arXiv:2301.01203v1 [quant-ph] 3 Jan 2023

精确电子动力学的量子模拟可能比经典平均场方法更高效

Ryan Babbush, [1,*] William J. Huggins, [1] Dominic W. Berry, [2] Shu Fay Ung, [3] Andrew Zhao, [1,4] David R. Reichman, [3] Hartmut Neven, [1] Andrew D. Baczewski, [5] 和 Joonho Lee[1,3,†]

[1] *Google Quantum AI, Venice, CA, United States* [2] *Department of Physics and Astronomy, Macquarie University, Sydney, NSW, Australia* [3] *Department of Chemistry, Columbia University, New York, NY, United States* [4] *Department of Physics and Astronomy, University of New Mexico, Albuquerque, NM, United States* [5] *Quantum Algorithms and Applications Collaboratory, Sandia National Laboratories, Albuquerque NM, United States*

(日期：2023年1月4日)

用于模拟电子基态的量子算法比哈特里–福克和密度泛函理论等常用经典平均场算法速度更慢，但精度更高。因此，量子计算机一直主要被视为仅与用于处理电子关联的精度最高、成本最昂贵的经典方法相竞争。然而，在此我们收紧了界，表明某些第一量子化量子算法能够实现电子系统的精确时间演化；与传统的实时含时哈特里–福克方法和密度泛函理论相比，这些算法所需的空间呈指数级减少，且随着基组大小增长，所需操作次数仅呈多项式级增长。尽管量子算法中对可观测量进行采样的需求会降低量子加速，但我们证明，只需采样次数随基组大小呈多对数级增长，就能估计 k 粒子约化密度矩阵的所有元素。我们还提出了一种更高效的第一量子化平均场态制备量子算法，其成本很可能低于时间演化的成本。最后，我们指出，量子加速在有限温度模拟中最为显著，并提出了若干具有潜在量子优势、在实践中十分重要的电子动力学问题。

引言

费曼最初提出将量子计算机作为研究动力学的工具 [1]，后来 Lloyd 证明了量子计算机在这方面具有普适性等人 [2]。与这些早期论文一样，该主题的大多数研究都认为，量子计算机在动力学研究方面的优势在于，它们提供了一种能够系统地提高精度、同时避免复杂度呈指数级增长的模拟方法。在这里，我们提出并分析了另一种不同的思路：某些（精确的）动力学量子算法，甚至可能比那些采用不可控近似的经典方法更加高效。我们在模拟相互作用费米子的背景下探讨这一点——这类系统与化学、物理学和材料科学等领域密切相关。

化学和材料科学中实际相关的基态问题，往往并不存在强关联。对于这类问题，许多经典启发式方法都能取得良好效果 [3–5]。即使对于某些强关联系统，也已有成功的多项式标度经典方法 [6]。在此，我们提出，即便电子系统能够由平均场理论很好地描述，量子算法在模拟这类系统的时间演化时，仍可比经典算法更快。我们重点将其与实时含时哈特里–福克方法和密度泛函理论等平均场方法进行比较，因为这些方法应用广泛且标度特性明确。尽管如此，许多我们的论点也适用于相较平均场方法计算成本更高但精度更高的其他已知经典动力学方法，并可体现出相对于这些方法的优势。这与此前量子算法研究形成鲜明对比：此前的研究聚焦于 FeMoCo、P450、铬二聚体和均匀电子气等强关联基态问题 [7–11]，P450[12]，铬二聚体 [13] 和均匀电子气 [14–17]，，评估量子优势时只与精度最高、成本最昂贵的经典算法进行比较。

在费米子模拟之外的研究背景下，已有工作分析了在动力学问题上可与高效经典算法相竞争的量子算法。例如，Somma 的研究 [18] 表明，某些一维量子系统（如谐振子）可以用随系统规模呈次线性增长的复杂度进行模拟。受实验启发，Geller等人 [19] 也提出模拟单激发子空间中的量子系统，并认为这一任务有望实现常数倍加速。然而，这两项研究都与本文所探讨的背景无关。

我们首先分析经典平均场动力学以及近期第一量子化精确量子算法的成本，重点解释为何在基函数数量方面，量子算法通常能比经典平均场方法实现量子加速。接下来，我们分析在量子计算机上测量感兴趣量所涉及的开销，并介绍在第一量子化中更高效地测量单粒子约化密度矩阵（它表征了所有平均场可观测量）的方法。随后，我们讨论在量子计算机上制备平均场态的成本，并描述一些新方法；与时间演化的成本相比，这些方法很可能使制备成本可以忽略不计。最后，我们将讨

* 通讯作者：ryanbabbush@gmail.com
† 通讯作者：linusjoonho@gmail.com

论这些技术可能为哪些系统带来相较于经典平均场模拟的实用量子优势。

经典平均场动力学

这里我们将讨论用于模拟电子和原子核相互作用系统动力学的平均场经典算法。因此，我们将重点关注包含 η 个粒子、由 N 个基函数离散化的从头算哈密顿量，其表达式为

$$H = \sum_{\mu\nu}^{N} h_{\mu\nu} a_\mu^\dagger a_\nu + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N} (\mu\nu|\lambda\sigma)\, a_\mu^\dagger a_\lambda^\dagger a_\sigma a_\nu \quad (1)$$

其中，$a_\mu^{(\dagger)}$是第 μ个轨道对应的费米子湮灭（产生）算符，积分值定义为

$$h_{\mu\nu} = \int \mathrm{d}r\, \phi_\mu^*(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + V(r) \right) \phi_\nu(r), \quad (2)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2 \frac{\phi_\mu^*(r_1)\, \phi_\nu(r_1)\, \phi_\lambda^*(r_2)\, \phi_\sigma(r_2)}{|r_1 - r_2|}. \quad (3)$$

这里，V（r）是外部势（可能由原子核产生），而 ϕ_μ（r）表示一个空间轨道。

精确量子动力学由含时薛定谔方程描述，其形式为

$$i\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle . \quad (4)$$

平均场动力学方法，例如实时含时哈特里–福克方法（RT-TDHF）[20]，采用含时变分原理，在单个斯莱特行列式（即反对称化乘积态）的空间内近似方程(4)。实时含时密度泛函理论（RT-TDDFT）等计算成本相近的其他方法，则利用相互作用系统与辅助非相互作用系统之间的关系，在单个斯莱特行列式的空间内定义动力学 [20–22]。在这两种方法中，都有 η 个占据轨道，每个轨道均表示为 N 个基函数的线性组合，并由系数矩阵$\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}$表示。矩阵$\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}$ 的维数为 $N \times \eta$。这些轨道共同构成一个斯莱特行列式（即反对称乘积态），$\det(\mathbf{C}_{\mathrm{occ}})$。在经典计算机上存储$\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}$ 的空间复杂度为 $\mathcal{O}(N\eta \log(1/\epsilon))$。

因此，基于这一近似，我们求解以下有效含时方程，以确定在某一时刻指定斯莱特行列式$\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}(t)$ 的占据轨道系数：

$$i\frac{\partial \mathbf{C}_{\mathrm{occ}}(t)}{\partial t} = \mathbf{F}(t)\, \mathbf{C}_{\mathrm{occ}}(t) \quad (5)$$

其中，有效单体平均场算符$\mathbf{F}(t)$，也称为含时福克矩阵，为

$$F_{\mu\nu}(t) = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^{N} \left((\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{(\mu\sigma|\lambda\nu)}{2} \right) P_{\sigma\lambda}(t) \quad (6)$$

使用 $\mathrm{P}(t) = \mathrm{C}_{\mathrm{occ}}(t)(\mathrm{C}_{\mathrm{occ}}(t))^\dagger$。尽管 $\mathrm{F}(t)$ 是一个 $N \times N$维矩阵，我们可以在不显式构造它的情况下将其应用于 $\mathrm{C}_{\mathrm{occ}}(t)$，从而避免空间复杂度达到 $\mathcal{O}(N^2 \log(1/\epsilon))$。使用最常见的方法将该矩阵应用于 $\mathrm{C}_{\mathrm{occ}}(t)$ 中的每个 η 占据轨道进行更新，总共需要 $\mathcal{O}(N^2\eta)$ 次运算[1]。

不过，Head-Gordon 及其同事近期提出了一种称为 occ-RI-K 的技术 [23]，，Lin 及其同事也提出了类似的“自适应压缩交换”（ACE）方法 [24, 25]，进一步降低了这项开销。这些方法利用了这样一个观察结果：当限制在 η 占据轨道构成的子 $\mathcal{O}$空间η内时，Fock 算符的有效秩按 $\mathcal{O}(\eta)$ 缩放。由此得到一种更新 Fock 算符的方法，只需

$$\widetilde{\mathcal{O}}(N\eta^2) \quad (7)$$

操作。下文讨论经典算法的标度时，将门复杂度与操作次数交替使用。虽然并非所有量子化学代码都实现了这些技术，但我们将其视为与量子算法比较的主要基准。我们还指出，采用杂化泛函的实时含时密度泛函理论 [26] 与实时含时 Hartree-Fock 理论具有相同的标度。更简单的实时含时密度泛函理论方法（即不包含精确交换的方法）可以实现更优的标度：在平面波基组中为 $\mathcal{O}(N\eta)$，但其准确度往往较低。

在有限温度模拟中，通常需要追踪具有显著占据数的 $M > \eta$ 轨道，使空间复杂度增加到 $\mathcal{O}(NM \log(1/\epsilon))$。这会使 occ-RI-K 或 ACE 平均场更新的成本增加到 $\mathcal{O}(NM^2)$。在远高于费米能的温度下，大多数轨道都具有显著占据数，因此$M \simeq N$。对于动力学中纳入电子关联的动力学模拟，更昂贵的方法的标度往往至少与相应理论层次的基态模拟成本呈线性关系。因此，相较于平均场方法的加速也意味着相较于更昂贵方法的加速。

近年来，利用电子系统的“近视性” [27]，，人们开发出了“线性标度”方法，其更新操作的标度为 $\mathcal{O}(N)$[28]。对于实时含时 Hartree–Fock 和实时含时密度泛函理论，线性标度源于这样一个事实：在局域基组中，对于基态 [29]和一些低能激发态 [30]，$\mathbf{P}$ 的非对角元会随距离增加而迅速衰减。可以证明，对于有带隙基态，衰减率呈指数形式；而对于金属基态，

[1] 在本文中，我们将采用以下约定：$\widetilde{\mathcal{O}}(\cdot)$ 表示省略多对数因子的 big-$\mathcal{O}$ 记号。

其衰减呈代数形式 [27]。然而，这种渐近行为往往只有在系统规模非常大时才会显现，而且其显现阈值高度依赖于具体系统。这一点应与上文分析的标度以及量子算法的标度（参见下文）形成对照，后者在系统规模还不大时就已显现。此外，电子的近视性并不一定适用于高激发态的动力学和高温条件。鉴于这些局限，我们不着重比较量子算法与经典线性标度方法。

此外，有研究提出，可以利用量化张量列车格式 [31]，挖掘占据轨道的低秩结构。假设实空间中的轨道压缩效率足够高，使得秩不会随系统规模或网格点数量增加，则存储成本可降至 $\mathcal{O}(\eta)$，更新成本为$\tilde{\mathcal{O}}(\eta^2)$。目前尚不清楚这种压缩能否有效应用于动力学问题和有限温度问题；据我们所知，它从未被用于这些目的。因此，我们不将此方法作为比较基准。

现在，我们讨论采用经典平均场方法进行时间演化所需的时间步数。时间步数取决于目标精度以及无量纲总时间

$$T = \max_{\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}} \|\mathbf{F}\|\, t, \tag{8}$$

其中 t 是时间演化的持续时间，$\|\cdot\|$ 表示谱范数。这种对$\mathbf{F}$ 的范数的依赖性，与线性微分方程情形下的结果类似，尽管还依赖于$\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}$；推导见附录A 。通过考察 T 在局域基组中的标度，并采用开放边界条件，我们可以给出其上界。结果为

$$\max_{\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}} \|\mathbf{F}\| = \mathcal{O}\left(\frac{\eta^{2/3}}{\delta} + \frac{1}{\delta^2}\right) = \mathcal{O}\left(N^{1/3}\eta^{1/3} + \frac{N^{2/3}}{\eta^{2/3}}\right), \tag{9}$$

其中 $\delta = \mathcal{O}((\eta/N)^{1/3})$ 是最小网格间距。第一项来自库仑算符，第二项来自动能算符。 δ 的这一标度源于令计算单元体积与 η 成正比。

我们简要说明该范数标度的推导过程，并请读者参阅 附录A了解更多细节。 $1/\delta^2$ 项来自 $h_{\mu\nu}$中的动能项。对该项进行对角化后，只有在 $\mu = \nu$ 时才非零，其元素的标度为 $\mathcal{O}(1/\delta^2)$，这是由于 ∇^2 出现在 $h_{\mu\nu}$的表达式中。这给出了该对角矩阵谱范数的上界，而谱范数在基变换下保持不变。 $\eta^{2/3}/\delta$ 来自 $F_{\mu\nu}$表达式中的求和。为了给 $(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)/2$的张量范数取界，我们可以分别对两项的范数取界。对于每一项，注意到对 $\mu\nu$、$\lambda\sigma$ 求和并使用归一化向量，相当于对各个轨道进行变换，因此可以得到张量范数的上界

在定义 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 的积分中。由于轨道的宽度不可能小于 δ，积分中的 $1/|r_1 - r_2|$ 经过平均后得到 $\mathcal{O}(1/\delta)$。考虑到 η 个电子彼此的平均距离不可能小于 $\eta^{1/3}\delta$，还需再乘以一个因子 $\eta^{2/3}$。

要将演化误差控制在 ϵ 以内，所需的时间步数取决于所选的时间积分器。可选方案有很多 [32–34], ，最优选择取决于基组和赝势化方案等实现细节，以及所需的精度 [35]。在附录A中，我们论证了采用这类任意高阶积分方案所能达到的最少时间步数为 $T^{1+o(1)}/\epsilon^{o(1)}$，记为 $t/\Delta t$。具体而言，对于阶数为 k 的积分器，误差可界定为 $\mathcal{O}((\|\mathbf{F}\|\Delta t)^{k+1})$，其中有一个可能依赖于 k 的常数因子，此处略去。也就是说，经过 $t/\Delta t$ 个时间步后的误差为 $\mathcal{O}(t\|\mathbf{F}\|^{k+1}\Delta t^k)$。若要使误差不超过$\epsilon$，取 $(t/\Delta t)^k = \mathcal{O}((t\|\mathbf{F}\|)^{k+1}/\epsilon)$，因此时间步数为 $t/\Delta t = \mathcal{O}(T^{1+1/k}/\epsilon^{1/k})$。将式（9）代入式（8），再将式（7）中的单步更新成本乘以 $T^{1+o(1)}/\epsilon^{o(1)}$ 个时间步，可得经典平均场时间演化所需的运算次数为

$$\left(N^{4/3}\eta^{7/3}t + N^{5/3}\eta^{4/3}t\right)\left(\frac{Nt}{\epsilon}\right)^{o(1)}. \tag{10}$$

最后，在进行平均场动力学时，人们通常最关注的中心量是一体约化密度矩阵（1-RDM）。1-RDM 是一个 $N \times N$矩阵，其定义为时间的函数，矩阵元为

$$\rho_{\mu\nu}(t) = \langle\psi(t)|\, a_\mu^\dagger a_\nu\, |\psi(t)\rangle\,. \tag{11}$$

之所以将 1-RDM 作为最关注的中心量，是因为它能够高效地重构与斯莱特行列式相关的任意可观测量。对于更一般的状态，还需要高阶约化密度矩阵；然而，当波函数是单个斯莱特行列式时，所有高阶约化密度矩阵都可以通过维克定理由 1-RDM 精确计算得到 [36]。因此，当平均场近似表现良好时，含时 1-RDM 也可用于计算多时关联函数，例如格林函数和谱函数。

第一量子化中的精确量子动力学

某些量子算法相较于平均场经典方法的一项关键优势，是能够利用第一量子化的压缩表示来进行动力学模拟。第一量子化量子模拟可追溯至 [37–40]。它们最初于 [38] 应用于费米子系统，并于[41, 42]拓展至分子系统。在第一量子化中，波函数采用 η 个不同的寄存器编码（每个占据轨道对应一个寄存器），每个寄存器的大小为 $\log N$ （用于索引构成各占据轨道的基函数）。第一量子化量子算法的空间复杂度为 $\mathcal{O}(\eta \log N)$。

如前所述，平均场经典方法所需的空间复杂度为 $\mathcal{O}(N\eta\log(1/\epsilon))$，其中 ϵ 为目标精度。因此，这些量子算法所需的空间随 N 呈指数级减少。通常，人们认为量子计算机能够更高效地编码量子系统的表示，其优势来自波函数可能由维度为 $\binom{N}{\eta}$ 的希尔伯特空间向量指定，而在经典计算机上显式表示该向量可能需要同等规模的空间。然而，仅凭这一点，不能 在存储方面相较于经典平均场方法实现指数级量子优势，因为平均场方法只处理由反对称性引起的纠缠，并不尝试在完整的希尔伯特空间中表示波函数。相反，这些量子算法相较于平均场方法的标度优势，源于它们能够仅用 $\log N$ 个量子比特存储每个占据轨道在 N 个基函数上的分布。但要实现相较于经典平均场方法的标度优势，量子算法仅有第一量子化的压缩表示还不够；它们还必须在基大小及其他参数方面具有足够低的门复杂度。

这里我们将回顾并收紧目前已知的最高效量子算法的界，这些算法用于模拟相互作用电子的动力学。早期用于模拟化学动力学的第一量子化算法，例如 [41, 42]，基于实空间基中时间演化算符的特罗特化，并利用量子傅里叶变换，在势算符为对角形式和动能算符为对角形式的表示之间切换。这使得门复杂度为 $\widetilde{\mathcal{O}}(\eta^2$ 的 Trotter 步成为可能，但这些论文所述方法所需的 Trotter 步数随 N、η模拟时间 t以及演化所需的误差倒数 $1/\epsilon$ 呈超线性增长。

借助近期用于界定 Trotter 误差的技术 [43–45],，在 附录 B中我们证明，采用足够高阶的 Trotter 公式，可以将这些算法的总体门复杂度降低至

$$\left(N^{1/3}\eta^{7/3}t + N^{2/3}\eta^{4/3}t\right)\left(\frac{Nt}{\epsilon}\right)^{o(1)}. \tag{12}$$

这是目前报道的所有基于 Trotter 的第一量子化量子化学模拟中最低的标度。我们指出，当 $N^{1/3}\eta^{7/3}t$ 标度在 $N < \Theta(\eta^3$ 时占主导。在此范围内，对于传播而言，相较于式 (10) 中给出的经典平均场标度，它在基组大小方面实现了四次方的加速。

首批实现线性以下标度的算法 N由 Babbush 等人提出 [46]。该工作重点研究了平面波基组中的第一量子化模拟，并利用 [47] 的相互作用绘景模拟方案，使门复杂度的标度为

$$\widetilde{\mathcal{O}}\left(N^{1/3}\eta^{8/3}t\right). \tag{13}$$

当 $N > \Theta(\eta^4)$ 时，该算法比基于 Trotter 的方法。由于这也正是式(10) 中的第二项占主导的区域，因而这种标度意味着在 N 中实现了五次加速，同时在相对于平均场经典算法的 η 中出现二次减速，。Su 等人的工作 [48] 分析了常数该算法用于基态制备时的标度因子，可通过量子相位估计实现 [49]。在 附录 C 中，我们分析了该算法用于时间演化时的标度。Su 等人 [48] 还提出了具有以下特点的算法：其标度与公式 (13) 相同，但采用网格表示（参见其中的附录 K ）.

的算法的一个关键组成部分是 [46, 48] 通过仅使用~来实现块编码 [50] ，只需 $\mathcal{O}(\eta)$ 个量子门。块编码中困难的部分是制备一个振幅与哈密顿量项系数的平方根成正比的叠加态。为此，[46] 提出了一种新颖的量子算法，其复杂度随基组大小仅呈多对数增长。式 $N^{1/3}$ 的依赖性通过(13) 进入：执行时间演化所需重复块编码的次数与势算符的范数有关。在某些假设下，势项的范数可降低至对 N 的多对数依赖（详见附录 D）。在这种情况下， N 有可能实现指数级量子优势。

我们注意到，当 $N < \Theta(\eta^2)$时，第二量子化算法的门复杂度优于第一量子化量子算法。这是因为，第一量子化中最优标度的 Trotter 步需要 $\widetilde{\mathcal{O}}(\eta^2)$ 个量子门，[42], 而第二量子化中最优标度的 Trotter 步~需要 $\mathcal{O}(N)$ 个量子门。正如最近 [45], 所示，这类方法使基于 Trotter 的第二量子化算法的总门复杂度标度为

$$\left(N^{4/3}\eta^{1/3}t + \frac{N^{5/3}}{\eta^{2/3}}t\right)\left(\frac{Nt}{\epsilon}\right)^{o(1)}. \tag{14}$$

在 $\eta = \Theta(N)$的极限下，该方法的门复杂度为 $\mathcal{O}(N^{5/3})$，显著低于此处提及的基于 Trotter 的第一量子化量子算法的$\mathcal{O}(N^{8/3})$ 门复杂度，也低于经典平均场算法的 $\mathcal{O}(N^{11/3})$ 门复杂度。（关于不同附录 E 中对量子加速的整体讨论：在不同情况下， N 如何随 η变化。）然而，这些第二量子化方法通常至少需要 $\mathcal{O}(N)$ 个量子比特。 [45] 中用于实现 Trotter 步的方法涉及快速多极子方法[51], , $\mathcal{O}(N\log N)$ 个量子比特，并且要求使用网格状基底。使用这类基组时，我们预计 $N \gg \eta$，因此这种空间复杂度对于量子计算机而言难以承受。

快速多极子方法 [51], Barnes-Hut [52],或粒子网格 Ewald [53]等方法在经典随机存取存储器模型下实现时，能在时间 $\mathcal{O}(\eta)$ 内计算库仑势。若能在量子计算机上以相同复杂度计算库仑势，就能加速本文讨论的第一量子化 Trotter

算法，提速倍数为 $\mathcal{O}(\eta)$。然而，目前尚不清楚这类算法能否在不作出 QRAM 等不利假设的情况下，以相同复杂度推广到量子电路模型 [54, 55], ，或在不限制空间某一区域内电子最大数量的情况下实现（详情见附录 E）。因此，我们在此不将这类方法纳入比较。

量子测量成本

与经典平均场模拟不同，在量子计算机上，所有可观测量都必须通过量子模拟进行采样。为此有多种技术可供选择，最优方案取决于估计可观测量的目标精度，以及希望测量的可观测量的数量和类型。例如，测量 W 单位范数可观测量，精度为 ϵ 时，可以采用 [56] 中介绍的算法，这些算法需要 $\widetilde{\mathcal{O}}(\sqrt{W}/\epsilon)$ 次量子态制备和 $\mathcal{O}(W\log(1/\epsilon))$ 个辅助量子比特。因此，要测量一体约化密度矩阵的全部 $W=\mathcal{O}(N^2$个元素，并使每个元素的加性误差保持固定，这种方法需要$\sim\mathcal{O}(N/\epsilon)$ 次电路重复。虽然对量子算法而言，这种标度在 ϵ方面是最优的，但在 N 上的线性标度会降低相较于经典平均场算法的加速效果。

相反，我们将在此重点介绍如何使用经典影子方法的一种新变体测量一体约化密度矩阵。经典影子方法最初见于 [57] ，随后被应用于二次量子化费米子系统，见 [58–61]。我们的方法是对代表一个占据轨道的 η 个不同的对数 N 大小寄存器分别应用随机克利福德信道。对 log 个 N量子比特应用随机克利福德变换，需要 $\mathcal{O}(\log^2 N)$ 个量子门；因此， $\mathcal{O}(\eta\log^2 N)$ 个量子门就构成了完整的信道（相较于时间演化，这一成本可以忽略不计）。在 附录 F 中，我们证明，重复这一过程 $\widetilde{\mathcal{O}}(\eta/\epsilon^2)$ 次，即可将所有一体约化密度矩阵元素的估计误差控制在加性误差 ϵ以内。更一般地，我们证明，同一过程能够以 k 次电路重复$\widetilde{\mathcal{O}}(k^k\eta^k/\epsilon^2)$，估计所有高阶 k粒子约化密度矩阵元素。下一节以及附录 G中，我们将介绍一种将二次量子化表示映射到第一量子化的方法，从而有效地将这些经典影子技术的适用范围扩展到第二量子化。

为了直观地理解其工作原理，我们在第一量子化中考虑一体约化密度矩阵元素：

$$\rho_{\mu\nu}(t)=\langle\psi(t)|\left(\sum_{j=1}^{\eta}|\mu\rangle\langle\nu|_j\right)|\psi(t)\rangle\ , \tag{15}$$

其中，下标 j 表示轨道-ν 到轨道-μ 跃迁算符作用于哪一个 η 寄存器。由于第一量子化中占据轨道寄存器具有反对称性，我们也可以通过测量某个仅作用于一个 η 寄存器的算符（例如 $\eta\,|p\rangle\langle q|_1$, ）的期望值来获得一体约化密度矩阵。

由于 $\eta\,|p\rangle\langle q|_1$ 的希尔伯特–施密特范数为 $\mathcal{O}(\eta)$，将标准经典影子测量程序应用于这个 log N 大小的寄存器需要进行 $\widetilde{\mathcal{O}}(\eta^2/\epsilon^2$次重复。不过，我们也可以同时在其他 $\eta-1$ 个寄存器上收集经典影子，以此并行化该程序。我们在附录 F 中证明的结果可以这样理解：由于反对称性，这些寄存器彼此反相关。因此，同时在所有 η 个寄存器上收集影子，至少能将总成本降低 η倍。要获得一体约化密度矩阵的 W 个元素，还需要离线对克利福德信道进行经典求逆，其复杂度为 $\widetilde{\mathcal{O}}(W\eta^2/\epsilon^2)$；当然，任何用于估计 W 个量的量子或经典算法，其门复杂度至少为W。不过，这一步只需执行一次，且不随 t变化。作为比较，在不利用稀疏性的情况下，经典计算一体约化密度矩阵的成本为 $\mathcal{O}(W\eta)$。

对于可由平均场理论良好描述的系统进行模拟时，所有可观测量都可以通过随时间变化的一体约化密度矩阵高效获得。然而，对于能量等范数会随系统大小或基组大小增长的可观测量，要使一体约化密度矩阵元素达到固定的加性误差，并不足以保证可观测量也达到固定的加性误差。在这种情况下，直接估计所关注的可观测量可能更为可取，这可以结合块编码 [50]和振幅放大 [62] (例如参见 [63])。假设对可观测量进行块编码的成本相对于时间演化成本可以忽略不计（许多可观测量，包括能量，都满足这一条件），那么所需的电路重复次数为 $\mathcal{O}(\lambda/\epsilon)$，其中 λ 是与该可观测量的块编码相关的 1-范数。例如，虽然许多关联函数的 $\lambda=\mathcal{O}(1)$，但对于能量， $\lambda=\mathcal{O}(N^{1/3}\eta^{5/3}+N^{2/3}\eta^{1/3})$ [46]。将此成本乘以量子时间演化的成本，会进一步削弱量子加速。

需要考虑的最后一项测量成本，是随时间反复求解可观测量的成本。在某些情况下，例如计算散射截面或反应速率时，只需测量模拟在某个时间点的量子态 t即可。然而，在其他情况下，我们可能希望模拟最长持续时间为 t 的时间演化，并在 L 不同时间点采样相关量。大多数能够实现这一目标的量子模拟方法，其复杂度随 $\mathcal{O}(L)$ 增长（若各时间点均匀间隔，则为 $\mathcal{O}(Lt)$）。然而， [56]的研究表明，这项成本可以降至$\mathcal{O}(\sqrt{Lt})$，但会额外增加 $\mathcal{O}(L)$ 的空间复杂度~。无论如何，这都是量子算法需要承担、而经典算法无需承担的另一项成本。

量子态制备成本

初始态制备可以很简单，也可以很复杂，具体取决于希望以何种量子态开始模拟。由于本文关注的是超越平均场计算，我们将讨论在第一量子化中制备斯莱特

行列式的成本。例如，人们可能希望从 Hartree-Fock态（能量最低的斯莱特行列式）开始。实践中，使用经典方法计算 Hartree-Fock态的规模大致为 $\widetilde{\mathcal{O}}(N\eta^2)$， [23, 24]这是一项一次性的额外经典成本，不会随时间演化的持续时间而增加，因此很可能比其他成本的影响更小。

用于制备斯莱特行列式的量子算法，主要采用为第二量子化引入的“Givens旋转”方法 [64]。该算法需要 $\mathcal{O}(N\eta)$个“Givens旋转”酉算子。在第一量子化中，这类酉算子可用 $\mathcal{O}(\eta \log N)$个量子门实现 [48, 65], ；因此，将其与 [64] 所需的旋转序列结合起来，就得到了一种在第一量子化中制备斯莱特行列式的方法，总共需要$\widetilde{\mathcal{O}}(N\eta^2)$个量子门，成本相对较高。与计算占据轨道系数的离线成本不同，这项态制备成本会乘以测量重复次数。

在这里，我们提出了一种新算法，只需$\mathcal{O}(N\eta)$个量子门，即可在第一量子化中制备任意斯莱特行列式。该方法首先生成斯莱特行列式中所有占据轨道构型的叠加态，同时确保每个构型中存储占据轨道标签的电子寄存器始终按升序排列。这一点至关重要，因为若没有这种结构（或类似的保证），下一步（反对称化）就无法逆转。接下来，我们采用 [66], 中提出的反对称化过程，只需 $\mathcal{O}(\eta \log \eta \log N)$个量子门（额外成本可以忽略不计）。请注意，如果不需要保证构型按照电子寄存器排序，那么将任意斯莱特行列式制备为 η 个不同寄存器的乘积态其实相对简单；每个寄存器都是$\log N$ 个比特上的任意叠加态（例如，使用 [67]中的蛮力态制备方法）。

下面将概述如何制备构成斯莱特行列式的“有序”组态叠加态，具体细节见附录 G。其思路是使用 [64], 所述的 Givens旋转方法，在辅助寄存器中以第二量子化方式生成斯莱特行列式，同时每次将一个第二量子化量子比特（轨道）映射为一次量子化表示。由于 Givens旋转算法会逐步生成无需进一步旋转的量子比特，因此在第二量子化表示中，每次只需存储 η 个非零量子比特（轨道）。每当生成一个无需进一步旋转的第二量子化量子比特时，就可以将其转换为一次量子化表示，从而将该量子比特置零。因此，该过程仅需要 $\mathcal{O}(\eta)$ 个辅助量子比特——这只是可忽略不计的附加空间开销。总共需要 $\mathcal{O}(N\eta \log N)$ 个量子门，因为在 $\mathcal{O}(N)$ 个步骤中的每一步，都要访问一次量子化表示的全部$\mathcal{O}(\eta \log N)$ 个量子比特。在附录 G中，我们将展示，通过一些额外技巧，可以将 Toffoli 复杂度进一步降低至 $\mathcal{O}(N\eta)$。

最后，我们指出，量子算法还可以通过在电路的每次运行中从热密度矩阵中采样初始状态，来执行有限温度模拟。例如，如果系统所处的状态能够用平均场理论很好地描述，就可以将系统初始化为从热 Hartree-Fock 态中采样得到的斯莱特行列式 [68]。由于量子模拟的输出本就需要采样，因此这不会实质性增加所需的量子重复次数。这种方法在经典计算中也可行（并且能够在有限温度下始终只处理 η 占据轨道），但会引入一个乘法性的 $\mathcal{O}(1/\epsilon^2)$采样开销。无论使用哪种处理器，都需要付出经典计算热 Hartree-Fock 态的代价，但这是一次性开销，不会随时间演化的持续时间或 $\mathcal{O}(1/\epsilon^2)$而增加。

讨论

我们回顾并对经典平均场方法和最先进的精确量子算法在动力学方面的相关成本进行了新的分析。我们提出了新的、更高效的策略，用于在第一量子化中初始化斯莱特行列式，以及通过经典影子测量约化密度矩阵。我们在表 I 中比较了这些成本。与经典平均场方法相比，我们发现，当目标是在零温下对量子动力学的输出进行采样时，最佳量子算法在 $N < \Theta(\eta^2)$ 时可使粒子数方面获得七次方加速，在 $\Theta(\eta^2) < N < \Theta(\eta^3)$ 时可使基组大小方面获得四次方加速，在 $\Theta(\eta^3) < N < \Theta(\eta^4)$ 时可使基组大小方面获得超二次方加速；而在 $N > \Theta(\eta^4)$ 时，基组大小方面可获得五次方加速，但在 η 方面会出现二次减速。在 $N < \Theta(\eta^{5/4})$ 和 $N > \Theta(\eta^4)$ 这两个极限情形下，系统规模方面的总体加速为超二次方（详情见附录 E）。这些加速幅度相当大，因此即使考虑量子纠错开销，量子优势仍可能存在 [69]。请注意，我们的分析基于对所有可能输入态的经典和量子算法推导出的上界。若针对受限输入推导出更紧的界，则经典和量子 Trotter 算法所需的时间步数在渐近意义上都会减少 [70]。

当我们希望通过在 L 个不同时间点对量子模拟输出进行采样来估计精度为 ϵ的量时，情况就变得更加复杂。对于范数标度为 $\mathcal{O}(1)$的可观测量（例如简单的关联函数或单个约化密度矩阵元素），或与量子态振幅相关的量（例如散射振幅或反应速率），系统规模和基组大小方面的标度优势仍然存在，但量子算法会因此至少减慢 $\mathcal{O}(\sqrt{L}/\epsilon)$倍。当目标为一体约化密度矩阵（它表征平均场理论中的所有可观测量）时，我们

处理器	算法	可观测量	空间	门复杂度
经典	$T=0$ 使用 occ-RI-K/ACE 的平均场 [23, 24]	任何内容	$\sim\mathcal{O}(N\eta)$	$(N^{4/3}\eta^{7/3}t+N^{5/3}\eta^{4/3}t)(\frac{Nt}{\epsilon})^{o(1)}$
经典	$T>0$ 使用 [23, 24] 的平均场（密度矩阵）	任何内容	$\sim\mathcal{O}(NM)$	$(N^{4/3}M^{2}\eta^{1/3}t+\frac{N^{5/3}M^{2}t}{\eta^{2/3}})(\frac{Nt}{\epsilon})^{o(1)}$
经典	$T>0$ 平均场（采样轨迹）与 [23, 24]	任何内容	$\sim\mathcal{O}(N\eta)$	$(\frac{N^{4/3}\eta^{7/3}t}{\epsilon^{2}}+\frac{N^{5/3}\eta^{4/3}t}{\epsilon^{2}})(\frac{Nt}{\epsilon})^{o(1)}$
量子	二次量子化 Trotter 网格算法 [45]	样本 $\lvert\psi(t)\rangle$	$\mathcal{O}(N\log N)$	$(N^{4/3}\eta^{1/3}t+\frac{N^{5/3}t}{\eta})(\frac{Nt}{\epsilon})^{o(1)}$
量子	这里的第一量子化 Trotter 网格算法	样本 $\lvert\psi(t)\rangle$	$\mathcal{O}(\eta$ 对数 $N)$	$(N^{1/3}\eta^{7/3}t+N^{2/3}\eta^{4/3}t)(\frac{Nt}{\epsilon})^{o(1)}$
量子	相互作用绘景平面波算法 [46]	样本 $\lvert\psi(t)\rangle$	$\mathcal{O}(\eta$ 对数 $N)$	$\widetilde{\mathcal{O}}(N^{1/3}\eta^{8/3}t)$
量子	[48] 附录 K 中的网格基算法	样本 $\lvert\psi(t)\rangle$	$\mathcal{O}(\eta$ 对数 $N)$	$\widetilde{\mathcal{O}}(N^{1/3}\eta^{8/3}t)$
量子	新的影子测量程序在此	k-RDM(t)	$\mathcal{O}(\eta$ 对数 $N)$	$\widetilde{\mathcal{O}}(k^{k}\eta^{k}L\,\mathcal{C}_{\mathrm{samp}}/\epsilon^{2})$
量子	梯度测量 [56]	$\langle\psi(t)\rvert O\lvert\psi(t)\rangle$	$\widetilde{\mathcal{O}}(\eta+L)$	$\widetilde{\mathcal{O}}(\sqrt{L}\,\mathcal{C}_{\mathrm{samp}}\lambda/\epsilon)$
量子	梯度测量 [56]	$\langle\psi(t)\rvert H\lvert\psi(t)\rangle$	$\sim\mathcal{O}(\eta+L)$	$\widetilde{\mathcal{O}}(\sqrt{L\mathcal{C}_{\mathrm{samp}}}t(N^{1/3}\eta^{8/3}+N^{2/3}\eta^{1/3})_{\epsilon}$

表 I. 用于模拟费米子动力学的精确量子算法与平均场经典算法的成本。 N 为基函数的数量， η 为粒子数量， ϵ 为目标精度， M 为有限温度（T）模拟中显著占据轨道的数量（高 T时为$M\simeq N$）， O为任意范数为 λ且可通过比时间演化成本更低的代价进行块编码的可观测量， t 为演化时长， L 为我们希望解析相关量的时间点数量， $\mathcal{C}_{\mathrm{samp}}$ 为使用量子算法对 $|\psi(t)\rangle$ 进行采样的成本。对于经典算法，门复杂度指浮点运算次数。我们未计入与时间无关的附加成本，包括态制备$\widetilde{}$（使用附录 G 的过程所需的$\mathcal{O}$（ηN）个量子门）、经典计算初始占据轨道系数的成本，或根据测量结果经典重构 k-RDM 的成本。因此，本表报告的是长时间 t 模拟的门复杂度。附录 E 中的表格说明了哪种算法会根据 N/η具有最优门复杂度。

在 N 方面仍能保持加速，但代价是 η方面会额外出现线性减速。测量总能量时，整体加速优势则变得难以确定。因此，相对于零温经典平均场方法而言，量子优势是否可行，取决于目标精度以及所关注的具体可观测量。

在应用方面，我们预计，只要电子关联效应不显著，实时含时 Hartree–Fock 就能给出定性上正确的动力学。实时含时密度泛函理论包含了电子关联的某些方面，但绝热近似往往会带来问题 [71] ，而且该方法还存在自相互作用误差 [72]。当绝热近似准确、自相互作用误差不显著，且系统不存在强关联时，我们预计实时含时密度泛函理论能够产生定性上正确的动力学。当需要考察许多激发态的光谱性质时，采用实时动力学方法通常比采用线性响应方法更有利。此外，我们往往关注实时的非平衡电子动力学。光激发分子靠近金属表面的情形 [73] 便是如此。分子附近电子密度（即一体约化密度矩阵的对角元）的时间演化尤其值得关注，因为它会影响非均相催化中的化学反应性和动力学 [74]。在这一应用中，对核自由度进行模拟可能同样重要，我们将留待未来分析。

我们从表 I 可以看出，在有限温度下，量子优势的前景显著提升。因此，若要相较于平均场方法实现加速，一个值得考虑的问题类别是温暖致密物质（WDM） [75–78]或热致密物质（HDM） [79]的电子动力学。温稠密物质（WDM）区（其中热能与费米能相当）以这样的温度和密度为特征：必须准确处理量子效应和热效应 [80, 81]。这些条件存在于行星内部、涉及高强度激光的实验中，以及惯性约束聚变实验中；在这些实验里，烧蚀体和燃料被压缩至热核点火所需的条件。点火发生在热致密物质（HDM）区（其中热能远高于费米能）。尽管这些系统的某些方面明显具有经典特征，但它们仍会呈现出难以建模的光谱 [82, 83]。

无论是在温暖致密物质还是热致密物质状态下进行模拟，通常都需要使用大型平面波基组，并且每个原子的部分占据轨道数量要比低温下所需的多十至一百倍。相关成本往往高得惊人，以至于采用杂化泛函实现实时含时密度泛函理论并不切实际。因此，即使在大型经典高性能计算系统上，许多计算也不得不使用绝热半局域近似 [75]。由此，实际可达到的精度可能相当低，而在量子计算机上精确模拟动力学的前景尤其引人注目。

虽然我们重点评估量子加速相对于平均场理论的优势，但我们认为这项工作的主要贡献更具普遍性。特别是，如果精确量子模拟有时比经典平均场方法更高效，那么从平均场到精确对角化之间的所有理论层次，都可能实现量子优势。将目标聚焦于需要进行更多关联计算的系统，会缩小应用空间，但由于所需经典

算法的标度不利，因此能够提升实现量子优势的前景。因此，最终可能发现，需要进行耦合簇动力学计算的系统领域 [84–87], 甚至更适合实现实际的量子优势，能够在潜在应用的广度与经典竞争方案的成本之间取得平衡。

致谢

作者感谢 Alina Kononov、Garnet Kin-Lic Chan、Robin Kothari、Alicia Magann、Fionn Malone、Jarrod McClean、Thomas O'Brien、Nicholas Rubin、Henry Schurkus、Rolando Somma 和 Yuan Su 提供的有益讨论与反馈。我们感谢 Lin Lin 提醒我们关注量子化张量列车——格式 [31] ，并感谢 Yuehaw Khoo 就此相关问题进行讨论。DWB 在与 Google Quantum AI 签订的赞助研究协议下开展了本项目的研究。DWB 获得澳大利亚研究理事会探索项目 DP190102633 和 DP210101367 的支持。ADB 感谢先进模拟与计算计划和桑迪亚实验室定向研究与开发计划提供的支持。本项目的部分工作是在卡弗里理论物理研究所驻留期间完成的，并部分获得美国国家科学基金会 NSF PHY-1748958 号资助。桑迪亚国家实验室是一家多任务实验室，由 Honeywell International, Inc. 的全资子公司 National Technology and Engineering Solutions of Sandia, LLC 管理和运营，依据合同 DE-NA0003525 为美国能源部的国家核安全管理局服务。

[1] Richard P Feynman, 《用计算机模拟物理》, 《国际理论物理学杂志》21，467 488 1982– ( )。[2] Seth Lloyd, 《通用量子模拟器》, 《科学》273，1073–1078（1996）。[3] Rodney J. Bartlett 和 Monika Musial, 《量子化学中的耦合簇理论》, 《现代物理学评论》79，291–352（2007）。[4] Narbe Mardirossian 和 Martin Head-Gordon, 《计算化学中密度泛函理论的三十年：概述及对 200 种密度泛函的全面评估》, 《分子物理学》115，2315–2372（2017）。[5] Joonho Lee、Hung Q. Pham 和 David R. Reichman, 《辅助场量子蒙特卡罗在量子化学中的二十年：主族化学与化学键断裂方面的概述和评估》, 《化学理论与计算杂志》2022（2022），10.1021/acs.jctc.2c00802。[6] Seunghoon Lee、Joonho Lee、Huanchen Zhai、Yu Tong、Alexander M. Dalzell、Ashutosh Kumar、Phillip Helms、Johnnie Gray、Zhi-Hao Cui、Wenyuan Liu、Michael Kastoryano、Ryan Babbush、John Preskill、David R. Reichman、Earl T. Campbell、Edward F. Valeev、Lin Lin 和 Garnet Kin-Lic Chan, 《量子化学中是否存在量子优势呈指数级增长的证据？》arXiv:2208.02199（2022），10.48550/arxiv.2208.02199。[7] Markus Reiher、Nathan Wiebe、Krysta M Svore、Dave Wecker 和 Matthias Troyer, 《阐明量子计算机上的反应机理》, 《美国国家科学院院刊》114，7555–7560（2017）。[8] Zhendong Li、Junhao Li、Nikesh S. Dattani、C. J. Umrigar 和 Garnet Kin-Lic Chan, 《与量子模拟相关的氮化酶铁钼辅因子基态的电子复杂性》, 《化学物理学杂志》150，024302（2019）。[9] Dominic Berry、Craig Gidney、Mario Motta、Jarrod McClean 和 Ryan Babbush, 《利用稀疏性和低秩分解对任意基组量子化学进行量子比特化》, 《量子》3，208（2019）。[10]Vera von Burg、Guang Hao Low、Thomas H¨aner、Damian S. Steiger、Markus Reiher、Martin Roetteler 和 Matthias Troyer, 《量子计算增强计算催化，”《Physical Review Research》3, 033055 033071 2021 – ( ). [11] Joonho Lee、Dominic W. Berry、Craig Gidney、William J. Huggins、Jarrod R. McClean、Nathan Wiebe 和 Ryan Babbush，“通过张量超收缩实现更高效的量子化学计算”，《PRX Quantum》2, 030305 (2021)。[12] Joshua J. Goings、Alec White、Joonho Lee、Christofer S. Tautermann、Matthias Degroote、Craig Gidney、Toru Sh- iozaki、Ryan Babbush 和 Nicholas C. Rubin，“可靠评估细胞色素 P450 的电子结构：今日的经典计算机与明日的量子计算机”，《美国国家科学院院刊》119 (2022), 10.1073/pnas.2203533119。[13] V. E. Elfving、B. W. Broer、M. Webber、J. Gavartin、M. D. Halls、K. P. Lorton 和 A. Bochevarov，“量子计算机将如何在量子化学中实现具有工业应用价值的计算优势？”(2020)。[14] Ryan Babbush、Nathan Wiebe、Jarrod McClean、James McClain、Hartmut Neven 和 Garnet Kin-Lic Chan，“材料的低深度量子模拟”，《Physical Review X》8, 011044 (2018)。[15]Ryan Babbush、Craig Gidney、Dominic Berry、Nathan Wiebe、Jarrod McClean、Alexandru Paler、Austin Fowler 和 Hartmut Neven，“通过线性 T 复杂度在量子电路中编码电子光谱”，《Physical Review X》8, 041015 (2018)。[16] Ian D. Kivlichan、Craig Gidney、Dominic W. Berry、Nathan Wiebe、Jarrod McClean、Wei Sun、Zhang Jiang、Nicholas Rubin、Austin Fowler、Al´an Aspuru-Guzik、Hartmut Neven 和 Ryan Babbush，“通过特罗特化改进凝聚相关联电子的容错量子模拟”，《Quantum》4, 296 (2020)。[17] Sam McArdle、Earl Campbell 和 Yuan Su，“在电子结构哈密顿量的因式分解中利用费米子数”，《Physical Review A》105, 012403 2022( )。[18] Rolando D. Somma，“一维量子系统的量子模拟”，arXiv:2203.17006 (2015)。[19] Michael R. Geller、John M. Martinis、Andrew T. Sorn- borger、Phillip C. Stancil、Emily J. Pritchett、Hao You,

和 Andrei Galiautdinov，“利用阈前超导量子比特进行通用量子模拟：单激发子空间方法”，arXiv:1505.04990 (2015)。[20]Andreas Dreuw 和 Martin Head-Gordon，“计算大分子激发态的单参考从头算方法”，《化学评论》105, 4009–4037 (2005)。[21]Erich Runge 和 Eberhard KU Gross，“含时系统的密度泛函理论”，《物理评论快报》52, 997 (1984)。[22] Robert Van Leeuwen，“含时密度泛函理论中从密度到势的映射”，《物理评论快报》82, 3863 (1999)。[23] Samuel Manzer、Paul R. Horn、Narbe Mardirossian 和 Martin Head-Gordon，“快速、精确地计算精确交换：occ-RI-K 算法”，《化学物理学杂志》143, 024113 (2015)。[24] Lin Lin，“自适应压缩交换算符”，《化学理论与计算杂志》12, 2242–2249 (2016)。[25]Weile Jia 和 Lin Lin，“利用平行输运规范和自适应压缩交换公式进行快速实时含时杂化泛函计算”，《计算机物理学通讯》240, 21–29 (2019)。[26]Weile Jia 和 Lin Lin，“利用平行输运规范和自适应压缩交换公式进行快速实时含时杂化泛函计算”，《Comput. Phys. Commun.》240, 21–29 (2019)。[27] E. Prodan 和 W. Kohn，“电子物质的近视性”，《美国国家科学院院刊》102, 11635–11638 (2005)。[28] J¨ org Kussmann、Matthias Beer 和 Christian Ochsenfeld，“大分子的线性标度自洽场方法”，《WIREs 计算与分子科学》3, 614–636 (2013)。[29] Conn O’Rourke 和 David R. Bowler，“线性标度密度矩阵实时含时密度泛函理论：传播子的幺正性与矩阵截断”，《化学物理学杂志》143, 102801 (2015)。[30] T. J. Zuehlsdorff、N. D. M. Hine、J. S. Spencer、N. M. Harrison、D. J. Riley 和 P. D. Haynes，“线性响应形式下的线性标度含时密度泛函理论”，《化学物理学杂志》139, 064104 (2013)。[31] Venera Khoromskaia、Boris Khoromskij 和 Reinhold Schneider，“电子结构计算中哈特里算符与交换算符的 QTT 表示”，《Comput. Methods Appl. Math.》11, 327–341 (2011)。[32] Alberto Castro、Miguel AL Marques 和 Angel Rubio，“含时 Kohn–Sham 方程的传播子”，《化学物理学杂志》121, 3425–3433 (2004)。[33]Weile Jia、Dong An、Lin-Wang Wang 和 Lin Lin，“利用平行输运规范进行快速实时含时密度泛函理论计算”，《Journal of Chemical Theory and Computation》14, 5645–5652 (2018)。[34] Alina Kononov、Cheng-Wei Lee、Tatiane Pereira dos San- tos、Brian Robinson、Yifan Yao、Yi Yao、Xavier An- drade、Andrew David Baczewski、Emil Constantinescu、Alfredo A Correa、Yosuke Kanai、Normand Modine 和 Andr´e Schleife，“实时含时密度泛函理论框架下扩展系统中的电子动力学”，《MRS 通讯》, 1–13 (2022)。

[35] Christopher Shepard, Ruiyi Zhou, Dillon C. Yost, Yi Yao 和 Yosuke Kanai，《用平面波赝势公式中的含时密度泛函理论实时传播方法模拟电子激发与动力学》，《化学物理学杂志》155，100901（2021）。[36] Isaiah Shavitt 和 Rodney J. Bartlett，*Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*（剑桥大学出版社，剑桥，英格兰，英国，2009）。[37]Stephen Wiesner，《用量子计算机模拟多体量子系统》，arXiv:quant-ph/9603028（1996）。[38] Daniel S Abrams 和 Seth Lloyd，《用通用量子计算机模拟多体费米系统》，《物理评论快报》79，4（1997）。[39]Christof Zalka，《量子计算机对量子系统的高效模拟》，《物理学进展》46，877–879（1998）。[40] Bruce M Boghosian 和 Washington Taylor，《在量子计算机上模拟量子力学》，《物理学D：非线性现象》120，30–42（1998）。[41]Daniel A Lidar 和 Haobin Wang，《在量子计算机上以指数级加速计算热反应速率常数》，《物理评论E》59，2429–2438（1999）。[42]Ivan Kassal、Stephen P Jordan、Peter J Love、Masoud Mohseni 和 Alan Aspuru-Guzik，《用于模拟化学动力学的多项式时间量子算法》，《美国国家科学院院刊》105，18681–18686（2008）。[43] Andrew Childs 和 Yuan Su，《用乘积公式近乎最优地模拟晶格》，《物理评论快报》123，050503（2019）。[44] Yuan Su、Hsin-Yuan Huang 和 Earl T. Campbell，《相互作用电子的近乎紧确特罗特化》，Quantum 5，495（2021）。[45] Guang Hao Low、Yuan Su、Yu Tong 和 Minh C. Tran，《关于实现 Trotter 步的复杂度》，（2022），10.48550/arxiv.2211.09133。[46] Ryan Babbush、Dominic W. Berry、Jarrod R. McClean 和 Hartmut Neven，《基组大小呈次线性标度的化学量子模拟》，npj Quantum Information 5，92（2019）。[47] Guang Hao Low 和 Nathan Wiebe，《相互作用绘景中的哈密顿量模拟》，arXiv:1805.00675（2018）。[48] Yuan Su、Dominic Berry、Nathan Wiebe、Nicholas Rubin 和 Ryan Babbush，《第一量子化中的容错化学量子模拟》，《PRX Quantum》4，040332（2021）。[49]Alan Aspuru-Guzik、Anthony D Dutoi、Peter J Love 和 Martin Head-Gordon，《分子能量的模拟量子计算》，《科学》309，1704（2005）。[50] Guang Hao Low 和 Isaac L Chuang，《通过量子比特化进行哈密顿量模拟》，Quantum 3，163（2019）。[51] V Rokhlin，《经典势理论积分方程的快速求解》，《计算物理学杂志》60，187–207（1985）。[52]Josh Barnes 和 Piet Hut，《一种分层 O(N log N) 力计算算法》，Nature 324，446–449（1986）。[53] Tom Darden、Darrin York 和 Lee Pedersen，《粒子网格埃瓦尔德法：一种用于大型系统中埃瓦尔德求和的 N log N 方法

,” 《化学物理学杂志》**98** ，10089–

10092 (1993). [54] Andrew M. Childs、Jiaqi Leng、Tongyang Li、Jin-Peng Liu 和 Chenyi Zhang，《实空间动力学的量子模拟》，arXiv:2203.17006 (2022)。[55] Vittorio Giovannetti、Seth Lloyd 和 Lorenzo Maccone，《量子随机存取存储器》，Physical Review Letters 100, 160501 (2008)。[56] William J. Huggins 、 Kianna Wan 、 Jarrod McClean 、Thomas E. O'Brien、Nathan Wiebe 和 Ryan Babbush，《用于估计多个期望值的近乎最优量子算法》，arXiv:2111.09283 (2021), 10.48550/arxiv.2111.09283。[57] Hsin-Yuan Huang、Richard Kueng 和 John Preskill，《仅凭极少测量预测量子系统的诸多性质》，《自然·物理》16, 1050–1057 (2020)。[58] Andrew Zhao、Nicholas C. Rubin 和 Akimasa Miyake，《通过经典影子进行费米子部分层析》，《物理评论快报》127, 110504 (2021)。[59] Kianna Wan、William J. Huggins、Joonho Lee 和 Ryan Babbush，《用于费米子量子模拟的匹配门影子》，arXiv:2207.13723 (2022), 10.48550/arxiv.2207.13723。[60]B O'Gorman，《费米子层析与学习》，arXiv:2207.14787 (2022)。[61]Guang Hao Low，《具有粒子数对称性的费米子经典影子》，arXiv:2208.08964 (2022), 10.48550/arxiv.2208.08964。[62] Gilles Brassard、Peter Høyer、Michele Mosca 和 Alain Tapp，《量子振幅放大与估计》，载于 *Quantum Computation and Information*，由 Vitaly I Voloshin、Samuel J. Lomonaco 和 Howard E. Brandt 编（美国数学学会，华盛顿特区，2002 年），第 3 章，第 53–74 页。[63] Patrick Rall，《利用块编码估计物理量的量子算法》，Physical Review A 102, 022408 (2020)。[64] I. D. Kivlichan、J. McClean、N. Wiebe、C. Gidney、A. Aspuru-Guzik、G.K.-L. Chan 和 R. Babbush，《以线性深度和连通性进行电子结构量子模拟》，《物理评论快报》120 (2018), 10.1103/PhysRevLett.120.110501。[65] Alain Delgado、Pablo A. M. Casares、Roberto dos Reis、Modjtaba Shokrian Zini、Roberto Campos、Norge Cruz-Hern´andez、Arne-Christian Voigt、Angus Lowe、Soran Jahangiri、M. A. Martin-Delgado、Jonathan E. Mueller 和 Juan Miguel Arrazola，《用容错量子计算机模拟锂离子电池的关键性质》，Physical Review A 106, 032428 (2022)。[66] Dominic W Berry、Maria Kieferov´a、Artur Scherer、Yu-val R Sanders、Guang Hao Low、Nathan Wiebe、Craig Gidney 和 Ryan Babbush，《改进费米子哈密顿量本征态的制备技术》，《npj量子信息》4, 22 (2018)。[67] V V Shende、S S Bullock 和 I L Markov，《量子逻辑电路的综合》，IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems 25, 1000–1010 (2006)。[68] N. David Mermin，《热哈特里–福克近似的稳定性》，《物理学年鉴》21, 99–121 (1963)。[69] Ryan Babbush、Jarrod R. McClean、Michael Newman、Craig Gidney、Sergio Boixo 和 Hartmut Neven，《纠错量子优势：超越二次加速》，《PRX Quantum》2, 010103 (2021)。[70] Dong An、Di Fang 和 Lin Lin，《采用向量范数缩放的含时无界哈密顿量模拟》，Quantum 5, 459 (2021)。[71] Makenzie R. Provorse 和 Christine M. Isborn，《采用实时含时密度泛函理论研究电子动力学》，Int. J. Quantum Chem. 116, 739–749 (2016)。[72] Aron J. Cohen、Paula Mori-Sa'nchez 和 Weitao Yang，《密度泛函理论当前局限性的洞见》，《科学》321, 792–794 (2008)。[73] John C. Tully，《金属表面的化学动力学》，Annu. Rev. Phys. Chem. 51, 153–178 (2000)。[74]Rulin Wang、Dong Hou 和 Xiao Zheng，《用于材料表面实时电子动力学的含时密度泛函理论》，Phys. Rev. B 88, 205126 2013( )。[75] Andrew David Baczewski、L Shulenburger、MP Desjarlais、SB Hansen 和 RJ Magyar，《无需 Chihara 分解的温暖致密物质 X 射线汤姆孙散射》，《物理评论快报》116, 115004 (2016)。[76] Rudolph J Magyar、L Shulenburger 和 AD Baczewski，《基于 Ehrenfest含时密度泛函理论的温暖致密氖中氖的阻止》，(2016)。[77] Xavier Andrade、S´ebastien Hamel 和 Alfredo A Cor-rea，《通过实时量子模拟研究液态铝中的负微分电导》，The European Physical Journal B 91, 1–7 (2018)。[78] YH Ding、Alexander James White、SX Hu、Ondrej Cer-tik 和 Lee A Collins，《采用含时无轨道密度泛函理论从头算研究温暖致密物质的阻止本领》，Physical Review Letters 121, 145001 (2018)。[79] Stefano Atzeni 和 J¨urgen Meyer-ter Vehn，*The physics of inertial fusion: beam plasma interaction hydrodynamics hot dense matter* 125 2004（OUP Oxford，）。[80]Frank Graziani、Michael P Desjarlais、Ronald Redmer 和 Samuel B Trickey，*Frontiers and challenges in warm dense matter* 96 ，Vol.（Springer Science & Business，2014）。[81]Tobias Dornheim、Simon Groth 和 Michael Bonitz，《温暖致密物质条件下的均匀电子气》，Physics Reports 744, 1–86 (2018)。[82] James E Bailey、Taisuke Nagayama、Guillaume Pascal Loisel、Gregory Alan Rochau、C Blancard、James Colgan、Ph Cosse、G Faussurier、CJ Fontes、F Gilleron、 *et al.*，《太阳内部温度下铁不透明度的测量值高于预测》，Nature 517, 56–59 (2015)。[83] Taisuke Nagayama、JE Bailey、GP Loisel、GS Dunham、GA Rochau、C Blancard、J Colgan、Ph Coss´e、G Faus-surier、Christopher John Fontes、 *et al.*，《恒星内部温度下 L壳层不透明度的系统研究》，Physical review letters 122, 235001 (2019)。[84]Christian Huber 和 Tillmann Klamroth，《激光驱动多电子动力学的显式含时耦合簇单、双激发计算》，《化学物理学杂志》134, 054113 (2011)。[85] Takeshi Sato、Himadri Pathak、Yuki Orimo 和 Kenichi L. Ishikawa，《通信：多电子动力学的含时优化耦合簇方法》，《化学物理学杂志》148, 051101 (2018)。[86] Philip Shushkov 和 Thomas F. Miller，《有限温度下封闭系统与开放系统的实时密度矩阵耦合簇方法

134107(2019)。[87] Alec F. White 和 Garnet Kin-Lic Chan，“面向非平衡系统的 Keldysh 轮廓上的含时耦合簇理论”，《化学理论与计算杂志》**15**，6137–6153 (2019)。[88]Jan D Kivlichan、Nathan Wiebe、Ryan Babbush 和 Alan Aspuru-Guzik，“实空间中多体物理量子模拟成本的界定”，《物理学 A：数学与理论》**50**，305301 (2017)。[89] Yng-Gwei Chen 和 John D. Weeks，“强库仑相互作用系统中同号带电物体间有效吸引作用的局部分子场理论”，《美国国家科学院院刊》**103**，7560 7565 2006– ( )。[90] Cristina E. Gonz´alez-Espinoza、Paul W. Ayers、Jacek Karwowski 和 Andreas Savin，“库仑势的平滑模型”，《理论化学文摘》**135**，256 (2016)。[91] J. Carrier、L. Greengard 和 V. Rokhlin，“用于粒子模拟的快速自适应多极算法”，《工业与应用数学学会科学与统计计算杂志》**9**，669 686 1988– ( )。[92] Sergey Bravyi 和 Dmitri Maslov，“无 Hadamard 门电路揭示克利福德群的结构”，IEEE《信息论汇刊》67，4546–4563（2021）。[93] William J Huggins、Bryan A O'Gorman、Nicholas C Ru- bin、David R Reichman、Ryan Babbush 和 Joonho Lee，《利用量子计算机消除费米子量子蒙特卡罗的偏差》，Nature 603，416–420（2022），arXiv:2106.16235 [量子物理].[94]Matthieu Lerasle，《讲义：稳健统计学习理论专题选讲》，arXiv:1908.10761（2019）。[95] H´ector J Garc´ıa、Igor L Markov 和 Andrew W Cross，《关于稳定子态的几何》，arXiv:1711.07848（2017）。[96] Scott Aaronson 和 Daniel Gottesman，《改进稳定子电路的模拟》，《物理评论 A》70（2004），10.1103/physreva.70.052328。[97] D Gottesman，*The Heisenberg representation of quantum computers* 98 2848 980788，技术报告 LA-UR- -；CONF- -（美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯国家实验室，1998）。[98] D Gross、F Krahmer 和 R Kueng，《利用球面设计对 PhaseLift 进行部分去随机化》，《傅里叶分析与应用期刊》21，229–266（2015）。

附录A：范数 以及支配平均场演化的非线性微分方程的标度 n

我们有如下微分方程

$$i\frac{\partial \mathbf{C}_{\mathrm{occ}}(t)}{\partial t} = \mathbf{F}(t)\,\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}(t) \tag{A1}$$

其中

$$F_{\mu\nu}(t) = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^{N}\left((\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{(\mu\sigma|\lambda\nu)}{2}\right)P_{\sigma\lambda}(t) \tag{A2}$$

其中 $\mathbf{P}(t)$ $=\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}(t)\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}(t)^{\dagger}$。若$\mathbf{F}$ 与$\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}$无关，则意味着取第 n阶导数可得

$$(i)^n\frac{\partial^n \mathbf{C}_{\mathrm{occ}}(t)}{\partial t^n} = \mathbf{F}^n\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}(t)\,. \tag{A3}$$

这意味着， n阶导数的范数将按 $\|\mathbf{F}\|^n$ 进行标度（其中$\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}$ 已归一化）。

因此，高阶方法的误差通常会随高阶导数的范数而变化。例如，如果使用截至 k 阶的泰勒级数来近似一个时间步长，那么对于长度为 δt 的时间步长，误差将按以下方式变化

$$\frac{1}{(k+1)!}\|\mathbf{F}\|^{k+1}\delta t^{k+1}. \tag{A4}$$

这意味着，如果将时间步长的大小设为与 $1/\|\mathbf{F}\|$ 成正比，那么误差就可以变得关于 k 指数级小。因此，所用时间步的总数按 $\mathcal{O}(\|\mathbf{F}\|t)$ 增长。对于其他高阶积分方法，也有类似的考虑。根据标度原理，也可以预期复杂度对 $\|\mathbf{F}\|$ 的依赖：如果将 $\mathbf{F}$ 除以 $\|\mathbf{F}\|$，同时将 t 乘以 $\|\mathbf{F}\|$，就会得到相同的微分方程。

在我们的情形中，$\mathbf{F}$ 依赖于$\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}$，情况就更复杂了。这是因为，对$\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}$ 求高阶导数时，由于$\mathbf{F}$中$\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}$ 的导数，会产生更多项。为描述这一点，我们省略 $h_{\mu\nu}$以简化表达，写作：

$$F_{\mu\nu}(t) = V_{\mu\nu\sigma\lambda}C_{\sigma a}C^{*}_{\lambda a}, \tag{A5}$$

其中 $C_{\sigma a}$ 是$\mathbf{C}_{\text{occ}}$的矩阵元素。我们约定，希腊指标遍历所有轨道，英文字母表示电子，重复指标求和。于是，导数可写为

$$i\frac{\partial C_{\mu b}}{\partial t} = V_{\mu\nu\sigma\lambda}C_{\sigma a}C^*_{\lambda a}C_{\nu b}. \tag{A6}$$

我们可以将 $\mathcal{V}$ 的 η-范数定义为

$$\|\mathbf{V}\|_\eta = \max_{\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z}} V_{\mu\nu\sigma\lambda}x_\mu y^*_\nu z_{\sigma\lambda}, \tag{A7}$$

其中 $\|\mathbf{x}\| = \|\mathbf{y}\| = \|\mathbf{z}\| = 1$ （即谱范数已归一化），且 $\mathbf{z}$ 的秩为 η。为界定此范数，我们可以考虑 $V_{\mu\nu\sigma\lambda}$ 的第一项，即

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \mathrm{d}\mathbf{r}_1\,\mathrm{d}\mathbf{r}_2 \frac{\phi^*_\mu(\mathbf{r}_1)\,\phi_\nu(\mathbf{r}_1)\,\phi^*_\lambda(\mathbf{r}_2)\,\phi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}. \tag{A8}$$

乘以 x_μ 并对 μ 求和，相当于将 ϕ_μ 变换为一个新的轨道；类似地，对 ν 求和会将 ϕ_ν 变换为另一个新轨道。由于 $\mathbf{z}$ 的秩为 η，对 λ 和 σ 求和相当于变换 ϕ_λ 和 ϕ_σ 的轨道基，并对这些基状态中的 η 个求和。

也就是说，我们可以写成

$$\sum_{a=1}^{\eta}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_1\,\mathrm{d}\mathbf{r}_2 \frac{\phi^*(\mathbf{r}_1)\,\chi(\mathbf{r}_1)\,\psi^*_a(\mathbf{r}_2)\,\theta_a(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}, \tag{A9}$$

对于某些变换后的轨道 $\phi,\chi,\psi_a,\theta_a$。接着，我们可以利用 $|\phi^*\chi| \le |\phi|^2+|\chi|^2$ 这一事实；对于 ψ_a 和 θ_a，同理可得，从而将此表达式上界为

$$4\sum_{a=1}^{\eta}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_1\,\mathrm{d}\mathbf{r}_2 \frac{|\phi(\mathbf{r}_1)|^2|\psi_a(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}, \tag{A10}$$

对于某些 ϕ 和 ψ_a的取值，当 ψ_a 为尽可能靠近 ϕ聚集的轨道时，这个积分可以达到最大值。相邻网格点之间的间距为 δ 时，平均间距的最小值为 $\mathcal{O}(\eta^{1/3}\delta)$。那么，积分中的 $1/|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$ 因子将给出 $\mathcal{O}(1/[\eta^{1/3}\delta])$。将总和乘以 η 得到 $\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$。

$V_{\mu\nu\sigma\lambda}$ 的第二项是 $(\mu\sigma|\lambda\nu)$。这与 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 类似，但 ν 和 σ 互换了。于是，轨道的变换给出

$$\sum_{a=1}^{\eta}\int \mathrm{d}\mathbf{r}_1\,\mathrm{d}\mathbf{r}_2 \frac{\phi^*(\mathbf{r}_1)\,\chi_a(\mathbf{r}_1)\,\psi^*_a(\mathbf{r}_2)\,\theta(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}, \tag{A11}$$

对于某些 $\phi,\chi_a,\psi_a,\theta$的取值。同样的论证也成立：当轨道分布在体积为 $\eta\delta^3$ 的区域内时，总和达到最大值，因此总和中所有 η 项都有贡献，但 $1/|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$ 的平均值为 $\mathcal{O}(1/[\eta^{1/3}\delta])$。这使得 $V_{\mu\nu\sigma\lambda}$的第二项具有相同的标度，因此

$$\|\mathbf{V}\|_\eta = \mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta). \tag{A12}$$

这意味着，只要我们对 σ,λ 指标与 $V_{\mu\nu\sigma\lambda}$ 一个秩为 η 的归一化矩阵进行缩并，剩余矩阵的范数就是 $\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$。这立即意味着 $\|\mathbf{F}\|$ 具有这个范数。然后，将 $\mathbf{F}$ 作用于归一化矩阵 $\mathbf{C}_{\text{occ}}$，即可得到一阶导数的上界 $\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$。

对时间求二阶导数后，可得到一个包含 3 项的表达式，其中每一项都含有两次 $\mathbf{V}$ 和五次 $\mathbf{C}_{\text{occ}}$。具体而言，

$$\begin{aligned}-\frac{\partial^2 C_{\mu b}}{\partial t^2} &= V_{\mu\nu\sigma\lambda}[(V_{\sigma\epsilon\zeta\eta}C_{\zeta c}C^*_{\eta c})C_{\epsilon a}C^*_{\lambda a}]C_{\nu b}\\ &\quad + V_{\mu\nu\sigma\lambda}[C_{\sigma a}(V_{\lambda\epsilon\zeta\eta}C^*_{\zeta c}C_{\eta c})C^*_{\epsilon a}]C_{\nu b}\\ &\quad + (V_{\mu\nu\sigma\lambda}C_{\sigma a}C^*_{\lambda a})(V_{\nu\epsilon\zeta\eta}C_{\zeta c}C^*_{\eta c})C_{\epsilon b}\end{aligned} \tag{A13}$$

只有第三　　行可以简单地解释为$\mathbf{F}$ 的平方乘以 $\mathbf{C}_{\text{occ}}$ （方括号所示）　　.

第一行中的 $\mathbf{V}$ 与 $\mathbf{C}_{\text{occ}}$ 通过 ζ,η收缩，因此圆括号中的表达式是一个范数为$\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$的矩阵。然后在矩阵形式下，它乘以 $C_{\epsilon a}C^*_{\lambda a}$ （对 a求和），后者是一个范数为 1、秩为

η的矩阵。因此，方括号中的表达式范数为 $\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$，秩为 η。由此可见，第一个 $\mathbf{V}$ 在 σ,λ 上与一个秩为 η 、范数为 $\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$的矩阵收缩。这意味着所得矩阵的范数上界为 $\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$的平方。随后将其乘以范数为 1 的 $C_{\nu b}$，因此这一行的整体范数上界为 $\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$的平方。第二行也有类似的考虑，因此我们可以将整个二阶导数上界限制为一种标度，其阶数是 $\|\mathbf{F}\|$对应标度的平方。

在这里，一般原理是：凡是出现 $C_{\sigma a}C^{*}_{\lambda a}$ 这种形式的量，它都是一个范数为 1、秩为 η 的矩阵，对它求导后得到的量仍然具有秩 η，但其范数的上界为$\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$。由于我们已将 $\mathbf{V}$ 与一个秩为 η 的一般矩阵收缩时的范数界定下来，因此无论低阶导数得到什么结果，都会再乘上一个 $\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$ 因子。另一种情况是对 $C_{\nu b}$ 求导，这实际上相当于将它乘以 $\mathbf{F}$ ，这会增大范数（但不会改变秩）。

每当我们对某个阶数的导数表达式求导，从而得到更高阶导数时，这一推理通常都成立。每一项的范数都会乘以 $\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$。项数会随阶数呈指数增长。三阶导数包含 3×5 项，因为原来的三项中，每一项在各处的 $\mathbf{C}_{\mathrm{occ}}$ 求导后都会产生五项。接着，四阶导数包含 $3\times5\times7$ 项，依此类推。在描述标度时，我们可以忽略这指数增长的项数，并将 n 阶导数的上界写为 $\mathcal{O}(\eta^{2/3}/\delta)$ 的 n 次方。这意味着时间的适当标度应当仍为 $T=\|\mathbf{F}\|t$。

最后，我们对 $\|\mathbf{h}\|$ 的范数进行界定。使用平面波基组时， $h_{\mu\nu}$ 仅在 $\mu=\nu$ 时才非零，其元素按 $\mathcal{O}(1/\delta^2)$ 标度变化，这是由于 $h_{\mu\nu}$ 的表达式中包含 ∇^2 。由此可得该分量的谱范数标度；在酉变换（例如将平面波映射到近似局域基组的傅里叶变换）下，该标度保持不变。

对于 $h_{\mu\nu}$ 对 $V(r)$ 的依赖，势来自原子核；对于电中性系统，核电荷总量与电子数相同。如果核电荷全部集中在一个位置，且系统电中性，那么 $h_{\mu\nu}$ 的最大贡献将来自近似局域基组，此时贡献按 η/δ 标度变化，其中一个因子 η 来自核电荷，另一个因子 $1/\delta$ 来自距离倒数。

在我们感兴趣的大多数情况下，核电荷会更均匀地分布在整个体积中。在这种情况下，若体积按 η 标度变化，则平均距离为 $\mathcal{O}(\eta^{1/3})$。这会使 $h_{\mu\nu}$ 的贡献为 $\mathcal{O}(\eta^{2/3})$。局域在某个原子核附近的轨道，仅由该原子核产生的贡献为 $\mathcal{O}(1/\delta)$；如果 $N>\eta^3$，该贡献可能大于 $\mathcal{O}(\eta^{2/3})$，但与 $1/\delta^2$ 相比则可以忽略。

因此　　基于这些考量，在没有 $V(r)$ 的情况下，我们可以给出 $\mathbf{F}$ 的上界 a　　s

$$\|\mathbf{F}\|=\mathcal{O}\left(\frac{\eta^{2/3}}{\delta}+\frac{1}{\delta^2}\right). \tag{A14}$$

在包含原子核的情况下，只要核电荷之间的距离不小于网格间距，我们就能得到相同的结果。这里，$\delta=\mathcal{O}((\eta/N)^{1/3})$ 是最小网格间距。δ 的这种标度来自于取计算单元体积与 η 成正比（这对于凝聚相和分子系统都是合理的假设）。因此，标度变为

$$\|\mathbf{F}\|=\mathcal{O}\left(N^{1/3}\eta^{1/3}+\frac{N^{2/3}}{\eta^{2/3}}\right). \tag{A15}$$

在这种情况下，除非 $N>\eta^3$，否则第一项占主导。

附录 B：证明基于 Trotter 的方法的门复杂度关于基组大小呈次线性

在此，我们推导式 (12)中所给电子结构问题的量子模拟复杂度。我们考虑在第一量子化中，定义于空间网格上的电子结构问题的模拟。这样的

哈密顿量可以表示为

$$H = T + U + V + \sum_{\ell \neq \kappa = 1}^{L} \frac{\zeta_\ell \zeta_\kappa}{2 \left\| R_\ell - R_\kappa \right\|} \tag{B1}$$

$$T \approx \sum_{i=1}^{\eta} \mathrm{QFT}_j \left(\sum_{p \in G} \frac{\left\| k_p \right\|^2}{2} \left| p \right\rangle \!\left\langle p \right|_j \right) \mathrm{QFT}_j^\dagger \tag{B2}$$

$$U = -\sum_{j=1}^{\eta} \sum_{\ell=1}^{L} \sum_{p \in G} \frac{\zeta_\ell}{\left\| R_\ell - r_p \right\|} \left| p \right\rangle \!\left\langle p \right|_j \tag{B3}$$

$$V = \sum_{j \neq k = 1}^{\eta} \sum_{p,q \in G} \frac{1}{2 \left\| r_p - r_q \right\|} \left| p \right\rangle \!\left\langle p \right|_j \left| q \right\rangle \!\left\langle q \right|_k \tag{B4}$$

其中，QFT_j 是作用于寄存器 j 的常规量子傅里叶变换。我们强调，T 仅能近似地由涉及 QFT 的表达式给出。在连续极限下，这一关系是精确的，此时 $N \to \infty$。对于有限大小的网格 N，QFT 不可能完全对角化动量算符。相反，将T 写成这种形式，类似于所谓“离散变量表示”方法所作的近似。使用 QFT 意味着，演化可以分解为在 T 下的演化与在 $U + V$下的演化的乘积。

在上述表达式中，ℓ 和 κ 标记核自由度；因此，R_ℓ 表示原子核的位置，而 ζ_ℓ表示原子核的原子序数。在本附录中，我们使用 L 表示模拟中的原子核数量（在其他地方，L 表示时间点的数量）。此外，我们对由 QFT 定义的对偶空间中的网格点及其频率有如下定义：

$$r_p = \frac{p\,\Omega^{1/3}}{N^{1/3}} \qquad k_p = \frac{2\pi p}{\Omega^{1/3}} \qquad p \in G \qquad G = \left[-\frac{N^{1/3}-1}{2}, \frac{N^{1/3}-1}{2} \right]^3 \subset \mathbb{Z}^3 , \tag{B5}$$

其中 Ω 是模拟胞的体积，N 是胞内网格点的数量。尽管这里对其进行了更精确的定义，但这本质上与 Kassal 等人 [42], 十多年前在第一量子化中首次开展化学量子模拟工作时所使用的表示相同。

我们考虑使用高阶乘积公式进行的模拟，其中采用分裂算符 Trotter 步。后者指的是，我们将交替执行在 T 下的演化（使用 QFT）和在 $U + V$下的演化。实际上，我们将采用的每个 Trotter 步的实现方式，与 Kassal 等人 [42] 提出的 Trotter 步基本相同。Trotter 步需要 $\widetilde{\mathcal{O}}(\eta^2)$ 个量子门，其复杂度主要取决于计算双电子项中的$\mathcal{O}(\eta^2)$ 种不同相互作用。最近，Low 等人 [45] 证明，在第二量子化中使用任意高阶公式时，所需的 Trotter 步数可以低至

$$\left(N^{1/3}\eta^{1/3} + \frac{N^{2/3}}{\eta^{2/3}} \right) \frac{t^{1+o(1)} N^{o(1)}}{\epsilon^{o(1)}} . \tag{B6}$$

值得注意的是，奇妙的是，这也与我们对 Fock 算符范数所得的界高度吻合（见式 (A15)），该界在附录A中得到了证明。括号中的第一项同样对应于电子在实空间中尽可能紧密地聚集时对势的贡献，但这一量在两种计算中之所以相关，原因却大不相同。

关于第二量子化中 Trotter 误差的结果同样适用于第一量子化。作为一般原理，我们可以考虑 $\sum_j \left| p \right\rangle \left\langle q \right|_j$ 对由电子位置列表的反对称组合构成的计算基态的作用。它会从轨道 q 移除一个电子，并将其放入 p。这一过程会作用于反对称量子态的每一部分，同时保留其符号。然而，对于初始反对称量子态，其符号取决于排列是偶排列还是奇排列（相对于升序排列而言）。如果将一个电子从 q 移至 p 时越过了奇数个电子，那么每个排列的奇偶性都会翻转。这意味着计算基态的整体符号会翻转。

同样，如果我们考虑 $a_p^\dagger a_q$ 对量子态 $a_{q_1}^\dagger \cdots a_{q_\eta}^\dagger \left| 0 \right\rangle$的作用，那么可以通过反对易将 a_q 移至右侧，根据反对易过程中经过的 $a_{q_j}^\dagger$ 算子的数量产生若干次符号翻转。这对应于 q之前占据轨道的数量。然后，$a_q a_q^\dagger$ 给出恒等算符。接下来，将 $a_p^\dagger$ 反对易至算子列表中的适当位置。所得符号对应于 $a_{q_j}^\dagger$ 算子的数量

这些算子在反对易过程中被经过，其数量等于 p之前电子的数量。如果 p 和 q之间有奇数个电子，则整体符号会翻转。

这便可以推广到如下乘积：

$$\sum_j |p\rangle \langle q|_j \sum_k |r\rangle \langle s|_k \,. \tag{B7}$$

第一个求和对应于第二量子化中的 $a_p^\dagger a_q$ ，第二个求和对应于 $a_r^\dagger a_s$。这意味着二者等价：

$$\sum_{pqrs} V_{pqrs} \sum_j |p\rangle \langle q|_j \sum_k |r\rangle \langle s|_k \equiv \sum_{pqrs} V_{pqrs} a_p^\dagger a_q a_r^\dagger a_s. \tag{B8}$$

在第一量子化中，对反对称计算基态的作用，与对相应的、含有 η 个电子的第二量子化态的作用效果完全相同。此外，算子的作用总是保持第二量子化中的电子数不变，因此在第一量子化中也存在相应的量子态。同样，由于第一量子化中使用的是反对称态，因此不可能得到同一轨道上有多个电子的量子态。这是因为两个轨道编号相同的寄存器会使各项相互抵消。

因此，第二量子化中的所有算子和量子态都可以直接映射到第一量子化，同时保持范数不变；特别是，在第二量子化中推导出的误差界也适用于第一量子化。因此，将式 (B6) 中的步数乘以第一量子化 Trotter 步所需的 $\widetilde{\mathcal{O}}(\eta^2)$ 门复杂度（见 [42]），即可得到第一量子化中基于乘积公式的时间演化所需的门复杂度：

$$\left(N^{1/3}\eta^{7/3} + N^{2/3}\eta^{4/3}\right) \frac{t^{1+o(1)} N^{o(1)}}{\epsilon^{o(1)}} \,. \tag{B9}$$

这是式(12)给出的复杂度。

附录 C：相互作用绘景平面波算法中时间演化的常数因子

这里我们分析 Babbush 等人提出的基于相互作用绘景的平面波算法的标度中的常数因子，该算法由 [46] Su 等人针对相位估计的应用进行了详细分析， [48]如 [48], 第 30 页所述，若要演化总时间 T，采用时间演化方法所需的步数为 $\lambda_B T/\ln 2$，但振幅放大会带来 3 倍的开销。采用量子比特化方法时，步数为 $e\lambda_B T$。这意味着，与量子比特化相比，模拟时间演化会产生 $3/(e\ln 2) \approx 1.59$ 的开销。然后，在[48], 的式 (154) 中，演化总时间约为 $\pi/(2\epsilon_{\text{pha}})$，以达到相位估计的精度 ϵ_{pha} 。此外， $\mathcal{O}((\lambda_U+\lambda_V)^2\Delta E^2$这一较小项出现在 $\mathcal{N}$中的步数表达式 [48] 里，源于相位估计中正弦函数的非线性，而这里并未使用相位估计。

因此，只需将 [48] 中式 (174) 的步数公式替换为以下公式，就可以修改 [48] 定理 5 中给出的复杂度，使其适用于时间演化：

$$\mathcal{N} = \frac{3T(\lambda_U^1 + \lambda_V^1/(1-1/\eta))}{P_{\text{eq}} \ln 2} + \mathcal{O}(1) \,. \tag{C1}$$

这里，我们将 $\pi/(2\epsilon_{\text{pha}})$ 替换为 T，将 e 替换为 $e/\ln 2$，并移除了 $\mathcal{O}((\lambda_U+\lambda_V)^2\Delta E^2)$。请注意，在此表达式中

$$\lambda_U = \frac{\eta \sum_\ell \zeta_\ell}{\pi \Omega^{1/3}} \lambda_\nu, \tag{C2}$$

$$\lambda_V = \frac{\eta(\eta-1)}{2\pi\Omega^{1/3}} \lambda_\nu, \tag{C3}$$

$$\lambda_\nu = \sum_{\nu \in G_0} \frac{1}{\|\nu\|^2} \leq 4\pi N^{1/3}, \tag{C4}$$

$\lambda_U^1 \approx \lambda_U$， $\lambda_V^1 \approx \lambda_V$，以及 P_{eq} 接近 1。此表达式与 Ω 中常数因子的适当选取相结合 $\propto \eta$ ，即可得到时间演化所需步数的常数因子。要获得式 [48] 中单步门复杂度的完整常数因子，还需将其乘以（13）中的定理 5 所给出的另一个复杂表达式。

附录 D：平滑库仑算符，以指数级抑制基组大小对量子计算复杂度的影响

这里我们讨论这样一个事实：如果愿意在库仑算符中引入轻微的系统偏差，就有可能进一步提升量子算法在 N 方面的加速比。 $N^{1/3}$ 依赖性源于双体库仑算符的 1-范数所带来的成本，该范数按 $\lambda = \mathcal{O}(\eta^2 V_{\max})$ 的比例缩放，其中 $V_{\max}$ 是单对电子之间电子-电子相互作用的最大值。

对于典型的平面波或网格离散化，我们有 $V_{\max} = \mathcal{O}(N^{1/3}/\Omega^{1/3})$，其中 Ω 是计算单元的大小（在本文的分析中，我们假设 $\Omega = \mathcal{O}(\eta)$，因为凝聚相模拟中确实如此）。不过，我们也可以采取措施平滑库仑算符中的尖点，从而降低 $V_{\max}$ 的能量尺度。例如，可以令 $V_{\max}$ 为常数，并修改双体库仑算符的实空间形式，如下所示

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} \to \frac{1}{|r_1 - r_2| + V_{\max}}. \tag{D1}$$

Kivlichan 等人在实空间中的第一量子化量子算法背景下探讨了这种策略等人 [88]以及 Childs 等人 [54]。

原则上，可以选择 $V_{\max} = \mathcal{O}(\log N)$，这样量子算法在 N 上的标度就会比经典算法指数级地更优。这也会稍微降低经典平均场算法的成本，使其标度从 $N^{4/3}$ 降至 N。当然，如此激进的截断会给整体动力学带来显著偏差。为避免这一问题，诸如 [89, 90] 的论文尝试开发理查森外推类方案：通过采用一系列平滑或截断参数运行模拟，将可观测量的值外推至截断为零的情形。然而，这类程序的收敛性仍存疑；而且，为了在连续极限下达到收敛，似乎很可能会重新引入对 N 的某种多项式依赖。

不过，本文的背景是，人们可能希望相较于低精度的经典算法获得加速。基于这一思路，可以认为，如果只是想在速度上优于平均场算法，那么对库仑算符施加截断所引入的误差，可能不如采用平均场近似所带来的误差显著。因此，在与这类经典方法竞争时，这或许是一种可行的方案，也可能由此带来指数级加速。

附录 E：不同区间中的门复杂度与加速

处理器	用于采样 $\|\psi(t)\rangle$ 的算法	最优区间	空间	有效门复杂度
经典零温	平均场，采用 occ-RI-K/ACE [23, 24]	$N \leq \Theta(\eta^3)$	$\sim\mathcal{O}(N\eta)$	$N^{4/3}\eta^{7/3}t(Nt/\epsilon)^{o(1)}$
经典零温	平均场，采用 occ-RI-K/ACE [23, 24]	$N \geq \Theta(\eta^3)$	$\sim\mathcal{O}(N\eta)$	$N^{5/3}\eta^{4/3}t(Nt/\epsilon)^{o(1)}$
量子	二次量子化 Trotter 网格算法 [45]	$N \leq \Theta(\eta^2)$	$\mathcal{O}(N$ 对数 $N)$	$N^{4/3}\eta^{1/3}t(Nt/\epsilon)^{o(1)}$
量子	此处的第一量子化 Trotter 网格算法	$\Theta(\eta^2) \leq N \leq \Theta(\eta^3)$	$\mathcal{O}(\eta$ 对数 $N)$	$N^{1/3}\eta^{7/3}t(Nt/\epsilon)^{o(1)}$
量子	此处的第一量子化 Trotter 网格算法	$\Theta(\eta^3) \leq N < \Theta(\eta^4)$	$\mathcal{O}(\eta$ 对数 $N)$	$N^{2/3}\eta^{4/3}t(Nt/\epsilon)^{o(1)}$
量子	来自 [46]或 [48]的量子比特化算法	$N = \Theta(\eta^4)$	$\mathcal{O}(\eta$ 对数 $N)$	$\tilde{\mathcal{O}}(N^{2/3}\eta^{4/3}t)$
量子	相互作用绘景算法，来自 [46] 或 [48]	$N > \Theta(\eta^4)$	$\mathcal{O}(\eta$ 对数 $N)$	$\tilde{\mathcal{O}}(N^{1/3}\eta^{8/3}t)$

表 II. 按基组大小与粒子数之比排列的、用于采样时间演化输出的精确量子算法和经典平均场算法的已知最佳门复杂度。这里采用渐近 $\Theta(\cdot)$记号，该记号表示标度的渐近上界与渐近下界的并集。 N 表示基函数数目， η 表示粒子数， ϵ 表示目标精度， t 表示演化时长。“有效门复杂度”是所述区间内的主导标度。此处讨论的所有量子算法都要求使用平面波基组或网格基组。对于这些基组，第二量子化带来的巨大空间开销很可能使第二量子化方法在实践中不可行。当 $N = \eta^4$时，渐近标度最佳的量子算法分别是来自 [46] 或[48], 的平面波或网格基组量子比特化算法，而不是这些文献中的相互作用绘景算法。这是因为其标度中的多对数因子较低，而这些因子在 $\tilde{\mathcal{O}}(\cdot)$记号中被省略。

表述表 II 结果的另一种方式，是在假设 $N = \Theta(\eta^\alpha)$的情况下，将其表示为首阶标度公式。那么，对于经典算法，最佳方法的首阶门复杂度为

$$(\eta^\beta t)\left(\frac{Nt}{\epsilon}\right)^{o(1)} \qquad \text{where} \qquad N = \Theta\left(\eta^\alpha\right) \qquad \text{and} \qquad \beta = \begin{cases} \frac{4\alpha+7}{3} & \alpha \leq 3 \\ \frac{5\alpha+4}{3} & \alpha \geq 3 \end{cases}. \tag{E1}$$

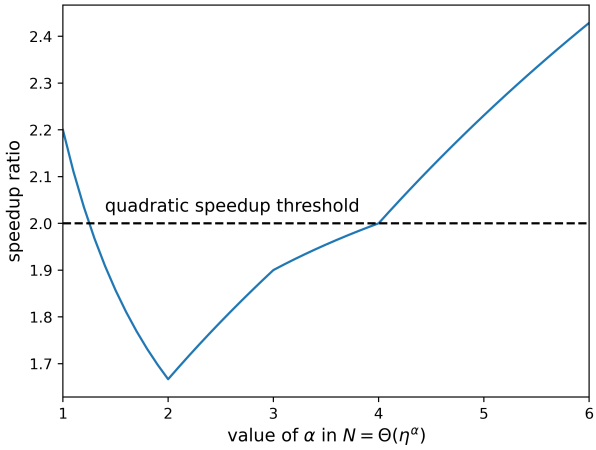


图 1. 图中展示了式 (E3) 中给出的加速指数比的数值。可以看到，当 $\alpha < 5/4$ 且 $\alpha > 4$时，精确量子算法相较于平均场经典算法可实现超二次加速。

相比之下，对于量子算法，最佳方法的首阶门复杂度为

$$\left(\eta^{\beta} t\right)\left(\frac{Nt}{\epsilon}\right)^{o(1)} \qquad \text{where} \qquad N=\Theta\left(\eta^{\alpha}\right) \qquad \text{and} \qquad \beta=\begin{cases}\frac{4\alpha+1}{3} & \alpha \leq 2 \\ \frac{\alpha+7}{3} & 2 \leq \alpha \leq 3 \\ \frac{2\alpha+4}{3} & 3 \leq \alpha \leq 4 \\ \frac{\alpha+8}{3} & \alpha \geq 4\end{cases}. \tag{E2}$$

对于经典和量子表达式，这些复杂度有时会相差次多项式因子。最后，我们比较精确量子算法相较于经典平均场算法所带来的加速。我们将其报告为

$$\frac{\text{exponent of } \eta \text{ scaling of classical complexity}}{\text{exponent of } \eta \text{ scaling of quantum complexity}}=\begin{cases}(4\alpha+7)/(4\alpha+1) & \alpha \leq 2 \\ (4\alpha+7)/(\alpha+7) & 2 \leq \alpha \leq 3 \\ (5\alpha+4)/(2\alpha+4) & 3 \leq \alpha \leq 4 \\ (5\alpha+4)/(\alpha+8) & \alpha \geq 4\end{cases} \qquad \text{if} \qquad N=\Theta\left(\eta^{\alpha}\right). \tag{E3}$$

我们在 图 1 中绘制了该加速的数值。

最后，我们讨论这样一种可能性：通过开发更高效的 Trotter 步，基于 Trotter 的第一量子化算法或许能够获得 $\mathcal{O}(\eta)$ 倍加速。Trotter 步的瓶颈在于计算库仑算符，因为动能算符的模拟标度为 $\mathcal{O}(\eta)$。因此，快速多极 [51] Barnes-Hut [52], 或粒子网格 Ewald [53] 类算法在经典随机存取存储器（RAM）模型中计算库仑势所需的操作次数为 $\mathcal{O}(\eta)$。相比之下，标准的库仑势计算方法（需要对所有 $\binom{\eta}{2}$ 对电子求和）的标度为 $\widetilde{\mathcal{O}}(\eta^2)$。因此，如果能够设法将这些标度更优的方法扩展到第一量子化，并在可逆电路模型（若在量子计算机上执行该子程序，这是相关的成本模型）中将操作次数降至 $\mathcal{O}(\eta)$，那么量子算法的标度将为

$$\left(N^{1/3}\eta^{4/3}t+N^{2/3}\eta^{1/3}t\right)\left(\frac{Nt}{\epsilon}\right)^{o(1)}. \tag{E4}$$

我们注意到，将这些算法调整为第二量子化形式十分直接，其门复杂度为 $\mathcal{O}(N)$~[45, 47]。然而，在量子电路模型中，将这类算法转化为门复杂度为 $\mathcal{O}(N)$ 的第一量子化算法则非常困难。这是因为这些算法中自适应树状数据结构的构建和使用方式存在细微之处，也正因如此， [54] 的工作决定采用不切实际的量子随机存取存储器（QRAM）假设，以利用快速多极子算法。还需注意的是，其中一些算法，例如最初的快速多极子算法[51] 和粒子网格 Ewald 方法 [53] ，还对量子态作出了额外假设。具体而言，如果空间被划分为$\mathcal{O}(\eta)$个盒子，那么这些方法要求在波函数有支撑的任何构型中，每个盒子内的电子数都不超过 k

。由于电子往往相互排斥，这在低能量下通常是合理的假设，但对一般状态并不成立。似乎可以通过为每个空间盒子保留 ∼ ∼$\mathcal{O}$（ηk）个电子寄存器，实现空间复杂度为 $\mathcal{O}$（ηpoly(k)) 的门复杂度第一量子化算法。不过，这些算法也有其他版本，例如 [91], 中描述的版本，它们使用随机存取存储器和一个˜自适应树结构，在不对量子态作任何假设的情况下实现 $\mathcal{O}$（η）复杂度。要以相同复杂度将这类方法移植到量子电路模型中，似乎相当困难。不过，如果能够实现，只要 $N < \eta^7$，基于快速多极子方法的第一量子化特罗特算法就会比所有其他已知方法具有更好的标度。当 $N > \eta^7$时，第一量子化相互作用绘景算法的标度更优。

附录 F：高效　　地使用第一量子化中的经典影子估计约化密度矩阵　　n

1. 问题陈述

我们考虑一个由 η 个全同费米子占据 $N \gg \eta$ 个轨道的系统。在第一量子化中，我们将此类系统的量子态表示为定义在 η 个寄存器上的波函数，每个寄存器含有 $n = \lceil \log(N) \rceil$ 个量子比特。为使其表示有效的物理态，我们要求该波函数在任意两个寄存器交换时呈反对称。

此类系统中大多数具有重要物理意义的可观测量都由少体边缘态（即约化密度矩阵）刻画。本节关注如何高效估计第一量子化量子态 $|\psi\rangle$ 的 k 体约化密度矩阵（k-RDM）的元素，该量子态定义在由 η 个全同费米子组成的系统上，

$$ {}^{k}D^{j_1,\ldots,j_k}_{i_1,\ldots,i_k} = \frac{\eta!}{(\eta-k)!}\,\mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi| \prod_{\ell=1}^{k} |i_\ell\rangle\langle j_\ell|_\ell\right], \tag{F1} $$

其中，$|i\rangle\langle j|_\ell$ 表示在第 ℓ 个寄存器上取 $|i\rangle\langle j|$ 的张量积，并在其他 $\eta-1$ 个寄存器上取恒等算符。我们可以写出一个等价的定义（等价性源于波函数的反对称性），

$$ {}^{k}D^{j_1,\ldots,j_k}_{i_1,\ldots,i_k} = \sum_{\boldsymbol{x}\in S_k^\eta} \mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi| \prod_{\ell=1}^{k} |i_\ell\rangle\langle j_\ell|_{x_\ell}\right], \tag{F2} $$

其中，S_k^η 是由从$[\eta] \coloneqq \{1,\ldots,\eta\}$中不放回抽样生成的所有长度为 k 的可能序列组成的集合。

我们的目标是利用对量子态 $|\psi\rangle$ 的测量，获得该量子态的经典描述，其中包含足够的信息，以近似 k-RDM的所有 N^{2k} 个元素。我们希望这些估计值都能以至少 $1-\delta$的概率达到加性误差 ϵ 以内。理想情况下，我们的协议不仅在测量次数方面高效，在实现每次测量所需的（量子门）复杂度以及后处理所需的经典复杂度方面也同样高效。

我们将采用参考文献57中的经典影子形式体系来实现这一目标。我们提出并分析了一种协议，其所需测量次数至多为

$$ m = 64e^3 \log(N/\delta)\, k\, (2k+2e)^k\, \eta^k \epsilon^{-2} \tag{F3} $$

测量次数，以估计 k-RDM。执行这些测量时，需要对每个粒子寄存器施加随机抽取的克利福德电路，并在计算基中进行测量。在一维连接的量子比特阵列上，这些电路可以通过 $\mathcal{O}(\eta n^2)$个一比特和二比特克利福德门实现，深度为$\mathcal{O}(n)$。计算 k-RDM的每个元素都需要执行一定数量的经典运算，其规模为

$$ m' = \mathcal{O}\left(\left(n^4 + \log(1/\delta)\right)\eta^{2k} 2^k \epsilon^{-2}\right). \tag{F4} $$

2. 测量协议

Huang 等人的经典影子形式体系通过在 n 个量子比特上选择一组随机酉算符 $\mathcal{U}$，并定义一个测量通道来实现

$$ \mathcal{M}(\sigma) \coloneqq \mathbb{E}_{U\sim\mathcal{U}} \sum_{b\in\{0,1\}^n} U^\dagger |b\rangle\langle b|\, U\, \langle b|U\sigma U^\dagger|b\rangle. \tag{F5} $$

对于 $\mathcal{U}$ 的特定选择，通道 $\mathcal{M}$ 在解析上可逆。在操作层面，我们通过反复从 $\mathcal{U}$ 中采样一个酉算符 U，将采样得到的 U 应用于 σ 的一个副本，并在计算基中进行测量（得到比特串 b），从而获得 σ 的经典影子。如果我们收集 m 个这样的样本，就将这个（可能不具物理意义的）量子态称为

$$\hat{\sigma} \coloneqq \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}\mathcal{M}^{-1}\left(U_i^\dagger\left|b_i\right\rangle\!\left\langle b_i\right|U_i\right) \tag{F6}$$

σ的经典影子。对于任意可观测量 O，我们可以定义一个估计量 $\hat{o}$，用 ρ的经典影子来估计量 $\mathrm{tr}\left[O\rho\right]$，

$$\hat{o} \coloneqq \mathrm{tr}\left[O\hat{\rho}\right]. \tag{F7}$$

取期望后，我们有

$$\langle\hat{\sigma}\rangle = \mathbb{E}_{U\sim\mathcal{U}}\sum_{b\in\{0,1\}^n}\mathcal{M}^{-1}\left(U^\dagger\left|b\right\rangle\!\left\langle b\right|U\right)\,\langle b|U\sigma U^\dagger|b\rangle = \mathcal{M}^{-1}\left(\mathcal{M}\left(\sigma\right)\right) = \sigma. \tag{F8}$$

当我们令 $\mathcal{U}$ 为作用于 n 个量子比特的克利福德群上的均匀分布时，经典影子的测量通道及其逆具有特别简单的形式[57],[2]

$$\mathcal{M}(A) = \frac{1}{2^n+1}A + \frac{\mathrm{tr}\left[A\right]}{2^n+1}\mathbb{I}, \tag{F9}$$

$$\mathcal{M}^{-1}(A) = (2^n+1)A - \mathrm{tr}\left[A\right]\mathbb{I}. \tag{F10}$$

在本文以及对测量协议的整个分析过程中，我们用符号 $\mathbb{I}$ 表示希尔伯特空间上的恒等算符，其维数取决于具体语境。

在本研究中，我们提出并分析了使用集合 $\mathcal{U}$ 的影响，该集合由 η 个作用于 n 量子比特的克利福德电路的均匀分布的张量积构成，

$$\mathcal{U} = \bigotimes_{j=1}^{\eta}\mathrm{Cl}(2^n). \tag{F11}$$

也就是说，我们通过独立采样 η n 量子比特的克利福德幺正算符，将其中一个作用于每个粒子寄存器，并在计算基下进行测量。我们可以考察相应的经典影子测量通道及其逆对算符 $X_1\otimes\cdots\otimes X_\eta$ 的作用，其中该算符可在 η 个寄存器间因式分解。该通道通过线性延拓定义在整个希尔伯特空间上。对于经典影子测量通道，我们有

$$\mathcal{M}(X_1\otimes\cdots\otimes X_\eta) = \bigotimes_{j=1}^{\eta}\left(\mathbb{E}_{U_j\sim\mathrm{Cl}(2^n)}\sum_{b_j\in\{0,1\}^n}U_j^\dagger\left|b_j\right\rangle\!\left\langle b_j\right|U_j\,\langle b_j|U_jX_jU_j^\dagger|b_j\rangle\right) \tag{F12}$$

$$= \bigotimes_{j=1}^{\eta}\left(\frac{X_j+\mathrm{tr}\left[X_j\right]\mathbb{I}}{2^n+1}\right). \tag{F13}$$

类似地，其逆为

$$\mathcal{M}^{-1}(X_1\otimes\cdots\otimes X_\eta) = \bigotimes_{j=1}^{\eta}\left(\left(2^n+1\right)X_j - \mathrm{tr}\left[X_j\right]\mathbb{I}\right). \tag{F14}$$

由于波函数的反对称性，在估计 k-RDM 的元素时，我们可以自由选择多种不同的可观测量。考虑一个任意算符 O，以及算符 $POP^\dagger$，其中 P 是一个对粒子寄存器进行置换的算符。对于第一量子化波函数，O 和 $POP^\dagger$ 的期望值相同（要看出这一点，请注意，对右矢施加 $P^\dagger$ 时产生的任何符号

[2] 实际上，采用参考文献92 和所述的典范形式，可以大幅减少量子门数量中的常数因子

只需在电路末尾去掉排列即可。例如，参见文献 93。

会被相应的符号抵消，该符号由作用于 P （共轭转置态）得到。我们可以利用这一自由度来最小化测量协议的方差。使用式 (F1) 中的可观测量构造 k-RDM 元素的经典影子估计量，会导致不必要地增大的方差，根本原因在于该可观测量没有利用量子态中包含的全部信息。相较之下，式 (F2)将 k-RDM 元素定义为对寄存器的多种不同排列求和。我们推测，基于式 (F2) 中可观测量的测量协议会表现良好，但由于可能出现许多不同情况，分析起来或许会很繁琐。

我们不使用经典影子测量流程中由方程 (F1)或方程 (F2)所隐含的可观测量，而是选择使用一种可观测量来估计 k-约化密度矩阵元素，该可观测量涉及对一个更简单排列集合求和。本质上，我们将 η 个寄存器划分为 k 组，每组大小为 η/k，并使用每组中的寄存器测量 k-约化密度矩阵元素。为简化记号，假设 η 可被 k整除。[3] 形式化地，我们可以定义一个序列集合

$$R_k = \{1,\ldots,\eta/k\} \times \{\eta/k+1,\ldots,2\eta/k\} \times \cdots \times \{(k-1)\,\eta/k+1,\ldots,\eta\}\,. \tag{F15}$$

由于波函数的反对称性，我们有

$${}^{k}D^{j_1,\ldots,j_k}_{i_1,\ldots,i_k} = \frac{k^k\,(\eta!)}{\eta^k\,(\eta-k)!} \sum_{\boldsymbol{x}\in R_k} \mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi| \prod_{\ell=1}^{k} |i_\ell\rangle\langle j_\ell|_{x_\ell}\right]. \tag{F16}$$

我们使用 $|\psi\rangle$ 的经典影子 $\hat{}\rho$，为 k-约化密度矩阵元素 ${}^{k}D^{j_1,\ldots,i_1\ \ldots\ {}^{j_k}_{,,i_k}}$ 定义一个估计量 $\hat{}d$，

$$\hat{d} = \frac{k^k\,(\eta!)}{\eta^k\,(\eta-k)!} \sum_{\boldsymbol{x}\in R_k} \mathrm{tr}\left[\hat{\rho} \prod_{\ell=1}^{k} |i_\ell\rangle\langle j_\ell|_{x_\ell}\right]. \tag{F17}$$

In 附录 F 4中，我们证明该估计量的单次测量方差有如下界

$$\mathrm{Var}(\hat{d}) \le e^3 \eta^k\,(2k+2e)^k\,. \tag{F18}$$

为了确保我们对 k-约化密度矩阵元素的估计以高概率接近真实值，我们需要遵循参考文献 57 中的思路，构造一个中位数均值估计量，以获得所需的严格保证 [94]。具体而言，利用参考文献 94中的命题 12，我们可以考虑这样一种估计量：将 m 个经典影子样本总数分成 K 组，每组大小为 b，并取每组内各估计值的平均值（即样本均值）的中位数。该中位数均值估计量的误差大于

相比之下，$2\sqrt{\mathrm{Var}(\hat{}d)/b}$ 至多为 $e^{-K/8}$。为了以至少$1-\delta$的成功概率将估计误差限制在 ϵ 以内，这意味着我们需要

$$b = 4\,\mathrm{Var}(\hat{d})/\epsilon^2, \tag{F19}$$

$$K = 8\log(1/\delta)\,. \tag{F20}$$

测量总次数 式 (F3)中所述的次数，可直接通过对所有失效概率应用并集界来得出，以估计所有 N^{2k} k-约化密度矩阵元素。

测量协议可概括如下。我们使用由式 $|\psi\rangle$ 中的 $\mathcal{U}$ 定义的经典影子，见式 (F11)，并按照式 m 选择样本数 (F3)。对于每个样本，我们利用 Gottesman-Knill 定理的推广版本，计算对$\eta/k)^k$ 求和中的不同项（共 R_k 项，见式 (F17)）的期望值；这些推广版本考虑了相关量的相位 [95–97]。将样本分成 K 组，每组包含 b 个样本，在组内取平均值，再对这些均值取中位数，即可得到最终估计值。式 (F4) 中给出的经典后处理成本，是通过统计为执行此过程而需要在经典计算机上模拟的 n量子比特克利福德电路的数量得出的。

[3] 如果 η 不能被 k整除，则可以修改协议，改为使用大小略有不同的组，或者 仅使用 $\eta' = k\lfloor\eta/k\rfloor$ 寄存器进行测量。

3. 符号与预备知识

ˆ 在继续推导任意 k-RDM 元素的估计量 d 的方差界之前，先回顾几个有用的表达式并证明一些稍后会用到的恒等式，将很有帮助。

我们将使用从文献 57中得到的克利福德群二重扭转和偏迹公式，

$$\mathbb{E}_{U\sim \mathrm{Cl}(2^n)} U^\dagger |x\rangle\langle x| U \langle x|UAU^\dagger|x\rangle = \frac{A+\mathrm{tr}(A)\mathbb{I}}{2^n(2^n+1)}. \tag{F21}$$

对于三重扭转和偏迹，我们发现使用以下恒等式更为方便

$$\mathbb{E}_{U\sim \mathrm{Cl}(2^n)} U^\dagger |x\rangle\langle x| U \langle x|UBU^\dagger|x\rangle \langle x|UCU^\dagger|x\rangle = \frac{1}{2^n(2^n+1)(2^n+2)}\left(\mathbb{I}\left(\mathrm{tr}\left[BC\right]+\mathrm{tr}\left[B\right]\mathrm{tr}\left[C\right]\right)+B\,\mathrm{tr}\left[C\right]+C\,\mathrm{tr}\left[B\right]+BC+CB\right). \tag{F22}$$

该方程与先前工作中考虑的相应方程（文献 57的方程 (S36)）不同，因为它允许 B 和 C 具有非零迹。该方程可以直接通过分析文献 98 得到。[4]

我们与一些先前工作的另一处小差异在于，直接考虑了用于估计非厄米可观测量期望值的估计量的方差。对于量子态 ρ 的经典影子 $\hat{}\rho$ 以及用于估计算符 O（不一定是厄米算符）期望值的估计量 $\hat{}o = \mathrm{tr}\left[\hat{}\rho O\right]$，我们有

$$\mathrm{Var}(\hat{o}) = \mathrm{tr}\left[\rho\sum_b \mathbb{E}_{U\sim\mathcal{U}} U^\dagger|b\rangle\langle b| U\langle b|U\mathcal{M}^{-1}(O)U^\dagger|b\rangle \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(O^\dagger)U^\dagger|b\rangle\right] - \left|\mathrm{tr}\left[O\rho\right]\right|^2 \tag{F23}$$

$$\leq \mathrm{tr}\left[\rho\sum_b \mathbb{E}_{U\sim\mathcal{U}} U^\dagger|b\rangle\langle b| U\langle b|U\mathcal{M}^{-1}(O)U^\dagger|b\rangle \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(O^\dagger)U^\dagger|b\rangle\right]. \tag{F24}$$

该表达式可以从将复值随机变量方差的定义应用于经典影子形式主义得到。有关详细讨论，请参阅文献 59 。

在计算高阶RDM的方差时，我们会发现需要反复化简某些表达式。在介绍这些表达式并说明如何化简之前，先定义一些符号，以便在后续分析中使用：

$$P_x = |x\rangle\langle x|, \tag{F25}$$
$$P_{xy} = |x\rangle\langle y|, \tag{F26}$$
$$\mathbb{E}_U = \mathbb{E}_{U\sim\mathrm{Cl}(2^n)}, \tag{F27}$$
$$\sum_b = \sum_{b\in\{0,1\}^n}. \tag{F28}$$

我们需要化简的一类表达式具有如下形式

$$A = \mathbb{E}_U \sum_b U^\dagger P_b U \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_{ij})U^\dagger|b\rangle. \tag{F29}$$

我们可以利用方程 (F10)和方程 (F21) 来简化方程 (F29)，

$$A = \mathbb{E}_U \sum_b U^\dagger P_b U \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_{ij})U^\dagger|b\rangle \tag{F30}$$
$$= \mathbb{E}_U \sum_b U^\dagger P_b U \langle b|U\left((2^n+1)P_{ij} - \delta_{i,j}\mathbb{I}\right)U^\dagger|b\rangle \tag{F31}$$
$$= P_{ij}. \tag{F32}$$

[4] 请注意，尽管参考文献98 中引理7的证明严格来说针对的是厄米矩阵，但同一证明完全适用于非厄米情形。

我们还需要简化另一种形式的表达式：

$$A = \mathbb{E}_U \sum_b U^\dagger P_b U \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_{ij})U^\dagger|b\rangle \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_{kl})U^\dagger|b\rangle . \tag{F33}$$

我们先考虑第一种情况，并将下文定义的 A 化简，

$$A = \mathbb{E}_U \sum_b U^\dagger P_b U \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_i)U^\dagger|b\rangle \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_i)U^\dagger|b\rangle . \tag{F34}$$

我们有

$$\mathcal{M}^{-1}(P_i) = (2^n+1)P_i - \mathbb{I} \tag{F35}$$

通过应用式 (F10)。现在我们可以将式 (F22) 与 $B = C = (2^n+1)P_i - \mathbb{I}$结合起来。

在将式(F22) 的各部分合并之前，我们先分别对它们进行化简。我们有

$$\begin{aligned} BC = CB &= ((2^n+1)P_i - \mathbb{I})^2 && \text{(F36)}\\ &= (2^n+1)(2^n-1)P_i + \mathbb{I}, && \text{(F37)}\\ \operatorname{tr}[BC] &= \operatorname{tr}[CB] = 2^n(2^n+1) - 1, && \text{(F38)}\\ \operatorname{tr}[B] &= \operatorname{tr}[C] = 1. && \text{(F39)} \end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned} &\mathbb{I}(\operatorname{tr}[BC] + \operatorname{tr}[B]\operatorname{tr}[C]) + B\operatorname{tr}[C] + C\operatorname{tr}[B] + BC + CB && \text{(F40)}\\ &= 2^n(2^n+1)\mathbb{I} + 2(2^n+1)P_i - 2\mathbb{I} + 2(2^n+1)(2^n-1)P_i + 2\mathbb{I} && \text{(F41)}\\ &= 2^n(2^n+1)(\mathbb{I} + 2P_i). && \text{(F42)} \end{aligned}$$

将所有结果合并起来，我们有

$$\begin{aligned} A &= \mathbb{E}_U \sum_b U^\dagger P_b U \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_i)U^\dagger|b\rangle \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_i)U^\dagger|b\rangle && \text{(F43)}\\ &= \frac{2^n}{2^n+2}(\mathbb{I} + 2P_i). && \text{(F44)} \end{aligned}$$

现在我们来考虑如何简化该表达式

$$A = \mathbb{E}_U \sum_b U^\dagger P_b U \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_{ij})U^\dagger|b\rangle \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_{ji})U^\dagger|b\rangle . \tag{F45}$$

在这种情况下，我们仍可使用公式 (F22) 其中

$$\begin{aligned} B = \mathcal{M}^{-1}(P_{ij}) &= (2^n+1)P_{ij}, && \text{(F46)}\\ C = \mathcal{M}^{-1}(P_{ji}) &= (2^n+1)P_{ji}. && \text{(F47)} \end{aligned}$$

计算其中一些部分，可得

$$\begin{aligned} BC &= (2^n+1)^2 P_i, && \text{(F48)}\\ CB &= (2^n+1)^2 P_j, && \text{(F49)}\\ \operatorname{tr}[BC] &= (2^n+1)^2, && \text{(F50)}\\ \operatorname{tr}[B] &= \operatorname{tr}[C] = 0. && \text{(F51)} \end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned} &\mathbb{I}(\operatorname{tr}[BC] + \operatorname{tr}[B]\operatorname{tr}[C]) + B\operatorname{tr}[C] + C\operatorname{tr}[B] + BC + CB && \text{(F52)}\\ &= (2^n+1)^2(\mathbb{I} + P_i + P_j). && \text{(F53)} \end{aligned}$$

最后，我们得到

$$\begin{aligned} A &= \mathbb{E}_U \sum_b U^\dagger P_b U \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_{ij})U^\dagger|b\rangle \langle b|U\mathcal{M}^{-1}(P_{ji})U^\dagger|b\rangle && \text{(F54)}\\ &= \frac{2^n+1}{2^n+2}(\mathbb{I} + P_i + P_j). && \text{(F55)} \end{aligned}$$

4. 受限求和下 k-RDM 的方差

ˆ 现在我们可以开始讨论如何界定方差 d，其定义见方程(F17)。为简化表述，暂且忽略该系数。令

$$O = \sum_{\boldsymbol{x}\in R_k} O_{\boldsymbol{x}}, \tag{F56}$$

$$O_{\boldsymbol{x}} = \prod_{\ell=1}^{k} |i_\ell\rangle\langle j_\ell|_{x_\ell}\,. \tag{F57}$$

$\langle O\rangle$ 的经典影子估计量 ˆo 的方差有如下界：

$$\mathrm{Var}(\hat{o}) \le \sum_{\boldsymbol{x}\in R_k}\sum_{\boldsymbol{y}\in R_k} \mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi|\, A_{\boldsymbol{xy}}\right], \tag{F58}$$

$$A_{\boldsymbol{xy}} = \sum_b \mathbb{E}_{U\sim\mathcal{U}} U^\dagger|b\rangle\langle b|U\,\langle b|U\mathcal{M}^{-1}(O_{\boldsymbol{x}})U^\dagger|b\rangle\,\langle b|U\mathcal{M}^{-1}(O_{\boldsymbol{y}}^\dagger)U^\dagger|b\rangle\,. \tag{F59}$$

由于逆通道、随机酉矩阵和 $O_{\boldsymbol{x}}$ 都在各个寄存器上分解，我们可以将 $A_{\boldsymbol{xy}}$ 重写为张量积：

$$A_{\boldsymbol{xy}} = \bigotimes_{z=1}^{\eta} A^z_{\boldsymbol{xy}}, \tag{F60}$$

其中，根据 $O_{\boldsymbol{x}}$ 和 $O_{\boldsymbol{y}}$ 是否都不作用、仅其中一个作用，或两者都非平凡地作用于第 z 个寄存器，$A^z_{\boldsymbol{xy}}$ 有三种形式。若 $z\notin\boldsymbol{x}$ 和 $z\notin\boldsymbol{y}$，则

$$A^z_{\boldsymbol{xy}} = \mathbb{I}. \tag{F61}$$

如果 $z\in\boldsymbol{x}$ 或 $z\in\boldsymbol{y}$ 恰有一个为真，则可以利用公式 (F32) 简化 $A^z_{\boldsymbol{xy}}$ 的表达式。关于 $z\in\boldsymbol{x}$ 和 $z\in\boldsymbol{y}$ 的情形是对称的，因此不失一般性，我们只需考虑第一种情形。令 ℓ 表示 z 在 $\boldsymbol{x}$ 中的索引（即 $x_\ell = z$）。我们有

$$A^z_{\boldsymbol{xy}} = \sum_b \mathbb{E}_{U\sim\mathcal{U}} U^\dagger|b\rangle\langle b|U\,\langle b|U\mathcal{M}^{-1}(|i_\ell\rangle\langle j_\ell|)U^\dagger|b\rangle \tag{F62}$$

$$= |i_\ell\rangle\langle j_\ell|_z\,. \tag{F63}$$

如果 $z\in\boldsymbol{y}$ 我们有 $A^z_{\boldsymbol{xy}} = |j_\ell\rangle\langle i_\ell|_z$。

我们必须考虑的第三种情况是 $z\in\boldsymbol{x}$ 和 $z\in\boldsymbol{y}$。令 ℓ 表示 $\boldsymbol{x}$ 和 $\boldsymbol{y}$ 中 z 的索引（由于我们构造 $\boldsymbol{x}$ 和 $\boldsymbol{y}$的方式，它们必须相同）。在这种情况下，

$$A^z_{\boldsymbol{xy}} = \sum_b \mathbb{E}_{U\sim\mathcal{U}} U^\dagger|b\rangle\langle b|U\,\langle b|U\mathcal{M}^{-1}(|i_\ell\rangle\langle j_\ell|)U^\dagger|b\rangle\,U\,\langle b|U\mathcal{M}^{-1}(|j_\ell\rangle\langle i_\ell|)U^\dagger|b\rangle\,. \tag{F64}$$

如果 $i_\ell = j_\ell$ 我们可以利用式 (F44)简化这个表达式；否则可以使用式 (F55)。结合这两个公式，我们可以写成

$$A^z_{\boldsymbol{xy}} = \sum_b \mathbb{E}_{U\sim\mathcal{U}} U^\dagger|b\rangle\langle b|U\,\langle b|U\mathcal{M}^{-1}(|i_\ell\rangle\langle j_\ell|)U^\dagger|b\rangle\,U\,\langle b|U\mathcal{M}^{-1}(|j_\ell\rangle\langle i_\ell|)U^\dagger|b\rangle \tag{F65}$$

$$= \frac{2^n+1-\delta_{i_\ell,j_\ell}}{2^n+2}\left(\mathbb{I}+|i_\ell\rangle\langle i_\ell|+|j_\ell\rangle\langle j_\ell|\right). \tag{F66}$$

现在我们将利用 $|\psi\rangle$ 的反对称性来给出 $|\mathrm{tr}\,[|\psi\rangle\langle\psi|\,A_{\boldsymbol{xy}}]$的界。令

$$a = |\boldsymbol{x}\cap\boldsymbol{y}|, \qquad b = 2k-2a. \tag{F67}$$

算符 $A_{\boldsymbol{xy}}$ 非平凡地作用于 $a+b$ 个寄存器上。在 a 个寄存器上，它以式 (F66)所给形式的算符作用。对于其余的 b 个寄存器，它的作用形式为 $|c\rangle\langle d|$，其中 c，d（可因寄存器而异）。由于 $|\psi\rangle$具有反对称性，我们可以任意置换寄存器，而不影响期望值。

因此，我们可以将所关注的期望值改写为

$$|\mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi|\, A_{\boldsymbol{xy}}\right]| = \left|\langle\psi|\left(\bigotimes_{\ell=1}^{a}\frac{2^n+1-\delta_{c_\ell,d_\ell}}{2^n+2}\left(\mathbb{I}+|c_\ell\rangle\langle c_\ell|+|d_\ell\rangle\langle d_\ell|\right)\bigotimes_{\ell=a+1}^{a+b}|c_\ell\rangle\langle d_\ell|\bigotimes_{\ell=a+b+1}^{\eta}\mathbb{I}\right)|\psi\rangle\right| \tag{F68}$$

$$\leq \left|\langle\psi|\left(\bigotimes_{\ell=1}^{a}\left(\mathbb{I}+|c_\ell\rangle\langle c_\ell|+|d_\ell\rangle\langle d_\ell|\right)\bigotimes_{\ell=a+1}^{a+b}|c_\ell\rangle\langle d_\ell|\bigotimes_{\ell=a+b+1}^{\eta}\mathbb{I}\right)|\psi\rangle\right|. \tag{F69}$$

a. Removing the off-diagonal terms

我们可以通过用投影算子替换非对角矩阵元，简化式 (F69) 中的界。为此，我们需要以下引理。

引理 1. 设 $|\psi\rangle$ 是作用于 n 个量子比特上的任意归一化纯量子态。设 O 是作用于 a 个量子比特上的任意半正定算符，且 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ 是作用于 $n-a$ 个量子比特上的任意正交归一量子态。那么，

$$|\langle\psi|(O\otimes|\alpha\rangle\langle\beta|)|\psi\rangle| \leq |\langle\psi|(O\otimes|\phi\rangle\langle\phi|)|\psi\rangle| \tag{F70}$$

当 $|\phi\rangle=|\alpha\rangle$ 或 $|\phi\rangle=|\beta\rangle$ 时。

证明。 证明开始时，将 $|\psi\rangle$ 展开为

$$|\psi\rangle = \sum_{ij} c_{ij}\,|i\rangle\,|j\rangle\,, \tag{F71}$$

其中，状态 $\{|i\rangle\}$ 构成 O 的特征基，而状态 $\{|j\rangle\}$ 构成正交归一基，使得 $|\alpha\rangle$， $|\beta\rangle\in\{|j\rangle\}$。于是

$$|\langle\psi|(O\otimes|\alpha\rangle\langle\beta|)|\psi\rangle| = \left|\sum_i c^*_{i\alpha}c_{i\beta}O_{ii}\right| \tag{F72}$$

$$= \sum_i k^*_{i\alpha}k_{i\beta}, \tag{F73}$$

其中 O_{ii} 表示与特征向量 O 对应的特征值 $|i\rangle$，而 k_{ij} 定义为 $k_{ij}=c_{ij}\sqrt{O_{ii}}$。我们可以将式 (F73) 中的量视为两个向量 $\vec{k}_\alpha$ 和 $\vec{k}_\beta$的内积。柯西-施瓦茨不等式告诉我们

$$\left|\sum_i k^*_{i\alpha}k_{i\beta}\right| \leq \sqrt{\left(\sum_i k^*_{i\alpha}k_{i\alpha}\right)\left(\sum_i k^*_{i\beta}k_{i\beta}\right)}. \tag{F74}$$

我们可以选择 $\gamma\in\{\alpha,\beta\}$ 使得

$$\left|\sum_i k^*_{i\gamma}k_{i\gamma}\right| \geq \left|\sum_i k^*_{i\alpha}k_{i\alpha}\right| \text{ and}$$

$$\left|\sum_i k^*_{i\gamma}k_{i\gamma}\right| \geq \left|\sum_i k^*_{i\beta}k_{i\beta}\right|. \tag{F75}$$

因此，我们有

$$|\langle\psi|(O\otimes|\alpha\rangle\langle\beta|)|\psi\rangle| \leq \left|\sum_i k^*_{i\gamma}k_{i\gamma}\right| \tag{F76}$$

$$= \left|\sum_i c^*_{i\gamma}c_{i\gamma}O_{ii}\right| \tag{F77}$$

$$= \langle\psi|(O\otimes|\gamma\rangle\langle\gamma|)|\psi\rangle \tag{F78}$$

对于 $|\gamma\rangle=|\alpha\rangle$ 或 $|\gamma\rangle=|\beta\rangle$，我们可以去掉最后一行中的绝对值符号，因为 $O\otimes|\gamma\rangle\langle\gamma|$ 是一个半正定算符。

□

现在我们可以回到方程中的界(F69)，

$$|\mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi|\, A_{\boldsymbol{xy}}\right]| \leq \left| \langle\psi| \left(\bigotimes_{\ell=1}^{a} (\mathbb{I} + |c_\ell\rangle\langle c_\ell| + |d_\ell\rangle\langle d_\ell|) \bigotimes_{\ell=a+1}^{a+b} |c_\ell\rangle\langle d_\ell| \bigotimes_{\ell=a+b+1}^{\eta} \mathbb{I} \right) |\psi\rangle \right|. \tag{F79}$$

通过重新排列寄存器，我们可以应用 引理 1。令 $|\alpha\rangle$ 为 $\bigotimes_{\ell=a+1}^{a+b} |c_\ell\rangle$，并令 $\langle\beta|$ 为 $\bigotimes_{\ell=a+1}^{a+b} \langle d_\ell|,$，我们可以证明以下两种情况之一成立

$$|\mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi|\, A_{\boldsymbol{xy}}\right]| \leq \langle\psi| \left(\bigotimes_{\ell=1}^{a} (\mathbb{I} + |c_\ell\rangle\langle c_\ell| + |d_\ell\rangle\langle d_\ell|) \bigotimes_{\ell=a+1}^{a+b} |c_\ell\rangle\langle c_\ell| \bigotimes_{\ell=a+b+1}^{\eta} \mathbb{I} \right) |\psi\rangle \tag{F80}$$

成立，或者在第二组寄存器中用 $|d_\ell\rangle\langle d_\ell|$ 替换 $|c_\ell\rangle\langle c_\ell|$ 后得到等价表达式。这两种情况完全相同，因此我们将使用标签 g_ℓ，表示每个寄存器中适用的选项。

我们还可以简化第一组寄存器中的表达式。我们声称，对于每个寄存器，都可以将项$c_\ell\rangle\langle c_\ell| + |d_\ell\rangle\langle d_\ell|$ 替换为 $2\,|c_\ell\rangle\langle c_\ell|$ 或 $2\,|d_\ell\rangle\langle d_\ell|$，而不会使期望值变小。逐个处理寄存器，并利用期望值的线性性即可看出这一点。同样，在每个寄存器中选择 c_ℓ 还是 d_ℓ 并不重要，因此我们用标签 g_ℓ 表示每个寄存器中适用的选项。进行这一简化后，我们得到

$$|\mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi|\, A_{\boldsymbol{xy}}\right]| \leq \langle\psi| \left(\bigotimes_{\ell=1}^{a} (\mathbb{I} + 2\,|g_\ell\rangle\langle g_\ell|) \bigotimes_{\ell=a+1}^{a+b} |g_\ell\rangle\langle g_\ell| \bigotimes_{\ell=a+b+1}^{\eta} \mathbb{I} \right) |\psi\rangle\,. \tag{F81}$$

b. Taking advantage of antisymmetry

现在，我们将利用 $|\psi\rangle$ 的反对称性，来界定方程 (F81)中的期望值。将第一组寄存器中的表达式改写成另一种形式会很有帮助：

$$\bigotimes_{\ell=1}^{a} (\mathbb{I} + 2\,|g_\ell\rangle\langle g_\ell|) = \sum_{w=0}^{a} 2^w \sum_{S\subseteq[a]:|S|=w} \bigotimes_{\ell=1}^{a} W_\ell^S, \tag{F82}$$

其中，若 $\ell \in S$，则 $W_\ell^S = |g_\ell\rangle\langle g_\ell|$；否则为 $W_\ell = \mathbb{I}$。由此可得以下界：

$$|\mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi|\, A_{\boldsymbol{xy}}\right]| \leq \sum_{w=0}^{a} 2^w \sum_{S\subseteq[a]:|S|=w} \langle\psi| \left(\bigotimes_{\ell=1}^{a} W_\ell^S \bigotimes_{\ell=a+1}^{a+b} |g_\ell\rangle\langle g_\ell| \bigotimes_{\ell=a+b+1}^{\eta} \mathbb{I} \right) |\psi\rangle\,. \tag{F83}$$

现在我们已经得到了这个界，接下来将利用 $|\psi\rangle$ 的反对称性来证明：

$$\langle\psi| \left(\bigotimes_{\ell=1}^{a} W_\ell^S, \bigotimes_{\ell=a+1}^{a+b} |g_\ell\rangle\langle g_\ell| \bigotimes_{\ell=a+b+1}^{\eta} \mathbb{I} \right) |\psi\rangle \leq \frac{1}{P(\eta, |S|+b)} = \frac{(\eta - |S| - b)!}{\eta!}. \tag{F84}$$

为此，我们来证明以下引理：

引理 2. 设 $|\psi\rangle$ 是定义在 η 个寄存器上的归一化纯态，每个寄存器包含 n 个量子比特。此外，设对于任意交换两个寄存器中量子态的算符 S，$S\,|\psi\rangle = -\,|\psi\rangle$。设 $\{P_i\}_{i\in[k]}$ 是一组投影到正交归一的 n 量子比特态上的投影算符。那么

$$0 \leq \langle\psi| \left(\bigotimes_{i=1}^{k} P_i \bigotimes_{i=k+1}^{\eta} \mathbb{I} \right) |\psi\rangle \leq \frac{1}{P(\eta, k)} = \frac{(\eta - k)!}{\eta!}, \tag{F85}$$

其中，$P(\eta, k)$ 表示从大小为 η 的集合中选取由 k 个元素组成的序列的方式数。

证明。令 S_k 表示从集合 $[\eta]$中选取 k 个元素所得到的所有序列组成的集合。注意，元素相同但顺序不同的两个序列被视为 S_k中的不同元素。对于序列 $s \in S_k$，我们将算符 A_s 定义为：对所有 $i \in [k]$，它在寄存器 s_i 上作用投影算符 P_i，并在其他 $\eta - k$

寄存器上作用恒等操作。注意，所有算符 A_s 都是用同一组 k 投影算符定义的，它们作用于（可能不同的）寄存器上。

我们将通过证明以下内容来证明这一论断：

$$\sum_{s\in S_k}\langle\psi|A_s|\psi\rangle\leq 1. \tag{F86}$$

显然，算子 $\{A_s\}_{s\in S_k}$ 都是投影到不同子空间上的投影算符。一般而言，这些投影算符并不正交（相对于希尔伯特-施密特内积）。换言之，也可以说，这些算子的 $+1$ 特征子空间通常并不正交。

然而，我们可以证明，$|\psi\rangle$ 在属于多个这类投影算符的 $+1$ 特征子空间的状态上没有支撑。考虑 A_x 和 A_y，其中 $x\neq y$。它们必定在某个寄存器 ℓ 上的作用不同。如果 A_x 和A_y 都作用于寄存器 ℓ，且对应不同的投影算符 P_i 和 P_j，那么 $A_xA_y=0$ 及其特征子空间没有交集，因此结论成立。假设 A_x 和 A_y 中只有一个作用于寄存器 ℓ。不失一般性，我们考虑 A_x 以投影算符 P_i作用于寄存器 ℓ 的情形。根据定义，A_y 作用于另一个寄存器 ℓ'，并使用P_i（因为 A_y 使用的投影算符与 A_x 完全相同，只是可能作用于不同的寄存器集合）。因此，由于 $|\psi\rangle$的反对称性，我们有 $\langle\psi|A_xA_y|\psi\rangle=0$。

因此，我们可以断言

$$\sum_{s\in S_k}\langle\psi|A_s|\psi\rangle\leq 1. \tag{F87}$$

通过在对角化所有 $\{A_s\}$ 的基中展开 $|\psi\rangle$，并应用如下事实：若 $A_x|\phi\rangle=1$，则对所有 $x\neq y$ 都有 $A_y|\phi\rangle=0$，即可更详细地看出这一点。$|\psi\rangle$ 的反对称性还意味着，对所有 x，y，都有 $\langle\psi|A_x|\psi\rangle=\langle\psi|A_y|\psi\rangle$。因此，我们有

$$|S_k|\,\langle\psi|A_s|\psi\rangle\leq 1 \tag{F88}$$

对于任意 A_s。$\{A_s\}$ 均为半正定，因此我们可以将方程 (F85) 中对应项的期望值下界设为零，并除以 $|S_k|=P(\eta,\ k$，得到

$$0\leq\langle\psi|\left(\bigotimes_{i=1}^{k}P_i\bigotimes_{i=k+1}^{\eta}\mathbb{I}\right)|\psi\rangle\leq\frac{1}{P(\eta,k)}=\frac{(\eta-k)!}{\eta!}, \tag{F89}$$

从而完成证明。 □

方程 (F84) 可直接由该引理以及以下事实得出：我们可以在寄存器之间自由交换可观测量，而不改变期望值。现在我们可以回到方程 (F83) 并应用方程 (F84) 来证明

$$\begin{aligned}
|\mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi|\,A_{\boldsymbol{xy}}\right]| &\leq \sum_{w=0}^{a}2^w\sum_{S\subseteq[a]:|S|=w}\langle\psi|\left(\bigotimes_{\ell=1}^{a}W_\ell^S\bigotimes_{\ell=a+1}^{a+b}|g_\ell\rangle\langle g_\ell|\bigotimes_{\ell=a+b+1}^{\eta}\mathbb{I}\right)|\psi\rangle && \text{(F90)}\\
&\leq \sum_{w=0}^{a}2^w\sum_{S\subseteq[a]:|S|=w}\frac{(\eta-w-b)!}{\eta!} && \text{(F91)}\\
&= \sum_{w=0}^{a}2^w\sum_{S\subseteq[a]:|S|=w}\frac{(\eta-w)!}{\eta!}\frac{(\eta-w-b)!}{(\eta-w)!} && \text{(F92)}\\
&\leq \sum_{w=0}^{a}2^w\sum_{S\subseteq[a]:|S|=w}\frac{(\eta-w)!}{\eta!}\frac{(\eta-a-b)!}{(\eta-a)!}, && \text{(F93)}
\end{aligned}$$

其中，最后一个不等式由以下事实得出： $\eta - a \leq \eta - w$。于是我们有

$$|\mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi| A_{\boldsymbol{xy}}\right]| \leq \sum_{w=0}^{a} 2^w \sum_{S\subseteq[a]:|S|=w} \frac{(\eta-w)!}{\eta!}\frac{(\eta-a-b)!}{(\eta-a)!}, \tag{F94}$$

$$= \frac{(\eta-a-b)!}{(\eta-a)!}\sum_{w=0}^{a} 2^w \sum_{S\subseteq[a]:|S|=w} \frac{(\eta-w)!}{\eta!} \tag{F95}$$

$$= \frac{(\eta-a-b)!}{(\eta-a)!}\sum_{w=0}^{a} 2^w \binom{a}{w}\frac{(\eta-w)!}{\eta!} \tag{F96}$$

$$\leq \frac{(\eta-a-b)!}{(\eta-a)!}\sum_{w=0}^{a} 2^w \binom{a}{w}\frac{(a-w)!}{a!} \tag{F97}$$

$$= \frac{(\eta-a-b)!}{(\eta-a)!}\sum_{w=0}^{a} \frac{2^w}{w!} \tag{F98}$$

$$\leq \frac{(\eta-a-b)!}{(\eta-a)!}\sum_{w=0}^{\infty} \frac{2^w}{w!} \tag{F99}$$

$$= \frac{(\eta-a-b)!}{(\eta-a)!}e^2, \tag{F100}$$

其中最后一步是应用式中该序列无穷级数的一个众所周知的公式得到的 (F99)。

c. *Putting the pieces together*

既然已经证明了

$$|\mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi| A_{\boldsymbol{xy}}\right]| \leq \frac{e^2\,(\eta-a-b)!}{(\eta-a)!}, \tag{F101}$$

我们现在可以回到式中的界 (F58)，现将其回顾如下：

$$\mathrm{Var}(\hat{o}) \leq \sum_{\boldsymbol{x}\in R_k}\sum_{\boldsymbol{y}\in R_k} \mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi| A_{\boldsymbol{xy}}\right]. \tag{F102}$$

于是我们有

$$\mathrm{Var}(\hat{o}) \leq \sum_{\boldsymbol{x}\in R_k}\sum_{\boldsymbol{y}\in R_k} |\mathrm{tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi| A_{\boldsymbol{xy}}\right]| \tag{F103}$$

$$\leq \sum_{\boldsymbol{x}\in R_k}\sum_{\boldsymbol{y}\in R_k} \frac{e^2\,(\eta-a-b)!}{(\eta-a)!}. \tag{F104}$$

回顾一下，我们在式中定义了 a 和 b，定义方式如下 (F67)：

$$a = |\boldsymbol{x}\cap\boldsymbol{y}|, \qquad b = 2k-2a. \tag{F105}$$

还请回顾式中序列集合的定义 R_k，见式 (F15)，

$$R_k = \{1,\ldots,\eta/k\}\times\{\eta/k+1,\ldots,2\eta/k\}\times\cdots\times\{(k-1)\,\eta/k+1,\ldots,\eta\}. \tag{F106}$$

通俗地说， R_k 中的一个序列索引一组 k 个寄存器，分别来自 η/k的第一组、 η/k的第二组，以此类推。

考虑一个固定的序列 $\boldsymbol{x}\in R_k$，并确定对于特定的 a 值，有多少个序列 $\boldsymbol{y}\in R_k$。对于固定的 a 值， $\boldsymbol{x}$ 和 $\boldsymbol{y}$ 有 a 个元素相同。根据构造方式，这些 a 个元素有 $\binom{k}{a}$ 种不同的选择（因为有 k 个组，并且在每个组中， $\boldsymbol{x}$ 和 $\boldsymbol{y}$ 要么匹配，要么不匹配）。在这 $k-a$ 个组中

对于 $\boldsymbol{x}$ 和 $\boldsymbol{y}$ 不匹配的寄存器，有且仅有 $\eta/k-1$ 种方式来选择 $\boldsymbol{y}$ 中相应的元素。因此，对于给定的 a 和 $\boldsymbol{x}$，我们有

$$|\{\boldsymbol{y}\in R_k : |\boldsymbol{x}\cap\boldsymbol{y}|=a\}| = \binom{k}{a}(\eta/k-1)^{k-a}. \tag{F107}$$

特定的 $\boldsymbol{x}$ 或 $\boldsymbol{y}$ 进入方程(F104) 的唯一方式是通过 a 和 b，因此我们可以利用这一事实，对 $\boldsymbol{x}$ 和 $\boldsymbol{y}$求和，得到

$$\begin{aligned}
\mathrm{Var}(\hat{o}) &\le \sum_{\boldsymbol{x}\in R_k}\sum_{\boldsymbol{y}\in R_k}\frac{e^2\,(\eta-a-b)!}{(\eta-a)!} && \text{(F108)}\\
&\le e^2\sum_{\boldsymbol{x}\in R_k}\sum_{a=0}^{k}\binom{k}{a}(\eta/k-1)^{k-a}\frac{(\eta-2k+a)!}{(\eta-a)!} && \text{(F109)}\\
&\le e^2\,(\eta/k)^k\sum_{a=0}^{k}\binom{k}{a}(\eta/k-1)^{k-a}\frac{(\eta-2k+a)!}{(\eta-a)!}, && \text{(F110)}
\end{aligned}$$

假设 $\eta>2k$，这样我们就不必限制对 a 的求和。

进一步简化这个不等式，可得

$$\begin{aligned}
\mathrm{Var}(\hat{o}) &\le e^2\,(\eta/k)^k\,(\eta/k-1)^k\sum_{a=0}^{k}\binom{k}{a}(\eta/k-1)^{-a}\frac{(\eta-2k+a)!}{(\eta-a)!} && \text{(F111)}\\
&\le e^2\,(\eta/k)^k\,(\eta/k-1)^k\sum_{a=0}^{k}\binom{k}{a}(\eta/k-1)^{-a}\frac{(\eta-2k+a)!}{(\eta-k)!}. && \text{(F112)}
\end{aligned}$$

现在我们使用斯特林公式给出的上界和下界（对任意整数 $n>0$ 均成立），

$$\sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n < n! < e\sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n. \tag{F113}$$

我们可以利用这些界来简化方程(F112)中的阶乘之比，

$$\begin{aligned}
\frac{(\eta-2k+a)!}{(\eta-k)!} &\le e\sqrt{2\pi\,(\eta-2k+a)}\left(\frac{\eta-2k+a}{e}\right)^{\eta-2k+a}\frac{1}{(\eta-k)!} && \text{(F114)}\\
&\le e\sqrt{2\pi\,(\eta-k)}\left(\frac{\eta-k}{e}\right)^{\eta-2k+a}\frac{1}{(\eta-k)!} && \text{(F115)}\\
&\le e\left(\frac{\eta-k}{e}\right)^{\eta-2k+a}\left(\frac{e}{\eta-k}\right)^{\eta-k} && \text{(F116)}\\
&= e\left(\frac{e}{\eta-k}\right)^{k-a}. && \text{(F117)}
\end{aligned}$$

利用假设 $\eta>2k$，我们可以继续推导，得到

$$\begin{aligned}
\frac{(\eta-2k+a)!}{(\eta-k)!} &\le e\left(\frac{e}{\eta-k}\right)^{k-a} && \text{(F118)}\\
&\le e\left(\frac{2e}{\eta}\right)^{k-a} && \text{(F119)}\\
&= e\left(\frac{2e}{\eta}\right)^{k}\left(\frac{2e}{\eta}\right)^{-a}, && \text{(F120)}
\end{aligned}$$

其中我们利用了这样一个事实：$\eta>2k$ 意味着 $\eta-k>\eta/2$。

我们可以利用公式(F120) 进一步简化公式(F112)，得到：

$$\mathrm{Var}(\hat{o}) \leq e^2 (\eta/k)^k (\eta/k-1)^k \sum_{a=0}^{k} \binom{k}{a} (\eta/k-1)^{-a} \frac{(\eta-2k+a)!}{(\eta-k)!} \tag{F121}$$

$$\leq e^3 (\eta/k)^k (\eta/k-1)^k \sum_{a=0}^{k} \binom{k}{a} (\eta/k-1)^{-a} \left(\frac{2e}{\eta}\right)^k \left(\frac{2e}{\eta}\right)^{-a} \tag{F122}$$

$$\leq e^3 \left(\eta^2/k^2\right)^k \sum_{a=0}^{k} \binom{k}{a} \left(\frac{\eta}{2k}\right)^{-a} \left(\frac{2e}{\eta}\right)^k \left(\frac{2e}{\eta}\right)^{-a} \tag{F123}$$

$$= e^3 \left(\frac{2e\eta}{k^2}\right)^k \sum_{a=0}^{k} \binom{k}{a} \left(\frac{e}{k}\right)^{-a}. \tag{F124}$$

注意，我们再次利用了 $\eta > 2k$ 蕴含 $\eta - k > \eta/2$ 这一事实，简化了界中涉及 $(\eta/k-1)$ 的部分。对求和应用二项式定理，可得界

$$\mathrm{Var}(\hat{o}) \leq e^3 \left(\frac{2e\eta}{k^2}\right)^k e^{-k} (k+e)^k \tag{F125}$$

$$= e^3 \left(\frac{2\eta(k+e)}{k^2}\right)^k. \tag{F126}$$

回顾一下，我们通过忽略式 (F16) 中 k-RDM 矩阵元 ${}^{k}D^{j_1,\ldots,j_k}_{i_1,\ldots,i_k}$ 表达式里的系数 $k^k(\eta!)\ \eta^k(\eta-k)!$，定义了估计量 $\hat{o}$。如果令 $\hat{d}$ 表示包含该系数时这个 k-RDM 矩阵元的估计量，则有

$$\mathrm{Var}(\hat{d}) = \left(\frac{k^k(\eta!)}{\eta^k(\eta-k)!}\right)^2 \mathrm{Var}(\hat{o}). \tag{F127}$$

因此，我们可以将所需的方差界定为

$$\mathrm{Var}(\hat{d}) \leq \left(\frac{k^k(\eta!)}{\eta^k(\eta-k)!}\right)^2 e^3 \left(\frac{2\eta(k+e)}{k^2}\right)^k. \tag{F128}$$

化简此表达式，得到

$$\mathrm{Var}(\hat{d}) \leq \left(\frac{k^k(\eta!)}{\eta^k(\eta-k)!}\right)^2 e^3 \left(\frac{2\eta(k+e)}{k^2}\right)^k \tag{F129}$$

$$= e^3 \left(\frac{(\eta!)}{(\eta-k)!}\right)^2 \left(\frac{2(k+e)}{\eta}\right)^k \tag{F130}$$

$$\leq e^3 \eta^k (2k+2e)^k, \tag{F131}$$

这就是式 (F18) 中给出的界。

附录 G：第一量子化中更高效的斯莱特行列式态制备

一般原理是先在第二量子化中制备量子态，再将其转换为第一量子化。为了避免在生成第二量子化量子态时需要存储其所有 N 量子比特，我们将这些量子比特转换为一次量子化表示。

为了解释这一点，我们将首先说明如何将二次量子化表示中的量子态转换为一次量子化表示。第二量子化中的一个计算基态由一个包含 N 比特的字符串组成，其中有η 个 1 和 $N-\eta$ 个 0。具体步骤是依序遍历这些量子比特，并将其位置存储在大小为 $\lceil \log N \rceil$ 的 η寄存器中。我们将当前考察的第二量子化表示中的量子比特编号记作 q，同时记录目前找到的电子（1）的数量，记作 ξ。ξ 的值将存储在大小为$n_\eta = \lceil \log(\eta+1) \rceil$ 的辅助寄存器中。

我们将一次量子化表示中的所有 η 寄存器以及 ξ 寄存器初始化为零。然后，对于从 $q=1$ 到 N的情况，我们执行以下操作。

1. 将量子比特 q 中的值加到 ξ 寄存器中，Toffoli门代价为 $n_\eta - 1$。如果该量子比特处于 $|1\rangle$ 量子态，则 ξ 会递增。

2. 现在使用量子比特 q 控制对寄存器 [15] 进行一元迭代 ξ，其成本为 $\eta - 1$。

3. 使用这一元迭代，通过 CNOT 门将值 q 写入寄存器 ξ。由于 q 是以经典方式迭代的，因此只需要 CNOT 门；除一元迭代本身所需的 Toffoli 门外，不再需要其他 Toffoli 门。由于一元迭代由量子比特 q控制，当量子比特 q 处于量子态 $|0\rangle$时，一元迭代不会继续执行，值 q 也不会被写出。

4. 现在再次对 ξ 进行一元迭代，但这次不受控；其成本为 $\eta - 2$。

5. 我们对 ξ 进行一元迭代，以检查编号为 ξ 的寄存器中的值是否为 q；如果是，则对量子比特 q执行非门。该多重受控Toffoli门受 $\lceil$ 个 $\log\ N\rceil + 1$ 量子比特控制（包括来自一元迭代的量子比特），因此成本为 $\lceil \log\ N\rceil$。但是，这一操作要对 η个寄存器逐一执行，总成本为 $\eta\lceil \log\ N\rceil$。

最后一步操作确保量子比特 q 被设为 $|0\rangle$。 +这是因为，如果它初始为 $|0\rangle$，那么值 q 不会写入寄存器 ξ，该值也不会翻转。如果它初始为 $|1\rangle$，那么 q 会写入寄存器 ξ，而多重受控Toffoli门会将此量子比特翻转为 $|0\rangle$。

到目前为止，该过程给出了一份有序的电子位置列表，但我们需要一个反对称化态。为此，我们按照 [66] 中的方法进行反对称化，代价为 $\mathcal{O}(\eta\log\ \eta\log\ N)$。Toffoli门的总开销为

$$N\left(2\eta + n_\eta - 3 + \eta\lceil \log N\rceil\right) + \mathcal{O}(\eta\log\eta\log N). \tag{G1}$$

这里的主要开销是 $\eta N\log N$，来自擦除二次量子化表示中的量子比特；其中的$\log N$ 因子来自需要检查每个寄存器中的所有量子比特，以确认其是否为 q。不过，请记住，在一元迭代中，可以检查一个寄存器是否等于一段连续数值序列，而不会产生这种对数开销；我们考虑的正是 q的连续值。

因此，为了消除这部分开销，我们考虑对所有 η 寄存器进行同时一元迭代。也就是说，对于一次量子化表示中的每个寄存器，我们还存储一元迭代所需的量子比特，以及一个控制寄存器，以确保不会对尚未写入值的寄存器进行迭代。控制量子比特将对应于 ξ 的一元表示。修改后的流程如下（迭代 q，范围从 1 到 N）。

1. 对所有 η 寄存器执行一步一元迭代，代价为 η 个 Toffoli 门。

2. 将量子比特 q 中的值加到 ξ 寄存器中，Toffoli 门代价为 $n_\eta - 1$。

3. 使用量子比特 q 控制对寄存器 ξ 进行一元迭代，代价为 $\eta - 1$。

4. 使用这次一元迭代将值 q 写入寄存器 ξ，以及 用于一元迭代的 $\lceil$ 个对数辅助量子比特和控制量子比特。同样，这一步使用 CNOT 门完成。

5. 使用一系列 CNOT 门将控制量子比特转换为独热一元表示。

6. 对于每个 η 寄存器，使用控制量子比特和一元迭代输出，对量子比特 q上的非门进行控制。每个寄存器的成本为一个Toffoli门，总成本为 η。

7. 使用 CNOT 门将控制量子比特从独热一元表示转换回来。

因此，我们消除了 $\log N$ 因子，也消除了在 ξ上进行一元迭代的 $\eta - 2$ 成本（因为控制量子比特是 ξ的一元表示）。有人可能会问，是否仍然需要 ξ 的二进制表示；然而，以一元表示添加增量 ξ 的成本会更高（约为 η，而不是 $\log\eta$）。现在，该过程的 Toffoli门总成本为

$$N\left(3\eta + n_\eta - 2\right) + \mathcal{O}(\eta\log\eta\log N), \tag{G2}$$

其中，阶数项是反对称化的成本。请注意，这降低了 Toffoli门成本，但从 CNOT 门将 q的值置于第一量子化寄存器中仍会产生 $N\eta\log N$的 Clifford 门成本。

现在，为了高效地制备斯莱特行列式，我们可以对二次量子化表示中的量子比特执行一系列 Givens旋转。Givens旋转按照以下顺序分层执行：先作用于量子比特 1 到 $\eta + 1$，然后作用于量子比特 2 到 $\eta + 2$，接着作用于量子比特 3 到 $\eta + 3$，依此类推。必须应用的 Givens旋转的详细信息见 [64]。通常，第 q 层 Givens旋转作用于

量子比特 q到 $\eta+q$。第一层之后，只剩下 $\eta+1$ 个量子比特在使用，而且之后的制备过程不会再访问第一个量子比特。因此，我们可以将这个量子比特转换为一次量子化表示并将其擦除。此时，二次量子化表示中只有 η 个量子比特处于活动状态，下一层将作用于量子比特 2 到 $\eta+2$，从而引入另一个量子比特。

这样，每次我们执行一层 Givens旋转来制备量子态时，就可以将一个量子比特转换为一次量子化表示；而二次量子化表示同时只需使用 $\eta+1$ 个量子比特，与一次量子化表示所需的量子比特数量相比，这几乎可以忽略不计。