用于化学分子的变分量子本征求解器

Luca Ion 和 Adam Smith诺丁汉大学物理与天文学学院，英国诺丁汉
（日期：2023年5月16日）

求解多粒子系统是量子化学和凝聚态物理中的重要课题。本文着重利用量子计算求解 He- H^+ 和 H_2O 分子的基态及基态能量。我们采用变分量子本征求解器（VQE），分别在量子计算机模拟器和 IBM 量子设备上运行。我们将结果与通过经典方法获得的精确基态能量进行比较。H_2O 的模拟在诺丁汉的高性能计算机（HPC）上运行。

arXiv:2512.22572v2 [quant-ph] 7 Jan 2026

I. 引言

第二次量子革命 [1] 催生了量子信息和量子计算领域。目前，我们正处于含噪中等规模量子（NISQ） [2] 设备时代，这意味着量子设备由数百个量子比特构成，并且会受到量子比特错误（噪声）的影响。尽管如此，这一时代仍带来了量子密码学 [3] 和量子机器学习 [4]等新技术和新学科。

量子计算受益的一个重要领域是分子量子化学。原因在于，希尔伯特空间会随着量子比特数 N呈指数增长，因此，对于包含许多粒子的复杂分子，使用经典方法在经典计算机上存储和操作它们需要大量资源。相比之下，量子计算允许我们使用量子电路和量子门，从而简化这一过程。

在这项工作中，我们重点研究用于求解多粒子哈密顿量基态及基态能量的 VQE算法。我们首先考察在 [5] 中得到广泛研究的 He-H^+ 分子。我们介绍量子电路试探态，并讨论在需要更深的电路结构时拟设会如何变化。随后，我们讨论 VQE优化的结果。最后，我们研究更复杂的 H_2O 分子，以评估 VQE 在更大系统中的表现。

II. 精确对角化

首先，要找到所研究分子对应哈密顿量的基态能量，可以使用特征值分解。第 III 节将讨论如何获得各种分子的哈密顿量。已知哈密顿量 H 后，可以使用经典方法求得基态能量。所有数学运算均使用 NumPy 完成，包括特征值分解和精确基态能量的计算。

III. 寻找哈密顿量

第一步是获得所研究分子的哈密顿量。对于 He-H^+，我们使用 [5]中研究的哈密顿量；这是一个双量子比特哈密顿量，见第 VI 节。对于更复杂的分子，例如 H_2O，我们使用内置的 PennyLane 分子哈密顿量方法 [6]。

IV. 量子线路拟设

主要目标是对量子线路进行优化，以获得一个近似于所研究哈密顿量基态的状态。首要任务是构造能够近似基态的量子线路结构。本文所用的线路结构可扩展至多个层 M 和多个量子比特 N。图 1 中的线路就是这种结构的一个示例。符号 R_X 和R_Z 表示单量子比特旋转门，

$$R_X(\theta_a) = \exp\left(-i\frac{\theta_a}{2}X\right), \tag{1}$$

$$R_Z(\theta_b) = \exp\left(-i\frac{\theta_b}{2}Z\right), \tag{2}$$

其中 X 和 Z 是泡利算符， θ_a和 θ_b 是旋转角。请注意，每个旋转门都以一个角度作为参数。所有这些角度构成了待优化的参数，使输出态近似于基态。

此外，我们还需要纠缠操作，使各个量子比特能够相互“通信”；这通过 CZ （Control-Z）门实现，该门是一个双量子比特门，第一个量子比特为控制位，第二个为目标位。其矩阵形式为，

$$CZ = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{3}$$

当控制量子比特为 $|1\rangle$ 时， CZ 门会对目标量子比特执行 Z 操作；否则不产生作用。图 1 中，线路之间的所有连接都是 CZ 门。

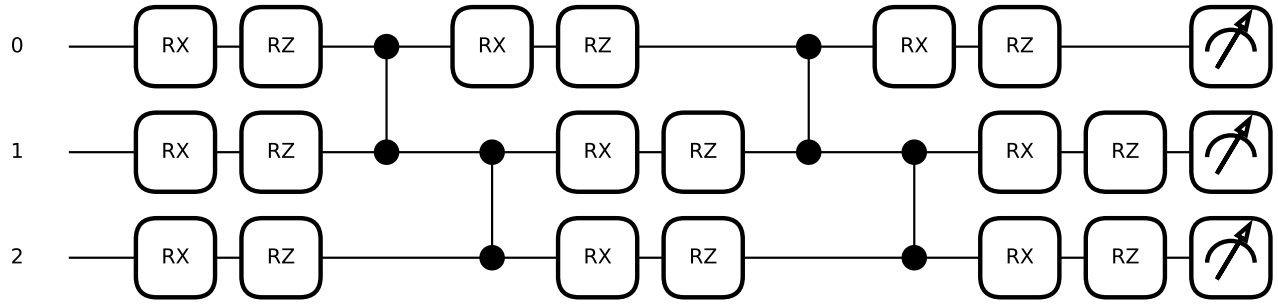


图 1. $N = 3$ 和 $M = 2$的量子电路试探态。 R_X 和 R_Z 是旋转门，线路之间通过受控Z门连接。

V. 方法

为了近似基态能量，我们采用 VQE算法。对拟设电路进行优化，使其生成的状态 $|\psi\rangle$能够将能量降至最低

$$E = \langle\psi|H|\psi\rangle. \tag{4}$$

需要注意的是， $|\psi\rangle$ 因此 E 取决于参数列表 θ；用机器学习的术语来说， E是损失函数。此处采用的优化方法是梯度下降 [7] 及其变体。对于经典梯度下降，参数列表会在多次迭代中按以下方式更新：

$$\vec{\theta}_{n+1} = \vec{\theta}_n - \eta\nabla E(\vec{\theta}_n), \tag{5}$$

其中 η 是学习率。可以使用多种方法来近似梯度。本文比较以下梯度下降近似方案：一阶有限差分（FOGD） [8],二阶有限差分（SOGD） [8], 同时扰动随机逼近（SPSA） [9], 和参数移位（PS） [10]。

为 η 选择调参方法并非易事；此处 FOGD、SOGD 和 PS 使用恒定的 η，而 SPSA 使用逐渐衰减的 η 。也可以使用其他调参方法 [11]。待优化参数的数量取决于量子比特数 N 和量子电路拟设中的层数 M，具体如下：

$$parameters = 2N(M + 1). \tag{6}$$

参数随机初始化，每个参数初始化为 2π 乘以一个介于 0 和 1 之间的随机数。优化迭代次数固定，但也可以设置停止准则。最后，电路评估（测量次数）设为 8192。

VI. He-H$^+$结果

所考虑的第一个分子是 He-H$^+$ （氦化氢）。该分子的哈密顿量取决于原子之间的距离 R。该哈密顿量是一个双量子比特哈密顿量，表示为

$$H = \frac{1}{2}[J_x(X1 + 1X) + J_z(Z1 + 1Z) + J_{xx}XX + J_{zz}ZZ + J_{xz}(XZ + ZX) + C] \tag{7}$$

其中 J_x、 J_z、 J_{xx}、 J_{zz} 和 C 是依赖于 R 的参数。

对于该分子，我们在优化中使用 $\eta = 0.8$ 和 20 次迭代。各方法的优化图见图 2。参数移位法和 SOGD 的收敛效果最好。SPSA 在最初几次迭代中迅速下降，但随后停滞。这些观察结果取决于 η 的调节，因此选择适当的学习率是一项重要任务。

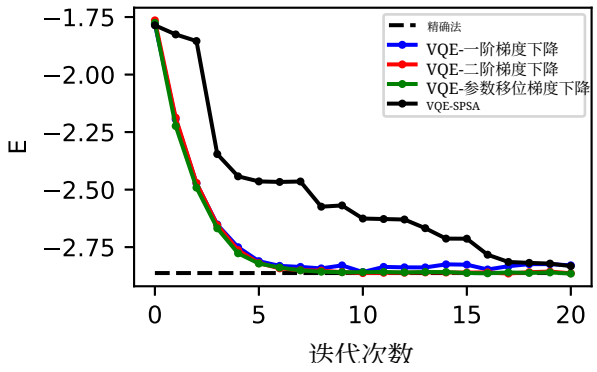


图 2. 对于 $R = 0.9$ Å、 $M = 1$、$N = 2$、 $\eta = 0.8$，以及所有不同梯度下降变体，模拟的 He-H$^+$ 优化结果。

此外，可以针对不同的拟设深度 M 进行优化，并比较最终能量。对于该分子， $M = 1$ 已足以实现收敛，因此增加 M 并不会带来显著更好的近似结果。

要在真正的 IBM 机器上运行优化，由于排队时间过长，评估所有方法并不现实

；因此，采用了在模拟中表现良好的 SOGD。图3展示了优化结果。最终能量与精确能量并不十分接近，这反映了当前量子硬件的噪声特性。

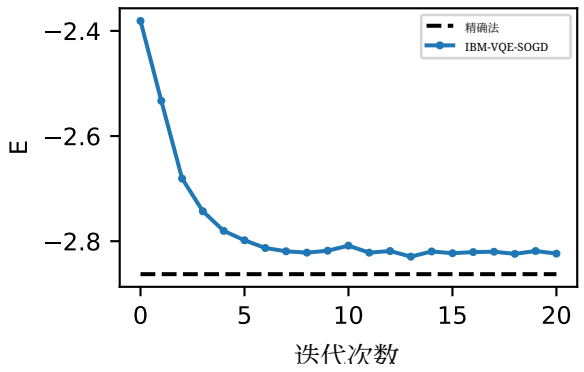


图 3. IBM He-H$^+$ 优化，针对 $R = 0.9$Å， $M = 1$、$N = 2$ 、 $\eta = 0.8$ 和 SOGD。

我们还在真实的 IBM 机器上针对 $R = 0.75$Å 和 $R = 1.05$Å 进行了优化，并对每个 $R \in [0.5, 2.5]$ 以 0.05 的步长运行模拟。图 4 绘出了每个 R对应的近似能量，并与通过精确对角化得到的精确能量进行了比较。能量曲线在 $R = 0.9$Å 处达到最小值，因此我们在本节的其他图中选择这一数值。

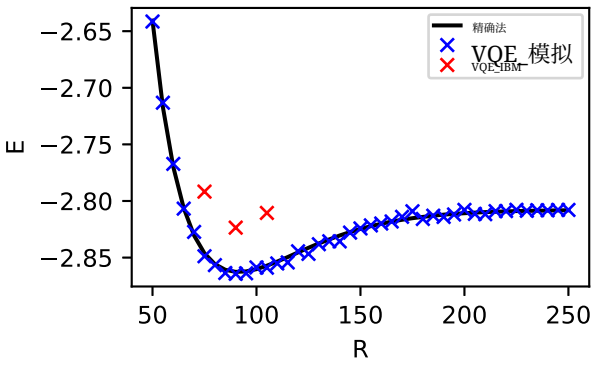


图 4. He-H$^+$：以皮米为单位绘制 Energy(E) 随 R 变化的图，展示精确法、VQE 模拟（SOGD）和 IBM 的结果，使用 $M = 1$ 拟设和 $\eta = 0.8$。

VII. H_2O结果

接下来考虑的分子是水，H_2O。我们考虑一个简化模型 [12] ，其中活性轨道和活性电子均设为 4。在这些限制条件下，PennyLane 返回一个八量子比特哈密顿量用于该系统；如果不限制活性轨道，则会得到一个十四量子比特哈密顿量。由于该系统明显大于 He-H$^+$ 系统，即使使用 $M = 1$ 拟设，优化也需要更长时间才能完成。因此，我们使用高性能计算来利用并行性。

水分子的几何结构需要用两个参数描述： R 和 ϕ，其中 R 是 O–H键长， ϕ是 H–O–H键角，如图5所示。这些参数取不同值会产生不同的哈密顿量，因而基态能量也不同。检查 PennyLane 返回的哈密顿量后，我们发现，当 $R = 1.9$Å、 $\phi = 1.75$ rad时，基态能量最低。这与典型的文献值（$R = 0.96$Å和 $\phi = 1.8$rad）不同，这是由于限制活性轨道和活性电子所引入的近似造成的。

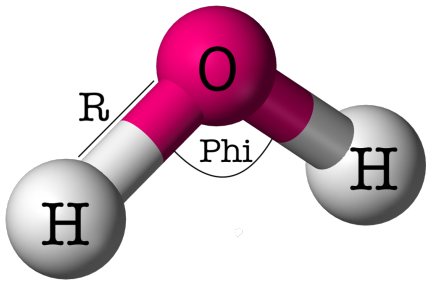


图5. H_2O分子的几何结构。 R 是 O-H键长， ϕ 是 HOH键角。

使用 $\eta = 0.8$对 $M = 1$，2、3、4、5、8层分层拟设电路进行了100次迭代的优化。通常发现，即使是 $M = 1$ 拟设，也能得到良好的近似。图6展示了各方法的优化过程。除同时扰动随机逼近（SPSA）外，所有方法都成功收敛；SPSA可能需要在简单的衰减计划之外进行更完善的调参。

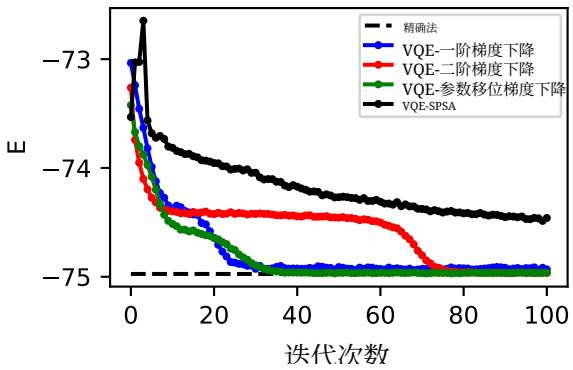


图 6 2 $R =$ 。使用 1.9 $M = 1$ $N = 8$ $\eta = 0.8$ 不同的梯度下降变体模拟 H O 优化，参数为 $\phi = 1.75$ rad、Å、,、，以及。

展示基态能量对角度的依赖关系

将键长固定为 $R = 1.9$Å，并将角度 ϕ 从 5° 到 180° 按 5° 的增量变化。随后针对每个角度运行优化，并绘制精确能量和近似能量。通过多次运行优化发现，PS 方法通常表现最佳，因此此处采用该方法。图 7 展示了 $M = 1$，2，3 个拟设电路的结果。在 $\phi = 1.75$ rad 处观察到能量下降，这与图 4 中 He-H$^+$的能量极小值类似。对于某些 ϕ 值，优化会陷入局部状态，无法在规定的扫描轮次内收敛。要解决这一问题，可能需要改进学习率调优，并进行更长时间、重复多次的优化。

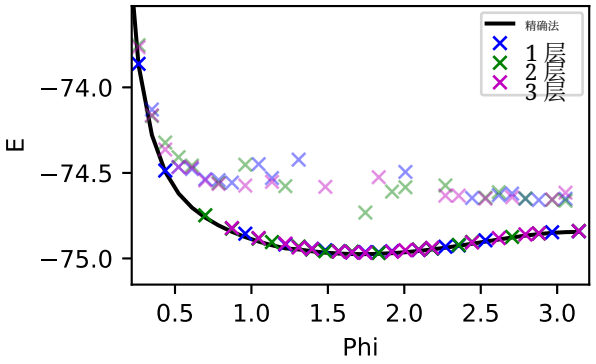


图 7. H_2O：使用 $M = 1$，2，3 层拟设和 $\eta = 0.8$ 得到的精确法与 VQE 模拟（PS）结果的能量(E) 对比 ϕ 图。较透明的数据对应于优化过程中未收敛的实例。

八、讨论

在这项工作中，我们使用不同的拟设电路和多种梯度下降方法，对 He-H$^+$ 和 H_2O 进行了变分量子本征求解器（VQE）计算。我们发现，即使对于 H_2O 这样复杂的分子，VQE 也能成功地近似其基态能量。对于较简单的 He-H$^+$ 分子，我们还在一台真实的 IBM 机器上运行了该算法，优化结果凸显了当前量子设备的噪声特性。

从优化图中可以看出，在所考察的设置下，PS 通常表现最佳，而同时扰动随机逼近表现最差。PS 的优势在于能够计算精确梯度，而同时扰动随机逼近本质上具有随机性。另一方面，就所需的电路调用次数而言，同时扰动随机逼近可能更快，因为它所需的电路评估次数明显少于其他方法。对于 He-H$^+$，由于电路规模较小，这种加速并不明显；但对于 H_2O，差异则相当显著。此外，在真实的 IBM 设备上，人们通常更青睐同时扰动随机逼近，因为每次电路评估都需要排队等待；因此，减少电路调用次数可以缩短总的实际运行时间。不过，同时扰动随机逼近会引入额外的超参数，因此调节这些参数也相应更具挑战性。

H_2O 分子还需要进一步研究。首先，改进超参数调节并重复进行优化，可能会提高图 7 中更多数据点的收敛性。另一种改进方法是改变拟设的初始化策略。与其采用完全随机的旋转，不如初始化为小幅旋转$\vec{\theta}_0 \approx \vec{0}$，这样初始输出态就接近计算基态，因此纠缠较低。这样做的依据是，真实基态也可能具有相对较低的纠缠，从而更容易收敛。接下来，可以固定 ϕ，改变 R，以获得能量随键长变化的关系。最后，扩大活性轨道空间，以构建更真实的 H_2O 模型（这将增加 N），并针对这一更大规模的实例进行优化，将是顺理成章的下一步。

IX. 致谢与评论

我谨此感谢导师在整个小型项目期间给予的指导与支持，也感谢诺丁汉大学提供高性能计算（HPC）资源。本研究是我攻读理学硕士学位期间完成的一项学习练习，并非旨在作出原创性研究贡献。

[1] J. P. Dowling 和 G. J. Milburn，《量子技术：第二次量子革命》（2002）。[2] J. Preskill，《NISQ 时代及未来的量子计算》，Quantum 2，79（2018）。[3] D. J. Bernstein、J. Buch mann 和 E. Dahmén，《后量子密码学》（施普林格，2009）。[4] X. Gao、Z. Zhang 和 L. Duan，《一种用于生成式机器学习的高效量子算法》（2017）。[5] 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》续篇，《自然·通讯》5，10.1038/ncomms5213（2014）。[6] V. Bergholm, J. Izaac, M. Schuld, C. Gogolin, S. Ahmed, V. Ajith, M. S. Alam, G. Alonso-Linaje, B. Akash-Narayanan, A. Asadi, J. M. Arrazola, U. Azad, S. Banning, C. Blank, T. R. Bromley, B. A. Cordier, J. Ceroni, A. Delgado, O. D. Matteo, A. Dusko, T. Garg, D. Guala, A. Hayes, R. Hill, A. Ijaz, T. Isacsson, D. Ittah, S. Jahangiri, P. Jain, E. Jiang, A. Khandelwal, K. Kottmann, R. A. Lang, C. Lee, T. Loke, A. Lowe, K. McKiernan, J. J. Meyer, J. A. Montañez-Barrera, R. Moyard, Z. Niu,

L. J. O’Riordan, S. Oud, A. Panigrahi, C.-Y. Park, D. Polatajko, N. Quesada, C. Roberts, N. Sá, I. Schoch, B. Shi, S. Shu, S. Sim, A. Singh, I. Strandberg, J. Soni, A. Száva, S. Thabet, R. A. Vargas-Hernández, T. Vincent, N. Vitucci, M. Weber, D. Wierichs, R. Wiersema, M. Willmann, V. Wong, S. Zhang, 以及 N. Killoran, 《PennyLane：混合量子-经典计算的自动微分》（2022），arXiv:1811.04968 [quant- ph]。[7] C. Lemaréchal, 柯西与梯度法, 《优化故事》，251–254（2012）。

[8] S. Venkateshan 和 P. Swaminathan, 《数值微分》，载于《工程计算方法》（Elsevier，2014），第 295–315 页。[9] J. Spall, 使用同时扰动梯度近似的多变量随机逼近, 《IEEE自动控制汇刊》37，332–341（1992）。[10] PennyLane, 《参数平移规则》（2022）。[11] L. N. Smith, 《用于训练神经网络的循环学习率》，2017 年 IEEE 冬季计算机视觉应用会议（WACV），10.1109/wacv.2017.58（2017）。[12] A. Delgado, 《构建分子哈密顿量——PennyLane》（2022）。