局限，例如双激发或多激发过程 [13], 电荷转移态 [14, 15], 核心激发 [16], 里德伯态 [17], 以及圆锥交叉 [18, 19]。

一个有前景的方向是利用量子计算机的潜在优势 [20, 21]。在没有噪声的情况下，量子计算机能够制备和测量其波函数难以在经典设备上表示和操控的量子态，从而有望相较于经典设备实现显著优势 [22]。尽管近期的分子算法主要侧重于计算基态 [21] ，或通过响应理论 [23–28] 或克雷洛夫展开 [23, 29–44], 一次获得多个激发态，量子计算机可能特别适合实现更准确、更直接的激发态计算。对于基态而言可能存在的优势，原则上在激发态中会得到放大。

本文提出了一种算法，可在量子设备上高精度地进行特定态激发态计算。考虑将薛定谔方程收缩到两个电子构成的空间上，得到收缩薛定谔方程（CSE） [45–49]。CSE 具有两个重要性质：(i) 其解与薛定谔方程的基态和激发态解完全对应 [45, 46] ；(ii) 其紧凑结构揭示了基态和激发态的一种精确的双体指数参数化表示 [50, 51]。近年来，用于求解 CSE 或其部分方程的量子计算算法，即收缩量子本征求解器（CQE） [52–57], ，主要聚焦于基态。我们基于能量方差开发了一种 CQE，旨在快速优化至基态或激发态。为作演示，我们在无噪声的经典模拟中应用该算法，计算 H_4 和 BH 的基态与激发态。

理论：对于一个多电子系统，考虑薛定谔方程。

$$(\hat{H} - E_n)|\Psi_n\rangle = 0 \tag{1}$$

其中，$\hat{H}$ 为哈密顿算符， $|\Psi_n\rangle$ 为该 n^{th} 态的N电子波函数。对除两个电子以外的所有电子进行缩并，可得到 CSE [45–49,52]。

$$\langle\Psi_n|\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_l\hat{a}_k(\hat{H} - E_n)|\Psi_n\rangle = 0 \tag{2}$$

其中，$\hat{a}_i^\dagger$ 和$\hat{a}_i$ 分别是 i^{th} 轨道的产生算符和湮灭算符。Nakatsuji [58]在第一量子化中以及其中一位作者 [45] 在第二量子化中证明，波函数$|\Psi_n\rangle$ 满足 CSE，当且仅当它满足薛定谔方程。证明表明，CSE 蕴含能量方差，而能量方差蕴含薛定谔方程。因此，CSE 所确定的基态和激发态集合与薛定谔方程所确定的集合相同。

如前所示，可在量子计算机上通过迭代最小化以下能量泛函，求解 CSE 的基态波函数 [52–57]

$$\min_{^2F_m} E[\Psi_m[^2F_m]] \tag{3}$$

其中

$$|\Psi_m\rangle = \mathrm{e}^{\hat{F}_m}|\Psi_{m-1}\rangle \tag{4}$$

其中

$$\hat{F}_m = \sum_{pqst} {}^2F_m^{pq;st}\hat{a}_p^\dagger\hat{a}_q^\dagger\hat{a}_t\hat{a}_s \tag{5}$$

该波函数是 CSE拟设，具有一项特殊性质：对每个二体算符 F_m 进行迭代最小化，都会收敛到 CSE 的精确解，因此也会得到给定有限基组 [50, 51]内薛定谔方程的精确解。能量对最新 ${}^2F_m$ 的梯度就是 CSE 的残差。因此，当且仅当满足 CSE 时，梯度才会消失。我们也可以在量子计算机上实现 CSE拟设的子集。例如，我们将二体算符 F_m 限制为反厄米算符，从而生成严格的幺正变换 [52–56]。在这种情况下，梯度消失意味着 CSE 的反厄米部分（称为 ACSE [48, 49, 59–62], ）得到满足。

为推广到激发态，我们将对能量进行迭代最小化，改为对能量方差进行迭代最小化

$$\min_{{}^2F_m} \mathrm{Var}[\Psi_m[{}^2F_m]] \tag{6}$$

其中

$$\mathrm{Var}[\Psi_m[{}^2F_m]] = \langle\Psi_m|(\hat{H}-E_m)^2|\Psi_m\rangle \tag{7}$$

其中

$$E_m = \langle\Psi_m|\hat{H}|\Psi_m\rangle \tag{8}$$

波函数由式 (4) 中的 CSE拟设给出。下文中，若有必要，我们假设波函数$|\Psi_m\rangle$已归一化至 1。激发态是能量的鞍点，却是方差的极小值。此外，当方差为零时，任何极小值都是薛定谔方程（以及 CSE）的精确定态解。近期，方差已应用于变分量子本征求解器 [63–67]中的激发态研究；然而，在这些研究中，方差仅用于指导优化。在这里，我们使用 CSE，这意味着方差 [45, 58], 不仅用于执行优化，还用于确定式 (4) 中波函数的迭代结构。CSE拟设在形式上是精确的，并具有一项重要性质：即使不重新优化先前迭代中 $q>0$ 对应的 ${}^2F_{m-q}$，它仍保持精确。方差相对于 ${}^2F_m$ 的梯度可按如下方式计算：

$$\frac{\partial \mathrm{Var}}{\partial\left({}^2F_m^{st;pq}\right)} = 2\langle\Psi_m|(\hat{\Gamma}^{pq}_{st} - {}^2D^{pq}_{st})(\hat{H}-E_m)^2|\Psi_m\rangle, \tag{9}$$

其中 $\hat{\Gamma}^{pq}_{st} = \hat{a}^\dagger_p\hat{a}^\dagger_q\hat{a}_t\hat{a}_s$ 和二体约化密度矩阵的元素是

$${}^2D^{pq}_{st} = \langle\Psi_m|\hat{\Gamma}^{pq}_{st}|\Psi_m\rangle. \tag{10}$$

实际上，我们可以通过令 ${}^2F_m$ 与梯度方向或相关方向成正比，来近似求解第 m^{th} 次迭代时的方差最小化问题。该搜索方向可由任意梯度下降法得到，比例常数（即步长）则通过线搜索确定。还可以考虑 CQE 中变分原理的其他相关推广。例如，我们可以：(1) 直接求解 CSE 或 ACSE 以获得波函数；(2) 最小化 CSE 或 ACSE 的最小二乘范数；或 (3) 在方差泛函中加入另一个泛函，例如少量的能量泛函。

优化能量方差对于量子计算机而言是理想的。虽然在经典计算机上计算方差不仅需要二体约化密度矩阵（2-RDM），还需要四体约化密度矩阵（4-RDM），但通过引入一个辅助量子比特来生成额外的波函数，我们可以在量子计算机上轻松地于 m^{th} 次迭代时计算出它。

$$|\tilde{\Psi}_m\rangle = \mathrm{e}^{i\delta\left(\hat{H}-E_m\right)}|\Psi_m\rangle \tag{11}$$

使得

$$\langle\Psi_m|(\hat{H}-E_m)^2|\Psi_m\rangle \approx \frac{1-\Re\langle\Psi_m|\tilde{\Psi}_m\rangle}{\delta^2/2} \tag{12}$$

其中，$\Re(z)$ 返回 z 的实部，近似精度为 $O(\delta^2)$，且 δ 是一个小参数。该公式是对先前 CQE 算法 [52] 以及开放量子系统领域 [68] 中所采用的差分公式的扩展。正如先前研究所示，可以利用一系列 δ 值 [68, 69]，通过 Richardson 外推法计算 δ 趋近于零时的极限。最近，我们展示了如何仅通过类似二体约化密度矩阵的层析测量，在量子计算机上高效计算 CSE 和 ACSE 的残差 [52, 57]。类似地，CSE 波函数 ansatz 中方差相对于 ${}^2F$ 的梯度的关键项，也可以通过类似二体约化密度矩阵的层析测量进行计算。

$$\langle\Psi_m|\hat{\Gamma}^{pq}_{st}(\hat{H}-E_m)^2|\Psi_m\rangle \approx \frac{{}^2D^{pq}_{st} - \Re\langle\Psi_m|\hat{\Gamma}^{pq}_{st}|\tilde{\Psi}_m\rangle}{\delta^2/2} \tag{13}$$

其中，近似精度为 $O(\delta^2)$。尽管左侧形式上取决于六粒子RDM，但通过结合态制备与层析测量，我们仅需测量状态$|\Psi_m\rangle$ 和 $|\Psi_m\rangle$之间的双粒子约化跃迁矩阵，即可获得CSE拟设下的方差梯度。公式（12）和（13）假设哈密顿量和波函数均为实数，但与参考文献 [52, 68], 中的方法类似，通过增加额外测量，可以轻松将其推广至复数哈密顿量和波函数，并实现更高阶的近似。基于方差的CQE激发态算法总结于表I中。

结果：为展示这一点，我们在无噪声的经典模拟中应用基于方差的 CQE 算法。

表 I.基于方差的 CQE 算法。

算法：基于方差的CQE
给定 $m=0$ 和收敛容差 ϵ。
选择初始波函数 $|\Psi_0\rangle$。
重复此过程，直到能量方差小于 ϵ。
步骤 1： 准备 $|\tilde{\Psi}_m\rangle = e^{i\delta(\quad \hat{H}-E_m)}|\Psi_m\rangle$
步骤 2： 使用公式 (12) 测量方差
步骤 3： 在公式 (13) 中测量 $\langle\Psi_m|\hat{a}_p^\dagger\hat{a}_q^\dagger\hat{a}_r\hat{a}_s|\tilde{\Psi}_m\rangle$
步骤 4： 根据公式 (9) 和 (13) 计算梯度
步骤 5： 计算梯度下降搜索方向 $\hat{F}_{m+1}$
步骤 6： 准备 $|\Psi_{m+1}\rangle = e^{\hat{F}_{m+1}}|\Psi_m\rangle$
步骤 7： 优化……的幅值 $\hat{F}_{m+1}$ 通过步骤 1、2 和 6
步骤 8： 设置 $m=m+1$。

用于计算 H_4 和 BH 分子的激发态。H_4 分子采用线性构型处理，相邻氢原子之间的距离为 1 °A。对于这两种分子，我们均使用最小Slater型轨道（STO-6G）基组 [70]，此外，对 BH 中的硼原子采用冻结的1s芯层。通过 Maple 中的 Quantum Chemistry Package [71]，获得 Hartree-Fock方法的分子轨道以及单电子和双电子积分。在实现表 I 中的算法时，我们将 ˆ F 算符限制为反厄米形式，使二体指数变换成为幺正变换，并沿着采用仅存储一个梯度的有限记忆Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno（BFGS）方法 [72] 所确定的方向执行精确线搜索。波函数的初始猜测采用 Hartree-Fock轨道对应的 Slater行列式 ˆ；当 $\langle S_z\rangle = \pm 1$时，我们使用单个高自旋 Slater行列式；而当 $\langle S_z\rangle = 0$时，除非另有说明，我们使用两个行列式的等权线性组合，这两个行列式通过交换α（自旋向上）和 β（自旋向下）轨道相互关联，其中，对于单重态，相对相位为 $+1$，对于三重态，相对相位为 -1。

表 II 展示了基于方差的CQE计算得到的线性 H_4 的基态和前 15 个激发态。算法迭代执行，直至能量方差小于 10^{-6} 原子单位。收敛所需的迭代次数从第二激发态的 7 次到第十五激发态的 39 次不等。收敛时，除第五、第十三和第十五激发态外，能量误差也小于10^{-6} 哈特里。尽管激发态的能量不必是精确对角化所得能量的上界，但我们发现，所有激发态能量都严格高于对角化所得能量。我们还计算了 CSE 的最小二乘误差——即 CSE 中误差的平方和；对于每个态，该值约比能量方差小一个数量级。图 1 展示了第五激发态的能量误差、方差和最小二乘 CSE 范数的收敛情况。我们观察到，这三项误差指标均以超线性速度趋近于零。

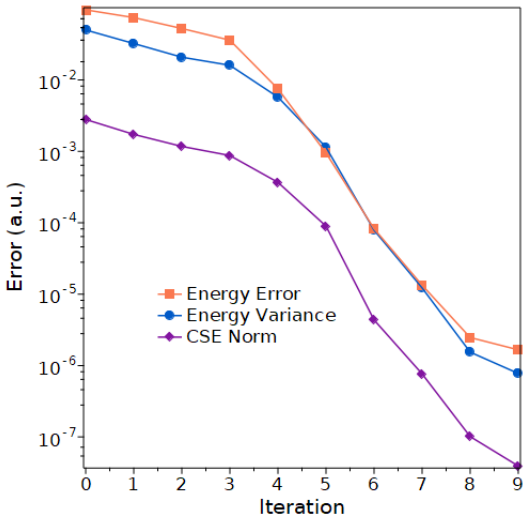


图 1. 线性 H_4 的第五激发态的能量误差、方差和最小二乘 CSE 范数呈现超线性收敛。

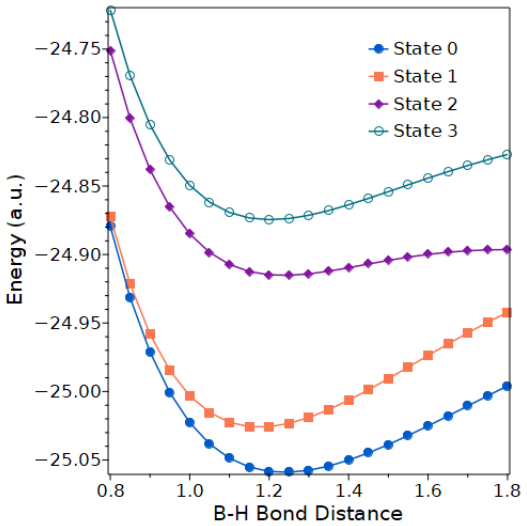


图2. 展示了BH的基态和前三个激发态的能量随键距的变化关系。符号表示基于方差的CQE计算得到的能量，实线表示通过精确对角化得到的能量。

图 2 展示了 BH 基态和前三个激发态的能量随键距的变化。实线表示通过精确对角化得到的基态和激发态能量，符号则表示通过基于方差的 CQE 得到的能量。每种情况下，CQE 的能量方差均收敛至小于 10^{-5} 原子单位。我们发现，CQE 重现了势能曲线；基态和前三个激发态的最大能量误差分别为 0.00001、0.00008、0.00004 和 0.00024 哈特里。

表 II。展示了基于方差的CQE得到的线性 H_4 基态及前 15 个激发态的能量、能量误差、方差和最小二乘 CSE 范数。能量以哈特里为单位。

状态	$2S+1$	$\langle \hat{S}_z \rangle$	能量	迭代次数	能量误差	方差	CSE 范数
0	1	0	-2.18096635	20	6.6×10^{-7}	8.0×10^{-7}	4.3×10^{-8}
1	3	-1	-1.95019128	8	4.0×10^{-7}	4.1×10^{-7}	3.4×10^{-8}
2	3	0	-1.95019128	7	3.9×10^{-7}	5.2×10^{-7}	2.3×10^{-8}
3	3	1	-1.95019128	8	4.0×10^{-7}	4.1×10^{-7}	3.4×10^{-8}
4	3	-1	-1.73654709	13	6.4×10^{-7}	3.7×10^{-7}	3.9×10^{-8}
5	3	0	-1.73654709	9	1.7×10^{-6}	7.8×10^{-7}	3.9×10^{-8}
6	3	1	-1.73654709	13	6.4×10^{-6}	3.7×10^{-7}	3.9×10^{-8}
7	1	0	-1.66711149	17	8.6×10^{-7}	9.8×10^{-7}	6.5×10^{-8}
8	1	0	-1.63892672	9	4.1×10^{-7}	3.3×10^{-7}	2.0×10^{-8}
9	3	-1	-1.45713456	17	7.9×10^{-7}	6.0×10^{-7}	7.1×10^{-8}
10	3	0	-1.45713456	21	7.7×10^{-8}	9.5×10^{-7}	7.6×10^{-8}
11	3	1	-1.45713456	17	7.9×10^{-7}	6.0×10^{-7}	7.1×10^{-8}
12	1	0	-1.34940191	37	9.1×10^{-7}	8.6×10^{-7}	5.4×10^{-8}
13	3	-1	-1.30398471	37	9.8×10^{-6}	7.3×10^{-7}	6.4×10^{-8}
14	3	0	-1.30398471	11	2.8×10^{-7}	3.7×10^{-7}	2.2×10^{-8}
15	3	1	-1.30398471	39	1.4×10^{-5}	9.6×10^{-7}	1.0×10^{-7}

结论：本文介绍了一种基于方差的 CQE，用于在量子计算机上计算高精度分子激发态。CQE 是一类算法，通过将薛定谔方程收缩至二粒子空间（CSE），求解定态能量及其二体约化密度矩阵。CSE 的结构意味着，对于任何基态或激发态波函数，都存在一个精确的拟设：迭代地应用二体指数变换并对其进行优化，以更新试探波函数。重要的是，与迭代式变分量子本征求解器不同，CQE 无需重新优化先前的变换即可满足 CSE，进而求解薛定谔方程。尽管近期 CQE 研究主要聚焦于基态，本文介绍了一种用于激发态的 CQE 算法，该算法针对 CSE（或 ACSE）拟设迭代地最小化能量方差。我们表明，在不存在噪声的情况下，对于 H_4 和 BH 这两个示例，基于方差的 CQE 能够得到高精度的基态和激发态能量。未来的工作将研究基于方差的 CQE 在含噪中型量子（NISQ）计算机上的应用。本文的方法是实现 NISQ 和容错量子计算机上分子激发态精确建模的重要一步。

D.A.M. 特此感谢美国能源部基础能源科学办公室拨款 DE- SC0019215、美国国家科学基金会拨款 CHE-2155082 和 CHE-2035876。

* damazz@uchicago.edu

[1] V. W.-W. Yam，利用合成调控激发态及其性质和功能，Nature Synthesis **2**，94（2023）。[2] T. R. Nelson、S. Fernandez-Alberti 和 S. Tretiak，《超越 Born–Oppenheimer 区域的激发态分子动力学建模》，Nature Computational Science **2**，689（2022）。[3] Y. Wang、Y. Guan、H. Guo 和 D. R. Yarkony，《实现完整的多通道非绝热动力学：使用神经网络对 NH3 的双通道耦合 1,21A 和 13A 态进行全局表征》，《化学物理学杂志》**154**，094121（2021）。[4] J. E. Greenwald、J. Cameron、N. J. Findlay、T. Fu、S. Gunasekaran、P. J. Skabara 和 L. Venkataraman，《通过破坏性量子干涉实现单分子结中的高度非线性输运》，Nature Nanotechnology **16**，313（2021）。[5] L.-Y. Hsu、B.-Y. Jin、C.-h. Chen 和 S.-M. Peng，《反应：分子电子学的新见解》，Chem **3**，378（2017）。[6] L. González 和 R. Lindh 编，《》（Wiley，纽约）。[7] C. L. Benavides-Riveros、L. Chen、C. Schilling、S. Mantilla 和 S. Pittalis，《通过纯化系综激发量子多体系统：基于幺正耦合簇的方法》，Physical Review Letters **129**，066401（2022），2201.10974。[8] H. J. Monkhorst，《使用耦合簇方法计算性质》，International Journal of Quantum Chemistry **12**，421（1977）。[9] E. Runge 和 E. K. U. Gross，《含时系统的密度泛函理论》，Physical Review Letters **52**，997（1984）。[10] J. F. Stanton 和 R. J. Bartlett，《运动方程耦合簇方法：分子激发能、跃迁概率和激发态性质的系统双正交方法》，《化学物理学杂志》**98**，7029（1993）。[11] D. A. Mazziotti，《从基态二粒子约化密度矩阵中提取电子激发态》，Physical Review A **68**，052501（2003）。

[12]M. Casida 和 M. Huix-Rotllant，《含时密度泛函理论进展》，《物理化学年度评论》**63**，287（2012），1108.0611。[13] N. T. Maitra、F. Zhang、R. J. Cave 和 K. Burke，《含时密度泛函理论线性响应中的双重激发》，《化学物理学杂志》**120**，5932（2004）。[14] A. Dreuw 和 M. Head-Gordon，《含时密度泛函理论对长程电荷转移激发态的失效：锌细菌叶绿素-细菌叶绿素与细菌叶绿素-螺环烯复合物》，Journal of the American Chemical Society **126**，4007（2004）。[15]D. Mester 和 M. Kállay，《密度泛函理论中的电荷转移激发：最受推荐的方法究竟有多准确？》，Journal of Chemical Theory and Computation **18**，1646（2022）。[16] T. Moitra、L. Konecny、M. Kadek、A. Rubio 和 M. Repisky，《用于价电子与芯电子阿秒瞬态吸收光谱的精确相对论实时含时密度泛函理论》，《物理化学快报》**14**，1714（2023），2211.16383。[17] J. Li、Y. Jin、N. Q. Su 和 W. Yang，《结合局域轨道标度校正与 Bethe-Salpeter方程以获得精确激发能》，《化学物理学杂志》**156**，154101（2022），2207.00508。[18] J. W. Snyder 和 D. A. Mazziotti，《通过圆锥交叉将光激发的扭转-1,3-丁二烯转化为双环丁烷：反厄米约化薛定谔方程的能量和约化密度矩阵》，《化学物理学杂志》**135**，024107（2011）。[19] Y. Wang 和 D. R. Yarkony，《具有偶数个电子的自旋–轨道耦合系统中的圆锥交叉缝：基于神经网络拟合势能面的数值研究》，《化学物理学杂志》**155**，174115（2021）。[20] K. Head-Marsden、J. Flick、C. J. Ciccarino 和 P. Narang，《关联量子物质的量子信息与算法》，《化学评论》**121**，3061（2021）。[21] K. Bharti、A. Cervera-Lierta、T. H. Kyaw、T. Haug、S. Alperin-Lea、A. Anand、M. Degroote、H. Heimonen、J. S. Kottmann、T. Menke、W.-K. Mok、S. Sim、L.-C. Kwek 和 A. Aspuru-Guzik，《含噪中尺度量子算法》，《现代物理评论》**94**，015004（2022）。[22] S. Lloyd，《一种有望实现的量子计算机》，《科学》（纽约州纽约市）**261**，1569（1993）。[23] Q. Gao、G. O. Jones、M. Motta、M. Sugawara、H. C. Watanabe、T. Kobayashi、E. Watanabe、Y.-y. Ohnishi、H. Nakamura 和 N. Yamamoto，《量子计算在研究苯磺酰基咔唑热活化延迟荧光发射体电子跃迁中的应用》，npj Computational Materials **7**，70（2021），2007.15795。[24] A. Asthana、A. Kumar、V. Abraham、H. Grimsley、Y. Zhang、L. Cincio、S. Tretiak、P. A. Dub、S. E. Economou、E. Barnes 和 N. J. Mayhall，《用于计算分子激发能、电离势和电子亲和能的运动方程变分量子本征求解器方法》，arXiv 10.48550/arxiv.2206.10502（2022），2206.10502。[25] A. Kumar、A. Asthana、C. Masteran、E. F. Valeev、Y. Zhang、L. Cincio、S. Tretiak 和 P. A. Dub，利用相互关联变换哈密顿量进行分子电子态的量子模拟：以更少量子比特实现更高精度，《化学理论与计算杂志》**18**，5312（2022）。[26] M. Q. Hlatshwayo、Y. Zhang、H. Wibowo、R. LaRose、D. Lacroix 和 E. Litvinova，在量子计算机上模拟Lipkin模型的激发态，《Physical Review C》**106**，024319（2022），2203.01478。[27] A. Asthana、A. Kumar、V. Abraham、H. Grimsley、Y. Zhang、L. Cincio、S. Tretiak、P. A. Dub、S. E. Economou、E. Barnes 和 N. J. Mayhall，用于在量子计算机上计算分子激发能、电离势和电子亲和能的量子自洽运动方程方法，《化学科学》**14**，2405（2023）。[28] Y. Kim 和 A. Krylov，激发态量子求解器的两种算法：理论与 EOM-UCCSD 应用，ChemRxiv 10.26434/chemrxiv-2023-fml2k（2023）。[29] J. R. McClean、M. E. Kimchi-Schwartz、J. Carter 和 W. A. d. Jong，用于缓解退相干并确定激发态的量子-经典混合层级，《Physical Review A》**95**，042308（2017），1603.05681。[30] J. I. Colless、V. V. Ramasesh、D. Dahlen、M. S. Blok、M. E. Kimchi-Schwartz、J. R. McClean、J. Carter、W. A. d. Jong 和 I. Siddiqi，利用抗错误算法在量子处理器上计算分子光谱，《Physical Review X》**8**，011021（2018），1707.06408。[31]K. M. Nakanishi、K. Mitarai 和 K. Fujii，用于激发态的子空间搜索变分量子本征求解器，《Physical Review Research》**1**，033062（2019），1810.09434。[32] T. Bian、D. Murphy、R. Xia、A. Daskin 和 S. Kais，水分子电子态的量子计算方法，《分子物理学》**117**，2069（2019）。[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，《自然物理学》**16**，205（2020），1901.07653。[34] J. R. McClean、Z. Jiang、N. C. Rubin、R. Babbush 和 H. Neven，利用子空间扩展解码量子错误，《自然通讯》**11**，636（2020），1903.05786。[35] T. Takeshita、N. C. Rubin、Z. Jiang、E. Lee、R. Babbush 和 J. R. McClean，无需额外量子资源即可提高量子化学模拟的表示精度，《Physical Review X》**10**，011004（2020），1902.10679。[36] A. Francis、A. A. Agrawal、J. H. Howard、E. K¨okc¨u 和 A. F. Kemper，利用本征向量延拓在量子计算机上进行子空间对角化，arXiv 10.48550/arxiv.2209.10571（2022），2209.10571。[37] B. Huang、M. Govoni 和 G. Galli，在量子计算机上模拟自旋缺陷的电子结构，《PRX Quantum》**3**，010339（2022），2112.04435。[38] N. V. Tkachenko、Y. Zhang、L. Cincio、A. I. Boldyrev、S. Tretiak 和 P. A. Dub，激发态的量子 Davidson算法，arXiv 10.48550/arxiv.2204.10741（2022），2204.10741。[39] C. L. Cortes 和 S. K. Gray，用于基态和激发态能量估计的量子Krylov子空间算法—

tion，《物理评论A》**105**，022417（2022），2109.06868。[40] Y. Shen、K. Klymko、J. Sud、D. B. Williams-Young、W. A. d. Jong 和 N. M. Tubman，《面向量子计算算法的实时克雷洛夫理论》，arXiv 10.48550/arxiv.2208.01063（2022），2208.01063。[41] N. Yoshioka、H. Hakoshima、Y. Matsuzaki、Y. Tokunaga、Y. Suzuki 和 S. Endo，《广义量子子空间扩展》，Physical Review Letters **129**，020502（2022），2107.02611。[42] M. Motta、G. O. Jones、J. E. Rice、T. P. Gujarati、R. Sakuma、I. Liepuoniute、J. M. Garcia 和 Y.-y. Ohnishi，《在超导量子处理器上进行锍阳离子基态和激发态性质的量子化学模拟》，《化学科学》**14**，2915（2023），2208.02414。[43] K. Kanno、M. Kohda、R. Imai、S. Koh、K. Mitarai、W. Mizukami 和 Y. O. Nakagawa，《量子筛选组态相互作用：在量子计算机选定的子空间中对哈密顿量进行经典对角化》，arXiv 10.48550/arxiv.2302.11320（2023），2302.11320。[44] S. Choi 和 A. F. Izmaylov，《近期量子计算算法中电子激发态的测量优化技术》，arXiv 10.48550/arxiv.2302.11421（2023），2302.11421。[45] D. A. Mazziotti，《收缩薛定谔方程：无需波函数即可确定量子能量和二粒子密度矩阵》，Physical Review A **57**，4219（1998）。[46] H. Nakatsuji 和 K. Yasuda，《利用密度方程直接确定量子力学密度矩阵》，Physical Review Letters **76**，1039（1996）。[47] 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》，Physical Review A **47**，979（1993）。[48] 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》，Physical Review Letters **97**，143002（2006）。[49] J.-N. Boyn 和 D. A. Mazziotti，《通过自旋平均反厄米收缩薛定谔方程准确计算双自由基中的单重态–三重态能隙》，《化学物理学杂志》**154**，134103（2021），2104.00626。[50] D. A. Mazziotti，《多体量子理论中双体指数变换所得波函数的精确性》，Physical Review A **69**，012507（2004）。[51] D. A. Mazziotti，《多粒子波函数的精确双体展开》，Physical Review A **102**，030802（2020），2010.02191。[52] 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》，Physical Review Letters **126**，070504（2021），2004.11416。[53] J.-N. Boyn、A. O. Lykhin、S. E. Smart、L. Gagliardi 和 D. A. Mazziotti，《用于模拟全电子关联的量子-经典混合算法》，《化学物理学杂志》**155**，244106（2021），2106.11972。[54] 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）。[55] 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》，Physical Review A **105**，022405 (2022), 2103.06876. [56] S. E. Smart 和 D. A. Mazziotti，无需对波函数进行费米子编码的约化量子本征求解器多费米子模拟，Physical Review A **105**，062424（2022），2205.01725。[57] S. E. Smart 和 D. A. Mazziotti，在量子器件上可验证的电子薛定谔方程精确解，arXiv 10.48550/arxiv.2303.00758（2023），2303.00758。[58] H. Nakatsuji，用于直接确定密度矩阵的方程，Physical Review A **14**，41（1976）。[59] D. A. Mazziotti，通过求解反厄米约化薛定谔方程计算得到的双电子约化密度矩阵，获得多参考态多电子相关能，Physical Review A **76**，052502（2007）。[60] D. A. Mazziotti，用于直接计算双电子约化密度矩阵的约化薛定谔方程的反厄米部分，Physical Review A **75**，022505 2007( )。[61] G. Gidofalvi 和 D. A. Mazziotti，通过反厄米约化薛定谔方程直接计算激发态电子能量和双电子约化密度矩阵，Physical Review A ( )。[62] J. W. Snyder、A. E. Rothman、J. J. Foley 和 D. A. Mazziotti，通过反厄米约化薛定谔方程研究亚甲基三重态激发态中的圆锥交叉，《化学物理学杂志》**132**，154109（2010）。[63] F. Zhang、N. Gomes、Y. Yao、P. P. Orth 和 T. Iadecola，用于高激发态的自适应变分量子本征求解器，Physical Review B **104**，075159（2021），2104.12636。[64] D.-B. Zhang、B.-L. Chen、Z.-H. Yuan 和 T. Yin，通过方差最小化实现的变分量子本征求解器，Chinese Physics B **31**，120301（2022）。[65] I. Hobday、P. Stevenson 和 J. Benstead，用于核结构的量子计算机方差最小化，arXiv 10.48550/arxiv.2209.07820（2022），2209.07820。[66] G. Boyd 和 B. Koczor，使用 CoVaR 训练变分量子电路：通过经典影子进行协方差求根，Physical Review X **12**，041022（2022），2204.08494。[67] S. Liu、S.-X. Zhang、C.-Y. Hsieh、S. Zhang 和 H. Yao，通过激发态变分量子本征求解器探测多体局域化，Physical Review B **107**，024204 2023 2111 13719 ( )，. .[68] 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，Physical Review Letters **127**，270503（2021），2106.12588。[69] K. Seki 和 S. Yunoki，通过时间演化态的叠加实现量子幂方法，PRX Quantum **2**，10.1103/prxquantum.2.010333（2021），2008.03661。[70] W. J. Hehre、R. F. Stewart 和 J. A. Pople，自洽分子轨道方法 I：使用斯莱特型原子轨道的高斯展开，《化学物理学杂志》**51**，2657（1969）。[71] RDMChem，Maple 中的量子化学工具箱（2023）。[72] D. C. Liu 和 J. Nocedal，关于用于大规模优化的有限内存 BFGS 方法

gramming **45**, 503（1989）。