# 面向数字量子模拟的动态定制与有理数态设计

Dibyendu Mondal、Sonaldeep Halder、Dipanjali Halder、
Rahul Maitra[1]，a)印度理工学院孟买分校化学系，波瓦伊，孟买 *400076*，
印度

（日期：2023年2月8日）

量子信息和量子技术的最新进展，激发了人们对开发用于研究多费米子系统能量学和性质的量子算法的浓厚兴趣。尽管变分量子本征求解器是含噪中等规模量子时代最优的算法，但开发可在量子设备上实现的低深度量子电路至关重要。在幺正耦合簇框架下，我们开发了 COMPASS，这是一种解纠缠试探态构造协议，可利用一体和二体簇算符以及一组二阶散射算符，动态定制最优试探态。通过能量排序和算符对易性预筛选，试探态的构造有望在并行量子架构上实现。COMPASS 在大幅降低电路深度的同时，可用于模拟分子强关联；研究表明，它具有很高的精度，并能抵御近期量子硬件中的噪声。

arXiv:2302.03405v1 [quant-ph] 7 Feb 2023

## I. 引言

确定原子与分子能量学性质，是近期量子计算机中最受期待的量子计算应用之一。随着相干多量子比特处理器的出现，多体物理和化学中常见的希尔伯特空间指数增长问题，如今可以通过可行的方式加以处理。尽管相干时间有限、门保真度较低，是在含噪中等规模量子（NISQ）设备上实现量子多体方法的主要障碍，但不可否认，设计可在量子计算机上实现、能够覆盖多体希尔伯特空间的方法与算法至关重要[1–3]。

历史上，Abrams 和 Lloyd[4,5]，提出的量子相位估计算法（QPEA），是首个用于模拟多费米子系统态能量的量子算法。QPEA 依赖于构造一个输入参考态，并通过幺正操作将其投影到目标本征态上[6–8]。尽管理论上颇具吸引力，但这种幺正演化需要极长的相干时间，且量子电路极深、极其复杂，因此必须具备足够多的容错量子比特，而这在实验上仍难以实现。变分量子本征求解器[9] 为在含噪中等规模量子设备上对量子多体系统进行数字模拟，提供了颇具吸引力的替代方案。

VQE 已在多种量子硬件架构上得到实验验证，例如光子量子处理器[9], 超导量子处理器[10] 和囚禁离子架构[11]。在实验演示之后，针对各种硬件平台定制的 VQE 理论研究也迅速取得了重大进展。VQE 假设已预先掌握由经典计算得到的多体哈密顿矩阵元，旨在从一个试探波函数出发，寻找哈密顿量基态波函数的“最佳”变分近似。试探波函数由一系列可调参数构成，这些参数赋予其变分灵活性。系统的态通过参数化量子电路制备，随后通过重复测量计算哈密顿量的期望值。这两个步骤均在量子硬件上执行，而参数则通过经典硬件上的某种经典优化方法进行更新。VQE 的优势在于，与量子相位估计算法相比，它能够通过更短的量子电路完成态制备，因此更适合含噪中等规模量子设备。毋庸置疑，VQE 的结果及其相关能量景观往往会严重依赖参数化试探态的选择[3,12,13]。

朝向量子计算机中幺正演化实际实现的最重要进展之一，直接源自耦合簇理论的幺正变体（UCC）[9,14–18]，其中簇展开的激发等级经过了截断。虽然采用单激发和双激发算符的 UCC 试探态（UCCSD）提供了一种紧凑的波函数拟设，但它在分子非动态关联较弱的情况下表现最佳。为使 UCC 适用于强关联领域，人们已开展多项研究：一是提高激发等级，但代价是更高的实现开销；二是在波函数参数化中引入广义哈密顿量矩阵元。后一类方法源于 Nakatsuji 密度定理[19] 和 Nooijen 猜想[20]，即可以用广义激发算符表示包含一体和二体项的哈密顿量的本征态。尽管在理论上是精确的，但直接采用全部广义[21] 激发算符实现变分量子本征求解器（VQE），会产生极高的实现成本，远远超出含噪中等规模量子实现的能力。通过仅保留广义成对项，还可以进一步删减激发列表，从而得到 k-幺正成对耦合簇广义单、双激发拟设[21]；对于该拟设，量子线路深度仅随系统规模线性增长。在另一种方法中，

a）电子邮箱：rmaitra@chem.iitb.ac.in

本文作者提出了幺正算符的一种部分解纠缠形式，其中高激发等级通过二体散射算符与标准簇算符的嵌套对易子隐式折叠进去，有效的空穴-粒子激发等级为一[22]。

表达能力强的试探态旨在通过一组连通算符张成 $N-$电子希尔伯特空间，理想情况下，算符的激发等级最多为 $N$。为提升含噪中等规模量子实现的效果，同时将（参与参数化的）算符的最高激发等级限制为二，必须能够通过不同非对易算符的低次累积作用，表示任意$N-$体连通空穴-粒子激发[23,24]。任何有效激发等级为零的广义算符作用于所谓的主激发子空间（由$n-$重激发行列式张成；参见下文）中的函数，要么得到幂零解，要么产生主激发子空间内的冗余函数。有效激发等级为一的二体算符（下文称为散射算符）当然可以递归地产生（$n+1$）、（$n+2$）、（$n+3$）.....）$-$重激发函数，以张成次级激发子空间。然而，要实现这种非平凡作用，特定散射算符（其作用于给定的主激发行列式后会产生次级激发子空间中的行列式）必须与生成主激发函数的簇算符不可交换。因此，本研究根据散射算符与簇算符的（非）可交换性，动态地对散射算符进行预筛选，从而得到动态最优的求解方案：基于对易性预筛选的散射算符自动选择（COMPASS）。COMPASS 可在并行量子架构中实现，用于选择能量上最显著的簇算符以张成主激发流形，并依据对易性判据从算符库中选择散射算符以张成次级激发流形。整个试探态可以在并行量子环境中构造，并通过极浅的量子线路实现。

在讨论 COMPASS 的起源之后，我们将探讨它在分子强关联情形下的表现；在这类情形中，传统 UCCSD 无法达到理想的精度。具体而言，我们将研究 COMPASS 处理分子强关联的精度，以及所需参数的数量。此外，我们还将分析 COMPASS 在含噪模拟中的精度，以展示其在有噪量子设备上的预期表现，并论证其作为含噪中等规模量子实现领先候选方案的适用性。

## II. 理论

### A. 算符类的选择及 COMPASS 起源的动机：

为了设计紧凑的参数化试探态，算符的选择起着至关重要的作用。正如引言中所述，我们选择使用一组单体和二体簇算符以及一组散射算符。散射算符是有效空穴-粒子激发秩为一的二体算符，并且包含一个准空穴或准粒子的“湮灭算符”。每个散射算符都内置了一个投影算符，使其仅对主激发子空间中选定的一组行列式产生非平凡作用：

$$S_h = \frac{1}{2}\sum_{amij} s_{ij}^{am}\{a^\dagger m^\dagger ji\}|\cdots i\cdots j\cdots \not{m}\cdots \not{a}\cdots\rangle \langle\cdots \not{a}\cdots \not{m}\cdots j\cdots i\cdots| \quad (1)$$

$$S_p = \frac{1}{2}\sum_{abie} s_{ie}^{ab}\{a^\dagger b^\dagger ei\}|\cdots i\cdots e\cdots \not{a}\cdots \not{b}\cdots\rangle \langle\cdots \not{b}\cdots \not{a}\cdots e\cdots i\cdots| \quad (2)$$

这里，*a, b, c, ...,* 等表示未占据粒子轨道集合，而*i, j, k, ...,* 等表示相对于 HF 真空态的已占据空穴轨道集合。注意，“*m*”是相对于 HF 真空态的空穴态，“*e*”是粒子态，二者共同构成一个可收缩轨道集（CSO）。构成 CSO 的轨道在$S$中表现为准空穴和准粒子湮灭算符。因此，含有标签 $m$ （或$e$）的算符$S$ 可分别记为$S^m$（或$S_e$）。类似地，带有轨道标签$m$ （或$e$）的簇算符$T$ 可分别记为$T_m$ （或$S^e$）。注意，对于簇算符，$m$ （$e$）均表现为空穴（粒子）产生算符，而在$S$中则表现为湮灭算符。因此，$S$ 与$T$ 之间通过它们发生缩并，以模拟更高激发等级的算符。散射算符与簇算符之间的每次缩并都会增加有效空穴-粒子激发.....

逐次提高激发等级，例如 $\mathrm{ST_2} \rightarrow \mathrm{T_3}$, $\mathrm{S}\,\mathrm{ST_2} \rightarrow \mathrm{T_4}$...。S 和 T 算符的反厄米共轭算符（$\sigma = \mathrm{S} - \mathrm{S}^\dagger$；$\tau = \mathrm{T} - \mathrm{T}\dagger$）可用于构造能够在量子架构中实现的幺正演化算符。掌握各种 $\sigma_m = \mathrm{S}^m - \mathrm{S}^{m\dagger}$与 $\tau_m = \mathrm{T}_m - \mathrm{T}_m{}^\dagger$之间的（非）可交换性，以及 $\sigma_e = \mathrm{S}_e - \mathrm{S}_e{}^\dagger$ 与 $\tau^e = \mathrm{T}\,\mathrm{e} - \mathrm{T}\,\mathrm{e}\dagger$ 之间的（非）可交换性后，便可通过嵌套对易子（如 $[\sigma,\tau_2]\rightarrow\tau_3$；$[[\sigma,\tau_2],\tau_2]\rightarrow\tau_4$..... 等）构造连通高阶激发的效应。因此，即使使用有限的 Trotter阶数[25] 来近似 $\mathrm{e}^\tau$ 和/或 $\mathrm{e}^\sigma$，也可以证明，这种部分解纠缠（因子化）试探态包含无穷级数对易子。

$$e^\sigma . e^\tau = e^{\sigma+\tau+[\sigma,\tau]+[[\sigma,\tau],\tau]+\ldots} \quad (3)$$

注意，由于$\sigma$的定义中内置了投影算符，幺正算符$e^\sigma$对$e^\tau|\Phi_{HF}\rangle$的作用部分是幂零的。将纠缠态$e^\tau|\Phi_{HF}\rangle$展开为由零体、一体、二体.....激发行列式（属于主激发流形）构成的形式，可以写为

$$e^\sigma\left(e^\tau|\Phi_{HF}\rangle\right) \rightarrow e^\sigma\left(|\Phi_{HF}\rangle + \sum c_I|\Phi_I\rangle\right) \quad (4)$$

这里的 $\Phi_I$ 表示属于由 $e^\tau|\Phi_{HF}\rangle$ 生成的主激发流形的各种行列式。指标 $I$ 通常表示与激发行列式或簇算符相关的复合空穴-粒子指标

。请注意，每个 $\sigma$ 算符都由一个属于 CSO 的准空穴/粒子湮灭算符表征。 $\sigma$ 的作用仅对某些主子空间行列式是非平凡的。例如，带有准空穴湮灭轨道“$m$”的 $\sigma$ 算符，仅作用于“$m$”的占据数为零的那些激发主子空间行列式，其中 $n_m$。对于每个 $\sigma^m$，可以利用“$m$”的占据数，将 $\sigma^m$ 作用的主子空间行列式划分为两组。

$$\sum_{I}^{N} c_I|\Phi_I\rangle = \sum_{J=1}^{N_1} c_J|\Phi_J(n_m=0)\rangle + \sum_{K=1}^{N_2} c_K|\Phi_K(n_m=1)\rangle \quad (5)$$

其中，$N = N_1 + N_2$ 表示由$e^{\tau}|\Phi_{HF}\rangle$ 生成并张成主子空间的行列式总数。注意，对于空穴态 '$m$'，$e^{\sigma^m}(\sum_J c_J|\Phi_J(n_m=0))$具有非零作用，而$e^{\sigma^m}(\sum_K c_K|\Phi_K(n_m=1))$是幂零的。这些包含$n_m=0$ 的行列式主要由$\tau_m$ 生成，而这些簇算符与 $\sigma^m$不对易。遗憾的是，不加限制地构造纠缠态$\sum_I c_I|\Phi_I(n_m=0\oplus n_m=1))$需要大量参数，导致量子线路很深。当湮灭算符属于 CSO 中的准粒子态时，也可以进行完全类似的分析。

相反，可以仅通过簇算符选择性地生成那些受到散射算符非平凡作用的主子空间行列式。COMPASS 以因子化方式动态选择“最佳”的一组簇振幅。对于由各个簇振幅生成的每个主子空间行列式，都会检查与相应簇算符共享 CSO 的非对易散射算符是否产生显著影响。满足对易性判据时，便立即允许散射算符作用于纠缠态。下一节将介绍 COMPASS 的起源，并讨论它如何引导构造最优试探态。

### B. COMPASS 的开发：动态试探态设计自动化工具包

COMPASS 依赖于选择“最佳”的簇算符集合，并选取通过作用于特定纠缠态而产生显著贡献的适当散射算符。整个试探态以动态方式构建，可在并行量子架构中进行，所得试探态则以各种 $e^{\sigma_\mu}$ 与$e^{\tau_I}$ 交织排列的解纠缠乘积形式呈现。如前所述，索引$I,J,K,L...$用于表示与 $\tau$ 相关联的复合激发标签，而 $\mu,\nu,\lambda$ 则表示 $\sigma$的复合轨道标签。COMPASS 由三个部分组成：并行选择“最佳”振幅并进行能量排序；通过 CSO 扫描从算符池中选择适当的散射算符；以及制备最终试探态。图 1 展示了 COMPASS 的示意图，其详细内容将在下文讨论。

***1.*** “最佳”簇算符的选择及其出现顺序：

选择“最重要”的簇算符是设计含噪中等规模量子设备上浅深度量子电路的关键步骤[26]。为此，我们仅考虑双激发算符（一般记作 $\tau_d$），而单激发簇算符（一般记作 $\tau_s$）将单独处理。在拥有多个量子设备的情况下，可以并行优化各种单参数能量泛函：

$$\begin{aligned} E_I &= \langle\Psi(\theta_I)|\hat{H}|\Psi(\theta_I)\rangle, \\ &= \langle\Psi_{HF}|e^{-\tau_I}He^{\tau_I}|\Psi_{HF}\rangle \\ &\forall\ I \in (1, n_o^2 n_v^2) \end{aligned} \quad (6)$$

其中每一项都可以通过一个参数的量子线路实现， $\theta_I$ 是唯一的变分参数。这里 $|\Psi(\theta_I)\rangle = e^{\tau_I(\theta_I)}\ |\Psi_{HF}\rangle$。如果有足够多的量子计算机，每个$E_I$ 都可以同时在不同的设备上进行评估。否则，也可以在单台量子设备上重复执行多次，并取$E_I$的平均值。只有满足以下条件的 $\tau_I$ 算符才会被保留在簇算符池中： $\Delta E_I = |E_I - E_{HF}| > \varepsilon_1$，其中 $\varepsilon_1$ 是预定义阈值，其余簇算符则被舍弃。

对于通过能量筛选的$N_T$ 个簇算符，我们按照其对相关能的贡献从大到小排列。对相关能贡献最大的簇算符可以直接作用于HF态，随后是下一个簇算符，依此类推。这意味着，对于$N_T$ 个满足 $...\Delta E_J > ... > \Delta E_K > ... > \Delta E_L$...的簇算符，$\tau_J$ $e$被置于算符块 $\beta$中，$\tau_K$ $e$被置于算符块 $\gamma$ 中，.....，并以解缠方式依此排列。注意，
$...\delta > ... > \gamma > .. > \beta > ... > 1$

$$|\Psi\rangle = ...\left[e^{\tau_L}\right]_{\delta}...\left[e^{\tau_K}\right]_{\gamma}...\left[e^{\tau_J}\right]_{\beta}...|\Psi_{HF}\rangle$$

$$|\Psi\rangle = \prod_{\alpha=1}^{N_T}\left[e^{\tau_I}\right]_{\alpha}|\Psi_{HF}\rangle \quad (7)$$

其中，括号内的数值表示算符块作用于 $|\Psi_{HF}\rangle$ 的顺序。该顺序将在全文中保持不变。一般而言，如果给定的 $\tau_I$ 被置于算符块 $[..]_\alpha$ 中，我们将其记为 $[\tau_I]_\alpha$。需要指出的是，每个簇算符只能出现一次，而不论其被置于哪个算符块中。在下一小节中，我们将根据簇算符与散射算符之间共有的 CSO标签，通过适当地放置散射算符来动态扩展算符块。

***2.*** 从算符库中选择散射算符

对于通过能量筛选选出的每个算符 $[\tau_I]_\alpha$，首先检查 $\tau_I$ 是否包含属于 CSO 的轨道。对于不包含任何 CSO 索引的簇算符，相应的算符块不再继续展开

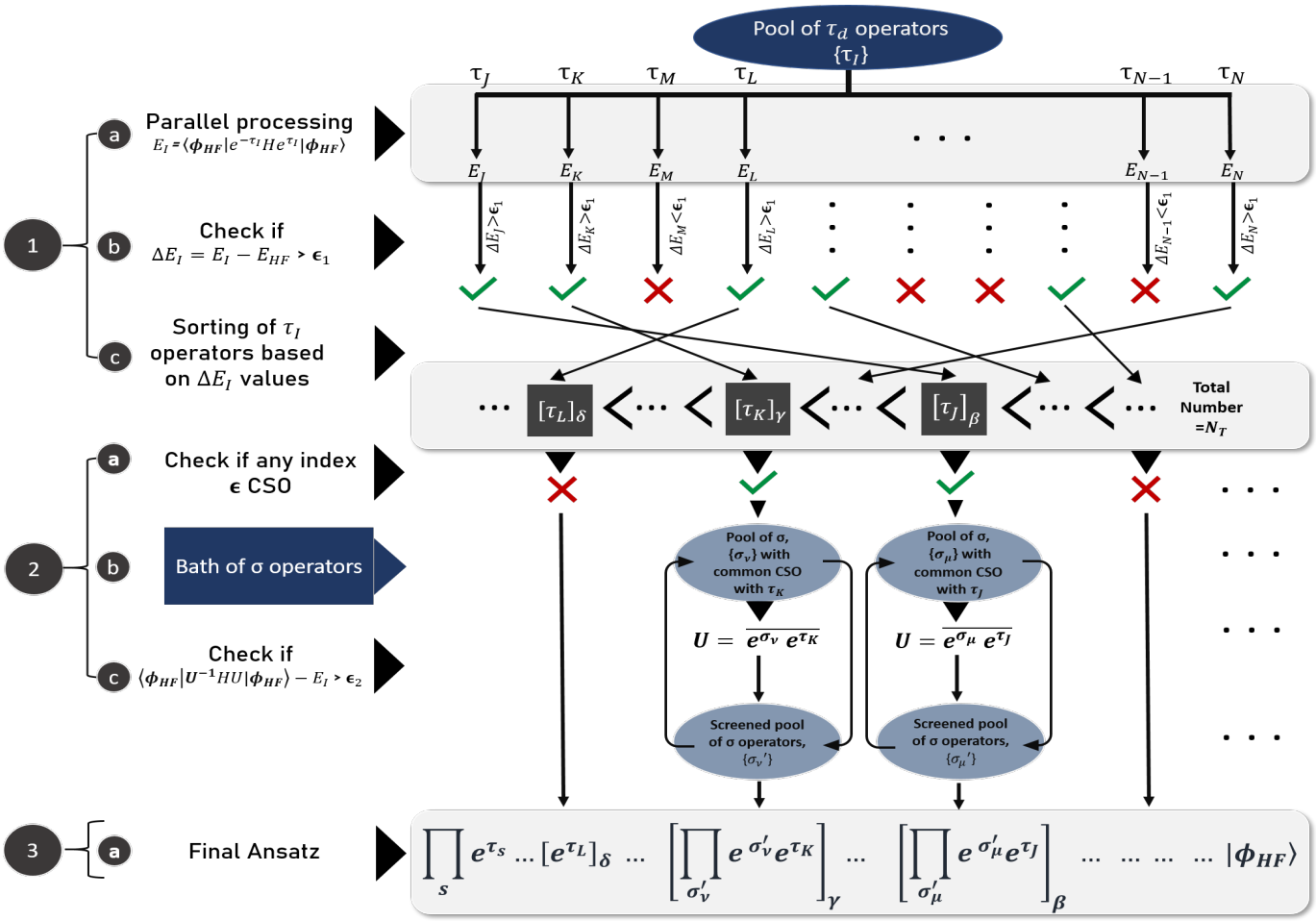



图1： **COMPASS协议的示意图。在步骤1(a-c)中，通过阈值标准筛选每个簇算符 $\tau$（可在大规模并行量子架构中进行），并根据其对相关能的贡献从高到低将其保留在算符块中。检查每个选定的 $\tau$ 是否包含属于CSO的轨道（步骤2(a)）。对于包含选定 $\tau$ 算符的每个算符块，从算符库中提取适当的不对易 $\sigma$ 算符。通过一次纳入一个能量占优的 $\sigma$ 算符（在图中记为 $\sigma'$），扩展这些算符块；这些算符由双参数能量泛函优化选出（步骤2(b)）。此步骤同样可以在并行量子架构中执行。原则上，算符库可以提供无限多个 $\sigma$ 算符，且永远不会耗尽。最终的试探态通过串接各个算符块构造而成，同时保持其顺序不变（步骤3(a)）。**

。对于其他包含一个或多个属于 CSO 的轨道的簇算符，则通过对易性筛选，从散射算符库中创建一个散射算符池。这意味着簇算符和散射算符应包含相同的一组可缩并轨道。因此，对于给定的 $[\tau_{m_I}]_\alpha$，散射算符池包含所有具有类似 $\sigma^m$ 结构的算符。设池中选出的这类散射算符数量为 $N\alpha$（对应于包含 $\tau_I$ 的算符块 $\alpha$），则对以下双参数能量泛函进行优化：

$$\begin{aligned} E_{I\mu} &= \langle\Psi(\theta_I,\theta_\mu)|\hat{H}|\Psi(\theta_I,\theta_\mu)\rangle, \\ &= \langle\Psi_{HF}|\overline{e^{-\tau_I}e^{-\sigma_\mu}}H\overline{e^{\sigma_\mu}e^{\tau_I}}|\Psi_{HF}\rangle \\ &\forall\ \mu \in (1,N_\alpha) \end{aligned} \tag{8}$$

这里的上划线表示 $\tau_I$ 与各种 $\sigma_\mu$'的连通作用，这些对象至少共享一个属于 CSO 的公共轨道指标

不过，只有满足 $|E^{I\mu} - E_I| > \varepsilon_2$ 的散射算符才会被筛选，其中 $\varepsilon_2$ 是一个预定义阈值，其取值通常比 $\varepsilon_1$小一个数量级。满足能量条件后，通过解纠缠（因子化）幺正算符，将适当的 $\sigma_\mu$纳入其中，从而扩展算符块$[...]_\alpha$。

$$U_\alpha = \left[\prod_\mu \overline{e^{\sigma_\mu}e^{\tau_I}}\right]_\alpha \tag{9}$$

当然，在某些特定情况下，给定算符块中的 $\tau$ 算符可能不包含任何 CSO 的轨道；在这种情况下，如前所述，不会有任何 $\sigma$附加到该算符上。不过，它仍会根据其能量排序进行放置。请注意，在一般情况下，对于给定的 $\tau_I$，每个 $\sigma_\mu$ 依次被选取时，式 8 中的优化可以通过

浅层双参数电路完成，其中 $\theta_I, \theta_\mu$ 是两个变分参数。还可以进一步注意到，各个算符块中散射算符的选择彼此独立，因此可以通过多级并行化来评估式 8 中不同 $\tau_I$ 和 $\sigma_\mu$ 组合对应的$E^{I\mu}$。此外，如果有足够多的量子计算机可用，则可以在不同设备上同时评估能量泛函$E^{I\mu}$；否则，也可以在单个量子设备上重复执行多次并取平均值。我们还注意到，尽管给定的 $\tau_I$ 在试探态中只出现一次，但给定的 $\sigma_\mu$ 可能会附加到其相应算符块中的多个$\tau_I$上，因此 $\sigma$ 算符永远不会从算符库中耗尽。

***3.*** 编织最终试探态

最终试探态通过串接各个算符块构建而成。如上所述，取决于 $\tau$ 与$\sigma$ 算符所共有的可缩并轨道，多个 $\tau_I$ 算符可能会在各自的算符块中附加同一个 $\sigma$ 算符。最后，所有单体簇算符 $\tau_s$均按字典序排列并置于末尾。

$$U = \prod_s e^{\tau_s} \prod_\alpha U_\alpha \tag{10}$$

针对具有固定核构型的给定分子构建完整试探态后，使用标准的变分量子本征求解器量子-经典混合框架优化试探态（式 10）中涉及的参数，直至所有参数收敛。

值得注意的是，所提出的试探态可能张成整个$N-$电子希尔伯特空间。然而，在 COMPASS 中，每个$\sigma$ 算符都会被选出，并与一个或多个不对易的 $\tau$ 算符组合，使相关能降低到低于某个预定义阈值。所选的 $\sigma$算符可以立即作用于某些纠缠态；这些纠缠态由相关不对易 $\tau$ 作用于 Hartree–Fock 行列式而生成。请注意，在给定算符块中（具有预先选定的簇算符 $\tau$），只保留那些能够生成至少一个三重激发次级激发子空间函数的 $\sigma$ 算符。

**III. 结果：**

COMPASS 已实现与 qiskit-nature 的接口[27]，可从 PySCF[28] 导入单电子和双电子积分。本研究中的所有计算均采用 STO-3G 基组[29]，并直接将自旋轨道映射为量子比特。我们使用 Jordan–Wigner 变换[30] 将二次量子化算符编码为量子比特算符。在所有计算中，我们均选择 L-BFGS-B[31,32]优化器进行经典优化。此外，我们将量子比特初始化为 Hartree–Fock 参考态，并将试探态的各个参数初始化为通过最小化式 8（和式 6）的能量泛函所得的优化值通过最小化式 8（和式 6）的能量泛函得到的值。

迄今为止，在开发过程中通常使用的 $\sigma$ 算符都包含其中所有可能的自旋和空间非限制项，但在实际实现中，通过仅保留少数几种特定类型的项，对该列表进行了进一步大幅删减。根据算符库中所采用的 $\sigma$ 算符的不同，考虑了两种彼此不同的情况。具体而言，我们研究了（a） $\sigma$ 的相反自旋（OP）扇区，以及（b） $\sigma$的部分成对（PP）扇区。

OP扇区包含$\sigma$的特定低自旋通道。这意味着激发顶点和散射顶点中的自旋彼此不同。

$$\sigma_{OP} \in \{(\sigma_h)^{a_\alpha u_\beta}_{i_\alpha j_\beta}, (\sigma_h)^{a_\beta u_\alpha}_{i_\beta j_\alpha}; (\sigma_p)^{a_\alpha b_\beta}_{i_\alpha v_\beta}, (\sigma_p)^{a_\beta b_\alpha}_{i_\beta v_\alpha}\} \tag{11}$$

$u$ 和$v$ 是构成 CSO 的空间活性空穴轨道和虚轨道， $\alpha$ 和 $\beta$ 分别表示自旋向上和自旋向下的电子。

$\sigma$ 的 PP 扇区包括：（i）仅源自相同空间轨道的准空穴产生算符（对于 $\sigma_h$）；以及（ii）仅共享相同空间轨道的准粒子产生算符（对于 $\sigma_p$）。

$$\sigma_{PP} \in \{(\sigma_h)^{a_\alpha u_\beta}_{i_\alpha i_\beta}, (\sigma_h)^{a_\beta u_\alpha}_{i_\beta i_\alpha}; (\sigma_p)^{a_\alpha a_\beta}_{i_\alpha v_\beta}, (\sigma_p)^{a_\beta a_\alpha}_{i_\beta v_\alpha}\} \tag{12}$$

无论选择 $\sigma$ 的哪个扇区，构成 CSO 的轨道都仅限于覆盖化学活性区域的轨道。

如前所述，COMPASS 使用两个阈值参数（$\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$），以确保将最主要的簇振幅和散射算符纳入最终试探态。因此，阈值分别为 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 的 COMPASS 计算记作 COMPASS($-log(\varepsilon_1)$ $-log(\varepsilon_2)$)。

**A. 强关联分子的势能曲线上的精度与参数数量：**

为研究 COMPASS 的精度，我们选取了三个具有挑战性的测试案例：$BH$ 单键拉伸的势能面、$H_2O$ 的对称同步单键拉伸，以及线性$BeH_2$。所有情况下，结果均与 UCCSD 进行比较。在所有计算中，与自旋补偿算符对应的振幅均视为相互独立。

单键 $BH$ 的拉伸是评估任何量子多体理论精度时最困难的测试案例之一。由于$B--H$键拉伸时基态与激发态根之间的相互作用，该体系呈现出强分子关联的特征。我们采用 COMPASS 和 UCCSD 对其解离曲线进行建模。BH 由 6 个电子和 12 个自旋轨道组成，希尔伯特空间的总维度为 4096。将 UCCSD 能量曲线绘制为$B--H$间距的函数后可以看出，在各种分子构型下，相对于经典精确的全组态相互作用（FCI）方法，其能量误差为 $\sim 1$ 千卡/摩尔。COMPASS 的 OP 和 PP 两种变体均，

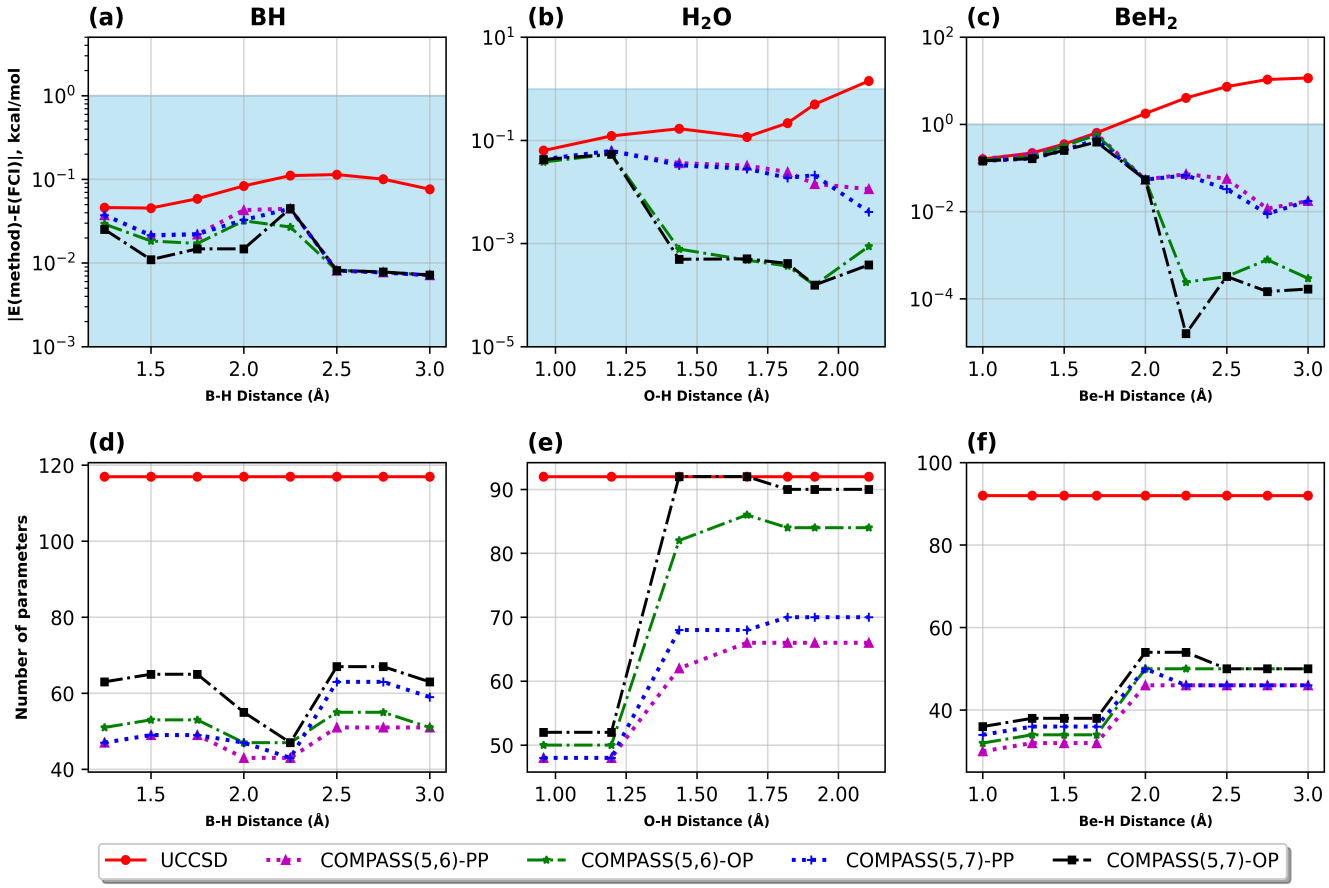



图2： **各种版本的 COMPASS 相对于 FCI 的精度随键长参数的变化：(a)*BH*、(b) $H_2O$和 (c) 线性$BeH_2$。浅蓝色阴影区域表示化学精度（单位：千卡/摩尔）。(d)、(e) 和 (f) 分别估算*BH*、$H_2O$ 和线性$BeH_2$, 沿势能曲线的参数数量。**

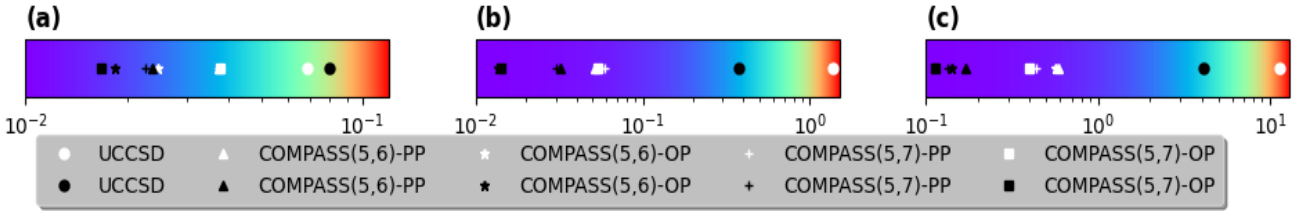



图3： **(a)*BH*、(b) $H_2O$和 (c) 线性$BeH_2$ 模型沿势能曲线的 NPE（白色符号）和平均误差（黑色符号）（单位：千卡/摩尔）。对于$H_2O$，与 UCCSD 相比，NPE 改善了两个数量级；而对于线性$BeH_2$,，COMPASS 的所有变体在 NPE 上均改善了数个数量级，表明它们能够在整个能量曲线上对多体关联效应进行一致的描述。颜色编码的横轴表示 NPE 和平均误差的数量级。**

在整个能量曲面上均优于 UCCSD；尤其是当分子充分拉伸时，精度提升了一个数量级。有趣的是，在键长为 2.5 和 2.75 埃时，采用 OP 变体的 COMPASS(5,7) 需要约 67 个参数；就所需参数数量而言，这在 COMPASS 的各种核构型中是最多的，但仍比 117 个参数少一个数量级（不含组合所采用的自旋互补激发）。各种方案在整个势能曲线上的精度也可从非平行性误差（NPE）和平均误差中直观地看出，如图3(a)所示。

$H_2O$ 在 STO-3G 基组中冻结一个核心空间轨道后，该系统包含 8 个电子和 12 个自旋轨道。在图 2b 中，我们绘制了能量误差相对于

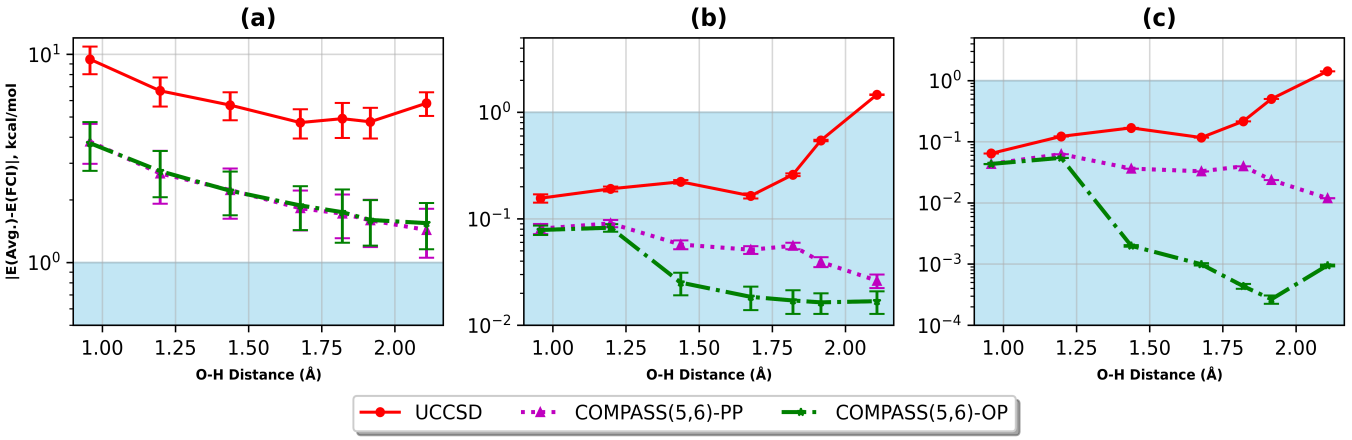



图 4: **在标准差为 $SD$ 的高斯噪声模型下，$H_2O$ ($H-O-H = 104.4776°$) 的精度随键长参数的变化：(a) $SD = 10^{-2}$，(b) $SD = 10^{-3}$，(c) $SD = 10^{-4}$。对于 (b) 和 (c)，COMPASS 预测的平均能量均处于化学精度范围内。对于所有变体，COMPASS 在整个能量曲线上预测的能量精度至少比 UCCSD 高一个数量级，展现了其在噪声环境中的稳健性。每个数据点上的竖线表示基于 100 个独立样本得到的观测能量值的标准差。**

FCI 方法随键长参数变化的关系，同时将 $H-O-H$ 角固定为 104.4776°。UCCSD 试探波函数需要 92 个参数（未合并自旋互补激发），但当键充分拉伸时，其能量误差无法达到化学精度。值得注意的是，采用不同阈值参数的所有 COMPASS 变体都显著优于 UCCSD；在整个能量曲面上，COMPASS 得到的能量值与 FCI 仅相差几个微哈特里。更令人印象深刻的是，为在整个势能曲线上达到这一精度，大多数 COMPASS 变体所选取的参数数量都显著更少：采用 PP 变体的 COMPASS(5,6) 仅需约 66 个参数，从而得到更加紧凑的波函数拟设。在 1.4 Å 以外，OP 变体所需的参数数量高于 PP 变体；然而，这也带来了至少一个数量级的精度提升。与 UCCSD 相比，COMPASS 的总体优越性再次通过 NPE 和平均误差进行衡量，并展示于图 3(b) 中。

在强关联体系中，例如线性 $H-Be-H$ 模型，当我们以对称方式同时拉伸 $Be-H$ 键时，COMPASS 的效果更加显著。由于对称拉伸键会产生强电子关联，UCCSD 的表现不尽理想；当$R_{Be-H} = 1.75$埃以上时，其相对于 FCI 的能量误差超过 1 千卡/摩尔。进一步拉伸键会使误差继续增大，这是强关联的明显特征。与 UCCSD 的结果相比，所有 COMPASS 变体都有显著改进：在较短$R_{Be-H}$键长区域，误差至少降低一个数量级；进一步拉伸键时，误差则降低多个数量级。这一改进同时伴随着参数数量的大幅减少

与 UCCSD 相比，参数数量大幅减少：在最坏情况下，采用 OP 变体的 COMPASS(5,7) 在$R_{Be-H} = 2.00 - 2.25$埃附近使用约 54 个参数，而 UCCSD 需要 92 个参数。事实上，尤其是在 2 埃以上的区域，OP 变体的精度比 PP 变体提高了多个数量级。然而，对于两组不同的 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$，在整个势能曲线上，COMPASS-OP 和 COMPASS-PP 所需的参数数量相近。势能曲线上的极高精度同样通过 NPE 和平均误差来衡量（图3(c)）；与 UCCSD 相比，COMPASS 各变体的这些指标均有明显的两个数量级提升。线性$BeH_2$ 模型的精度和参数数量清楚地展现了 COMPASS 在精简试探态方面的性能，使其适用于强电子关联模拟，并更适合在含噪中等规模量子设备上实现。

**B. 高斯噪声模型下的模拟：**

迄今为止的模拟均假设在理想量子环境中进行无噪声实现。然而，含噪中等规模量子设备并不具备容错能力，因此在实际场景中，需要考虑实现不完美所带来的不确定性。为此，对于在理想量子设置下生成的每组最优参数，我们通过高斯分布模型随机生成 100 个噪声参数样本[33,34]。对于每个参数，该分布以其最优参数值为中心，噪声参数（$\theta_m$）生成如下：

$$\theta_m = exp\Big(-\frac{(\theta-\theta_n)^2}{2(SD)^2}\Big) \tag{13}$$

此处 $\theta_n$ 是参数的最优值，标准差 是标准差。我们考虑三种不同情况：标准差 $=10^{-2}$、标准差 $=10^{-3}$ 和 标准差 $=10^{-4}$。对于不同的标准差，将 100 个样本分别纳入考虑后，我们估算平均能量。

为了估算 COMPASS 在参数实现不精确时的性能，我们选择采用与前文讨论相同的几何参数来研究$H_2O$。我们选取了一组保守的 COMPASS 参数 $\varepsilon_1 = 10^{-5}$, $\varepsilon_2 = 10^{-6}$。在各种噪声强度下，COMPASS 的不同变体似乎都比 UCCSD 更具韧性。在噪声强度较低时（$SD = 10^{-4}$,$SD = 10^{-3}$），在键充分拉伸且强关联占主导的区域，COMPASS 变体的精度显然比 UCCSD 对应方案高出几个数量级（图 4b、c）。只有在噪声相当强（$SD = 10^{-2}$）的情况下，COMPASS 未能达到化学精度，不过其精度仍比 UCCSD 高出约一个数量级。值得注意的是，在这类含噪模拟中，最优参数与噪声本身处于同一数量级，这或许不会妨碍其实际实现。

**IV. 讨论与未来展望：**

作为一种动态的结构化试探波函数，很难对 COMPASS 的资源需求和计算成本进行评论。对于含噪中等规模量子设备，资源需求通常以电路深度和测量次数来衡量。虽然测量次数是决定求解总时间的重要参数，但对于含噪中等规模量子实现而言，电路深度可被视为最重要的指标。需要注意的是，后者决定了该算法能否在相干时间较短的设备上实现。

母体变分量子本征求解器（VQE）算法的局限在于，求得解所需的测量次数很多。COMPASS算法很可能也有同样的缺点，甚至可能更加明显。这主要是由于（a）试探波函数构造（步骤1、2，图1）以及（b）最终试探态的优化。值得注意的是，试探波函数构造只需进行若干次单参数和双参数能量泛函优化。每次此类优化所需的迭代次数都很少，因此涉及的测量也很少。最重要的是，这些能量优化彼此独立，因此可在并行量子架构上进行。随着硬件能力的提升，试探波函数构造过程中测量次数增加所带来的挑战可能有限。然而，由于试探态中包含广义算符，为制备最终态而进行的振幅优化可能比标准UCCSD需要更多步骤，从而导致收敛速度变慢。这主要归因于经典优化器，可采用多种策略加以加速。未来将研究如何开发收敛最快的算法，因为这需要兼顾多个方面。

我们必须指出，COMPASS在概念上与序贯增长拟设（例如ADAPT-VQE[35] ）截然不同。后者根据算符池中各算符对应的单个参数能量梯度来选择算符。另一方面，COMPASS是一种可动态扩展的试探波函数构造协议，无需计算此类能量梯度来选择算符；相反，它通过在并行量子架构上优化单参数和双参数能量泛函，选出“最佳”参数集。定制协议会自动按照能量最优的顺序纳入最重要的簇振幅。由簇算符作用于Hartree–Fock 行列式生成纠缠态后，便可立即施加适当的散射算符。事实证明，这种方法能够构造出显著紧凑且准确的波函数拟设，同时通过不同类别算符之间的隐式可交换性，捕获任意高阶的激发。COMPASS协议会根据所考虑的系统及其相关电子复杂性定制试探态，同时将参数数量保持在最低水平。波函数的紧凑表示使其成为在含噪中等规模量子平台上实现的理想候选方案。

COMPASS 的一项主要优势在于，它能够以并行架构构建波函数拟设，从而使试探波函数构造受到噪声环境的影响显著减小。精度主要由两个可调参数控制。即使对这些参数采取相对保守的选择，针对各种复杂分子系统的数值结果也充分证明，在精度、量子门数量和实现便捷性方面，COMPASS 始终优于 UCCSD。凭借在试探波函数制备过程中高度的量子并行性，以及通过参数化量子电路进行态制备时极低的执行量子门深度，COMPASS 将成为近期量子设备上数字分子模拟极具吸引力的候选方案。

**V. 致谢：**

DM 感谢印度政府提供的总理研究奖学金（PMRF）。SH 感谢印度政府科学与工业研究理事会（CSIR）提供的研究奖学金，DH 则感谢孟买印度理工学院（IIT Bombay）的工业研究与咨询中心（IRCC）提供的研究奖学金。

[1]S. McArdle、S. Endo、A. Aspuru-Guzik、S. C. Benjamin 和 X. Yuan，《量子计算化学》，《现代物理评论》**92**，015003（2020年）。[2]G. Ortiz、J. E. Gubernatis、E. Knill 和 R. Laflamme，《用于费米子模拟的量子算法》，《物理评论A辑》**64**，022319（2001）。[3]J. Tilly、H. Chen、S. Cao、D. Picozzi、K. Setia、Y. Li、E. Grant、L. Wossnig、I. Rungger、G. H. Booth 和 J. Tennyson，《变分量子本征求解器：方法与最佳实践综述》，《物理学报告》**986**，1–128（2022年）。[4]D. S. Abrams 和 S. Lloyd，《在通用量子计算机上模拟多体费米子系统》，《物理评论快报》**79**，2586–2589（1997年）。

[5]D. S. Abrams 和 S. Lloyd，《用于求取本征值和本征向量的指数加速量子算法》，《物理评论快报》**83**，5162–5165（1999年）。[6]D. Halder、V. S. Prasannaa、V. Agarawal 和 R. Maitra，《利用变分制备的参考态进行迭代量子相位估计》，《国际量子化学杂志》**123**，e27021（2023年），https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.27021。[7]H. Wang、S. Kais、A. Aspuru-Guzik 和 M. R. Hoffmann，《用于获取分子系统能谱的量子算法》，Phys. Chem. Chem. Phys.**10**，5388–5393（2008年）。[8]A. Aspuru-Guzik、A. D. Dutoi、P. J. Love 和 M. Head-Gordon，《分子能量的量子计算模拟》，《科学》**309**，1704–1707（2005年），https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1113479。[9]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》，Nature Communications **5**（2014年），10.1038/ncomms5213。[10]J. I. Colless、V. V. Ramasesh、D. Dahlen、M. S. Blok、M. E. Kimchi-Schwartz、J. R. McClean、J. Carter、W. A. de Jong 和 I. Siddiqi，《采用抗差错算法在量子处理器上计算分子光谱》，Phys. Rev. X **8**，011021（2018年）。[11]C. Hempel、C. Maier、J. Romero、J. McClean、T. Monz、H. Shen、P. Jurcevic、B. P. Lanyon、P. Love、R. Babbush、A. Aspuru-Guzik、R. Blatt 和 C. F. Roos，《在囚禁离子量子模拟器上进行量子化学计算》，Phys. Rev. X **8**，031022（2018年）。[12]M. Metcalf、N. P. Bauman、K. Kowalski 和 W. A. de Jong，《利用变分量子本征求解器和双幺正耦合簇方法在量子计算机上实现资源高效的化学计算》，Journal of Chemical Theory and Computation **16**，6165–6175（2020年），PMID：32915568，https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00421。[13]K. Sugisaki、T. Kato、Y. Minato、K. Okuwaki 和 Y. Mochizuki，《采用多参考幺正耦合簇拟设的变分量子本征求解器模拟：铍插入$H_2$分子的C2v准反应路径案例研究》，Phys. Chem. Chem. Phys. **24**，8439–8452（2022年）。[14]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量子实现》，《物理评论A》**95**（2017年），10.1103/physreva.95.020501。[15]J. Romero、R. Babbush、J. R. McClean、C. Hempel、P. J. Love 和 A. Aspuru-Guzik，《使用幺正耦合簇试探态进行分子能量量子计算的策略》，Quantum Science and Technology**4**，014008（2018年）。[16]F. A. Evangelista、G. K.-L. Chan 和 G. E. Scuseria，《通过幺正耦合簇理论对费米子波函数进行精确参数化》，《化学物理杂志》**151**，244112（2019年），https://doi.org/10.1063/1.5133059。[17]I. O. Sokolov、P. K. Barkoutsos、P. J. Ollitrault、D. Greenberg、J. Rice、M. Pistoia 和 I. Tavernelli，《强关联区域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？》，《化学物理杂志》**152**，124107（2020年），https://doi.org/10.1063/1.5141835。[18]A. Anand、P. Schleich、S. Alperin-Lea、P. W. K. Jensen、S. Sim、M. Díaz-Tinoco、J. S. Kottmann、M. Degroote、A. F. Izmaylov 和 A. Aspuru-Guzik，《幺正耦合簇理论的量子计算视角》，Chem. Soc. Rev. **51**，1659–1684（2022年）。[19]H. Nakatsuji，《直接确定密度矩阵的方程》，《物理评论A辑》**14**，41–50（1976年）。[20]M. Nooijen，"多体哈密顿量的本征态能否使用一般二体簇展开精确表示？"《物理评论快报》**84**，2108–2111（2000）。[21]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）。[22]D. Halder、V. S. Prasannaa 和 R. Maitra，"双指数耦合簇理论：幺正适配、在变分量子本征求解器框架中的实现及初步应用"，《化学物理杂志》**157**，174117（2022），https://doi.org/10.1063/5.0114688。[23]R. Maitra、Y. Akinaga 和 T. Nakajima，"一种迭代纳入三重激发的耦合簇理论及其用于激发能和电离势的相关运动方程表述"，《化学物理杂志》**147**，074103（2017），https://doi.org/10.1063/1.4985916。[24]S. Tribedi、A. Chakraborty 和 R. Maitra，"具有隐式三重激发的缀饰耦合簇方法的表述及其在氢键体系中的基准应用"，《化学理论与计算杂志》**16**，6317–6328（2020），pMID: 32794747，https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00736。[25]A. Das 和 B. Chakrabarti，"量子退火及相关优化方法"，Quantum Annealing and Related Optimization Methods，A. Das 和 B.K. Chakrabarti 编。2005年 XIV，378 页，124 幅插图。也可在线获取。ISBN 3-540-27987-3。柏林：Springer，2005年。（2005年）。[26]Y. Fan、C. Cao、X. Xu、Z. Li、D. Lv 和 M.-H. Yung，"通过能量排序降低幺正耦合簇拟设的量子线路深度"，（2021年）。[27]H. Abraham 等，"Qiskit：用于量子计算的开源框架"，（2021年）。[28]Q. Sun、T. C. Berkelbach、N. S. Blunt、G. H. Booth、S. Guo、Z. Li、J. Liu、J. D. McClain、E. R. Sayfutyarova、S. Sharma、S. Wouters 和 G. K.-L. Chan，"PySCF：基于 Python 的化学模拟框架"，WIREs Computational Molecular Science **8**，e1340（2018年），https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/wcms.1340。[29]W. J. Hehre、R. F. Stewart 和 J. A. Pople，"自洽分子轨道方法。一、使用高斯展开表示斯莱特型原子轨道"，《化学物理杂志》**51**，2657–2664（1969），https://doi.org/10.1063/1.1672392。[30]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"，《化学物理杂志》**137**，224109（2012），https://doi.org/10.1063/1.4768229。[31]J. L. Morales，"有限内存 BFGS 方法的数值研究"，Applied Mathematics Letters **15**，481–487（2002）。[32]R. H. Byrd、P. Lu、J. Nocedal 和 C. Zhu，"一种用于有界约束优化的有限内存算法"，SIAM Journal on Scientific Computing **16**，1190–1208（1995），https://doi.org/10.1137/0916069。[33]O. R. Meitei、B. T. Gard、G. S. Barron、D. P. Pappas、S. E. Economou、E. Barnes 和 N. J. Mayhall，"用于快速变分量子本征求解器模拟的无门态制备"，npj Quantum Information **7**，155（2021年）。[34]N. H. Stair 和 F. A. Evangelista，"使用投影量子本征求解器模拟多体系统"，PRX Quantum**2**，030301（2021年）。[35]H. R. Grimsley、S. E. Economou、E. Barnes 和 N. J. Mayhall，"用于在量子计算机上进行精确分子模拟的自适应变分算法"，Nature Communications **10**（2019年），10.1038/s41467-019-10988-2。