# 用于在量子计算机上模拟强关联体系的量子嵌入方法

*Max Rossmannek,*[1,2,] *a) Fabijan Pavo˘sevi´c,*[3,] *b) Angel Rubio,*[3,4,5,] *c) 和 Ivano Tavernelli*[1,] *d) 1)*
*IBM Quantum, IBM Research – Zürich, 8803 Rüschlikon, Switzerland2)Department of Chemistry, University of Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich,Switzerland3) Center for Computational Quantum Physics, Flatiron Institute, 162 5th Ave., New York, 10010 NY, USA4)Max Planck Institute for the Structure and Dynamics of Matter and Center for Free-Electron Laser Science & Department of Physics, Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg, Germany*
[5] *)Nano-Bio Spectroscopy Group and European Theoretical Spectroscopy Facility (ETSF), Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Av. Tolosa 72, 20018 San Sebastian,Spain*

arXiv:2302.03052v1 [physics.chem-ph] 6 Feb 2023

量子计算已成为模拟化学中强关联体系的一种有前景的平台，而对于这类体系，标准量子化学方法要么在定性上不准确，要么计算成本过高。然而，由于现有含噪近期量子设备的硬件限制，其应用目前仅限于小型化学体系。量子嵌入方法有望拓展其适用范围。本文采用基于投影的嵌入方法，将变分量子本征求解器（VQE）算法与密度泛函理论（DFT）相结合，但该方法并不限于此种组合。随后，我们将开发的VQE-in-DFT 方法高效地部署于真实量子设备上，并用于模拟丁腈中的三键断裂过程。本文结果表明，所开发的方法有望成为利用量子计算机模拟含强关联片段体系的一种有效途径。这些进展及其配套实现将有益于诸多化学领域，包括计算机辅助药物设计，以及对含强关联片段的金属酶的研究。

量子计算为解决化学和物理学中的难题提供了一条前景广阔的途径；对于这些问题，标准量子化学方法要么在定性上不够准确，要么计算成本过高[1,2]。其中一个难题是准确描述强电子相关，这一现象在过渡金属化学、磁性分子、自由基化学、光化学、催化和键断裂过程中发挥着关键作用[3–6]。由于强电子相关的特征是存在多个简并电子态，许多采用单个 Slater行列式的常用量子化学方法，例如 Hartree-Fock（HF）方法和Kohn-Sham 密度泛函理论（KS-DFT）方法[7], , 必然无法正确描述此类体系的电子结构[8]。传统上，准确描述强关联体系需要采用多参考量子化学方法，其中波函数表示为多个电子组态的加权和[9]。然而，电子组态的数量会随着关联电子数的增加而呈指数级增长。因此，这些多参考方法无法应用于规模并非微不足道的分子。于是，因此，需要手动将系统缩减至活性空间，这反过来又阻碍了这些方法的广泛应用及黑箱式使用。

近期量子算法的发展为求解电子薛定谔方程提供了另一种途径[2]。这为利用随关联电子数量呈多项式规模增长的量子计算资源，近乎精确地描述强关联体系开辟了道路[1,2,10,11]。然而，目前可用的含噪近期量子计算设备存在物理量子比特数量偏少（与分子体系模拟所需数量相比）以及门保真度相对较低的问题，因此必须精心设计量子算法，以尽量减少所需的量子资源。最适用于含噪近期量子设备的量子算法，是混合量子-经典变分量子本征求解器（VQE）[11], , 它仅利用量子设备完成经典计算难以处理的部分。具体而言，该算法使用量子设备进行态制备和基态能量测量，同时利用经典计算机优化波函数参数，以最小化分子能量。过去十年间，VQE 算法已在各种量子计算架构上得到实现，例如光子量子处理器[11], 、囚禁离子[12,13]，和超导量子比特[14,15]。

a)电子邮件：oss@zurich.ibm.com；这些作者对本研究的贡献相同。
b)电子邮件：fpavosevic@gmail.com；这些作者对本研究的贡献相同。c)电子邮件：angel.rubio@mpsd.mpg.ded)电子邮件：ita@zurich.ibm.com

## VQE 算法的精度和效率

取决于波函数的参数化拟设。在最初的提案中，VQE 算法采用了单激发和双激发酉耦合簇（UCCSD）试探形式[16]。遗憾的是，UCCSD 试探形式会生成层数较深、待优化参数数量庞大的量子电路，因此在含噪近期量子设备上的适用范围仅限于最简单的化学体系[14]。这促使研究人员开发资源需求更低、效率更高的试探形式[15, 17–22]。一种特别有效的方法是自适应变分量子本征求解[20] 算法（称为 ADAPT-VQE）。该方法不依赖固定的波函数试探态（如 UCCSD），而是通过迭代逐步扩展试探形式，从而大幅减少试探形式的深度和参数数量[20,22]。

尽管 VQE 算法及其变体的开发和改进已取得诸多进展，但它们仍无法应用于大型分子系统。因此，借助嵌入技术[23–25]，可以进一步降低对量子资源的需求。这些技术利用了化学相互作用的局域性，使得只需在较高理论水平下处理分子体系中一小部分具有化学活性的区域，而体系的其余部分（即环境）则可在较低理论水平下处理。因此，原则上，在量子嵌入方法中，可以利用量子设备在较高理论水平下处理分子体系中的一个强关联片段，同时在经典计算机上使用标准量子化学方法（如 Hartree-Fock 方法或密度泛函理论）描述环境子系统。

在众多 Quantum 嵌入方法中，[23,26], 基于投影的嵌入方法[27]因其简便且在模拟过渡金属催化、酶催化以及设计锂离子电池电解质方面表现出色而备受青睐[28]。该方法的一个关键特点是不含非加和动能势，因此适用于活性片段与环境片段通过共价键相连的体系。该方法通过能级位移投影算符实现这一点，该算符可确保活性片段与环境片段的占据轨道彼此正交[27]。此外，由于不存在非加和动能项，若两个片段采用相同的理论水平处理，则活性片段与环境片段的能量之和等于完整体系的能量。因此，该方法也被称为在给定近似水平下精确[27]。此外，该方法无需修改后自洽场代码，即可对活性片段进行无缝的高水平计算。在这种方法中，计算节省来自对与活性片段相关的较少数量占据轨道进行高水平计算，以及截断[29,30] 空间上远离活性区域的非占据（虚）轨道。这使得活性片段的计算成本完全不受整个系统大小的影响。

为了利用含噪近期量子设备模拟含有强关联片段的大型分子系统，我们在此将 VQE 算法及其 ADAPT-VQE 变体与投影式密度泛函理论嵌入方法相结合，并将其称为 VQE-in-DFT。在本文余下部分，我们将展示，该方法在真实量子设备上模拟丁腈（$CH_3CH_2CH_2CN$）的三键伸缩时表现出卓越性能。预计该方法在广泛的其他化学体系中也能达到类似的精度。本文展示的开发工作和计算结果凸显了 VQE-in-DFT 嵌入方法的灵活性和数值效率。此外，本研究也为开发其他量子嵌入方案铺平了道路，这些方案利用量子设备处理分子体系中的强关联片段。

本工作的理论基础是基于投影的波函数-in-DFT（WF-in-DFT）嵌入方法[27], ，其中由 KS-DFT 得到的分子体系总 KS 密度矩阵 $\boldsymbol{\gamma}$ 被划分为活性子系统和环境子系统，$\boldsymbol{\gamma}_{\mathrm{A}}$ 和 $\boldsymbol{\gamma}_{\mathrm{B}}$分别对应二者。通过 XY-in-DFT 计算将活性子系统 A 嵌入环境子系统 B 后，其能量为[28]

$$
\begin{aligned}
&E_{\text{XY-in-DFT}}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{emb}};\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}},\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{B}}] = \\
&E_{\mathrm{XY}}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{emb}}] + E_{\mathrm{DFT}}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}+\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{B}}] - E_{\mathrm{DFT}}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}] \\
&+ \operatorname{tr}[(\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{emb}}-\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}})\,\boldsymbol{v}_{\mathrm{emb}}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}},\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{B}}]] + \alpha \operatorname{tr}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{emb}}\mathbf{P}^{\mathrm{B}}]
\end{aligned}
\tag{1}
$$

其中， $E_{\mathrm{XY}}$ 是嵌入子系统 A 在密度矩阵 $\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{emb}}$ 下、以 XY 理论水平处理时的能量（其中 XY 可表示 HF 或密度泛函理论方法），该密度矩阵描述了所述嵌入子系统。在此方程中，$\mathbf{P}^{\mathrm{B}} = \mathbf{S}\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{B}}\mathbf{S}$ 是一个投影算符，用于强制两个子系统的占据轨道彼此正交，其中$\mathbf{S}$ 是重叠矩阵。此外，$\alpha$ 是一个缩放参数，用于将子系统 B 的轨道能量移至较大值；而$\boldsymbol{v}_{\mathrm{emb}}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}},\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{B}}] = \mathbf{g}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}+\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{B}}] - \mathbf{g}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}]$ 是嵌入势，其中$\mathbf{g}$ 包含所有双电子相互作用（库仑相互作用、交换相互作用和交换-相关）。对方程（1）关于 $\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{emb}}$ 求变分，可得到嵌入子系统 A 的福克矩阵

$$
\mathbf{F}^{\mathrm{A}} = \mathbf{h}^{\text{A-in-B}} + \mathbf{g}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{emb}}] \tag{2}
$$

该方程通过自洽方式求解，其中$\mathbf{h}^{\text{A-in-B}}$ 是定义如下的有效单电子核哈密顿量

$$
\mathbf{h}^{\text{A-in-B}} = \mathbf{h} + \boldsymbol{v}_{\mathrm{emb}}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}},\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{B}}] + \alpha\mathbf{P}^{\mathrm{B}} \tag{3}
$$

a且$\mathbf{h}$ 是单电子核哈密顿量矩阵。

在本研究中，我们将 VQE 算法用作 WF-in-DFT 方案中的高阶方法，从而得到

$$
\begin{aligned}
&E_{\text{VQE-in-DFT}}[\Psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{VQE}};\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}},\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{B}}] = \\
&E_{\mathrm{VQE}}[\Psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{VQE}}] + E_{\mathrm{DFT}}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}+\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{B}}] - E_{\mathrm{DFT}}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}] \\
&+ \operatorname{tr}[(\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{emb}}-\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}})\,\boldsymbol{v}_{\mathrm{emb}}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}},\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{B}}]] + \alpha \operatorname{tr}[\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{emb}}\mathbf{P}^{\mathrm{B}}]
\end{aligned}
\tag{4}
$$

其中， $\Psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{VQE}}$ 是子系统 A 的 VQE 波函数，它使以下能量泛函最小化

$$E_{\mathrm{VQE}} = \min_{\theta} \langle \Psi(\theta) | \hat{H}^{\mathrm{A\text{-}in\text{-}B}} | \Psi(\theta) \rangle \tag{5}$$

以及 $\theta$ 是在 VQE 算法中优化的波函数参数。这里，$\hat{H}^{\mathrm{A\text{-}in\text{-}B}}$ 是子系统 A 的二次量子化哈密顿量，其定义如下

$$\hat{H}^{\mathrm{A\text{-}in\text{-}B}} = h^p_q a^q_p + \frac{1}{2} g^{pq}_{rs} a^{rs}_{pq} \tag{6}$$

其中， $a^{q_1 q_2 \cdots q_n}_{p_1 p_2 \cdots p_n} = a^\dagger_{q_1} a^\dagger_{q_2} \ldots a^\dagger_{q_n} a_{p_n} \ldots a_{p_2} a_{p_1}$ 是用费米子产生/湮灭（$a^\dagger/a$）算符表示的二次量子化激发算符。此外，$h^p_q$ 对应于式（3）中定义的有效单电子核哈密顿量的矩阵元，而$g^{pq}_{rs} = \langle rs|pq\rangle$ 是子系统 A 的分子轨道基组中的双电子库仑排斥张量元素。[28] 在本文中，指标 $i$、$j$、$k$、$l$……、$a$、$b$、$c$、$d$……以及 $p$、$q$、$r$、$s$……分别表示占据、未占据和一般电子自旋轨道。

如前所述，在最初的方案中，变分量子本征求解器算法采用了 UCC 试探形式，其定义如下：

$$|\Psi_{\mathrm{UCC}}\rangle = e^{\hat{T} - \hat{T}^\dagger} |0\rangle \tag{7}$$

其中， $|0\rangle$ 表示参考波函数，通常是 HF 波函数；$T = T_1 + T_2 + T_3 + \ldots = \theta_\mu a^\mu$ 是激发簇算符，用于描述量子化电子之间的关联效应。此外，$a^\mu = a^\dagger_\mu = \{a^a_i, a^{ab}_{ij}, a^{abc}_{ijk}, \ldots\}$ 是一组单重、双重、三重及更高阶激发算符，其中 $\mu$为激发流形。将激发簇算符截断至$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 = \theta^i_a a^a_i + \frac{1}{4}\theta^{ij}_{ab} a^{ab}_{ij}$，便定义了 UCCSD 试探形式。UCCSD 方法的缺点是波函数参数数量庞大且量子线路很深，因此无法应用于含噪声的近期量子设备。为克服这些限制，ADAPT-VQE 方法通过预先定义的算符集合[20]迭代构建波函数试探态。作为本研究的一部分，我们考察了两种算符池：UCCSD 费米子激发算符池 $\tau^\mu = -\tau^\dagger_\mu = \{a^a_i - a^i_a, a^{ab}_{ij} - a^{ij}_{ab}\}$（下文称为 f-ADAPT），以及与之对应的量子比特算符池[22]（下文称为 q-ADAPT）。后者可通过将前者中的费米子激发算符映射到量子比特空间[31–33]直接得到，从而形成一组分组的泡利项；随后将每个泡利项视为算符池中的独立算符。这样得到的可选算符集合大得多，但能够对所构建的试探形式进行更精细的控制[20]。

VQE-in-DFT方法使用 Qiskit[34]实现。具体而言，VQE-in-HF基础实现将通过 Qiskit Nature 模块[35]公开发布。将嵌入方法扩展至密度泛函理论的工作将另行发表，并附上所需数据以复现本研究结果[36]。下文中，我们研究丁腈（$CH_3CH_2CH_2CN$）中三键的解离。所有计算均在 Orca 量子化学软件[38]中，采用 CCSD/STO-3G[37] 理论水平优化得到的几何构型上进行。所有后续能量计算均使用 STO-3G基组[37]，，而密度泛函理论计算则采用内部版本的 Psi4NumPy 量子化学软件[40]实现的 PBE[39] 交换-相关密度泛函。在这些条件下，整个系统由 38 个电子和 32 个空间分子轨道组成。整个分子系统被划分为活性强关联片段 –CN 及其“环境” $CH_3CH_2CH_2$–。对于 VQE-in-HF，采用 SPADE 程序[30],进行划分；对于 VQE-in-PBE，则结合 Pipek-Mezey 轨道局域化和 Mulliken布居筛选[27]进行划分。未占据（虚）轨道空间的截断采用单壳层同心轨道局域化[30] 程序，并使用与工作基组相同的投影基组（即 STO-3G）。划分并截断虚轨道空间后，活性片段由 14 个电子和 17 个空间分子轨道组成。为进一步减少活性电子和轨道的数量，我们构建了两个活性空间；较小的活性空间 AS(4,4) 包含 4 个电子，分布在两个 $\pi$ 轨道和两个 $\pi^*$ CN 轨道中；较大的活性空间 AS(6,6) 包含 6 个电子，分布在两个 $\pi$ 轨道、两个 $\pi^*$ 轨道、一个 $\sigma$ 轨道和一个 $\sigma^*$ CN 轨道中。图 1 示意了 VQE-in-DFT方法的工作流程。除了 VQE-in-PBE 计算外，我们还进行了 FCI-in-PBE 和 CCSD-in-PBE 计算以作比较。

下面，我们讨论 VQE-in-PBE 模拟所得的结果。VQE-in-HF 模拟所得的结果见补充信息（SI）第 1 节。

作为初步研究，我们对混合量子-经典变分量子本征求解器算法进行了无噪声模拟。图 2 上方的两个面板展示了使用不同 WF-in-PBE 方法和两个活性空间计算得到的丁腈中三重 C-N 键解离的势能面（PES），其中左列为 AS(4,4)，右列为 AS(6,6)。参考值通过 FCI-in-PBE 方法计算得到（黑线），该方法对三键解离表现出正确的行为[41,42]。对于 CCSD-in-PBE 方法（红线），当 $R < 1.5$ Å 时，能量曲线仍与参考曲线高度一致；然而，当 $R$ 取更大值时，能量开始迅速偏离。这一趋势在中间的两个面板中更加明显，它们展示了给定方法相对于参考 FCI-in-PBE 方法的误差。当 $R$ 取较大值时出现这样的能量偏差并不令人意外，因为众所周知，CCSD 方法由于其单行列式性质，无法正确描述

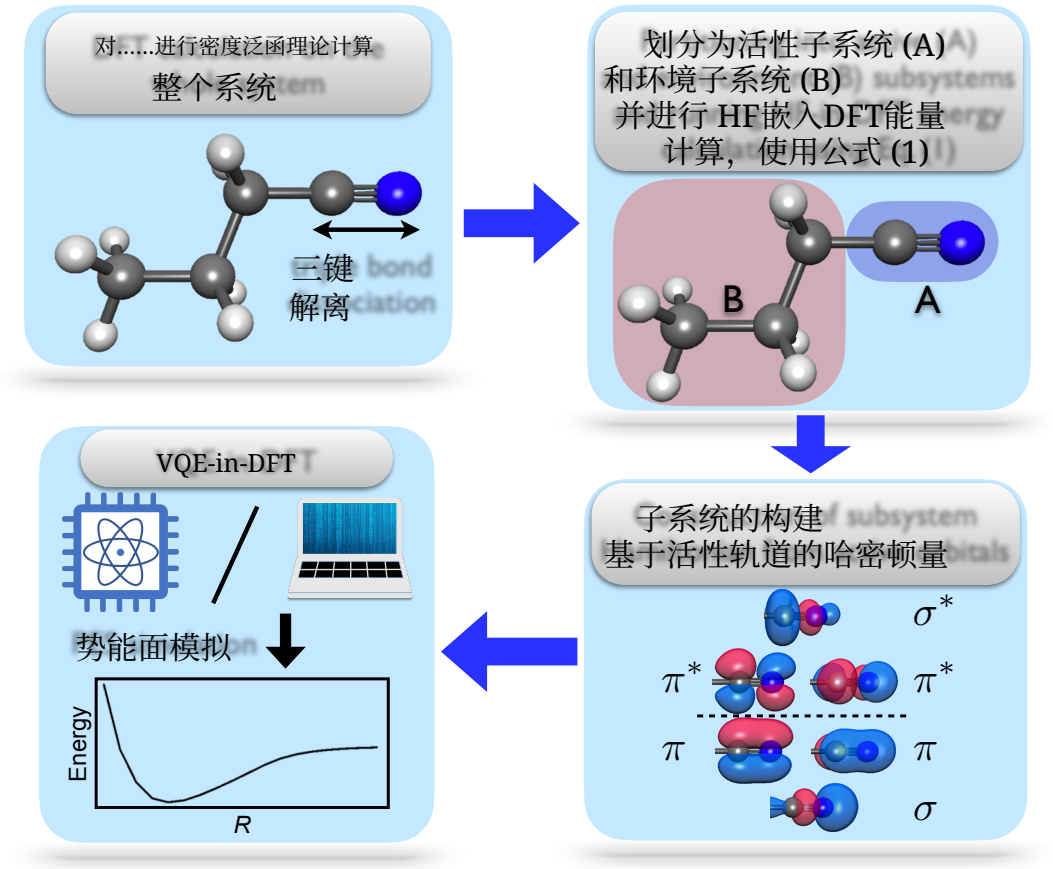


图 1. 本研究所执行步骤的示意图。

三键断裂[41,42]。对于 PBE-in-PBE（PBE）方法也观察到了类似的行为，相关结果见补充信息的第 2 节。与 CCSD-in-PBE 和 PBE-in-PBE 相比，UCCSD-in-PBE 方法（蓝线）即使在 $R$ 取较大值、强电子相关效应显著的情况下，相对于 FCI-in-PBE 曲线的能量偏差也小得多。这一点在中间的两个面板中同样很明显：蓝色曲线在所有 $R$ 取值范围内都几乎保持平坦。这种行为与先前的研究结果一致，即 UCCSD 方法在三重 N-N 键断裂[24,43,44]，的情况下表现良好，而其性质与三重 C-N 键断裂相似。

因此，UCCSD-in-PBE 方法原则上适用于模拟含有强相关片段的系统。然而，正如文中前面所讨论的，实施 UCCSD 方法需要深度很大的电路和大量量子门，因此不适合在含噪近期量子计算机上应用。具体而言，实施 UCCSD-in-PBE 拟设所需的 CNOT 门数量分别为 AS(4,4) 的 1096 个和 AS(6,6) 的 9200 个。需要指出的是，这些估算假设物理量子比特具有全连接的连接映射——实际硬件需求可能会因具体的连接映射和转译器优化选项而有很大变化。

要在含噪近期量子设备上模拟，更切实可行的量子电路应显著减少 CNOT 门的数量。对于当前的应用，这可通过 ADAPT-VQE 算法实现。该算法允许指定三个收敛阈值：最大迭代次数、最大算符梯度，以及连续两次迭代之间能量期望值的最大变化。调整这些阈值，可以在试探形式的复杂度（包括参数数量和电路深度）与试探形式的质量之间取得平衡。图 2 中，我们给出了最大迭代次数为 4、最大算符梯度设为 $1e{-}4$ 、能量期望值最大阈值设为 100 毫哈特里的 q-ADAPT-in-PBE 结果（洋红色曲线）。在补充信息第 3 节中，我们还提供了另一组 q-ADAPT-in-PBE 结果，采用更严格的收敛准则，表明该方法能够收敛至 PBE中的UCCSD 结果。此处展示的 q-ADAPT-in-PBE 配置（洋红色曲线）在电路复杂度和定性解离行为之间取得了良好的平衡。

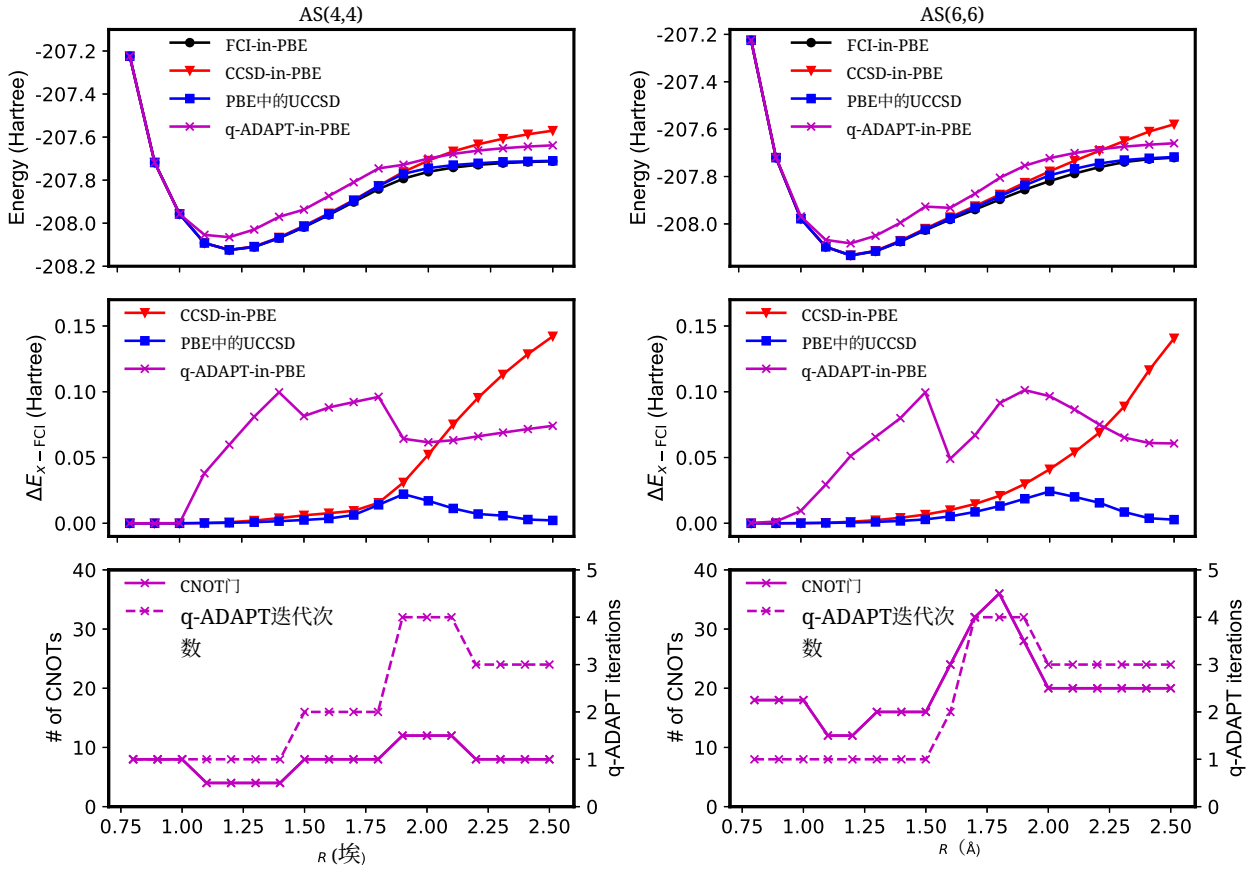


图2. 使用不同的 WF-in-PBE/STO-3G方法和两个活性空间计算得到的 $CH_3CH_2CH_2CN$ 中三键碳氮键解离的势能面（上方图）。左列为 AS(4,4)，右列为 AS(6,6)。中间图显示了相应嵌入方法相对于参考 FCI-in-PBE 方法的误差。下方图表示 CNOT 门数量（洋红色实线）和 q-ADAPT-in-PBE迭代次数（洋红色虚线）。

如图 2 上方的两个面板所示，对于 $R > 1.0$ ˚A，能量曲线开始偏离参考曲线，但总体上仍与其平行，因此能够正确描述两个活性空间中的三重 C-N 键解离。最后，最下方的面板显示，对于 AS(4,4)，采用这组收敛阈值后，CNOT门数量最多为 12，因此适合在含噪近期量子设备上应用。相比之下，采用相同收敛阈值的 f-ADAPT-in-PBE 方法，在 AS(4,4) 和 AS(6,6) 中的 CNOT门平均数量分别为 115 和 181。 f-ADAPT-in-PBE 的部分结果见补充信息第 4 节。

为总结本研究，我们将注意力转向一些硬件实验。我们使用具有27个量子比特的 Falcon r5.11 处理器 ibm cairo，并采用8192次采样，重复进行了 AS(4,4) 的 q-ADAPT-in-PBE模拟的最终能量评估。下文将该方法称为 ibm cairo-in-PBE。通过 qiskit-ibm-runtime 软件包 0.8.0 版本使用了 Qiskit IBM Runtime服务。量子电路由运行时服务使用以下选项进行转译优化级别 3（包括动态解耦）[34]。采用动态解耦来抑制误差。此外，使用零噪声外推（ZNE），通过对噪声因子 1、3 和 5[45] 进行线性外推来缓解误差。所有门的噪声均通过局部门折叠进行放大[46]。最后，经零噪声外推缓解的测量独立重复了十次。如图 3 所示，在整个解离曲线范围内，含噪声的 ibm cairo-in-PBE 结果（深绿色线）与无噪声模拟数据（品红色线）吻合良好。值得注意的是，采用所提出的量子嵌入算法方法，能够准确捕捉对应于较大键长（$R > 2.2$ ˚A）的解离区域，其中强关联效应显著。结果在定性上也与参考 FCI-in-PBE 数据（黑色线）吻合良好。这一点可从同一图的下方面板中看出，该面板显示了相对于 FCI-in-PBE 的误差。如图所示，含噪声的结果相较于参考 FCI-in-PBE 曲线整体上移了 ∼120 毫哈特里，同时在整个区域内保持平行，因此能够正确描述三键 C-N 键的解离。这一点在图 S5 中看得更

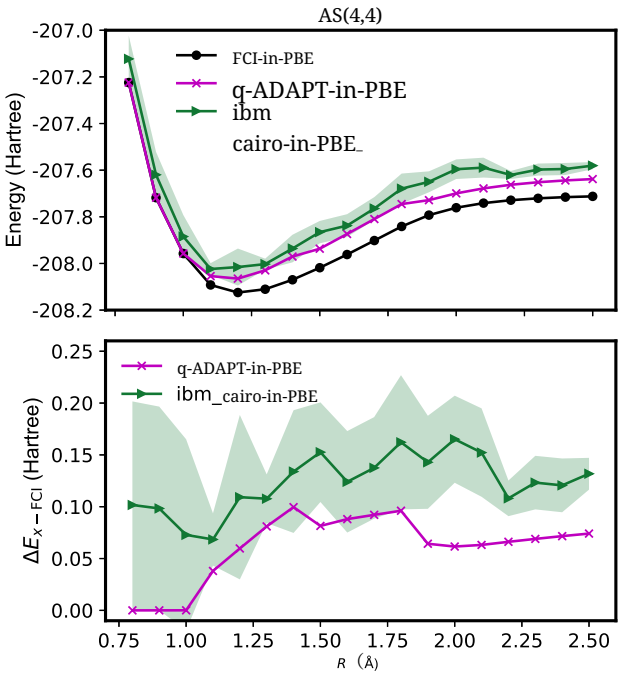


图 3. 使用 AS(4,4) 活性空间中的 FCI-in-PBE（黑色曲线）、q-ADAPT-in-PBE（洋红色线）和 ibm cairo-in-PBE（深绿色线）方法计算的 $CH_3CH_2CH_2CN$ 中三键碳氮键解离的势能面（上图）。绿色阴影区域表示 10 次独立实验重复之间的标准差，深绿色线表示平均值。下图显示了 ibm cairo-in-PBE 方法相对于参考方法 FCI-in-PBE 的误差。

清楚，其中 ibm cairo-in-PBE 曲线向下平移了 120 毫哈特里。

本研究提出并实现了投影嵌入 VQE-in-DFT 方法，可用于在量子计算机上处理扩展分子体系。我们采用该方法研究丁腈（$CH_3CH_2CH_2CN$）中三键的解离，其中–CN 片段表现出显著的多参考特征。为评估该方法所需的量子资源及其准确性，我们采用 VQE 算法中的 UCCSD 试探形式以及两种不同版本的 ADAPT-VQE 算法进行了无噪声模拟。结果表明，q-ADAPT-in-DFT 方法通过从量子比特算符池中自适应构建波函数试探态，在量子门数量与准确性之间取得了良好平衡。本文结果显示，q-ADAPT-in-DFT 方法与参考 FCI-in-DFT 方法在定性上吻合良好，同时在整个解离曲线范围内将 CNOT 门的数量控制在 12 个以下。随后，我们将 q-ADAPT-in-DFT 方法用于含噪近期量子设备（ibm cairo）上的模拟，所得解离曲线与无噪声数据吻合良好。

总之，我们的结果表明，投影嵌入方案是近期实现用于电子结构计算的变分量子算法的一种很有前景的方法，使这项技术向在量子化学应用中实现量子优势又迈进一步，尤其适用于处理含有强关联组分的体系。此外，所提出的算法具有非常广泛的适用性；任何未来改进的、适用于纠错量子设备的量子算法[10]，实际上都可以直接替代本研究中使用的 VQE 优化器，从而带来进一步的益处。

总之，我们坚信，本信中介绍的工作是量子化学量子算法发展中的一项重要进展，并将进一步推动针对近期量子计算机和容错量子计算机的改进方案研究。就具体应用而言，我们的方法将有助于进一步认识强关联体系及其在催化和量子材料工程中的关键作用。

**致谢**

我们感谢德国研究联合会（DFG）通过卓越集群“CUI: 物质高级成像”（EXC 2056，项目编号 390715994）和 SFB-925“光诱导关联量子系统的动力学与控制”（项目编号 170620586），以及巩固研究组（IT1453-22）提供的经费支持。我们还感谢马克斯·普朗克—纽约非平衡量子现象中心的支持。Flatiron Institute 是西蒙斯基金会的一个部门。本研究得到 NCCR MARVEL 的支持；该国家研究能力中心由瑞士国家科学基金会资助（资助编号 205602）。IBM、IBM 标志和 ibm.com 是国际商业机器公司在全球许多司法管辖区注册的商标。其他产品和服务名称可能是 IBM 或其他公司的商标。IBM 商标的最新列表见 https://www.ibm.com/legal/copytrade。

**利益冲突**

作者声明不存在利益冲突。

**参考文献**

[1]Y. Cao, J. Romero, J. P. Olson, M. Degroote, P. D. Johnson, M. Kieferov´a, I. D. Kivlichan, T. Menke, B. Peropadre, N. P. Sawaya, *et al.*, “量子计算时代的量子化学”，《化学评论》**119**，10856–10915（2019）。[2]B. Bauer、S. Bravyi、M. Motta 和 G. Kin-Lic Chan，“量子化学与量子材料科学的量子算法”，《化学评论》**120**，12685–12717（2020）。[3]D. I. Lyakh、M. Musia-l、V. F. Lotrich 和 R. J. Bartlett，“化学的多参考性质：耦合簇视角”，《化学评论》**112**，182–243（2012）。[4]H. Lischka、D. Nachtigallova、A. J. Aquino、P. G. Szalay、F. Plasser、F. B. Machado 和 M. Barbatti，“分子的激发态多参考

方法”，《化学评论》118，7293 7361 2018–（）。[5]A. Khedkar 和 M. Roemelt，“现代多参考方法及其在过渡金属化学中的应用”，Phys. Chem. Chem. Phys.（2021）。[6]C. Biz、M. Fianchini 和 J. Gracia，“催化中的强关联电子：聚焦于量子交换”，《ACS催化》11，14249 14261 2021–（）。[7]W. Kohn 和 L. J. Sham，“包含交换与相关效应的自洽方程”，《物理评论》140，A1133–A1138（1965）。[8]K. Burke，“关于密度泛函理论的展望”，《化学物理学杂志》136，150901（2012），https://doi.org/10.1063/1.4704546。[9]P. G. Szalay、T. M¨uller、G. Gidofalvi、H. Lischka 和 R. Shep[10]ard，“多组态自洽场和多参考组态相互作用方法及其应用”，《化学评论》112，108–181（2011）。[10]A. Aspuru-Guzik、A. D. Dutoi、P. J. Love 和 M. Head-Gordon，“分子能量的模拟量子计算”，《科学》309，1704–1707（2005）。[11]A. Peruzzo、J. McClean、P. Shadbolt、M.-H. Yung、X.-Q. Zhou、P. J. Love、A. Aspuru-Guzik 和 J. L. O’brien，“光子量子处理器上的变分本征值求解器”，《自然·通讯》5，1–7（2014）。[12]Y. Shen、X. Zhang、S. Zhang、J.-N. Zhang、M.-H. Yung 和 K. Kim，“用于模拟分子电子结构的幺正耦合簇的量子实现”，《物理评论》A 95，020501（2017）。[13]C. Hempel、C. Maier、J. Romero、J. McClean、T. Monz、H. Shen、P. Jurcevic、B. P. Lanyon、P. Love、R. Babbush、 *et al.*，“囚禁离子量子模拟器上的量子化学计算”，《物理评论X》8，031022（2018）。[14]P. J. O’Malley、R. Babbush、I. D. Kivlichan、J. Romero、J. R. McClean、R. Barends、J. Kelly、P. Roushan、A. Tranter、N. Ding、*et al.*，“可扩展的分子能量量子模拟”，《物理评论X》6，031007（2016）。[15]A. Kandala、A. Mezzacapo、K. Temme、M. Takita、M. Brink、J. M. Chow 和 J. M. Gambetta，“小分子和量子磁体的硬件高效变分量子本征求解器”，《自然》549，242–246（2017）。[16]P. K. Barkoutsos、J. F. Gonthier、I. Sokolov、N. Moll、G. Salis、A. Fuhrer、M. Ganzhorn、D. J. Egger、M. Troyer、A. Mezzacapo、S. Filipp 和 I. Tavernelli，“电子结构计算的量子算法：粒子-空穴哈密顿量与优化波函数展开”，《物理评论》A 98，22322（2018）。[17]I. G. Ryabinkin、T.-C. Yen、S. N. Genin 和 A. F. Izmaylov，“量子比特耦合簇方法：在量子计算机上进行量子化学计算的系统方法”，《化学理论与计算杂志》14，6317–6326（2018）。[18]J. Romero、R. Babbush、J. R. McClean、C. Hempel、P. J. Love 和 A. Aspuru-Guzik，“使用幺正耦合簇拟设计算分子能量的量子计算策略”，《量子科学与技术》4，014008（2018）。[19]J. Lee、W. J. Huggins、M. Head-Gordon 和 K. B. Whaley，“用于量子计算的广义幺正耦合簇波函数”，《化学理论与计算杂志》15，311–324（2018）。[20]H. R. Grimsley、S. E. Economou、E. Barnes 和 N. J. Mayhall，“用于量子计算机上精确分子模拟的自适应变分算法”，《自然·通讯》10，1–9（2019）。[21]Y. Matsuzawa 和 Y. Kurashige，“低深度量子电路量子化学中的 Jastrow型分解”，《化学理论与计算杂志》16，944–952（2020）。[22]H. L. Tang、V. Shkolnikov、G. S. Barron、H. R. Grimsley、N. J. Mayhall、E. Barnes 和 S. E. Economou，“量子比特自适应变分量子本征求解器：在量子处理器上构造硬件高效试探形式的自适应算法”，《PRX量子》2，020310（2021）。[23]L. O. Jones、M. A. Mosquera、G. C. Schatz 和 M. A. Ratner，“量子化学的嵌入方法：从材料到生命科学的应用”，《美国化学会志》142，3281–3295（2020）。[24]M. Rossmannek、P. K. Barkoutsos、P. J. Ollitrault 和 I. Tavernelli，《用于电子结构计算的量子 HF/DFT 嵌入算法：扩展至复杂分子系统》，《化学物理学杂志》154，114105（2021）。[25]J. J. Kirsopp、C. Di Paola、D. Z. Manrique、M. Krompiec、G. Greene-Diniz、W. Guba、A. Meyder、D. Wolf、M. Strahm 和 D. Mu˜noz Ramo，《蛋白质–配体相互作用的量子计算定量分析》，《国际量子化学杂志》122，e26975（2022）。[26]Q. Sun 和 G. K.-L. Chan，《量子嵌入理论》，《化学研究述评》49，2705–2712（2016）。[27]F. R. Manby、M. Stella、J. D. Goodpaster 和 T. F. Miller III，《一种简单、精确的密度泛函理论嵌入方案》，《化学理论与计算杂志》8，2564–2568（2012）。[28]S. J. Lee、M. Welborn、F. R. Manby 和 T. F. Miller III，《基于投影的波函数嵌入密度泛函理论》，《化学研究述评》52，1359–1368（2019）。[29]S. J. Bennie、M. Stella、T. F. Miller III 和 F. R. Manby，《通过截断活性基组加速密度泛函理论嵌入中的波函数计算》，《化学物理学杂志》143，024105（2015）。[30]D. Claudino 和 N. J. Mayhall，《通过同心局域化简洁高效地截断嵌入波函数中的虚空间》，《化学理论与计算杂志》15，6085–6096（2019）。[31]P. Jordan、J. v. Neumann 和 E. P. Wigner，《论量子力学形式体系的一种代数推广》，载于 *The Collected Works of Eugene Paul Wigner* 1993（施普林格，）第298–333页。[32]S. B. Bravyi 和 A. Y. Kitaev，《费米子量子计算》，《物理学年鉴》298，210–226（2002）。[33]J. T. Seeley、M. J. Richard 和 P. J. Love，《用于电子结构量子计算的 Bravyi-Kitaev 变换》，《化学物理学杂志》137，224109（2012）。[34]A. tA v、M. S. ANIS、Abby-Mitchell 和 H. A. 等，《Qiskit：一个用于量子计算的开源框架》，（2021），10.5281/zenodo.2573505。[35]《Qiskit Nature》，（2023），https://github.com/Qiskit/qiskit-nature。[36]（2023）。[37]W. J. Hehre、R. F. Stewart 和 J. A. Pople，《自洽分子轨道方法 I：使用 Slater 型原子轨道的高斯展开》，《化学物理学杂志》51，2657–2664（1969）。[38]F. Neese、F. Wennmohs、U. Becker 和 C. Riplinger，《ORCA 量子化学程序包》，《化学物理学杂志》152，224108 2020（）。[39]J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，《简明广义梯度近似》，《物理评论快报》77，3865（1996）。[40]D. G. Smith、L. A. Burns、D. A. Sirianni、D. R. Nascimento、A. Kumar、A. M. James、J. B. Schriber、T. Zhang、B. Zhang、A. S. Abbott、 *et al.*，《Psi4NumPy：用于参考实现和快速开发的交互式量子化学编程环境》，《化学理论与计算杂志》14，3504–3511（2018）。[41]T. Kinoshita、O. Hino 和 R. J. Bartlett，《由组态相互作用定制的耦合簇方法》，《化学物理学杂志》123，074106（2005）。[42]B. Cooper 和 P. J. Knowles，《变分、幺正及扩展耦合簇方法的基准研究》，《化学物理学杂志》133，234102（2010）。[43]H. R. Grimsley、D. Claudino、S. E. Economou、E. Barnes 和 N. J. Mayhall，《Trotter 化 UCCSD 试探形式在化学上是否定义良好？》，《化学理论与计算杂志》16，1–6（2019）。[44]I. O. Sokolov、P. K. Barkoutsos、P. J. Ollitrault、D. Green- berg、J. Rice、M. Pistoia 和 I. Tavernelli，《强关联区间中的量子轨道优化幺正耦合簇方法：量子算法能否胜过其经典对应方法？》，《化学物理学杂志》152，124107（2020），1911.10864。[45]Y. Kim、C. J. Wood、T. J. Yoder、S. T. Merkel、J. M. Gam- betta、K. Temme 和 A. Kandala，《含噪量子电路的可扩展误差缓解可产生有竞争力的期望值

ues, ”（2021）。[46]R. LaRose、A. Mari、S. Kaiser、P. J. Karalekas、A. A. Alves、P. Czarnik、M. El Mandouh、M. H. Gordon、Y. Hindy、A. Robert-

son、P. Thakre、M. Wahl、D. Samuel、R. Mistri、M. Tremblay、N. Gardner、N. T. Stemen、N. Shammah 和 W. J. Zeng，《Mitiq：用于含噪量子计算机误差缓解的软件包》，Quantum**6**，774（2022）。