arXiv:2602.01670v1 [quant-ph] 2 Feb 2026

量子 Jacobi-Davidson 方法

Shaobo Zhang,[1,*] Akib Karim,[2] Harry M. Quiney,[1] 和 Muhammad Usman[1,2]
[1] *School of Physics, The University of Melbourne, Parkville, 3010, Australia* [2] *Data61, CSIRO,3168, Clayton Australia*（日期：2026年2月3日）

计算量子系统的电子结构是光子学、固体物理和量子技术等诸多应用的关键基础。这项任务通常通过迭代算法来寻找哈密顿量的能量本征态，但这些算法往往计算开销巨大，并且存在收敛问题。在本研究中，我们开发并实现了量子 Jacobi–Davidson（QJD）方法及其量子对角化变体——基于采样的量子 Jacobi–Davidson（SBQJD）方法，并展示了它们在基态能量估算方面的快速收敛。我们通过对多种量子系统进行精确数值模拟，评估了这些方法的内在算法性能，包括 8 量子比特对角占优矩阵、12量子比特一维伊辛模型，以及水分子（H_2O）哈密顿量。结果表明，与近期报道的量子 Davidson 方法相比，QJD 和 SBQJD 方法均能显著加快收敛并减少泡利测量次数；此外，SBQJD 还受益于经过优化的参考态制备。这些发现确立了 QJD 框架作为一种高效的通用型基于子空间的技术，可用于求解量子本征值问题，并为未来容错量子硬件上的稀疏哈密顿量计算奠定了有希望的基础。

I. 引言

世界各地都在开发量子计算机，有望解决计算量大、目前在经典计算平台上难以处理的问题 [1–4]。在量子计算的众多潜在应用中，计算多体量子系统的电子结构被视为一项核心任务 [5, 6]。这是因为电子结构计算的成本和复杂度会随着量子系统规模的增大而呈指数级增长，使得这类计算无法由经典计算机处理，而量子计算机则有望成为一种替代方案，从根本上捕捉量子属性 [7]。然而，当前一代量子硬件的能力受噪声限制，因此被称为含噪中等规模量子（NISQ）设备[8]。在NISQ时代，用于计算电子结构性质的量子算法要么基于变分方法，例如变分量子本征求解器（VQE） [9–14], ；要么采用基于子空间的技术，将问题投影到较小的子空间中，从而实现计算效率较高的量子—经典混合形式 [15–18]。

尽管变分量子电路已在 NISQ 设备上得到广泛研究，用于计算基态和激发态性质 [9, 13, 19–22], ，但其性能通常受多种挑战限制，例如贫瘠高原会妨碍对参数化门进行经典优化 [23]，而且变分参数空间的维度会随着系统规模的增大而呈指数增长

。此外，基于子空间的方法，例如量子子空间扩展 [15, 16]、量子 Lanczos 算法 [17], 和量子 Davidson（QD）方法 [24], ，已证明能够高效利用量子和经典资源来计算分子系统的电子结构。值得注意的是，近期提出的 QD 方法 [24], 受经典 Davidson 算法启发，结合量子计算机和经典计算机，将原始哈密顿量映射到 Krylov 子空间，并迭代扩展该子空间，直至收敛。研究表明，与量子 Lanczos 算法相比，该方法能够以更浅的电路深度和更少的迭代次数求得量子系统的低能激发态能量 [17]。我们的工作通过提出一种新的量子 Jacobi-Davidson（QJD）方法，进一步推动了基于子空间的方法的发展；在所研究的多种量子系统中，与 QD 方法直接比较时，该方法展现出显著更快的收敛速度。

所提出的 QJD 方法受到经典 Jacobi–Davidson（JD）方法的启发 [25, 26] 。该方法通过对构成子空间基的向量的搜索方向施加正交约束，扩展了 Davidson 算法；对于非近对角矩阵，或在具备有效预条件时，这能加快收敛 [27], ，从而使 JD 方法成为稀疏矩阵近似的一种更通用框架。尽管经典 JD 方法具有普适性和良好的收敛性质，但其量子对应方法尚未开发。为此，我们开展了这项工作，旨在构建一种量子框架，既能继承经典 JD 方法的优势，又能在量子-经典架构上实现更高精度和高效近似。

在实践中，混合量子-经典方法依赖于这样一种参考态：它与真实基态具有足够大的

* shaozhang@student.unimelb.edu.au

重叠。最近，一种混合量子-经典方法——基于采样的量子对角化（SQDiag） [28, 29]，已被开发出来，通过提取少数占主导地位的基向量，近似求解量子系统的特征值和特征向量。该方法尤其适用于化学系统，因为其基态通常仅由少数基向量主导。此外，已有研究表明，将SQDiag 与子空间投影方法结合，能够计算量子系统中的低能电子态 [30–32]。除了 QJD 框架外，我们还将 QJD 与 SQDiag方法结合，以进一步提升收敛性能，并将所得混合算法称为基于采样的量子 Jacobi–Davidson（SBQJD）方法。

为了展示我们的方法（QJD 和 SBQJD）的工作原理及其相对于 QD 方法的比较性能，我们将它们应用于多种量子系统，包括 8 量子比特对角占优系统、12量子比特一维伊辛模型以及 10 量子比特水（H_2O）哈密顿量。这些对角占优系统是人工构造的，用以展示 QJD 和 SBQJD 方法的内在优势，因为它们适用于此类系统。在实践中，某些量子系统对应于对角占优哈密顿量 [33, 34], ，此时 QJD 和 SBQJD 自然会比其他计算技术表现更好。另一方面，一维伊辛模型和水分子是具有物理相关性的系统，已被广泛用于量子算法的基准测试 [35–38]。在所有情况下，结果均表明我们的方法比 QD 方法收敛得快得多，并且对量子系统达到了远低于化学精度的误差水平。

本文的其余部分安排如下。在第 II 节中，我们介绍本文工作的理论基础：第 IIA 节总结经典 JD 方法，第 II B节介绍 QJD 方法，第 IIC 节详细介绍 SBQJD 方法。在第 III 节中，我们评估该方法在各种量子系统中的性能。具体而言，我们讨论对角占优矩阵（第 IIIA节）、一维伊辛模型（第 III B节）和水分子（第 IIIC节）的结果。最后，第 IV 节总结我们的研究。

II. 理论与方法

A. Jacobi-Davidson 方法

JD 方法最初由 Sleijpen 和 van der Vorst 提出，通过迭代扩展搜索子空间，并在该子空间中求解投影特征值问题，以近似求得大型对称矩阵的若干特征对 [25]。对于量子化学和固体物理中许多值得关注的系统，哈密顿量通常是稀疏且对角占优的 [33, 34], ，因此它们天然适用于 JD 方法所针对的这类矩阵。给定这样的哈密顿量 H，JD 方法首先应用 Rayleigh-Ritz 过程[39], ，将原始 H 映射到由一组正交归一基向量 $\{|v_1\rangle, |v_2\rangle, ..., |v_n\rangle\}$ 张成的子空间 V，以求解子空间特征值问题，

$$H' |v_i'\rangle = E_i' |v_i'\rangle , \tag{1}$$

其中

$$H' = V^\dagger H V. \tag{2}$$

相应的 Ritz 值 E_i' 和 Ritz 向量 $|rv\rangle = V |v_i'\rangle$ 构成里兹对（E_i', $V |v_i'\rangle$），这是 H当前的近似解。残差向量定义为 $|r\rangle = (H - E_i' I) |rv\rangle$ ，根据 Galerkin 条件，该向量应与整个子空间 [40]正交。通过检查残差向量的范数是否满足阈值条件 $||r\rangle| \leq c$来判断收敛，其中 c表示收敛容差。

随后，JD 方法通过近似求解修正方程，找到一个向量 $|t\rangle$，称为修正向量，用于沿着与当前解 $|rv\rangle$ 正交的方向扩展子空间 V

$$(I - |rv\rangle \langle rv|)(H - E_i' I)(I - |rv\rangle \langle rv|) |t\rangle = - |r\rangle . \tag{3}$$

由于线性方程近似不可避免地会产生浮点误差累积，因此要对修正向量 $|t\rangle$ 相对于 V 进行 Gram-Schmidt 过程和归一化。随后，将 $|t\rangle$作为 $|v_{n+1}\rangle$ 添加，从而扩展子空间 V ，使得 $V = \{|v_1\rangle, |v_2\rangle, ..., |v_n\rangle, |v_{n+1}\rangle\}$。然后，将扩展后的 V代回 Rayleigh-Ritz 过程，以进行下一次迭代。

JD 方法的性能在很大程度上取决于 $|t\rangle$的近似效果。对于大型系统，求解方程 3 通常计算开销很大。下面简要回顾一种能够降低计算成本、且将在本文中使用的预条件器。回想一下，JD 方法会搜索与 $|rv\rangle$正交的方向，换句话说，$\langle t|rv\rangle = 0$，因此方程 3 还可以进一步写成

$$|t\rangle = \epsilon (H - E_i' I)^{-1} |rv\rangle - (H - E_i' I)^{-1} |r\rangle , \tag{4}$$

其中

$$\epsilon = \frac{\langle rv| (H - E_i' I)^{-1} |r\rangle}{\langle rv| (H - E_i' I)^{-1} |rv\rangle}. \tag{5}$$

如果 $M \approx Diag\,(H) - E_i' I$ 是对角占优的，则可以采用可行的预条件器 H ，从而使逆计算在经典硬件上具有较高的计算效率。在这种情况下，式4 可近似为

$$|t\rangle = \epsilon M^{-1} |rv\rangle - M^{-1} |r\rangle , \tag{6}$$

其中

$$\epsilon = \frac{\langle rv| M^{-1} |r\rangle}{\langle rv| M^{-1} |rv\rangle}. \tag{7}$$

有关 JD 方法中各种预条件器的更详细讨论，请参阅文献 [25, 26, 41]。

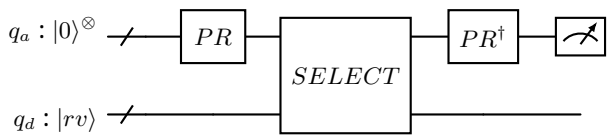

图 1. 用于通过幺正算子的线性组合（LCU）方法获得归一化修正向量 $|t\rangle/s = \langle 0|PR^{\dagger} \cdot SELECT \cdot PR|0\rangle|rv\rangle = A/s|rv\rangle$ 的量子电路，其中 A 是非幺正矩阵，$A = \sum_{i=1}^{m} \alpha_i U_i$，而 s 是归一化因子，$s = \sum_{i=1}^{m} |\alpha_i|$。$q_a$ 和 q_d 分别表示辅助比特和数据量子比特。PR 门在辅助量子比特上构造状态 $PR|0\rangle = \sum_{i=1}^{m} \sqrt{|\alpha_i|/s}\,|i\rangle$，$SELECT$ 门则在数据量子比特上应用 $SELECT|i\rangle|rv\rangle = |i\rangle U_i|rv\rangle$。

B. 量子 Jacobi-Davidson 方法

我们提出量子 Jacobi-Davidson（QJD）方法，将其作为一种量子-经典混合算法，利用量子电路加速能量近似的计算，其收敛速度快于此前报道的 QD 方法 [24]。式 4 和式 6 的形式均为 $|t\rangle = A|rv\rangle$，其中 $A = \epsilon(H - E_i'I) - I$和 $A = \epsilon M^{-1} - M^{-1}(H - E_i'I)$ 分别如此。矩阵 A不一定是幺正的，但可以分解为 m 个幺正算子的线性组合（LCU），即 $A = \sum_{i=1}^{m} \alpha_i U_i$；因此，自然选择幺正算子的线性组合（LCU）来近似 $|t\rangle$。图 1 展示了使用 LCU 制备量子态 t 的量子电路：当测得辅助量子比特处于 0 态时，电路会在数据量子比特上构造加权态 $A/s|rv\rangle$，其归一化因子为 $s = \sum_{i=1}^{m} |\alpha_i|$。所需辅助量子比特的数量为 $\lceil \log_2 m \rceil$。在 LCU 方法中，测得辅助量子比特为 0 的概率与 $1/s^2$成正比，因此其尺度为 $O(s^2 \cdot polylog(s/p))$，其中 p 表示所需精度。为提高效率，通常将振幅放大与 LCU 结合使用，可实现 $O(s)$ 的加速，并将总体尺度降至 $O(s \cdot polylog(s/p))$ [42]。

QJD 方法的修正方程可解释为用于最小化 Rayleigh 商的牛顿步 [43, 44]；因此，它继承了牛顿型算法良好的局部收敛性质。尽管这一等价关系此前已有报道[43, 45], 我们基于 Gâteaux 导数在附录A中独立地推导了该结果，从而给出一种与量子期望值计算直接兼容的变分表述，进而完善并阐明了 QJD 方法的理论基础。特别是，一旦参考态与精确本征态具有足够的重叠，QJD 方法在本征值误差上至少表现出二次收敛，这与一阶方法（如经典 Davidson 方法和 QD 方法）所特有的线性收敛形成对比。尽管 QJD 与采用完整哈密顿量预条件子的 QD 方法中的迭代都会因逆运算而产生更高的量子资源开销，但残差范数的二次下降会大幅减少收敛所需的总迭代次数。

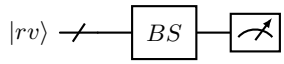

图 2. 用于计算期望值 $\langle rv|P_i|rv\rangle$ 的量子电路，其中 BS 是根据 P_i 中存在的 Pauli X、Y 和 Z 门构造的基变换门。

相比之下，采用残差向量预条件子 [24] 的 QD 方法可解释为一种一阶 Krylov 子空间方法，其中子空间的扩展由残差向量驱动，而不是由 Newton 修正向量驱动。因此，QD 方法无需显式求逆移位哈密顿量，并且每次迭代所需的量子比特标度较低，只需要应用哈密顿量并进行重叠测量。然而，线路深度的降低是以线性收敛为代价的，因此在高精度特征值估计中需要大幅增加迭代次数。因此，当需要高精度或具备高质量参考态时，尽管 QJD 方法每次迭代的成本较高，其总体复杂度权衡仍更有利，因此更适用于容错量子器件。

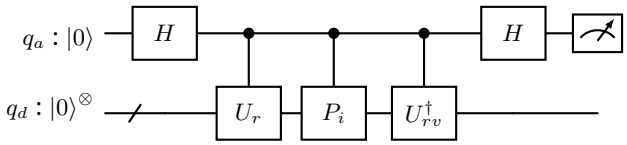

图3. 用于计算 Re($\langle rv|P_i|r\rangle$) 的量子电路，其中 q_a 和 q_d 分别表示辅助比特和数据量子比特。态 $|rv\rangle$ $|r\rangle$ $|rv\rangle$ = 和 由 $U_{rv}|0\rangle$ $|r\rangle = U_r|0\rangle$ P_i 和 构造，表示一个泡利串。

对于 ϵ 的计算，公式 5 可进一步简化为 $\epsilon = 1/\langle rv|(H - E_i'I)^{-1}|rv\rangle$，因此其分母只需进行期望值评估。同样的方法也可用于计算公式 7 中的分母。由于厄米矩阵（$H - E_i'I$）和 M 的逆矩阵也是厄米矩阵，所以下文将使用 B 表示一般的厄米矩阵。厄米矩阵 B 可分解为 $B = \sum c_i P_i$，其中 P_i 是泡利串，c_i 是相应的系数。给定状态 $|rv\rangle$ 时，B 的期望值计算为 $\sum c_i \langle rv|P_i|rv\rangle$，其中每一项 $\langle rv|P_i|rv\rangle$ 都可以通过图 2 所示的量子电路获得。相对于 X、Y 和 Z 泡利门（分别如 P_i 所示），基变换门（BS）构造为 H、$S^{\dagger}H$ 和 I。为了计算两个量子态 $\langle rv|B|r\rangle = \sum c_i \langle rv|P_i|r\rangle$ 的重叠，如分子中所示

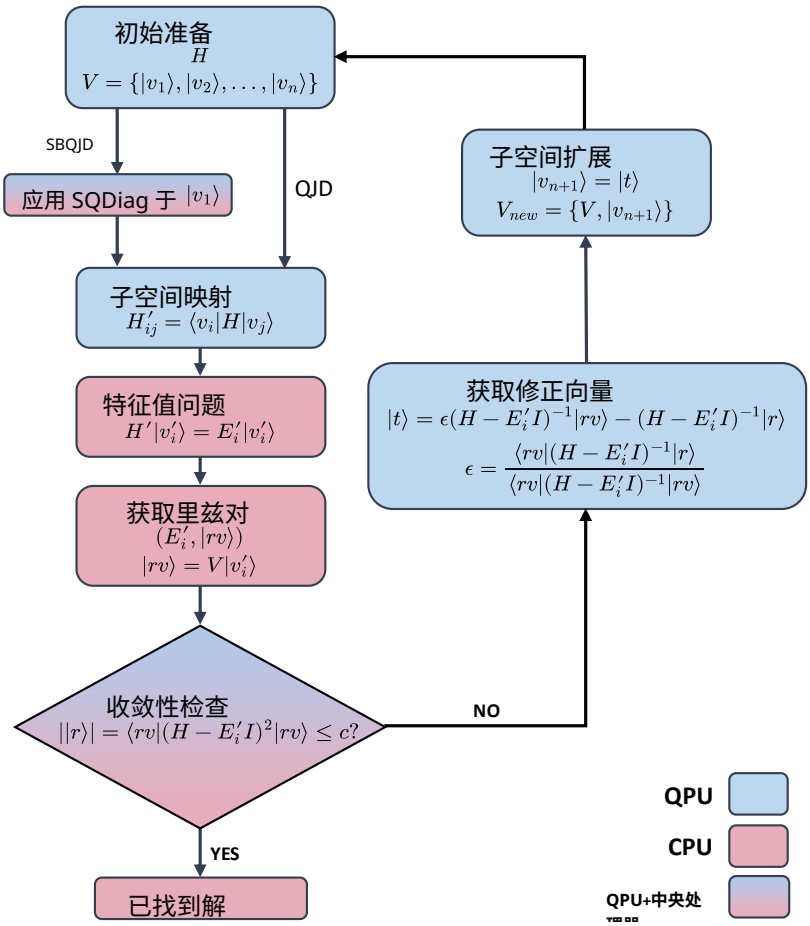

图4。　以下内容的流程图　QJD 和 SBQJD 方法。蓝色、粉色和渐变填充的框表示将在以下位置执行的步骤 QPU、中央处理器以及　混合 QPU+中央处理器环境中，分别执行。

公式 7中，每一项 $\langle rv|\, P_i\, |r\rangle$ 都可以使用哈达玛测试电路进行估计。由于 ϵ 在 JD 方法中被定义为实数，因此我们采用图 3 所示的电路来计算 Re($\langle rv|\, P_i\, |r\rangle$)。在辅助量子比特上测得 0 和 1 的概率 P（0）和 P（1）分别表示重叠 Re($\langle rv|\, P_i\, |r\rangle$) $= 2P$（0） $- 1 = 1 - 2P$（1）。QJD 方法的流程图如图 4所示。该方法从初始准备 H开始，并将参考态 $|v_1\rangle$作为第一个子空间基向量；随后通过计算修正向量迭代扩展子空间，直到通过收敛性检查。蓝色、粉色和渐变填充的框分别表示需要在 QPU、中央处理器以及混合 QPU+中央处理器环境中执行的步骤。

C. 基于采样的量子对角化

SQDiag方法是一种量子-经典混合后处理算法，通过在生成的子空间 [28, 29]中对问题进行对角化，来近似哈密顿量 H 的低能本征态。从定态薛定谔方程出发，$H\,|\phi\rangle$ $=$ $E\,|\phi\rangle$。希尔伯特空间的维度随系统规模呈指数增长，使得经典求解变得难以处理；同时，由于泡利分解哈密顿量 H所带来的测量开销，量子计算机也面临着重大挑战。SQDiag方法并不在 $|\phi\rangle$的完整希尔伯特空间中直接测量 H ，而是在量子设备上对 $|\phi\rangle$进行采样，并构造由 $\{|\phi'_0\rangle, |\phi'_1\rangle, ..., |\phi'_n\rangle\}$张成的投影子空间 V_{SQDiag} 。这些状态对应于测量结果中最常观测到的计算基构型n 。随后，SQDiag方法将哈密顿量 H 映射到子空间 V_{SQDiag} $H_{SQDiag} = V^{\dagger}_{SQDiag} H V_{SQDiag}$，由于计算基之间相互正交，相应的重叠矩阵为单位矩阵。因此，求解约化哈密顿量问题$H_{SQDiag}\,|\phi_{SQDiag}\rangle$ $=$ $E\,|\phi_{SQDiag}\rangle$即可获得里兹对（E，$V\,|\phi_{SQDiag}\rangle$），这就是 H的近似解。

QJD 和 SQDiag 方法都通过将哈密顿量投影到约化子空间来降低计算开销。在 QJD 方法中，子空间由一组修正向量 $\{|v_i\rangle\}$ 张成。将哈密顿量投影到该子空间，可得到一个约化哈密顿量，其矩阵元为 $\{|v_i\rangle\}$，其中对角元素和非对角元素分别对应于 和 。

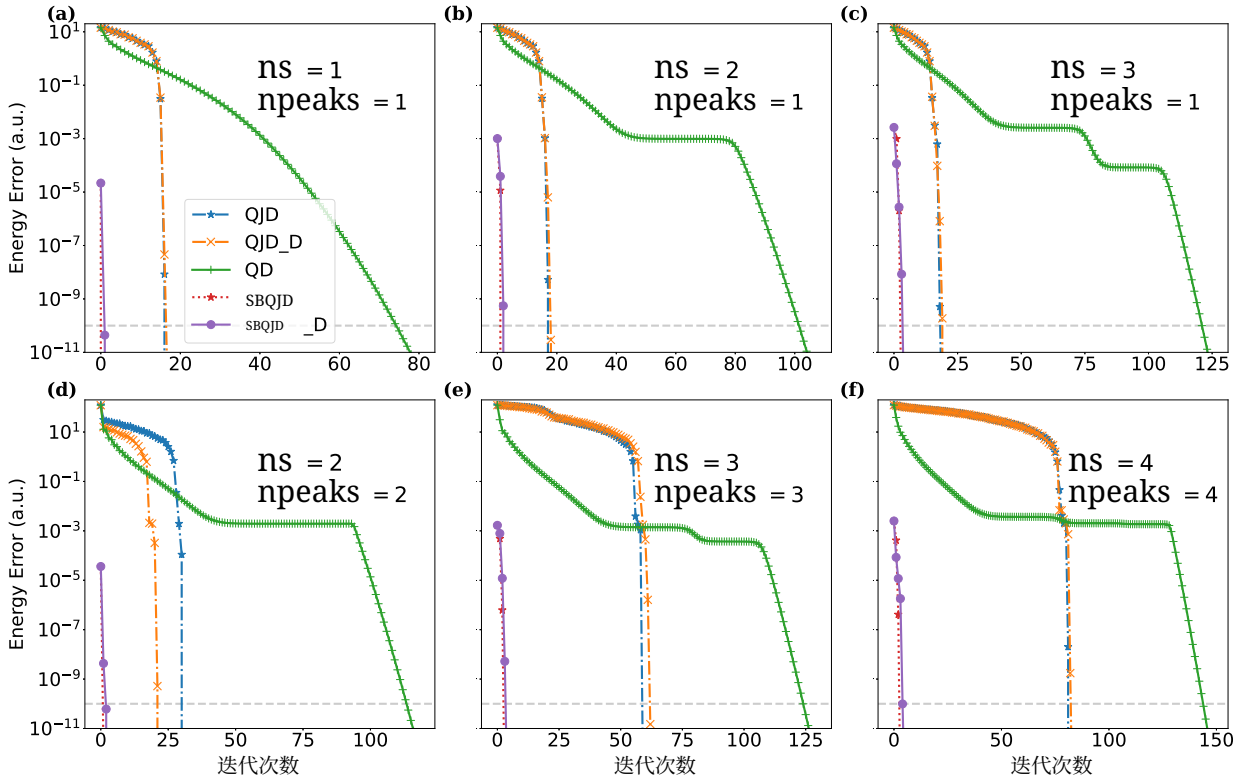

图5. QD、QJD 与 SBQJD 方法在近似六个对角占优矩阵的基态能量方面的比较。从左到右：上行显示参考态与真实基态之间的重叠逐渐减小；下行展示参考态中占优程度较低的计算基数量逐渐增加。ns 指哈密顿量中最小对角元素的数目， $npeaks$ 定义为参考量子态高斯分布中峰的数目。后缀 D 表示计算中使用了对角哈密顿量预条件子。收敛容差以水平灰色虚线标示。当能量误差处于 y轴下界范围内时，曲线被截断并予以显示。

随着系统规模增大，矩阵元 $\langle v_i|\, H\, |v_j\rangle$ 可用 $\langle v_i^{SQDiag}|\, H\, |v_j^{SQDiag}\rangle$近似表示，其中$|v_i^{SQDiag}\rangle$ 和 $|v_j^{SQDiag}\rangle$ 是使用 SQDiag 方法得到的修正向量近似表示。因此，这种混合策略可以降低测量开销，并显著加快 QJD 方法的收敛。在本研究中，我们仅在 QJD 算法的第一次迭代中使用 SQDiag 方法，以提高参考态与真实基态之间的重叠。将 SQDiag 扩展到所有修正向量超出了本研究的范围，将留待未来工作开展。

III. 结果与讨论

在本节中，我们给出 QJD 方法和 SBQJD 方法的精确数值模拟，以评估其内在算法性能。由于这些方法并非旨在直接在含噪声中等规模量子硬-

因此，对噪声下的性能进行分析超出了本研究的范围。具体而言，这些算法依赖于反复进行相干态制备、精确计算哈密顿量矩阵元以及迭代更新子空间，而这些要求综合起来所需的线路深度和误差控制超出了 NISQ 设备的能力范围。我们还指出，QD 方法 [24] 在其最初的提案中，同样仅通过精确数值模拟进行了评估。我们在若干具有代表性的系统上对这些方法与 QD 方法进行了基准测试和比较，包括对角占优矩阵（8 个量子比特）、一维伊辛模型（12 个量子比特）以及一个水分子（10 个量子比特）。SBQJD 方法选取三个占主导地位的计算基， $n = 3$，用于计算。当能量误差低于 10^{-10}时，即认为方法已收敛。在所有展示数值结果的图中，后缀表示所采用的预条件器。具体而言，后缀 D 表示使用对角预条件子，即计算时仅使用 H 的对角元素，如第IIA节所述；后缀 residue 表示计算时使用残差向量作为预条件器。不带后缀的方法使用完整哈密顿量

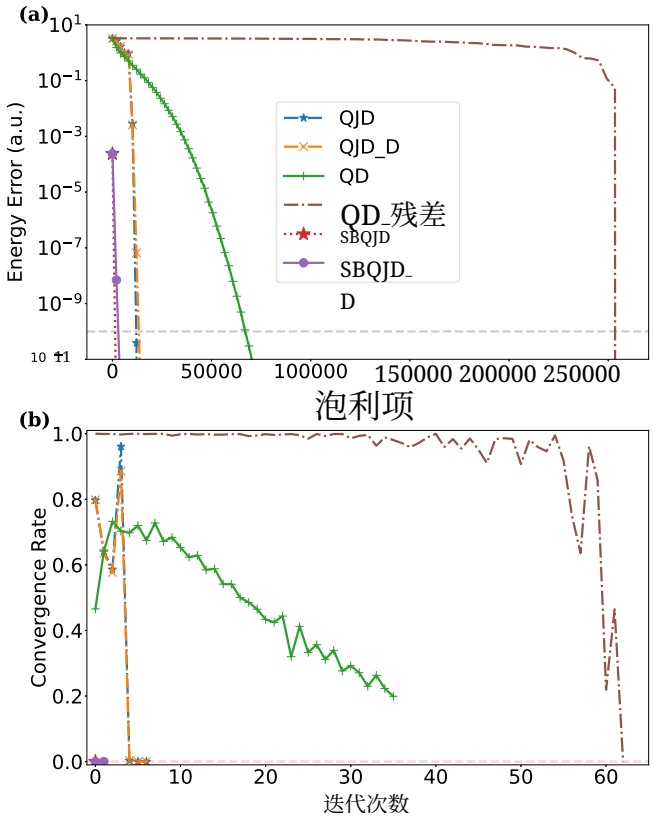

图6. 使用 QD、QJD 和 SBQJD 方法计算基态能量，展示 (a) 分解后的泡利项数量，以及 (b) 按迭代次数表示的收敛行为。水平灰色虚线表示收敛容差。当能量误差达到 y 轴下限范围内时，曲线将截断并显示。QD 残差表示将残差向量用作 QD 方法的修正向量 [24]。图例中的其他符号定义见图5的图注。

作为预条件器。

A. 对角占优矩阵

经典戴维森方法和 Jacobi–Davidson 方法最初是为量子化学应用而开发的，在这些应用中，哈密顿量通常是稀疏且对角占优的 [33, 34]。值得注意的是，基于最近邻紧束缚模型的哈密顿量就属于这类系统，且广泛用于计算半导体材料的电子结构和性质。受这一结构启发，我们评估了 QJD 和 SBQJD 方法在一组人工构造的 256×256 对角占优矩阵上的性能，这些矩阵对应于一个八量子比特哈密顿量，统一记为 H。 H 的最小特征值及其对应的特征向量分别称为基态能量和基态。如果$|H_{i,\ i}| \geq \sum_{j\neq i} |H_{i,\ j}|$，则该矩阵为对角占优矩阵。因此，每个矩阵的非对角元素$H_{i,\ j}$均从区间 $[0, 1/256]$ 中随机抽取，并在此情景所考虑的所有矩阵中固定为相同值；而每个矩阵的对角元素初始化为$H_{i,\ i} = i$。

我们使用 QD、QJD 和 SBQJD 方法计算 H 的基态能量，并在图 5中展示相应的实验结果。 x 轴表示迭代次数，而 y 轴表示能量误差，即精确能量与计算所得能量之差。 ns表示 H的最小对角元素数量。第 $|v_1\rangle$节 IIA中引入的参考态 H初始化为一个量子态，其振幅在计算基中近似服从高斯分布，且分布中心位于 H的最小对角元素所在位置。由于对角占优哈密顿量的基态受该最小值的强烈影响，这种选择确保参考态与真实基态之间有较大的重叠。因此，我们引入 $npeaks$来表示参考态高斯分布中的峰数。灰色水平虚线表示收敛容差。

我们首先考察参考态与真实基态的重叠较低时各方法的性能，结果见图 5 上排。具体而言，对于图 5(a)，$H_{1,\ 1} = 1$是最小对角元；对于图5(b)，$H_{1,\ 1} = H_{256,\ 256} = 1$ 设为最小对角元；对于图 5(c)，$H_{1,\ 1} = H_{128,\ 128} = H_{256,\ 256} = 1$ 设为最小对角元。所有初始态均以 $H_{1,\ 1}$ 的位置为中心。采用两种预条件器的 QJD 方法在这三种情形下均约需 18 次迭代才能收敛。SBQJD 方法采用两种预条件器时都能快速收敛，即使参考态与真实基态之间的初始重叠不断减小也是如此。随着重叠减小，QD 方法需要更多迭代次数，并且当 ns 增大时，子空间中还会出现额外的平台。

接下来，我们展示初始态中的峰与 H 的最小对角元素的位置相匹配时的模拟结果，分别见图5(d)($H_{1,\ 1} = H_{256,\ 256} = 1$)，图 5(e)($H_{1,\ 1} = H_{128,\ 128} = H_{256,\ 256} = 1$)，以及图 5(f) ($H_{1,\ 1} = H_{85,\ 85} = H_{170,\ 170} = H_{256,\ 256} = 1$)。与图 5上排所示的情况类似，两种预条件 SBQJD 方法始终都能快速收敛。这是因为 SQDiag 过程能够始终识别出三个最重要的计算基态，从而构造出与真实基态重叠度更高的参考态，相比之下，高斯分布初始化得到的参考态重叠度较低。尽管图 5(f) 中的参考态有四个峰，但通过 SQDiag 方法捕获四个主要计算基态中的三个，比纳入更多邻近但重要性较低的计算基态更有效。随着 $npeaks$

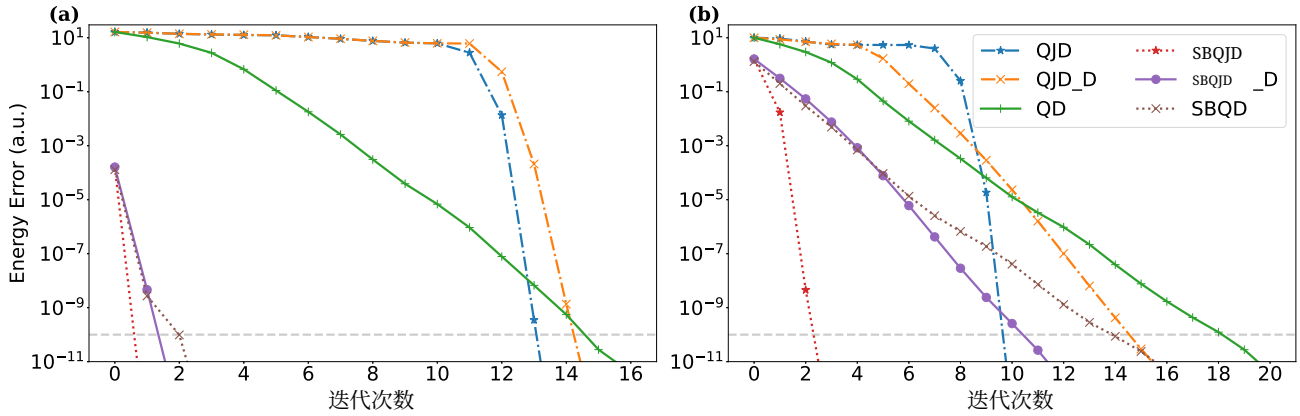

图 7. (a) 对角占优哈密顿量的一维伊辛模型基态能量计算。(b) 非对角占优哈密顿量的一维伊辛模型基态能量计算。水平灰色虚线表示收敛容差。当能量误差处于 y轴下界范围内时，曲线将被截断并显示。图例中的符号定义见图 5的说明。

增加，两种预条件 QJD 方法所需的迭代次数变得相当，且总体上有所增加；然而，其迭代次数仍少于 QD 方法，因为参数景观变平会减慢 QD 方法。

此外，我们还展示了在与图5 (a) 相同情形下，QD、QJD 和 SBQJD 方法在分解后的泡利项数量方面的表现，见图6(a)。QD 残差指的是将残差向量作为修正向量的预条件器 [24]。一般的 q量子比特哈密顿量在分解后包含 $O(4^q)$ 个泡利项。通过使用显著更少的测量泡利项达到给定的目标精度，QJD 和 SBQJD 方法大幅降低了测量开销，非常适合在早期容错量子器件上执行。每种方法在第 i次迭代时的相应收敛率定义为 $|E_i - E_{exact}|/|E_{i-1} - E_{exact}|$，如图 6 (b) 所示。当方法呈现平坦参数空间时，该值保持为 1；当方法找到解时，该值为 0，QD 残差法和 SBQJD 方法分别展示了这两种情况。

在本例中，能量均以任意单位表示，并以最近邻耦合能 $J = 1.1$为标度。 h表示外部纵向场的强度， g 表示横场的强度。当每个对角矩阵元的绝对值都大于其对应非对角元素绝对值之和时，模型便成为对角占优。实际上，只要选择相对于 J 和 h足够小的 g ，或增大 J 和 h ，使横场诱导的量子效应受到有效抑制，就能满足这一条件。重要的是，只有 J、 h和 g 之间的相对比值具有物理意义，因为对哈密顿量进行整体缩放不会改变问题的结构。本文研究了12量子比特一维伊辛模型的两种变体。第一种为对角占优模型，其参数为 $J = 1.1$、 $h = 0.9$和 $g = 0.01$；第二种为非对角占优模型，其参数为 $J = 1.1$、$h = 0.9$和 $g = 1$。相应结果分别见图7(a)和(b)。为考察当参考态在占主导地位的计算基态（n）上具有更大权重时，性能如何变化，我们在三种方法——基于采样的量子Davidson（SBQD）方法、SBQJD和SBQJD D——的第一次迭代中均采用 $n = 3$ 应用SQDiag方法。

B. 一维伊辛模型

本节中，我们考虑一维横场伊辛模型，以评估我们方法的性能。该模型是研究量子相变的典型模型，也广泛用作量子模拟的基准 [46–49]。模型定义如下：

$$H = -J\sum_{i=1}^{n}\sigma_i^z\sigma_{i+1}^z - h\sum_{i=1}^{n}\sigma_i^z - g\sum_{i=1}^{n}\sigma_i^x, \quad (8)$$

其中， σ^z 和 σ^x 是泡利Z矩阵和X矩阵。我们选择 $\sigma_{n+1}^z = \sigma_1^z$ 以满足周期性边界条件。

对于具有对角占优哈密顿量的伊辛模型 [图7（a）], 采用两种预条件器的 QJD 方法在参数空间中呈现出初始平坦的能量景观，随后能量误差迅速降低。这种加速收敛符合牛顿步所具有的局部二次收敛特征，使 QJD 能够以与 QD 方法相近的迭代次数达到收敛容差。通过在第一次迭代中应用 SQDiag，所有基于样本的方法均可在不到三次迭代内收敛。对于具有非对角占优哈密顿量的伊辛模型 [图7（b）], SBQJD 方法收敛最快

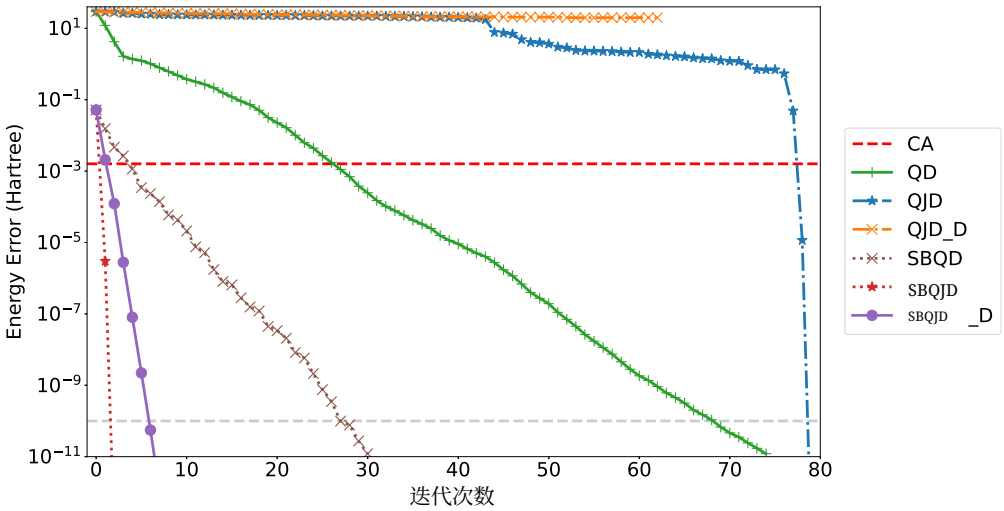

图 8. 水分子的基态能量计算。水平红色和灰色虚线分别表示化学精度（CA）和收敛容差。当能量误差达到 y 轴下限以内时，曲线将被截断并显示。SBQD 表示 SQDiag 与 QD 方法的组合，图例中的其他符号定义见图 5 的图注。

在三次迭代内收敛。QJD 方法优于 SBQJD D 方法，并在 10 次迭代内收敛。采用对角哈密顿量作为预条件器的 QJD 和 SBQJD 方法，比采用完整哈密顿量预条件子的收敛速度更慢；不过，它们仍比 QD 和 SBQD 方法以更少的迭代次数达到收敛。这些结果表明，基于 QJD 的方法对于更一般的哈密顿量仍然有效，而且采用资源效率较高的预条件器仍可比 QD 方法实现更快的收敛。

C. 水分子

本节将评估我们的方法在真实分子系统中的性能。具体而言，我们考虑附录 B 中详细介绍的水分子 10 量子比特哈密顿量，并在图 8 中展示模拟结果。参考态以相应的 Hartree-Fock（HF）态$|0011110011\rangle$为中心构造，其中 10% 的振幅对称分布到两侧的相邻构型中。注意，对于 SQDiag 方法，将 $n = 1$与该参考态结合使用可还原出 HF 态本身。

在这种情况下，采用对角哈密顿量预条件器的 QJD 方法无法收敛。迭代看似终止，表明其收敛到了错误的状态：尽管近似特征对并不准确，残差范数却低于规定阈值。采用完整哈密顿量预条件器的 QJD 方法经过 78 次迭代后收敛。在前 43 次迭代中，其轨迹与 QJD D 方法的轨迹十分接近；之后，它在参数空间中找到了正确的搜索方向并最终收敛到基态。这一现象表明，计算效率高的预条件器并不一定能保证收敛到正确的解。有趣的是，给定已备好的参考态，QD 方法约经过 70 次迭代便收敛，因而比 QJD 方法更快。

将 SQDiag 应用于参考态后，三种算法的性能均显著提升。SBQJD 和 SBQJD D 方法的收敛速度都快于 SBQD 方法，分别只需两次和七次迭代。相比之下，SBQD 方法约需 27 次迭代才能收敛，但仍少于原始 QD 方法所需的迭代次数。因此，对于实际系统，必须确保参考态中主导基态具有足够高的权重，才能可靠地收敛到正确解；这可以通过对近似态应用 SQDiag 方法来实现。

IV. 总结与展望

在本研究中，我们将经典的 Jacobi–Davidson 方法推广到量子计算框架中，并将其称为量子 Jacobi–Davidson（QJD）方法，用于计算量子系统的基态能量。此外，我们将 SQDiag（如第 IIC节所述）分别与参考文献 [24]中的 QD 方法以及我们的 QJD 方法相结合，提出了 SBQD 和 SBQJD 方法，以提高能量近似的效率和准确性。我们通过模拟一组对角占优矩阵、一维伊辛模型和水分子，展示了这些方法的运行效果。表 I 汇总了这些方法的模拟结果，

表 I. 对角占优矩阵、一维伊辛模型和水分子情况下，各方法达到收敛所需迭代次数的总结。

		QJD (我们的工作)	SBQJD (我们的工作)	QD 参考文献 [24]	SBQD (我们的工作)
对角占优矩阵 (8 个量子比特)	$ns = 1, npeaks = 1$	16	1	77	
	$ns = 2, \quad npeaks = 1$	17	2	106	
	$ns = 3, \quad npeaks = 1$	16	3	124	
	$ns = 2, \quad npeaks = 2$	29	2	114	
	$ns = 3, \quad npeaks = 3$	61	3	124	
	$ns = 4, \quad npeaks = 4$	76	3	146	
一维伊辛模型模型（12 量子比特）	对角占优	14	1	15	2
	非对角占优	10	3	19	14
水分子（10 量子比特）		78	2	68	27

结果表明，对于所有研究的量子系统，我们的方法都比此前报道的 QD 方法收敛更快。有趣的是，我们发现，当参考态包含大量与真实基态重叠很小的计算基时，QD 方法比 QJD 方法更快达到解。然而，如果在第一次迭代中应用 SQDiag 方法，仅保留参考态中的主导计算基，那么 QJD 方法抑制能量误差的速度最快，并且比 QD 和 SBQD 方法以显著更少的迭代次数达到收敛。

尽管本研究的重点是求解量子系统的基态能量，但 QJD 框架基于子空间的结构使其特别适合针对低能激发态，这将是未来工作的一个重要方向。此外，进一步的发展可能包括高效的预处理策略、自适应子空间扩展方案，以及与 SQDiag 等态制备方法的集成。

总之，我们通过精确数值模拟展示了我们的方法，以评估其内在算法性能；这些方法适合在未来的容错量子硬件上实现。由于需要进行相干态制备和精确的哈密顿量评估，QJD 和 SBQJD 算法属于容错量子算法（QD 方法 [24] 以及近期提出的其他量子算法，如文献 [50–52]，也属于这一类），超出了当前一代 NISQ 设备的能力范围。我们的工作拓展了基于子空间的量子方法的范畴，可用于高效计算固态物理和分子物理中的电子结构。

致谢

这项研究得到了墨尔本大学的支持，支持方式是该校设立了 IBM 量子网络中心。

[1] P. W. Shor, 《量子计算算法：离散对数与因数分解》，收录于 *Proceedings - 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science*（IEEE Xplore，新墨西哥州圣菲，1994 年），第 124 页。[2] R. Or´us、S. Mugel 和 E. Lizaso, 《金融量子计算：概述与展望》，Reviews in Physics **4**，100028（2019 年）。[3] M. T. West、S.-L. Tsang、J. S. Low、C. D. Hill、C. Leckie、L. C. Hollenberg、S. M. Erfani 和 M. Usman, 《迈向量子增强的机器学习对抗鲁棒性》，Nature Machine Intelligence **5**，581（2023 年）。[4] S. S. Gill、A. Kumar、H. Singh、M. Singh、K. Kaur、M. Usman 和 R. Buyya, 《量子计算：分类、系统综述与未来方向》，Software: Practice and Experience **52**，66（2022 年）。[5] Y. Cao、J. Romero、J. P. Olson、M. Degroote、P. D. John- son、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（2019）。[6] 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）。[7] A. J. Daley、I. Bloch、C. Kokail、S. Flannigan、N. Pearson、M. Troyer 和 P. Zoller，量子模拟中的实用量子优势，《自然》**607**，667（2022）。[8] J. Preskill，NISQ时代及其之后的量子计算，《量子》**2**，79（2018）。[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，《自然-通讯》**5**，4213（2014）。[10] S. Zhang、A. Karim、H. M. Quiney 和 M. Usman，半导体材料的完整能带结构计算

在噪声量子处理器上，《物理评论A》**110**，062415（2024）。[11] D. Poulin、M. B. Hastings、D. Wecker、N. Wiebe、A. C. Doherty 和 M. Troyer，精确量子模拟量子化学所需的Trotter步长，arXiv预印本 arXiv:1406.4920（2014）。[12] P. Gokhale、O. Angiuli、Y. Ding、K. Gui、T. To mesh、M. Suchara、M. Martonosi 和 F. T. Chong，通过划分为对易族来最小化变分量子本征求解器中的态制备，arXiv预印本 arXiv:1907.13623（2019）。[13] S. Zhang、A. Karim、H. M. Quiney 和 M. Usman，噪声量子计算机上能带结构计算中的对称性检查，《物理评论应用》**24**，064073（2025）。[14] A. Karim、S. Zhang 和 M. Usman，通过确定性电路分解实现量子电路的低深度虚拟蒸馏，《物理评论研究》**6**，033223（2024）。[15] T. Takeshita、N. C. Rubin、Z. Jiang、E. Lee、R. Bab- bush 和 J. R. McClean，在不增加量子资源的情况下提高化学量子模拟的表示精度，《物理评论X》**10**，011004（2020）。[16] J. R. McClean、M. E. Kimchi-Schwartz、J. Carter 和 W. A. De Jong，用于退相干缓解和激发态确定的混合量子-经典层级，《物理评论A》**95**，042308（2017）。[17] M. Motta、C. Sun、A. T. Tan、M. J. O'Rourke、E. Ye、A. J. Minnich、F. G. Brandao 和 G. K.-L. Chan，利用量子虚时间演化在量子计算机上确定本征态和热态，《自然·物理》**16**，205（2020）。[18] T. A. Chowdhury、K. Yu、M. A. Shamim、M. Kabir 和 R. S. Sufian，增强量子实用性：在超导量子计算机上模拟大规模量子自旋链，《物理评论研究》**6**，033107（2024）。[19] L. Cadi Tazi 和 A. J. Thom，折叠谱VQE：用于计算分子激发态的量子计算方法，《化学理论与计算杂志》**20**，2491（2024）。[20] K. M. Nakanishi、K. Mitarai 和 K. Fujii，用于激发态的子空间搜索变分量子本征求解器，《物理评论研究》**1**，033062（2019）。[21] O. Higgott、D. Wang 和 S. Brierley，激发态的变分量子计算，《量子》**3**，156（2019）。[22] R. M. Parrish、E. G. Hohenstein、P. L. McMahon 和 T. J. Mart´ınez，使用变分量子本征求解器进行电子跃迁的量子计算，《物理评论快报》**122**，230401（2019）。[23] M. Larocca、S. Thanasilp、S. Wang、K. Sharma、J. Bia- monte、P. J. Coles、L. Cincio、J. R. McClean、Z. Holmes 和 M. Cerezo，变分量子计算中的贫瘠高原，《自然评论·物理》，1（2025）。[24] N. V. Tkachenko、L. Cincio、A. I. Boldyrev、S. Tretiak、P. A. Dub 和 Y. Zhang，激发态的量子戴维森算法，《量子科学与技术》**9**，035012 2024（）。[25] G. L. Sleijpen 和 H. A. Van der Vorst，线性本征值问题的雅可比–戴维森迭代方法，《SIAM评论》**42**，267（2000）。[26] G. L. Sleijpen、H. A. van der Vorst 和 E. Mei- jerink，标准和广义本征值问题中雅可比-戴维森方法的高效子空间扩展，lems，《数值分析电子汇刊》**7**, 75 1998( ). [27] Y. Notay，Jacobi–Davidson 是否比 Davidson 更快？，《SIAM矩阵分析与应用杂志》**26**, 522 2004( ). [28] K. Kanno、M. Kohda、R. Imai、S. Koh、K. Mitarai、W. Mizukami 和 Y. O. Nakagawa，量子筛选组态相互作用：在量子计算机选定的子空间中对哈密顿量进行经典对角化，arXiv 预印本 arXiv:2302.11320 (2023)。[29] J. Robledo-Moreno、M. Motta、H. Haas、A. Javadi-Abhari、P. Jurcevic、W. Kirby、S. Martiel、K. Sharma、S. Sharma、T. Shirakawa、 *et al.*，《在量子中心型超级计算机上实现超越精确对角化规模的化学计算》，《科学进展》**11**, eadu9991 (2025)。[30] S. Piccinelli、A. Baiardi、M. Rossmannek、A. C. Vazquez、F. Tacchino、S. Mensa、E. Altamura、A. Alavi、M. Motta、J. Robledo-Moreno、 *et al.*，通过随机抽样式量子对角化实现具有可证明收敛性的量子化学，arXiv 预印本 arXiv:2508.02578 (2025)。[31] S. Barison、J. R. Moreno 和 M. Motta，利用扩展抽样式量子对角化以量子中心型方式计算分子激发态，《量子科学与技术》**10**, 025034 (2025)。[32] A. Duriez、P. C. Carvalho、M. A. Barroca、F. Zipoli、B. Jaderberg、R. N. B. Ferreira、K. Sharma、A. Mezzacapo、B. Wunsch 和 M. Steiner，通过抽样式量子对角化计算周期性材料的带隙，arXiv 预印本 arXiv:2503.10901 (2025)。[33] A. Shayit、C. Liao、S. Upadhyay、H. Hu、T. Zhang、A. E. DePrince III、C. Yang 和 X. Li，在千万亿级行列式规模上实现数值精确的组态相互作用，《自然-通讯》**16**, 11016 (2025)。[34] Z. W. Windom 和 R. J. Bartlett，论量子化学中矩阵的迭代对角化：协调预条件器设计与布里渊–维格纳微扰理论，《化学物理学杂志》**158** (2023)。[35] M. A. Jones、H. J. Vallury 和 L. C. Hollenberg，在超导量子处理器上计算水分子的基态能量，《物理评论应用》**21**, 064017 (2024)。[36] Y. Nam、J.-S. Chen、N. C. Pisenti、K. Wright、C. Delaney、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**, 33 (2020)。[37] P. Lolur、M. Rahm、M. Skogh、L. Garc´ıa- ´Alvarez 和 G. Wendin，通过在高性能计算机上模拟前生物分子的基态能量，对变分量子本征求解器进行基准测试，载于*AIP Conference Proceedings*，第2362卷（AIP Publishing LLC，2021），第030005页。[38] T. Tomesh、P. Gokhale、V. Omole、G. S. Ravi、K. N. Smith、J. Viszlai、X.-C. Wu、N. Hardavellas、M. R. Martonosi 和 F. T. Chong，Supermarq：可扩展的量子基准测试套件，载于*2022 IEEE International Symposium on High-Performance Computer Architecture (HPCA)* 2022 587 603 （IEEE，），第–页。[39] Z. Jia 和 G. Stewart，分析用于近似特征子空间的瑞利–里兹方法，《计算数学》**70**, 637 (2001)。[40] Y. Saad，计算大型非对称矩阵

的特征元的阿诺尔迪方法变体，《线性代数及其应用》**34**, 269 (1980)。[41] R. B. Morgan，特征值预条件及求解器比较，《计算与应用数学杂志》**123**, 101 (2000)。[42] D. W. Berry、A. M. Childs、R. Cleve、R. Kothari 和 R. D. Somma，利用截断泰勒级数模拟哈密顿动力学，《物理评论快报》**114**, 090502 2015( )。[43] D. R. Fokkema、G. L. Sleijpen 和 H. A. Van der Vorst，用于大型非线性方程组的加速非精确牛顿格式，《SIAM科学计算杂志》**19**, 657 (1998)。[44] Y. Zhou，关于 Jacobi–Davidson、瑞利商迭代、逆迭代、广义Davidson及牛顿更新的研究，《数值线性代数及其应用》**13**, 621 (2006)。[45] G. L. Sleijpen 和 H. A. Van der Vorst，将用于特征值问题的 Jacobi–Davidson 方法作为一种加速的非精确牛顿格式，载于 *IMACS Conference proceedings* 1995 ( )。

[46] J. Dziarmaga，量子相变的动力学及向稳态的弛豫，《物理学进展》**59**, 1063 2010( )。[47] S. Sachdev，量子相变，《物理世界》**12**, 33 (1999)。[48] D. E. B. Neira、R. Brown、P. Sathe、F. Wudarski、M. Pavone、E. Rieffel 和 D. Venturelli，基准测试

量子启发式算法与伊辛机的运行：优化应用中的评分参数设置策略，《量子机器智能》**7**，86（2025）。[49] S.-H. Lin、R. Dilip、A. G. Green、A. Smith 和 F. Pollmann，利用压缩量子电路进行实时间与虚时间演化，《PRX量子》**2**，010342（2021）。[50] C. M. G. Leditto、A. Southwell、B. Tonekaboni、M. Usman 和 K. Modi，量子HodgeRank：量子计算机上的拓扑排序聚合，《物理评论应用》**23**，L061005（2025）。[51] C. M. Leditto、A. Southwell、B. Tonekaboni、G. A. White、M. Usman 和 K. Modi，用于高阶网络分析的量子计算机拓扑信号处理，《物理评论应用》**23**，054054（2025）。[52] Y. Li *et al.*，金融量子计算：概述与展望，《量子科学与技术》**5**，044003（2020）。[53] 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计算分子科学》**8**，e1340（2018）。[54] S. Bravyi、J. M. Gambetta、A. Mezzacapo 和 K. Temme，通过削减量子比特模拟费米子哈密顿量，arXiv 预印本 arXiv:1701.08213（2017）。

附录 A：Jacobi-Davidson 方法与牛顿方法

本节将证明，JD 方法是使用 Gateaux 导数的投影牛顿方法。给定哈密顿量 H, $H|v_i\rangle = E_i|v_i\rangle$，其中 E_i 和 $|v_i\rangle$ 分别是对应的特征值和特征向量，$||v\rangle| = 1$，我们定义残差函数

$$F(|x\rangle) = (H - \hat{E}I)|x\rangle \tag{A1}$$

使得当 $|x\rangle$ 是 H的解时，$F(|x\rangle) = 0$。$\hat{E}$ 是 Rayleigh 商，$\hat{E} = \hat{E}(H, |x\rangle) = \langle x|H|x\rangle$, $||x\rangle| = 1$，因此构成一个非线性特征值问题。JD 方法会迭代地搜索与当前解正交的方向；因此，我们可以写出近似解 $|x_{n+1}\rangle = |x_n\rangle + \epsilon|x'\rangle$, $|x'\rangle$ 是搜索方向，其中$|x'\rangle \perp |x_n\rangle$，而 ϵ 是一个标量。

映射 $f\colon X \to Y$ 在 Banach 空间中沿方向 Δx 的 Gateaux 微分定义为

$$\delta_{\Delta x} f(x) = \lim_{\eta \to 0} \frac{f(x + \eta\Delta x) - f(x)}{\eta} = f'(x)\Delta x, \tag{A2}$$

其中 $f'(x)$ 是一个线性算子，称为 $f(x)$ 在 x处的 Gateaux 导数。将 $\hat{E}$代入 f，将 $|x\rangle$代入 x，并将 $\hat{E}|x\rangle + \epsilon|x'\rangle$ 代入 $x + \eta\Delta x$ 式A2中，可得到 E的 Gateaux 微分：

$$\begin{aligned}
\delta_{|x'\rangle}\hat{E} &= \lim_{\epsilon\to 0} \frac{\hat{E}(H, |x\rangle + \epsilon|x'\rangle) - \hat{E}(H, |x\rangle)}{\epsilon} \\
&= \lim_{\epsilon\to 0} \frac{(\langle x| + \epsilon\langle x'|)H(|x\rangle + \epsilon|x'\rangle) - \langle x|H|x\rangle}{\epsilon} \\
&= \lim_{\epsilon\to 0} \frac{\langle x|H|x\rangle + \epsilon(\langle x'|H|x\rangle + \langle x|H|x'\rangle) + \epsilon^2\langle x'|H|x'\rangle - \langle x|H|x\rangle}{\epsilon} \\
&= \lim_{\epsilon\to 0} \frac{\epsilon(\langle x'|H|x\rangle + \langle x|H|x'\rangle) + \epsilon^2\langle x'|H|x'\rangle}{\epsilon} \\
&= \langle x'|H|x\rangle + \langle x|H|x'\rangle \\
&= \begin{cases} 2\langle x'|H|x\rangle, & \text{for real } H; \\ \mathrm{Re}\{2\langle x'|H|x\rangle\}, & \text{for complex } H. \end{cases}
\end{aligned} \tag{A3}$$

当 $|x\rangle$ 是 H的特征向量时， $F(|x\rangle) = 0$，因此 $H|x\rangle = \hat{E}|x\rangle$，

$$\begin{aligned} &\langle x'|H|x\rangle \\ =&\langle x'|\hat{E}|x\rangle \\ =&\hat{E}\langle x'|x\rangle ; \end{aligned} \tag{A4}$$

当 $|x\rangle$ 是 H的近似本征向量时， $F(|x\rangle) \neq 0$，

$$\begin{aligned} &\langle x'|H|x\rangle \\ =&\langle x'|(\hat{E}I + H - \hat{E}I)|x\rangle \\ =&\hat{E}\langle x'|x\rangle + \langle x'|(H - \hat{E}I)|x\rangle \\ =&\hat{E}\langle x'|x\rangle + \langle x'|F(|x\rangle). \end{aligned} \tag{A5}$$

当 JD 方法中的修正方程被精确求解时，由于搜索方向始终垂直于当前近似解 $\langle x'|x\rangle = 0$，式 A4 始终为 0；当残差 $F(|x\rangle) \to 0$ 接近精确解时，式 A5 $\to$ 0成立。当修正方程被近似求解时，随着 $|x\rangle$ 不断迭代并趋近精确本征向量，残差 $F(|x\rangle) \to 0$，使得 $|x'\rangle \to 0$，因此式 A4 $\approx$ 式 A5 $\to$ 0。相应地，当近似本征向量 $|x\rangle$ 与精确本征向量具有非平凡重叠时， $\delta_{|x'\rangle}\hat{E} \approx 0$ 。类似地， $F(|x\rangle)$ 的 Gateaux 微分为

$$\begin{aligned} \delta_{|x'\rangle}F =& \lim_{\epsilon\to 0}\frac{F(|x\rangle + \epsilon|x'\rangle) - F(|x\rangle)}{\epsilon} \\ =& \lim_{\epsilon\to 0}\frac{[H - \hat{E}(H,|x\rangle + \epsilon|x'\rangle)](|x\rangle + \epsilon|x'\rangle) - [H - \hat{E}(H,|x\rangle)]|x\rangle}{\epsilon} \\ =& \lim_{\epsilon\to 0}\frac{H|x\rangle + \epsilon H|x'\rangle - [\langle x|H|x\rangle + \epsilon(\langle x'|H|x\rangle + \langle x|H|x'\rangle) + \epsilon^2\langle x'|H|x'\rangle](|x\rangle + \epsilon|x'\rangle) - [H - \hat{E}(H,|x\rangle)]|x\rangle}{\epsilon} \\ =& \lim_{\epsilon\to 0}\frac{H|x\rangle + \epsilon H|x'\rangle - [\hat{E}(H,|x\rangle) + \epsilon\delta_{|x'\rangle}\hat{E} + \epsilon^2\hat{E}(H,|x'\rangle)](|x\rangle + \epsilon|x'\rangle) - [H - \hat{E}(H,|x\rangle)]|x\rangle}{\epsilon} \\ =& \lim_{\epsilon\to 0}\frac{\epsilon(H - \hat{E}(H,|x\rangle))|x'\rangle - \delta_{|x'\rangle}\hat{E}|x\rangle) + O(\epsilon^2) + O(\epsilon^3)}{\epsilon} \\ =&[H - \hat{E}(H,|x\rangle)]|x'\rangle - \delta_{|x'\rangle}\hat{E}|x\rangle \\ \approx&[H - \hat{E}(H,|x\rangle)]|x'\rangle , \end{aligned} \tag{A6}$$

F'的 Gateaux 导数 $|x\rangle = H - \hat{E}(H, |x\rangle)$，作用于 $|x\rangle$。

牛顿方法通过在每一步对函数进行线性化，并利用其导数的逆来更新估计值，从而迭代地改进非线性方程的近似解。给定函数 $g(m)$，其定义为

$$-g(m_n) = g'(m_n)\Delta m, \tag{A7}$$

其中 $g'(m)$ 是 $g(m)$ 的导数，且 $\Delta m = m_{n+1} - m_n$。由于方程 A2 和方程 A7 右侧表示的导数是作用于扰动方向的线性映射，因此将方程 A1 和方程 A6 代入方程 A7，然后得到

$$-F(|x\rangle) = [H - \hat{E}(H,|x\rangle)]|x'\rangle . \tag{A8}$$

令 $P = (I - |x\rangle\langle x|)$ 为投影算子，它将任意向量投影到与 $|x\rangle$、 $P|x\rangle = 0$和 $P|x'\rangle = |x'\rangle$正交的子空间上，则方程 A8 变为

$$\begin{aligned} -PF(|x\rangle) &= P[H - \hat{E}(H,|x\rangle)]|x'\rangle \\ -F(|x\rangle) &= P[H - \hat{E}(H,|x\rangle)]|x'\rangle \\ -F(|x\rangle) &= P[H - \hat{E}(H,|x\rangle)]P|x'\rangle . \end{aligned} \tag{A9}$$

将 $F(x)$ 替换为 $|r\rangle$ ，并将 $|x'\rangle$ 替换为 $|t\rangle$，即可得到第 IIA 节中介绍的 JD 方法修正方程。

$$-|r\rangle = (I - |x\rangle\langle x|)[H - \hat{E}(H,|x\rangle)](I - |x\rangle\langle x|)|t\rangle , \tag{A10}$$

其中，$(\hat{E}(H,\ |x\rangle)\ |x\rangle)$ 是构成 H 近似解的一个里兹对，而 $|t\rangle$ 是与近似特征向量 $|x\rangle$ 垂直的搜索方向。因此，我们证明了 JD 方法的修正方程是一个投影牛顿步。

附录 B：水分子哈密顿量

水分子哈密顿量是使用 PySCF 生成的 [53]。分子采用固定的实验基态坐标，氧原子位于中心 $[0,0,0]$ 埃；两个氢原子位于 $[0.758602,0.0,0.504284]$和 $[0.758602,0.0,-0.504284]$ 埃。

针对单重态基态，使用 STO-3G基组进行了限制性Hartree-Fock计算，以确定分子轨道。计算一电子和二电子积分，并将其变换到分子轨道基中，从而得到哈密顿量。我们使用 Jordan-Wigner映射和量子比特锥化 [54]，得到十量子比特哈密顿量。