

分子系统多参考单行列耦合团量子计算的新算法

Di Wu,¹ C.L. Bai,² H. Sagawa,^{3,4} and H.Q. Zhang⁵

¹College of Physics and Electronic Information Engineering,
Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China

²College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China

³RIKEN Nishina Center, Wako 351-0198, Japan

⁴Center for Mathematics and Physics, University of Aizu, Aizu-Wakamatsu, Fukushima 965-8560, Japan

⁵China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

我们提出了一种新的高效算法，用于多参考单态耦合团组（MR-UCC）方法，该方法集成了量子计算技术与粒子数守恒（PNC）门。此算法使得在不给计算机资源带来任何沉重负担的情况下，使用复杂的多重参考波函数来计算 LiH、BeH₂ 和 H₆ 的基态能量成为可能。后续的 UCC 计算中可以仅通过包含波算子的单重态（S）和双重态（D）多重重度关联项来包括更高阶的相关性。与现有的其他复杂量子计算模型相比，此算法使用单一量子电路跨越所有键长，包括解离过程，实现了以最少资源获得高精度结果的目标。

I. 介绍

分子的基态能量是研究化学系统及其反应的关键因素，包括光化学反应和超冷分子 [1, 2]。其准确而高效的计算处于嘈杂中等规模量子（NISQ）时代量子计算机应用的前沿，该时代特征为量子处理器包含多达 1,000 个量子比特 [3, 4]。变分量子本征解算器（VQE）算法已被采纳为此领域的领先方法 [5–7]。这些算法主要集中在计算重要的电子关联以达到化学精度 [8–18]。然而，随着模型规模的增加，VQE 算法面临着对计算资源需求不断上升的问题以获取数值精度 [17]。此外，由于电子相关性随键长变化，在解离区域中现有的 VQE 算法通常需要为不同的键长定制特定的量子电路。从构型相互作用（CI）和耦合团簇理论（CC）的角度来看，需要包含高阶多重态来解决这个问题，例如三重态（T）甚至四重态（Q），这将导致计算成本显著增加 [19–21]。

或者，多参考（MR）方法提供了一个考虑更高阶相关性的平台，这使得模型仅通过波算子的较低阶多重态 [22–24] 来提高数值精度成为可能。原则上，在 MR 波函数中考虑了更全面的相关性后，后续能量评估所需的波算子多重态就越低。然而，这种方法要求在 MR 波函数中有大量的行列式，或者需要系统先验知识来选择合适的较少行列式，这显著增加了计算的复杂性。实际上，人们使用简单的 MR 波函数，通常不足以包含波算子的更高阶多重态以达到所需的精度 [25–35]。

在本研究中，我们提出了一种新的量子计算技术，用于具有粒子数守恒（PNC）电路 [36] 的 MR-UCC 计算，该技术能够在无需大量资源的情况下使用包含大量行列式的复杂 MR 波函数。在我们的算法中，PNC 电路自动生成达到化学精度水平的 MR 波函数。这是我们新算法的关键问题。由于包含了足够的电子相关性，随后利用仅 S 和 D 多重态的 UCC 计算可以在整个键长范围内通过统一的量子电路达到高精度。

本文组织如下：在第 II 节中，我们介绍了 MR-UCC 方法的框架。在第 III 节中，展示了 LiH、BeH₂ 和 H₆ 的计算结果。第 IV 节致力于总结。

II. 方法

我们从分子的二次量子化表示的哈密顿量开始，

$$\hat{H} = \sum_{ik} h_{ik} a_i^\dagger a_k + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} h_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k, \quad (1)$$

其中 h_{ik} 和 h_{ijkl} 分别是一电子和二电子积分。在量子处理器中， $a^\dagger, a$ 通过 Jordan-Wigner 变换 [37] 转化为 Pauli 字符串。因此， $\hat{H}$ 被重写为以下形式，

$$\hat{H} = \sum_{i,k} c_k^i \sigma_k^i + \sum_{ijkl} c_{kl}^{ij} \sigma_k^i \otimes \sigma_l^j + \dots \quad (2)$$

方程 (2) 中的 σ_k^i 表示作用于第 i 个量子比特上的 Pauli 算子或单位算子， $\sigma_k^i = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, I)$ ，而 c 是从方程 (1) 到方程 (2) 的相应变换系数。

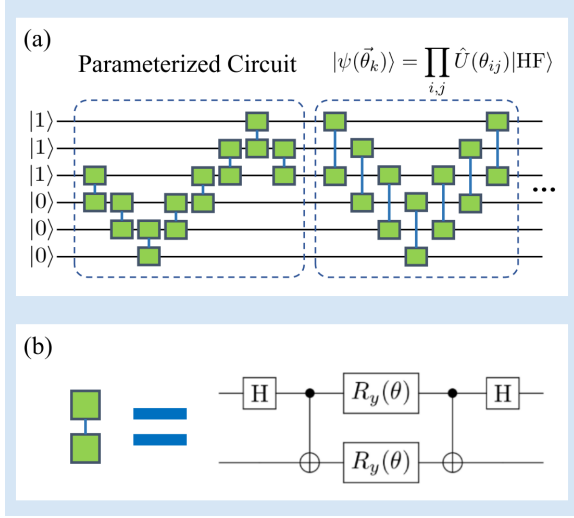


图 1: (a) 生成 MR 波函数的量子电路结构, 其中 $\hat{U}(\theta_{ij})$ 用绿色方块表示。(b) 粒子数守恒电路 $\hat{U}(\theta)$ [36] 的细节, 该电路由两个 Hadamard 门 (H), 两个 CNOT 门和两个旋转 Y 门 ($R_y(\theta)$) 组成, 旋转角度分别为 θ 。

MR-UCC 模型可以分为以下两个阶段。第一阶段是在 VQE 框架内构建 MR 波函数 $|\psi(\vec{\theta})\rangle$ 。从 Hartree-Fock (HF) 状态出发, $|\psi(\vec{\theta})\rangle$ 可以被数学地表述为

$$|\psi(\vec{\theta})\rangle = \prod_{i,j} \hat{U}(\theta_{ij})|\text{HF}\rangle, \quad (3)$$

其中 i, j 表示第 i 个和第 j 个量子比特。操作符 $\hat{U}(\theta)$ (见图 1(b)) 是一个参数化的 PNC 电路 [36],

$$\hat{U}(\theta)|01\rangle = \cos \theta|01\rangle + \sin \theta|10\rangle, \quad (4)$$

其中 θ 是电路参数, 1 和 0 表示 HF 近似下的占据或未占据单粒子态。在方程 (4) 中生成了一粒子一空穴 (1p-1h) 配置。通过在此电路的不同量子比特对上应用, 生成了一系列的 np - nh 配置。

VQE 电路的架构用于构建 $|\psi(\vec{\theta})\rangle$ 如图 1(a) 所示。我们首先对相邻的量子比特执行 PNC 电路, 然后连续地进行到次近邻量子比特以达到可接受的精度。电路参数通过最小化哈密顿量 $\langle \hat{H} \rangle$ 的期望值用 Adam 算法进行优化。

第二阶段涉及将波算子 $e^{\hat{A}(\vec{c})}$ 应用于 MR 波函数 $|\psi(\vec{\theta})\rangle$,

$$|\Psi(\vec{\theta}, \vec{c})\rangle = e^{\hat{A}(\vec{c})}|\psi(\vec{\theta})\rangle. \quad (5)$$

在这项工作中, 我们采用与 UCCSD[38] 中相同的 $e^{\hat{A}(\vec{c})}$ 形式, 在其中波算子由簇算子表示为 $\hat{A}(\vec{c}) = \hat{T}(\vec{c}) -$

$\hat{T}^\dagger(\vec{c})$, 并且簇算子 $\hat{T}(\vec{c})$ 考虑了 S 和 D 多重态,

$$\hat{T}(\vec{c}) = \sum_{mi} c_{mi} a_m^\dagger a_i + \sum_{mnij} c_{mnij} a_m^\dagger a_n^\dagger a_j a_i, \quad (6)$$

其中 m, n 表示粒子状态, 而 i, j 是 HF 状态的空穴状态。哈密顿算子在 UCCSD 算子存在下的期望值为,

$$\begin{aligned} E(\vec{\theta}, \vec{c}) &= \langle \Psi(\vec{\theta}, \vec{c}) | \hat{H} | \Psi(\vec{\theta}, \vec{c}) \rangle = \langle \psi(\vec{\theta}) | e^{-\hat{A}(\vec{c})} \hat{H} e^{\hat{A}(\vec{c})} | \psi(\vec{\theta}) \rangle \\ &= \langle \psi(\vec{\theta}) | \hat{H}'(\vec{c}) | \psi(\vec{\theta}) \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

通过利用 Baker-Campbell-Hausdorff (BCH) 公式, 可以将 $\hat{H}'(\vec{c})$ 展开为一阶形式

$$\hat{H}'(\vec{c}) \approx \hat{H} - [\hat{A}(\vec{c}), \hat{H}]. \quad (8)$$

类似于方程 (2), $\hat{H}'(\vec{c})$ 被转换成可以直接在量子计算机上实现的泡利字符串的形式。这种变换不仅有效地简化了 MR-UCCSD 方法中的能量评估, 还通过使用泡利字符串的代数运算减少了对 $\hat{H}'(\vec{c})$ 评估的复杂性。

根据公式 (7), 使用第一阶段获得的波函数 $|\psi(\vec{\theta})\rangle$ 来评估 $E(\vec{\theta}, \vec{c})$, 这避免了调用额外的 CNOT 门, 节省了量子计算资源。系数 c_{mi} 和 c_{mnij} 使用 Adam 算法进行优化。

III. 结果与讨论

LiH、BeH₂ 和 H₆ 的基态能量被计算出来以测试 MR-UCCSD 算法的性能, 该算法在 VQE 计算中作为常见基准。在计算过程中, 电子积分使用由三个高斯函数表示的 Slater 型轨道 (STO-3G) 基础通过基于 Python 的化学模拟框架 (PySCF) [39] 进行计算。对于 LiH、BeH₂ 和 H₆ 分子所需的量子比特数量分别为 12、14 和 12。

计算误差 $\langle \hat{H} \rangle$ 使用 MR 波函数 $|\psi(\vec{\theta})\rangle$ 和 HF 状态 (单参考 UCCSD 的参考状态) 相对于全配置相互作用 (FCI) 状态 (视为精确解) 的误差如图 2 所示。多参考态的计算精度在整个键长范围内, 主要集中在化学准确度附近, 比 HF 状态的精度高 2 到 3 个数量级, 特别是在接近离解区域时尤为明显。

表 I 列出了当前 MR 方法和 FCI 所使用的行列式的数量, 以及用于生成方程 (3) 中的 MR 波函数和 FCI 波函数中独立参数的电路参数的数量。我们的方法包括从数百到数千个行列式, 对于 H₆ 和 LiH 以及

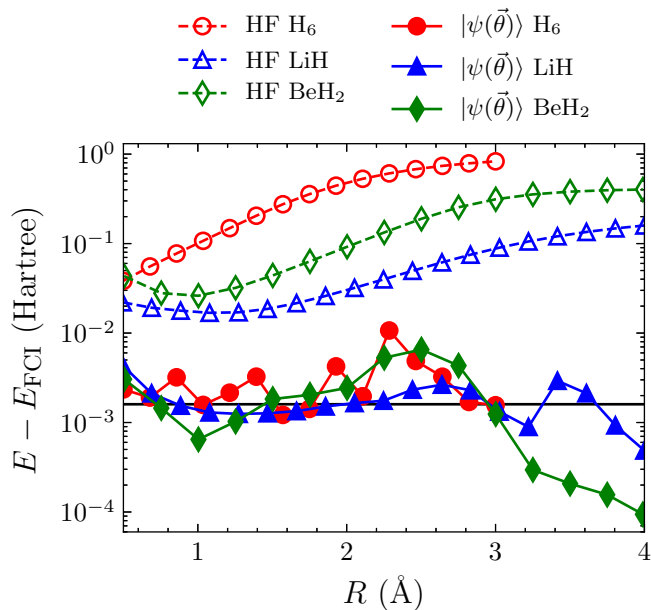


图 2: LiH、H₆ 和 BeH₂ 在 HF 或使用 PNC 电路生成的多参考态与 FCI 结果之间的能量差 $E - E_{\text{FCI}}$ 作为键长 R 的函数。图中的黑色水平线表示化学精度。详情请参阅正文。

BeH₂ 的行列式数量与精确 FCI 计算所采用的数量相当。这种丰富的 MR 波函数能够在波函数中包含足够的电子关联，并允许在后续的 UCC 计算中仅包括较低阶的多重态， S 和 D ，而不会失去良好的高精度。然而，当前方法中的电路参数数量远少于行列式的数量，可以通过使用紧凑的电路实现，并因此节省计算资源。

图 3 给出了 LiH、H₆ 和 BeH₂ 的基态能量差 $E - E_{\text{FCI}}$ ，分别是 MR-UCCSD、UCCSD 和 Mk-MRCCSDT 结果 [33] 与 FCI 基准计算之间的比较。图中的水平线表示了化学精度。观察到在平衡键长附近 (LiH 为 1.59 Å, H₆ 为 0.86 Å, BeH₂ 为 1.25 Å)，单参考 UCCSD 达到了化学精度，在 LiH 的键长约为 1.0 Å 时，最大精度约为 10^{-5} 哈特里。然而，随着键长的增加，特别是接近解离时，单参考 UCCSD 无法保持对 BeH₂ 和 H₆ 的化学精度。数值误差在 LiH 分子中

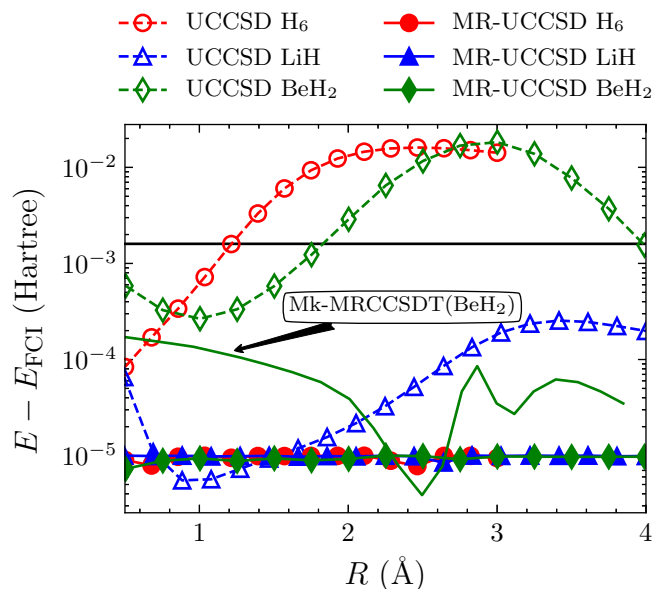


图 3: $E - E_{\text{FCI}}$ 处的 UCCSD、MR-UCCSD 和 Mk-MRCCSDT 计算结果与 LiH、H₆ 和 BeH₂ 的 FCI 结果随键长 R 的变化差异。Mk-MRCCSDT 的结果取自参考文献 [33]。图中通过黑色水平线标示了化学精度。详见正文以获取更多详细信息。

也增加了，尽管仍然低于化学精度。这些大误差可以归因于 BeH₂ 和 H₆ 在键断裂过程 [17] 中电子对之间的强关联，单参考 UCCSD 框架不足以准确描述分子。Mukherjee 及其同事提出的 MRCC 方法 (Mk-MRCC) [40] 被视为经典计算机上 MR 方法中性能最好的算法之一。Mk-MRCCSDT 方法对于 BeH₂ [33] 的结果也以绿色实线的形式展示在图 3 中，该方法在完全活性空间中使用了四个决定因子用于多参考波函数，并且三重激发模式也被包含在集群算子中。因此，精度大约为 10^{-4} 哈特里，这比整个键长范围内的化学精度高一个数量级。由于这些方法中的最高精度是 10^{-5} 哈特里，在 MR-UCCSD 计算中当误差小于 10^{-5} 哈特里时，我们会停止迭代。当前 MR-UCCSD 结果的更高准确性，特别是在解离键长附近，归因于使用了复杂的多参考波函数，但标准的单参考状态 UCCSD 模型无法获得良好的精度。

我们的计算和其他 VQE 模型中，为了达到分子能量超过 10^{-5} 哈特里精度所使用的 CNOT 门数量列在表 II 中。在 NISQ 时代，由于纠缠量子比特的相干时间限制了 CNOT 门的数量。在 NISQ 时代广泛使用两种模型：pp-tUPS 模型，该模型将完美配对 (pp) 价

表 I: 现 MR 和 FCI 波函数的行列式数量和独立参数。详见正文。

molecules	No. det.		No. Indep. Params.	
	MR	FCI	MR	FCI
LiH	258	495	54	495
H ₆	924	924	260	924
BeH ₂	2174	3003	198	3003

表 II: 实现给定精度 (10^{-5} 哈特里) 所需 CNOT 门的数量在各种量子计算模型中的情况。详情请参见正文。

Ansatz	Ref.	LiH	H ₆	BeH ₂
pp-tUPS	[41]	210	735	–
QEB-ADAPT-VQE	[41]	~270	~2000	–
	[42]	~260	~2250	~880
	[43]	~280	~2100	~750
sQEB-ADAPT-VQE	[44]	50~200	~1300	~600
FEB-ADAPT-VQE	[41]	~400	~2800	–
	[44]	~400	~2500	~1000
qubit-ADAPT-VQE	[42]	~320	~2600	~970
	[43]	~320	~2400	~1100
fermionic-ADAPT-VQE	[42]	~430	~3300	~920
QEB Gradient ADAPT	[45]	~250	~1850	~750
CEO-ADAPT-VQE	[43]	~180	~1000	~500
MR-UCCSD	this work	108	520	396

键理论与平铺酉积状态 (tUPS) 方法 [41] 结合在一起, 以及自适应导数装配伪 Trotter 近似 VQE (ADAPT-VQE) 模型 [41–45]。根据算子池的不同, ADAPT-VQE 方法可以分为两类: 基于费米子激发算子的 (如费米子-ADAPT-VQE、基于费米子激发 (FEB) 的 ADAPT-VQE 等), 和基于量子比特激发算子的 (如量子比特-ADAPT-VQE、基于量子比特激发 (QEB) 的 ADAPT-VQE, 耦合交换算子 (CEO) ADAPT-VQE 等)。这些模型在计算过程中自适应地添加算子, 这减少了大约一个数量级的 CNOT 门数量, 即从几千减少到几百。值得注意的是, CEO-ADAPT-VQE 方法的算子池由量子比特激发的线性组合构成, 在当前的所有 ADAPT-VQE 实现中是最节约资源的模型。通过在量子电路设计中结合粒子数守恒, 我们的 MR-UCCSD 方法利用更少的 CNOT 门来获得 MR 波函数, 同样的量子电路

应用于随后的 MR-UCCSD 计算中, 避免了额外量子门的需求, 从而节省了量子计算资源。如表 II 所示, 在所有可用的复杂量子计算模型中, 当前的 MR-UCCSD 模型所需的计算机资源最少, 以实现三种分子结合能的关键数值精度。

IV. 总结

总结而言, 我们开发了一种新的高效算法用于 MR-UCC 方法, 该方法适用于在不依赖大量计算机资源的情况下高精度计算 LiH、H₆ 和 BeH₂ 的基态能量。PNC 电路连续应用于量子电路中, 以便将大量行列式包含到多参考波函数中, 这使得利用仅 S 和 D 多重态在 UCC 计算中引入足够的高阶关联成为可能。在构建量子电路时, 生成多参考波函数的 PNC 电路再次被用于后续的 UCC 计算, 采用与 BCH 展开公式结合的集成量子计算技术。目前提出的算法显著减少了 CNOT 门的数量, 以实现 LiH、H₆ 和 BeH₂ 分子基态能量高精度计算。此外, 该模型允许在整个键长范围内 (包括键断裂区域) 使用单个量子电路来获得比化学精度更好的准确性。这些优势, 数值准确性和资源效率, 预示着我们的 MR-UCC 方法在 NISQ 时代的广泛应用前景。

Acknowledgments

此项工作得到中国国家自然科学基金 (编号 11575120 和编号 11822504) 的支持。此项工作还得到了日本学术振兴会 (JSPS) 科研费 (项目号 JP19K03858) 的支持。

[1] A. Warshel, and M. Karplus, Calculation of Ground and Excited State Potential Surfaces of Conjugated Molecules. I. Formulation and Parametrization, J. Am. Chem. Soc. **94**(16), 5612 (1972).
[2] T. Karman, M. Tomza, and J. Pérez-Ríos, Ultracold chemistry as a testbed for few-body physics, Nat. Phys. **20**, 722 (2024).
[3] J. Preskill, Quantum Computing in the NISQ era and beyond, Quantum **2**, 79 (2018).

[4] M. Cerezo, A. Arrasmith, R. Babbush, S. C. Benjamin, S. Endo, K. Fujii, J. R. McClean, K. Mitarai, X. Yuan, L. Cincio, and P. J. Coles, Variational quantum algorithms, Nat. Rev. Phys. **3**, 625 (2021).
[5] Y. Li, J. Hu, X. M. Zhang, Z. Song, and M. H. Yung, Variational quantum simulation for quantum chemistry, Adv. Theory Simul. **2**, 1800182 (2019).
[6] A. Peruzzo, J. McClean, P. Shadbolt, M. H. Yung, X. Q. Zhou, P. J. Love, A. Aspuru-Guzik, and J. L. O’Brien,

- A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor, *Nat. Commun.* **5**, 4213 (2014).
- [7] J. R. McClean, J. Romero, R. Babbush, and A. Aspuru-Guzik, The theory of variational hybrid quantum-classical algorithms, *New J. Phys.* **18**, 023023 (2016).
- [8] L. C. Tazi, and A. J. W. Thom, Folded Spectrum VQE: A Quantum Computing Method for the Calculation of Molecular Excited States, *J. Chem. Theory Comput.* **20**, 2491 (2024).
- [9] D. A. Fedorov, B. Peng, N. Govind, and Y. Alexeev, VQE method: a short survey and recent developments, *Mater Theory* **6**, 2 (2022).
- [10] J. Tilly, H. Chen, S. Cao, D. Picozzi, K. Setia, Y. Li, E. Grant, L. Wossnig, I. Rungger, G. H. Booth, and J. Tennyson, The Variational Quantum Eigensolver: A review of methods and best practices, *Phys. Rept.* **986**, 1 (2020).
- [11] K. Blekos, D. Brand, A. Ceschini, C. H. Chou, R. H. Li, K. Pandya and A. Summer, A review on Quantum Approximate Optimization Algorithm and its variants, *Phys. Rept.* **1068**, 1 (2024).
- [12] B. Fauseweh, Quantum many-body simulations on digital quantum computers: State-of-the-art and future challenges, *Nat. Commun.* **15**, 2123 (2024).
- [13] L. Zhao, J. Goings, K. Shin, W. Kyoung, J.-I. Fuks, J. K. K. Rhee, Y. M. Rhee, K. Wright, J. Nguyen, J. Kim, and S. Johri, Orbital-optimized pair-correlated electron simulations on trapped-ion quantum computers, *npj Quantum Inf.* **9**, 60 (2023).
- [14] Z.-X. Shang, M.-C. Chen, X. Yuan, C.-Y. Lu, and J.-W. Pan, Schrödinger-Heisenberg Variational Quantum Algorithms, *Phys. Rev. Lett.* **131**, 060406 (2023).
- [15] I. G. Ryabinkin, T.-C. Yen, S. N. Genin, and A. F. Izmaylov, Qubit coupled cluster method: A systematic approach to quantum chemistry on a quantum computer, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 6317 (2018).
- [16] I. G. Ryabinkin, R. A. Lang, S. N. Genin, and A. F. Izmaylov, Iterative Qubit Coupled Cluster Approach with Efficient Screening of Generators, *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 1055 (2020).
- [17] H. R. Grimsley, S. E. Economou, E. Barnes, and N. J. Mayhall, An adaptive variational algorithm for exact molecular simulations on a quantum computer, *Nat. Commun.* **10**, 3007 (2019).
- [18] J. C. Sun, L. X. Cheng, and W. T. Li, Toward Chemical Accuracy with Shallow Quantum Circuits: A Clifford-Based Hamiltonian Engineering Approach, *J. Chem. Theory Comput.* **20(2)**, 695 (2024).
- [19] J. Noga, R.J. Bartlett, The full CCSDT model for molecular electronic structure, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987).
- [20] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, A new implementation of the full CCSDT model for molecular electronic structure, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 382 (1988).
- [21] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [22] D. I. Lyakh, M. Musiaz, V. F. Lotrich, and R. J. Bartlett, Multireference Nature of Chemistry: The Coupled-Cluster View, *Chem. Rev.* **112**, 182 (2012).
- [23] N. Oliphant, and L. Adamowicz, Multireference coupled cluster method for electronic structure of molecules, *Int. Rev. Phys. Chem.* **12(2)**, 339 (1993).
- [24] J. M. Yao, B. Bally, J. Engel, R. Wirth, T. R. Rodríguez, and H. Hergert, Ab Initio Treatment of Collective Correlations and the Neutrinoless Double Beta Decay of ^{48}Ca , *Phys. Rev. Lett.* **124**, 232501 (2020).
- [25] H. Lischka, D. Nachtigallova, A. J. A. Aquino, P. G. Szalay, F. Plasser, F. B. C. Machado, and M. Barbatti, Multireference Approaches for Excited States of Molecules, *Chem. Rev.* **118 (15)**, 7293 (2018).
- [26] M. M. F. de Moraes, and Y. A. Yoto, Reference spaces for multireference coupled-cluster theory: the challenge of the CoH molecule, *Theor. Chem. Acc.* **139**, 71 (2020).
- [27] J. Lee, W. J. Huggins, M. Head-Gordon, and K. B. Whaley, Generalized Unitary Coupled Cluster Wave functions for Quantum Computation, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 311 (2019).
- [28] K. Sugisaki, S. Nakazawa, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, and T. Takui, Quantum Chemistry on Quantum Computers: A Method for Preparation of Multiconfigurational Wave Functions on Quantum Computers without Performing Post-Hartree-Fock Calculations, *ACS Cent. Sci.* **5**, 167 (2019).
- [29] G. Greene-Diniz, and D. M. Ramo, Generalized unitary coupled cluster excitations for multireference molecular states optimized by the variational quantum eigensolver, *Int. J. Quantum Chem.* **121**, e26352 (2021).
- [30] M. Otten, M. R. Hermes, R. Pandharkar, Y. Alexeev, S. K. Gray, and L. Gagliardi, Localized Quantum Chemistry on Quantum Computers, *J. Chem. Theory Comput.* **18**, 7205 (2022).
- [31] J. S. Kottmann, and F. Scala, Quantum Algorithmic Approach to Multiconfigurational Valence Bond The-

- ory: Insights from Interpretable Circuit Design, *J. Chem. Theory Comput.* **20**, 3514 (2024).
- [32] F. A. Evangelista, Perspective: Multireference coupled cluster theories of dynamical electron correlation, *J. Chem. Phys.* **149**, 030901 (2018).
- [33] F. A. Evangelista, and J. Gauss, Insights into the orbital invariance problem in state-specific multireference coupled cluster theory, *J. Chem. Phys.* **133**, 044101 (2010).
- [34] M. Hanauer, and A. Köhn, Perturbative treatment of triple excitations in internally contracted multireference coupled cluster theory, *J. Chem. Phys.* **136**, 204107 (2012).
- [35] Z. H. Sun, A. Ekström, C. Forssén, G. Hagen, G. R. Jansen, and T. Papenbrock, Multiscale physics of atomic nuclei from first principles, arXiv:2404.00058 (2024).
- [36] G.-L. R. Anselmetti, D. Wierichs, C. Gogolin, and R. M. Parrish, Local, expressive, quantum-number-preserving VQE ansätze for fermionic systems. *New J. Phys.* **23**, 113010 (2021).
- [37] P. Jordan, and E. Wigner, Über das paulische Äquivalenzverbot. *Zeitschrift für Physik* **47**, 631 (1928).
- [38] W. Kutzelnigg, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer (Springer US, Boston, MA, 1977), pp. 129-188.
- [39] Q. Sun, et al, Recent developments in the PySCF program package, *J. Chem. Phys.* **153**, 024109 (2020).
- [40] U. S. Mahapatra, B. Datta, and D. Mukherjee, A state-specific multi-reference coupled cluster formalism with molecular applications, *Mol. Phys.* **94**, 157 (1998).
- [41] H. G. A. Burton, Accurate and gate-efficient quantum Ansätze for electronic states without adaptive optimization, *Phys. Rev. Res.* **6**, 023300 (2024).
- [42] Y. S. Yordanov, V. Armaos, C. H. W. Barnes, and D. R. M. Arvidsson-Shukur, Qubit-excitation-based adaptive variational quantum eigensolver, *Commun. Phys.* **4**, 228 (2021).
- [43] M. Ramôa, P. G. Anastasiou, L. P. Santos, N. J. Mayhall, E. Barnes, and S. E. Economou, Reducing the Resources Required by ADAPT-VQE Using Coupled Exchange Operators and Improved Subroutines, arXiv:2407.08696 (2024).
- [44] Z. Sun, J. Liu, Z. Li, and J. Yang, Circuit-Efficient Qubit-Excitation-based Variational Quantum Eigensolver, arXiv:2406.11699 (2024).
- [45] C. K. Long, K. Dalton, C. H. W. Barnes, D. R. M. Arvidsson-Shukur, and N. Mertig, Layering and sub-pool exploration for adaptive variational quantum eigensolvers: Reducing circuit depth, runtime, and susceptibility to noise, *Phys. Rev. A* **109**, 042413 (2024).