arXiv:2303.00445v2 [quant-ph] 2 Mar 2023

针对氯化氢分子基态制备的噪声中等规模量子误差缓解策略基准测试

Tim Weaving、[1] Alexis Ralli、[1] William M. Kirby、[2] Peter J. Love、[2,3] Sauro Succi、[4,5,6] 和 Peter V. Coveney[1,7,8]

[1] *Centre for Computational Science, Department of Chemistry,University College London, WC1H 0AJ, United Kingdom*[2] *Department of Physics and Astronomy, Tufts University, Medford, MA 02155, USA*[3] *Computational Science Initiative, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA*[4] *Center for Life Nano-Neuro Science @ La Sapienza,Italian Institute of Technology, 00161 Roma, Italy*[5] *Department of Mechanical Engineering, University College London, WC1E 7JE, United Kingdom*[6] *Department of Physics, Harvard University, Cambridge, MA 02138, USA*
[7] *Advanced Research Computing Centre, University College London, WC1H 0AJ, United Kingdom*
[8] *Informatics Institute, University of Amsterdam, Amsterdam, 1098 XH, Netherlands*（日期：2023年3月3日）

由于存在诸多限制，包括受限的量子比特拓扑结构、较短的相干时间以及高得令人望而却步的噪声底限，现有噪声中等规模量子硬件上进行的量子化学实验鲜有达到化学精度这一高标准，即能量误差控制在全组态相互作用结果的 1.6 毫哈特里以内。若要有望达到这一目标，我们必须将当代资源缩减技术与一流的误差缓解方法结合起来；具体而言，我们将量子比特裁剪和上下文子空间变分量子本征求解器，与多种误差缓解策略相结合，包括测量误差缓解、对称性验证、零噪声外推和双态纯化。我们以制备氯化氢分子的基态为测试对象，在一组由八台 27 量子比特 IBM Falcon 系列量子处理器组成的设备上，对这些策略进行了基准测试。

I. 引言

我们正处于噪声中等规模量子（NISQ）计算时代，其特点是面临诸多障碍，包括受限的量子比特拓扑结构、较短的相干时间以及不完美的量子门；这些因素共同限制了现有或近期可用量子设备所能实现的目标。因此，量子误差缓解（QEM）技术的发展成为一项必要的研究工作，旨在从 NISQ 机器的原始输出中提取可用数据。

已有大量技术被提出，用以利用 NISQ 设备中噪声的各种属性。有些方法会评估一组克利福德电路（可通过经典计算高效模拟），以缓解测量误差 [1, 2]；另一些则采用基于学习的方法，旨在表征噪声模型 [3–5]。其他方法通过随机重新编译量子电路 [6–8]，对噪声的影响取平均；或者依据噪声的特性及其在放大过程中的行为进行预测 [6–12]。还有一些技术利用问题特定属性（例如已知的对称性）来识别并丢弃无效结果 [13–15]；此外，还有基于纯化的方法，旨在增强硬件中制备的含噪状态中的某种纯态成分 [16–20]。关于量子误差缓解文献的全面综述，请参阅 Endo 等人 [21] 和 Cai 等人 [22] 的著作；关于量子计算中的噪声源，则请参阅 Resch 与 Karpuzcu [23]。

虽然量子误差缓解已使人们能够从含噪中等规模量子计算机中取得一定程度的可用结果，但不少研究指出，量子误差缓解可能受到一些根本性限制的制约 [24–26]。鉴于此，目前尚不清楚仅凭量子误差缓解能否实现“量子优势”；要在实践中实现这一目标，我们或许仍需要部分纠错的量子计算机。

在本研究中，我们着重关注适用于NISQ时代的可扩展量子误差缓解技术。因此，我们对以下方法进行了基准测试：

1. 测量误差缓解（MEM）- IV B 2. 非$\mathbb{Z}_2$ 对称性验证（SV）- IVC 3. 零噪声外推（ZNE）- IV D 4. 双态纯化（DSP）- IV E 5. 应用于双态纯化（DSP）的层析纯化（TP）

	量误差缓解	对称性验证	零噪声外推	双态纯化	层析纯化
测量误差缓		✓	✓	✓	✗
SV	✓		✓	✗	✗
ZNE	✓	✓		✓	✗
DSP	✓	✗	✓		✓
TP	✗	✗	✗	✓	

图 1： 本研究所考察的误差缓解技术的兼容性矩阵。需要注意的是，原则上，层析纯化与这些技术中的每一种都兼容；然而，由于通过全态层析重构密度矩阵需要测量的基数呈指数增长，因此通常无法扩展。我们认为它与双态纯化兼容，因为只需将其应用于单个辅助量子比特。

包括图 1 中兼容性矩阵所列出的所有可能组合。在固定测量次数预算下，我们旨在确定哪种组合策略最能有效缓解误差，并在一系列 IBM量子硬件上执行。

我们将制备氯化氢分子基态作为这项量子误差缓解基准测试的试验对象，最终目标是以化学精度测量相应的能量（与全组态相互作用结果的误差在 1.6 毫哈特里以内）。迄今为止，在 NISQ 硬件上开展的众多量子化学实验中 [27–49], , 只有少数达到了这一阈值；而在这些实验中，大多数研究的是不同规模的氢链。

II. 硬件

IBM Quantum 硬件配备了通用门集 {CNOT门 R_z, X, $\sqrt{X}$}；撰写本文时，我们可使用八台 27 量子比特的 Falcon 系列量子处理器。从门误差和相干性的角度来看，这些设备是目前可通过 IBM Quantum 使用的最可靠设备，且具有最高的量子体积（QV） [23, 50]；表 I 展示了执行我们的 Qiskit Runtime 程序时硬件规格的概况。

评估这些设备质量的一种方法，是考察随着量子比特数量增加时量子态保真度的变化。具体而言，我们将通过图 2 所示的量子电路制备 N量子比特的 Greenberger–Horne–Zeilinger（GHZ）态

$$|\psi_N\rangle = \left(|0\rangle^{\otimes N} + |1\rangle^{\otimes N}\right)/\sqrt{2} \tag{1}$$

并确定其保真度

$$\begin{aligned} f(N) &= |\langle\psi_N^{\text{true}}|\psi_N^{\text{noisy}}\rangle|^2 \\ &= \frac{1}{2}(\sqrt{p_0} + \sqrt{p_1})^2 \end{aligned} \tag{2}$$

其中， ψ_N^{noisy} 是在硬件上制备的含噪态， p_0， p_1 分别是测得全 **0** 态或全 **1** 态的概率。

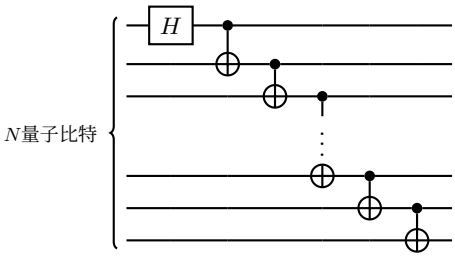


图 2： N量子比特 GHZ电路，由一个 Hadamard门和 $N-1$ 个CNOT门组成。

在图 3 中，我们观察到，随着 GHZ 态制备过程中纳入的量子比特增多，保真度逐渐下降，并在 $N = 22$ 处骤降至接近于零。

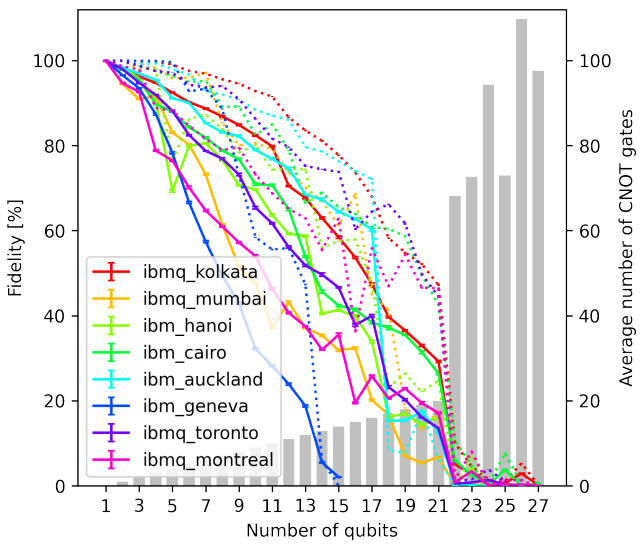


图 3： 制备 GHZ 态时，量子态保真度随量子比特数量增加而衰减；虚线表示经测量误差缓解后的结果。由于存在故障量子比特，我们无法在 *ibm geneva* 上使用超过 15 个量子比特。灰色柱表示制备相应 N量子比特 GHZ 态所需的平均 CNOT 门数量；由于转译器的原因，不同芯片之间的数量有所差异。

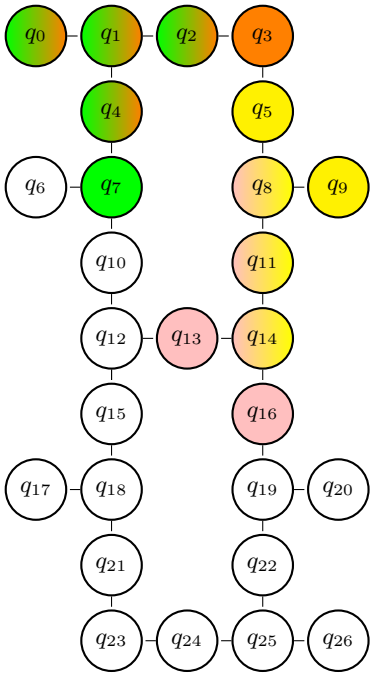


图 4： IBM *Falcon* 系列 27 量子比特芯片的“重六边形”拓扑。对于我们的量子模拟，我们根据门误差和读出误差评分，以确定最优量子比特簇。对于双态纯化，我们需要采用图 11 所示形式的 5量子比特簇，以支持所有可能的读出配置；我们已标出所用的具体簇，详情见表 I

表 I： 执行 Qiskit Runtime 程序时，所选量子比特簇中量子硬件规格的细目。我们列出量子体积（QV）、所选的 5量子比特簇、T1/T2 时间，以及纠缠（CNOT门）、局部（$R_z, X, \sqrt{X}$）和读出操作的量子门时长/错误率。

		相干性		量子门规格		
	量子体积 所选 5量子比特簇类型		时间 [μS]	Type	时间 [nS]	错误 $\times 10^3$
ibmq_montreal	128 {0, 1, 2, 3, 4}	**T1**:	140.92 ± 16.77	**纠缠**:	471.11 ± 78.69	7.85 ± 1.06
		T2:	82.16 ± 39.10	**局部**:	35.56 ± 0.00	0.22 ± 0.03
				读出:	5201.78 ± 0.00	14.08 ± 2.52
ibmq_kolkata	128 {16, 19, 22, 25, 20}	**T1**:	150.92 ± 16.80	**纠缠**:	348.44 ± 177.77	5.14 ± 0.65
		T2:	135.59 ± 66.36	**局部**:	35.56 ± 0.00	0.17 ± 0.04
				读出:	675.56 ± 0.00	10.68 ± 1.99
ibmq_mumbai	128 {0, 1, 2, 3, 4}	**T1**:	129.80 ± 28.12	**纠缠**:	556.44 ± 136.77	8.63 ± 2.20
		T2:	104.20 ± 69.62	**局部**:	35.56 ± 0.00	0.31 ± 0.17
				读出:	3552.00 ± 0.00	18.24 ± 0.91
ibm_hanoi	64 {0, 1, 4, 7, 2}	**T1**:	135.29 ± 54.61	**纠缠**:	270.67 ± 59.21	6.99 ± 2.65
		T2:	174.89 ± 83.31	**局部**:	32.00 ± 0.00	0.21 ± 0.10
				读出:	817.78 ± 0.00	8.94 ± 1.59
IBM_Cairo	64 {16, 14, 11, 8, 13}	**T1**:	95.59 ± 37.85	**纠缠**:	462.22 ± 296.50	9.17 ± 4.30
		T2:	92.76 ± 69.45	**局部**:	24.89 ± 0.00	0.22 ± 0.06
				读出:	732.44 ± 0.00	20.86 ± 11.74
ibm_auckland	64 {16, 14, 11, 8, 13}	**T1**:	162.99 ± 73.58	**纠缠**:	376.89 ± 28.61	6.28 ± 1.22
		T2:	123.67 ± 72.80	**局部**:	35.56 ± 0.00	0.23 ± 0.03
				读出:	757.33 ± 0.00	8.30 ± 1.55
IBM Quantum Toronto	32 {9, 8, 11, 14, 5}	**T1**:	113.96 ± 6.53	**纠缠**:	382.22 ± 61.35	7.96 ± 0.83
		T2:	171.38 ± 19.39	**局部**:	35.56 ± 0.00	0.28 ± 0.06
				读出:	5962.67 ± 0.00	12.04 ± 4.30
ibm geneva	32 {9, 8, 11, 14, 5}	**T1**:	311.27 ± 101.19	**纠缠**:	586.67 ± 110.22	3.97 ± 0.31
		T2:	300.56 ± 127.31	**局部**:	38.40 ± 5.69	0.20 ± 0.17
				读出:	1600.00 ± 0.00	30.26 ± 13.08

这是因为根据图 4 所示的芯片拓扑，量子比特之间最长的连通路径长度为 21；超过这一点后，我们就需要执行代价高昂的 SWAP 操作，这会迅速消耗剩余的保真度，这一点从 22 个量子比特起 CNOT门数量的显著跃升中可见一斑。我们还纳入了测量误差缓解对保真度的影响，并注意到在大多数情况下，我们能够恢复约 $10-20\%$ 的保真度。

III. 量子比特约简技术 ES

采用最小 STO-3G 基组时，完整的氯化氢问题包含 20 个量子比特，因此目前还无法在现有量子计算机上直接处理。为了使硬件能够处理我们的问题，我们依次应用了量子比特约化技术：锥化 [51, 52]（第 III A 节）和上下文子空间 [53–55]（第 III B 节），从而得到大幅精简的 3 量子比特哈密顿量

$$H = \sum_i h_i P_i \tag{3}$$

其中我们在表 II 中给出了明确的系数 $h_i \in \mathbb{R}$ 和泡利项 $P_i = q_0^{(i)} \otimes q_1^{(i)} \otimes q_2^{(i)}$。该哈密顿量的精确基态能量与全组态相互作用（FCI）能量相差不到 0.837 毫哈特里（-455.157Ha，使用 PySCF [56]计算）；这个差值几乎是通常所认为的化学精度（1.6 毫哈特里）的一半，不过我们强调，由于此处使用了最小基组，不应期待其与实验测得的能量值一致。减去较大的恒等项后，目标能量为 -2.066 Ha；相对于化学精度，这对应着 0.077% 的误差比率，我们旨在通过量子误差缓解来捕捉这一精度。

由于与本文研究的某些误差缓解技术不兼容，我们未实现任何测量约简策略，例如（逐量子比特）对易分解或幺正算符分区 [57, 58]。相反，我们独立处理每个哈密顿量项，因此期望值估计之间的协方差为零，总方差由此得到：

$$\mathrm{Var}(H) = \sum_i h_i^2 \cdot \mathrm{Var}(P_i); \tag{4}$$

统计分析通过对原始量子测量数据进行自助法来完成。

A. 量子比特裁剪

锥化使我们能够将哈密顿量 $\mathbb{Z}_2$ 对称性映射到不同的量子比特上，从而投影到

它们上，进而降低问题的有效维度。此方法通过识别一组独立的泡利算符 $\mathcal{S} \subset \mathcal{P}_N$ 来实现，使得 $[S,T]=0\ \forall S\in\mathcal{S},\ T\in\mathcal{T}$。我们将其称为对称性生成元，并可使用*Symmer* Python 软件包 [59]高效地识别。假设 $\mathcal{S}$ 中的元素彼此对易（若不对易，则选取其中最大的对易子集），便可执行克利福德旋转，将每个对称性映射到一个不同的量子比特位置，进而投影到相应的稳定子子空间；通过这一过程，可以从哈密顿量中移除 $|\mathcal{S}|$ 个量子比特，同时保持等谱性。

由于这是一个费米子系统，因此可以确定，保留自旋向上/向下宇称至少能减少两个量子比特；在 Jordan-Wigner 映射下，[60] 这些宇称表示为 $S_{\mathrm{up/down}} = Z^{\otimes \mathcal{I}_{\mathrm{up/down}}}$，其中集合 $\mathcal{I}_{\mathrm{up}}$，$\mathcal{I}_{\mathrm{down}}$ 分别标记编码自旋向上（α）和自旋向下（β）电子自旋轨道的量子比特位置。在 Bravyi-Kitaev 映射下，这些自旋宇称算符仍是 $\mathbb{Z}_2$ 对称性（即单个 Pauli 项）[61], ，但其闭合形式不那么方便，因为单个量子比特并不代表各自独立的自旋轨道。对于我们采用的 20 量子比特氯化氢系统表述，其中偶数（奇数）索引编码自旋向上（向下）电子，我们有

$$\begin{aligned} S_{\mathrm{up}} &= ZIZIZIZIZIZIZIZIZIZI, \\ S_{\mathrm{down}} &= IZIZIZIZIZIZIZIZIZIZ. \end{aligned} \tag{5}$$

我们还确定了另外两个 $\mathbb{Z}_2$ 对称性

$$\begin{aligned} S_{\sigma_h} &= IIIIIIIIZZIIIIIIZZII, \\ S_{C_2} &= IIIIIIZZZZIIIIZZZZII, \end{aligned} \tag{6}$$

它们源自非阿贝尔点群 $C_{\infty v}$（所有异核双原子分子都属于该点群）的阿贝尔子群 C_{2v}，该子群由沿分子平面的反射（σ_h 对称性）和旋转 180° 角（C_2 对称性）生成。总之，使用对称性生成集 $\mathcal{S}=\{S_{\sigma_h}, S_{C_2}, S_{\mathrm{up}}, S_{\mathrm{down}}\}$，量子比特裁剪可将量子比特数从 20 减少到 16，同时精确保留能谱。

B. 上下文子空间

锥化利用哈密顿量的物理对称性移除冗余量子比特，而通过对系统施加伪对称性，还可以进一步减少量子比特数。这就是上下文子空间方法 [53–55]，我们将哈密顿量划分为非情境分量和情境分量；前者可以映射为经典优化问题，而后者则通过某种本征值求解算法（变分量子本征求解器、量子相位估计等）得出量子修正。通过在情境哈密顿量上施加非情境对称性来实现量子比特约化，从而确保任何量子修正都与非情境基态构型相一致。

选择要施加哪些非情境对称性并非易事。在这里，我们选取与占主导地位的耦合簇振幅保持对易性的稳定子，从而最大限度地提高上下文子空间中的变分灵活性。采用这一启发式方法，我们能够投影到一个可达到化学精度的三量子比特上下文子空间。表 II 给出了相应哈密顿量的具体细节；其基态能量相对于全构型相互作用能的绝对误差为 0.837 毫哈特里。

量子比特资源的大幅减少可能是由于 CCSD 接近精确结果（我们获得的误差相对于 FCI 为3.403×10^{-8} Ha，比化学精度低五个数量级），因为在最小 STO-3G 基组中只有两个未占据自旋轨道，因此不可能产生高于双激发的激发。

索引	q_0 q_1 q_2	系数	索引	q_0 q_1 q_2	系数
0	I I I	-453.090742	17	Y Y X门	0.035219
1	I Z Z	0.846721	18	I I X门	-0.015458
2	Z I Z	0.846721	19	I Z X门	0.015458
3	I Z I	0.620754	20	Z I X门	0.015458
4	Z I I	0.620754	21	Z Z X门	-0.015458
5	I I Z	0.393828	22	I X门 X门	-0.009644
6	Z Z I	0.258369	23	I Y Y	-0.009644
7	Z Z Z	0.238049	24	X门 X门	0.009644
8	X门 Z I	-0.061959	25	Z Y Y	0.009644
9	Z X门 I	0.061959	26	X门 I X门	0.009644
10	Z X门 Z	-0.061959	27	X门 Z X门	-0.009644
11	X门 Z Z	0.061959	28	Y I Y	0.009644
12	Y Y I	-0.055599	29	Y Z Y	-0.009644
13	Y Y Z	0.055599	30	I X门 I	0.004504
14	X门 X门 X门	-0.035219	31	I X门 Z	-0.004504
15	X门 Y Y	-0.035219	32	X门 I I	-0.004504
16	Y X门 Y	-0.035219	33	X门 I Z	0.004504

表 II：我们将按系数大小排序的三量子比特上下文子空间HCl 哈密顿量各项，作为本文所研究误差缓解策略的测试平台。

IV. 误差缓解

本节回顾我们通过基准测试所考察的各项量子误差缓解（QEM）技术的技术细节，其结果将在 VE 节中讨论。

A. 估计量

我们将用估计量的语言来描述量子误差缓解技术。假设我们希望研究某个可观测量 O（厄米算符，即 $O^\dagger = O$），并且可以访问一个一般的量子态 ρ；我们希望估计量 Tr(ρO)，但只能

通过有限个量子测量样本 $\mathcal{M}=\{m_i\}_{i=1}^{M}$ 来探测该量子态，其中 $m_i\in\mathbb{Z}_2^N$。我们收集样本并随后将其组合起来，以近似所需可观测量属性的方式，定义了一个估计量 $\mathcal{E}:\mathcal{M}\to\mathbb{R}$；量子误差缓解的目标是构造有效的估计量，以抑制误差并从噪声中提取可用数据。

例如，我们可以为泡利算符 $P\in\mathcal{P}_N$ 的期望值定义一个朴素估计量。给定一个纯量子态 $|\psi\rangle$，我们可以在相容基中从量子设备采样（即与 P 对易的基），并获得本征态 $|m_i\rangle$，使得 $P|m_i\rangle=m_i|m_i\rangle$，其中 $m_i=\pm1$，以估计期望值 $\langle P\rangle_\psi:=\langle\psi|P|\psi\rangle$。原始估计器为

$$\mathcal{E}^P_{\mathrm{RAW}}(\mathcal{M})=\frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M}m_i\to\langle P\rangle_\psi\quad(M\to\infty).\tag{7}$$

由于任意厄米算符都可以分解为 $O=\sum_P o_P P$，其中 $o_P\in\mathbb{R}$，因此我们可以利用线性性，将估计量扩展到完整的可观测量：

$$\mathcal{E}_{\mathrm{RAW}}=\sum_P o_P\mathcal{E}^P_{\mathrm{RAW}},\tag{8}$$

这将作为我们量子误差缓解基准的基线。

我们将使用以下指标来评估量子误差缓解技术的效果：

$$\begin{aligned}\mathrm{var}(\mathcal{E})&=\mathbb{E}(\mathcal{E}^2)-\mathbb{E}(\mathcal{E})^2\\ \mathrm{bias}(\mathcal{E})&=\mathbb{E}(\mathcal{E}-\langle O\rangle_\psi)\end{aligned}\tag{9}$$

以及相关量

$$\begin{aligned}\mathrm{MSE}(\mathcal{E})&=\mathbb{E}\Big((\mathcal{E}-\langle O\rangle_\psi)^2\Big)\\ &=\mathrm{var}(\mathcal{E})+\mathrm{bias}(\mathcal{E})^2,\end{aligned}\tag{10}$$

或均方误差。令 $O=H$ 和 $|\psi\rangle$ 为 H的基态，我们的目标是近似$\mathbb{E}(\mathcal{E})\approx\langle\psi|H|\psi\rangle=\langle H\rangle_\psi=E_{\mathrm{FCI}}$。量子误差缓解的目标是尽可能降低偏差（理想情况下，使其处于化学精度阈值以内，即 |偏差($\mathcal{E}_{\mathrm{QEM}}$)| <1.6毫哈特里），同时力求避免方差大幅增加。

虽然最好对每个量子模拟运行多个实例，以评估 $\mathbb{E}(\mathcal{E})$，但考虑到生成每个能量估计所需的时间，这并不可行。因此，我们依赖统计工具自助法；该方法将在附录 A 中进一步介绍，通过对经验测量结果进行重采样来生成数据。

B. 测量误差缓解

测量误差缓解（MEM）旨在表征量子实验 [1] 的读出阶段所产生的误差；它将态制备本身视为黑箱，不考虑测量前发生的误差。

一种朴素且不可扩展的测量误差缓解方法，是分别制备并测量每个 2^N 基态；给定某个满足 $\boldsymbol{b}_i\in\mathbb{Z}_2^N$ 的 $|\boldsymbol{b}_i\rangle$，我们进行测量，以获得二进制结果的噪声分布$|\mu^{(i)}{}_{\text{带噪}}\rangle=\sum_j p_{i,\,j}|\boldsymbol{b}_j\rangle$ 其中 $p_{i,\,j}=\langle\boldsymbol{b}_i|A|\boldsymbol{b}_j\rangle$ 表示制备状态 $|\boldsymbol{b}_i\rangle$ 并测量$|\boldsymbol{b}_j\rangle$的概率。双随机矩阵 $A=\sum_{i,\,j}p_{i,\,j}|\boldsymbol{b}_j\rangle\langle\boldsymbol{b}_i|$称为分配矩阵（或转移矩阵），是该技术的核心。

现在，假设我们希望实现一个具有无噪声测量输出 $|\mu_{\mathrm{ideal}}\rangle=\sum_i m_i|\boldsymbol{b}_i\rangle$ 的量子电路；由于$A|\boldsymbol{b}_i\rangle=|\mu^{(i)}{}_{\text{有噪声}}\rangle$, 根据线性性可得

$$A|\mu_{\mathrm{ideal}}\rangle=\sum_i m_i|\mu^{(i)}_{\mathrm{noisy}}\rangle=:|\mu_{\mathrm{noisy}}\rangle.\tag{11}$$

更实际地说，我们实际能够获得的是 $|\mu_{\mathrm{noisy}}\rangle$，即某次量子实验的输出。因此，通过求逆分配矩阵，我们得到测量误差缓解分布$|\mu_{\mathrm{ideal}}\rangle=A^{-1}|\mu_{\mathrm{noisy}}\rangle$。

按照目前的形式，对于大量量子比特，将无法构造分配矩阵。Nation等人 [2] 提出的“张量化”方法旨在评估逐量子比特的测量分配误差，即计算量子比特 k 被错误翻转的概率 p_k $|0\rangle\rightleftharpoons|1\rangle$。此过程的单量子比特分配矩阵为

$$A^{(k)}=\begin{array}{c}\\ \langle0|\\ \langle1|\end{array}\!\!\begin{array}{c}\begin{array}{cc}|0\rangle & |1\rangle\end{array}\\ \begin{bmatrix}1-p_k & p_k\\ p_k & 1-p_k\end{bmatrix}\end{array}\tag{12}$$

随后，我们通过对相关单量子比特跃迁取乘积，重构完整的 N 量子比特赋值错误概率

$$A_{i,j}\approx\prod_{k=0}^{N-1}A^{(k)}_{(\boldsymbol{b}_i)_k,(\boldsymbol{b}_j)_k}.\tag{13}$$

这一表达式对读出误差的特性作出了一些强假设，尤其是假设这些误差主要是不相关的。在 IBM Quantum 硬件上，Nation等人发现这是一个合理的假设（使用 *ibmq kolkata*），在将读出脉冲幅度从其优化值 [2] 提高并诱导出相关性之前，与完整的测量校准相比，这种张量化方法观察到的差异很小。

用单量子比特读出误差（13）表示 A，只需进行 $2N$ 次量子实验，而完整的测量校准则需要 2^N。此外，其形式尤其便于应用无矩阵迭代线性代数技术 [62]。通过 Nationet al. 的研究开发的 Python 软件包 *mthree*

已集成到 Qiskit 中；我们在量子误差缓解基准测试中使用了该软件包，它也是本文介绍的唯一一种我们没有自行实现的技术。在图 5 中，我们展示了在 $ibmqkolkata$ 上进行 21 量子比特 GHZ 制备过程时，测量分布在测量误差缓解前后的变化。回顾图 3，我们观察到 GHZ 态保真度从 29.3% 提升至 47.5%。图中也能看到 T_1 弛豫的影响：由于前者在能量上更有利，$|\mathbf{0}\rangle$ 态出现的概率明显高于 $|\mathbf{1}\rangle$。

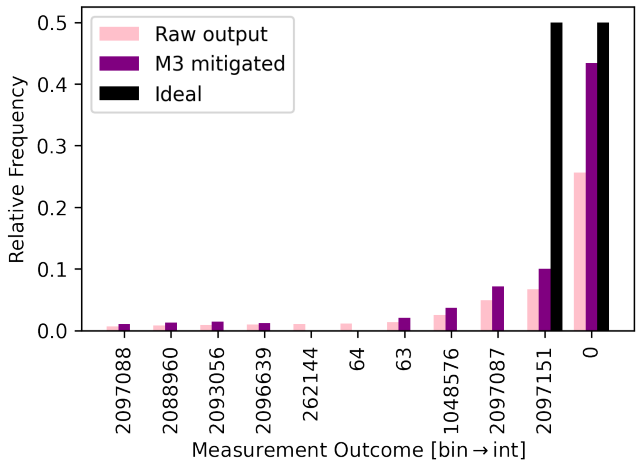


图 5： 在 $ibmq\ kolkata$（无需 SWAP 操作时可实现的最大量子比特数）上使用 2^{15} 次电路采样，比较制备 21 量子比特 GHZ 态时的原始测量分布和测量误差缓解（MEM）测量分布与理想输出的差异。这里只绘出了频率超过 10^{-2} 的测量结果；这些结果分别占原始分布和测量误差缓解分布的 46。8% 和 71。4%。T_1 弛豫导致 $|\mathbf{1}\rangle$ 测量结果的频率降低，而与 $|\mathbf{0}\rangle$ 相比，理想情况下它们出现的概率应均为 50%。

C. 对称性验证

一种成本低廉的误差缓解方法，是利用哈密顿量已知的对称性（通常是 $\mathbb{Z}_2$ 型对称性，即与哈密顿量中各项逐项对易的泡利算符），对量子实验所得的测量二进制串施加稳定子约束；我们将此方法称为对称性验证（SV）[13–15]。另一方面，在第三节中，我们介绍了如何利用这些相同的对称性来约化量子比特，从而大幅降低哈密顿量的维度。这样做之后，我们便无法再利用 $\mathbb{Z}_2$ 对称性对允许的测量结果进行后选择，因为约化后的哈密顿量已将这些对称性抽象掉。不过，仍然存在更一般性质的对称性，它们不必与哈密顿量的每一项分别对易，但与完整的哈密顿量对易。在电子结构领域，这类例子包括（经 Jordan-Wigner 编码的）粒子数和自旋量子数算符

$$S_N = \sum_{i=1}^{N} Z_i, \quad S_z = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}(-1)^i Z_i; \tag{14}$$

请注意，后者与式 (5) 中的自旋向上/向下宇称算符不同。这些并非 $\mathbb{Z}_2$ 对称性，因为它们与哈密顿量中的各个项不对易，因此在上下文子空间中并非平凡；投影过程保持对易关系，因此我们可以使用约化算符

$$\begin{aligned} S_N &= 17\cdot III - IIZ - \frac{1}{2}(IZI + IZZ + ZII + ZIZ), \\ S_z &= \frac{1}{4}(IZI + IZZ - ZII - ZIZ) \end{aligned} \tag{15}$$

在氯化氢的 3 量子比特上下文子空间中进行误差缓解——作为练习，我们建议读者确认这些算符确实与表 II 中各项所描述的哈密顿量对易。这个约化数算符的一个有趣特点是，其中包含原始数算符公式 (14) 中没有的恒等项；其系数表明有多少粒子已被有效地投影出上下文子空间，在本例中为可用的 18 个电子中的 17 个。投影过程中涉及的旋转将约化系统从底层物理系统中抽象出来；然而，这一观察表明，上下文子空间方法或许存在某种自然的解释，这值得在未来研究中进一步探讨。

一个重要之处在于，我们只能缓解与粒子数和自旋算符对易的项所产生的误差；在本例中，这意味着只能处理对角项。由于这些项的系数绝对值最大，因此其中的误差会按比例放大，缓解它们的误差仍能带来显著改善。

给定一组测量 $\{\boldsymbol{b}\}$，我们舍弃所有不符合粒子数和自旋对称性的二进制串 $\boldsymbol{b}\in\mathbb{Z}_2^N$。已知系统中的粒子数为 n，且对于量子数 s（重数 $M=2s+1$），允许的自旋值 $\{s_0,\ldots,s_{M-1}\}$ 满足 $s_i = s-i$，我们要求 $S_N|\boldsymbol{b}\rangle = n|\boldsymbol{b}\rangle$ 和 $S_z|\boldsymbol{b}\rangle = s_i|\boldsymbol{b}\rangle$ 对某个 $i\in\{0,\ldots,M-1\}$成立。我们的氯化氢问题处于单重态构型，因此唯一允许的自旋值为 $s=0$，所以有效的量子测量是 S_z的核中的测量。

该量子误差缓解技术无需额外的相干开销，仅需少量后处理；然而，如表 IV 所示，通过在对角哈密顿量项上施加粒子数和自旋对称性，我们观察到了可观的误差抑制效果。未来工作中，我们拟研究将非阿贝尔点群对称性（见 III A 节）用于误差缓解，尽管目前尚不明确这是否可行。

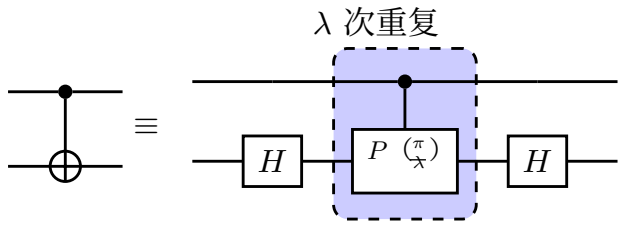
D. 零噪声外推

零噪声外推（ZNE）技术，文献中也称为理查森外推，其原理是可以系统地放大量子测量输出中存在的噪声，在对数据进行外推并推断实验上无法直接触及的“零噪声”点 [6–12] 之前，获得一组噪声逐渐增大的能量估计值。我们的量子电路中有许多放大噪声的方法：有些通过在时间上拉伸门来连续地实现，这需要对硬件进行脉冲级控制；另一些则采用离散方法，或插入复杂度不断增加的恒等块（例如酉折叠），或用目标门的根之乘积来替代目标门。

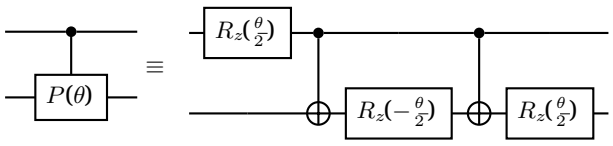
我们在此采用后一种方法。给定一个量子电路 U、其中的某个原生门 G 和一个噪声参数 $\lambda \in \mathbb{N}$，我们将把电路中的每个 G 实例替换为等效操作 $\prod_{i=1}^{\lambda} \sqrt[\lambda]{G}$，从而得到一个噪声放大电路 U_λ。可以注意到，$\lambda = 1$ 对应于未经修改的电路，而我们的目标是通过在整数值 $\lambda \in \{1, 2, 3, \dots\}$ 下评估期望值 $E_\lambda = \langle\psi_{\text{ref}}| U_\lambda^\dagger P U_\lambda |\psi_{\text{ref}}\rangle$ 并进行外推，推断出 $\lambda = 0$ 的值。

特别是，我们将取 $G = \text{CNOT}$门，因为如表 I 所示，它是误差的主要来源，误差量级高出一个数量级。为了将CNOT门分解为其基本组成部分，我们定义双量子比特门

$$\begin{aligned} \text{CPhase}(\theta) &= \frac{1}{2}\left[(1+Z)\otimes I + (1-Z)\otimes P(\theta)\right] \\ &= \begin{bmatrix} I & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & P(\theta) \end{bmatrix} \end{aligned} \tag{16}$$



(a) 每个 CNOT门都可以在电路中替换为其根的乘积，即 $\sqrt[\lambda]{\text{C}}$NOT $= H_1$受控相位门$(\frac{\pi}{\lambda})H_1$。



(b) 由于 IBM 硬件将 CNOT门作为其原生纠缠门，**(a)** 的受控相位门分解会被转译在执行时还原为 CNOT门。

图 6： 用于零噪声外推的噪声放大方法。给定噪声放大因子 $\lambda \in \mathbb{N}$，每个 CNOT门都会替换为 2λ 个CNOT门、3λ 个单量子比特 Z旋转和两个 Hadamard 门。

其中 $P(\theta) := e^{i\theta/2} R_z(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\theta} \end{bmatrix}$，并注意到 CNOT门 $= H_1 \cdot$受控相位门$(\pi) \cdot H_1$。换言之，作用于目标量子比特的 Hadamard 门可将 CNOT门对角化，因此

$$\sqrt[\lambda]{\text{CNOT}} = H_1 \cdot \text{CPhase}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \cdot H_1. \tag{17}$$

受控非门根乘积分解以量子电路形式给出，如图6 **(a)** 所示。在量子计算机上实施零噪声外推时，必须注意哪些门是该设备的原生门，并应避免进行量子电路优化，

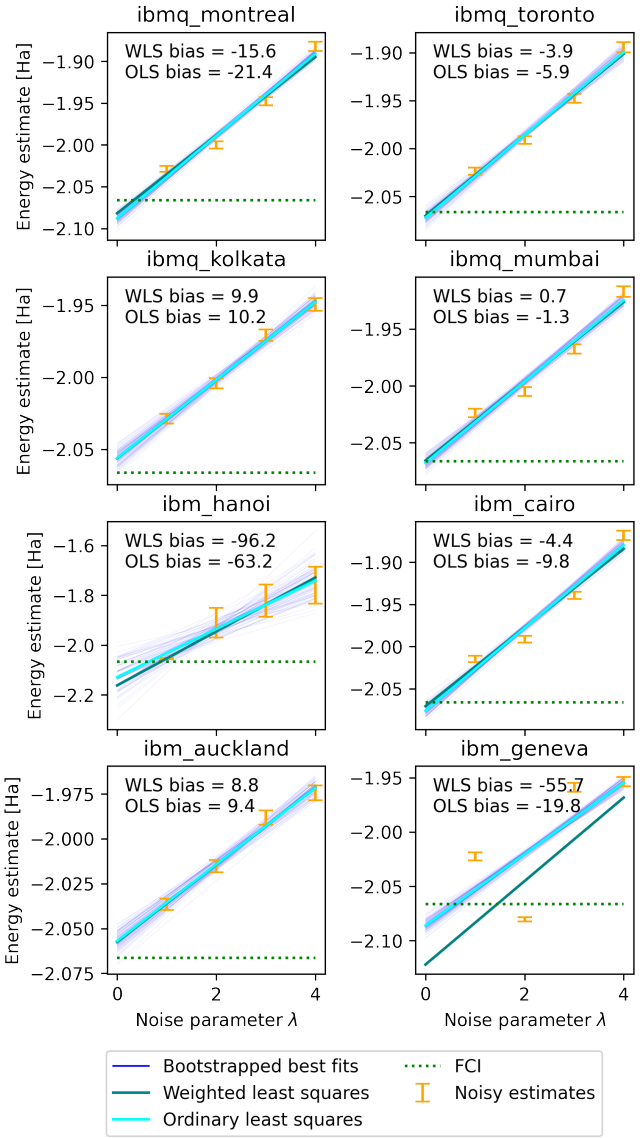


图 7： 对氯化氢问题进行零噪声外推，并比较加权最小二乘、普通最小二乘以及可能的自助法拟合。所有含噪估计均经过测量误差缓解和对称性验证。

因为这可能导致噪声以不可预测的方式缩放。例如，正如第二节所述，CNOT门实际上是IBM Quantum系统中的原生纠缠门；因此，CPhase操作将在执行时被转译为由CNOT门和 R_z 门构成的形式，其分解如图6（**b**）所示。如果不加以谨慎控制，这些因素可能会严重破坏零噪声外推。

对于我们具体的 ZNE 实现，我们假设各个经噪声放大的估计值已通过估计量 $\mathcal{E}_\lambda$ 获得，因此 $E_\lambda = \mathbb{E}(\mathcal{E}_\lambda)$，而此前可能已经应用了其他 QEM 策略。随后，我们将计算$\lambda \in \{1,2,3,4\}$ 的估计值，然后使用权重为 $w_\lambda = 1/\mathrm{var}(\mathcal{E}_\lambda)$ 的加权最小二乘（WLS）回归，以推断“零噪声”估计值 $\mathcal{E}_{\mathrm{ZNE}} = E_0$。这会降低外推中变化幅度较大点的影响；在图 7 中，我们将 WLS 与普通最小二乘（OLS）以及通过自助法获得的一组可能的 ZNE 曲线进行了比较。我们注意到，这种回归方法使我们能够通过决定系数（即 R^2 值）量化外推的成功程度，该系数表示为残差平方和与总平方和之比 [63]。除两种情况外，WLS 均产生了最小的偏差：$ibm\ hanoi$ 和$ibm\ geneva$。前者在 $\lambda = 1$ 处有一个低方差、低偏差的点，该点钳制了外推结果，而噪声较大的估计值则发生剧烈变化；后者则在 $\lambda = 2$ 处出现了一个低方差但负偏差的点，导致外推失败。

E. 双态纯化

基于纯化的误差缓解技术基于这样一个事实：在量子计算中，我们通常希望制备某个纯态 $|\psi_0\rangle$，而实际上，在含噪量子硬件上制备出来的却是某个混合态

$$\rho = \sum_{i=0}^{2^N-1} \lambda_i \rho_i \tag{18}$$

其中 $\rho_i = |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$，并且我们假设对于 $i < j$，$\lambda_i > \lambda_j$。基于纯化的方法所利用的核心观察是

$$\rho^M / \operatorname{Tr}(\rho^M) \to \rho_0 \quad (M \to \infty), \tag{19}$$

且收敛速度呈指数级。这正是虚拟蒸馏 [16], 的具体形式：制备 M 个混合态 ρ 副本，分别置于互不重叠的量子寄存器中，并通过施加循环移位算子使它们形成乘积态。然而，这种置换电路代价高昂，不适用于近期应用；我们在此研究的误差缓解技术——双态纯化 （DSP），在文献中也称为回波验证 [22] ——与之密切相关，但实现成本可能大幅降低。尽管该技术最初是在量子相位估计（QPE） [17], 的背景下提出的，随后被扩展至NISQ时代 [18, 20]。这种方法的基本思路是制备某个量子态，进行中间读出，然后对量子电路执行反计算，最后后选择测量结果为零的情况；这与二阶虚拟蒸馏（$M = 2$）有些相似，但其量子态

$$(\rho\bar{\rho} + \bar{\rho}\rho)/2\mathrm{Tr}\,(\rho\bar{\rho}) \tag{20}$$

而非式 (19) 中给出的形式 [20]。

现在我们明确说明实现双态纯化（DSP）所需遵循的步骤。设有一个泡利算符 $P \in \mathcal{P}_N$，我们希望计算它相对于一个 N 量子比特态 $|\psi\rangle = U|\mathbf{0}\rangle$ 的期望值。将 $\mathcal{I}$ 记为非恒等量子比特指标的集合，我们可以找到一个基变换算符 B，使得 $BPB^\dagger = Z_\mathcal{I} = \otimes_{i\in\mathcal{I}} Z_i$ 定义为

$$B_i = \begin{cases} I, & P_i \in \{I, Z\} \\ H, & P_i = X \\ HS, & P_i = Y. \end{cases} \tag{21}$$

现在，我们注意到，对辅助寄存器应用一个以量子比特位置 $i \in \mathcal{I}$ 为控制的 CNOT门所产生的效果。根据表达式

$$\mathrm{CNOT} = \frac{1}{2}\big[(I+Z)\otimes I + (I-Z)\otimes X\big] \tag{22}$$

我们观察到

$$\begin{aligned} \mathrm{CNOT}_{i,a}\big(|\psi\rangle\otimes|0\rangle_a\big) &= \frac{1}{2}\big(|\psi\rangle\otimes|0\rangle_a + Z_i|\psi\rangle\otimes|0\rangle_a + \\ &\qquad |\psi\rangle\otimes|1\rangle_a - Z_i|\psi\rangle\otimes|1\rangle_a\big) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\big(|\psi\rangle\otimes|+\rangle_a + Z_i|\psi\rangle\otimes|-\rangle_a\big). \end{aligned} \tag{23}$$

最后，正如 Huo & Li [20], 所展示的，我们可以逆计算制备 $|\psi\rangle$ 的量子电路 U，并对测量结果 $|\mathbf{0}\rangle$进行后选择；这些结果以概率 $p_\mathbf{0}$出现，从而将辅助寄存器驱动至状态$\frac{1}{\sqrt{2p_0}}\big(|+\rangle_a + \langle\psi|Z_i|\psi\rangle|-\rangle_a\big)$。

现在，我们描述计算期望值 $\langle P\rangle_\psi$的完整过程。首先，将量子电路初始化为状态

$$|\psi_0\rangle = |\mathbf{0}\rangle\otimes|0\rangle_a \tag{24}$$

然后应用幺正算符 U 和作用于某个量子比特子集 $\mathcal{I}$上的基变换B：

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= \big(BU\otimes I\big)|\psi_0\rangle \\ &= BU|\mathbf{0}\rangle\otimes|0\rangle. \end{aligned} \tag{25}$$

现在，我们计算量子比特 $\mathcal{I}$ 的奇偶性，并将其存储在辅助寄存器中：

$$\begin{aligned} |\psi_2\rangle &= \prod_{i\in\mathcal{I}} \mathrm{CNOT}_{i,a}|\psi_1\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(BU|\mathbf{0}\rangle\otimes|+\rangle_a + Z_\mathcal{I}BU|\mathbf{0}\rangle\otimes|-\rangle_a\Big). \end{aligned} \tag{26}$$

对换基和幺正电路进行求逆后，我们得到

$$\begin{aligned}|\psi_3\rangle &= \left(U^\dagger B^\dagger \otimes I\right)|\psi_2\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|\mathbf{0}\rangle \otimes |+\rangle_a + U^\dagger \underbrace{B^\dagger Z_{\mathcal{I}} B}_{=P} U|\mathbf{0}\rangle \otimes |-\rangle_a\Big) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|\mathbf{0}\rangle \otimes |+\rangle_a + U^\dagger P U|\mathbf{0}\rangle \otimes |-\rangle_a\Big).\end{aligned} \tag{27}$$

最后，我们对**0**结果执行投影测量，该测量由投影算符 $P_{\mathbf{0}} = |\mathbf{0}\rangle\langle\mathbf{0}|$实现，其概率为 $p_{\mathbf{0}} = \langle\psi| P_{\mathbf{0}} |\psi\rangle$:

$$\begin{aligned}|\psi_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{p_{\mathbf{0}}}}\left(P_{\mathbf{0}} \otimes I\right)|\psi_3\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2p_{\mathbf{0}}}}\Big(|\mathbf{0}\rangle \otimes |+\rangle_a + |\mathbf{0}\rangle \underbrace{\langle\mathbf{0}| U^\dagger P U|\mathbf{0}\rangle}_{=\langle P\rangle_\psi} \otimes |-\rangle_a\Big) \\ &= |\mathbf{0}\rangle \otimes \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2p_{\mathbf{0}}}}\Big(|+\rangle_a + \langle P\rangle_\psi |-\rangle_a\Big)}_{:=|\phi\rangle_a};\end{aligned} \tag{28}$$

实际上，这种投影测量是通过后选择测量结果为零的情况来实现的。

实际上，我们在辅助量子比特上诱导出了对所需期望值的虚拟计算。正如我们现在将要展示的那样，通过在 X 和 Z 基下测量辅助态 $|\phi\rangle$，可以提取出该量 $\langle P\rangle_\psi$。

利用 $|\phi\rangle$ 的归一化条件，我们可推知

$$p_{\mathbf{0}} = \frac{1 + \langle P\rangle_\psi^2}{2}, \tag{29}$$

我们注意到，该值至少为1–2，这意味着原则上我们最差也应保留从量子硬件获取的样本中的 50%。考察式 (28)，在 X 基下对 $|\phi\rangle$ 态进行采样，会分别以概率 p_0^X 和 p_1^X 得到 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$，由此可得估计量

$$\mathcal{E}^X = p_0^X - p_1^X \approx \frac{1 - \langle P\rangle_\psi^2}{2p_{\mathbf{0}}} = \frac{1 - \langle P\rangle_\psi^2}{1 + \langle P\rangle_\psi^2}. \tag{30}$$

对于辅助量子比特的期望值 $\langle X\rangle_\phi$。

我们也可以用 Z 基表示 $|\phi\rangle$

$$|\phi\rangle = \frac{1}{2\sqrt{p_{\mathbf{0}}}}\Big[\left(1 + \langle P\rangle_\psi\right)|0\rangle_a + \left(1 - \langle P\rangle_\psi\right)|1\rangle_a\Big]; \tag{31}$$

从该态进行采样，我们分别以概率 p_0^Z 和 p_1^Z 获得 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$。由此我们可以推导出

一个估计量

$$\begin{aligned}\mathcal{E}^Z &= p_0^Z - p_1^Z \\ &\approx \frac{1}{4p_{\mathbf{0}}}\Big[\left(1 + \langle P\rangle_\psi\right)^2 - \left(1 - \langle P\rangle_\psi\right)^2\Big] \\ &= \frac{\langle P\rangle_\psi}{p_{\mathbf{0}}} \\ &= \frac{2\langle P\rangle_\psi}{1 + \langle P\rangle_\psi^2}\end{aligned} \tag{32}$$

对于辅助量子比特的期望值 $\langle Z\rangle_\phi$。

最后，通过结合式 (30) 和 (32)，我们可以重构出所需量 $\langle P\rangle_\psi$ 的误差缓解估计量:

$$\mathcal{E}_{\mathrm{DSP}} = \frac{\mathcal{E}^Z}{1 + \mathcal{E}^X}. \tag{33}$$

注意到 $\langle X\rangle_\phi^2 + \langle Z\rangle_\phi^2 \equiv 1$，因此实际上只需使用 Z 基测量*only* 即可重构 $\langle P\rangle_\psi$

$$\langle P\rangle_\psi = \frac{\langle Z\rangle_\phi}{1 + \sqrt{1 - \langle Z\rangle_\phi}}, \tag{34}$$

通过根据式 (32) 建立二次方程并求解即可得到该结果。对 X 基测量进行同样的处理，可得

$$\langle P\rangle_\psi = \pm\sqrt{\frac{1 - \langle X\rangle_\phi}{1 + \langle X\rangle_\phi}}, \tag{35}$$

然而，仅凭这些测量无法确定正确的符号；要指明此处的符号，还需要补充进行 Z 基测量。

还可以注意到，将 $|\phi\rangle$ 用 Y 基表示时

$$\begin{aligned}|\phi\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2p_{\mathbf{0}}}}\Big\{&\Big[\left(1 + \langle P\rangle_\psi\right) - i\left(1 - \langle P\rangle_\psi\right)\Big]|+_i\rangle_a \\ &+\Big[\left(1 + \langle P\rangle_\psi\right) + i\left(1 - \langle P\rangle_\psi\right)\Big]|-_i\rangle_a\Big\},\end{aligned} \tag{36}$$

我们必须有 $\langle Y\rangle_\phi = p_0^Y - p_1^Y = 0$; Huo & Li [20] 也指出了这一点，未来的研究或许可以利用这一事实进一步缓解误差。

在图8中，我们展示了DSP电路。此过程中唯一未被抑制的误差是读出阶段发生的误差，因为误差可能传播到辅助寄存器中，且不会在后续的反计算过程中被抵消。不过，我们还可以采用一个额外技巧：如果量子电路没有误差，那么辅助量子比特的状态必然是纯态。实际情况下，辅助量子比特将由混合态描述

$$\rho = (1 - \epsilon)|\varphi_0\rangle\langle\varphi_0| + \epsilon|\varphi_1\rangle\langle\varphi_1| \tag{37}$$

其中 ϵ是不保真度，我们可以通过量子态层析对其进行完整表征。在X， Y， Z基下测量辅助量子比特，我们可以重构 $\rho = \frac{1}{2}(I+\gamma_X X+\gamma_Y Y+\gamma_Z Z)$，其中 $\gamma_P = \mathrm{Tr}\,(P\rho)$。识别出最大特征值及其对应特征向量 $|\varphi_0\rangle$ 后，我们将其作为无噪声设置下得到的纯态 $|\phi\rangle$ 的近似。Huo & Li [20] 发现，这一额外的量子态层析步骤对于通过双态纯化获得准确结果至关重要。

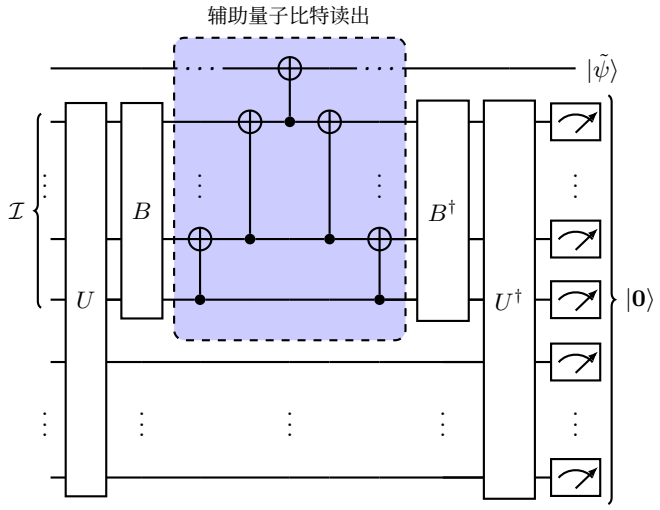


图 8： 双态纯化协议示意图，其中读出连接到单个辅助量子比特， $\mathcal{I}$ 表示所测哈密顿量项中非恒等的量子比特位置。实际上，必须仔细考虑芯片拓扑来构建读出子电路，以避免过度使用 SWAP门；对于 3量子比特 HCl 问题，我们在图 12 中报告了最优读出模块。

此外，根据式 (30)，我们注意到 $\langle X\rangle_\phi \geq 0$，但在实践中，量子实验可能会出现负值。事实上，退极化噪声可能足够强，使得 ρ 对应的特征值占主导，从而产生虚假的期望值，甚至最大程度地违反这一非负约束。考虑到式 (33) 的形式，这会带来相当大的问题，因为可能导致除以零，从而使 $\langle P\rangle_\psi$的期望值估计趋于无穷大。我们通过始终选择具有正 $\langle X\rangle_\phi$的特征值来应对这一问题，即使它并非权重最大的特征值。我们尤其在需要执行昂贵 SWAP门操作的项中观察到了这一现象；对于我们的氯化氢量子电路，这仅涉及换基后的 ZZI 形式的项（详情见第 V B 节），因为这会形成一个由三个 CNOT门构成的闭环，而 IBM 的任何系统都无法直接实现这种结构（图 4 所示的重六边形拓扑中不存在由三个相连量子比特构成的环）。我们还观察到，当$\langle Z\rangle_\phi \approx 0$ 时，层析纯化方法会出现不稳定，此时这一过程可能反而增大误差。因此，我们仅在原始期望值超过某个接近零的阈值时才执行这一额外步骤

否则采用标准的双态纯化结果。

未来工作中一种可能的改进是通过一层 X 门翻转系统寄存器 $|\mathbf{0}\rangle \to |\mathbf{1}\rangle$ 的初始状态，并对**1** 测量结果进行后选择。理论上，这与用 $|\mathbf{0}\rangle$初始化并无不同；然而，T_1 弛豫会使量子比特衰减至能量更有利的 $|0\rangle$ 态（如图 5 所示），从而错误地对无效测量结果进行后选择。翻转初始状态后，我们预计后选择数据中保留的测量结果会更少，但这些结果对应成功运行量子电路的概率应会提高。

V. 基态制备

在进入量子误差缓解基准测试之前，还有几个问题需要进一步考虑。首先，必须确定一个合适的拟设量子电路，使其具有足够的表达能力来实现所需的基态。其次，我们讨论如何将量子电路映射到物理量子比特上，尤其是对于双态纯化，因为应当注意到，将奇偶性计算结果存储在辅助量子比特上会带来额外的量子比特连通性约束。第三，尽管本研究未采用任何采样次数缩减方法，我们仍希望以合理的方式分配测量次数预算，最好能针对各个设备进行调整；这是在转向基准测试结果之前最后要讨论的问题。

A. 试探构造

起初，我们测试了由含 316 项的 CCSD算符导出的非上下文投影试探态[54] 。投影到三量子比特上下文子空间后，得到一个包含 6 项的激发池；通过量子比特自适应变分量子本征求解器，我们从中确定了 4 个能够达到化学精度的算符。尽管与完整的 UCCSD试探相比，电路深度大幅降低，但所得的非上下文投影试探态仍包含 12 个 CNOT门，我们发现这使其难以达到化学精度。

为解决这一问题，我们不再依赖化学直觉，转而追求硬件效率。已知任意三量子比特量子态都可在量子硬件上通过至多 4 个 CNOT门制备 [64]。事实上，我们发现，对于图 9 所示的电子结构问题，只需 2 个 CNOT门即可构造出可表达性足够的三量子比特拟设电路。图 10 展示了基于该拟设进行的无噪声变分量子本征求解器模拟结果，以说明其可表达性。

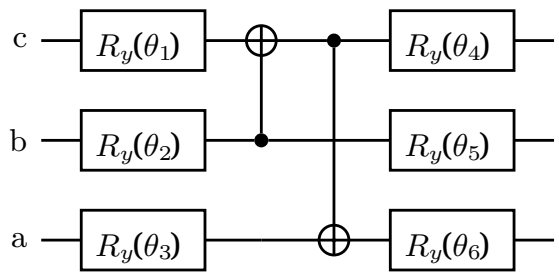


图 9： 氯化氢 HCl 三量子比特上下文子空间的硬件高效拟设；Y旋转门分解为原生门，如 $R_y = \sqrt{X} R_z \sqrt{X}$所示。从图 10 的状态矢量模拟中得到的最优参数化为：$\theta_1 = -0.06492667$，$\theta_2 = 2.89836152$，$\theta_3 = 0.26373807$，$\theta_4 = -0.06709062$ $\theta_5 = 0.01006833$ $\theta_6 = -0.26585046$，，。

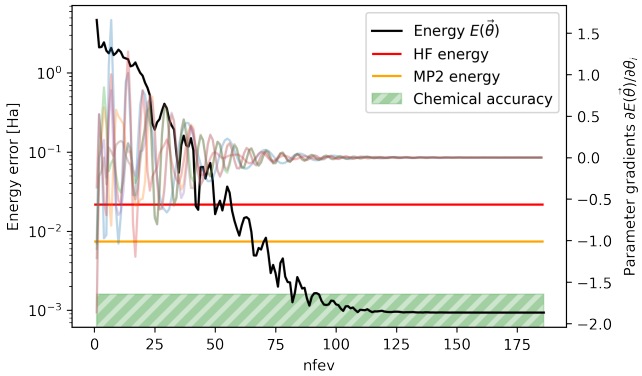


图 10： 在图 9 所示的硬件高效拟设上，对氯化氢分子进行无噪声三量子比特上下文子空间 VQE 模拟。所用的经典优化器为自适应矩估计（Adam），梯度通过参数移位规则计算；结果表明，该拟设具有足够的表达能力，可达到化学精度。

B. 用于 DSP 的辅助量子比特读出映射

双态纯化的主要瓶颈在于辅助量子比特读出步骤。鉴于可用量子系统的拓扑结构有限（图 4），且我们的拟设结构如图 9 所示，因此在不借助 SWAP 操作的情况下，无法实现所有三量子比特 Pauli Z 测量基（IIZ，IZI，IZZ，ZII，ZIZ，ZZI，ZZZ），因为至少有一个测量基总会形成由三个 CNOT门构成的闭环，而硬件无法直接实现这种结构。我们找到了最优读出映射：选取图 11 所示形式的五个量子比特簇，并按照图 12 实现读出，从而确保只有一个测量基需要 SWAP 操作。

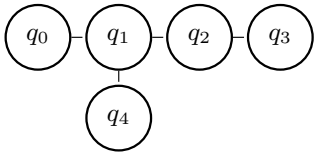


图 11： 为实现双态纯化并支持所有可能测量基下的读出，我们需要使用的五量子比特簇。27量子比特 Falcon 芯片上有 18 个这样的簇（见图 4），我们根据门误差和读出误差选取了最优簇。

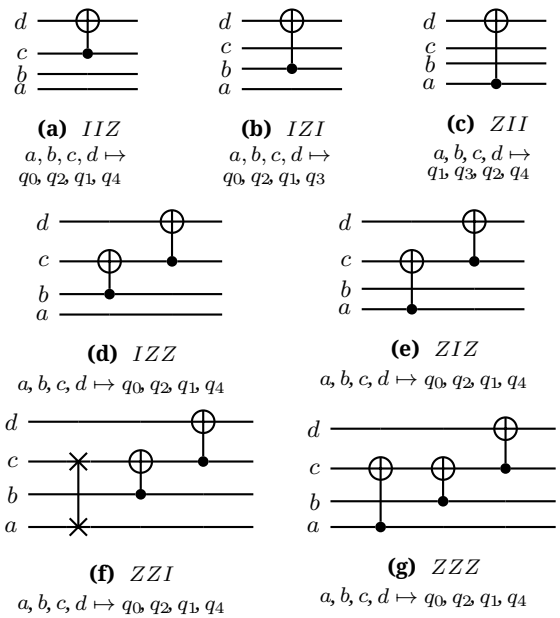


图 12： 给定图 11 所示形式的量子比特簇时的辅助量子比特读出映射。根据图 4 的量子比特拓扑结构和图 9 中拟设的形式（其中量子比特 a、b、c与上述相同，d 为辅助量子比特），我们无法将量子比特 a 和 b 纠缠起来，因为这将形成一个由三个 CNOT 操作构成的闭环，而该闭环无法在可用的量子系统上实现。对于如(f)所示的 ZZI 形式的哈密顿量项，我们通过引入单个 SWAP 操作（在量子电路中表示为 ）来避免这种情况。

C. 测量次数预算分配

为确保比较公平，我们预先设定固定的采样次数预算 B，并根据所采用的组合误差缓解策略进行分配。最优采样次数分配与 $v_P := |h_P|\sqrt{\mathrm{var}(P)}$ 成正比，其中 $\mathrm{var}(P) = 1 - \langle P \rangle_\psi^2$ [65]；然而，由于其依赖于状态，因此只能在量子电路中进行评估。因此，我们将总预算的 0.1%($b = 0.001$) 分配给每个哈密顿量项，以粗略估计其方差，从而据此重新平衡采样次数分配；完成这一步初步步骤后，还剩下 $B' = (1-b)B$ 次采样。例如，定义 $V = \sum_P v_P$ 后，我们允许

1. 零噪声外推（ZNE）：每个泡利项 P 在每个噪声放大因子下进行 $\frac{B'v_P}{\Lambda V}$ 次电路采样，其中 Λ 是能量外推过程中所需的含噪估计数量。2. 双态纯化（DSP）：每个泡利项 P 进行 $\frac{B'v_P}{2V}$ 次电路采样，其中 $_{1\ 2}$ 这一因子源于对辅助量子比特执行X 和 Z 测量。3. 双态纯化+零噪声外推：每个泡利项P 在每个噪声放大因子下进行 $\frac{B'v_P}{2\Lambda V}$ 次电路采样。

由于测量次数预算是固定的，叠加使用多种误差缓解技术可能会导致方差增加，因为分配给单个点估计的测量次数可能会减少。本研究旨在实际评估能量估计中的绝对误差与不确定性之间的这种权衡，这一点已在大量研究中得到指出 [22, 24]。

D. 方法

为了构建氯化氢的分子哈密顿量（键长为 1.341 ˚A），我们首先在 *PySCF* [56] 中使用 STO-3G 基组进行了受限 Hartree-Fock 计算。随后使用 *OpenFermion* 构建二次量子化费米子分子哈密顿量 [66]，并通过 Jordan-Wigner变换 [60]将其映射为泡利算符。然后将其转换为*Symmer* [59] 算符表示，以利用其中包含的锥化和上下文子空间功能；这使量子比特数减少至 3 个，同时在所得的上下文子空间哈密顿量中，相对于全组态相互作用（FCI）的基态能量误差仅为 0.837 毫哈特里；第三节将对此进行更详细的讨论。

我们使用*Qiskit* [67] 构建硬件高效拟设电路，并将每种量子误差缓解（QEM）策略所需的态制备任务编写为*Qiskit Runtime* 程序。我们将这些程序提交至*IBM Quantum* 服务，从而能够以尽可能短的时间获取所有必要的量子电路样本，以缓解噪声漂移的影响。

我们使用 *mthree* [2] 软件包执行测量误差缓解（MEM，IVB节）；对于IV节介绍的其他所有量子误差缓解技术，我们均采用自行编写的实现，具体包括对称性验证（SV，IV C节）、零噪声外推（ZNE，IV D节）和双态纯化（DSP，IV E节），并可选择是否结合层析纯化（TP）。我们使用*statsmodels* [68] 的线性回归功能进行零噪声外推，并通过*multiprocessing* 对每种量子误差缓解技术所需的后处理进行并行化，以便在自助抽样过程中提取更多重采样样本（详情见附录A）。

我们还提供了所有哈密顿量数据、运行时程序脚本、量子实验数据和后处理函数，以帮助读者重现本文结果；这些资料可通过 GitHub [69]获取。

E. 结果

表 IV 报告了我们针对 3量子比特 HCl 问题，在 IBM Quantum 当前可用的每个 27量子比特系统上对整套误差缓解策略进行基准测试的结果，测量次数预算为 $B = 10^6$；组合策略标识符中各量子误差缓解技术（MEM、SV、ZNE、DSP、TP）的排列顺序，表示各方法的应用顺序。表 III 给出了相对于原始估计值计算的平均误差抑制，计算公式如下：

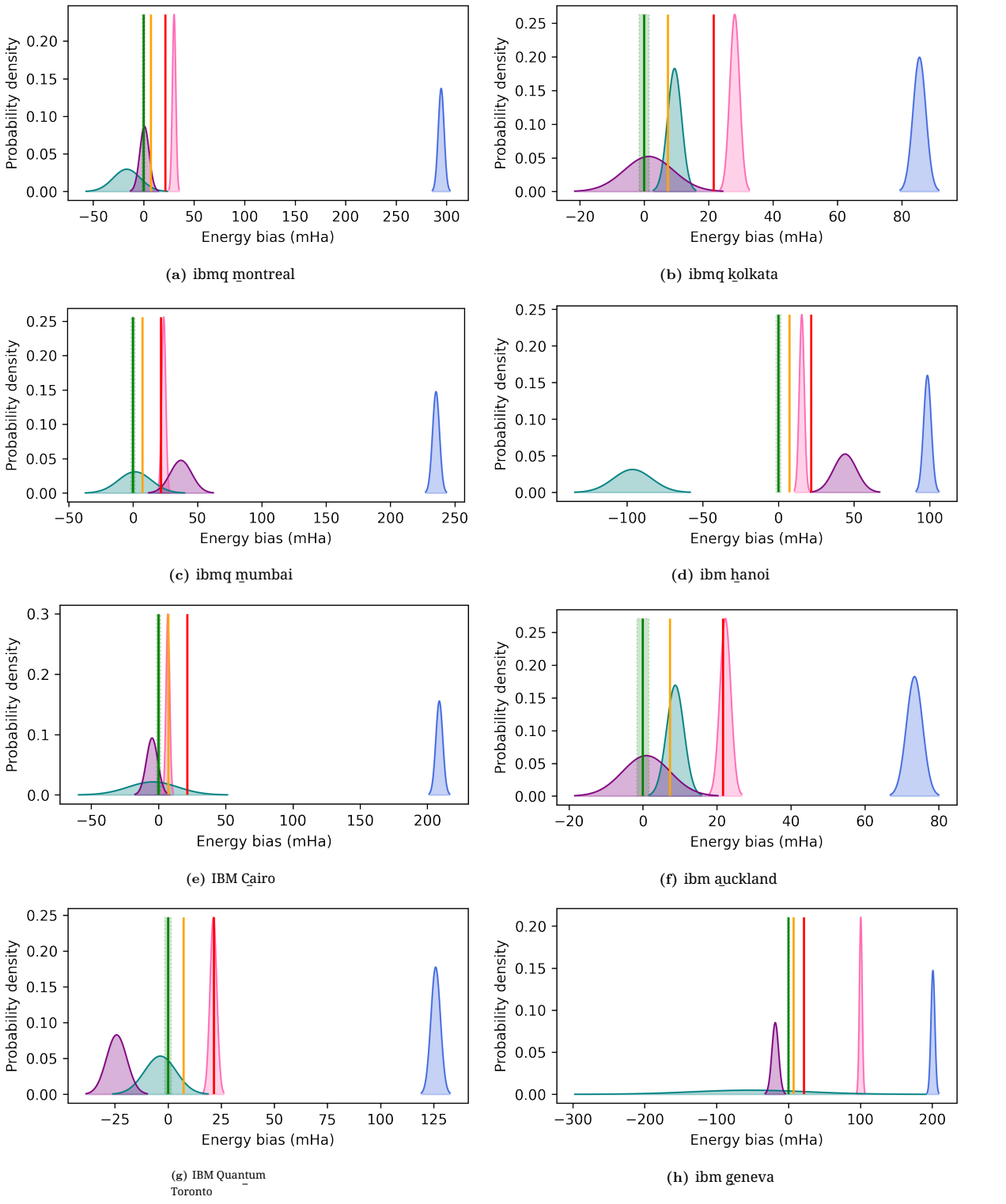
$$\left(1 - \left|\frac{\mathrm{bias}(\mathcal{E}_{\mathrm{QEM}})}{\mathrm{bias}(\mathcal{E}_{\mathrm{RAW}})}\right|\right) \times 100\%, \tag{38}$$

以及在整套系统中标准差的变化量 σ；由于*ibmhanoi* 和*ibm geneva*的表现欠佳（导致图 7 中的 ZNE 失效），因此未将这两个系统纳入统计。当偏差（$\mathcal{E}_{\mathrm{QEM}}$）接近零时，误差抑制率将接近 100%；而接近 0% 的数值则表示相较于原始估计器几乎没有（或完全没有）改善；负的误差抑制值对应于量子误差缓解策

表 III： 在所有 27 量子比特 Falcon IBM Quantum 设备上评估的各项误差缓解策略的平均误差抑制和标准差变化（

不包括 ibm hanoī 和 ibm geneva，因为从图 7 的零噪声外推图和表 IV 中可以看出，这两台设备的表现不佳）。按平均误差抑制从高到低排序。

	误差抑制 [%]		标准差变化			
	Mean	Best	最差	平均	最佳	最差
测量误差缓解+对称性验证						
+ZNE	94.327	99.392	88.101	3.680	1.078	7.207
双态纯化+层析纯化	93.253	99.713	80.793	2.543	1.583	3.833
测量误差缓解+双态纯化						
+TP	92.661	98.601	75.508	2.113	0.789	3.472
测量误差缓解+零噪声外推	87.094	97.877	69.185	7.069	1.202	25.063
测量误差缓解+对称性验证	82.678	96.643	67.108	0.638	0.519	0.758
对称性验证+零噪声外推	79.799	94.938	52.882	4.270	0.385	8.594
MEM	76.505	96.704	65.358	0.669	0.517	0.762
SV	63.577	80.992	33.191	0.748	0.645	0.887
测量误差缓解+双态纯化						
+层析纯化+零噪声外推	59.767	99.758	-98.987	6.738	3.104	8.853
双态纯化+层析纯化						
+ZNE	34.012	95.721	-107.805	7.462	5.593	9.523
ZNE	33.384	52.230	18.303	6.699	0.642	24.689
测量误差缓解+双态纯化						
+ZNE	-10.180	93.343	-238.874	6.779	3.715	8.601
测量误差缓解+双态纯化	-18.002	75.430	-330.030	2.224	1.080	3.440
双态纯化+零噪声外推	-68.019	1.854	-298.966	7.235	5.453	8.989
双态纯化	-76.967	29.366	-393.687	2.620	1.896	3.726



(a) ibmq montreal

(b) ibmq kolkata

(c) ibmq mumbai

(d) ibm hanoi

(e) IBM Cairo

(f) ibm auckland

(g) IBM Quantum Toronto

(h) ibm geneva

图 13： 通过我们的基准测试确定的三种最佳量子误差缓解策略的自助法分布。每个分布的平均能量对应于估计量偏差。请注意，零噪声外推在 *ibm hanoi* 和 *ibm geneva*上失效，具体原因将在第 IV D 节中解释，这也体现了该技术对噪声放大中错误波动的敏感性。

表 IV： 在一系列 IBM Quantum 27量子比特 Falcon 设备上，采用测量次数预算 $B = 10^6$实施各种误差缓解策略时，估计量偏差和标准差 σ （单位为毫哈特里）的比较。各列按平均误差抑制程度从左至右递减排列（详见表 III），原始估计值除外，它仅供参考。请注意以下量子化学误差基准：哈特里–福克 - 21.621毫哈特里，二阶微扰理论 - 7.360毫哈特里，化学精度 - 1.6毫哈特里。

		RAW	MEM+SV+ZNE	DSP+TP	MEM+DSP+TP	MEM+ZNE	MEM+SV	SV+ZNE	MEM	SV	MEM+DSP+TP+ZNE	DSP+TP+ZNE	ZNE	MEM+DSP+ZNE	MEM+DSP	DSP+ZNE	DSP
ibmqmontreal	**偏差 2**		**6.7**	**0.8**	**6.9**	**19.0**	**30.2**	**14.9**	**85.9**	**59.2**	**61.1**	**143.2**	**240.7**	**65.6**	**72.4**	**301.9**	**208.1**
	σ	2.9	13.4	4.6	3.7	16.5	1.7	14.0	2.0	1.9	9.0	18.1	13.5	10.8	4.2	16.8	5.8
ibmq kolkata	**偏差 8**		**9.4**	**1.4**	**3.3**	**1.8**	**28.1**	**40.3**	**28.2**	**57.1**	**8.8**	**10.6**	**65.5**	**93.0**	**37.3**	**144.5**	**88.7**
	σ	2.0	2.2	7.7	6.9	7.4	1.5	1.9	1.5	1.8	17.5	18.2	4.7	17.2	6.9	18.0	7.4
ibmqmumbai	**偏差 23**		**4**	**37.2**	**3.3**		**36.0**	**23.8**	**18.6**	**42.9**	**44.7**	**0.6**	**54.5**	**118.1**	**146.7**	**165.1**	**332.4**	**349.8**
	σ	2.7	12.9	8.4	6.9	12.9	1.6	15.5	1.7	1.7	23.9	25.7	12.7	23.2	6.7	23.8	7.7
ibm auckland	**偏差 7**		**8.7**	**0.9**	**7.1**	**5.8**	**22.3**	**29.1**	**25.4**	**38.1**	**146.1**	**152.6**	**54.2**	**248.8**	**315.8**	**293.0**	**362.5**	
	σ	2.2	2.4	6.5	5.5	2.6	1.5	0.8	1.5	1.7	15.7	15.8	1.4	16.4	6.0	16.5	6.6
IBM Cairo	**偏差 2**		**4.1**		**4.8**	**4.7**	**64.4**	**7.0**	**26.5**	**6.9**	**64.0**	**19.5**	**8.9**	**99.8**	**255.2**	**200.4**	**205.4**	**242.8**
	σ	2.6	18.5	4.2	5.3	64.2	1.3	22.0	1.3	1.9	20.8	18.2	63.3	19.6	5.5	17.5	4.9
ibm hanoi	**偏差 9**		**6.4**	**44.1**	**31.1**	**157.9**	**15.5**	**64.5**	**20.8**	**30.8**	**12.0**	**26.6**	**110.6**	**59.6**	**90.2**	**84.7**	**171.9**	
	σ	2.5	12.7	7.6	7.3	23.8	1.6	12.2	1.7	1.9	21.2	20.1	23.4	21.5	7.2	21.0	7.2
IBM Quantum Toronto	**偏差 1**		**3.6**	**24.2**	**30.8**	**18.8**		**21.4**	**11.0**	**28.6**	**37.9**	**2.3**	**125.6**	**87.7**	**8.4**	**55.0**	**123.6**	**162.4**
	σ	2.2	7.5	4.8	1.8	4.5	1.6	11.5	1.7	1.8	9.9	12.6	7.2	10.3	2.4	12.2	5.0	
ibm geneva	**偏差 2**		**53.0**	**18.4**	**3.6**	**109.5**	**100.6**	**65.9**	**100.6**	**153.7**	**27.8**		**37.9**	**107.2**	**358.7**	**28.0**	**471.2**	**232.3**
	σ	2.7	81.4	4.7	7.8	148.4	1.9	24.3	1.9	2.3	14.6	12.3	60.4	15.2	7.8	16.1	5.5	

这种方法对能量估计产生了不利影响，情况非常糟糕。

测量次数预算产生了$2 < \sigma < 3$毫哈特里的原始标准差，该数值通过自助法程序进行量化（详见附录A）。在图13中，我们绘制了部分表现最佳的量子误差缓解策略的自助法分布，以展示估计器偏差与方差之间在实际应用中的权衡，并与先前的理论分析 [22]进行有价值的比较。

我们观察到，应用测量误差缓解和对称性验证技术能够持续降低估计器偏差和标准差，这可归因于这些方法纠正了读出误差。结合使用时，测量误差缓解+对称性验证策略在实现显著降低偏差的同时，还能以极低的经典开销抑制偏离。

与测量误差缓解和对称性验证不同，零噪声外推和双态纯化技术需要修改量子电路本身；前者将每个CNOT门分解为程序上更复杂的电路模块，后者则需要采用包含额外辅助量子比特的制备—读出—反演结构。可以看出，这两种方法都会增大标准差。

单独使用双态纯化时，表现非常糟糕（事实上，排名最差的四种策略全部基于双态纯化）；但当其与层析纯化结合使用时，便能显著降低偏差，其效果超过了所有其他量子误差缓解策略，在基准测试中也观察到了对辅助量子比特进行层析纯化的依赖性，Huo & Li [20]中也报告了这一点；这是通过双态纯化获得良好结果的关键。需要强调的是，尽管量子态层析通常不具备可扩展性，但这里仅将其应用于单个量子比特，因此不会显著增加所需的测量次数。

我们发现，基于 ZNE 的策略效果不一，具体取决于与之结合使用的其他量子误差缓解技术。在测量误差缓解和对称性验证的基础上应用这些策略后，我们观察到误差抑制效果显著提升，但 $ibm\ hanoi$ 和 $ibm\ geneva$ 除外，这两种情况下外推均告失败（图 7）；不过，标准差也显著增大。另一方面，为了实现双态纯化而对辅助量子比特进行噪声放大，结果并不理想。这些现象可能是相干误差导致噪声放大行为难以预测所致；若采用概率误差抵消，将相干误差转换为非相干误差，或许能改善这一问题，从而更有把握地进行外推 [6]。

VI. 结论

在这项工作中，我们比较了多种量子误差缓解策略，并将其应用于制备

NISQ 硬件上的 HCl分子基态。根据第V E节中的基准测试结果，我们确定了表现最出色的三种混合策略：

- **采用层析纯化的双态纯化（DSP ＋ TP）**可实现显著的误差抑制（平均为 93.253%），但标准差也会增加（平均为原始值的 2.543 倍）；在测量次数预算充足且量子比特连通性良好的情况下，该策略应能稳定地产生准确结果。实施双态纯化需要大幅修改拟设，从而使量子电路深度加倍，但由此引入的误差会得到抑制。进一步叠加测量误差缓解可实现类似程度的误差抑制，尽管标准差的增幅略小（平均为原始值的 2.113 倍）。

- **采用对称性验证的测量误差缓解（MEM ＋ SV）**所需开销极低，同时还能实现可观的误差抑制（平均为 82.678%），并降低标准差（平均为原始值的 0.638 倍）。此外，由于两种技术都仅作用于二进制测量输出，因此无需修改试探电路。对于测量次数预算受限，或量子比特拓扑不支持双态纯化所需读出模块的情况，我们推荐采用该策略。

- **在采用对称性验证的测量误差缓解（MEM ＋ SV ＋ ZNE）基础上实施零噪声外推**会受到许多因素的影响，但若谨慎使用，则可获得出色的结果（当我们排除图 7 中外推失败的情况时，平均误差抑制率为 94.327%）。实现零噪声外推的方法很多，甚至可扩展至脉冲级别。在超导器件上，这可能更为理想，因为它能够对噪声放大进行精细控制。零噪声外推导致标准差增幅最大（平均为原始值的 3.680 倍），因此由于外推中的误差传播，以及我们针对每个期望值评估了多个噪声因子，将需要显著更多的测量次数预算。

如表 I I I 所示，这些策略中的每一种在全套 27 量子比特 IBM Quantum 芯片上均实现了超过 80% 的平均误差抑制。鉴于这些设备上存在的噪声水平（这反映在原始能量估计中），要达到严格的化学精度标准，需要实现 98.783% 的误差抑制。在 DSP+TP 中的八个实例里，有三个实例达到了这一标准（分别位于最高 QV $=128$ 系统$ibmq\ montreal$和$ibmq\ kolkata$，以及 QV$=64$ 系统$ibm\ auckland$上；设备的更多规格见表 I），而 MEM+ SV+ZNE 中有一个实例达到了这一标准（位于 QV$=128$ 系统 $ibmq\ mumbai$上）。需要注意的是，标准差超出了化学精度区域，因此需要增加测量次数预算来应对这一问题。

从本工作给出的实证结果来看，显然，若要从 NISQ 硬件中获得可用结果，我们必须高度依赖量子误差缓解方法。通过在 IBM Quantum 27量子比特 Falcon 处理器上进行基准测试，我们展示了最有效的组合策略，并计划在未来的量子模拟工作中继续采用这些策略。

致谢

T.W. 和 A.R. 感谢 Uni- tary Fund 以及工程与物理科学研究委员会（分别为 EP/S021582/1 和 EP/L015242/1）的支持。T.W. 还感谢 CBKSciCon Ltd.、Atos、Intel 和 Zapata 的支持。W.K. 和 P.J.L. 感谢 NSF STAQ 项目（ PHY-1818914）的支持。W. K. 感谢美国国家科学基金会的资助，资助编号 DGE-1842474。S.S. 谨此感谢“国家高性能计算、大数据与量子计算中心”（Spoke 10, CN00000013）的经费支持。P.V.C. 感谢欧盟委员会对 VECMA（800925）的资助，以及 EPSRC 对 SEAVEA（ EP/W007711/1）的资助。我们通过 CERN 的 IBM Quantum 中心获得了 IBM Quantum 计算机的使用权限；意大利理工学院（IIT）隶属于该中心。我们还要感谢 Quantinuum 的 George Ralli 和 Andrew Tranter、塔夫茨大学的 William Simon 和 Oliver Maupin、IIT 的 Marco Maronese，以及 CERN 的 Michele Grossi 和 Oriel Kiss，他们在本研究的开展过程中提供了宝贵的讨论。

[1] S. Bravyi、S. Sheldon、A. Kandala、D. C. Mckay 和 J. M. Gambetta，《缓解多量子比特实验中的测量误差》，Physical Review A **103**，042605（2021）。[2]P. D. Nation、H. Kang、N. Sundaresan 和 J. M. Gambetta，《量子计算机测量误差的可扩展缓解》，量子计算机，PRX Quantum **2**，040326（2021）。[3] A. Strikis、D. Qin、Y. Chen、S. C. Benjamin 和 Y. Li，《基于学习的量子误差缓解》，PRX Quan- tum **2**，040330（2021）。[4] P. Czarnik、A. Arrasmith、P. J. Coles 和 L. Cincio，《利用 Clifford 量子电路数据进行误差缓解》，Quan-

tum **5**，592（2021）。[5] A. Lowe、M. H. Gordon、P. Czarnik、A. Arrasmith、P. J. Coles 和 L. Cincio，《数据驱动量子误差缓解的统一方法》，Physical Review Research **3**，033098（2021）。[6] K. Temme、S. Bravyi 和 J. M. Gambetta，《短深度量子电路的误差缓解》，Physical Review Letters **119**，180509（2017）。[7] S. Endo、S. C. Benjamin 和 Y. Li，《面向近期应用的实用量子误差缓解》，Physical Review X **8**，031027（2018）。[8] A. Mari、N. Shammah 和 W. J. Zeng，《通过噪声缩放扩展量子概率误差抵消》，Physical Review A **104**，052607（2021）。[9] Y. Li 和 S. C. Benjamin，《结合主动误差最小化的高效变分量子模拟器》，Physical Review X **7**，021050（2017）。[10] A. Kandala、K. Temme、A. D. C´orcoles、A. Mezzacapo、J. M. Chow 和 J. M. Gambetta，《误差缓解拓展了噪声量子处理器的计算能力范围》，Nature **567**，491（2019）。[11] T. Giurgica-Tiron、Y. Hindy、R. LaRose、A. Mari 和 W. J. Zeng，《用于量子误差缓解的数字零噪声外推》，载于 *2020 IEEE International Conference on Quantum Computing and Engineering (QCE)*（IEEE，2020），第 306–316 页。[12] A. He、B. Nachman、W. A. de Jong 和 C. W. Bauer，《通过恒等算符插入进行量子门误差缓解的零噪声外推》，Physical Review A **102**，012426（2020）。[13] X. Bonet-Monroig、R. Sagastizabal、M. Singh 和 T. O'Brien，《通过对称性验证实现低成本误差缓解》，Physical Review A **98**，062339（2018）。[14] S. McArdle、X. Yuan 和 S. Benjamin，《误差缓解的数字量子模拟》，Physical Review Letters **122**，180501（2019）。[15] Z. Cai，《利用对称性展开进行量子误差缓解》，Quantum **5**，548（2021）。[16] W. J. Huggins、S. McArdle、T. E. O'Brien、J. Lee、N. C. Rubin、S. Boixo、K. B. Whaley、R. Babbush 和 J. R. McClean，《用于量子误差缓解的虚拟蒸馏》，Physical Review X**11**，041036（2021）。[17] T. E. O'Brien、S. Polla、N. C. Rubin、W. J. Huggins、S. McArdle、S. Boixo、J. R. McClean 和 R. Babbush，《通过验证相位估计进行误差缓解》，PRX Quantum **2**，020317（2021）。[18] Z. Cai，《基于纯化的高效资源量子误差缓解》，arXiv 预印本（2021），arXiv:2107.07279。[19] P. Czarnik、A. Arrasmith、L. Cincio 和 P. J. Coles，《量子比特高效的误差指数抑制》，arXiv 预印本（2021），arXiv:2102.06056。[20] M. Huo 和 Y. Li，《面向实用量子误差缓解的双态纯化》，Physical Review A **105**，022427（2022）。[21] S. Endo、Z. Cai、S. C. Benjamin 和 X. Yuan，《量子-经典混合算法与量子误差缓解》，Journal of the Physical Society of Japan**90**，032001（2021）。[22] Z. Cai、R. Babbush、S. C. Benja min、S. Endo、W. J. Huggins、Y. Li、J. R. McClean 和 T. E. O'Brien，《量子误差缓解》，arXiv 预印本（2022），arXiv:2210.00921。[23] S. Resch 和 U. R. Karpuzcu，《量子计算机基准测试及量子噪声的影响》puting Surveys (CSUR) **54**, 1 (2021). [24] R. Takagi, S. Endo, S. Minagawa, and M. Gu, 量子误差缓解的基本极限, npj量子信息 **8**, 1 (2022). [25] R. Takagi, H. Tajima, and M. Gu, 量子误差缓解的通用样本下界, arXiv预印本 (2022), arXiv:2208.09178. [26] Y. Quek, D. S. Fran¸ca, S. Khatri, J. J. Meyer, and J. Eisert, 量子误差缓解局限性的指数级更紧界, arXiv预印本 (2022), arXiv:2210.11505.[27] A. Peruzzo, J. McClean, P. Shadbolt, M.-H. Yung, X.-Q. Zhou, P. J. Love, A. Aspuru-Guzik, and 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 (2014). [28] Y. Shen, X. Zhang, S. Zhang, J.-N. Zhang, M.-H. Yung, and K. Kim, 用于模拟分子电子结构的幺正耦合簇量子实现, Physical Review A **95**, 020501 (2017). [29] P. J. J. O'Malley *et al.*, 分子能量的可扩展量子模拟, Physical Review X**6**, 031007 (2016). [30] R. Santagati, J. Wang, A. A. Gentile, S. Paesani, N. Wiebe, J. R. McClean, S. Morley-Short, P. J. Shad- bolt, D. Bonneau, J. W. Silverstone, D. P. Tew, X. Zhou, J. L. O'Brien, and M. G. Thompson, 见证量子模拟哈密顿量谱的本征态, 《科学进展》 **4**, 1 (2018). [31] A. Kandala, A. Mezzacapo, K. Temme, M. Takita, M. Brink, J. M. Chow, and J. M. Gambetta, 用于小分子和量子磁体的高效硬件变分量子本征求解器, Nature **549**, 242 (2017). [32] J. I. Colless, V. V. Ramasesh, D. Dahlen, M. S. Blok, M. E. Kimchi-Schwartz, J. R. McClean, J. Carter, W. A. de Jong, and I. Siddiqi, 使用抗误差算法在量子处理器上计算分子光谱, Physical Review X **8**, 011021 (2018). [33] C. Hempel, C. Maier, J. Romero, J. McClean, T. Monz, H. Shen, P. Jurcevic, B. P. Lanyon, P. Love, R. Babbush, *et al.*, 在囚禁离子量子模拟器上进行量子化学计算, Physical Review X **8**, 031022 (2018). [34] A. Kandala, K. Temme, A. D. C´orcoles, A. Mezzacapo, J. M. Chow, and J. M. Gambetta, 误差缓解拓展了噪声量子处理器的计算能力范围, Nature **567**, 491 (2019). [35] Y. Nam, J.-S. Chen, N. C. Pisenti, K. Wright, C. De- laney, D. Maslov, K. R. Brown, S. Allen, J. M. Amini, J. Apisdorf, *et al.*, 在囚禁离子量子计算机上估算水分子的基态能量, npj量子信息 **6**, 1 (2020). [36] A. J. McCaskey, Z. P. Parks, J. Jakowski, S. V. Moore, T. D. Morris, T. S. Humble, and R. C. Pooser, 量子化学作为近期量子计算机的基准测试, npj量子信息 **5**, 99 (2019). [37] S. E. Smart and D. A. Mazziotti, 使用误差缓解的N-可表示性条件计算莫特金属-绝缘体转变的量子-经典混合算法, Physical Review A **100**, 022517 2019( ). [38] F. Arute, K. Arya, R. Babbush, D. Bacon, J. C. Bardin, R. Barends, S. Boixo, M. Broughton, B. B. Buckley, D. A. Buell, *et al.*, 超导量子比特量子计算机上的哈特里-福克, 《科学》 **369**, 1084 (2020).

[39] Q. Gao, G. O. Jones, M. Motta, M. Sugawara, H. C. Watanabe, T. Kobayashi, E. Watanabe, Y.-y. Ohnishi, H. Nakamura, and N. Yamamoto, 量子计算在研究苯基磺酰基咔唑TADF发射体电子跃迁中的应用, npj计算材料 **7**, 70 (2021). [40] Y. Kawashima, E. Lloyd, M. P. Coons, Y. Nam, S. Matsuura, A. J. Garza, S. Johri, L. Huntington, V. Senicourt, A. O. Maksymov, J. H. V. Nguyen, J. Kim, N. Ali- d及其他作者, 优化囚禁离子量子计算机上的电子结构模拟：采用问题分解, Communications Physics **4**, 245 (2021). [41] J. E. Rice, T. P. Gujarati, M. Motta, T. Y. Takeshita, E. Lee, J. A. Latone, and J. M. Garcia, 锂硫电池中主要产物的量子计算, The Journal of Chemical Physics **154**, 134115 (2021). [42] A. Eddins, M. Motta, T. P. Gujarati, S. Bravyi, A. Mezzacapo, C. Hadfield, and S. Sheldon, 通过纠缠锻造将量子模拟器的规模扩大一倍, PRX Quantum **3**, 010309 (2022). [43] M. Motta, G. O. Jones, J. E. Rice, T. P. Gujarati, R. Saku ma, I. Liepuoniute, J. M. Garcia, and Y. Ohnishi, 在超导量子处理器上对锍阳离子的基态和激发态性质进行量子化学模拟, arXiv预印本 (2022), arXiv:2208.02414.[44] K. Yamamoto, D. Z. Manrique, I. T. Khan, H. Sawada, and D. M. Ramo, 使用分区测量对称性验证进行周期系统的量子硬件计算：氢链和铁晶体的简化模型, Physical Review Research **4**, 033110 (2022). [45] J. J. M. Kirsopp, C. Di Paola, D. Z. Manrique, M. Krompiec, G. Greene-Diniz, W. Guba, A. Meyder, D. Wolf, M. Strahm, and D. Mu˜noz Ramo, 蛋白质-配体相互作用的量子计算量化, International Journal of Quantum Chemistry **122**, 1 2022( ). [46] I. T. Khan, M. Tudorovskaya, J. J. M. Kirsopp, D. M. Ramo, P. W. Warrier, D. K. Papanastasiou, and R. Singh, 结合从头算计算的化学感知酉耦合簇：系统模型H1中的制冷剂化学应用, arXiv预印本 (2022), arXiv:2210.14834.[47]T. E. O'Brien *et al.*, 成对关联电子模拟的基于纯化的量子误差缓解 , arXiv 预印本 (2022), arXiv:2210.10799. [48] L. Zhao, J. Goings, K. Wright, J. Nguyen, J. Kim, S. Johri, K. Shin, W. Kyoung, J. I. Fuks, J.-K. K. Rhee, and Y. M. Rhee, 囚禁离子量子计算机上的轨道优化成对关联电子模拟, arXiv预印本 (2022), arXiv:2212.02482. [49] O. Kiss, M. Grossi, P. Lougovski, F. Sanchez, S. Val- lecorsa, and T. Papenbrock, 通过有序酉耦合簇对^{6}Li原子核进行量子计算, Physical Review C **106**, 034325 (2022). [50] A. W. Cross, L. S. Bishop, S. Sheldon, P. D. Nation, and J. M. Gambetta, 使用随机化模型电路验证量子计算机, Physical Review A **100**, 032328 2019( ). [51] S. Bravyi, J. M. Gambetta, A. Mezzacapo, and K. Temme, 通过锥化量子比特模拟费米子哈密顿量, arXiv预印本 (2017), arXiv:1701.08213.

[52] K. Setia, R. Chen, J. E. Rice, A. Mezzacapo, M. Pistoia, and J. D. Whitfield，利用分子点群对称性减少量子模拟所需的量子比特数，《化学理论与计算杂志》**16**，6091（2020）。[53] W. M. Kirby, A. Tranter, and P. J. Love，上下文子空间变分量子本征求解器，Quantum **5**，456 2021（）。[54] T. Weaving, A. Ralli, W. M. Kirby, A. Tranter, P. J. Love, and P. V. Coveney，面向上下文子空间变分量子本征求解器和非上下文投影试探态的稳定子框架，《化学理论与计算杂志》**19**，808（2023）。[55] A. Ralli, T. Weaving, A. Tranter, W. M. Kirby, P. J. Love, and P. V. Coveney，酉分区与上下文子空间变分量子本征求解器，《物理评论研究》**5**，013095（2023）。[56] 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, *et al.*，PySCF：基于 Python 的化学模拟框架，《威利跨学科评论：计算分子科学》**8**，e1340（2018）。[57] A. F. Izmaylov, T.-C. Yen, R. A. Lang, and V. Vertelet-skyi，变分量子本征求解器方法中测量问题的酉分区方法，《化学理论与计算杂志》**16**，190（2019）。[58]A. Ralli, P. J. Love, A. Tranter, and P. V. Coveney，变分量子本征求解器的测量约简实现，Physical Review Research **3**，033195 2021（）。[59] A. Ralli and T. Weaving，Symmer，https://github.com/UCL-CCS/symmer（2022）。[60] P. Jordan and E. P. Wigner，论泡利等价禁戒¨，载于 *The Collected Works of Eugene Paul Wigner* 1993 109 129 （Springer，）第 – 页。[61] S. B. Bravyi and A. Y. Kitaev，费米子量子计算，《物理学年鉴》**298**，210（2002）。[62] Y. Saad, *Iterative methods for sparse linear systems*（SIAM，2003）。[63] N. R. Draper and H. Smith, *Applied regression analysis*, 第326卷（John Wiley & Sons，1998）。[64] M. ˇZnidariˇc, O. Giraud, and B. Georgeot，生成三量子比特态所需的最优受控非门数量，Physical Review A **77**，032320（2008）。[65] N. C. Rubin, R. Babbush, and J. McClean，费米子边缘约束在混合量子算法中的应用，《新物理学杂志》**20**，053020（2018）。[66] J. R. McClean, N. C. Rubin, K. J. Sung, I. D. Kivlichan, X. Bonet-Monroig, Y. Cao, C. Dai, E. S. Fried, C. Gid-ney, B. Gimby, *et al.*，OpenFermion：面向量子计算机的电子结构软件包，《量子科学与技术》**5**，034014（2020）。[67] M. S. ANIS *et al.*，Qiskit：用于量子计算的开源框架（2021）。[68] S. Seabold and J. Perktold，statsmodels：基于 Python 的计量经济学与统计建模，载于 *9th Python in Science Conference* 2010 （）。[69] T. Weaving，量子误差缓解，https://github.com/TimWeaving/quantum-error-mitigation（2023）。[70] B. Efron and R. J. Tibshirani, *An introduction to the bootstrap* 1994 （CRC 出版社，）。

[71] P. Virtanen *et al.*, SciPy 1.0: Python 科学计算的基础算法, Nature Methods **17**, 261 2020 ()。[72] R. D' Agostino and E. S. Pearson, 正态性偏离检验, Biometrika **60**, 613 (1973)。

附录A：自助法

为了评估能量估计的不确定性，我们采用自助法这一统计技术 [70]。理想情况下，我们会多次进行量子实验，以探查"真实"总体；但从实际角度来看，这并不可行，因为每次能量估计都需要耗费很长时间（在我们的案例中，测量次数预算为 $B = 10^6$时需要 ≈ 30分钟）。因此，我们只进行一次实验，并从经验分布中生成重采样测量数据。这种技术在统计学中十分普遍，能让统计分析变得非常便利；尤其是根据中心极限定理，我们可以假设数据服从正态分布，并使用$normaltest$ 函数验证了这一点。该函数位于$SciPy$ [71]中，实现了 D' Agostino-Pearson 检验 [72]。

假设我们进行一次 n 次测量的量子实验，并得到一组二元测量结果$M = \{m_1, \ldots, m_n\}$，其中 $m_i \in \mathbb{Z}_2^N$。我们采用的各种量子误差缓解策略会以某种方式组合这些测量结果，从而得出能量估计 $\mathcal{E}(M)$；但我们希望在不再 进行额外实验的情况下，了解每个估计量的不确定性。自助法通过从经验测量分布 M 中重采样来实现，即有放回地抽取元素 $m'_i \in M$，组成一组新的n 个测量结果 M'。在可用计算资源允许的范围内，我们尽可能多次重复这一过程，例如重复 $R \in \mathbb{N}$ 次，以近似

$$\mathrm{var}(\mathcal{E}) \approx \frac{1}{R^2} \sum_{r=1}^{R} \sum_{s>r}^{R} \left(\mathcal{E}(M'_r) - \mathcal{E}(M'_s) \right)^2 ; \qquad \text{(A1)}$$

这就是我们获得表 IV 中方差的方法。

有人可能会质疑在此处采用自助法是否合理。事先看来，我们没有理由期待其与真实总体参数达到可接受的一致性，因此我们进行了 225 次量子实验，仅针对哈密顿量的对角项（见表 II）进行测量，这只需在计算基上进行测量。每次实验执行 10，000 次电路采样，总计获得 2.25×10^6 个点样本，然后将自助法分布的质量与总体样本进行比较。225 次量子实验提供了一个目标标准差 σ，如图 15 中的垂直线所示；我们将其与每次实验得到的自助法标准差进行比较。

在图 14 中，我们绘制了自助法检验的结果，可以看到它与从 NISQ 硬件获得的真实能量分布基本一致；所有标准差均与实验获得的数值 $\mathcal{O}(10^{-3})$ 一致（处于化学精度量级），如图 15 所示，因此我们对采用自助法充满信心。

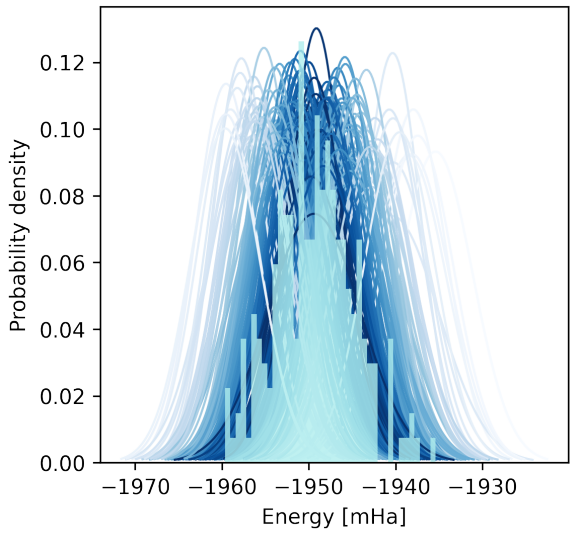


图 14： 从对 $ibmq\ kolkata$ 进行的 225 次量子实验中获得的能量估计的真实分布，每次实验均包含 10,000 次量子电路采样。叠加显示了各个测量集的自助法分布，以了解自助法与真实总体之间的关系；颜色渐变表示给定样本与真实（经验）均值之间的偏离程度。

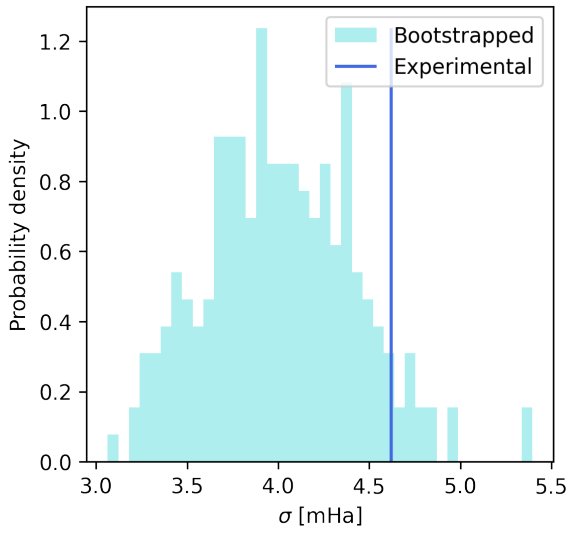


图 15： σ 的自助法标准差分布与在 $ibmq\ kolkata$ 上实验获得的数值的对比。我们观察到二者具有很好的一致性，自助法数值的准确度可达 $\mathcal{O}(10^{-3})$。