受模拟分岔启发的基于经典力学的量子化学

相贺文彦[1]*和后藤隼人[1,2]

[1]东芝公司企业实验室，日本神奈川县川崎市212-8582[2]理化学研究所量子计算中心（RQC），日本埼玉县和光市351-0198 *通讯联系：fumihiko.aiga.x56@mail.toshiba

摘要

精确的量子化学计算对于理解分子性质至关重要，但其计算成本仍是一项重大挑战。全组态相互作用（FCI）能够提供精确解，但对于大系统而言，计算成本高得难以承受。为解决这一问题，量子计算机被认为具有应用价值，但实用量子计算机的开发仍在进行中。在此，我们介绍一种基于经典力学的高效组态相互作用（CI）计算算法，并将其称为基于模拟分岔的组态相互作用（SBCI），因为该算法源自一种用于组合优化的量子启发算法——模拟分岔。将其应用于代表性分子体系的FCI计算，并将结果与标准方法的结果进行比较后，我们证明，SBCI在保持与标准方法相当的高精度的同时，能够降低计算成本，例如缩短计算时间和/或减少所需内存容量。因此，SBCI有望在不牺牲可靠性的情况下，加速高精度电子结构计算。

引言

在量子化学计算中，我们旨在求解玻恩-奥本海默近似下分子电子态的定态薛定谔方程。对于具有强电子相关的体系，例如过渡金属配合物或化学键解离，组态相互作用（CI）（*1*）至关重要。在全组态相互作用（FCI）中，虽然其在给定基组内是精确的，但组态数目会随电子数和轨道数呈组合式增长。人们已经研究了经典计算机上的大型 CI 问题（*2–4*），并且也开发了在图形处理器上的实现（*5*）。对于超出 FCI 能力范围的体系规模，我们必须采用近似的波函数形式，例如截断组态相互作用（*1*）、完备活性空间自洽场（*6*），以及在此基础上加入微扰修正的方法（*7–9*）。另一方面，基于量子门的量子计算机在量子化学计算中的优势备受期待，已有多种算法被提出（*10*，*11*）。在称为量子筛选组态相互作用（*12*）或基于采样的量子对角化（*13*）的量子-经典混合算法中，通过在量子计算机上进行采样来识别重要组态

，

并对由这些重要构型张成的子空间中的哈密顿量进行对角化

在经典计算机上。然而，实用规模且可靠的量子计算机仍在研发中。

在上述使用经典计算机进行的组态相互作用计算中（*2–9,12,13*），通常采用 Davidson 方法（*14,15*）进行特征值计算。研究人员已尝试改进 Davidson 方法中的预条件（*16*），并减少存储向量的数量（*17,18*）。此外，也有人探索了局部最优块预条件共轭梯度法（LOBPCG）等替代方法（*19,20*）。开发计算成本（计算时间和/或所需内存）低于 Davidson 方法、同时达到相同精度的经典计算机算法，对于提升组态相互作用计算在科学技术应用中的实用性至关重要。

在此，我们提出一种新算法，称为基于模拟分岔的组态相互作用（SBCI），用于在经典计算机上高效求解基态和激发态的组态相互作用特征值问题。模拟分岔（SB）算法最初由作者之一及其合作者提出并发展，旨在加速伊辛问题等组合优化问题（*21*）（*22–28*）。受 SB 启发，在 SBCI 框架中，我们通过将组态相互作用系数的优化问题映射为经典力学动力学来求解该问题。在 SBCI 中，组态相互作用系数被视为经典系统的位置，并引入其共轭动量以构造经典哈密顿量。与 SB 一样，使用辛欧拉方法求解哈密顿运动方程（*29*）。

SBCI 与基于伊辛机（*21*、*30–32*）的方法有根本区别，后者将特征值问题转化为二次无约束二元优化或伊辛问题。此外，SBCI 以精确对角化为目标，因此在方向上不同于密度矩阵重整化群（*33*）和全组态相互作用量子蒙特卡罗（*34*）等方法。

有趣的是，SBCI 与 Car 和 Parrinello 提出的方法（*35*）相似，因为它将第一性原理分子动力学模拟映射到经典力学系统上。该方法不仅已应用于由 Kohn-Sham 方程分析的周期性边界体系，也已应用于由基于波函数的方法分析的分子体系（*36–38*）。Car-Parrinello 方法在拉格朗日框架内表述，其中体系的时间演化通过 Verlet 算法等数值积分方案来执行。基于 Kohn-Sham 方程的周期性边界体系电子态可用共轭梯度法求解（*39–41*）。另一方面，SBCI 中的试探波函数按照哈密顿运动方程、采用辛欧拉方法演化。此外，SBCI 的一个显著特点是其试探波函数未经归一化，从而允许由波函数范数触发自适应重启，这一点将在后文说明。

在确定激发态的常规组态相互作用方法中，通常采用 Davidson 方法（*1*、*14*、*15*），其中所有目标态同时更新。该方法能够实现快速收敛，尤其是在计算近简并态时（*15*）。然而，当同时更新所有目标态时，我们必须处理所有未收敛态的残差向量历史，从而导致涉及这些向量的内积和矩阵乘积构建的计算成本增加。基于这些考虑，我们首先引入一种单态更新算法，称为 SBCI1。在 SBCI1 中，通过仅更新一个态，目标

态从最低者开始依次向上确定，从而降低计算成本。其次，我们引入一种双态更新算法，称为 SBCI2。在 SBCI2 中，通过同时更新两个态，目标态从最低者开始逐一确定。尽管 SBCI2 的成本高于 SBCI1，但我们预期 SBCI2 将比 SBCI1 具有加速收敛的优势，尤其是在处理近简并态时。我们将 SBCI1 和 SBCI2 实现于基于Python的化学模拟框架（PySCF）（*42*）中，并进行了若干全组态相互作用计算。SBCI 得到的能量值与 PySCF 中 Davidson 方法所得结果具有相同精度，且两者均与文献报道的数值一致（*43–49*）。在这些示例中，与 Davidson 方法相比，SBCI 减少了计算时间和内存使用量。因此，SBCI 有潜力取代 Davidson 方法，并成为未来组态相互作用计算的新标准。

结果

SBCI1 算法

考虑以斯莱特行列式（*50*）为基底表示的分子电子哈密顿矩阵 H。其总维数由当前斯莱特行列式的数量决定。考虑空间对称性时，我们处理的是与点群不可约表示相对应的子空间。图 1A 展示了 SBCI1 过程，用于求得 H 的最低 n 个特征值及其对应的特征向量。为计算从态 0 到态 $n-1$ 的 n 个态，我们从态 0 开始，依次确定这些态。每次通过仅更新一个态 α 来计算一个目标态 α。态 α 收敛后，我们得到其特征值 E_c^α 和特征向量 $\boldsymbol{x}_c^\alpha$。

SBCI1 算法如下。为求得 H 的第 α 个特征向量和特征值，我们首先准备一个初始试探向量 $\boldsymbol{x}_0^\alpha$（详情请参见《补充材料》的 S1.1 和 S1.4 节）。然后，引入经典力学哈密顿量 H_{SBCI1}，其形式为

$$H_{\mathrm{SBCI1}} = \frac{b_t^\alpha}{2}\boldsymbol{y'}_t^{\alpha T} M^{-1} \boldsymbol{y'}_t^\alpha + \frac{c_t^\alpha}{2}\frac{\boldsymbol{x}_t^{\alpha T} H \boldsymbol{x}_t^\alpha}{\boldsymbol{x}_t^{\alpha T}\boldsymbol{x}_t^\alpha} \tag{1}$$

其中，$\boldsymbol{x}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{y'}_t^\alpha$ 分别是该经典系统在时间 t时的位置向量和动量向量，b_t^α 和 c_t^α 是随时间变化的实参数，T 表示转置，M^{-1} 是对角逆质量矩阵。我们将 $\boldsymbol{x}_t^\alpha$ 视为第 α 个特征向量的新试探向量。请注意，方程 1 中的第二项，即势能，与定义如下的瑞利商成正比：

$$E_t^\alpha = \frac{\boldsymbol{x}_t^{\alpha T} H \boldsymbol{x}_t^\alpha}{\boldsymbol{x}_t^{\alpha T}\boldsymbol{x}_t^\alpha} \tag{2}$$

在本例中需要最小化，因为 SB算法会引入与组合优化问题中待最小化的代价函数成正比的势能（*22–28*）。该经典系统的哈密顿运动方程为（*29*）

$$\dot{\boldsymbol{x}}_t^\alpha = \nabla_{\boldsymbol{y'}_t^\alpha} H_{\mathrm{SBCI1}} = b_t^\alpha M^{-1} \boldsymbol{y'}_t^\alpha \tag{3}$$

$$\dot{\boldsymbol{y'}}_t^\alpha = -\nabla_{\boldsymbol{x}_t^\alpha} H_{\mathrm{SBCI1}} = -c_t^\alpha \boldsymbol{z'}_t^\alpha \tag{4}$$

其中，点号表示时间导数，$\boldsymbol{z'}_t^{\alpha}$ 是定义如下的残差向量：

$$\boldsymbol{z'}_t^{\alpha} = \frac{(H - E_t^{\alpha} I)\boldsymbol{x}_t^{\alpha}}{\boldsymbol{x}_t^{\alpha T}\boldsymbol{x}_t^{\alpha}} \tag{5}$$

且 I 是单位矩阵。引入 $\boldsymbol{y}_t^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$ 作为

$$\boldsymbol{y}_t^{\alpha} = M^{-1}\boldsymbol{y'}_t^{\alpha} \tag{6}$$

$$\boldsymbol{z}_t^{\alpha} = M^{-1}\boldsymbol{z'}_t^{\alpha} \tag{7}$$

式 3 和 4 可改写为

$$\dot{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha} = b_t^{\alpha}\boldsymbol{y}_t^{\alpha} \tag{8}$$

$$\dot{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha} = -c_t^{\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} \tag{9}$$

分别。我们采用辛欧拉方法（*29*）求解式 8 和 9，其中时间以步长 $\Delta_t = 1$离散化。更新规则如下：

$$\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{y}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} \tag{10}$$

$$\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} \tag{11}$$

对于激发态（$\alpha \geq 1$），我们将 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$ 相对于先前确定的向量 $\boldsymbol{x}_c^{i}$（$i = 0, \ldots, \alpha - 1$）正交化（详情见补充材料中的式 S31），并在根据式 10 更新 $\boldsymbol{y}_t^{\alpha}$ 之前，将其重新定义为 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$。因此，更新后的向量 $\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha}$（$\boldsymbol{y}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$）与 $\boldsymbol{x}_c^{i}$（$i = 0, \ldots, \alpha - 1$）正交。逆质量矩阵 M^{-1} 设为标准预条件矩阵（$D - E^0 I$）$^{-1}$（*1*，*14*），其中 D 是 H的对角元素，而 E^0 是基态（态 0）最新更新的瑞利商。

与原始 SB算法（*22–28*）不同，SBCI 不采用绝热时间演化，而是通过变分确定参数 b_t^{α} 和 c_t^{α}。也就是说，我们确定 b_t^{α} 和 c_t^{α}，使得 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha}(\boldsymbol{y}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha})$ 与子空间 $\{\boldsymbol{x}_t^{\alpha}, \boldsymbol{y}_t^{\alpha}, \boldsymbol{z}_t^{\alpha}\}$ 中 H 的最低特征值特征向量平行。具体做法是，利用由 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha}$、$\boldsymbol{y}_t^{\alpha}$和 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$经格拉姆–施密特正交归一化得到的三个标准正交基向量表示 H，并对所得的 3×3 矩阵进行对角化。得到的最低特征值为 E_{t+1}^{α}。更新的详细过程见《补充材料》的 S1.2 和 S1.3 节。如果满足态 α 的收敛判据（详情见《补充材料》中的公式 S61），则将 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}$ 归一化并存储为 $\boldsymbol{x}_c^{\alpha}$，并将 E_{t+1}^{α} 存储为 E_c^{α}。

如式 11 所示，更新后的向量 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}$ 是通过将一个更新项加到当前向量 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha}$ 上形成的，因此未经过归一化。这一特性使 SBCI1 能够通过评估 $|b_t^{\alpha}|$ 和 $|\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}|$来实现自适应重启，从而加快收敛。重启的详细说明见补充材料的 S1.5 节。SBCI1 的伪代码见材料与方法部分的算法 1。

在 Davidson 方法（*1*、*14*、*15*）中，更新过程中必须保留所有尚未收敛态的残差向量历史。相比之下，SBCI1 在更新过程中只需存储两个向量 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{y}_t^{\alpha}$，从而减少内存使用量，并缩短涉及这些向量的内积和矩阵乘积构造所需的计算时间。

SBCI2算法

这里，我们概述图1B所示的 SBCI2算法（详情请参见《补充材料》第 S2.1- 2.5 节）。我们考虑与 SBCI1 中相同的分子哈密顿矩阵 H 。为计算从态 0 到态 $n-1$ 的 n 个态，在 SBCI2 中，我们同时计算一对态（α、 $\alpha+1$），其中 α 从 0 逐一递增至 $n-2$。态 α 收敛后，我们得到其特征值 E_c^α 和特征向量 $\boldsymbol{x}_c^\alpha$，然后继续计算下一对态。对于最高态（$\alpha=n-1$），则切换至 SBCI1 并计算单个态。

为同时计算态 α 和 $\alpha+1$，我们首先准备初始试探向量 $\boldsymbol{x}_0^\alpha$ 和 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}$（详情请参见补充材料的 S2.2 节）。我们将时间 t 时的试探向量定义为 $\boldsymbol{x}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}$，分别对应第 α 个和第（$\alpha+1$）个特征向量，并引入相应的动量向量 $\boldsymbol{y'}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{y'}_t^{\alpha+1}$。我们还将 $\boldsymbol{y}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}$ 定义为式 6，将 $\boldsymbol{z'}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{z'}_t^{\alpha+1}$ 定义为式 5，并将 $\boldsymbol{z}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$ 定义为式 7。引入经典力学哈密顿量 H_{SBCI2}，其形式为

$$H_{\mathrm{SBCI2}}=\sum_{i=\alpha}^{\alpha+1}\sum_{j=\alpha}^{\alpha+1}\frac{b_t^{i,j}}{2}\boldsymbol{y'}_t^{iT}M^{-1}\boldsymbol{y'}_t^{j}+\sum_{i=\alpha}^{\alpha+1}\frac{c_t^{i,i}}{2}\frac{\boldsymbol{x}_t^{iT}H\boldsymbol{x}_t^{i}}{\boldsymbol{x}_t^{iT}\boldsymbol{x}_t^{i}}+\sum_{i=\alpha}^{\alpha+1}\sum_{j=\alpha(i\neq j)}^{\alpha+1}\left(\frac{c_t^{i,j}}{2}\boldsymbol{x}_t^{iT}H\boldsymbol{x}_t^{j}+\frac{d_t^{i,j}}{2}\boldsymbol{x}_t^{iT}\boldsymbol{x}_t^{j}+\frac{a_t^{i,j}}{2}\boldsymbol{x}_t^{iT}M\boldsymbol{x}_t^{j}\right)\tag{12}$$

基于辛欧拉方法的更新规则如下：

$$\boldsymbol{y}_{t+1}=\boldsymbol{y}_t-C_t\boldsymbol{z}_t+A_t\boldsymbol{x}_t\tag{13}$$

$$\boldsymbol{x}_{t+1}=\boldsymbol{x}_t+B_t\boldsymbol{y}_{t+1}\tag{14}$$

其中

$$\boldsymbol{x}_t=\begin{pmatrix}\boldsymbol{x}_t^\alpha\\ \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}\end{pmatrix},\qquad \boldsymbol{y}_t=\begin{pmatrix}\boldsymbol{y}_t^\alpha\\ \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}\end{pmatrix},\qquad \boldsymbol{z}_t=\begin{pmatrix}\boldsymbol{z}_t^\alpha\\ \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}\end{pmatrix}\tag{15}$$

并且我们引入以下三个参考矩阵：

$$A_t=\begin{pmatrix}0 & a_t^{\alpha,\alpha+1}\\ a_t^{\alpha+1,\alpha} & 0\end{pmatrix},B_t=\begin{pmatrix}b_t^{\alpha,\alpha} & b_t^{\alpha,\alpha+1}\\ b_t^{\alpha+1,\alpha} & b_t^{\alpha+1,\alpha+1}\end{pmatrix},C_t=\begin{pmatrix}c_t^{\alpha,\alpha} & c_t^{\alpha,\alpha+1}\\ c_t^{\alpha+1,\alpha} & c_t^{\alpha+1,\alpha+1}\end{pmatrix}\tag{16}$$

我们将 $\boldsymbol{z}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$ 相对于先前确定的向量 $\boldsymbol{x}_c^i$（$i=0,\ \ldots,\ \alpha-1$）进行正交化（详情请参见补充材料中的式 S101a 和 S101b），并在根据式 13 更新 $\boldsymbol{y}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}$ 之前，将它们重新定义为 $\boldsymbol{z}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$。因此，更新后的向量 $\boldsymbol{y}_{t+1}^\alpha$、 $\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha+1}$、 $\boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha$和 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}$ 均与 $\boldsymbol{x}_c^i$（$i=0,\ \ldots,\ \alpha-1$）正交。与 SBCI1 中一样，我们使用（$D-E^0I$）$^{-1}$ 作为逆质量矩阵 M^{-1}。

与 SBCI1 类似，我们通过变分确定矩阵 A_t， B_t 和 C_t，使得 $\boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha$ 和 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}$ 分别与子空间 $\{\boldsymbol{x}_t^\alpha,\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1},\boldsymbol{y}_t^\alpha,\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1},\boldsymbol{z}_t^\alpha,\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}\}$ 中 H 的最低特征值和次低特征值对应的特征向量平行。具体做法是，使用由 $\boldsymbol{x}_t^\alpha$、 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}$、 $\boldsymbol{y}_t^\alpha$、 $\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}$、 $\boldsymbol{z}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$ 的正则正交化（*51*）得到的六个标准正交基向量表示 H，并对所得的 6×6 矩阵进行对角化。得到的最低特征值和次低特征值分别为 E_{t+1}^α 和 $E_{t+1}^{\alpha+1}$。如果态 α 的收敛判据满足（详情见补充材料中的方程 S127），则将 $\boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha$ 归一化并存储为 $\boldsymbol{x}_c^\alpha$，并将 E_{t+1}^α 存储为 E_c^α。随后，将归一化后的 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}$ 和 $E_{t+1}^{\alpha+1}$ 用作后续一对态中较低态的初始值。

与 SBCI1 一样，试探 CI 波函数 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}$ 未归一化，因此 SBCI2 可通过计算 $|\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}|$、$|\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}|$、$|b_t^{\alpha\,\alpha}|$、$|b_t^{\alpha+1\,\alpha+1}|$ 和 $|b_t^{\alpha\,\alpha+1}|$，实现自适应重启，从而加快收敛。重启的详细说明见补充材料的 S2.5 节。SBCI2 的伪代码见材料与方法部分的算法 2。

SBCI2 在更新过程中仅存储四个向量 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$、$\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$、$\boldsymbol{y}_t^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}$，因此，与用于激发态的 Davidson 方法（*13*，*14*，*15*）相比，其内存使用量更少，计算内积和矩阵乘积构造所需的时间也更短。我们预计，在处理近简并态时，SBCI2 相较于 SBCI1 能够加快收敛。

SBCI 在 FCI计算中的性能

首先，我们展示 SBCI1 在评估氮气和氰基基态方面的性能，并改变两个原子核之间的距离，即键长。图 2A 展示了 SBCI1 和 PySCF 中的 Davidson 方法（*42*）计算得到的氮气基态 FCI 势能曲线。有关这些实例的详细设置见补充材料 S.3.1 节，计算机系统的详细信息见材料与方法一节。图 2B 展示了图 2A 中代表性键长处的能量。图 2C 展示了图 2A 中不同键长对应的组态相互作用计算执行时间 T_{CI}（秒）。图 2D 展示了图 2A 中代表性键长处的 T_{CI} 值。图 2E–2H 展示了氰基的类似结果。所有键长对应的数值见补充材料表 S2 和 S3。氮气和氰基的行列式数量 N_{det}分别为 4.3×10^{9} 和 9.8×10^{8}。对于氮气和氰基，在所有键长下，SBCI1 的组态相互作用计算执行时间均短于 Davidson 方法；并且随着键长增大，SBCI1 的性能优势也随之增强。图 3A 展示了氮气在最大键长下每一步的残余能量与收敛值之差。图 3B 和 3C 分别展示了氮气的 SBCI1 在每一步 t 的参数 b_t^{α}、c_t^{α} 以及波函数 $|x_t^{\alpha}|$ $(\alpha = 0)$ 的范数。图 3D–3F 展示了氰基的类似结果。当 $|x_t^{\alpha}| > 1.2$ 时（详情见补充材料中的式 S62b），自适应重启在图 3C 中发生两次，在图 3F 中发生四次。

接下来，我们展示 SBCI1 和 SBCI2 在 H_2O、HF、N_2, BH 和 C_2 激发态计算中的性能。这些实例的详细设置见补充材料 S.3.1 节。图 4A 展示了各实例中 CI 的执行时间、T_{CI} (秒), 以及 SBCI1、SBCI2 和 Davidson 方法所需的内存量（GB），这些结果也分别见图 4B 和 4C。图 4B 显示，SBCI1 和 SBCI2 的速度均快于 Davidson 方法；对于 H_2O、HF、BH 和 C_2，SBCI2 的速度最快。此外，图 4C 显示，与 Davidson 方法相比，SBCI1 和 SBCI2 所需的内存更少。

接下来，我们展示 SBCI1 和 SBCI2 的精度。图2B和图2F分别展示了 SBCI1 计算得到的 N_2 和 CN 基态能量，而表1展示了 SBCI2 计算得到的 H_2O、HF、N_2, BH 和 C_2 激发态能量。根据这些结果，我们得出结论：SBCI1 和 SBCI2 能够达到与 Davidson 方法相同的精度。请注意，两者的

SBCI 和 Davidson 方法得到的能量均与文献报道一致（*43*、*44*、*46–48*）。

为确认 SBCI 的有效性，我们还评估了其他实例。我们评估了 H_2O^+(*45*) 和 F_2 (*3*) 的基态，以及 Ne (*43*) 和与图 4A 中相同分子在不同不可约表示下的激发态。在所有实例中，SBCI 的计算成本（包括执行时间和内存消耗）均低于 Davidson 方法，同时保持了相当的精度。详情见补充材料的 S.3.1 节、图 S2–S9 和表 S4–S19。

讨论

我们提出了基于经典力学的高效算法，用于计算分子的基态和激发态的组态相互作用；这些算法基于一种名为模拟分岔（SB）的量子启发式组合优化算法。我们提出了两种算法：SBCI1 和 SBCI2。在 SBCI1 中，通过仅更新一个态，从最低能态开始依次确定目标态。在 SBCI2 中，通过同时更新两个态，从最低能态开始逐一确定目标态；当能量近简并时，其收敛速度快于 SBCI1。我们已将 SBCI1 和 SBCI2 实现于 PySCF 中，并进行了若干全组态相互作用计算。SBCI1 和 SBCI2 得到的能量与 PySCF 中 Davidson 方法得到的能量具有相同的精度。对于基态的势能曲线，在任何键长下，SBCI1 的组态相互作用计算执行时间都短于 Davidson 方法；并且随着键长增大，SBCI1 的性能优势也随之扩大。对于激发态，在所有实例中，SBCI2 都比 Davidson 方法更快，且内存使用量更低。

在本研究中，SBCI仅应用于组态相互作用；然而，SBCI也可用于优化多构型自洽场计算中的组态相互作用系数，包括CASSCF（*2*,*42*）。本研究采用了标准预条件子（$D - E^0 I$）$^{-1}$ 作为逆质量矩阵M^{-1}；然而，也可使用其他预条件子（*16*）。本研究中的哈密顿矩阵H 以斯莱特行列式表示；然而，SBCI也可应用于以组态态函数（*1*）表示的H ，这些组态态函数是自旋算符$\hat{S}^2$的本征函数。

在SBCI中，参数通过变分方式确定，而非像原始SB算法（*22–28*）那样通过绝热时间演化确定。这使得研究其底层动力系统的性质变得困难。尽管如此，我们还是对SBCI1的动力系统中的能量守恒获得了一些认识（详情请参阅补充材料的S4节）。

一项重要的后续工作是使用消息传递接口（MPI）实现 SBCI 的多节点实现，以支持更大规模、更高速的计算。由于 SBCI 在更新过程中存储的向量少于 Davidson 方法，因此预计 SBCI 在多节点组态相互作用（CI）计算中具有优势。

材料与方法

我们通过重写 pyscf/lib/linalg_helper.py 中名为 davidson1 的函数，将 SBCI1 和 SBCI2 实现到 PySCF 2.7.0 （*42*）中。所有计算均使用配备 2048 GB 内存的 AMD EPYC 7742 （64 核心，2.25 GHz）完成。

我们考察了 Ne 的 CI 计算时间与计算机核心数之间的关系。补充材料中的图 S1 显示了 SBCI1、SBCI2 和 Davidson 方法在不同核心数下计算 Ne（D_{2h}、银、S_z=0、n=9）的执行时间。数值见补充材料中的表 S1。对于任意核心数，SBCI2 的计算时间最短；对于所有方法，核心数为 16 时计算时间最短。基于这些观察，所有方法的每个实例均使用 16 个核心进行计算。此外，我们在 PySCF 中为 Davidson 方法使用了标准预条件子（$D - E^0 I)^{-1}$。

算法 1：用于求解态 α 的 SBCI1

输入：初始值 $\boldsymbol{x}_0^\alpha$, E_0^α特征向量 $\{\boldsymbol{x}_c^i | i = 0, \dots, \alpha - 1\}$ 和特征值 $\{E_c^i | i = 0, \dots, \alpha - 1\}$

1：$\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime} = \boldsymbol{x}_0^\alpha - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \left(\boldsymbol{x}_c^{iT} \cdot \boldsymbol{x}_0^\alpha\right)$，$\underline{\boldsymbol{x}_0^\alpha =}$ $\boldsymbol{x}_0^\alpha{}' / \sqrt{\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime T} \cdot \boldsymbol{x}_0^\alpha{}'}$ 2 $\boldsymbol{y}_0^\alpha = \boldsymbol{0}$ $\alpha_0 = 1$ ： ，

3 $\boldsymbol{z}$

b：′ $\alpha_0 = (H - E_0^\alpha I)\, \boldsymbol{x}_0^\alpha$ （）： 5：当 $t < t_{max}$

4 $t = 0$

6 $\boldsymbol{z}_t^\alpha = \left(1 - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \boldsymbol{x}_c^{iT}\right) \left(D - E^0 I\right)^{-1} \boldsymbol{z}_t^\alpha$ 时： （） （）′：通过格拉姆-施密特过

7 $\boldsymbol{x}_t^\alpha$ $\boldsymbol{y}_t^\alpha$ $\boldsymbol{z}_t^\alpha$

程将，，相互正交归一化 8：在子空间 $\{\boldsymbol{x}_t^\alpha, \boldsymbol{y}_t^\alpha, \boldsymbol{z}_t^\alpha\}$ 中对 H 对角化，并得到作为最低特征值的 E_{t+1}^α 9：使用第 8 步中的最低特征向量得到 b_t^α、c_t^α （详情请参见补充材料中的公式 S24、S54、S55）10 $\boldsymbol{y}_{t+1}^\alpha = \boldsymbol{y}_t^\alpha - c_t^\alpha \boldsymbol{z}_t^\alpha$ ： ： $\boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha = \boldsymbol{x}_t^\alpha + b_t^\alpha \boldsymbol{y}_{t+1}^\alpha$12：$\boldsymbol{z}$

11

$'^\alpha_{t+1} = \frac{1}{\sqrt{\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha T} \cdot \boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha}} (H - E_{t+1}^\alpha I)\, \boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha$13 $dE = |E_{t+1}^\alpha - E_t^\alpha|$ $dz = \sqrt{\boldsymbol{z}_{t+1}^{\alpha T} \cdot \boldsymbol{z}_{t+1}^\alpha}$ ： ，′

14 $dE < \varepsilon_0$

′′：如果满足收敛判据（和 $dz' < r_0$）15 $\boldsymbol{x}_c^\alpha = \frac{1}{\sqrt{\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha T} \cdot \boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha}} \boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha$ $E_c^\alpha = E_{t+1}^\alpha$ ： ， ：

16

转到 23 17：否则 18：如果重启条件（补充材料中的公式 S62a、S62b 或 S62c 中任一项）为真19 $\boldsymbol{x}_0^\alpha = \frac{1}{\sqrt{\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha T} \cdot \boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha}} \boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha$ $E_0^\alpha = E_{t+1}^\alpha$ ： ， ： 转到 4 21：结束 if

20

22：结束 if 23：
结束 while

算法 2：用于求解态 α 的 SBCI2输入：初始值 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha}$、 E_0^{α}、 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}$、 $E_0^{\alpha+1}$特征向量 $\{\boldsymbol{x}_c^i | i = 0, \ldots, \alpha - 1\}$ 和特征值 $\{E_c^i | i = 0, \ldots, \alpha - 1\}$ 1：
$\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime} = \boldsymbol{x}_0^{\alpha} - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \left(\boldsymbol{x}_c^{iT} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha}\right)$ ， $\boldsymbol{x}_0^{\alpha} = \frac{\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime}}{\sqrt{\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime T} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime}}}$
$\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1\prime} = \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \left(\boldsymbol{x}_c^{iT} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}\right)$ ， $\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} = \frac{\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1\prime}}{\sqrt{\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1\prime T} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1\prime}}}$
2 $\boldsymbol{y}_0^{\alpha} = \mathbf{0}$ $\boldsymbol{y}_0^{\alpha+1} = \mathbf{0}$ $B_0 = I$ ：，，：′（），′（
3 $\boldsymbol{z}_0^{\alpha} = \left(H - E_0^{\alpha} I\right) \boldsymbol{x}_0^{\alpha}$ $\boldsymbol{z}_0^{\alpha+1} = \left(H - E_0^{\alpha+1} I\right) \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}$ ）：5：当 $t < t_{max}$
4 $t = 0$
6 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha} = \left(1 - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \boldsymbol{x}_c^{iT}\right) \left(D - E^0 I\right)^{-1} \boldsymbol{z}_t^{\alpha}$ $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} = \left(1 - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \boldsymbol{x}_c^{iT}\right) \left(D - E^0 I\right)^{-1} \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$
7 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha}$ $\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}$ $\boldsymbol{y}_t^{\alpha}$ $\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}$ $\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$ $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$

时：（）（）′，（）（）′：通过正则正交化将，，，，相互正交归一化 8：在子空间 $\{\boldsymbol{x}_t^{\alpha}, \boldsymbol{y}_t^{\alpha}, \boldsymbol{z}_t^{\alpha}, \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}, \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}, \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}\}$ 中对 H 对角化，并得到作为最低特征值和次低特征值的 E_{t+1}^{α} 和 $E_{t+1}^{\alpha+1}$ 9：使用第 8 步中的最低特征向量和次低特征向量得到 A_t B_t C_t 8 、，（详情请参见补充材料中的公式 S112，S116，S117，S121）10：$\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{y}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha} {}^{\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha} {}^{\alpha+1}\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} + a_t^{\alpha} {}^{\alpha+1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}$
$\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha+1} = \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} - c_t^{\alpha+1} {}^{\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha+1} {}^{\alpha+1}\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} + a_t^{\alpha+1} {}^{\alpha}\boldsymbol{x}_t^{\alpha}$11：$\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha} {}^{\alpha}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} + b_t^{\alpha} {}^{\alpha+1}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha+1}\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1} = \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} + b_t^{\alpha+1} {}^{\alpha}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} + b_t^{\alpha+1} {}^{\alpha+1}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha+1}$12：$\boldsymbol{z}'^{\alpha}_{t+1} = \frac{1}{\sqrt{\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha T} \cdot \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}}} \left(H - E_{t+1}^{\alpha} I\right) \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}$、 $\boldsymbol{z}'^{\alpha+1}_{t+1} = \frac{1}{\sqrt{\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1 T} \cdot \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}}} \left(H - E_{t+1}^{\alpha+1} I\right) \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}$
13 $dE = |E_{t+1}^{\alpha} - E_t^{\alpha}|$ $dz = \sqrt{\boldsymbol{z}_{t+1}^{\alpha T} \cdot \boldsymbol{z}_{t+1}^{\alpha}}$ ：，′′′：如果满足收敛判据（和 $dz' < r_0$）
14 $dE < \varepsilon_0$
15 $\boldsymbol{x}_c^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha T} \cdot \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}}} \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}$ $E_c^{\alpha} = E_{t+1}^{\alpha}$ $\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} = \frac{1}{\sqrt{\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1 T} \cdot \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}}} \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}$ $E_0^{\alpha+1} = E_{t+1}^{\alpha+1}$ ：，，，：
16
转到 23 17：否则 18：如果重启条件（补充材料中的公式 S130a、S130b 或 S130c 中任一项）为真
19 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha T} \cdot \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}}} \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}$ $E_0^{\alpha} = E_{t+1}^{\alpha}$ $\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} = \frac{1}{\sqrt{\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1 T} \cdot \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}}} \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}$ $E_0^{\alpha+1} = E_{t+1}^{\alpha+1}$ ：，，，：
20
转到 4 21：结束 if 22：结束 if 23：结束 while

参考文献

1. D. Sherill, H. F. Schaefer III, 《组态相互作用方法：高度相关方法的进展》。Adv. Quantum Chem. 34, 143 (1999)。2. K. D. Vogiatzis, D. Ma, J. Olsen, L. Gagliardi, W. A. de Jong, 《将组态相互作用推向极限：迈向大规模并行多组态自洽场计算》。J. Chem. Phys. **147**, 184111 (2017)。3. H. Gao, S. Imamura, A. Kasagi, E. Yoshida, 《面向一万亿个行列式的全组态相互作用分布式实现》。J. Chem. Theory Comput. **20**, 1185–1192 (2024)。4. E. Xu, W. Dawson, H. Pathak, T. Nakajima, 《张量积比特串选定组态相互作用》。arXiv: 2503.10335 [量子物理.chem-ph] (2025)。5. H. Gao, Y. Ito, K. Nakano, S. Imamura, A. Kasagi, S. Tsuji, 《用于精确计算分子基态能量的全 GPU 加速全组态相互作用》。2025年第十三届国际计算与网络研讨会（CANDAR），48-57 (2026)。6. Q. Sun, J. Yang, G. K.-L. Chan, 《适用于大规模体系的通用二阶完全活性空间自洽场求解器》。Chem. Phys. Lett. **683**, 291 (2017)。7. Y. Garniron, T. Applencourt, K. Gasperich, A. Benali, A. Ferté, J. Paquier, B. Pradines, R. Assaraf, P. Reinhardt, J. Toulouse, P. Barbaresco, N. Renon, G. David, J.-P. Malrieu, Mickaël Véril, M. Caffarel, P.-F. Loos, E. Giner, A. Scemama, 《Quantum package 2.0：开源行列式驱动程序套件》。J. Chem. Theory Comput. **15**, 6, 3591–3609 (2019)。8. J. Li, M. Otten, A. A. Holmes, S. Sharma, C. J. Umrigar, 《快速半随机热浴组态相互作用》。J. Chem. Phys. **149**, 214110 (2018)。9. S. Battaglia, I. F. Galván, R. Lindh, 《多组态量子化学：CASPT2方法》。理论与计算光化学：基础、方法、应用及与实验方法的协同作用。C. García-Iriepa、M. Marazzi 编，第5章，135-162，爱思唯尔公司 (2023)。10. Y. Zhang, X. Zhang, J. Sun, H. Lin, Y. Huang, D. Lv, X. Yuan, 《量子分子系统的量子算法：综述》。WIREs Comput. Mol. Sci. **15**, e70020 (2025)。11. S. Hariharan, S. Kinge, L. Visscher, 《利用量子计算机模拟多相催化：学术界与产业界的视角》。J. Chem. Inf. Model. **65**, 472−511 (2025)。12. K. Kanno, M. Kohda, R. Imai, S. Koh, K. Mitarai, W. Mizukami, Y. O. Nakagawa, 《量子选定组态相互作用：对量子计算机选定子空间中的哈密顿量进行经典对角化》。arXiv: 2302.11320 [量子物理] (2023)。13. J. Robledo-Moreno, M. Motta, H. Haas, A. Javadi-Abhari, P. Jurcevic, W. Kirby, S. Martiel, K. Sharma, S. Sharma, T. Shirakawa, I. Sitdikov, R.-Y. Sun, K. J. Sung, M. Takita, M. C. Tran, S. Yunoki, A. Mezzacapo, 《在量子中心型超级计算机上实现超越精确对角化规模的化学计算》。Sci. Adv. **11**, eadu9991 (2025)。14. E. R. Davidson, 《迭代计算大型实对称矩阵的若干最低特征值及相应特征向量》。J. Comp. Phys. **17**, 87-94 (1975)。15. B. Liu, 《同时扩展法：迭代求解大型实对称矩阵的若干最低特征值及相应特征向量》。技术报告 LBL-8158，劳伦斯伯克利实验室，加利福尼亚大学伯克利分校，49-53 (1978)

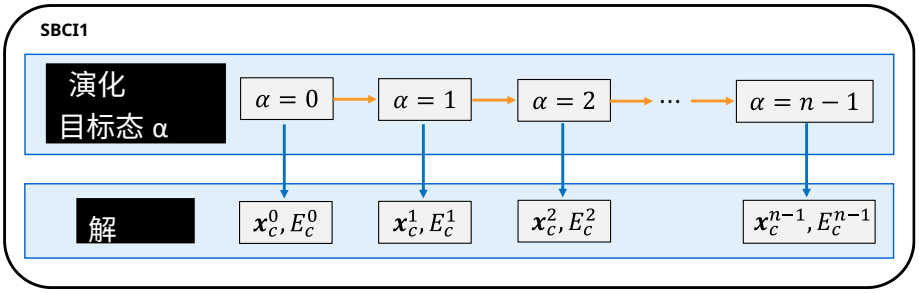
.

16. J. Olsen, P. Jørgensen, J. Simmons, 《全组态相互作用（FCI）计算突破十亿规模》。Chem. Phys. Lett. 169, 463-472 (1990)。17. J. H. van Lenthe, P. Pulay, 《Davidson 特征向量算法的节省空间改进》。J. Comp. Chem. 11, 1164-1168 (1990)。18. J. M. Bofill, J. M. Anglada, 《关于在组态相互作用特征值问题中使用三项递推法的几点说明》。Chem. Phys. 183, 19-26 (1994)。19. A. V. Knyazev, 《迈向最优预条件特征值求解器：局部最优块预条件共轭梯度法》。《SIAM科学计算杂志》23, 517–541 (2001)。20. T. Nottoli, I. Giannì, A. Levitt, F. Lipparini, 《用于量子化学大型特征值问题的局部最优块预条件共轭梯度法：稳健的开源实现》。Theor. Chem. Acc. 142, 69 (2023)。21. N. Mohseni, P. L. McMahon, T. Byrnes, 《作为组合优化问题硬件求解器的伊辛机》。《自然综述：物理》4, 363–379 (2022)。22. H. Goto, K. Tatsumura, A. R. Dixon, 《通过模拟非线性哈密顿系统中的绝热分岔进行组合优化》。Sci. Adv. 5, eaav2372 (2019)。23. H. Goto, K. Endo, M. Suzuki, Y. Sakai, T. Kanao, Y. Hamakawa, R. Hidaka, M. Yamasaki, K. Tatsumura, 《基于经典力学的高性能组合优化》。Sci. Adv. 7, eabe7953 (2021)。24. H. Goto, R. Hidaka, K. Tatsumura, 《利用混沌边缘进行组合优化》。arXiv: 2508.17655 [量子物理] (2025)。25. T. Kanao, H. Goto, 《热涨落辅助的模拟分岔》。《自然通讯：物理》5, 153 2022( )。26. T. Kanao, H. Goto, 《用于高阶代价函数的模拟分岔》。《应用物理快报》16, 014501 (2023)。27. K. Tatsumura, M. Yamasaki, H. Goto, 《利用多芯片架构扩展模拟分岔伊辛机》。《自然电子学》4, 208–217 (2021)。28. H. Obata, T. Nabetani, H. Goto, K. Tatsumura, 《利用模拟分岔机对第五代移动通信无线资源分配进行超高速优化》。IEEE无线通信与网络会议 01-06 (2024)。29. B. Leimkuhler, S. Reich, 《模拟哈密顿动力学》（剑桥大学出版社，剑桥，2004）。30. R. Xia, T. Bian, S. Kais, 《电子结构计算与伊辛哈密顿量》。《物理化学杂志B辑》122, 3384−3395 (2018)。31. S. N. Genin, I. G. Ryabinkin, A. F. Izmaylov, 《量子退火机上的量子化学》。arXiv:1901.04715 (2019)。32. A. Teplukhin, B. K. Kendrick, S. Tretiak, 《在 D-Wave 量子退火机上通过直接对角化进行电子结构计算》。《科学报告》10, 20753 (2020)。33. G. K.-L. Chan, S. Sharma, 《量子化学中的密度矩阵重整化群》。《物理化学年度评论》62, 465–481 (2011)。34. N. S. Blunt, S. D. Smart, G. H. Booth, A. Alavi1, 《全组态相互作用量子蒙特卡罗中的激发态方法》。J. Chem. Phys. 143, 134117 (2015)。35. R. Car, M. Parrinello, 《分子动力学与密度泛函理论的统一方法》。《物理评论快报》55, 2471-2474 (1985)。36. D. Marx, 《从头算分子动力学：基础理论与先进方法》, 剑桥大学出版社 (2009)。

37. Z. Liu、L. E. Carter 和 E. A. Carter，《Na_2 和 Na_3 的全组态相互作用分子动力学》，J. Phys. Chem. **99**, 4355–4359 (1995). 38. E. A. A. Jarvis、E. Fattal、A. J. R. da Silva、E. A. Carter，《通过从头算分子动力学表征光电离中间体》，J. Phys. Chem. **A 104**, 2333-2340 (2000). 39. I. Štich、R. Car、M. Parrinello、S. Baroni，《能量泛函的共轭梯度最小化：一种电子结构计算新方法》，Phys. Rev. **B 39**, 4997–5004 (1989). 40. M. P. Teter、M. C. Payne、D. C. Allan，《大系统薛定谔方程的求解》，Phys. Rev. **B 40**, 12255–12263 (1989). 41. F. Tassone、F. Mauri、R. Car，《从头算分子动力学模拟与电子结构计算的加速方案》，Phys. Rev. **B 50**, 10561–10573 (1994). 42. Q. Sun、T. C. Berkelbach、N. S. Blunt、G. H. Booth、S. Guo、Z. Li、J. Liu、J. D. Mc Clain、E. R. Sayfutyarova、S. Sharma、S. Wouters、G. K.-L. Chan，《PySCF：基于Python的化学模拟框架》，WIREs Comput. Mol. Sci. **8**, e1340 (2018). 43. H. Koch、O. Christiansen、P. Jørgensen、J. Olsen，《在全组态相互作用及耦合簇模型CCS、CC2、CCSD和CC3的层级框架下，BH、一氢化硼、CH_2 和氖的激发能》，Chem. Phys. Lett. **244**, 75-82 (1995). 44. O. Christiansen、H. Koch、P. Jørgensen、J. Olsen，《在全组态相互作用和耦合簇理论下，H_2O、N_2 和C_2 的激发能》，Chem. Phys. Lett. **256**, 185-194 (1996). 45. J. Olsen、P. Jørgensen、H. Koch、A. Balkova、R. J. Bartlett，《采用含极化函数的价层双ζ基组，对水进行全组态相互作用和先进的相关计算》，J. Chem. Phys. **104**, 8007 (1996). 46. H. Larsen、J. Olsen、P. Jørgensen、O. Christiansen，《对N_2最低单重态能量面的耦合簇模型进行全组态相互作用基准测试》，J. Chem. Phys. **113**, 6677–6686 (2000). 47. H. Larsen、K. Hald、J. Olsen、P. Jørgensen，《全组态相互作用与耦合簇理论中的三重态激发能》，J. Chem. Phys. **115**, 3015–3020 (2001). 48. L. Thøgersen、J. Olsen，《CN和CN^-的耦合簇与全组态相互作用研究》，Chem. Phys. Lett. **393**, 36–43 (2004). 49. J. W. Krogh、J. Olsen，《N_2 分子的一般耦合簇研究》，Chem. Phys. Lett. **344**, 578–586 (2001). 50. P. J. Knowles、N. C. Handy，《一种新的基于行列式的全组态相互作用方法》，Chem. Phys. Lett. **111**, 315-321 (1984). 51. A. Szabo、N. S. Ostlund，《现代量子化学：高级电子结构理论导论，》修订版第一版。（麦格劳-希尔出版公司，纽约，1989年）。

致谢： 感谢 Y. Kaneko、M. Watabiki、M. Iwasaki、K. Tatsumura、R. Hidaka、Y. Sakai、H. Chono 和 K. Ku
见与支持。

A



B

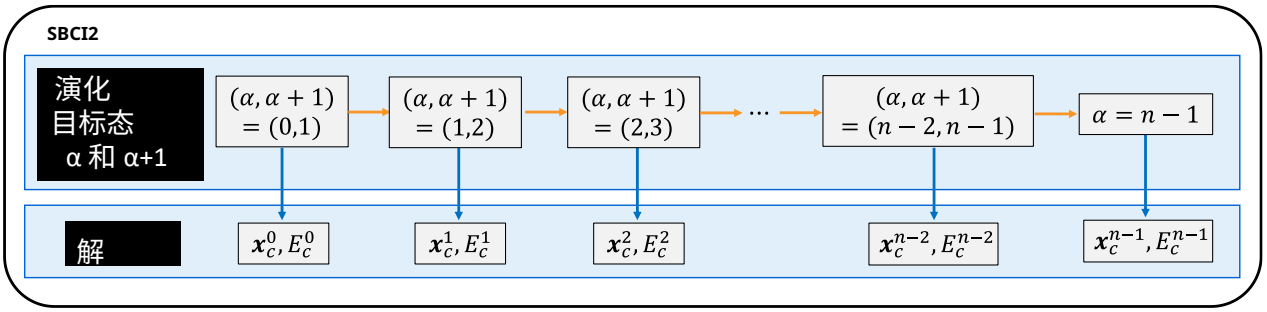
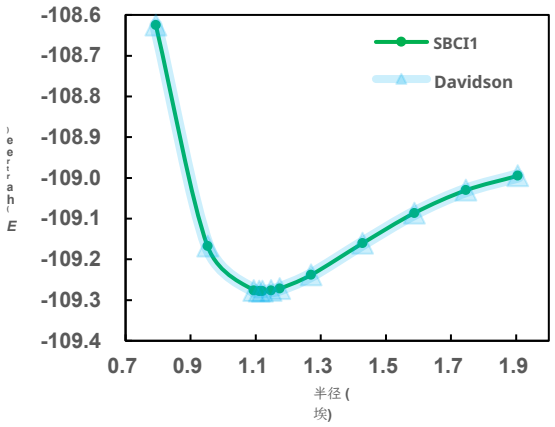
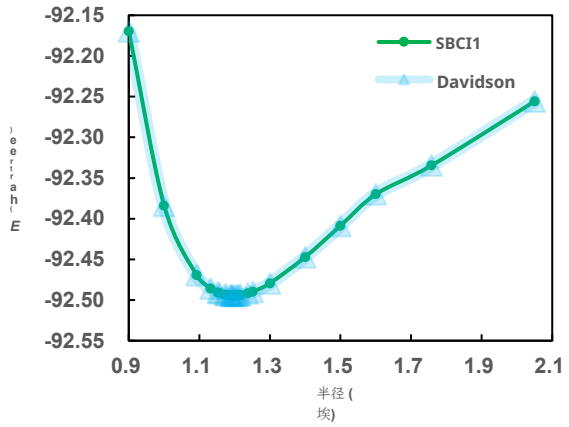


图1. 使用 SBCI1 和 SBCI2 获取最低n 态的过程。 **(A)** 在 SBCI1 中，逐次计算一个目标态 α，以求得从态 0 到态 $n-1$的 n 态。索引 α 从 0 开始逐一递增至 $n-1$。收敛后，得到其特征值 E_c^α 和特征向量 $\boldsymbol{x}_c^\alpha$。**(B)** 在 SBCI2 中，同时计算一对态 $(\alpha, \alpha+1)$。索引 α 从 0 开始逐一递增至 $n-2$。态 α收敛后，得到其特征值 E_c^α 和特征向量 $\boldsymbol{x}_c^\alpha$，随后继续计算下一对态。对于最高态 $(\alpha = n-1)$，该过程切换至 SBCI1，并计算单个态。

A



E



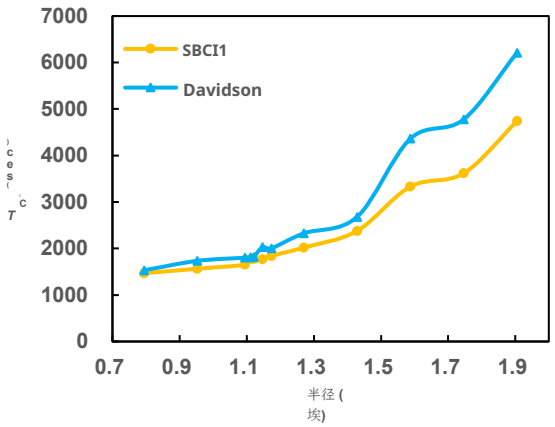
B

半径 (埃)	E_SBCI1	Δ能量(SB - Dv)	能量_参考值 (*46*)
0.793765812	-108.6247012336	2.4×10^{-10}	-108.624700
1.120797327	-109.2783389661	-1.0×10^{-9}	-109.278339
1.905037950	-108.9949057215	-2.9×10^{-9}	-108.994810

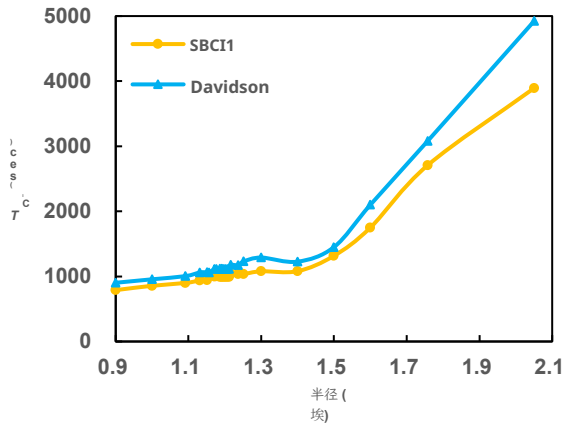
F

半径 (埃)	E_SBCI1	Δ能量(SB - Dv)	能量_参考值 (*48*)
0.9	-92.1697317616	-2.3×10^{-11}	-92.169732
1.1969	-92.4944493565	-1.1×10^{-9}	-92.494449358
2.05065	-92.2556694134	9.5×10^{-9}	-92.255688

C



G



D

半径 (埃)	T_{CI} (秒)	
	SBCI1	Davidson
0.793765812	1466	1530
1.120797327	1773	1820
1.905037950	4738	6209

H

半径(埃)	时间$_{CI}$ (秒)	
	SBCI1	Davidson
0.9	791	905
1.1969	992	1119
2.05065	3895	4927

图 2. SBCI1 计算的基态全组态相互作用势能曲线和执行时间。(A) SBCI1 和 Davidson 方法计算的 N_2 在键长为 *R* 时的基态全组态相互作用势能 能量。**(B)** 在 (A) 中具有代表性的键长下，SBCI1 计算的全组态相互作用总能量 能量_（哈特里）。Δ能量(SB - Dv)（哈特里）表示 SBCI1 的 能量_ 与使用 PySCF 的 Davidson 方法计算的能量之差。能量_参考值（哈特里）为文献中的能量（*46*）。**(碳)** SBCI1 和 Davidson 方法计算的组态相互作用执行时间 时间$_{CI}$。**(D)** 在 (C) 中具有代表性的键长下的 时间$_{CI}$。**(能量–氢)** 氰基的类似结果。

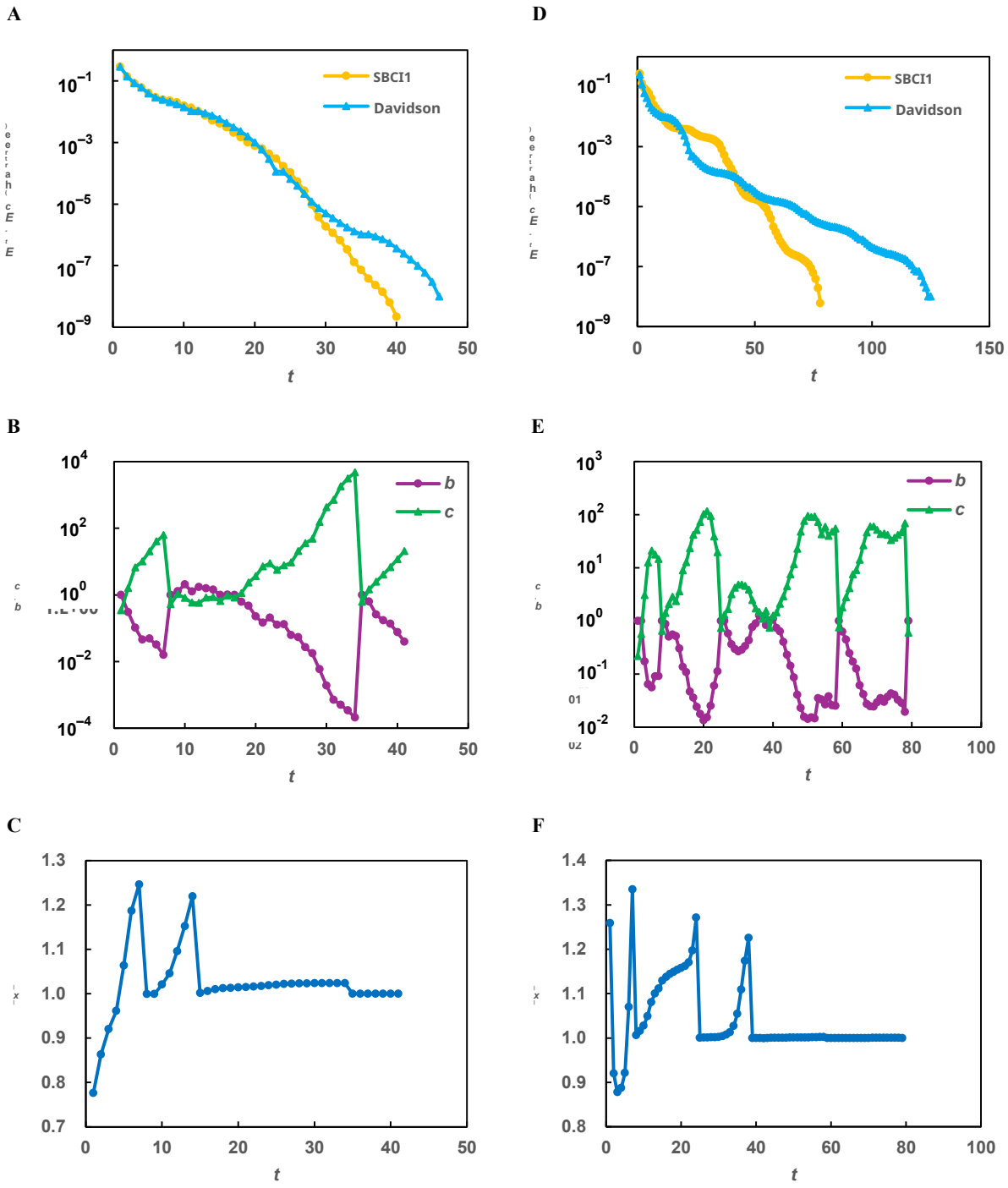
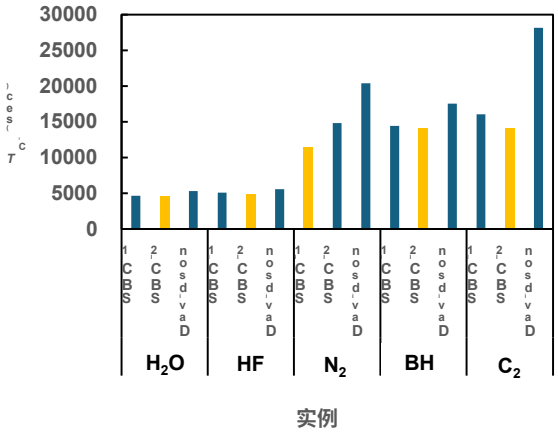


图 3. SBCI1 中全组态相互作用基态能量与参数的时间演化。（**A**）在每个步骤 t，由 SBCI1 和 Davidson 方法得到的 N_2 在 R= 1.905037950 埃处基态的残余能量 $E_t - E_c$。（**B**）（A）中每个步骤 t 的 SBCI1 参数 b_t^α、c_t^α。（**C**）（A）中每个步骤 t 的 SBCI1 波函数 $|\boldsymbol{x}_t^\alpha|$ $(\alpha = 0)$ 的范数。（**D–F**）氰基在 R= 2.05065 埃处的类似结果。

A

实例		N_{det}	T_{CI} (秒)			内存（GB）		
			SBCI1	SBCI2	Davidson	SBCI1	SBCI2	Davidson
H_2O	C_{2v}, A_1, S_z=0, n=4	5.6×10^8	4683	4534	5336	38	48	73
HF	C_{2v}, A_2, S_z=1, n=3	7.6×10^8	5109	4813	5571	46	56	77
N_2	$D_{\infty h}$, E_{2uy}, S_z=0, n=4	4.3×10^9	11355	14843	20375	212	246	609
BH	$D_{\infty h}$, E_{1x}, S_z=0, n=6	2.0×10^8	14451	14068	17553	21	24	37
C_2	$D_{\infty h}$, 能量^2g_x, S_z=0, 电子数=5	2.2×10^9	16059	14077	28135	122	133	359

B



C

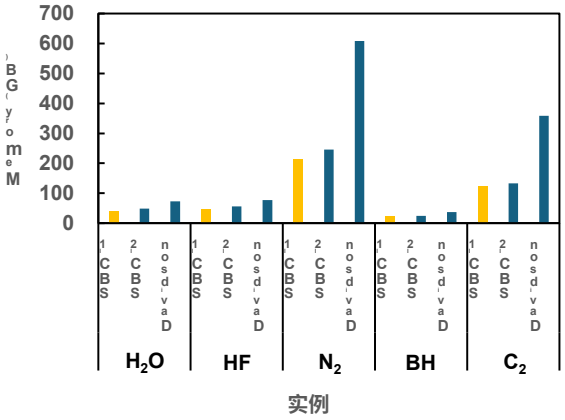


图 4. SBCI1 和 SBCI2 对激发态的性能。(A) CI 的执行时间，T_{CI} (秒)，以及 SBCI2 和 Davidson 方法在每个实例中占用的内存（GB）。N_{det} 是行列式的数量。**(B)** 每个实例的T_{CI} (秒)，以及实例占用的内存（GB）。

表1. SBCI2 得到的激发态能量。S^2 是自旋算符平方的期望值。E_SBCI2（哈特里）是使用 SBCI2 得到的全组态相互作用总能量。 ΔE（SBCI2-Davidson）（哈特里）表示使用 PySCF 的 Davidson 方法计算的能量与E_SBCI2 相减所得的差值。ΔEex_SBCI2 和 ΔEex¯ref（HF 为电子伏特，其他为哈特里）分别是 SBCI2 得到的激发能和文献中的激发能（*43*、*44*、*47*）。

氢$_2$氧 碳$_{2v}$, A_1, S_z=0					
态	S^2	能量 SBCI2_	Δ能量（SBCI2 - Davidson）	Δ能量$_{ex}$ SBCI2_	Δ能量$_{ex}$_参考值 (*44*)
0	0	-76.2582080336	-2.9×10^{-11}		
1	2	-75.9112617436	4.0×10^{-9}	0.346946	0.3470
2	0	-75.8953399376	3.0×10^{-9}	0.362868	0.3629
3	2	-75.8603984356	7.9×10^{-10}	0.397810	0.3978
氟化氢 碳$_{2v}$, A_2, S_z=1					
态	S^2	E_SBCI2	Δ能量(SBCI2 - Davidson)	Δ能量$_{ex}$_SBCI2 (电子伏特)	Δ能量$_{ex}$_参考值 (电子伏特) (*47*)
0	2	-99.7155815109	4.6×10^{-10}	14.926315	14.926
1	2	-99.7037231002	8.5×10^{-10}	15.248998	15.249
N_2 $D_{\infty h}$，能量$_{2uy}$，S_z=0					
态	S^2	E_SBCI2	Δ能量(SBCI2 - Davidson)	ΔE_{ex}_SBCI2	Δ能量$_{ex}$_参考值 (*44,47*)
0	2	-108.9386467449	1.1×10^{-10}	0.337881	0.3379
1	2	-108.9090538486	-6.4×10^{-10}	0.367474	0.3675
2	0	-108.8969563845	-1.1×10^{-9}	0.379571	0.3796
3	0	-108.8826358743	3.2×10^{-10}	0.393892	0.3939
一氢化硼 $D_{\infty h}$，能量$_{1x}$，S_z=0					
态	S^2	能量 SBCI2_	Δ能量(SBCI2 - Davidson)	Δ能量$_{ex}$ SBCI2_	Δ能量$_{ex}$_参考值 (*43*)
0	2	-25.1715009671	8.0×10^{-12}	0.048245	
1	0	-25.1115701820	7.0×10^{-12}	0.108175	0.1082
2	2	-24.9474437944	2.1×10^{-11}	0.272302	
3	0	-24.9449962395	4.4×10^{-11}	0.274749	0.2744
4	2	-24.9287051806	9.4×10^{-11}	0.291040	
5	0	-24.9170020586	-4.2×10^{-11}	0.302744	0.3028
碳$_2$ $D_{\infty h}$，能量$_{2gx}$，S_z=0					
态	S^2	能量 SBCI2_	Δ能量(SBCI2 - Davidson)	Δ能量$_{ex}$ SBCI2_	Δ能量$_{ex}$_参考值 (*44*)
0	0	-75.7302097784	1.5×10^{-9}		
1	0	-75.6459483736	2.9×10^{-9}	0.084261	0.08426

补充文本

S1. SBCI1 的详细信息

S1.1 SBCI1 的初始试探向量

考虑确定分子电子哈密顿量 H 的最低 n 个特征值及相应特征向量这一任务。为构造初始试探向量，我们选取对应于 H 最小 n 个对角元的 n 个斯莱特行列式，并准备相应的向量 $\boldsymbol{x}_{-1}^{i}$（$i = 0, \ldots, n-1$）。随后对这些向量进行 Gram-Schmidt正交归一化，以验证其线性无关性。如果某个向量减去其在已选基上的投影后，所得向量的范数低于 1.0×10^{-14}，则排除相应的斯莱特行列式。然后，我们准备

$$\boldsymbol{X}_{-1}^{i} = H\boldsymbol{x}_{-1}^{i} \tag{S1}$$

利用在子空间 $\{\boldsymbol{x}_{-1}^{i}\}$ 内对 H 进行对角化所得的特征向量 U_0，我们准备

$$\boldsymbol{x}_0^{\alpha} = \sum_{i} U_0^{i,\alpha} \boldsymbol{x}_{-1}^{i} \tag{S2}$$

作为初始试探向量，并且我们准备

$$\boldsymbol{X}_0^{\alpha} = H\boldsymbol{x}_0^{\alpha} = \sum_{i} U_0^{i,\alpha} \boldsymbol{X}_{-1}^{i} \tag{S3}$$

我们还存储相应的特征值 E_0^i。我们使用$\{\boldsymbol{x}_0^0\}(\alpha = 0)$作为基态的初始试探向量。对于激发态（$\alpha \geq 1$），可以将$\boldsymbol{x}_0^{\alpha}$ 与先前确定的向量 $\boldsymbol{x}_c^i(i = 0 \sim \alpha - 1)$正交化，并将其用作初始试探向量；不过，在本研究中，我们采用了《补充材料》S1.4 节所述的方法。

S1.2 SBCI1 的第一个更新步骤

最初，我们设定 $\boldsymbol{y}_0^{\alpha} = \mathbf{0}$ $\boldsymbol{x}_1^{\alpha} = \boldsymbol{x}_0^{\alpha} -$。根据公式 11，更新公式为，其中我们令 $b_0^{\alpha} c_0^{\alpha} \boldsymbol{z}_0^{\alpha}$ b，而 $c_0^{\alpha} = 1$ 则待定。如果 α 对应于激发态，那么为了将 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha}$ $\boldsymbol{x}_c^i$ 与先前得到的低态向量（$i =$ 0, ..., $\alpha - 1$）正交化，我们准备

$$\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime} = \boldsymbol{x}_0^{\alpha} - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \left(\boldsymbol{x}_c^{iT} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha}\right) \tag{S4}$$

$$\boldsymbol{X}_0^{\alpha\prime} = \boldsymbol{X}_0^{\alpha} - \sum_{i=0}^{\alpha-1} E_c^i \boldsymbol{x}_c^i \left(\boldsymbol{x}_c^{iT} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha}\right) \tag{S5}$$

其中，E_c^i 是态 i的特征值。将 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime}$归一化后，我们得到

$$\boldsymbol{x}_0^{\alpha} = \frac{\boldsymbol{x}_0^{\alpha'}}{\sqrt{\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime T} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime}}} \tag{S6}$$

$$\boldsymbol{X}_0^{\alpha} = \frac{\boldsymbol{X}_0^{\alpha'}}{\sqrt{\boldsymbol{x}_0^{\alpha' T} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha'}}} \tag{S7}$$

构造一个预条件残差向量；如果 α 对应于激发态，则按照以下方式将其与先前获得的低态向量正交化：

$$\boldsymbol{z}_0^{\alpha} = \left(1 - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \boldsymbol{x}_c^{iT}\right)(D - E^0 I)^{-1}(H - E_0^{\alpha} I)\boldsymbol{x}_0^{\alpha} \tag{S8}$$

我们准备

$$\boldsymbol{Z}_0^{\alpha} = H\boldsymbol{z}_0^{\alpha} \tag{S9}$$

接下来，使用格拉姆-施密特过程，将向量 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{z}_0^{\alpha}$ 分别变换为标准正交基向量 $\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha}$ 和 $\bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha}$，如下所示：

$$\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha} = \boldsymbol{x}_0^{\alpha} \tag{S10}$$

$$\bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha} = \frac{\boldsymbol{z}_0^{\alpha} - (\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha T}\boldsymbol{z}_0^{\alpha})\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha}}{|\boldsymbol{z}_0^{\alpha} - (\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha T}\boldsymbol{z}_0^{\alpha})\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha}|} = B_{\mathrm{z}}\boldsymbol{z}_0^{\alpha} + B_{\mathrm{x}}\boldsymbol{x}_0^{\alpha} \tag{S11}$$

其中

$$B_z = \frac{1}{\sqrt{N_{zz} - N_{xz}^2}} \tag{S12}$$

$$B_x = -N_{xz}B_z \tag{S13}$$

向量的内积表示为 $N_{\mathrm{zz}} = \boldsymbol{z}_0^{\alpha T}\boldsymbol{z}_0^{\alpha}$。表示

子空间 $\{\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha}, \bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha}\}$中哈密顿量 H 的矩阵 $\bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha}$如下所示：

$$V_0 = \begin{pmatrix} \bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha} & \bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha} \\ \bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha} & \bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha} \end{pmatrix} \tag{S14}$$

$$\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha} = H_{xx} \tag{S15a}$$

$$\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha} = \bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha} = B_x H_{xx} + B_z H_{xz} \tag{S15b}$$

$$\bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha} = B_x^2 H_{xx} + B_z^2 H_{zz} + 2B_x B_z H_{xz} \tag{S15c}$$

其中，矩阵元表示为 $H_{xx} = \boldsymbol{x}_0\ H\boldsymbol{x}_0$。矩阵 V_0 的最低特征值记为 E_1^{α}，对应的特征向量 $\boldsymbol{v}$ 表示如下：

$$\boldsymbol{v} = v_x\bar{\boldsymbol{x}}_0^{\alpha} + v_z\bar{\boldsymbol{z}}_0^{\alpha} \tag{S16}$$

将方程 S10 和 S11 代入方程 S16，可得

$$\begin{aligned}\boldsymbol{v} &= v_x\boldsymbol{x}_0^{\alpha} + v_z(B_z\boldsymbol{z}_0^{\alpha} + B_x\boldsymbol{x}_0^{\alpha}) \\ &= (v_{\mathrm{x}} + v_{\mathrm{z}}B_{\mathrm{x}})\boldsymbol{x}_0^{\alpha} + v_{\mathrm{z}}B_{\mathrm{z}}\boldsymbol{z}_0^{\alpha}\end{aligned} \tag{S17}$$

另一方面，根据方程 10 和 11，更新公式如下：

$$\boldsymbol{x}_1^{\alpha} = \boldsymbol{x}_0^{\alpha} - c_0^{\alpha}\boldsymbol{z}_0^{\alpha} \tag{S18}$$

$\boldsymbol{x}_1^{\alpha}$ 应与 $\boldsymbol{v}$平行，这一条件可表示为：

$$\boldsymbol{x}_1^{\alpha} = k_0^{\alpha}\boldsymbol{v} \tag{S19}$$

将方程 S18 代入方程 S19 的左侧，并将方程 S17 代入方程 S19 的右侧，可得以下恒等式：

$$\boldsymbol{x}_0^{\alpha} - c_0^{\alpha}\boldsymbol{z}_0^{\alpha} = k_0^{\alpha}(v_x + v_z B_x)\boldsymbol{x}_0^{\alpha} + k_0^{\alpha}v_z B_z\boldsymbol{z}_0^{\alpha} \tag{S20}$$

根据方程 S20 两边相等，可得：

$$1 = k_0^\alpha (v_x + v_z B_x) \tag{S21}$$
$$-c_0^\alpha = k_0^\alpha v_z B_z \tag{S22}$$

解方程 S21 得到 k_0^α

$$k_0^\alpha = \frac{1}{v_x + v_z B_x} \tag{S23}$$

将方程 S23 代入方程 S22 得到

$$c_0^\alpha = -\frac{v_z B_z}{v_x + v_z B_x} \tag{S24}$$

现在，我们可以按如下方式进行更新：

$$\boldsymbol{y}_1^\alpha = -c_0^\alpha \boldsymbol{z}_0^\alpha \tag{S25}$$
$$\boldsymbol{Y}_1^\alpha = H\boldsymbol{y}_1^\alpha = -c_0^\alpha \boldsymbol{Z}_0^\alpha \tag{S26}$$
$$\boldsymbol{x}_1^\alpha = \boldsymbol{x}_0^\alpha + \boldsymbol{y}_1^\alpha \tag{S27}$$
$$\boldsymbol{X}_1^\alpha = H\boldsymbol{x}_1^\alpha = \boldsymbol{X}_0^\alpha + \boldsymbol{Y}_1^\alpha \tag{S28}$$

随后，按如下方式构造残差向量：d f ll

$$\boldsymbol{z}'^\alpha_1 = \frac{1}{k_0^\alpha}(H - E_1^\alpha I)\boldsymbol{x}_1^\alpha \tag{S29}$$

如果收敛判据

$$|E_1^\alpha - E_0^\alpha| < \varepsilon_0 \quad \text{and} \quad |\boldsymbol{z}'^\alpha_1| < r_0 \tag{S30}$$

满足，则将 $\boldsymbol{x}_1^\alpha$ 归一化并存储为 $\boldsymbol{x}_c^\alpha$。将 E_1^α 存储为 E_c^α，并终止态 α 的求解过程。如果未达到收敛，则按照 S1.3 节所述继续该过程。本研究中，如果不使用冻结核=No、$\varepsilon_0 = 10^{-10}$ 哈特里和 $r_0 = 10^{-5}$。如果使用冻结核=Yes、$\varepsilon_0 = 10^{-8}$ 哈特里和 $r_0 = 10^{-4}$。

S1.3 SBCI1 的以下更新步骤

考虑时间步长 $t(\geq 1)$。假设已获得 $\boldsymbol{x}_t^\alpha, \boldsymbol{X}_t^\alpha (= H\boldsymbol{x}_t^\alpha), \boldsymbol{y}_t^\alpha, \boldsymbol{Y}_t^\alpha (= H\boldsymbol{y}_t^\alpha)$ 和 $\boldsymbol{z}'^\alpha_t$。构造一个预条件残差向量；若 α 对应于激发态，则按照以下方式将其与此前获得的低态向量正交化：

$$\boldsymbol{z}_t^\alpha = \left(1 - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \boldsymbol{x}_c^{iT}\right)(D - E^0 I)^{-1}\boldsymbol{z}_t'^\alpha \tag{S31}$$

我们准备

$$\boldsymbol{Z}_t^\alpha = H\boldsymbol{z}_t^\alpha \tag{S32}$$

接下来，使用格拉姆-施密特过程将向量 $\boldsymbol{x}_t^\alpha$、$\boldsymbol{y}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{z}_t^\alpha$ 分别转换为标准正交基向量 $\bar{\boldsymbol{x}}_t^\alpha$、$\bar{\boldsymbol{y}}_t^\alpha$ 和 $\bar{\boldsymbol{z}}_t^\alpha$，如下所示：

$$\bar{\boldsymbol{x}}_t^\alpha = \frac{\boldsymbol{x}_t^\alpha}{|\boldsymbol{x}_t^\alpha|} = A_x \boldsymbol{x}_t^\alpha \tag{S33}$$
$$A_x = \frac{1}{|\boldsymbol{x}_t^\alpha|} = \frac{1}{\sqrt{N_{xx}}} \tag{S34}$$

$$\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha} = \frac{\boldsymbol{y}_t^{\alpha} - (\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha T}\boldsymbol{y}_t^{\alpha})\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha}}{|\boldsymbol{y}_t^{\alpha} - (\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha T}\boldsymbol{y}_t^{\alpha})\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha}|} = B_y\boldsymbol{y}_t^{\alpha} + B_x\boldsymbol{x}_t^{\alpha} \tag{S35}$$

$$B_y = \frac{1}{\sqrt{N_{yy} - \frac{N_{xy}^2}{N_{xx}}}} \tag{S36}$$

$$B_x = -\frac{N_{xy}}{N_{xx}}B_y \tag{S37}$$

$$\bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha} = \frac{\boldsymbol{z}_t^{\alpha} - (\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha T}\boldsymbol{z}_t^{\alpha})\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha} - (\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha})\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha}}{|\boldsymbol{z}_t^{\alpha} - (\boldsymbol{z}_t^{\alpha})\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha} - (\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha T}\boldsymbol{z}_t^{\alpha})\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha}|} = C_z\boldsymbol{z}_t^{\alpha} + C_x\boldsymbol{x}_t^{\alpha} + C_y\boldsymbol{y}_t^{\alpha} \tag{S38}$$

$$\mathrm{C_z} = \frac{1}{\sqrt{N_{zz} - \frac{N_{xz}^2}{N_{xx}} - P^2}} \tag{S39}$$

$$C_y = -PB_yC_z \tag{S40}$$

$$C_x = -\left(\frac{N_{xz}}{N_{xx}} + PB_x\right)C_z \tag{S41}$$

$$P = B_xN_{xz} + B_yN_{zy} \tag{S42}$$

表示子空间 $\{\bar{\boldsymbol{x}}_{\mathrm{t}}{}^{\alpha}$、$\bar{\boldsymbol{y}}_{\mathrm{t}}{}^{\alpha}$、$\bar{\boldsymbol{z}}_{\mathrm{t}}{}^{\alpha}\}$ 中哈密顿量 H 的 3×3 矩阵 V_t 如下：

$$V_t = \begin{pmatrix} \bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha} & \bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha} & \bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha} \\ \bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha} & \bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha} & \bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha} \\ \bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha} & \bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha} & \bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha} \end{pmatrix} \tag{S43}$$

$$\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha} = A_x^2H_{xx} \tag{S44a}$$

$$\begin{aligned} \bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha} &= \bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha} \\ &= A_x\boldsymbol{x}_t^{\alpha T}H(B_y\boldsymbol{y}_t^{\alpha} + B_x\boldsymbol{x}_t^{\alpha}) \\ &= A_x(B_xH_{xx} + B_yH_{xy}) \end{aligned} \tag{S44b}$$

$$\begin{aligned} \bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha} &= \bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha} \\ &= A_{\mathrm{x}}\boldsymbol{x}_t^{\alpha T}H(C_z\boldsymbol{z}_t^{\alpha} + C_x\boldsymbol{x}_t^{\alpha} + C_y\boldsymbol{y}_t^{\alpha}) \\ &= A_x(C_xH_{xx} + C_yH_{xy} + C_zH_{xz}) \end{aligned} \tag{S44c}$$

$$\begin{aligned} \bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha} &= (B_y\boldsymbol{y}_t^{\alpha T} + B_x\boldsymbol{x}_t^{\alpha T})H(B_y\boldsymbol{y}_t^{\alpha} + B_x\boldsymbol{x}_t^{\alpha}) \\ &= B_x^2H_{xx} + B_y^2H_{yy} + 2B_xB_yH_{xy} \end{aligned} \tag{S44d}$$

$$\begin{aligned} \bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha} &= \bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha T}H\bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha} \\ &= (B_y\boldsymbol{y}_t^{\alpha T} + B_x\boldsymbol{x}_t^{\alpha T})H(C_z\boldsymbol{z}_t^{\alpha} + C_x\boldsymbol{x}_t^{\alpha} + C_y\boldsymbol{y}_t^{\alpha}) \\ &= B_x(C_xH_{xx} + C_yH_{xy} + C_zH_{xz}) + B_y(C_xH_{xy} + C_yH_{\ yy} + C_zH_{yz}) \end{aligned} \tag{S44e}$$

$$\bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha T} H \bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha} = \left(C_z \boldsymbol{z}_t^{\alpha T} + C_x \boldsymbol{x}_t^{\alpha T} + C_y \boldsymbol{y}_t^{\alpha T}\right) H \left(C_z \boldsymbol{z}_t^{\alpha} + C_x \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + C_y \boldsymbol{y}_t^{\alpha}\right)$$
$$= C_x^2 H_{xx} + C_y^2 H_{yy} + C_z^2 H_{zz} + 2C_x C_y H_{xy} + 2C_x C_z H_{xz} + 2C_y C_z H_{yz} \quad \text{(S44f)}$$

矩阵 V_t 的最低特征值记为 E_{t+1}，对应的特征向量${}^{\alpha}\boldsymbol{v}$ 表示如下：

$$\boldsymbol{v} = v_x \bar{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha} + v_y \bar{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha} + v_z \bar{\boldsymbol{z}}_t^{\alpha} \quad \text{(S45)}$$

将公式 S33、S35 和 S38 代入公式 S45，得到

$$\boldsymbol{v} = v_x A_x \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + v_y \left(B_y \boldsymbol{y}_t^{\alpha} + B_x \boldsymbol{x}_t^{\alpha}\right) + v_z \left(C_z \boldsymbol{z}_t^{\alpha} + C_x \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + C_y \boldsymbol{y}_t^{\alpha}\right)$$
$$= \left(v_x A_x + v_y B_x + v_z C_x\right) \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + \left(v_y B_y + v_z C_y\right) \boldsymbol{y}_t^{\alpha} + v_z C_z \boldsymbol{z}_t^{\alpha} \quad \text{(S46)}$$

另一方面，将公式 10 代入公式 11，可得更新公式如下：

$$\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha} \boldsymbol{y}_t^{\alpha} - b_t^{\alpha} c_t^{\alpha} \boldsymbol{z}_t^{\alpha} \quad \text{(S47)}$$

$\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}$ 应与 $\boldsymbol{v}$ 平行，该条件可表示如下：

$$\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} = k_t^{\alpha} \boldsymbol{v} \quad \text{(S48)}$$

将公式 S47 代入公式 8 的左侧，并将公式 S46 代入公式 S48 的右侧，可得以下恒等式：

$$\boldsymbol{x}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha} \boldsymbol{y}_t^{\alpha} - b_t^{\alpha} c_t^{\alpha} \boldsymbol{z}_t^{\alpha} = k_t^{\alpha} (v_x A_x + v_y B_x + v_z C_x) \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + k_t^{\alpha} (v_y B_y + v_z C_y) \boldsymbol{y}_t^{\alpha} + k_t^{\alpha} v_z C_z \boldsymbol{z}_t^{\alpha} \quad \text{(S49)}$$

由公式 S49 两侧相等可得：

$$1 = k_t^{\alpha} \left(v_x A_x + v_y B_x + v_z C_x\right) \quad \text{(S50)}$$
$$b_t^{\alpha} = k_t^{\alpha} \left(v_y B_y + v_z C_y\right) \quad \text{(S51)}$$
$$-b_t^{\alpha} c_t^{\alpha} = k_t^{\alpha} v_z C_z \quad \text{(S52)}$$

对 k_t^{α} 求解式 S50，得到

$$k_t^{\alpha} = \frac{1}{v_x A_x + v_y B_x + v_z C_x} \quad \text{(S53)}$$

将式 S53 代入式 S51，得到

$$b_t^{\alpha} = \frac{v_y B_y + v_z C_y}{v_x A_x + v_y B_x + v_z C_x} \quad \text{(S54)}$$

对 c_t^{α} 求解式 S52，并利用式 S53 和式 S54，我们得到

$$c_t^{\alpha} = -\frac{v_z C_z}{v_y B_y + v_z C_y} \quad \text{(S55)}$$

现在，我们可以按如下方式进行更新：

$$\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{y}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha} \boldsymbol{z}_t^{\alpha} \quad \text{(S56)}$$
$$\boldsymbol{Y}_{t+1}^{\alpha} = H \boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{Y}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha} \boldsymbol{Z}_t^{\alpha} \quad \text{(S57)}$$
$$\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha} \boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} \quad \text{(S58)}$$
$$\boldsymbol{X}_{t+1}^{\alpha} = H \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{X}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha} \boldsymbol{Y}_{t+1}^{\alpha} \quad \text{(S59)}$$

然后按如下方式构造残差向量：

$$\boldsymbol{z}'^{\alpha}_{t+1} = \frac{1}{k_t^{\alpha}} (H - E_{t+1}^{\alpha} I) \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} \quad \text{(S60)}$$

并且如果收敛判据

$$|E_{t+1}^{\alpha} - E_t^{\alpha}| < \varepsilon_0 \quad \text{and} \quad |\boldsymbol{z}'^{\alpha}_{t+1}| < r_0 \quad \text{(S61)}$$

若满足条件，则将 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}$ 归一化并存储为 $\boldsymbol{x}_c$。E_{t+1}^{α} 被作为 E_c^{α} 处理，并终止态 α 的求解过程。若未达到收敛，则继续执行该过程。在本

本研究中，若冻结核=否，则为 $\varepsilon_0 = 10^{-10}$ 哈特里和 $r_0 = 10^{-5}$。若冻结核=是，则为 $\varepsilon_0 = 10^{-8}$ 哈特里和 $r_0 = 10^{-4}$。

S1.4 SBCI1 激发态的初始试探向量

对于激发态 α 的初始试探向量，我们采用态 $\alpha - 1$ 收敛时获得的矩阵 V_0 （式 S14）或矩阵 V_t （式 S43）的第二低特征值对应的特征向量。该向量已与较低特征值对应的特征向量正交。

S1.5 SBCI1 的重新启动

如果未达到式 S30 或式 S61a 与式 61b 所定义的收敛判据，则对以下各项条件进行了评估：

$$\alpha > 0 \ \ and \ \ |b_t^\alpha| < b_{th} \quad and \quad |E_{t+1}^\alpha - E_t^\alpha| < \varepsilon_1 \tag{S62a}$$

$$|k_t^\alpha| = |\boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha| < x_{th1} \quad or \quad |k_t^\alpha| = |\boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha| > x_{th2} \tag{S62b}$$

$$|\boldsymbol{z}'^\alpha_{t+1}| > r_1 \quad and \quad t > 0 \tag{S62c}$$

如果式 S62a、S62b 或 S62c 中的任一条件成立，更新过程便会终止，并启动重新启动。在本研究中，阈值设定如下：$b_{th} = 10^{-2}, \varepsilon_1 = 10^{-7}$ 哈特里，$x_{th1} = 0.1, \ x_{th2} = 1.2, \ r_1 = 1$。达到迭代次数上限 max_cycle 时，也会触发重新启动。在本研究中，max_cycle=20。

S2 节：SBCI2 的详细内容

S2.1 SBCI2 更新规则的推导

考虑这样一个任务：确定分子的电子哈密顿量 H 的最低 n 个特征值及其对应的特征向量。为求得第 α 个特征向量及其特征值，在 SBCI2 框架内同时更新态 α 和态 $\alpha+1$。我们将与这两个态对应的经典哈密顿量定义为

$$H_{\mathrm{SBCI2}} = \sum_{i=\alpha}^{\alpha+1}\sum_{j=\alpha}^{\alpha+1}\frac{b_t^{i,j}}{2}\boldsymbol{y'}_t^{iT}M^{-1}\boldsymbol{y'}_t^{j} + \sum_{i=\alpha}^{\alpha+1}\frac{c_t^{i,i}}{2}\frac{\boldsymbol{x}_t^{iT}H\boldsymbol{x}_t^{i}}{\boldsymbol{x}_t^{iT}\boldsymbol{x}_t^{i}} + \sum_{i=\alpha}^{\alpha+1}\sum_{j=\alpha(i\neq j)}^{\alpha+1}\left(\frac{c_t^{i,j}}{2}\boldsymbol{x}_t^{iT}H\boldsymbol{x}_t^{j} + \frac{d_t^{i,j}}{2}\boldsymbol{x}_t^{iT}\boldsymbol{x}_t^{j} + \frac{a_t^{i,j}}{2}\boldsymbol{x}_t^{iT}M\boldsymbol{x}_t^{j}\right) \tag{12}$$

我们将 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha}$ 分别视为第 α 个和第 $\alpha+1$ 个特征向量的试探向量，而 $\boldsymbol{y'}_t^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{y'}_t^{\alpha+1}$ 则是该经典系统在时间 t的动量向量。$a_{t,}^{i,}{}^{j}$、$b_{t,}^{i,}{}^{j}$、$c_{t,}^{i,}{}^{j}$以及$d_t^{i,}{}^{j}$是时变参数。在式 12 中，$c_t^{i,}{}_2\,\boldsymbol{x}_t^{iT}H\boldsymbol{x}_t^{j}$ 项表示作为 H 特征向量的 $\boldsymbol{x}_t^{i}$ 和 $\boldsymbol{x}_t^{j}$ 之间的正交条件。$d_t^{i,}{}_2\,\boldsymbol{x}_t^{iT}\boldsymbol{x}_t^{j}$ 项表示基于 $\boldsymbol{x}_t^{i}$ 和 $\boldsymbol{x}_t^{j}$之间内积的正交条件，$a_t^{i,j}$ $\boldsymbol{x}_t^{iT}M\boldsymbol{x}_t^{j}$ 项表示基于 $\boldsymbol{x}_t^{i}$ 和 $\boldsymbol{x}_t^{j}$ 之间内积并由质量矩阵 M缩放的正交条件。该经典系统的哈密顿运动方程为

$$\dot{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha} = \nabla_{\boldsymbol{y'}_t^{\alpha}}H_{\mathrm{SBCI2}} = b_t^{\alpha,\alpha}M^{-1}\boldsymbol{y'}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha,\alpha+1}M^{-1}\boldsymbol{y'}_t^{\alpha+1} \tag{S63a}$$

$$\dot{\boldsymbol{x}}_t^{\alpha+1} = \nabla_{\boldsymbol{y'}_t^{\alpha+1}}H_{\mathrm{SBCI2}} = b_t^{\alpha+1,\alpha+1}M^{-1}\boldsymbol{y'}_t^{\alpha+1} + b_t^{\alpha+1,\alpha}M^{-1}\boldsymbol{y'}_t^{\alpha} \tag{S63b}$$

$$\dot{\boldsymbol{y}'}_t^{\alpha} = -\nabla_{\boldsymbol{x}_t^{\alpha}}H_{\mathrm{SBCI2}} = -c_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{z'}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha,\alpha+1}H\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} - d_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} - a_t^{\alpha,\alpha+1}M\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \tag{S64a}$$

$$\dot{\boldsymbol{y}'}_t^{\alpha+1} = -\nabla_{\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}}H_{\mathrm{SBCI2}} = -c_t^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{z'}_t^{\alpha+1} - c_t^{\alpha+1,\alpha}H\boldsymbol{x}_t^{\alpha} - d_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{x}_t^{\alpha} - a_t^{\alpha+1,\alpha}M\boldsymbol{x}_t^{\alpha} \tag{S64b}$$

其中点号表示时间导数，而 $\boldsymbol{z'}_t^{\alpha}$ 是定义如下的残差向量

$$\boldsymbol{z'}_t^{\alpha} = \frac{(H - E_t^{\alpha}I)\boldsymbol{x}_t^{\alpha}}{\boldsymbol{x}_t^{\alpha T}\boldsymbol{x}_t^{\alpha}} \tag{4}$$

E_t^{α} 是定义如下的瑞利商

$$E_t^{\alpha} = \frac{\boldsymbol{x}_t^{\alpha T}H\boldsymbol{x}_t^{\alpha}}{\boldsymbol{x}_t^{\alpha T}\boldsymbol{x}_t^{\alpha}} \tag{5}$$

而I 是单位矩阵。引入$\boldsymbol{y}_t^{\alpha}$ 和$\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$，定义如下

$$\boldsymbol{y}_t^{\alpha} = M^{-1}\boldsymbol{y'}_t^{\alpha} \tag{6}$$

$$\boldsymbol{z}_t^{\alpha} = M^{-1}\boldsymbol{z'}_t^{\alpha} \tag{7}$$

方程 S63a 和 S63b 可改写为

$$\dot{\boldsymbol{x}}_{\mathrm{t}}^{\alpha} = b_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{y}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} \tag{S65a}$$

$$\dot{\boldsymbol{x}}_{\mathrm{t}}^{\alpha+1} = b_t^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} + b_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{y}_t^{\alpha} \tag{S65b}$$

式 S64a 改写为

$$\dot{\boldsymbol{y}}_t^{\alpha} = -c_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha,\alpha+1}M^{-1}H\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} - d_t^{\alpha,\alpha+1}M^{-1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} - a_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \tag{S66}$$

此处，我们可以写出

$$M^{-1}H\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} = (\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1T}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1})\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} + E_t^{\alpha+1}M^{-1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \tag{S67}$$

将方程 S67 代入方程 S66 得 i ld

$$\dot{\boldsymbol{y}_t^{\alpha}} = -c_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha,\alpha+1}(\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1T}\boldsymbol{x}_t^{\alpha})\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} - \left(c_t^{\alpha,\alpha+1}E_t^{\alpha+1} + d_t^{\alpha,\alpha+1}\right)M^{-1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} - a_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \tag{S68}$$

现在，我们设

$$d_t^{\alpha,\alpha+1} = -c_t^{\alpha,\alpha+1}E_t^{\alpha+1} \tag{S69}$$

将方程 S69 代入方程 S68 得

$$\dot{\boldsymbol{y}_t^{\alpha}} = -c_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha,\alpha+1}(\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1T}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1})\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} - a_t^{\alpha.\alpha+1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \tag{S70}$$

Here, by redefining $c_t^{\alpha,\alpha+1}(\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1T}\boldsymbol{x}_t^{\alpha})$ as $c_t^{\alpha,\alpha+1}$, and $a_t^{\alpha,\alpha+1}$ as $-a_t^{\alpha,\alpha+1}$, Eq. S70 is rewritten as

$$\dot{\boldsymbol{y}_t^{\alpha}} = -c_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} + a_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \tag{S71a}$$

同样，方程 S64b 可改写为

$$\dot{\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}} = -c_t^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} - c_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} + a_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{x}_t^{\alpha} \tag{S71b}$$

我们用辛欧拉方法求解方程 S65a、S65b、S71a 和 S71b，其中时间以时间步长 $\Delta = 1$ 离散化。

更新规则如下 p t p g

$$\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{y}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} + a_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \tag{S72a}$$

$$\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha+1} = \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} - c_t^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} - c_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} + a_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{x}_t^{\alpha} \tag{S72b}$$

$$\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} + b_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha+1} \tag{S73a}$$

$$\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1} = \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} + b_t^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha+1} + b_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} \tag{S73b}$$

更新规则方程 S72a、S72b、S73a 和 S73b 可改写为

$$\boldsymbol{y}_{t+1} = \boldsymbol{y}_t - C_t\boldsymbol{z}_t + A_t\boldsymbol{x}_t \tag{13}$$

$$\boldsymbol{x}_{t+1} = \boldsymbol{x}_t + B_t\boldsymbol{y}_{t+1} \tag{14}$$

其中

$$\boldsymbol{x}_t = \begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_t^{\alpha} \\ \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{y}_t = \begin{pmatrix} \boldsymbol{y}_t^{\alpha} \\ \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{z}_t = \begin{pmatrix} \boldsymbol{z}_t^{\alpha} \\ \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} \end{pmatrix} \tag{15}$$

且实矩阵

$$A_t = \begin{pmatrix} 0 & a_t^{\alpha,\alpha+1} \\ a_t^{\alpha+1,\alpha} & 0 \end{pmatrix}, B_t = \begin{pmatrix} b_t^{\alpha,\alpha} & b_t^{\alpha,\alpha+1} \\ b_t^{\alpha+1,\alpha} & b_t^{\alpha+1,\alpha+1} \end{pmatrix}, C_t = \begin{pmatrix} c_t^{\alpha,\alpha} & c_t^{\alpha,\alpha+1} \\ c_t^{\alpha+1,\alpha} & c_t^{\alpha+1,\alpha+1} \end{pmatrix} \tag{16}$$

定义为。d

我们通过变分确定矩阵 A_t， B_t 和 C_t，使得 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}$ 分别与子空间 $\{\boldsymbol{x}_t^{\alpha}$， $\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}$，$\boldsymbol{y}_t^{\alpha}$， $\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}$， $\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$， $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}\}$ 中 H 的最低特征值和次低特征值对应的特征向量平行。这可以通过对 6×6 矩阵进行对角化来实现；该矩阵是用由 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha}$、 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}$、 $\boldsymbol{y}_t^{\alpha}$、 $\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}$、 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$ 经规范正交化（*52*）导出的六个标准正交基向量表示 H 后得到的。所得的最低特征值和次低特征值分别为 E_{t+1}^{α} 和 $E_{t+1}^{\alpha+1}$。详情见 S2.2 节和 S2.3。

S2.2 SBCI2 的初始试探向量

为了构造初始试探向量，我们选取与 H 的最小对角元相对应的 n 个斯莱特行列式，并准备相应的向量 $\boldsymbol{x}_{-1}^{i}$ $(i = 0, \ldots, n-1)$。随后对这些向量进行 Gram-Schmidt正交归一化，以验证其线性

无关性。如果某个向量减去其在已选基上的投影后，所得向量的范数小于 1.0×10^{-14}，则排除相应的斯莱特行列式。我们准备

$$\boldsymbol{X}_{-1}^{i} = H\boldsymbol{x}_{-1}^{i} \tag{S74}$$

利用在子空间 $\{\boldsymbol{x}_{-1}^{i}\}$ 内对 H 进行对角化得到的特征向量 U_0，我们准备

$$\boldsymbol{x}_0^{\alpha} = \sum_{i} U_0^{i,\alpha} \boldsymbol{x}_{-1}^{i} \tag{S75}$$

作为初始试探向量，并且我们准备

$$\boldsymbol{X}_0^{\alpha} = H\boldsymbol{x}_0^{\alpha} = \sum_{i} U_0^{i,\alpha} \boldsymbol{X}_{-1}^{i} \tag{S76}$$

我们还存储相应的特征值 E_0。$\{ \ ^{i}\}$

在计算基态时，我们采用由公式 S75 得到的 $\boldsymbol{x}_0^0$ 和 $\boldsymbol{x}_0^1$ 作为初始试探向量。在计算激发态 α 时，我们采用在态 $\alpha-1$ 收敛时得到的归一化 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}$，作为态 α 的初始试探向量。我们将其重新定义为 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha}$。该向量已经与先前确定的向量 $\boldsymbol{x}_c^{i}$（$i = 0 \sim \alpha-1$）正交。对于激发态 $\alpha+1$，我们将由公式 S75 得到的 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}$ 相对于先前确定的向量 $\boldsymbol{x}_c^{i}$（$i = 0,\ \ldots,\ \alpha-1$）和 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha}$ 进行正交化，然后将其用作初始试探向量。我们将其重新定义为 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}$。

S2.3 SBCI2 的第一个更新步骤

假设已获得初始试探向量 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha}$、$\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}$、$\boldsymbol{X}_0^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{X}_0^{\alpha+1}$。初始时，我们设定 $\boldsymbol{y}_0 = \boldsymbol{0}$ 和 $B_0 = I$。为使 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}$ 与先前获得的低态向量 $\boldsymbol{x}_c^{i}$（$i = 0,\ \ldots,\ \alpha-1$）正交，我们准备

$$\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime} = \boldsymbol{x}_0^{\alpha} - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^{i}\left(\boldsymbol{x}_c^{iT} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha}\right) \tag{S77a}$$

$$\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1\prime} = \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^{i}\left(\boldsymbol{x}_c^{iT} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}\right) \tag{S77b}$$

$$\boldsymbol{X}_0^{\alpha\prime} = \boldsymbol{X}_0^{\alpha} - \sum_{i=0}^{\alpha-1} E_c^{i}\boldsymbol{x}_c^{i}\left(\boldsymbol{x}_c^{iT} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha}\right) \tag{S78a}$$

$$\boldsymbol{X}_0^{\alpha+1\prime} = \boldsymbol{X}_0^{\alpha+1} - \sum_{i=0}^{\alpha-1} E_c^{i}\boldsymbol{x}_c^{i}\left(\boldsymbol{x}_c^{iT} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}\right) \tag{S78b}$$

其中，E_c^{i} 是态 i的特征值。将 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime}$ 和 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha+}$，归一化后，我们得到

$$\boldsymbol{x}_0^{\alpha} = \frac{\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime}}{\sqrt{\boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime T} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha\prime}}} \tag{S79a}$$

$$\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} = \frac{\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1\prime}}{\sqrt{\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1\prime T} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1\prime}}} \tag{S79b}$$

$$\boldsymbol{X}_0^{\alpha} = \frac{\boldsymbol{X}_0^{\alpha'}}{\sqrt{\boldsymbol{x}_0^{\alpha' T} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha'}}} \tag{S80a}$$

$$\boldsymbol{X}_0^{\alpha+1} = \frac{\boldsymbol{X}_0^{\alpha+1'}}{\sqrt{\boldsymbol{x}_0^{\alpha*1' T} \cdot \boldsymbol{x}_0^{\alpha*1'}}} \tag{S80b}$$

构造一个预条件残差向量，并将其按照以下方式与先前获得的低态向量进行正交化：

$$\boldsymbol{z}_0^{\alpha} = \left(1 - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \boldsymbol{x}_c^{iT}\right)(D - E^0 I)^{-1}(H - E_0^{\alpha} I)\boldsymbol{x}_0^{\alpha} \tag{S81a}$$

$$\boldsymbol{z}_0^{\alpha+1} = \left(1 - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \boldsymbol{x}_c^{iT}\right)(D - E^0 I)^{-1}(H - E_0^{\alpha+1} I)\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} \tag{S81b}$$

我们准备

$$\boldsymbol{Z}_0^{\alpha} = H\boldsymbol{z}_0^{\alpha} \tag{S82a}$$

$$\boldsymbol{Z}_0^{\alpha+1} = H\boldsymbol{z}_0^{\alpha+1} \tag{S82b}$$

接下来，通过正则正交化（*52*），将向量 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha}$、$\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}$、$\boldsymbol{z}_0^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{z}_0^{\alpha+}$ 转换为标准正交基 $\boldsymbol{e}_0$。具体步骤如下。首先，计算 $\boldsymbol{x}_0^{\alpha}$、$\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}$、$\boldsymbol{z}_0^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{z}_0^{\alpha+1}$ 之间的所有成对内积，以获得重叠矩阵 S。随后，将矩阵 S 完全对角化，得到包含特征值的对角矩阵 s，以及其列为相应特征向量的矩阵 U。在此阶段，排除负特征值或小于 10^{-14} 的特征值。由此计算得到通往标准正交基的变换矩阵 $P = Us^{-1/2}$。因此，标准正交基 $\boldsymbol{e}_0$ 可表示如下：

$$\boldsymbol{e}_0 = (\boldsymbol{x}_0^{\alpha} \quad \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{z}_0^{\alpha} \quad \boldsymbol{z}_0^{\alpha+1})P \tag{S83}$$

表示矩阵　在由 $\boldsymbol{e}_0$ 张成的子空间中表示哈密顿量 H 的矩阵可写为　s

$$\boldsymbol{e}_0{}^T H \boldsymbol{e}_0 = P^T(\boldsymbol{x}_0^{\alpha} \quad \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{z}_0^{\alpha} \quad \boldsymbol{z}_0^{\alpha+1})^T H(\boldsymbol{x}_0^{\alpha} \quad \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{z}_0^{\alpha} \quad \boldsymbol{z}_0^{\alpha+1})P \tag{S84}$$

将该矩阵对角化后，特征向量可表示如下：b　　d　f ll

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{e}_0 V = (\boldsymbol{x}_0^{\alpha} \quad \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{z}_0^{\alpha} \quad \boldsymbol{z}_0^{\alpha+1})PV \tag{S85}$$

定义矩阵

$$V' = PV = \begin{pmatrix} V'_{0,0} & V'_{0,1} & V'_{0,2} & V'_{0,3} \\ V'_{1,0} & V'_{1,1} & V'_{1,2} & V'_{1,3} \\ V'_{2,0} & V'_{2,1} & V'_{2,2} & V'_{2,3} \\ V'_{3,0} & V'_{3,1} & V'_{3,2} & V'_{3,3} \end{pmatrix} \tag{S86}$$

我们可以将公式 S85 写为

$$\boldsymbol{v} = (\boldsymbol{v}^0 \quad \boldsymbol{v}^1 \quad \boldsymbol{v}^2 \quad \boldsymbol{v}^3) = (\boldsymbol{x}_0^{\alpha} \quad \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{z}_0^{\alpha} \quad \boldsymbol{z}_0^{\alpha+1})V' \tag{S87}$$

另一方面，根据公式 13 和 14，更新公式如下：

$$\boldsymbol{x}_1 = (I + A_0)\boldsymbol{x}_0 - C_0 \boldsymbol{z}_0 \tag{S88}$$

可用以下元素表示：　　f l　　f ll

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_1^{\alpha} \\ \boldsymbol{x}_1^{\alpha+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_0^{\alpha} + a_0^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} - c_0^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{z}_0^{\alpha} - c_0^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{z}_0^{\alpha+1} \\ a_0^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{x}_0^{\alpha} + \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} - c_0^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{z}_0^{\alpha} - c_0^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{z}_0^{\alpha+1} \end{pmatrix} \tag{S89}$$

要求 $\boldsymbol{x}_1$ 和 $\boldsymbol{x}_1$ 分别平行于 $\boldsymbol{v}$ 和 $\boldsymbol{v}$，可表示如下：

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_1^{\alpha} \\ \boldsymbol{x}_1^{\alpha+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_0\boldsymbol{v}^0 \\ k_1\boldsymbol{v}^1 \end{pmatrix} \tag{S90}$$

将式 S89 代入式 S90 的左侧，并在式 S90 的右侧使用式 S87，可得以下恒等式：

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_0^{\alpha} + a_0^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} - c_0^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{z}_0^{\alpha} - c_0^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{z}_0^{\alpha+1} \\ a_0^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{x}_0^{\alpha} + \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} - c_0^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{z}_0^{\alpha} - c_0^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{z}_0^{\alpha+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_0\left(\boldsymbol{x}_0^{\alpha}V'_{0,0} + \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}V'_{1,0} + \boldsymbol{z}_0^{\alpha}V'_{2,0} + \boldsymbol{z}_0^{\alpha+1}V'_{3,0}\right) \\ k_1\left(\boldsymbol{x}_0^{\alpha}V'_{0,1} + \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1}V'_{1,1} + \boldsymbol{z}_0^{\alpha}V'_{2,1} + \boldsymbol{z}_0^{\alpha+1}V'_{3,1}\right) \end{pmatrix} \tag{S91}$$

根据式 S91 两侧相等，可得以下方程：

$$k_0V'_{0,0} = 1, \quad k_0V'_{1,0} = a_0^{\alpha,\alpha+1}, \quad k_0V'_{2,0} = -c_0^{\alpha,\alpha}, \quad k_0V'_{3,0} = -c_0^{\alpha,\alpha+1} \tag{S92a}$$

$$k_1V'_{0,1} = a_0^{\alpha+1,\alpha}, \quad k_1V'_{1,1} = 1, \quad k_1V'_{2,1} = -c_0^{\alpha+1,\alpha}, \quad k_1V'_{3,1} = -c_0^{\alpha+1,\alpha+1} \tag{S92b}$$

使用式 S92a 和 S92b，得到

$$k_0 = \frac{1}{V'_{0,0}}, \quad a_0^{\alpha,\alpha+1} = \frac{V'_{1,0}}{V'_{0,0}}, \quad c_0^{\alpha,\alpha} = -\frac{V'_{2,0}}{V'_{0,0}}, \quad c_0^{\alpha,\alpha+1} = -\frac{V'_{3,0}}{V'_{0,0}} \tag{S93a}$$

$$k_1 = \frac{1}{V'_{1,1}}, \quad a_0^{\alpha+1,\alpha} = \frac{V'_{0,1}}{V'_{1,1}}, \quad c_0^{\alpha+1,\alpha+1} = -\frac{V'_{3,1}}{V'_{1,1}}, \quad c_0^{\alpha+1,\alpha} = -\frac{V'_{2,1}}{V'_{1,1}} \tag{S93b}$$

现在，我们可以按如下方式进行更新：

$$\boldsymbol{y}_1^{\alpha} = -c_0^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{z}_0^{\alpha} - c_0^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{z}_0^{\alpha+1} + a_0^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} \tag{S94a}$$

$$\boldsymbol{y}_1^{\alpha+1} = -c_0^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{z}_0^{\alpha} - c_0^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{z}_0^{\alpha+1} + a_0^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{x}_0^{\alpha} \tag{S94b}$$

$$\boldsymbol{Y}_1^{\alpha} = H\boldsymbol{y}_1^{\alpha} = -c_0^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{Z}_0^{\alpha} - c_0^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{Z}_0^{\alpha+1} + a_0^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{X}_0^{\alpha+1} \tag{S95a}$$

$$\boldsymbol{Y}_1^{\alpha+1} = H\boldsymbol{y}_1^{\alpha+1} = -c_0^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{Z}_0^{\alpha} - c_0^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{Z}_0^{\alpha+1} + a_0^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{X}_0^{\alpha} \tag{S95b}$$

$$\boldsymbol{x}_1^{\alpha} = \boldsymbol{x}_0^{\alpha} + \boldsymbol{y}_1^{\alpha} \tag{S96a}$$

$$\boldsymbol{x}_1^{\alpha+1} = \boldsymbol{x}_0^{\alpha+1} + \boldsymbol{y}_1^{\alpha+1} \tag{S96b}$$

$$\boldsymbol{X}_1^{\alpha} = H\boldsymbol{x}_1^{\alpha} = \boldsymbol{X}_0^{\alpha} + \boldsymbol{Y}_1^{\alpha} \tag{S97a}$$

$$\boldsymbol{X}_1^{\alpha+1} = H\boldsymbol{x}_1^{\alpha+1} = \boldsymbol{X}_0^{\alpha+1} + \boldsymbol{Y}_1^{\alpha+1} \tag{S97b}$$

随后按如下方式构造残差向量：

$$\boldsymbol{z}'^{\alpha}_1 = \frac{1}{k_0}(H - E_1^{\alpha}I)\boldsymbol{x}_1^{\alpha} \tag{S98}$$

并且，如果收敛判据

$$|E_1^{\alpha} - E_0^{\alpha}| < \varepsilon_0 \quad \text{and} \quad |\boldsymbol{z}'^{\alpha}_1| < r_0 \tag{S99}$$

若满足条件，则将 $\boldsymbol{x}_1^{\alpha}$ 归一化并存储为 $\boldsymbol{x}_c$。E_1^{α} 被存储为 E_c^{α}，并终止态 α 的求解过程。若未达到收敛，则构造态 $\alpha+1$ 的残差向量

$$\boldsymbol{z}'^{\alpha+1}_1 = \frac{1}{k_1}(H - E_1^{\alpha+1} I)\boldsymbol{x}_1^{\alpha+1} \tag{S100}$$

并继续该过程。在本研究中，若冻结核=No，则 $\varepsilon_0 = 10^{-10}$ 哈特里和$r_0 = 10^{-5}$。若冻结核=Yes，则$\varepsilon_0 = 10^{-8}$ 哈特里和$r_0 = 10^{-4}$。

S2.4 SBCI2 的后续更新步骤

考虑时间步长 $t(\geq 1)$。假设已经获得了 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha}, \boldsymbol{X}_t^{\alpha}(= H\boldsymbol{x}_t^{\alpha})$、 $\boldsymbol{y}_t^{\alpha}, \boldsymbol{Y}_t^{\alpha}(= H\boldsymbol{y}_t^{\alpha})$、 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}, \boldsymbol{X}_t^{\alpha+1}($ $H\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}$ $\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}$ $\boldsymbol{Y}_t^{\alpha+1} = H\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}$ $\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$ $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$)、 、( )、 ′ 和 ′。构造预条件残差向量，并按如下方式将其相对于此前获得的低态向量进行正交化：

$$\boldsymbol{z}_t^{\alpha} = \left(1 - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \boldsymbol{x}_c^{iT}\right)(D - E^0 I)^{-1} \boldsymbol{z}_t'^{\alpha} \tag{S101a}$$

$$\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} = \left(1 - \sum_{i=0}^{\alpha-1} \boldsymbol{x}_c^i \boldsymbol{x}_c^{iT}\right)(D - E^0 I)^{-1} \boldsymbol{z}_t'^{\alpha+1} \tag{S101b}$$

我们准备

$$\boldsymbol{Z}_t^{\alpha} = H\boldsymbol{z}_t^{\alpha} \tag{S102a}$$

$$\boldsymbol{Z}_t^{\alpha+1} = H\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} \tag{S102b}$$

接下来，通过正则正交化（*52*），将向量 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha}, \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}, \boldsymbol{y}_t^{\alpha}, \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}, \boldsymbol{z}_t^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$ 转换为标准正交基 $\boldsymbol{e}_t$。具体步骤如下。首先，计算 $\boldsymbol{x}_t^{\alpha}, \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}, \boldsymbol{y}_t^{\alpha}, \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}, \boldsymbol{z}_t^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$ 之间的所有成对内积，以获得重叠矩阵 S。随后将矩阵 S 完全对角化，得到包含特征值的对角矩阵 s，以及矩阵 U，其列为相应的特征向量。在此阶段，排除负特征值或小于 10^{-14} 的特征值。由此计算得到向标准正交基的变换矩阵 $P = Us^{-1/2}$。因此，标准正交基 $\boldsymbol{e}_t$ 可表示如下：

$$\boldsymbol{e}_t = (\boldsymbol{x}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{y}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{z}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1})\, P\ . \tag{S103}$$

表示由 $\boldsymbol{e}_t$ 张成的子空间中哈密顿量的矩阵可以写为

$$\boldsymbol{e}_t{}^T H \boldsymbol{e}_t = P^T(\boldsymbol{x}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{y}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{z}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1})^T H(\boldsymbol{x}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{y}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{z}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1})P \tag{S104}$$

对角化该矩阵，特征向量可以表示如下：

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{e_t} V = (\boldsymbol{x}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{y}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{z}_t^{\alpha} \quad \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1})PV \tag{S105}$$

定义矩阵

$$V' = PV = \begin{pmatrix} V'_{0,0} & V'_{0,1} & V'_{0,2} & V'_{0,3} & V'_{0,4} & V'_{0,5} \\ V'_{1,0} & V'_{1,1} & V'_{1,2} & V'_{1,3} & V'_{1,4} & V'_{1,5} \\ V'_{2,0} & V'_{2,1} & V'_{2,2} & V'_{2,3} & V'_{2,4} & V'_{2,5} \\ V'_{3,0} & V'_{3,1} & V'_{3,2} & V'_{3,3} & V'_{3,4} & V'_{3,5} \\ V'_{4,0} & V'_{4,1} & V'_{4,2} & V'_{4,3} & V'_{4,4} & V'_{4,5} \\ V'_{5,0} & V'_{5,1} & V'_{5,2} & V'_{5,3} & V'_{5,4} & V'_{5,5} \end{pmatrix} \tag{S106}$$

我们可以将方程 S105 为

$$\boldsymbol{v} = (\boldsymbol{v}^0 \quad \boldsymbol{v}^1 \quad \boldsymbol{v}^2 \quad \boldsymbol{v}^3 \quad \boldsymbol{v}^4 \quad \boldsymbol{v}^5) = (\boldsymbol{x}_t^\alpha \quad \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{y}_t^\alpha \quad \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} \quad \boldsymbol{z}_t^\alpha \quad \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1})\, V' \tag{S107}$$

On the other hand, according to Eqs. 13 and 14, the update formula is given as follows:

$$\boldsymbol{x}_{t+1} = (I + B_t A_t)\boldsymbol{x}_t + B_t \boldsymbol{y}_t - B_t C_t \boldsymbol{z}_t \tag{S108}$$

可用以下元素表示：

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix}\boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha \\ \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}\end{pmatrix} &= \begin{pmatrix}\left(1 + b_t^{\alpha,\alpha+1}a_t^{\alpha+1,\alpha}\right)\boldsymbol{x}_t^\alpha + b_t^{\alpha,\alpha}a_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \\ b_t^{\alpha+1,\alpha+1}a_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{x}_t^\alpha + \left(1 + b_t^{\alpha+1,\alpha}a_t^{\alpha,\alpha+1}\right)\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}\end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix}b_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{y}_t^\alpha + b_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} \\ b_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{y}_t^\alpha + b_t^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}\end{pmatrix} - B_t C_t \begin{pmatrix}\boldsymbol{z}_t^\alpha \\ \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{S109}$$

$\boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha$和 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+}$分别平行于 $\boldsymbol{v}$ 和 $\boldsymbol{v}$ 的条件可表示如下：

$$\begin{pmatrix}\boldsymbol{x}_{t+1}^\alpha \\ \boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}k_0\boldsymbol{v}^0 \\ k_1\boldsymbol{v}^1\end{pmatrix} \tag{S110}$$

将公式 S109 代入公式 S110 的左侧，并在公式 S110 的右侧使用公式 S107，可得以下恒等式：

$$\begin{aligned}&\begin{pmatrix}\left(1 + b_t^{\alpha,\alpha+1}a_t^{\alpha+1,\alpha}\right)\boldsymbol{x}_t^\alpha + b_t^{\alpha,\alpha}a_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \\ b_t^{\alpha+1,\alpha+1}a_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{x}_t^\alpha + \left(1 + b_t^{\alpha+1,\alpha}a_t^{\alpha,\alpha+1}\right)\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}\end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix}b_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{y}_t^\alpha + b_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} \\ b_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{y}_t^\alpha + b_t^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}\end{pmatrix} - B_t C_t \begin{pmatrix}\boldsymbol{z}_t^\alpha \\ \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}\end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix}k_0\left(\boldsymbol{x}_t^\alpha V'_{0,0} + \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}V'_{1,0} + \boldsymbol{y}_t^\alpha V'_{2,0} + \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}V'_{3,0} + \boldsymbol{z}_t^\alpha V'_{4,0} + \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}V'_{5,0}\right) \\ k_1\left(\boldsymbol{x}_t^\alpha V'_{0,1} + \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1}V'_{1,1} + \boldsymbol{y}_t^\alpha V'_{2,1} + \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1}V'_{3,1} + \boldsymbol{z}_t^\alpha V'_{4,1} + \boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}V'_{5,1}\right)\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{S111}$$

比较公式 S111 两侧 $\boldsymbol{y}_t^\alpha$ 和 $\boldsymbol{y}_t^\alpha$ 的系数，可得以下方程：

$$b_t^{\alpha,\alpha} = k_0 V'_{2,0}, \qquad b_t^{\alpha,\alpha+1} = k_0 V'_{3,0}, \qquad b_t^{\alpha+1,\alpha} = k_1 V'_{2,1}, \qquad b_t^{\alpha+1,\alpha+1} = k_1 V'_{3,1} \tag{S112}$$

比较公式 S111 两侧 $\boldsymbol{x}_t$ 和 $\boldsymbol{x}_t$的系数，可得以下方程：

$$\begin{aligned}1 + b_t^{\alpha,\alpha+1}a_t^{\alpha+1,\alpha} &= k_0 V'_{0,0}, \qquad b_t^{\alpha,\alpha}a_t^{\alpha,\alpha+1} = k_0 V'_{1,0} \\ b_t^{\alpha+1,\alpha+1}a_t^{\alpha+1,\alpha} &= k_1 V'_{0,1}, \qquad 1 + b_t^{\alpha+1,\alpha}a_t^{\alpha,\alpha+1} = k_1 V'_{1,1}\end{aligned} \tag{S113}$$

将公式 S112 代入公式 S113，可得以下方程：

$$1 + k_0 V'_{3,0}a_t^{\alpha+1,\alpha} = k_0 V'_{0,0} \tag{S114a}$$

$$k_0 V'_{2,0}a_t^{\alpha,\alpha+1} = k_0 V'_{1,0} \tag{S114b}$$

$$k_1 V'_{3,1}a_t^{\alpha+1,\alpha} = k_1 V'_{0,1} \tag{S115c}$$

$$1 + k_1 V'_{2,1}a_t^{\alpha,\alpha+1} = k_1 V'_{1,1} \tag{S115d}$$

利用公式 S114b 和 S114c，可得

$$a_t^{\alpha,\alpha+1} = \frac{V'_{1,0}}{V'_{2,0}}, \qquad a_t^{\alpha+1,\alpha} = \frac{V'_{0,1}}{V'_{3,1}} \tag{S116}$$

利用公式 S114a 和 S114d，我们得到

$$k_0 = \frac{1}{V'_{0,0} - V'_{3,0}a_t^{\alpha+1,\alpha}}, \qquad k_1 = \frac{1}{V'_{1,1} - V'_{2,1}a_t^{\alpha,\alpha+1}} \tag{S117}$$

利用公式 S112 与方程 S117，我们可以计算 $b_t^{\alpha,\alpha}$、$b_t^{\alpha+1,\alpha}$、$b_t^{\alpha,\alpha+1}$ 和 $b_t^{\alpha+1,\alpha+1}$。比较公式 S111 两边 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1}$ 的系数，我们得到

$$-B_tC_t = \begin{pmatrix} k_0V'_{4,0} & k_0V'_{5,0} \\ k_1V'_{4,1} & k_1V'_{5,1} \end{pmatrix} \tag{S118}$$

将方程 S112 代入方程 S118，可得

$$-\begin{pmatrix} k_0V'_{2,0} & k_0V'_{3,0} \\ k_1V'_{2,1} & k_1V'_{3,1} \end{pmatrix} C_t = \begin{pmatrix} k_0V'_{4,0} & k_0V'_{5,0} \\ k_1V'_{4,1} & k_1V'_{5,1} \end{pmatrix} \tag{S119}$$

我们可以将方程 S11 重写为

$$-\begin{pmatrix} V'_{2,0} & V'_{3,0} \\ V'_{2,1} & V'_{3,1} \end{pmatrix} C_t = \begin{pmatrix} V'_{4,0} & V'_{5,0} \\ V'_{4,1} & V'_{5,1} \end{pmatrix} \tag{S120}$$

求解方程 S120 中的 C_t，可得

$$C_t = -\begin{pmatrix} V'_{2,0} & V'_{3,0} \\ V'_{2,1} & V'_{3,1} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} V'_{4,0} & V'_{5,0} \\ V'_{4,1} & V'_{5,1} \end{pmatrix} \tag{S121}$$

现在，我们可以执行如下更新：

$$\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{y}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} + a_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} \tag{S122a}$$

$$\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha+1} = \boldsymbol{y}_t^{\alpha+1} - c_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{z}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{z}_t^{\alpha+1} + a_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{x}_t^{\alpha} \tag{S122b}$$

$$\boldsymbol{Y}_{t+1}^{\alpha} = H\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{Y}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{Z}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{Z}_t^{\alpha+1} + a_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{X}_t^{\alpha+1} \tag{S123a}$$

$$\boldsymbol{Y}_{t+1}^{\alpha+1} = H\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha+1} = \boldsymbol{Y}_t^{\alpha+1} - c_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{Z}_t^{\alpha} - c_t^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{Z}_t^{\alpha+1} + a_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{X}_t^{\alpha} \tag{S123b}$$

$$\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{x}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} + b_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha+1} \tag{S124a}$$

$$\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1} = \boldsymbol{x}_t^{\alpha+1} + b_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha} + b_t^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{y}_{t+1}^{\alpha+1} \tag{S124b}$$

$$\boldsymbol{X}_{t+1}^{\alpha} = H\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} = \boldsymbol{X}_t^{\alpha} + b_t^{\alpha,\alpha}\boldsymbol{Y}_{t+1}^{\alpha} + b_t^{\alpha,\alpha+1}\boldsymbol{Y}_{t+1}^{\alpha+1} \tag{S125a}$$

$$\boldsymbol{X}_{t+1}^{\alpha+1} = H\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1} = \boldsymbol{X}_t^{\alpha+1} + b_t^{\alpha+1,\alpha}\boldsymbol{Y}_{t+1}^{\alpha} + b_t^{\alpha+1,\alpha+1}\boldsymbol{Y}_{t+1}^{\alpha+1} \tag{S125b}$$

残差向量构造如下：

$$\boldsymbol{z}'^{\alpha}_{t+1} = \frac{1}{k_0}(H - E_{t+1}^{\alpha}I)\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha} \tag{S126}$$

并且如果收敛判据

$$|E_{t+1}^{\alpha} - E_t^{\alpha}| < \varepsilon_0 \quad \text{and} \quad |\boldsymbol{z}'^{\alpha}_{t+1}| < r_0 \tag{S127}$$

满足后，将 $\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}$ 归一化并存储为 $\boldsymbol{x}_c$。将 E_{t+1} 存储为 E_c^{α}，并终止态 α 的求解过程。如果未实现收敛，则构造态 $\alpha+1$ 的残差向量，形式如下

$$\boldsymbol{z}'^{\alpha+1}_{t+1} = \frac{1}{k_1}(H - E_{t+1}^{\alpha+1}I)\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1} \tag{S128}$$

并继续该流程。在本研究中，如果冻结核=否，则 $\varepsilon_0 = 10^{-10}$ 哈特里且$r_0 = 10^{-5}$。如果冻结核=是，则$\varepsilon_0 = 10^{-8}$ 哈特里且$r_0 = 10^{-4}$。

S2.5 SBCI2 的重新启动

如果未能满足由公式 S99 或公式 S127 与公式 S129 定义的收敛判据，则对以下各项条件进行了评估：

$$\left(|b_t^{\alpha,\alpha}| < b_{th} \; or \; \left|b_t^{\alpha+1,\alpha+1}\right| < b_{th}\right) \quad and \quad |E_{t+1}^{\alpha} - E_t^{\alpha}| < \varepsilon_1 \tag{S130a}$$

$$|\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}| < x_{th1} \quad or \;\; |\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}| < x_{th1} \; or \; |\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha}| > x_{th2} \;\; or \; |\boldsymbol{x}_{t+1}^{\alpha+1}| > x_{th2} \tag{S130b}$$

$$|\boldsymbol{z}'^{\alpha}_{t+1}| > r_1 \quad and \quad t > 0 \tag{S130c}$$

如果满足式 S130a、S130b 或 S130c 中的任一条件，则终止更新过程并启动重新启动。本研究中，阈值设定如下：$b_{th} = 10^{-2}$ ，

$\varepsilon_1 = 10^{-7}$ $x_{th1} = 0\,1$ $x_{th2} = 1\,2$ $r_1 = 1$

哈特里，.，.，.。达到迭代次数上限 max_cycle 时，也会触发重新启动。本研究中，max_cycle=10。

S3 节：本研究中的全组态相互作用实例

S3.1 各实例的设置

分子	点群	IRep	S_z	n	几何结构	基组	冻结核	N_{det}
N_2^*	$D_{\infty h}$	A_{1g}	0	1	参见 S3.2.1	cc-pVDZ	Yes 完全活性空间 (10e, 26o)	4327008400
CN*	C_{2v}	A_1	0	1	参见 S3.2.2	cc-pVDZ	Yes CAS(9e,26o)	983411000
Ne	D_{2h}	A_g	0	9	-	参见 S3.3.1	No CAS(10e,18o)	73410624
		B_{1g}	0	6				
		B_{1u}	0	3				
H_2O	C_{2v}	A_1	0	4	参见 S3.3.2，参见 S.3.2.3		Yes CAS(8e,29o)	564110001
		A_2	0	3				
		B_1	0	3				
		B_2	0	5				
HF	C_{2v}	A_2	1	3	aug-cc-pVDZ，参见 S3.2.4		Yes CAS (8e, 31o)	763749945
	$C_{\infty v}$	A_1	0	4				990046225
		E_{1x}	0	5				
N_2	$D_{\infty h}$	E_{2uy}	0	4	参见 S3.2.5	cc-pVDZ	Yes 完全活性空间（10个电子，26个轨道）	4327008400
		A_{1g}	0	1				
		E_{1uy}	0	3				
		E_{1gx}	0	3				
		A_{1u}	0	1				
BH	$C_{\infty v}$	E_{1x}	0	6	参见 S3.3.3 参见 S3.2.6		No 完全活性空间（6个电子，45个轨道）	201356100
		A_1	0	8				
C_2	$D_{\infty h}$	E_{2gx}	0	5	参见 S3.3.4，参见 S3.2.7		Yes 完全活性空间（8个电子，34个轨道）	2150733376
		A_{1g}	0	3				
		E_{1uy}	0	3				
		E_{1gx}	0	3				
		A_{1u}	0	2				
	C_{2v}	A_2	1	3				1665083904
H_2O^+	C_{2v}	A_1	0.5	1	参见 S3.2.8	cc-pVDZ	No CAS(9电子，24轨道)	451647504
		B_1	0.5	1				
		B_2	0.5	1				
F_2	$D_{\infty h}$	A_{1g}	0	1	参见 S3.2.9	6-31G基组	No CAS(18个电子，18个轨道)	2363904400

*：势能曲线实例 n：态数N_{det}：行列式数

S3.2 每个实例的几何结构（单位：埃）

S3.2.1 氮$_2$势能曲线的几何结构

R(N-N) = 0 793765812, 0 952518975, 1 094338467, 1 111272137, 1 120797327, 1 147256188, . 1 173715048, 1 2700253, 1 428778462, 1 587531625, 1 746284787, 1 90503795

这些值是将参考文献（*49*）中的值（单位为玻尔）转换为单位为埃的值后得到的。这些值与参考文献（*46*）中的值（单位为埃）相对应。

S3.2.2 氰基势能曲线的几何结构

R(C-N) = 0 9, 1 0, 1 0918, 1 1318, 1 1518, 1 1569, 1 1718, 1 1769, 1 1869, 1 1918, 1 1919, .05065 1 1969, 1 2019, 1 2069, 1 2118, 1 2169, 1 2369, 1 2518, 1 30, 1 40, 1 50, 1 60, 1 7577, 2

这些数值与参考文献（*48*）中的数值相同。

S.3.2.3 氢$_2$O的几何结构

O 0.000000 0.000000 0.000000 H 0.000000 0.756690220 -0.585891835 H 0.000000 - 0.756690220 -0.585891835

该几何结构与参考文献（*44*）中的几何结构相对应。

S.3.2.4 氟化氢的几何结构

氢 0.000000 0.000000 0.000 F 0.000000 0.000000 0.917

此几何结构与参考文献（*47*）中的几何结构相对应。

S.3.2.5 $_2$的几何结构

N 0.000000 0.000000 0.000000 N 1.0943384670 0.000000 0.000000

此几何结构与参考文献（*44*）中的几何结构相对应。

S.3.2.6 一氢化硼的几何结构

硼 0.000000 0.000000 0.0 氢 0.000000 0.000000 1.2324008

该几何结构与参考文献（*43*）中的结构相对应。

S.3.2.7 碳$_2$的几何结构

碳 0.000000 0.000000 0.000000 碳
1.242508085 0.000000 0.000000

此几何结构与参考文献（*44*）中的结构相对应。

S.3.2.8 氢$_2$氧$^+$的几何结构

O 0.000000 0.000000 -0.004763 氢 0.000000
0.801843 -0.560345 氢 0.000000 -0.801843 -
0.560345

此几何结构与参考文献（*45*）中的结构相对应。

S.3.2.9 F$_2$的几何结构

F 0.000000 0.000000 0.671 F
0.000000 0.000000 -0.671

该几何结构与参考文献（*3*）中的几何结构相对应。

S3.3 PySCF 格式的基组

S3.3.1 氖的基组

氖 S 1.788000E+04 7.380000E-04 -1.720000E-04 0.000000E+00
2.683000E+03 5.677000E-03 -1.357000E-03 0.000000E+00
6.115000E+02 2.888300E-02 -6.737000E-03 0.000000E+00
1.735000E+02 1.085400E-01 -2.766300E-02 0.000000E+00
5.664000E+01 2.909070E-01 -7.620800E-02 0.000000E+00
2.042000E+01 4.483240E-01 -1.752270E-01 0.000000E+00
7.810000E+00 2.580260E-01 -1.070380E-01 0.000000E+00
1.653000E+00 1.506300E-02 5.670500E-01 0.000000E+00
4.869000E-01 -2.100000E-03 5.652160E-01 1.000000E+00氖 P
2.839000E+01 4.608700E-02 0.000000E+006.270000E+00 2.
401810E-01 0.000000E+001.695000E+00 5.087440E-01 0.000000E
+004.317000E-01 4.556600E-01 1.000000E+00氖 D 2.202000E+00 1.
0000000 氖 S 4.000000E-02 1.0000000 氖 P 3.000000E-02 1.0000000

该基组与参考文献（*43*）中的相同。在 cc-pVDZ 中添加了一个 s 函数和一个 p 函数，指数分别为 0.04 和 0.03。

S3.3.2 H_2O 的基组

O S 1.172000E+04 7.100000E-04 -1.600000E-04 0.000000E+00
1.759000E+03 5.470000E-03 -1.263000E-03 0.000000E+00
4.008000E+02 2.783700E-02 -6.267000E-03 0.000000E+00
1.137000E+02 1.048000E-01 -2.571600E-02 0.000000E+00
3.703000E+01 2.830620E-01 -7.092400E-02 0.000000E+00
1.327000E+01 4.487190E-01 -1.654110E-01 0.000000E+00
5.025000E+00 2.709520E-01 -1.169550E-01 0.000000E+00
1.013000E+00 1.545800E-02 5.573680E-01 0.000000E+00
3.023000E-01 -2.585000E-03 5.727590E-01 1.000000E+00O P
1.770000E+01 4.301800E-02 0.000000E+003.854000E+00 2.
289130E-01 0.000000E+001.046000E+00 5.087280E-01 0.000000E
+002.753000E-01 4.605310E-01 1.000000E+00O D 1.185000E+00 1.
0000000 O S 7.896000E-02 1.0000000 O P 6.856000E-02 1.0000000 H S
1.301000E+01 1.968500E-02 0.000000E+001.962000E+00 1.
379770E-01 0.000000E+004.446000E-01 4.781480E-01 0.000000E+00
1.220000E-01 5.012400E-01 1.000000E+00H P 7.270000E-01 1.0000000
H S 2.974000E-02 1.0000000

该基组与参考文献（*44*）中的基组相同。在 cc-pVDZ 中添加了额外的弥散函数。弥散函数的指数取值与 aug-cc-pVDZ 基组中的相同，但不包含弥散极化函数（O：s(0.07896)、p(0.06856)；H：s(0.02974)，括号中的数字为增广轨道的指数）。

S3.3.3 一氢化硼基组

```
B    S
    4.570000E+03          6.960000E-04 -1.390000E-04 0.000000E+00
    6.859000E+02          5.353000E-03 -1.097000E-03 0.000000E+00
    1.565000E+02          2.713400E-02 -5.444000E-03 0.000000E+00
    4.447000E+01          1.013800E-01 -2.191600E-02 0.000000E+00
    1.448000E+01          2.720550E-01 -5.975100E-02 0.000000E+00
    5.131000E+00          4.484030E-01 -1.387320E-01 0.000000E+00
    1.898000E+00          2.901230E-01 -1.314820E-01 0.000000E+00
    3.329000E-01 1.432200E-02 5.395260E-01 0.000000E+00
    1.043000E-01 -3.486000E-03 5.807740E-01 1.000000E+00
B    P
    6.001000E+00          3.548100E-02 0.000000E+00
    1.241000能量+00          1.980720能量-01 0.000000能量+00
    3.364000E-01 5.052300E-01 0.000000E+00
    9.538000E-02 4.794990E-01 1.000000E+00
B    D
    3.430000E-01 1.0000000
B    S
    3.105000E-02 1.0000000
B    S
    9.244000E-03 1.0000000
B    P
    2.378000E-02 1.0000000
B    P
    5.129000E-03 1.0000000
B    D
    9.040000E-02 1.0000000
B    D
    2.383000E-02 1.0000000
H    S
    1.301000E+01          1.968500E-02 0.000000E+00
    1.962000能量+00          1.379770E-01 0.000000能量+00
    4.446000E-01 4.781480E-01 0.000000E+00
    1.220000E-01 5.012400E-01 1.000000E+00
H    P
    7.270000E-01 1.0000000
H    S
    2.970000E-02 1.0000000
H    S
    7.250000E-03 1.0000000
H    P
    1.410000E-01 1.0000000
H    P
    2.735000能量-02 1.0000000
```

此基组与参考文献（*43*）中的相同。对于硼，在 cc-pVDZ 基组中添加两个 s、两个 p 和两个 d 函数；s 函数的指数为 0.03105 和 0.009244，p 函数的指数为 0.02378 和 0.005129，d 函数的指数为 0.0904 和 0.02383。对于氢，在 cc-pVDZ 基组中添加两个 s 和两个 p 函数；s 函数的指数为 0.0297 和 0.00725，p 函数的指数为 0.141 和 0.02735。

S3.3.4 碳的基组

碳 S 6.665000E+03 6.920000E-04 -1.460000E-04 0.000000E+00
1.000000E+03 5.329000E-03 -1.154000E-03 0.000000E+00
2.280000E+02 2.707700E-02 -5.725000E-03 0.000000E+00
6.471000E+01 1.017180E-01 -2.331200E-02 0.000000E+00
2.106000E+01 2.747400E-01 -6.395500E-02 0.000000E+00
7.495000E+00 4.485640E-01 -1.499810E-01 0.000000E+00
2.797000E+00 2.850740E-01 -1.272620E-01 0.000000E+00
5.215000E-01 1.520400E-02 5.445290E-01 0.000000E+001.596000E-01 -
3.191000E-03 5.804960E-01 1.000000E+00碳 P 9.439000E+00 3.
810900E-02 0.000000E+002.002000E+00 2.094800E-01 0.000000E
+005.456000E-01 5.085570E-01 0.000000E+001.517000E-01
4.688420E-01 1.000000E+00碳 D 5.500000E-01 1.0000000 碳 S
4.690000E-02 1.0000000 碳 P 4.041000E-02 1.0000000

该基组与参考文献（*44*）中的基组相同。在 cc-pVDZ 中添加了额外的弥散函数。弥散函数的指数与 aug
基组中的相同，但不包含弥散极化函数（C：s(0.0469)、p(0.04041)，括号中的数字为增广轨道的指数）

第 S4 节：SBCI1 中的近似能量守恒

为研究 SBCI 中引入的经典力学系统的性质，我们考察了 SBCI1 中的能量守恒。由于 H_{SBCI1} 在方程 1 中的定义通过 b_t^α 和 c_t^α 显式依赖于时间，因此能量并非严格守恒。然而，我们通过数值计算发现，在离散时间步上，每次更新前后均近似满足以下能量守恒关系：

$$\frac{b_{t-2}^{\alpha}}{2}\boldsymbol{y}_{t-1}^{\alpha T}M\boldsymbol{y}_{t-1}^{\alpha}+\frac{c_{t-2}^{\alpha}}{2}\frac{\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha T}H\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha}}{\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha T}\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha}}\approx\frac{b_{t-2}^{\alpha}}{2}\boldsymbol{y}_{t}^{\alpha T}M\boldsymbol{y}_{t}^{\alpha}+\frac{c_{t-2}^{\alpha}}{2}\frac{\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha T}H\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha}}{\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha T}\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha}} \tag{S131}$$

公式 S131 的两边对应于公式 1 中的 H_{SBCI1}；将动能改写为使用 $\boldsymbol{y}_t^\alpha$ 而非$\boldsymbol{y}'^{\alpha}_t$，并相应地改变变量的下标后，即可得到该式。基于以下考量，公式 S131 的表述是合理的。考虑到……的更新规则

SBCI1（公式 10 和 11），$\boldsymbol{x}_{t-1}^\alpha$ 由b_{t-2}^α确定，而$\boldsymbol{y}_{t-1}^\alpha$ 由c_{t-2}^α确定。因此，自然可以考虑位置 $\boldsymbol{x}_{t-1}^\alpha$ 处参数为 b_{t-2}^α 和 c_{t-2}^α 的 SBCI1 哈密顿量，如下所示：

$$H_{\mathrm{SBCI1}}\{b_{t-2}^{\alpha},c_{t-2}^{\alpha};\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha},\boldsymbol{y}_{t-1}^{\alpha}\}=\frac{b_{t-2}^{\alpha}}{2}\boldsymbol{y}_{t-1}^{\alpha T}M\boldsymbol{y}_{t-1}^{\alpha}+\frac{c_{t-2}^{\alpha}}{2}\frac{\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha T}H\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha}}{\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha T}\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha}} \tag{S132}$$

这里，我们将动能写为使用 $\boldsymbol{y}_{t-1}^\alpha$而非 $\boldsymbol{y}'^{\alpha}_{t-1}$的形式。公式 S132 中明确出现的参数 b_{t-2}^α 和 c_{t-2}^α 可视为控制动力系统动能和势能的参数。因此，考虑动力系统的能量守恒时，这些参数应保持不变。接下来，我们考虑在更新后的位置 $\boldsymbol{x}_t^\alpha$ 处、具有相同参数b_{t-2}^α 和c_{t-2}^α的 SBCI1 哈密顿量，如下所示：

$$H_{\mathrm{SBCI1}}\{b_{t-2}^{\alpha},c_{t-2}^{\alpha};\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha},\boldsymbol{y}_{t}^{\alpha}\}=\frac{b_{t-2}^{\alpha}}{2}\boldsymbol{y}_{t}^{\alpha T}M\boldsymbol{y}_{t}^{\alpha}+\frac{c_{t-2}^{\alpha}}{2}\frac{\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha T}H\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha}}{\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha T}\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha}} \tag{S133}$$

假设该动力系统的能量近似守恒，我们得到公式 S131。

我们分别将瑞利商和动能的差值 ΔE_t^α 和 ΔT_t^α 定义为

$$\Delta E_t^\alpha=\frac{\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha T}H\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha}}{\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha T}\boldsymbol{x}_{t-1}^{\alpha}}-\frac{\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha T}H\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha}}{\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha T}\boldsymbol{x}_{t}^{\alpha}} \tag{S134}$$

$$\Delta T_t^\alpha=\frac{b_{t-2}^{\alpha}}{2}(\boldsymbol{y}_{t}^{\alpha T}M\boldsymbol{y}_{t}^{\alpha}-\boldsymbol{y}_{t-1}^{\alpha T}M\boldsymbol{y}_{t-1}^{\alpha}) \tag{S135}$$

ΔE_t^α 是收敛判据中常用的量（详情见补充材料中的公式 S30 和 S61）。由公式 S131、S134 和 S135，我们得到以下表达式：

$$\Delta E_t^\alpha\approx\frac{2}{c_{t-2}^{\alpha}}\Delta T_t^\alpha \tag{S136}$$

因此，通过验证公式 S136，可以确认公式 S131 中近似的能量守恒。补充材料中的图 S10A 和图 S10B 展示了 N_2（半径= 1.0943384670 埃）基态下每一步 时间的 ΔE_t^α 和 $\frac{2}{c_{t-2}^{\alpha}}\Delta T_t^\alpha$。每一步中，$\Delta E_t^\alpha$ 和 $\frac{2}{c_{t-2}^{\alpha}}\Delta T_t^\alpha$ 都非常接近。因此，已确认公式 S136 有效，进而近似的

公式 S131 中的能量守恒成立。补充材料中的图 S11 展示了参数 b_t^α、 c_t^α 和 $|\boldsymbol{x}_t^\alpha|$ （$\alpha = 0$）的时间演化。

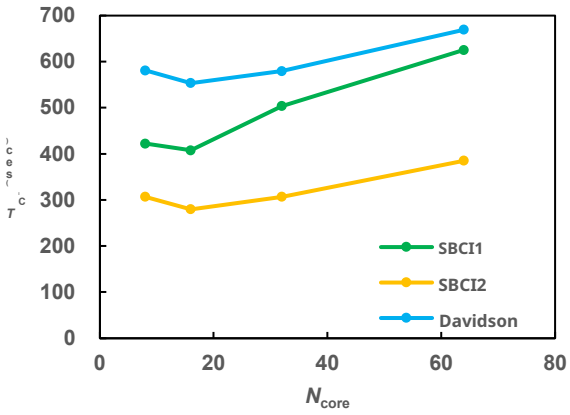


图 S1. 使用 SBCI1、SBCI2 和 Davidson 方法计算氖（D_{2h}、银、*S*z=0、电子数=9）时，不同核心数下组态相互作用的执行时间T_{CI}（秒）。数值见补充材料中的表 S1。

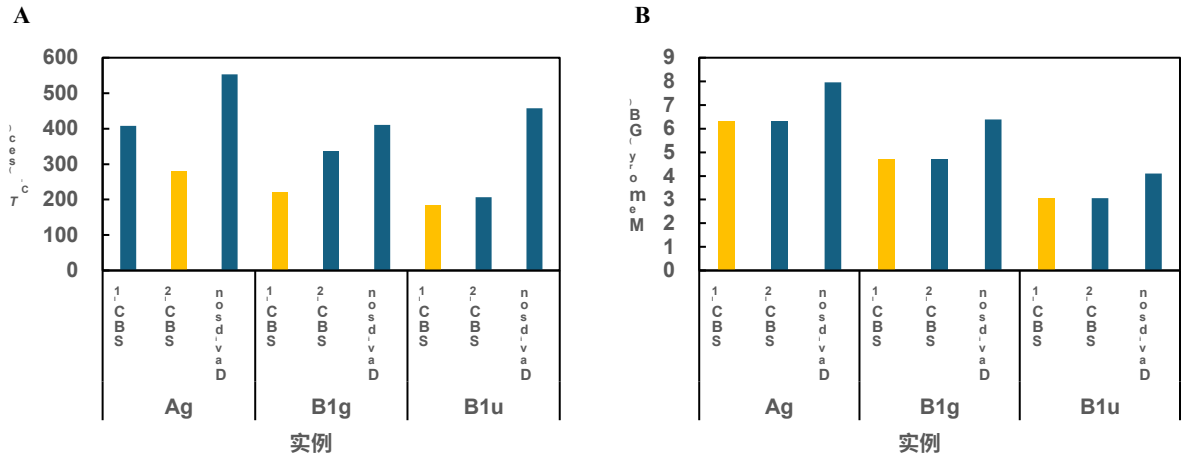


图 S2. SBCI1 和 SBCI2 对氖激发态的性能。（A）组态相互作用的执行时间，T_{CI}（秒）。（B）每个实例使用的内存量（GB）。相关数值见补充材料中的表 S5。

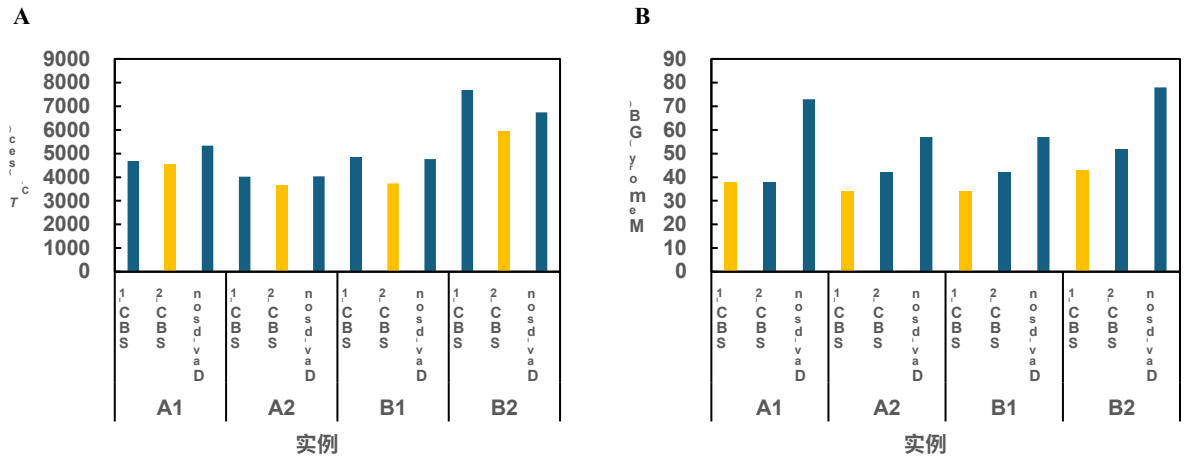


图 S3。SBCI1 和 SBCI2 对氢₂氧的激发态。 (A) 组态相互作用的执行时间，T_{CI}（秒）。**(B)** 每个实例使用的内存（GB）大小。相关数值见补充材料中的表 S7。

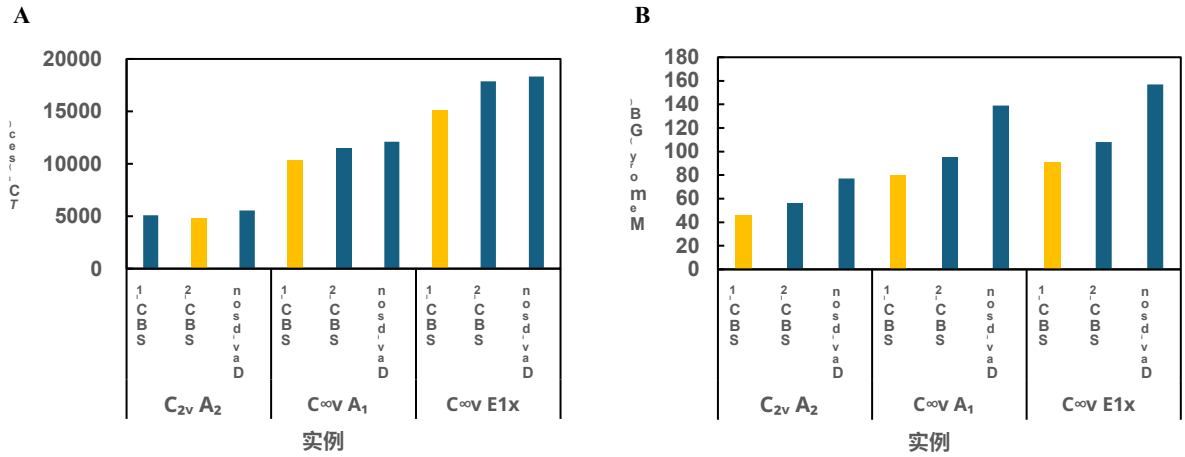


图 S4。SBCI1 和 SBCI2 对氟化氢的激发态的性能。 (A) 组态相互作用的执行时间，T_{CI}（秒）。**(B)** 每
的内存（GB）大小。相关数值见补充材料中的表 S9。

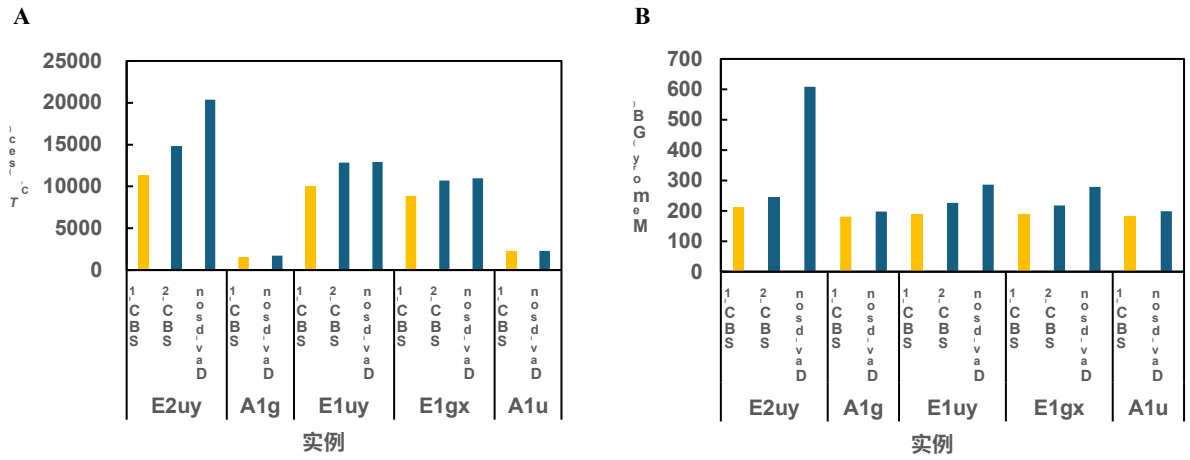


图 S5. SBCI1 和 SBCI2 对 N 激发态的性能[2]。**(A)** CI 的执行时间，T_{CI} (秒)。**(B)** 每个实例所使用的内存（GB）。相关数值见补充材料中的表 S11。

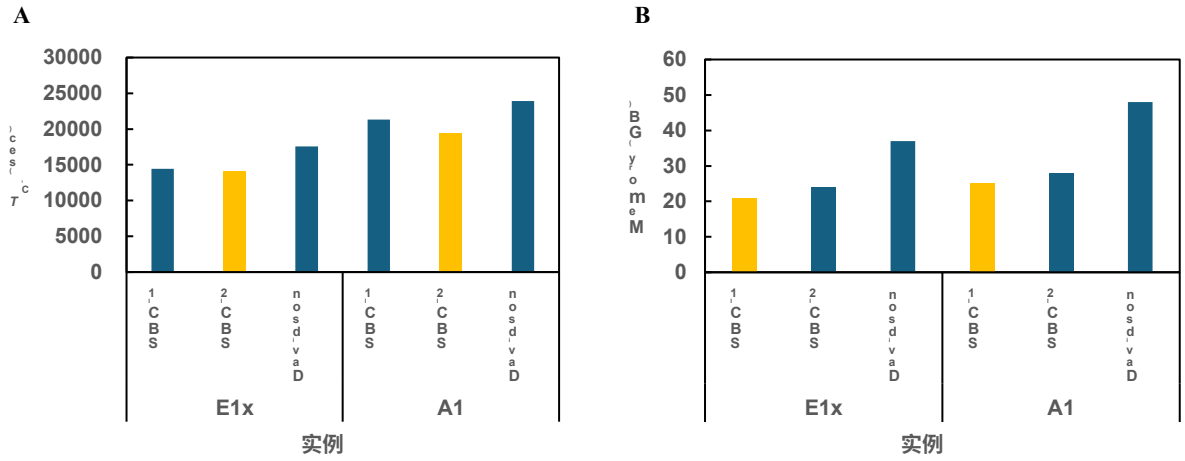


图 S6. SBCI1 和 SBCI2 对一氢化硼激发态的性能。**(A)** CI 的执行时间，T_{CI} (秒)。**(B)** 每个实例所使用的内存（GB）。相关数值见补充材料中的表 S13。

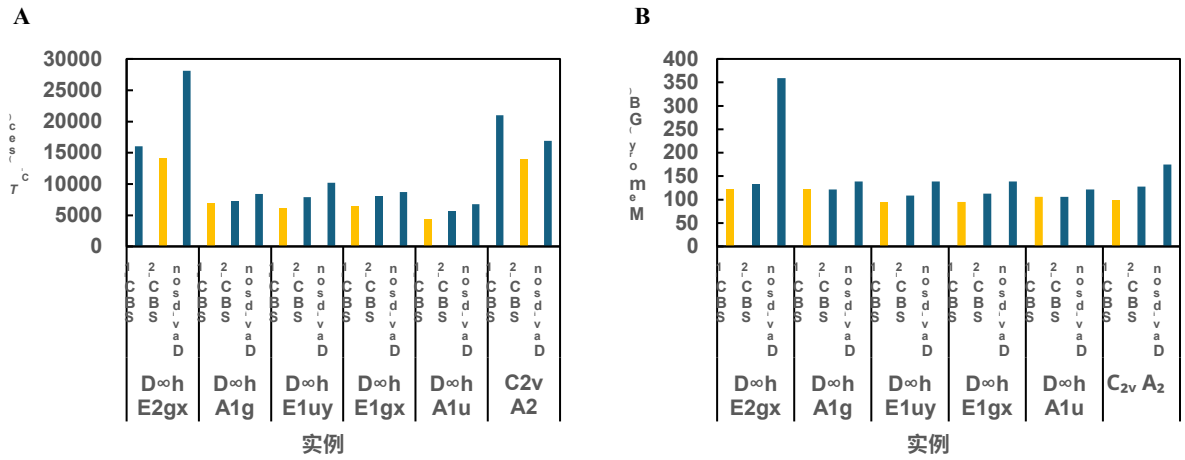


图 S7. SBCI1 和 SBCI2 对 C_2 激发态的性能。(A) 组态相互作用的执行时间，T_{CI}（秒）。**(B)** 每个实例所用的内存（GB）。数值见补充材料中的表 S15。

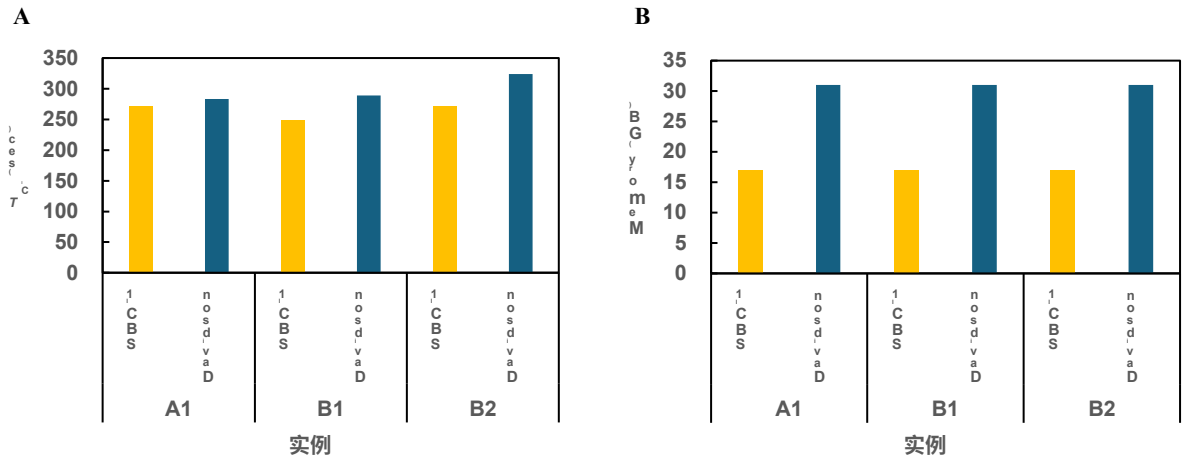


图 S8. SBCI1 和 SBCI2 对 H_2O^+ 的性能。（**A**）组态相互作用的执行时间，T_{CI}（秒）。（**B**）每个实例使用的内存（GB）容量。数值见补充材料中的表 S17。

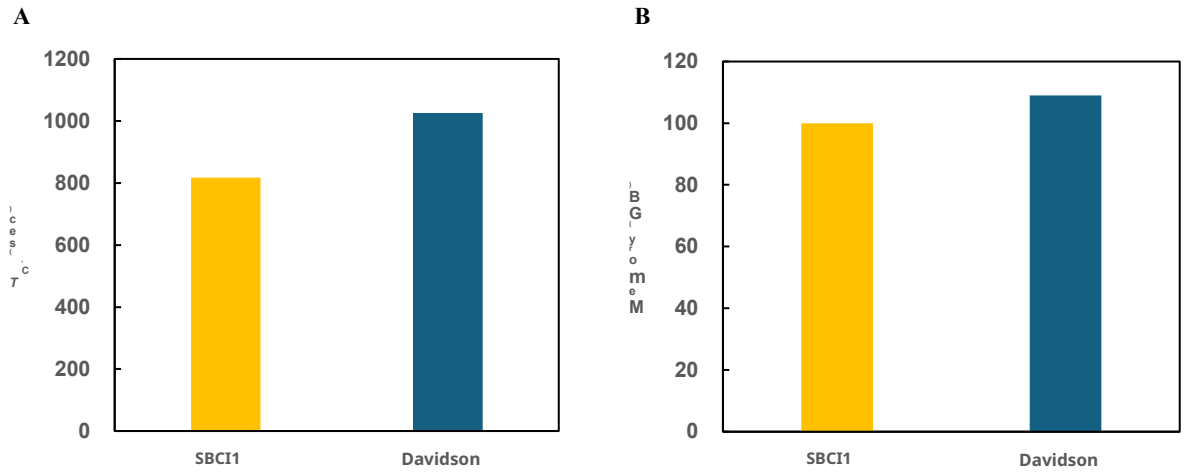
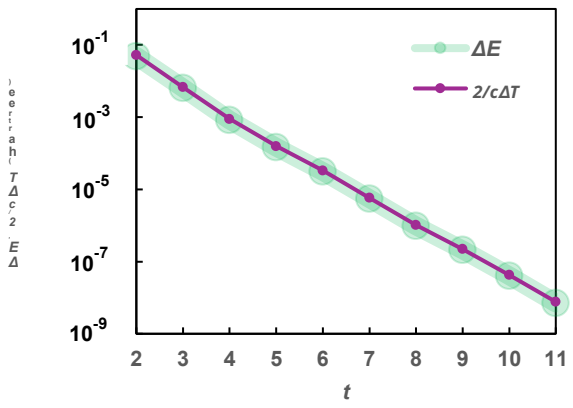


图 S9. SBCI1 和 SBCI2 对 F_2。（**A**）组态相互作用的执行时间，T_{CI}（秒）。（**B**）每个实例所用的内存量（GB）。数值见补充材料中的表 S19。

A

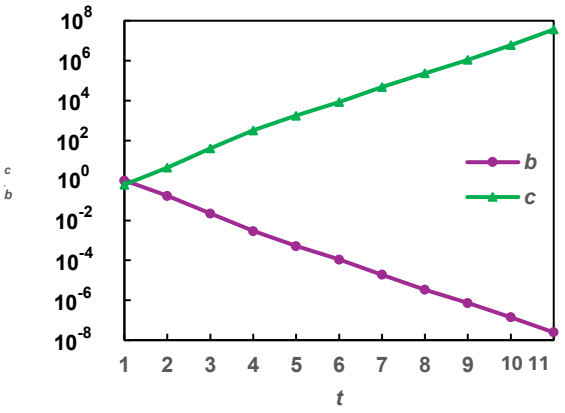


B

t	ΔE_t^α	$\frac{2}{c_{t-2}^\alpha}\Delta T_t^\alpha$
2	4.9×10^{-2}	5.2×10^{-2}
3	6.4×10^{-3}	6.8×10^{-3}
4	8.4×10^{-4}	8.9×10^{-4}
5	1.5×10^{-4}	1.6×10^{-4}
6	3.1×10^{-5}	3.3×10^{-5}
7	5.5×10^{-6}	5.8×10^{-6}
8	9.7×10^{-7}	1.0×10^{-6}
9	2.1×10^{-7}	2.2×10^{-7}
10	4.0×10^{-8}	4.3×10^{-8}
11	7.2×10^{-9}	7.7×10^{-9}

图 S10. SBCI1 更新前后公式 S136 中的近似能量守恒验证。（**A**）在每个步骤 t，针对半径= 1.0943384670 埃处 N_2 的基态，ΔE_t^α 和$\frac{2}{c_{t-2}^\alpha}\Delta T_t^\alpha$ 分别为公式 S136 的左端和右端。（**B**）ΔE_t^α 和$\frac{2}{c_{t-2}^\alpha}\Delta T_t^\alpha$的数值。

A



B

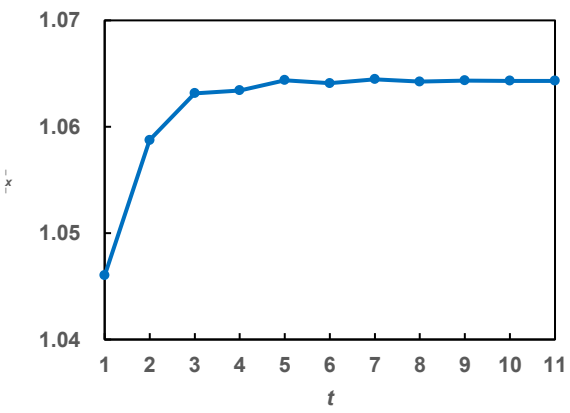


图 S11. 用于 SBCI1 近似能量守恒验证的图 S10 中参数的时间演化。 **(A)** 参数 b_t^α, c_t^α 在 SBCI1 的每个步骤 t. **(B)** $|x_t^\alpha|$ $(\alpha = 0)$ 在 SBCI1 的每个步骤 t.

表 S1. SBCI1、SBCI2 和 Davidson 方法对氖（D_{2h}、A_g、S_z=0、n=9）在不同核心数下的 CI T_{CI}（秒）执行时间。

N_{core}	SBCI1	SBCI2	Davidson
8	422	307	581
16	408	280	554
32	504	307	579
64	625	385	669

表 S2. 不同键长下的基态全组态相互作用总能量 E_SBCI1（哈特里），适用于 N_2 由 SBCI1 计算。 ΔE（SBCI 1- Davidson）（哈特里）表示通过以下方式获得的差值将使用 PySCF 的 Davidson 方法计算的能量从 E_SBCI1 中减去。E^-参考值（哈特里）是参考文献（*46*）中的能量值。对于每种键长，均给出了 SBCI1 和 Davidson 方法的 CI 执行时间 T_{CI}（秒）以及 CI 计算的步数（N_{step}）。

半径（埃）	E_SBCI1	Δ能量(SBCI1 - Davidson)	E_ref	T_{CI}		N步	
				SBCI1	Davidson	SBCI1	Davidson
0.793765812	-108.6247012336	2.4×10^{-10}	-108.624700	1466	1530	9	9
0.952518975	-109.1675726468	2.0×10^{-10}	-109.167573	1562	1733	10	10
1.094338467	-109.2765275488	6.3×10^{-10}	-109.276528	1649	1801	11	11
1.111272137	-109.2781352529	-8.5×10^{-10}	-109.278135	1766	1813	12	11
1.120797327	-109.2783389661	-1.0×10^{-9}	-109.278339	1773	1820	12	11
1.147256188	-109.2765830503	1.0×10^{-10}	-109.276583	1766	2029	12	13
1.173715048	-109.2719146670	-1.7×10^{-9}	-109.271915	1838	2004	13	13
1.270025300	-109.2383971135	1.0×10^{-9}	-109.238397	2018	2326	14	16
1.428778462	-109.1603050192	-6.3×10^{-10}	-109.160305	2376	2679	18	19
1.587531625	-109.0862084246	9.7×10^{-10}	-109.086211	3332	4361	27	33
1.746284787	-109.0302893523	-7.2×10^{-9}	-109.030310	3616	4775	30	37
1.905037950	-108.9949057215	-2.9×10^{-9}	-108.994810	4738	6209	41	49

表 S3. 基态全组态相互作用总能量 *E*_SBCI1 使用 SBCI1 计算 CN 在不同键长下的能量（哈特里）。 Δ*E*(SBCI 1- Davidson)（哈特里）表示通过从 *E*_SBCI1 中减去使用 PySCF 的 Davidson 方法计算得到的能量而获得的差值。$\bar{E}$ref（哈特里）是参考文献（*48*）中的能量值。对于每个键长，均给出了 CI 的执行时间 T_{CI}（秒），以及通过 SBCI1 和 Davidson 方法进行 CI 计算时的步数（N_{step}）。

R (埃)	*E*_SBCI1	*ΔE*(SBCI1 - Davidson)	*E*_ref	T_{CI}		*N*步	
				SBCI1	Davidson	SBCI1	Davidson
0.9	-92.1697317616	-2.3×10^{-11}	-92.169732	791	905	14	15
1	-92.3840322443	1.7×10^{-10}	-92.384032	857	958	15	16
1.0918	-92.4693139830	5.4×10^{-10}	-92.469313943	901	1007	16	17
1.1318	-92.4856776737	2.2×10^{-10}	-92.485677652	939	1063	17	18
1.1518	-92.4904324270	1.8×10^{-10}	-92.490432414	945	1065	17	18
1.1569	-92.4913271099	-2.0×10^{-9}	-92.491327096	1002	1064	18	18
1.1718	-92.4932624230	-5.5×10^{-10}	-92.493262415	997	1116	18	19
1.1769	-92.4937049517	-6.3×10^{-10}	-92.493704946	1004	1116	18	19
1.1869	-92.4942679812	-8.3×10^{-10}	-92.494267979	992	1122	18	19
1.1918	-92.4944029632	-9.5×10^{-10}	-92.494402963	992	1121	18	19
1.1919	-92.4944047850	-9.5×10^{-10}	-92.494404785	996	1115	18	19
1.1969	-92.4944493565	-1.1×10^{-9}	-92.494449358	992	1119	18	19
1.2019	-92.4944047709	-1.2×10^{-9}	-92.494404774	995	1116	18	19
1.2069	-92.4942740208	-1.4×10^{-9}	-92.494274026	993	1118	18	19
1.2118	-92.4940650961	-1.6×10^{-9}	-92.494065103	995	1118	18	19
1.2169	-92.4937656008	-1.5×10^{-9}	-92.493765608	1040	1178	19	20
1.2369	-92.4918378206	-2.2×10^{-9}	-92.491837833	1039	1176	19	20
1.2518	-92.4896919030	4.1×10^{-11}	-92.489691918	1037	1233	19	21
1.3	-92.4793613702	3.6×10^{-10}	-92.479361	1080	1292	20	22
1.4	-92.4471465680	1.3×10^{-11}	-92.447147	1082	1229	20	21
1.5	-92.4086577177	-5.6×10^{-9}	-92.408657	1318	1453	25	25
1.6	-92.3700222418	-6.4×10^{-9}	-92.370048	1751	2102	34	37
1.7577	-92.3346161747	4.0×10^{-9}	-92.316388	2709	3082	56	66
2.05065	-92.2556694134	9.5×10^{-9}	-92.255688	3895	4927	79	90

表 S4. 氖的基态与激发态全组态相互作用总能量能量_SBCI2（哈特里），由 SBCI2 计算。 S^2 为自旋算符平方的期望值。Δ能量(SBCI2- Davidson)（哈特里）表示以 PySCF 的 Davidson 方法计算所得能量与能量_SBCI2 相减所得的差值。Δ能量ex_SBCI2（哈特里）为 SBCI2 计算的激发能。Δ能量ex_参考值（哈特里）为参考文献（*43*）中的激发能值。

氖 D_{2h}, A_g, S_z=0, 电子数=9					
态	S^2	E_SBCI2	Δ能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	0	-128.6851926836	-3.0×10^{-12}		
1	2	-128.0228348406	-5.0×10^{-12}	0.662358	
2	2	-128.0172837642	-5.0×10^{-12}	0.667909	
3	2	-128.0172837642	-3.0×10^{-12}	0.667909	
4	0	-128.0158861535	-3.0×10^{-12}	0.669307	0.6693
5	0	-128.0158861535	-2.0×10^{-12}	0.669307	0.6693
6	0	-128.0058838732	-5.0×10^{-12}	0.679309	0.6793
7	2	-127.0973005679	6.0×10^{-12}	1.587892	
8	0	-127.0663107644	-1.5×10^{-11}	1.618882	
氖 D_{2h}, 硼$_{1g}$, S_z=0, 电子数=6					
态	S^2	E_SBCI2	Δ能量（SBCI2 - Davidson）	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	2	-128.0172837642	4.0×10^{-12}	0.667909	
1	0	-128.0158861535	0.0	0.669307	0.6693
2	2	-128.0144346312	9.0×10^{-12}	0.670758	
3	0	-128.0142972807	2.0×10^{-12}	0.670895	0.6709
4	2	-127.1238666025	5.2×10^{-11}	1.561326	
5	0	-127.0001135077	4.6×10^{-11}	1.685079	
氖 D_{2h}, 硼$_{1u}$, S_z=0, 电子数=3					
态	S^2	E_SBCI2	Δ能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	2	-128.0898604727	-2.0×10^{-12}	0.595332	
1	0	-128.0825922283	-4.0×10^{-12}	0.602600	0.6026
2	6	-127.0391849469	-1.3×10^{-10}	1.646008	

表 S5. SBCI1、SBCI2 和 Davidson 方法计算氖的组态相互作用、T_{CI}（秒）的执行时间以及内存（GB）占用量。

实例	T_{CI}(秒)			内存（GB）		
	SBCI1	SBCI2	Davidson	SBCI1	SBCI2	Davidson
A_g	408	280	554	6	6	8
B_{1g}	220	337	411	5	5	6
B_{1u}	184	207	457	3	3	4

表 S6. 基态和激发态 FCI 总能量能量_**SBCI2（哈特里），氢$_2$O 的 SBCI2 结果**。自旋算符的平方^2 是自旋算符的平方的期望值。 Δ能量(SBCI2-Davidson)（哈特里）表示用 PySCF 的 Davidson 方法计算的能量与能量_SBCI2 相减所得的差值。 *Δ*能量ex_SBCI2（哈特里）是 SBCI2 得到的激发能。 *Δ*能量ex_参考值（哈特里）是参考文献（*44,47*）中的激发能值。

氢$_2$氧 碳$_{2v}$，A_1, S_z=0 电子数=4					
态	S^2	E_SBCI2	*Δ*能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	0	-76.2582080336	-2.9×10^{-11}		
1	2	-75.9112617436	4.0×10^{-9}	0.346946	0.3470
2	0	-75.8953399376	3.0×10^{-9}	0.362868	0.3629
3	2	-75.8603984356	7.9×10^{-10}	0.397810	0.3978
氢$_2$氧 碳$_{2v}$，A_2,S_z=0, 电子数=3					
态	S^2	E_SBCI2	*Δ*能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	2	-75.9259537278	1.1×10^{-9}	0.332254	0.3323
1	0	-75.9197268116	2.5×10^{-10}	0.338481	0.3385
2	2	-75.8110892995	-7.2×10^{-10}	0.447119	
氢$_2$氧 碳$_{2v}$，硼$_1$,S_z=0, 电子数=3					
态	S^2	E_SBCI2	*Δ*能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	2	-75.9989160776	2.1×10^{-9}	0.259292	0.2593
1	0	-75.9845328690	6.1×10^{-10}	0.273675	0.2737
2	2	-75.8522385571	-6.3×10^{-8}	0.405969	0.4060
氢$_2$氧 碳$_{2v}$，硼$_2$,S_z=0, 电子数=5					
态	S^2	E_SBCI2	*Δ*能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	2	-75.8423984966	9.3×10^{-10}	0.415810	0.4158
1	0	-75.8314939285	-3.3×10^{-10}	0.426714	0.4267
2	2	-75.7739075922	1.8×10^{-9}	0.484300	
3	0	-75.7459803093	-2.2×10^{-10}	0.512228	
4	2	-75.7311314033	1.3×10^{-9}	0.527077	

表 S7. SBCI1、SBCI2 和 Davidson 方法计算 H_2O 的组态相互作用（CI）、时间$_{CI}$ **（秒）和内存（GB）**。

实例	T_{CI}（秒）			内存（GB）		
	SBCI1	SBCI2	Davidson	SBCI1	SBCI2	Davidson
A_1	4683	4534	5336	38	38	73
A_2	4028	3648	4041	34	42	57
B_1	4856	3742	4770	34	42	57
B_2	7694	5955	6746	43	52	78

表 S8。SBCI2 使用 SBCI2 计算的 HF 基态和激发态全组态相互作用总能量能量_（哈特里）。自旋算符[2] 是自旋算符平方的期望值。Δ能量(SBCI2-Davidson)（哈特里）表示用 PySCF 的 Davidson 方法计算的能量与能量_SBCI2 计算的能量之差。⊿能量ex_SBCI2（电子伏特）是 SBCI2 得到的激发能。⊿能量ex_ref（电子伏特）是参考文献（*47*）中的激发能值。

氟化氢 碳$_{2v}$, A_2,S_z=1, 电子数=3

态	S^2	E_SBCI2	⊿能量(SBCI2 - Davidson)	⊿能量ex_参考值 (电子伏特)	⊿能量ex_SBCI2 (电子伏特)
0	2	-99.7155815109	4.6×10^{-10}	14.926315	14.926
1	2	-99.7037231002	8.5×10^{-10}	15.248998	15.249
2	2	-99.5671385015	5.7×10^{-10}	18.965648	

氟化氢 碳$_{\infty v}$, A_1,S_z=0, 电子数=4

态	S^2	E_SBCI2	⊿能量(SBCI2 - Davidson)	⊿能量ex_参考值 (电子伏特)	⊿能量ex_SBCI2 (电子伏特)
0	0	-100.2641143893	-1.9×10^{-10}		
1	2	-99.7665182157	1.4×10^{-9}	13.540259	13.540
2	2	-99.7325743051	8.5×10^{-10}	14.463918	14.464
3	0	-99.7282356264	1.1×10^{-9}	14.581979	

氟化氢 碳$_{\infty v}$, 能量$_{1x}$, S_z=0,电子数=5

态	S^2	E_SBCI2	⊿能量(SBCI2 - Davidson)	⊿能量ex_参考值（电子伏特）	⊿能量ex_SBCI2（电子伏特）
0	2	-99.8949933823	9.6×10^{-11}	10.044277	10.044
1	0	-99.8804610319	-7.3×10^{-10}	10.439722	
2	2	-99.7490970637	1.5×10^{-9}	14.014312	14.014
3	0	-99.7417641651	5.1×10^{-10}	14.213850	
4	2	-99.6918743510	-7.8×10^{-10}	15.571418	15.571

表 S9。SBCI1、SBCI2 和 Davidson 方法计算 HF 的组态相互作用执行时间T_{CI} （秒）及内存（GB）用量。

实例	T_{CI} (秒)			内存（GB）		
	SBCI1	SBCI2	Davidson	SBCI1	SBCI2	Davidson
碳$_{2v}$, A_2	5109	4813	5571	46	56	77
碳$_{\infty v}$, A_1	10317	11474	12118	80	95	139
碳$_{\infty v}$, 能量$_{1x}$	15176	17877	18323	91	108	157

表 S10. 基态和激发态全组态相互作用总能量 *E*_SBCI2（哈特里），针对 N_2，由 SBCI2 得到。 S^2 为自旋算符的平方的期望值。 Δ*E*(SBCI2- Davidson)（哈特里）表示从 *E*_SBCI2 中减去使用 PySCF 的 Davidson 方法计算得到的能量后的差值。 *ΔE*ex_SBCI2（哈特里）为 SBCI2 的激发能。 *ΔE*ex_ref（哈特里）为参考文献（*44,47*）中的激发能数值。

氮$_2$氘$_{\infty h}$，能量^{2uy}，态$_z$=0，电子数=4					
态	S^2	*E*_SBCI2	*Δ*能量(SBCI2 - Davidson)	*ΔE*ex_SBCI2	*ΔE*ex_ref
0	2	-108.9386467449	1.1×10^{-10}	0.337881	0.3379
1	2	-108.9090538486	-6.4×10^{-10}	0.367474	0.3675
2	0	-108.8969563845	-1.1×10^{-9}	0.379571	0.3796
3	0	-108.8826358743	3.2×10^{-10}	0.393892	0.3939
$N_2D_{\infty h}$，A^{1g}，S_z=0，电子数=1					
态	S^2	*E*_SBCI2	*Δ*能量(SBCI2 - Davidson)	*ΔE*ex_SBCI2	*ΔE*ex_ref
0	0	-109.2765276155	1.7×10^{-9}		
$N_2D_{\infty h}$，能量^{1uy}，S_z=0，电子数=3					
态	S^2	*E*_SBCI2	*Δ*能量（SBCI2 - Davidson）	*ΔE*ex_SBCI2	*ΔE*ex_ref
0	2	-108.8560604342	1.3×10^{-9}	0.420467	0.4204
1	0	-108.7764278107	6.9×10^{-10}	0.500100	0.5001
2	6	-108.7083249895	1.3×10^{-9}	0.568203	
$N_2D_{\infty h}$、能量^{1gx}、S_z=0、电子数=3					
态	S^2	*E*_SBCI2	*Δ*能量（SBCI2 - Davidson）	*ΔE*ex_SBCI2	*ΔE*ex_ref
0	2	-108.9765327518	2.1×10^{-9}	0.299995	0.3000
1	0	-108.9243053477	5.5×10^{-10}	0.352222	0.3522
2	6	-108.5963410696	-5.3×10^{-9}	0.680187	
$N_2D_{\infty h}$、A_{1u}、S_z=0、电子数=1					
态	S^2	*E*_SBCI2	*Δ*能量(SBCI2 - Davidson)	*ΔE*ex_SBCI2	*ΔE*ex_ref
0	2	-108.9863208148	3.7×10^{-10}	0.290207	0.2902

表 S11. 组态相互作用的执行时间 T_{CI}（秒），以及 SBCI1、SBCI2 和 Davidson 方法对 N_2 的内存（GB）用量。

实例	T_{CI}（秒）			内存（GB）		
	SBCI1	SBCI2	Davidson	SBCI1	SBCI2	Davidson
E_{2uy}	11355	14843	20375	212	246	609
A_{1g}	1564	-	1731	181	-	198
E_{1uy}	9984	12844	12923	190	227	287
E_{1gx}	8871	10725	10955	190	218	279
A_{1u}	2226	-	2290	181	-	199

表 S12. 一氢化硼的基态和激发态全组态相互作用总能量能量_SBCI2（哈特里），由 SBCI2 计算。 自 ^{2} 为自旋算符的平方的期望值。 Δ 能量 (SBCI2- Davidson 方法) （哈特里）表示用 PySCF 的 Davidson 方法计算的能量与能量_SBCI2 相减所得的差值。 *Δ*能量ex_SBCI2（哈特里）为 SBCI2 计算的激发能。 *Δ*能量ex_参考值（哈特里）为参考文献（*43*）中的激发能值。

一氢化硼 碳$_{2v}$，能量$_{1x}$，S_z=0,电子数=6					
态	S^2	E_SBCI2	*Δ*能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	2	-25.1715009671	8.0×10^{-12}	0.048245	
1	0	-25.1115701820	7.0×10^{-12}	0.108175	0.1082
2	2	-24.9474437944	2.1×10^{-11}	0.272302	
3	0	-24.9449962395	4.4×10^{-11}	0.274749	0.2744
4	2	-24.9287051806	9.4×10^{-11}	0.291040	
5	0	-24.9170020586	-4.2×10^{-11}	0.302744	0.3028
一氢化硼 碳$_{2v}$，A_1,S_z=0，电子数=8					
态	S^2	E_SBCI2	*Δ*能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	0	-25.2197455946	0.0		
1	0	-25.0036573047	-1.0×10^{-12}	0.216088	0.2161
2	2	-24.9897052115	4.1×10^{-11}	0.230040	
3	0	-24.9853640113	6.2×10^{-11}	0.234382	0.2344
4	0	-24.9626416557	2.5×10^{-11}	0.257104	0.2571
5	2	-24.9552862050	-1.0×10^{-12}	0.264459	
6	0	-24.9417485969	4.4×10^{-11}	0.277997	0.2778
7	2	-24.9397487519	-1.3×10^{-11}	0.279997	

表 S13. SBCI1、SBCI2 和 Davidson 方法计算一氢化硼的 CI 执行时间T_{CI} （秒）及内存用量（GB）。

实例	T_{CI}（秒）			内存（GB）		
	SBCI1	SBCI2	Davidson	SBCI1	SBCI2	Davidson
E_{1x}	14451	14068	17553	21	24	37
A_1	21333	19336	23927	25	28	48

表 S14. 基态和激发态全组态相互作用总能量能量_碳的 SBCI2（哈特里）$_2$ 由 SBCI2 计算。 S^2 是自旋算符平方的期望值。 Δ能量(SBCI2-D~?avidson) (hartree) 表示使用 PySCF 的 Davidson 方法计算的能量与能量_SBCI2 计算的能量之差。⊿能量ex_SBCI2（哈特里）是 SBCI2 计算的激发能。⊿能量ex_ref（哈特里）是参考文献（*44*）中的激发能值。

碳$_2$D$_{\infty h}$, 能量$^2\Sigma_g$, S_z=0, 电子数=5

态	S^2	E_SBCI2	⊿能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	0	-75.7302097784	1.5×10^{-9}		
1	0	-75.6459483736	2.9×10^{-9}	0.084261	0.08426
2	0	-75.6362414430	2.2×10^{-9}	0.093968	
3	6	-75.5331799771	4.6×10^{-9}	0.197030	
4	6	-75.4851071680	8.5×10^{-9}	0.245103	

碳$_2$D$_{\infty h}$, A_{1g}, S_z=0, 电子数=3

态	S^2	E_SBCI2	⊿能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	0	-75.7302097787	1.4×10^{-9}		
1	0	-75.6362414455	1.7×10^{-10}	0.093968	
2	6	-75.5331799802	-5.6×10^{-9}	0.197030	

C_2D$_{\infty h}$, 能量$^1\Sigma_u$, S_z=0, 电子数=3

态	S^2	E_SBCI2	⊿能量（SBCI2 - Davidson）	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	2	-75.7190027778	7.0×10^{-11}	0.011207	0.01121
1	0	-75.6793231527	9.4×10^{-11}	0.050887	0.05089
2	6	-75.4414228022	5.3×10^{-10}	0.288787	

碳$_2$D$_{\infty h}$, 能量$^1\Sigma_g$, S_z=0, 电子数=3

态	S^2	E_SBCI2	⊿能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	2	-75.6350676047	2.4×10^{-9}	0.095142	0.09514
1	0	-75.5650618155	1.8×10^{-9}	0.165148	0.1651
2	6	-75.5164846825	1.9×10^{-9}	0.213725	

碳$_2$D$_{\infty h}$, A_{1u}, S_z=0, 电子数=2

态	S^2	E_SBCI2	⊿能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	2	-75.6855991060	9.9×10^{-10}	0.044611	0.04461
1	0	-75.5243305291	-1.1×10^{-9}	0.205879	0.2059

碳$_2$碳$_{2v}$, A_2, S_z=0, 电子数=3

态	S^2	E_SBCI2	⊿能量(SBCI2 - Davidson)	ΔEex_SBCI2	ΔEex_ref
0	2	-75.6793015237	4.0×10^{-10}	0.050908	0.05090
1	6	-75.4851071700	4.2×10^{-10}	0.245103	
2	6	-75.4556652652	-2.5×10^{-10}	0.274545	

表 S15. SBCI1、SBCI2 和 Davidson 方法计算 C_2 时的组态相互作用（CI）执行时间 T_{CI}（秒）和内存用量（GB）。

实例	T_{CI}（秒）			内存（GB）		
	SBCI1	SBCI2	Davidson	SBCI1	SBCI2	Davidson
$D_{\infty h}$，能量$^{2}g_{x}$	16059	14077	28135	122	133	359
$D_{\infty h}$，A^{1}_{g}	6938	7272	8432	122	122	139
$D_{\infty h}$，能量$^{1}u_{y}$	6221	7916	10175	95	109	139
$D_{\infty h}$，能量$^{1}g_{x}$	6476	7983	8740	95	113	139
$D_{\infty h}$，A_{1u}	4455	5678	6751	106	106	122
碳$_{2v}$，A_2	20976	14052	16886	100	128	175

表 S16. SBCI1 计算 H_2O^+ 的全组态相互作用总能量 E_（哈特里）。S^2 为自旋算符平方的期望值。ΔE(SBCI1- Davidson)（哈特里）表示使用 PySCF 的 Davidson 方法计算的能量与E_SBCI1 之差。E_ref（哈特里）为参考文献（*45*）中的能量值。

氢$_2$氧$^+$ 碳$_{2v}$，A_1, S_z=0.5，电子数=1				
态	S^2	E_SBCI1	Δ能量(SBCI1 - Davidson)	E_ref
0	0.75	-75.7329100292	1.0×10^{-10}	-75.73291
氢$_2$氧$^+$ 碳$_{2v}$，硼$_1$, S_z=0.5，电子数=1				
态	S^2	E_SBCI1	Δ能量(SBCI1 - Davidson)	E_ref
0	0.75	-75.8068923642	1.9×10^{-11}	-75.80689
氢$_2$氧$^+$ 碳$_{2v}$，硼$_2$, S_z=0.5，电子数=1				
态	S^2	E_SBCI1	Δ能量(SBCI1 - Davidson)	E_ref
0	0.75	-75.5582329132	7.3×10^{-11}	-75.55823

表 S17. SBCI1 和 Davidson 方法计算 H_2O^+ 时的组态相互作用（CI）执行时间 T_{CI}（秒）和内存用量（GB）。

实例	T_{CI}（秒）		内存（GB）	
	SBCI1	Davidson	SBCI1	Davidson
A_1	272	284	17	31
B_1	249	289	17	31
B_2	272	324	17	31

表 S18. 基态FCI总能量 能量_SBCI1（哈特里），对应 F_2 通过 SBCI1 得到。 S^2 是自旋算符平方的期望值。Δ能量(SBCI1- Davidson)（哈特里）表示用 PySCF 的 Davidson 方法计算得到的能量与能量_SBCI1 计算得到的能量之差。能量_ref（哈特里）是 PySCF 原始计算在参考文献（*3*）中的能量值。

态	S^2	E_SBCI1	Δ能量(SBCI1 - Davidson)	E_ref
0	0	-198.9080786019	3.6×10^{-10}	-198.9080786023

表 S19. CI 的执行时间T_{CI}（秒），以及 SBCI1 和 Davidson 方法计算 F_2 所需的内存（GB）。

T_{CI}(秒)		内存（GB）	
SBCI1	Davidson	SBCI1	Davidson
818	1026	100	109