科学通报 2025 年 第 70 卷 第 34 期: 5792 ~ 5809
黎乐民先生90寿辰专辑 评 述
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

中等尺寸含噪量子时代的量子计算化学: TenCirChem软件包及其应用

盛子瑞, 李维唐*, 帅志刚

香港中文大学(深圳)理工学院, 深圳 518172
* 联系人, E-mail: liwt31@gmail.com

2024-10-30 收稿, 2024-12-20 修回, 2025-01-24 接受, 2025-02-19 网络版发表
国家自然科学基金(T2350009, 22433007)、深圳市科技创新局"鹏城孔雀"计划、中国科协青年人才托举工程(2023QNRC001)、香港中文大学(深圳)大学发展基金(UDF03003789)和深圳市科技计划(KQTD20240729102028011)资助

摘要 量子计算为量子化学提供了新方法, 尤其在处理复杂多电子分子系统和电子-声子耦合问题中展现出潜力. 当今量子计算机正处于中等尺寸含噪量子(noisy intermediate-scale quantum, NISQ)时代, 容错量子计算机尚未出现. 在噪声的影响下, 量子线路深度、量子比特数或量子门操作数的增加都会使得引入的误差不断累积, 最终导致不准确的计算结果. 因此在短时间内, 量子计算的经典模拟仍具有重要意义, 且人们迫切地需要改进量子算法来提升含噪量子计算机上化学模拟的稳定性. 本文介绍了高效易用的TenCirChem量子计算软件包, 该软件包为高效模拟变分量子算法提供了平台, 在支持经典计算机模拟的同时还包含了真实量子硬件实验接口. 本文还介绍了一系列基于TenCirChem开发的量子计算方法: (1) 通过Clifford变换在确保化学精度的同时减少量子门操作的CHEM算法; (2) 通过专门为量子计算化学设计参数优化策略, 减少测量需求、提升噪声耐受性的SOAP算法; (3) 可以大幅降低电子-声子系统模拟所需量子比特数和量子门数的变分基矢编码器. 部分方法在NISQ设备上取得了优异的实验结果. TenCirChem软件包及这些创新性方法共同提升了量子计算在化学领域的应用潜力, 特别是在分子模拟、药物研发、材料设计和电子-声子动力学等领域的应用, 为NISQ时代如何解决实际化学问题提供了新方案.

关键词 量子计算, NISQ, TenCirChem, 量子化学, 量子动力学

在计算化学领域, 从早期的Hartree-Fock(HF)方法、全组态相互作用(full configuration interaction, FCI)到后来的密度泛函理论(density functional theory, DFT)等方法[1~3], 人们已经开发出了一系列的量子化学计算方法, 用于模拟和研究各种化学系统的性质. 这些方法在处理简单系统时能够得到较为准确的结果, 但在面对复杂多电子体系时却常常遇到不小的挑战. 复杂体系量子多体问题的计算求解之所以存在难点, 是由于这些多体问题会面临"指数墙"的限制[4], 精确求解含时Schrödinger方程的计算量随着系统规模的变大呈指数增长. 因此当系统轨道数超过几十时, 其在经典计算机上的精确处理仍然非常棘手, 这也阻碍了对大型真实化学系统的进一步研究. 同时, 传统方法在描述电子关联效应时往往需要大量的计算资源, 造成计算时间和存储需求的增加. 随着系统规模的扩大, 这些方法的准确性和效率往往显著下降, 特别是在涉及强关联现象和激发态计算时, 传统方法的局限性愈加明显.

相比之下, 量子计算凭借其独特的量子叠加和纠缠特性, 展现出处理复杂量子系统的巨大潜力. 变分量子本征求解器(variational quantum eigensolver, VQE)[5]

引用格式: 盛子瑞, 李维唐, 帅志刚. 中等尺寸含噪量子时代的量子计算化学: TenCirChem软件包及其应用. 科学通报, 2025, 70: 5792–5809
Sheng Z, Li W, Shuai Z. Quantum-computational chemistry in noisy intermediate-scale quantum era: TenCirChem and its application (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 5792–5809, doi: 10.1360/TB-2024-1150

© 2025《中国科学》杂志社

和量子相位估计(quantum phase estimation, QPE)[6,7]等量子算法能够在多电子体系中有效捕捉电子间的关联性, 从而提供更为准确的能量和波函数描述. 量子计算有望在指数级复杂性的问题上实现对传统算法的赶超, 使得对大分子和复杂反应的模拟变得可行. 这一新兴领域为量子化学的研究开辟了新的前景, 同时也为诸如材料设计、药物研发等领域提供了全新思路.

如今人们处于中等尺寸含噪量子(noisy intermediate-scale quantum, NISQ)时代, 量子计算主要受到以下几方面的限制: (1) 量子比特数量有限. 目前的NISQ设备量子比特数量较少, 通常在几十到上百个量子比特之间. 尽管足够处理小分子和基本问题的量子模拟, 但面对更复杂的量子化学系统或大规模机器学习任务时, 当前的量子比特数不足以支持所需的计算规模; (2) 量子门保真度低. NISQ设备的量子门操作往往受制于噪声和硬件误差, 导致操作精度不足. 低保真度的量子门会引入误差, 随着线路深度增加, 误差会逐步累积, 影响计算结果的准确性; (3) 线路深度有限. 由于量子门操作的精度问题, NISQ设备能够处理的线路深度有限. 较深的线路意味着更多的量子门操作和更长的计算时间, 这在噪声和误差的作用下会导致结果偏离真实值, 因此在NISQ设备上实现深度线路较为困难; (4) 测量需求高. 许多量子算法如VQE等, 需要进行大量的测量以优化线路参数, 这在噪声环境下尤为耗时. 测量需求高不仅增加了计算成本, 也对量子计算硬件的稳定性提出了更高要求; (5) 缺乏纠错能力. NISQ设备通常不具备量子纠错功能, 无法对误差进行实时检测和修正. 因此, 这些设备容易受到外界噪声的影响, 导致计算结果的不稳定性和误差积累. 量子设备面临多种类、多来源的噪声, 主要的噪声类型包含量子退相干噪声、量子比特翻转噪声、读数噪声等[8]. 量子退相干噪声主要来源于量子比特与环境热效应、电磁效应的相互作用, 这会导致量子态丧失量子特性, 变得更像经典状态; 量子比特翻转噪声主要来源于量子计算设备内部或外部环境的干扰, 这些扰动可能导致量子比特发生翻转, 带来错误的输出; 而读数噪声的产生则是因为量子计算的结果需要通过测量量子比特来读取, 量子比特易受干扰的特性, 测量或信号处理过程可能导致最终读出错误的读数. 为了减少或消除量子计算中的噪声干扰, 人们提出了一系列的方案. 其中一类方案的思路是从量子计算机内部校正量子误差, 如引入逻辑量子比特[9,10]、量子反馈控制[11]、动态解耦[12]等. 近期谷歌在最新一代超导处理器Willow上实现了低于阈值的表面码存储器, 提升了逻辑量子比特的寿命, 将每个纠错周期的误差降低至0.143% ± 0.003%, 为未来能够实现大规模容错量子算法提供了可能[13]. 另一类方案的思路则是对量子计算机上得到的结果进行数据处理来缓解误差, 如Mitiq软件包提供了外推法等多种误差缓解的手段[14], 常用的方法还有通过构造响应矩阵来校正读数误差[15].

根据当前科技发展水平, 可以预见人类距离脱离NISQ时代、走向容错量子计算时代还需要一定时间的努力. 因此在现阶段, 变分量子算法的经典模拟依旧是不可取代的. 量子计算软件包可以更好地帮助化学工作者进行量子计算的经典模拟, 这在量子资源稀缺的NISQ时代尤为重要. 目前, 市面上存在众多实用的软件包, 可以助力量子计算化学算法的研究、设计和验证. 一类是各种通用量子计算软件包, 如Qiskit[16]、PennyLane[17]和MindQuantum[18]等, 它们的内部都包含了专用于化学问题的模块或子软件包; 另一类则是主要或完全为量子计算化学设计的独立量子模拟包, 例Tequila[19]、Q2 Chemistry[20]和Qforte[21]. 软件封装的效率和可扩展性主要取决于底层的量子线路仿真算法. 最常见的量子线路模拟器是态向量模拟器, 它在上面提到的所有模拟包中都有实现. 这类模拟器只能模拟包含不到30个量子比特的线路[22]. 另一种模拟器是矩阵乘积态(matrix product states, MPS)模拟器, 它能够处理包含100个量子比特左右的更大的线路[23,24]. 在上面提到的软件包中, Qiskit、PennyLane和Q2 Chemistry已经实现了MPS模拟器. 然而, MPS模拟器中涉及的近似操作可能会导致量子算法得到的结果不准确. 因此, 开发能够准确高效实现大规模量子比特仿真的模拟器仍是具有挑战性的. 量子计算化学软件开发的另一个挑战则是含噪量子线路的仿真以及与量子硬件的接口. 这些功能可以帮助研究人员更好地理解量子算法在当前硬件条件下的行为, 促进抗噪量子算法和更好的误差缓解技术的发展, 这对构建实用的量子计算机而言是至关重要的. Qiskit是目前唯一能够进行噪声线路模拟且包含量子硬件接口的软件包. 此外, 分子系统的量子动力学算法的实现同为一大难点. 可以见得, 量子计算软件包的效率、功能和灵活性仍有提升的空间.

在这样的背景下, 本团队[25]开发了基于Python的开源量子计算软件包TenCirChem. TenCirChem可以被用于模拟变分量子化学算法, 它被设计为用户友好的

黑盒，但同时又具有很高的灵活性和可定制性. TenCirChem由量子线路模拟包TensorCircuit提供支持，后者具有先进的张量网络缩并模拟引擎. TenCirChem使用量子态和激发算符的紧凑表示，在酉耦合簇(unitary couple cluster, UCC)线路的模拟中表现出高性能. 此外，TenCirChem支持噪声线路模拟，并提供了变分量子动力学算法. 本文将介绍TenCirChem软件的功能与用法，并回顾本研究团队近年基于TenCirChem提出的量子计算方法，这些方法的目的主要集中在减少量子资源需求、优化计算精度以及提升噪声容忍度等方面. 第一节简要介绍量子化学的变分量子算法，以及如何在量子计算机上完成量子化学计算；第二节介绍TenCirChem软件包, 它为高效模拟VQE线路提供了可靠的环境, 并支持实验与模拟的结合; 第三节介绍基于Clifford线路的Hamiltonian工程方法(Clifford-based Hamiltonian engineering approach for molecules, CHEM)[26], 以及近似抛物线序列优化(sequential optimization with approximate parabola, SOAP)方法[27], 前者通过优化初始参数和线路深度，在保持化学精度的同时减少量子门操作. 后者通过创新的参数优化流程, 在减少测量次数的同时, 提高了算法的噪声容忍度; 第四节介绍变分基矢编码器[28]，这为电子-声子系统提供了一种高效的编码思路，将对量子比特和量子门数目的需求降至常数级，从而为电子-声子相互作用系统的量子模拟提供了可行路径. 最后对量子计算化学的发展现状做总结与展望.

1 量子计算机上的量子计算化学

量子计算利用量子效应来存储和处理数据，可能会导致计算化学领域的一场革命[29~33]. 近年来, 继QPE等开创性算法之后，研究重心开始转向基于参数化量子线路(parametrized quantum circuits, PQC)的变分算法[34~36]. 从长远的角度看, QPE算法提供了一条有前景的途径来评估分子系统的能量，因为它在理论上相较于经典的FCI方法可能具有指数级优势. 然而，与VQE相比, 运行QPE所需的线路深度通常太深, 短时间内依旧无法在真实量子计算机上实现，这使得VQE成为NISQ时代的首选方案.

自最初的VQE提出以来，量子化学的变分量子算法一直是一个活跃的研究领域. 在研究基态性质或量子动力学时, 尽管细节有所不同, 但变分量子算法通常都遵循以下工作流程:

(i) 输入. 输入通常是系统哈密顿量的二次量子化形式. 在电子结构问题中, 哈密顿量可以表示为

$$H=\sum_{pq}h_{pq}a_p^{\dagger}a_q+\frac{1}{2}\sum_{pqrs}h_{pqrs}a_p^{\dagger}a_q^{\dagger}a_ra_s+E_{\mathrm{nuc}}, \tag{1}$$

其中, h_{pq}和h_{pqrs}=[$ps|qr$]是单电子和双电子积分, $a_p^{\dagger}$和a_{p}分别是作用于第p个自旋轨道的费米子产生和湮灭算符. E_{nuc}是原子核的排斥能. 而量子动力学问题中的哈密顿量由研究的系统所决定，并且可能仅包含电子项[37,38]或同时包含电子和振动项.

(ii) 转换为量子比特. 将电子或振动耦合的哈密顿量转换成以下形式的N量子比特哈密顿量:

$$H=\sum_{j}^{M}a_jP_j, \tag{2}$$

其中，a_j是实数，M是总项数，P_j是形式为$P_j=\sigma_{i_1}\otimes\sigma_{i_2}\otimes\cdots\sigma_{i_N}$的泡利串. 其中$\sigma_{i_k}$是单量子比特泡利算符或恒等算符. 针对电子哈密顿量，较常使用的是Jordan-Wigner变换[39]、奇偶变换[40,41]和Bravyi-Kitaev变换[41]. Jordan-Wigner和Bravyi-Kitaev变换需要给予每个自旋轨道一个量子比特，而奇偶变换与这些方法相比可以节省2个量子比特. 对振动耦合哈密顿量而言，还需将核量子态编码到量子比特中.

(iii) 选择拟设. 变分量子算法需要选择一种参数化的拟设$|\psi(\theta)\rangle=U(\theta)|\psi_0\rangle$, 其中$U(\theta)$是对应于由可调参数的向量$\theta$表征的量子线路的酉矩阵，$|\psi_0\rangle$是选定的参考态或初始态. 量子计算机或量子处理单元(quantum processing unit, QPU)在变分算法中的核心作用是利用量子线路来准备$|\Psi_0\rangle$并执行$U(\theta)$. 因此，变分量子算法能否很好地处理体系波函数是影响算法精度的关键因素. 电子结构问题的拟设通常分为基于UCC的方法[5,42~45]和硬件高效拟设[46~51]; 而在量子动力学模拟中, 针对不同的系统合适的拟设也存在差异. 变分哈密顿量拟设[52,53]和自适应拟设[54]能够自动根据特定问题构建相应的量子线路拟设.

(iv) 更新参数. 在VQE中, 系统的真实基态能量E_0给出了能量期望值的下界$\langle H\rangle_\theta:=\langle\Psi(\theta)|H|\Psi(\theta)\rangle$, $\langle H\rangle_\theta$根据参数θ最小化, 并最终给出的E_0上界: $E_0\leqslant\min_\theta\langle H\rangle_\theta$. 边界的质量取决于所选择的拟设. 一般情况下函数是非凸的, 我们只能期望找到局部极小值, 因此结果依赖于参数初始化和所使用的优化策略. 动力学问题中参

数根据含时变分原理演化, 其中McLachlan含时变分原理是当前量子计算中最流行的选择之一[55,56]. McLachlan含时变分原理最小化精确的时间导数$-\mathrm{i}H|\Psi(\theta)\rangle$和实际时间导数$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(\theta)\rangle$之间的距离:

$$\min_{\theta}\left\|\left(\frac{\partial}{\partial t}+\mathrm{i}H\right)|\Psi(\theta)\rangle\right\|. \tag{3}$$

在每一个时间步长内求解$\dot{\theta}=\partial\theta/\partial t$, 然后根据$\dot{\theta}$数值演化$\theta$. 向量$\theta$中的第$k$个元素$\theta_k$的运动方程为

$$\begin{aligned}&\sum_k M_{jk}\dot{\theta}_k=V_j,\\&M_{jk}=\mathrm{Re}\left\{\frac{\partial\langle\Psi|}{\partial\theta_j}\frac{\partial|\Psi\rangle}{\partial\theta_k}\right\},\\&V_j=Im\left\{\frac{\partial\langle\Psi|}{\partial\theta_j}H|\Psi\rangle\right\},\end{aligned} \tag{4}$$

M_{jk}和V_j都可以在包含一个额外辅助量子比特的量子计算机上通过Hadamard测试得到. $\dot{\theta}_k$可以在经典计算机上使用标准线性方程求解器得到[57]. 之后, θ_k可以通过简单的向前欧拉方法$\theta_k(t+\tau)=\theta_k(t)+\tau\dot{\theta}_k(t)$或更复杂的初值问题求解器(如Runge-Kutta求解器)得到, τ为时间步长.

2 TenCirChem: 高效的量子计算化学软件包

2.1 TenCirChem的基本架构和工作流程

(i) 架构. TenCirChem包含电子结构和量子动力学两个模块, 它们都包含一组预构建拟设, 也支持用户指定自定义的拟设. 针对具有独特数学结构并得到广泛使用的UCC拟设, 我们实现了高效的仿真引擎"civector". 简而言之, 该引擎利用粒子数守恒, 以组态相互作用向量(configuration interaction vector, civector)的形式存储系统波函数, 并使用UCC因子展开来加速模拟. 该引擎在很大程度上依赖于PySCF[58]的FCI模块来构造和操作组态相互作用向量. 此外, 梯度是通过可逆计算的自微分得到的, 这比标准机器学习包中实现的传统反向模式自微分更节省内存[59]. "tensornetwork"引擎使用TensorCircuit张量网络收缩内核来执行线路仿真. "tensornetwork"引擎的一个变体是"tensornetwork-noise"引擎, 它进一步包含线路门噪声和测量不确定性, 使用TensorCircuit中实现的相关实用程序进行模拟. "qpu"引擎通过TensorCircuit将线路执行委托给真实的QPU. 基本架构展示在图1(a)中.

(ii) 工作流程. 在电子结构问题中, 首先通常需要指定在式(1)中的单电子和双电子积分h_{pq}和h_{pqrs}. 在TenCirChem中, 可以通过显式输入这些数字来直接完成, 也可以通过指定分子中每个原子的3D坐标、原子类型和基组并让PySCF自动计算积分来间接完成; 量子动力学中的哈密顿量是使用Renormalizer[60,61]软件包通过指定哈密顿量中的各项来定义的. 接下来, 从电子哈密顿量式(1)到量子比特哈密顿量式(2)的Jordan-Wigner、奇偶或Bravyi-Kitaev转换由OpenFermion执行[62]. 将核波函数编码为量子比特以及构造拟设的过程在TenCirChem包中执行. 图1(b)总结了工作流程以及其中涉及的一些基础软件包.

2.2 转换为量子比特

物理系统的量子模拟需要将费米子(用于电子结构计算)和玻色子(用于编码核波函数和量子动力学计算)转换为量子比特. 考虑电子结构问题时, 费米子的产生算符$a^\dagger$和湮灭算符a服从反对易性质, 而量子比特的产生算符$c^\dagger=1/2(X-\mathrm{i}Y)$和湮灭算符$c=1/2(X+\mathrm{i}Y)$服从对易性质. 为了符合所需的费米子反对易性质, 可以使用Jordan-Wigner变换[39]将费米子产生湮灭算符映射为泡利Z算符和量子比特产生湮灭算符的积$a_j=\otimes_{l=0}^{j-1}Z_l\otimes c_j$; 也可以通过奇偶变换[40,41]让每个量子比特记录所有先前轨道和自身的奇偶性来实现相同的目标. 映射可写为

$$a_j=\left(c_j\otimes|0\rangle\langle 0|_{j-1}-c_j^\dagger\otimes|1\rangle\langle 1|_{j-1}\right)\otimes\otimes_{l=j+1}^{N-1}X_l, \tag{5}$$

其中, N是量子比特的总数. 如果拟设满足总粒子数守恒, 那么最后一个量子比特在计算过程中不会改变, 并且即使移除它也不会损失精度. 如果S_z也守恒, 则可以再节省一个量子比特. 因此, 奇偶变换相比于Jordan-Wigner变换能够节省2个量子比特.

量子动力学模拟与电子结构问题的关键区别在于, 量子动力学需要在含时演化中结合核的相关信息. 与电子结构问题类似, 量子动力学模拟必须首先选择适当的基组来表示二次量子化形式的核波函数和算符[63~65]. 常用的是谐振子基, 其中核位置算符x和动量算符p表示为

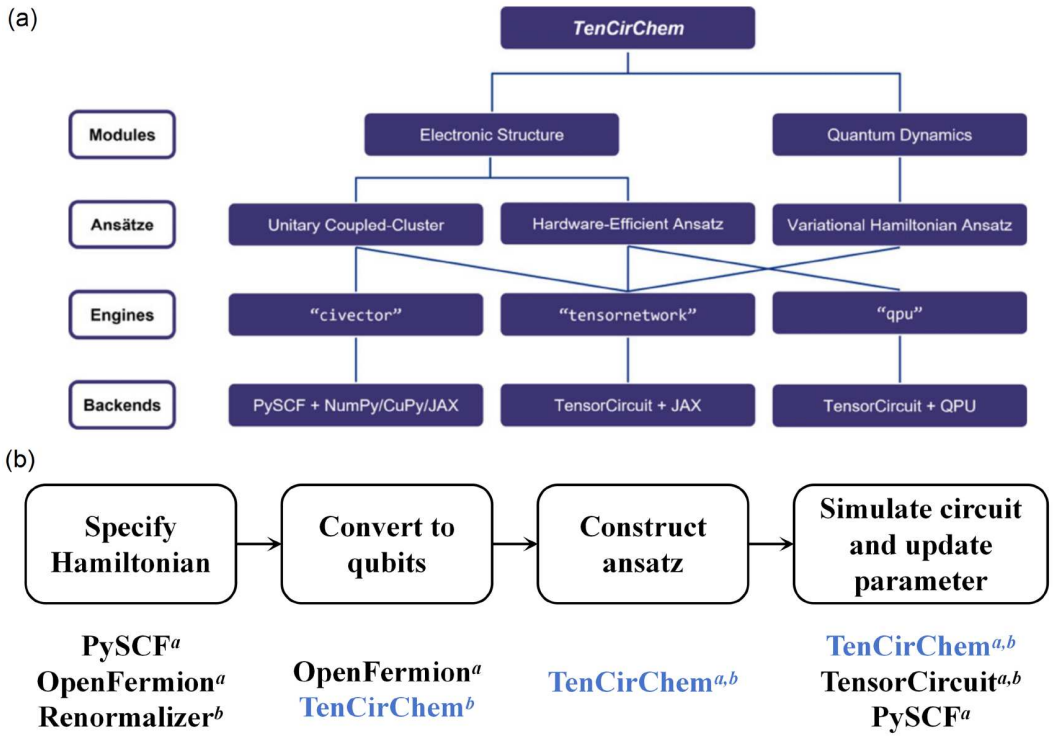


图 1 TenCirChem软件包架构与工作流程的图示. (a) TenCirChem的基本架构[25]; (b) 变分量子算法的典型工作流程和TenCirChem中每个任务涉及的基础软件包. 图中上角标*a*代表电子结构, 上角标*b*代表量子动力学[25]

Figure 1 The diagram of the architecture and workflow of TenCirChem software package. (a) Architecture of TenCirChem[25]. (b) Typical workflow of variational quantum algorithms and the underlying packages used for each task in TenCirChem. The superscript *a* represents electronic structure, and the superscript *b* represents quantum dynamics[25]

$$x=\sqrt{\frac{1}{2m\omega}}(b^{\dagger}+b),p=\mathrm{i}\sqrt{\frac{m\omega}{2}}(b^{\dagger}-b), \tag{6}$$

其中, m是振子质量, ω是振子频率, $b^{\dagger}(b)$分别是玻色子的产生(湮灭)算符. 将无限大的玻色子能级截断到最低的N个能级, 有利于下一步的编码. 核基组的其他选择包括实空间网格基和一系列的离散值表示[66]. 最终每个核自由度都由有限数量的基向量$|\Psi\rangle=\sum_i^N c_i|i\rangle$表示.

在进行量子模拟时, 每个玻色子基向量$|i\rangle$必须被编码成量子比特, 这样系统的波函数就可以用量子线路来描述, 算符也可以用泡利串来表示. 编码的原理等同于将整数编码成比特串的原理, 两种常见的编码策略是一元和二元编码, 它们分别需要$O(N)$和$O(\log N)$个量子比特[67]. 格雷码是标准二元编码的变体, 它在连续整数之间仅改变一个比特, 这可以被用于算符$b^{\dagger}$和b的有效编码. TenCirChem支持所有的编码方案, 默认情况下通常使用格雷码. 在第四节中我们还将介绍一种只需要$O(1)$个量子比特的高效变分编码方案[28].

2.3 支持的拟设

TenCirChem支持三类变分拟设: (i) UCC拟设, 具体包括考虑单激发和双激发的UCC(UCC single and double, UCCSD), k-普适Parquet耦合簇基态求解器(k-universal parquet coupled cluster ground state driver, k-UpCCGSD)和成对UCCD(paired UCC double, pUCCD); (ii) 硬件高效拟设; (iii) 变分哈密顿量拟设.

2.3.1 酉耦合簇拟设

$$\mathrm{e}^{T(\theta)}|\phi\rangle, T(\theta)=\sum_{pq}\theta_{pq}\left(a_p^{\dagger}a_q-\mathrm{h.c.}\right)+\sum_{pqrs}\theta_{pqrs}\left(a_p^{\dagger}a_q^{\dagger}a_r a_s-\mathrm{h.c.}\right)\ldots, \tag{7}$$

θ_{pq}、θ_{pqrs}等为可调参数, $|\phi\rangle=|HF\rangle$是HF态. 一般来说, UCC允许任何阶次的激发, 但通常只考虑单激发和双激发, 此时将拟设称为UCCSD. 此处通常指从占据轨道到未占据轨道的激发, 而"广义"激发则不必满足这一要求.

由于$T(\theta)$中的项不一定对易，因此$e^{T(\theta)}|\phi\rangle$在门模型量子计算机上的精确实现较为困难．实际VQE算法中常用的是解纠缠UCC[68]．尽管解纠缠UCC通常被视为是UCC的近似，但它实际上可以精确地表示一般费米子态，常被当作是UCC的替代拟设[68]．一般而言，解纠缠UCC拟设可以写为

$$|\Psi(\theta)\rangle_{UCC} := \prod_{k=N_{ex}}^{1} e^{\theta_k G_k}|\phi\rangle, \tag{8}$$

其中，每个G_k是$T(\theta)$中的每个项的反厄米激发算符，N_{ex}是激发的总数．$e^{\theta_k G_k}$被称为UCC因子．在TenCirChem中实现的UCC拟设都可以被视为解纠缠UCC．

2.3.2 硬件高效拟设

硬件高效拟设易于在NISQ设备上实现，但不一定保持分子系统中的对称性．由于梯度消失现象和局部极小值的存在，找到此类线路的全局最小值是富有挑战性的[69,70]．然而，由于所需的线路深度可能比UCC小得多，因此硬件高效拟设广泛用于在真实的量子处理器上进行的量子计算化学实验[46~51]．TenCirChem实现了最流行的硬件高效拟设之一——R_y拟设[50,70~72]，其线路由多层R_y和CNOT门交错组成．

$$|\Psi(\theta)\rangle_{R_y} := \prod_{l=k}^{1}\left[L_{R_y}^{(l)}(\theta)L_{\mathrm{CNOT}}^{(l)}\right]L_{R_y}^{(0)}(\theta)|\phi\rangle, \tag{9}$$

其中，k为层数，层定义为

$$L_{\mathrm{CNOT}}^{(l)} = \prod_{j=N-1}^{1}\mathrm{CNOT}_{j,j+1}, \tag{10}$$

门下标是指门作用的量子比特的索引，N是量子比特的总数．使用R_y门的一个原因是它保证了波函数系数为实数，满足了解决电子结构问题所需要的性质．用户在使用TenCirChem时可以直接导入Qiskit库中的硬件高效拟设，也可以根据自身的需求自定义拟设．

2.3.3 变分哈密顿量拟设

针对量子动力学模拟，TenCirChem提供了基于用户指定的哈密顿量构建变分哈密顿量拟设的实用程序[52,53]．假设哈密顿量由M个泡利串P_j组成，如式(2)所定义，则相应的变分哈密顿量拟设具有以下形式：

$$|\Psi\rangle = \prod_{l}^{k}\prod_{j}^{M} e^{-i\theta_{lj}P_j}|\phi\rangle, \tag{11}$$

其中，$|\phi\rangle$是系统的初始状态，θ_{kj}是线路参数，k是定义拟设层数的参数．这种构造方式之所以成立是基于在短时间内，系统波函数$e^{-iHt}|\phi\rangle$可以由式(11)精确描述．

2.4 TenCirChem电子结构模块

2.4.1 酉耦合簇拟设

我们首先使用TenCirChem计算了H_2O的UCCSD能量[25]，采用6-31G(d)基组[73,74]，冻结了O原子的1s轨道．这对应于具有17个轨道和8个电子的系统，以及包含34个量子比特、565个独立参数和1078个激发的拟设．此处，所有的计算都是在一个计算节点上使用civector引擎进行的．图2(a)展示了H-O-H角固定在104.45°时O−H键的对称伸缩势能曲线，可以看到TenCirChem的UCCSD能量与FCI解非常接近，在长键长处观察到轻微偏差．平衡键长被确定为0.97 Å，与实验值(0.9584 Å)较为吻合．通过STO-3G基组计算得到的能量显著高于通过6-31G(d)基组得到的能量，这也体现了使用适当基组的必要性．我们还使用TenCirChem和UCCSD计算了一维Hubbard模型在半填充时的基态能量[25]．模型哈密顿量为

$$H = -t\sum_{j,\sigma}\left(c_{j+1,\sigma}^{\dagger}c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^{\dagger}c_{j+1,\sigma}\right) + U\sum_{j} n_{j\uparrow}n_{j\downarrow}, \tag{12}$$

其中，$c_{j+1,\sigma}^{\dagger}(c_{j,\sigma})$表示在位置$j$处具有自旋$\sigma$的电子的产生(湮灭)算符，$n_{j\uparrow}$和$n_{j\downarrow}$是位置$j$处的电子占据数算符，$t$是跳跃积分，$U$代表库仑相互作用的强度，计算采用周期性边界条件．虽然Hubbard模型与分子系统没有直接关系，但其哈密顿量是式(1)表示的从头算哈密顿量的一个特例，因此TenCirChem允许通过指定单电子和双电子积分进行相应的UCCSD计算．结果如图2(b)所示．当U/t较小时，CCSD和UCCSD与FCI解吻合较好．随着U/t的增加，CCSD偏离FCI解，而UCCSD解则与FCI解更为接近，这表明UCCSD在捕获强关联性质上的能力是优于CCSD的[75]．为了利用UCCSD更好地捕捉静态关联能，可以在UCC拟设中添加更多项，或者可以考虑将UCC与其他算法(如密度矩阵嵌入理论)结合使用[44,76,77]．

2.4.2 硬件高效拟设和噪声线路模拟

在现实世界的量子计算系统中，由于不完美的硬件、退相干和有限次测量不确定性等因素，噪声和误差是不可避免的．含噪量子线路模拟器让研究人员能够模拟噪声对量子线路的影响，并更好地了解量子算法在真实量子计算机上的行为．

图2(c)展示了TenCirChem使用硬件高效拟设时CNOT去极化误差对优化的VQE能量的影响．此处使用了R_y硬件高效拟设和奇偶变换后的H_2分子．当这个拟

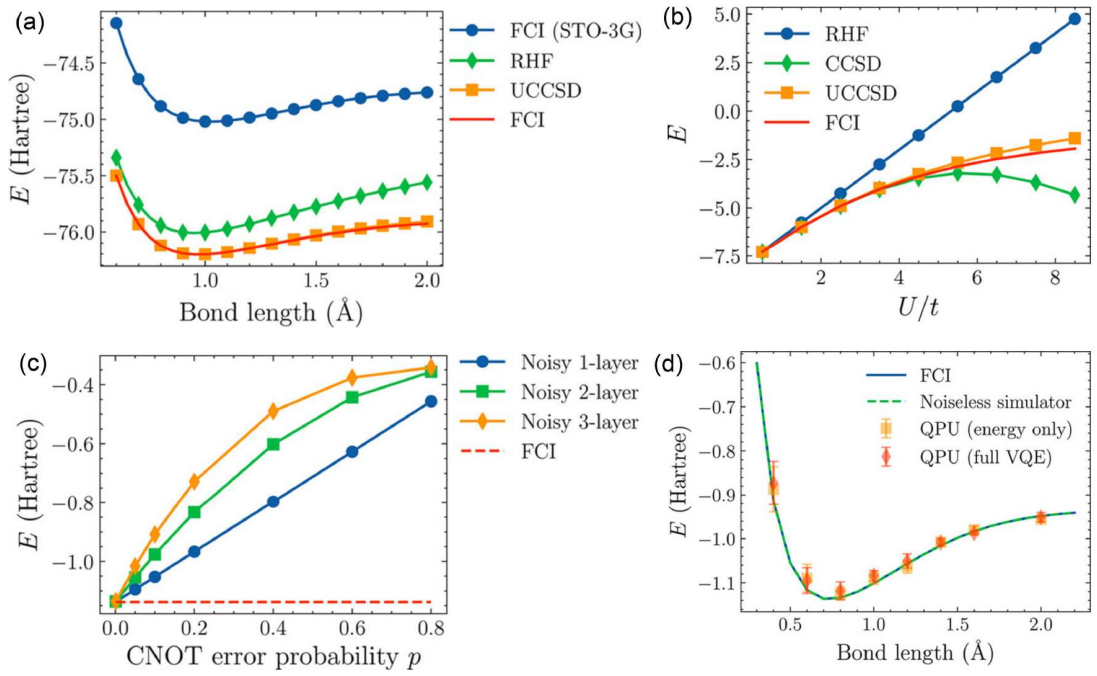


图 2 TenCirChem在电子结构计算中的表现. (a) 在6-31G(d)基组下, 水中O−H键的对称拉伸势能曲线. O原子的1s轨道被冻结, 整个系统由(8e, 17o)活性空间和在34个量子比特上构建的量子线路来描述. STO-3G基组的FCI能量也被纳入比较[25]; (b) 随着库仑斥力强度U/t的增加, 通过UCCSD得到的一维半填充Hubbard模型的基态能量[25]; (c) 在存在去极化误差的情况下, H_2的VQE基态能量, 横轴为误差概率p. 使用了1到3层R_y硬件高效拟设[25]; (d) 在QPU上计算H_2的VQE势能曲线. 图中分别画出了通过经典计算机得到的最优量子线路参数计算的势能曲线以及从θ=0开始运行的完整的VQE优化结果[25]

Figure 2 The performance of TenCirChem in electronic structure calculations. (a) Potential energy curve for the symmetric stretching of the O−H bond in H_2O with the 6-31G(d) basis set. The 1s orbital of the O atom is frozen, and the whole system is described by an (8e, 17o) active space and a quantum circuit on 34 qubits. The FCI energy with STO-3G basis set is included for comparison[25]; (b) Ground state energy of the one-dimensional half-filled Hubbard model by UCCSD with increasing coulomb repulsion strength U/t[25]; (c) VQE ground state energy of H_2 with parity transformation in the presence of depolarizing error, characterized by the error probability p. The R_y hardware-efficient ansatz is used, with between 1 and 3 layers[25]; (d) VQE potential energy curve of H_2 computed on a QPU backend. QPU energies obtained from the classically optimized parameter and the full VQE optimization process are both shown[25]

设被编译成量子线路时, 只包含一个CNOT门, 如果采用单层拟设, 能量随着误差概率线性增加, 直到p=0.8. 增加层数不仅不会提升能量计算的准确性, 其带来的CNOT门的增加反而会引起更大的噪声, 从而进一步恶化结果. TenCirChem需要大约1 s来产生图2(c)中的每个数据点, 包括迭代VQE参数优化直到收敛的过程. 在量子硬件实验中使用QPU计算H_2分子的VQE能量的结果总结于图2(d)中, 使用了与前文中相同的单层R_y拟设. 为了减少计算量, 将参数向量约化为[θ,π,0,0], 其中只有一个变量θ. 无噪声模拟表明, 使用该拟设已经足以达到与FCI相近的精度. 哈密顿量中的每项的期望值通过在QPU上进行8192次测量来确定, 并采取了标准读数误差缓解措施. 我们对每组线路参数进行了8次能量评估以计算最终的能量期望值及其标准差. 图2(d)中包含了通过经典计算机得到的最优量子线路参数计算的势能曲线以及从θ=0开始运行的完整的VQE优化结果. 在这两种情况下, QPU引擎都可以正确地描述H_2分子的解离曲线.

2.5 TenCirChem量子动力学模块

量子动力学模拟的第一步是确定哈密顿量. 本节重点讨论具有1个振动模的自旋-玻色模型: ω=1

$$H = \frac{\epsilon}{2}\sigma_z + \Delta\sigma_x + \omega b^\dagger b + g\sigma_z(b^\dagger + b), \tag{13}$$

其中, σ_z和σ_x是泡利矩阵, ϵ是本征频率, Δ是隧穿系数. 自旋-玻色模型是一个经典的模型, 可用于包括电子转移和光化学在内的各种化学过程[78]. 图3(a)所示的是2个量子比特所对应的线路. 图3(b)展示了TenCirChem

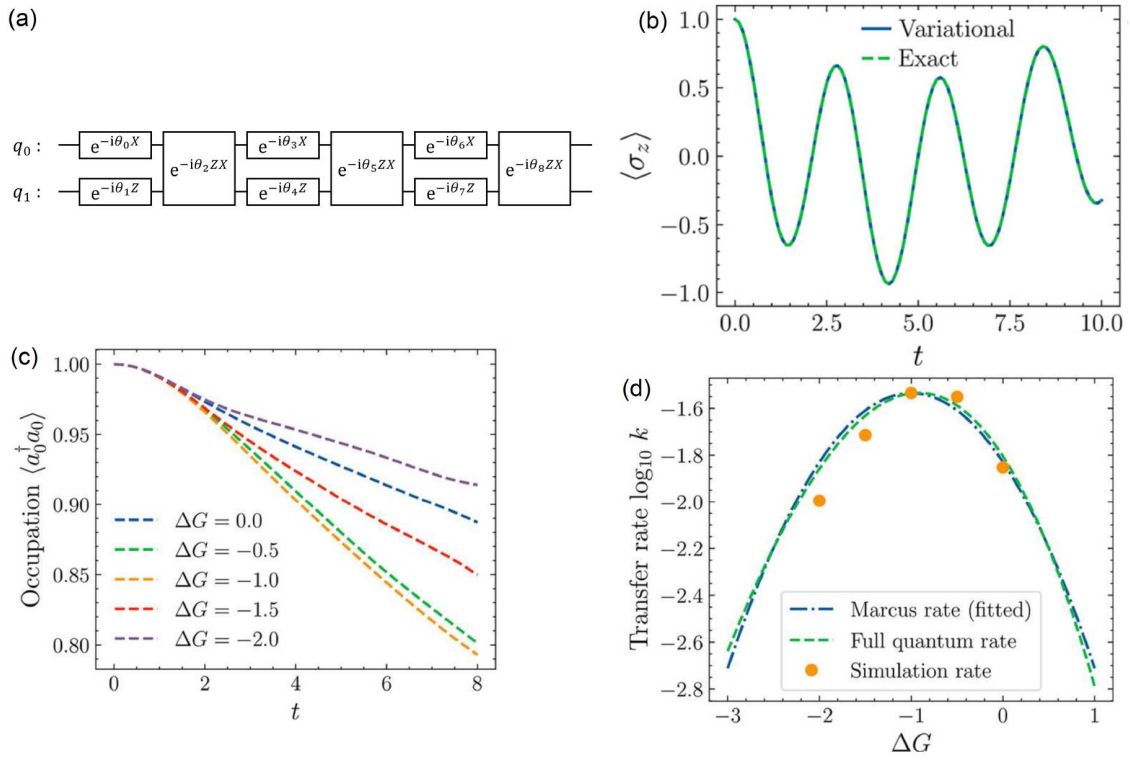


图 3 TenCirChem在量子动力学计算中的表现. (a) 包含1个振动模式的自旋-玻色模型对应的三层变分哈密顿量的量子线路. q_0代表自旋, q_1代表玻色子[25]; (b) 用变分量子动力学模拟的单模自旋-玻色模型的自旋弛豫[25]; (c) 不同的ΔG值下第一个分子上电荷占据与时间的关系[25]; (d) 电荷转移速率k与ΔG的关系, $2<t<8$. 圆点是基于$\langle a_0^\dagger a_0\rangle(t) = -kt + c$对(c)中的线性区域的线性拟合, 虚线是Marcus理论式(15)和全量子电荷转移理论的预测[25]

Figure 3 The performance of TenCirChem in quantum dynamics calculations. (a) Quantum circuit corresponding to the 3-layered variational Hamiltonian ansatz for the 1-mode spin-boson model using binary encoding with Gray code. q_0 represents the spin, and q_1 represents the boson[25]; (b) spin relaxation of the one-mode spin-boson model simulated by variational quantum dynamics[25]; (c) charge occupation on the first molecule vs time at several values of ΔG[25]; (d) charge transfer rate k as a function of ΔG, for $2<t<8$. The dots are from a linear fit based on $\langle a_0^\dagger a_0\rangle(t) = -kt + c$ to the linear region in (c), and the dashed lines are the predictions of the Marcus theory Eq. (15) and full quantum charge transfer theory[25]

模拟的自旋-玻色模型的量子动力学, 参数为ϵ=0, Δ=1, ω=1, g=0.5. 此处允许8个玻色子态, 相应的线路包含4个量子比特. 模拟结果与精确对角化的结果保持一致.

图3(c)和(d)展示的是使用TenCirChem模拟的基于Marcus模型的两个分子之间电荷转移或氧化还原反应的结果. Marcus模型哈密顿量为

$$H = -V\left(a_0^\dagger a_1 + a_1^\dagger a_0\right) + \Delta G a_1^\dagger a_1 + \omega \sum_{i=0,1} b_i^\dagger b_i + g\omega \sum_{i=0,1} a_i^\dagger a_i (b_i^\dagger + b), \tag{14}$$

这里$a_0^\dagger(a)$和$a_1^\dagger(a_1)$分别是第一个和第二个分子上电荷的产生(湮灭)算符. 在这里我们采用转移积分V=−0.1, 无量纲耦合常数g=1, 振动频率ω=0.5. Marcus电荷转移理论预测, 通过降低反应吉布斯自由能的变化ΔG, 反应速率k将先增加后减少:

$$k = \frac{V^2}{\hbar}\sqrt{\frac{\pi\beta}{\lambda}}\exp\left\{-\frac{\beta(\lambda+\Delta G)^2}{4\lambda}\right\}, \tag{15}$$

其中, $\lambda=2g^2\omega$是重组能, β是温度的负一次幂. 指数上存在二次项, 当其中的$\Delta G=-\lambda=-1$时达到最大速率.

在模拟中玻色子态的数量仍被截断为8, 并使用格雷码将哈密顿量编码到7个量子比特上. 设置初态电荷占据在第一个分子上, 核坐标根据局域电荷弛豫. 图3(c)展示了使用TenCirChem将系统演化到t=8得到的$\left\langle a_0^\dagger a_0\right\rangle$与时间的函数关系, ΔG的范围为从0~−2. 在初始阶段(t<2), 反应速率随t增加而增加. 而在2<t<8时, 反应达到稳态, 反应速率基本恒定. 图3(d)展示了稳态的反应速率k. 由于在该模拟中没有包含温度的影响, 因此使用了最小二乘法来匹配模拟的$k(\Delta G)$数据, β被拟合为2.71. 在ΔG=−1时, 模拟的速率达到最大值, 与

理论预测一致. 图中还画出了由全量子核隧穿电荷转移理论预测的电荷转移率, 结果也非常相近[79]. 通过量子计算模拟得到的反应速率k与全量子动力学的结果存在一定误差, 一方面是由于k是通过对图3(c)中电荷占据数计算的结果在$2<t<8$的线性区域进行线性拟合得到的, 拟合的过程本身会带来一定的误差; 另一方面对玻色子态数量的截断较小也会导致结果与全量子精确解存在一定误差. 因此如果想要得到更加精确的量子计算模拟结果, 可以进行如下改进: (1) 增加量子动力学模拟的时长, 从而能够增加在线性区域的数据量, 使得线性拟合更为准确; (2) 增大玻色子态的截断数.

3 基于TenCirChem开发的量子计算方法

TenCirChem软件包的诞生在为量子计算化学提供平台的同时, 也促使我们开发新的量子计算方法, 使其更好地应用到不同问题的研究当中去. 本节介绍CHEM算法和SOAP算法.

3.1 基于Clifford线路的哈密顿量工程

Clifford线路是一类特殊的量子线路, 由属于Clifford群的门组成, Clifford群是酉群的子群. Clifford群包含三种门: Hadamard门(H), 相位门(S)和受控非门(CNOT). 如果C是Clifford算符, 则对任何泡利串P, $C^\dagger PC$仍然是泡利串. Gottesman-Knill定理指出, 任何仅由Clifford门和计算基矢上的测量组成的量子线路都可以通过稳定子理论框架在经典计算机上有效地模拟[80,81]. 对N个量子比特而言, 没有测量的Clifford线路的经典模拟复杂度是$O(N)$, 这与模拟一般量子线路的指数复杂性形成鲜明对比. 下文介绍CHEM算法, 它利用酉变换能够保持哈密顿量本征谱的特性, 帮助我们对量子计算化学中的线路深度和准确性进行权衡.

设计哈密顿量酉变换U_{CHEM}以帮助HEA线路优化的完整流程详细展示在图4(a)中. 变换后的哈密顿量$\widehat{H}'$定义为

$$\widehat{H}' = U_{\mathrm{CHEM}}^\dagger \widehat{H} U_{\mathrm{CHEM}}. \tag{16}$$

$\widehat{H}'$和$\widehat{H}$有相同的本征谱, 但具有不同的本征态. 将U_{CHEM}限制为Clifford操作, $\widehat{H}'$可以在经典计算机上被有效地处理, 并且$\widehat{H}'$与$\widehat{H}$具有相同的项数. 令$U_{\mathrm{CHEM}} = U_{\mathrm{HEA}}^\dagger(0)$, 设置线路初态为HF态$|\psi_{\mathrm{HF}}\rangle$, 则$\boldsymbol{\theta=0}$时的能量期望为

$$\langle \Psi(0)|\widehat{H}'|\Psi(0)\rangle = \langle \Psi_{\mathrm{HF}}|\widehat{H}|\Psi_{\mathrm{HF}}\rangle. \tag{17}$$

该变换使得HEA线路在$\theta=0$时达到HF能量, 这为后续参数优化提供了良好起点. 进一步在U_{CHEM}中引入一个额外的U_{C}:

$$U_{\mathrm{CHEM}} = U_{\mathrm{C}} U_{\mathrm{HEA}}^\dagger(0), \tag{18}$$

其中, U_{C}是任意Clifford算符, 唯一的限制是它对HF态不变: $U_{\mathrm{C}}|\Psi_{\mathrm{HF}}\rangle = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}|\Psi_{\mathrm{HF}}\rangle$的值($\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}$为全局相位因子), 这使得式(17)仍然成立. U_{C}可以依赖U_{HEA}的结构.

最大化能量梯度已被证明是实现紧凑线路和高效哈密顿量变换的可靠方法[42,82]. 通过最大化$\theta=0$处的能量梯度来构造U_{C}可以更好地估计基态能量. 将HEA简写为$U_{\mathrm{HEA}}(\theta) = \prod_{j=M}^{1} R_j(\theta_j) B_j$, B_j为(多量子比特)Clifford算符(也可以是恒等算符). 该写法并不限于图4(a)中的HEA结构, 因此CHEM方法也可以应用于其他类型的HEA. 能量导数可以写为

$$g_k = \partial_{\theta_k} E(0) = \left.\frac{\partial E}{\partial \theta_k}\right|_{\theta=0}. \tag{19}$$

奖励函数定义为

$$R = \sum_k |g_k|^2 \delta_k, \tag{20}$$

其中, $\delta_k=0$或1指示梯度是否由于$\left\{\partial_{\theta_k}|\Psi(0)\rangle\right\}$中的线性依赖性而冗余. 定义从与第$k$个旋转门$R_k$相关联的泡利算符$P_k$变换而来的泡利串$Q_k$:

$$Q_k = \prod_{j=1}^{k} B_j^\dagger P_k \prod_{j=k}^{1} B_j, \tag{21}$$

由于B_j是Clifford算符, Q_k可以在经典计算机上有效地计算. 波函数的导数可以写成:

$$\partial_{\theta_k}|\Psi(0)\rangle = -\frac{\mathrm{i}}{2} U_{\mathrm{HEA}}(0) Q_k |\Psi_{\mathrm{HF}}\rangle, \tag{22}$$

$\left\{\partial_{\theta_k}|\Psi(0)\rangle\right\}$之间的重叠积分为

$$\begin{aligned} s_{kl} &= \left\langle \partial_{\theta_k}\Psi(0) \middle| \partial_{\theta_l}\Psi(0)\right\rangle \\ &= \frac{1}{4}\langle \Psi_{\mathrm{HF}}|Q_k Q_L|\Psi_{\mathrm{HF}}\rangle \in \left\{\pm\frac{1}{4}, \pm\frac{\mathrm{i}}{4}, 0\right\}, \end{aligned} \tag{23}$$

因此可令$s_{kl} = \pm\frac{1}{4}(l<k)$时$\delta_k=0$, 其他情况$\delta_k=1$. 同时有, 其中$h_l' = U_{\mathrm{C}}^\dagger h_l U_{\mathrm{C}}$, 因此一旦得到$U_{\mathrm{C}}$, 即可计算出$R$. U_{C}在整个CHEM算法中起到不可缺少的作用, 可以通过贪心算法获得最大化R的U_{C}[26].

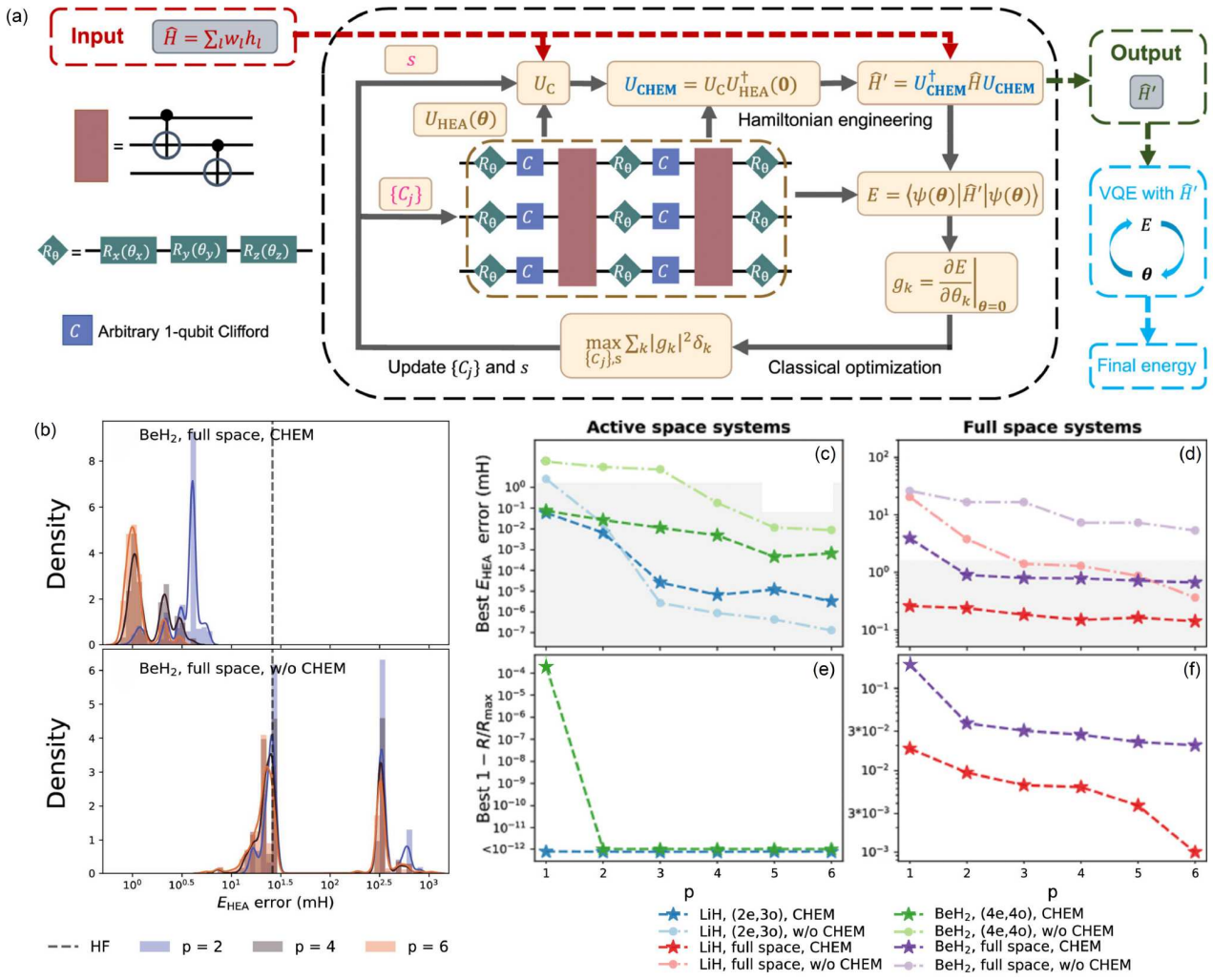


图 4 CHEM方法及其应用. (a) CHEM方法示意图[26]; (b) 使用CHEM方法和随机初始化的R_y拟设对BeH_2全空间优化能量分布(上图)及未使用CHEM方法的R_y拟设的相应结果(下图)[26]. 灰色垂直虚线表示HF能量的相应误差. 实曲线来自核密度估计. (c)和(d)为优化的HEA能量与线路层数p的关系[26]. (e)和(f)为奖励函数与线路层数p的关系[26], 它们包含了活性空间与全空间的结果. 具有深色和星星标记的线代表CHEM的结果, 具有浅色和圆形标记的线代表基于不具有Clifford变换的哈密顿量的VQE结果. (c)和(d)中的阴影区域对应于1 kcal/mol(或1.6 mH)的化学准确度

Figure 4 CHEM approach and its application. (a) Schematic diagram for the CHEM approach[26]; (b) optimized energy distributions using the CHEM protocol and R_y ansatz with random initializations for BeH_2 full space (above). The corresponding results for the R_y ansatz without CHEM are also shown (below)[26]. The gray dashed vertical lines represent the corresponding errors for HF energy. The solid curves are from kernel density estimation. (c) and (d) are the optimized HEA energies vs number of layers p[26]. (e) and (f) are the reward function vs. number of layers p[26], these four pictures include results for CHEM with and without active space treatments of the three molecules. Lines with deep colors and star markers are for CHEM, and lines with light color and circle markers are for the VQE based on the Hamiltonian without Clifford transformation. The shaded areas in (c) and (d) correspond to the chemical accuracy of 1 kcal/mol (or 1.6 mH)

我们对比了通过CHEM和基于R_y拟设的传统VQE得到的优化能量, p=2、4、6的VQE优化能量分布如图4(b)中的上半部分所示[26], 这里p为线路的层数. 在全空间中, CHEM的结果比R_y拟设的结果更好. 由于CHEM的VQE优化从HF能量开始, 因此CHEM的能量误差始终低于HF的能量误差. 传统的HEA的情况并非如此, 此时由于初猜较差, 最大的误差在1 Hartree左右. 此外, 随着p从2增加到6, CHEM的精度单调地增加, 且在p=2时CHEM就可以达到化学精度(误差<1.6 mH).

之后我们对不同体系下的电子结构问题进行了广泛的基准测试, 测试范围为从4个量子比特到12个量子比特. 在图4(c)和(d)中展示了基于CHEM和R_y拟设的超过1000种不同初猜的最佳误差[26]. 在全空间的BeH_2这样一个非常庞大的系统内, CHEM始终优于R_y拟设. 对

R_y拟设而言，降低误差到10 mH以下就已经较为困难，而CHEM却在p=2时即可达到化学精度. 线路中的CNOT门数为$(N-1)p$(图4(a))，CHEM在线路中只有22个CNOT门时，误差低于1 mH. 随着p的增加，CHEM的最佳误差会缓慢减小，这可能是由于奖励函数R达到最大值导致的. 如图4(e)和(f)所示，优化后的R非常接近理论最大值[26]. 而在采用活性空间近似的较小系统中，奖励函数R几乎不随p的变化而变化，这可能是图4(c)中所示的最佳误差发生波动的原因之一. 因此，当p较大时，可能可以通过设计更复杂的R以进一步改进CHEM.

3.2 近似抛物线序列优化

参数优化是VQE框架的重要瓶颈之一. 一种常用的专门为HEA线路设计的优化器是NFT优化器[83~85]，该方法在保持其他参数不变的同时，每次优化一个参数. 由于能量期望作为单个参数的函数可以用一个正弦函数来表示，NFT优化器只需要三次独立的能量评估，不再需要梯度计算. 将参数直接优化到能量最小处的过程可以看作是常规的线搜索过程的变体. NFT优化器的一个显著优点是它对统计测量噪声的容忍度. 这是通过避免较为相似的能量值来实现的. 然而，该方法的局限之处在于，只有当每个参数都与一个单量子比特旋转门$\hat{R}_j(\theta_j)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\theta_j/2)\hat{A}_j}\left(\hat{A}_i\in\{\hat{X},\hat{Y},\hat{Z},\hat{I}\}\right)$相关联时，它才是最有效的. 因此，NFT优化器难以在不显著增加开销的前提下应用于UCC拟设[86]. 在UCC拟设中，一个UCC因子$\mathrm{e}^{\theta_j G_j}$被编译成多个单量子比特旋转门构成的线路，这些单量子比特门共享相同的参数θ_j. 如果激发算符的阶数为K，则共享参数的门的数量为2^{2K-1}. 此外，NFT优化器所采用的顺序优化方法忽略了参数之间的“关联性”. 在Hessian矩阵$\frac{\partial E}{\partial\theta_i\theta_j}$有较大的非对角元素时，线搜索过程只向最优参数向量$\theta$移动很小的步长，这可能会导致收敛所需的步数大量增加，如图5(a)所示. 因此，序列优化算法在复杂化学系统的有效收敛上可能面临挑战[87].

近似抛物线序列优化(SOAP)是一个强大而有效的优化器，专门被设计用于量子计算机上的UCC拟设参数优化[27]. SOAP方法基于以下考量：如果UCC拟设的初猜不是全局最小值的话，那么它会非常接近一个很好的局部最小值. 初始化UCC拟设的最直接的方法是设置θ=0，从而使得初态$|\phi(\theta)\rangle$是HF态. 一种更有效的参数初始化方法是使用二阶Møller-Plesset微扰理论(MP2)来生成初猜[88]. 如果θ_{ij}^{ab}是从轨道ij到轨道ab的激发的系数，则它可以被初始化为

$$\theta_{ij}^{ab}=\frac{h_{ijba}-h_{ijab}}{\varepsilon_i+\varepsilon_j-\varepsilon_a-\varepsilon_b}, \tag{24}$$

其中，h_{pqrs}为双电子积分，ε_p为HF轨道能量. 假设θ足够接近最小值点，那么能量函数可以用任意方向$\vec{v}$处的抛物线来近似

$$E(\vec{\theta}+x\vec{v})\approx ax^2+bx+c, \tag{25}$$

系数a、b和c可以通过3次能量计算来确定，然后向θ中添加一个偏移量$-\frac{b}{2a}\vec{v}$，使其沿$\vec{v}$方向移动到最小值. 通过拟合抛物线，我们减少了所需的测量次数，并使算法对统计噪声的鲁棒性更强.

SOAP的基本迭代过程如下：首先初始化方向向量$\vec{v}_i=\vec{e}_i$，其中$\vec{e}_i$是参数空间中的一个单位向量. 在每次迭代中，对每个方向向量$\vec{v}_i$测量沿$\vec{\theta}_{i-1}+x\vec{v}_i$的能量. 这里$\vec{\theta}_{i-1}$是沿着$\vec{v}_{i-1}$方向的先前优化步骤的优化参数向量. 然后利用测量的能量进行基于式(25)的抛物线拟合. 随后，通过将$\vec{\theta}_i$设置为抛物线的最小值，即$\vec{\theta}_{i-1}-\frac{b}{2a}\vec{v}_i$，来优化线路参数. 这个过程本质上是一个$\vec{v}_i$方向上的简化线搜索过程，在搜索完成后该算法则开始测量下一个方向向量$\vec{v}_{i+1}$. 一旦遍历了整个方向向量列表$\mathcal{V}=[\vec{v}_1,\vec{v}_2,\cdots,\vec{v}_N]$，SOAP算法就将继续进行下一次迭代，直到满足一定的收敛标准. $\mathcal{V}$的初始顺序是通过确保$|\theta_i|>|\theta_{i+1}|$来确定的，其中$\theta_i$是由MP2振幅决定的初始$\theta$的第$i$个元素. 与SOAP类似的优化方法在全局优化[89]和准透热化[90]等领域都有应用，它们的类似之处在于都通过在空间中结合全局搜索和局部优化的策略，在减少计算复杂度的同时保证了优化的准确性. 更多关于SOAP的算法细节可以在文献[27]中查看.

在N_2、H_8和CH_4三个体系中的测试结果体现了SOAP在UCCSD拟设上的优越性. 这些体系的独立参数个数分别为48、108和62个. 测试以非常昂贵的L-BFGS-B方法得到的结果为基准，还包括了三种传统的无梯度优化算法——Nelder-Mead算法[91]，COBYLA算法和Powell方法的结果作为比较. 在N_2分子上的测试结果如图5(b)，其中对能量添加了标准差为1 mH的高斯型量子噪声. 在有噪声或无噪声的情况下，无论是在收

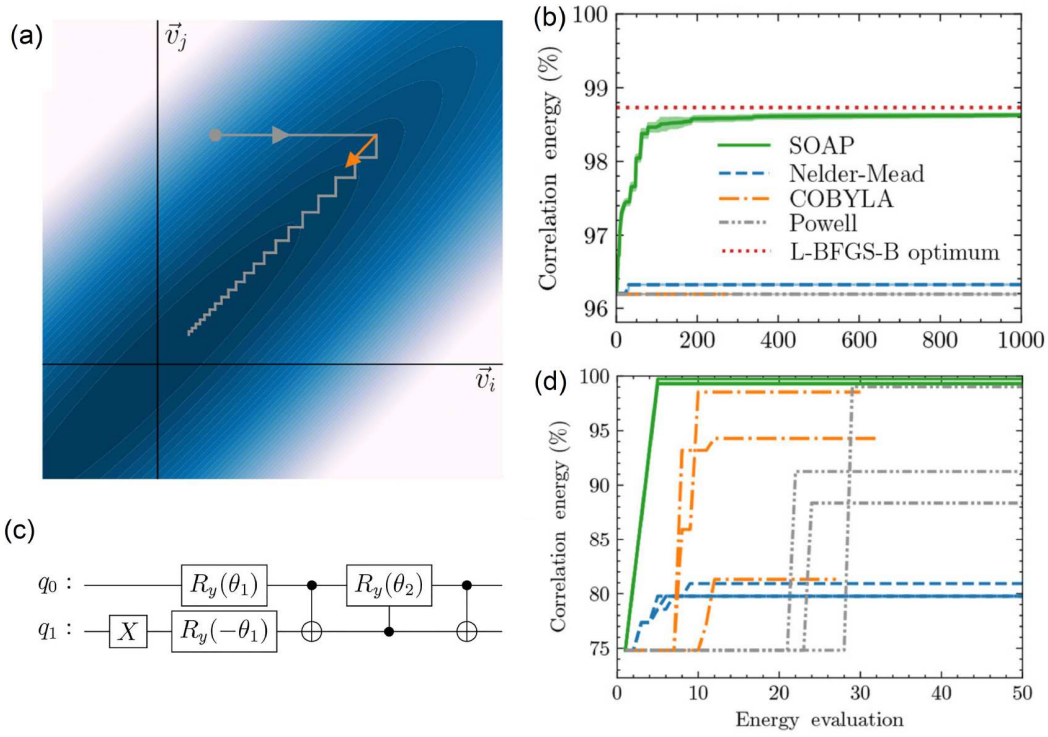


图 5 SOAP方法及其应用. (a) 当Hessian矩阵中存在较大的非对角元素时, 顺序优化方法的优化轨迹示意图. 传统的顺序优化方法从灰点开始, 然后沿着灰线继续进行. SOAP识别了一个更优的平均方向, 用橙色箭头标记, 显著加速了收敛[27]. (b) SOAP与其他基于噪声模拟的无梯度优化方法的收敛速度对比. 量子噪声被建模为对测量能量的高斯噪声, 其标准偏差为1 mH. 与5个独立轨迹的标准偏差用阴影区域表示. 红色虚线是基于无噪声仿真的L-BFGS-B方法的最优值. 测试体系为N_2分子[27]. (c) 用于硬件实验的量子线路[27]. (d) 基于QPU实验的SOAP与其他无梯度优化方法的收敛速度对比. 基准选取的是H_8的(2e, 2e, 2o)活性空间近似的UCCSD计算, 对应于2个量子比特和2个线路参数. 对每种方法, 分别进行了3次独立的优化试验[27]

Figure 5 SOAP approach and its application. (a) Schematic diagram showing the optimization trajectory of sequential optimization methods when there are large off-diagonal elements in the Hessian matrix. Traditional sequential optimization methods start from the gray dot and proceed along the gray line. SOAP identifies a more promising average direction marked by the orange arrow which significantly accelerates the convergence[27]. (b) Convergence rate of SOAP compared to other gradient-free optimization methods based on noisy simulation. The quantum noise is modeled as Gaussian noise to the measured energy with a standard deviation 1 mH. The standard deviation from 5 independent trajectories is depicted as the shaded area. The red dotted line is the optimum value from the L-BFGS-B method based on the noiseless simulation. N_2 molecule is used for the test[27]. (c) Quantum circuit used for hardware experiments[27]. (d) Convergence rate of SOAP compared to other gradient-free optimization methods based on experiments on QPU. The benchmark platform is UCCSD calculation of H_8 with a (2e, 2o) active space approximation, which corresponds to 2 qubits and 2 circuit parameters. For each method, 3 independent optimization trials are performed[27]

敛速度还是收敛结果上, SOAP方法都具有相比于其他方法非常优异的表现.

进一步, 在超导量子计算机上的实验更证明SOAP了作为真实量子器件的参数优化器的优越性. 使用的体系为H_8, 采用了(2e, 2o)活性空间近似以减少线路深度. 键长设置为d=3.0, 对应于强关联状态. 经过奇偶变换[40,41]后, 需要2个量子比特来表示系统波函数. 哈密顿量中的每一项都用2^{16}次测量来确定期望值. 实验采用了标准读数误差缓解技术以减少量子线路的测量误差. 在被编译到量子器件上的原生门之前, 拟设的整体线路如图5(c)所示. X门产生了初始的HF态$|0101\rangle$, 它在奇偶变换下对应于$|0110\rangle$, 并通过移除第二和第四个量子比特减少到$|01\rangle$. 前两个单量子比特Ry旋转门用于单激发, 而CNOT门和受控Ry门用于双激发. 在图5(d)中给出了SOAP与经典的无梯度优化方法的收敛行为比较. 为了减少测量不确定度带来的随机性, 每种方法分别进行了3次优化. 结果清楚地表明, 在现实的硬件条件下, SOAP具有更快的收敛速度, 且收敛轨迹较为一致.

值得注意的是, 本文展示的结果均是在假设波函数初猜接近局部最小值的前提下得到的结果, 但实际

上即使是对于随机的初猜，与其他一系列优化方法比较，在多数情况下SOAP的表现仍是几乎最优的[27]. 因此，在SOAP方法中并不强制要求假定波函数初猜接近局部最小值. 在处理复杂关联大体系等问题时，可以采用其他产生初猜的方式，比如通过张量网络粗略计算得到主要组态，再进一步构造初猜.

4 利用变分基矢编码器对电子-声子系统的有效量子模拟

电子-声子系统的数字量子模拟需要将无限个声子能级截断为N个基矢，然后以量子比特计算为基础对其进行编码. 一元编码$|m\rangle \mapsto |00\cdots 1_m \cdots 00\rangle$和二元编码$|m\rangle \mapsto \prod_i \left|\lfloor m/2^i \rfloor \bmod 2\right\rangle$是最具代表性的两种编码方案，它们分别需要$O(N)$和$O(\log N)$量子比特以及$O(N)$和$O(N\log N)$个量子门. 基于TenCirChem软件包，我们开发了一种全新的变分基矢编码器，它可以将服从纠缠熵定律的系统的量子比特和量子门的比例缩小到$O(1)$，大大减少了模拟对量子比特和量子门的需求[28].

变分编码将与模拟系统纠缠最大的$|m\rangle$态的线性组合映射为计算机基组: $\sum_m C_{mn}|m\rangle \mapsto |n\rangle$, 其中$C_{mn}$由变分原理决定. 为了用$N_l$个量子比特对每个声子模式$l$进行编码，我们定义了变分基矢编码器$\hat{B}[l]$如下[28]:

$$\hat{B}[l] := \sum_m \sum_{n=1}^{2^{N_l}} C[l]_{mn} \left||n\rangle_l \langle m|\right| = \sum_{n=1}^{2^{N_l}} |n\rangle_l \sum_m C[l]_{mn} \langle m|, \tag{26}$$

满足$\hat{B}[l]\hat{B}[l]^\dagger = \hat{I}$, 也即, 这里$|m\rangle$表示声子态, $|n\rangle$表示量子比特态. 在$|m\rangle$基下的原哈密顿量$\hat{H}$可以用以下表达式编码到$|n\rangle$基:

$$\widehat{H} := \prod_l \hat{B}[l] \hat{H} \prod_l \hat{B}[l]^\dagger. \tag{27}$$

无论是静态和动态问题，也即不含时和含时两种情况，编码器的系数C都是由变分原理确定的[28]. 本文提出的算法可以被视为局部基优化方法DMRG[92,93]的推广或最近提出的量子经典混合张量网络[94]的特例. 因此，$\hat{B}[l]$捕获了与系统其他部分纠缠最大的2^{N_l}个声子态. 对服从面积定律的局部哈密顿量而言，1个声子模式与系统S的其他部分之间的纠缠熵为常数[95]. 因此，近似编码态和目标态之间的保真度$\left|\langle \psi | \Psi \rangle\right|^2$具有下限$\frac{2^{N_l}}{e^S}$，这为变分编码方法对基态和低激发态问题的有效性奠定了理论基础.

我们首先通过一维Holstein模型的VQE模拟进行变分基矢编码器的测试. 模型哈密顿量为

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} V \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \sum_i \omega \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \sum_i g\omega \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \left(\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i\right), \tag{28}$$

其中，$\hat{a}^\dagger(\hat{a})$和$\hat{b}^\dagger(\hat{b})$分别为电子和声子的产生(湮灭)算符，V为转移积分，i、j表示具有周期边界条件的最近邻对, ω为振动频率, g为无量纲耦合常数. 假设$V=\omega=1$, 并根据不同的耦合强度调整g. 考虑对应于$3(N_l+1)=1$量子比特的三格点系统，这里使用二元编码来代表传统的编码方法，一元编码会得到相似的结果. 变分哈密顿量拟设可以写为

$$|\phi\rangle = \prod_l^L \left\{ \prod_{j,k} e^{\theta_{ljk}\left(\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k - \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_j\right)} \prod_j e^{\theta_{lj}\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j \left(\delta_j^\dagger - \delta_j\right)} \right\} |\phi_0\rangle, \tag{29}$$

其中, L为层数, 这里选取$L=3$. 图6(a)比较了使用$N_l=1$的变分编码和二元编码的准确性，可以清楚地看出变分编码明显更为准确，特别是在强耦合的情况下. 在这种情形下，二元编码只使用2个声子基矢来描述每个声子模式，而变分编码允许在将它们组合成最大纠缠态之前使用多达32个声子基矢. 用于变分编码和二元编码的量子线路本质上是相同的，这体现了更好的编码策略带来的巨大优势. 以上为不含时的情形，而图6(b)则展示了对单振动模自旋-玻色模型的自旋弛豫动力学过程的模拟结果. 模型哈密顿量如式(13)所示，此处假设$\epsilon = 0$, $\Delta = 1$, 使用了三层的变分哈密顿量拟设[52]. 图中基于强耦合($\omega=1$和$g=3$)条件下的单模自旋玻色子模型，比较了变分编码和二元编码的性能，可以看到使用$N_l=1$的变分编码在使用更少的量子比特和量子门的前提下得到了比二元编码更精确的动力学. 实际上，当我们将自旋-玻色模型的振动模式数增加至8个时，二元编码就已经完全失效，而变分编码则仍能得到与精确解一致的结果[28].

在超导量子计算机[96,97]上的硬件实验也进一步证明了变分编码器方法的准确性和高效性. 考虑由式(28)描述的双格点Holstein模型的基态问题, $g=3$且$N_l=1$. 这2个电子格点用1个量子比特表示，因此系统的量子比特总数为3. 模拟用的量子线路如图6(c)所示, 电子自由度被映射到第二量子比特，2个声子模分别被映射到第一和第三量子比特. 线路中的唯一参数可由VQE确定,

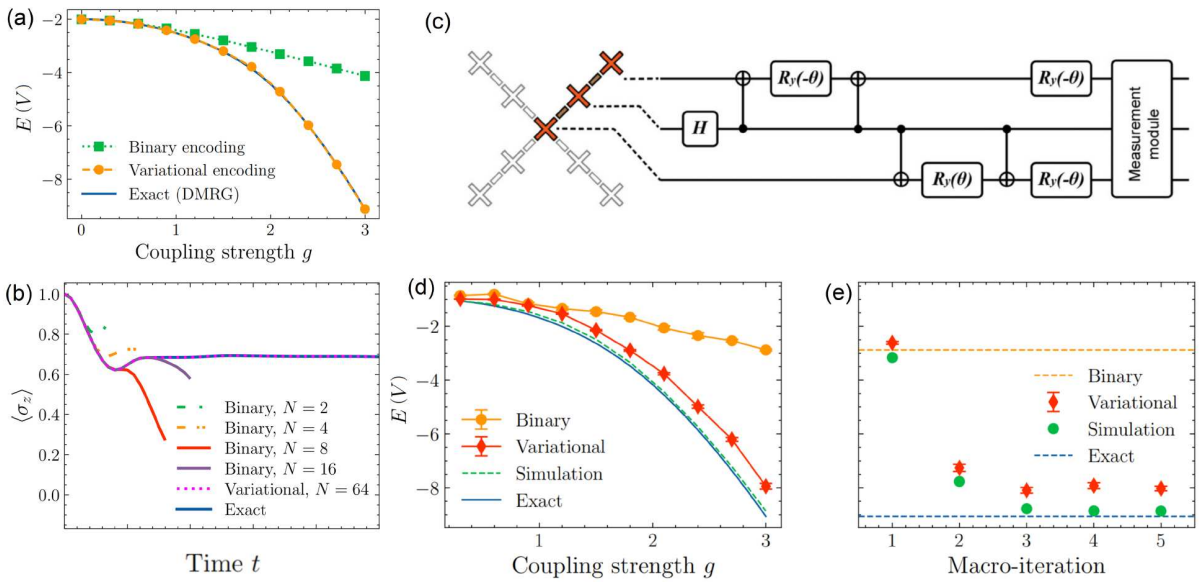


图 6 不同编码方式计算Holstein模型的结果比较[28]. (a) Holstein模型在不同耦合强度g下由二元编码和变分编码得到的基态能量; (b) 单模自旋-玻色模型中由不同声子基矢数的二元编码与变分编码得到σ_z的含时演化结果; (c)~(e) 变分基矢编码的Holstein模型基态能量的量子硬件实验. (c) 量子线路, 其中9量子比特QPU中的3个量子比特和1个单参数线路用于模拟; (d) 由二元编码和变分编码得到的基态能量; (e) 变分编码下基态能量相对于宏迭代的收敛性

Figure 6 Comparison of different encoding schemes for calculating Holstein model[28]. (a) Numerical simulation results for the ground state energy by binary encoding and variational encoding with different coupling strength g of the Holstein model. (b) Numerical simulation results for the spin-relaxation dynamics of the spin-boson model: comparison between binary encoding with different numbers of phonon basis states and variational encoding for a one-mode spin-boson model. (c)–(e) Quantum hardware experiments for the ground state energy of the Holstein model with variational basis state encoder. (c) Three qubits out of nine qubits of a superconducting QPU and a one-parameter circuit are used for the simulation. (d) Ground state energy by binary encoding and variational encoding. (e) Convergence of ground state energy with respect to the macro-iteration for variational encoding

二元编码和变分编码均采用相同的参数. 在图6(d)中展示了从弱耦合到强耦合的变分编码的基态能量, 模拟于图6(a). 模拟器结果基于图6(c)所示的参数化量子线路, 没有考虑门噪声和测量不确定度. 图6(d)的结果与图6(a)的结果一致, 误差主要由量子计算机中固有的门噪声所导致. 在图6(e)中, 我们展示了变分编码的收敛性. 该算法对量子噪声和测量不确定度具有抗干扰的能力, 在5次迭代时就能得到收敛的能量.

5 总结与展望

量子计算在量子化学领域诸如在小分子模拟、电子-声子相互作用和中等规模多体系统问题中具有很大的潜力, 然而当前的方法在NISQ硬件内禀属性的影响下仍面临诸多挑战. 本文介绍了强大易用的量子计算软件包TenCirChem, 它能够助力化学工作者更好地利用量子计算解决量子化学问题; 同时本文介绍的几种基于TenCirChem开发的量子计算方法在量子资源使用、噪声鲁棒性和计算精度等方面都取得了显著进步, 使得在NISQ硬件上的量子化学计算更加可行. 当然, 要实现实际化学问题的精确求解, 仍有许多待解决的难题. 目前量子线路的深度依旧受限于NISQ硬件的噪声水平. CHEM方法通过减小量子门数量和提高初始参数的优化来降低计算复杂度, 但在处理大规模系统时, 这些优化仍不足以完全消除噪声影响. 未来, 通过发展更浅层线路的算法、开发自适应噪声缓解方法或提高硬件性能, 可以进一步提升计算结果的精度和稳定性. 此外, 参数优化在量子化学计算中同样至关重要, 目前而言, 高维参数空间的优化依旧困难. SOAP优化器在UCC拟设的参数优化中减少了测量次数, 但面对大分子系统的参数空间时仍存在优化效率瓶颈. 发展高效的自适应优化方法, 如使用机器学习方法预测初始参数, 或通过实时反馈调节优化策略, 有望进一步提升参数优化的效率. 另一方面的问题则是对量子比特数量的需求, 编码方案如变分基矢编码在电子-声子耦合系统中的资源需求已显著降低, 为了解决大分子系统的量子比特瓶颈, 未来可以继续探索更高效的嵌入方法

和编码方案. 此外, 除了文章中所提到的方法, 还有一类量子-经典混合方法, 它们将经典计算中的预处理或数据滤波与量子计算部分更紧密结合, 来提升整体计算效率和精度. 未来, 除了优化量子线路、提高量子-经典协作效率外, 还可以考虑设计量子自适应变分线路. 随着硬件和算法的逐步成熟, 量子计算在量子化学中的应用前景将更加广阔, 为化学问题提供全新的解决方案.

参考文献

1 Szabo A, Ostlund N S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Chelmsford: Courier Corporation, 1996
2 Levine I N, Busch D H, Shull H. Quantum Chemistry. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, 2009
3 Kohn W, Sham L. Density functional theory. In: Conference Proceedings-Italian Physical Society, 1996, 49: 561–572
4 Kohn W. Nobel Lecture: electronic structure of matter—wave functions and density functionals. Rev Mod Phys, 1999, 71: 1253–1266
5 Peruzzo A, McClean J, Shadbolt P, et al. A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor. Nat Commun, 2014, 5: 4213
6 Aspuru-Guzik A, Dutoi A D, Love P J, et al. Simulated quantum computation of molecular energies. Science, 2005, 309: 1704–1707
7 Lee S, Lee J, Zhai H, et al. Evaluating the evidence for exponential quantum advantage in ground-state quantum chemistry. Nat Commun, 2023, 14: 1952
8 Nielsen M A, Chuang I L. Quantum Computation and Quantum Information: 10th Anniversary Edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2010
9 Shor P W. Scheme for reducing decoherence in quantum computer memory. Phys Rev A, 1995, 52: R2493–R2496
10 Fowler A G, Mariantoni M, Martinis J M, et al. Surface codes: towards practical large-scale quantum computation. Phys Rev A, 2012, 86: 032324
11 Brun T A. Quantum Error Correction. Cambridge: Oxford University Press, 2013
12 Viola L, Knill E, Lloyd S. Dynamical decoupling of open quantum systems. Phys Rev Lett, 1999, 82: 2417–2421
13 Acharya R, Abanin D A, Aghababaie-Beni L, et al. Quantum error correction below the surface code threshold. Nature, 2025, 638: 920–926
14 LaRose R, Mari A, Kaiser S, et al. Mitiq: a software package for error mitigation on noisy quantum computers. Quantum, 2022, 6: 774
15 Bravyi S, Sheldon S, Kandala A, et al. Mitigating measurement errors in multiqubit experiments. Phys Rev A, 2021, 103: 042605
16 Javadi-Abhari A, Treinish M, Krsulich K, et al. Quantum computing with Qiskit. 2024, arXiv: 240508810
17 Bergholm V, Izaac J, Schuld M, et al. Pennylane: automatic differentiation of hybrid quantum-classical computations. 2018, arXiv: 181104968
18 Xu X, Cui J, Cui Z, et al. MindSpore Quantum: a user-friendly, high-performance, and AI-compatible quantum computing framework. 2024, arXiv: 240617248
19 Kottmann J S, Alperin-Lea S, Tamayo-Mendoza T, et al. TEQUILA: a platform for rapid development of quantum algorithms. Quantum Sci Technol, 2021, 6: 024009
20 Fan Y, Liu J, Zeng X, et al. Q2 Chemistry: a quantum computation platform for quantum chemistry. 2022, arXiv: 220810978
21 Stair N H, Evangelista F A. QForte: an efficient state-vector emulator and quantum algorithms library for molecular electronic structure. J Chem Theor Comput, 2022, 18: 1555–1568
22 Cao C, Hu J, Zhang W, et al. Progress toward larger molecular simulation on a quantum computer: simulating a system with up to 28 qubits accelerated by point-group symmetry. Phys Rev A, 2022, 105: 062452
23 Shang H, Fan Y, Shen L, et al. Towards practical and massively parallel quantum computing emulation for quantum chemistry. npj Quantum Inf, 2023, 9: 33
24 Schollwöck U. The density-matrix renormalization group in the age of matrix product states. Ann Phys, 2011, 326: 96–192
25 Li W, Allcock J, Cheng L, et al. TenCirChem: an efficient quantum computational chemistry package for the NISQ era. J Chem Theor Comput, 2023, 19: 3966–3981
26 Sun J, Cheng L, Li W. Toward chemical accuracy with shallow quantum circuits: a clifford-based Hamiltonian engineering approach. J Chem Theor Comput, 2024, 20: 695–707
27 Li W, Ge Y, Zhang S X, et al. Efficient and robust parameter optimization of the unitary coupled-cluster ansatz. J Chem Theor Comput, 2024, 20: 3683–3696
28 Li W, Ren J, Huai S, et al. Efficient quantum simulation of electron-phonon systems by variational basis state encoder. Phys Rev Res, 2023, 5: 023046
29 McClean J R, Romero J, Babbush R, et al. The theory of variational hybrid quantum-classical algorithms. New J Phys, 2016, 18: 023023
30 Cao Y, Romero J, Olson J P, et al. Quantum chemistry in the age of quantum computing. Chem Rev, 2019, 119: 10856–10915

31 Bauer B, Bravyi S, Motta M, et al. Quantum algorithms for quantum chemistry and quantum materials science. Chem Rev, 2020, 120: 12685–12717

32 McArdle S, Endo S, Aspuru-Guzik A, et al. Quantum computational chemistry. Rev Mod Phys, 2020, 92: 015003

33 Liu J, Fan Y, Li Z, et al. Quantum algorithms for electronic structures: basis sets and boundary conditions. Chem Soc Rev, 2022, 51: 3263–3279

34 O'Malley P J J, Babbush R, Kivlichan I D, et al. Scalable quantum simulation of molecular energies. Phys Rev X, 2016, 6: 031007

35 Cerezo M, Arrasmith A, Babbush R, et al. Variational quantum algorithms. Nat Rev Phys, 2021, 3: 625–644

36 Tilly J, Chen H, Cao S, et al. The Variational Quantum Eigensolver: a review of methods and best practices. Phys Rep, 2022, 986: 1–128

37 Lee C K, Hsieh C Y, Zhang S, et al. Simulation of condensed-phase spectroscopy with near-term digital quantum computers. J Chem Theor Comput, 2021, 17: 7178–7186

38 Lee C K, Zhong Lau J W, Shi L, et al. Simulating energy transfer in molecular systems with digital quantum computers. J Chem Theor Comput, 2022, 18: 1347–1358

39 Jordan P, Wigner E P. Über das paulische äquivalenzverbot. Berlin: Springer, 1993

40 Bravyi S B, Kitaev A Y. Fermionic quantum computation. Ann Phys, 2002, 298: 210–226

41 Seeley J T, Richard M J, Love P J. The Bravyi-Kitaev transformation for quantum computation of electronic structure. J Chem Phys, 2012, 137: 224109

42 Grimsley H R, Economou S E, Barnes E, et al. An adaptive variational algorithm for exact molecular simulations on a quantum computer. Nat Commun, 2019, 10: 3007

43 Nam Y, Chen J S, Pisenti N C, et al. Ground-state energy estimation of the water molecule on a trapped-ion quantum computer. npj Quantum Inf, 2020, 6: 33

44 Li W, Huang Z, Cao C, et al. Toward practical quantum embedding simulation of realistic chemical systems on near-term quantum computers. Chem Sci, 2022, 13: 8953–8962

45 Guo S, Sun J, Qian H, et al. Experimental quantum computational chemistry with optimized unitary coupled cluster ansatz. Nat Phys, 2024, 20: 1240–1246

46 Kandala A, Mezzacapo A, Temme K, et al. Hardware-efficient variational quantum eigensolver for small molecules and quantum magnets. Nature, 2017, 549: 242–246

47 Colless J I, Ramasesh V V, Dahlen D, et al. Computation of molecular spectra on a quantum processor with an error-resilient algorithm. Phys Rev X, 2018, 8: 011021

48 Kandala A, Temme K, Córcoles A D, et al. Error mitigation extends the computational reach of a noisy quantum processor. Nature, 2019, 567: 491–495

49 Rice J E, Gujarati T P, Motta M, et al. Quantum computation of dominant products in lithium–sulfur batteries. J Chem Phys, 2021, 154: 13

50 Gao Q, Jones G O, Motta M, et al. Applications of quantum computing for investigations of electronic transitions in phenylsulfonyl-carbazole TADF emitters. npj Comput Mater, 2021, 7: 70

51 Kirsopp J J M, Di Paola C, Manrique D Z, et al. Quantum computational quantification of protein–ligand interactions. Int J Quantum Chem, 2022, 122: e26975

52 Wecker D, Hastings M B, Troyer M. Progress towards practical quantum variational algorithms. Phys Rev A, 2015, 92: 042303

53 Miessen A, Ollitrault P J, Tavernelli I. Quantum algorithms for quantum dynamics: a performance study on the spin-boson model. Phys Rev Res, 2021, 3: 043212

54 Yao Y X, Gomes N, Zhang F, et al. Adaptive variational quantum dynamics simulations. PRX Quantum, 2021, 2: 030307

55 Yuan X, Endo S, Zhao Q, et al. Theory of variational quantum simulation. Quantum, 2019, 3: 191

56 Broeckhove J, Lathouwers L, Kesteloot E, et al. On the equivalence of time-dependent variational principles. Chem Phys Lett, 1988, 149: 547–550

57 Li Y, Benjamin S C. Efficient variational quantum simulator incorporating active error minimization. Phys Rev X, 2017, 7: 021050

58 Sun Q, Berkelbach T C, Blunt N S, et al. P_YSCF: the Python-based simulations of chemistry framework. WIREs Comput Mol Sci, 2018, 8: e1340

59 Luo X Z, Liu J G, Zhang P, et al. Yao.jl: extensible, efficient framework for quantum algorithm design. Quantum, 2020, 4: 341

60 Ren J, Shuai Z, Kin-Lic Chan G. Time-dependent density matrix renormalization group algorithms for nearly exact absorption and fluorescence spectra of molecular aggregates at both zero and finite temperature. J Chem Theor Comput, 2018, 14: 5027–5039

61 Li W, Ren J, Shuai Z. Numerical assessment for accuracy and GPU acceleration of TD-DMRG time evolution schemes. J Chem Phys, 2020, 152: 024127

62 McClean J R, Rubin N C, Sung K J, et al. OpenFermion: the electronic structure package for quantum computers. Quantum Sci Technol, 2020, 5: 034014

63 Ollitrault P J, Mazzola G, Tavernelli I. Nonadiabatic molecular quantum dynamics with quantum computers. Phys Rev Lett, 2020, 125: 260511

64 Ollitrault P J, Baiardi A, Reiher M, et al. Hardware efficient quantum algorithms for vibrational structure calculations. Chem Sci, 2020, 11: 6842–

6855
65 McArdle S, Mayorov A, Shan X, et al. Digital quantum simulation of molecular vibrations. Chem Sci, 2019, 10: 5725–5735
66 Colbert D T, Miller W H. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the *S*-matrix Kohn method. J Chem Phys, 1992, 96: 1982–1991
67 Sawaya N P D, Menke T, Kyaw T H, et al. Resource-efficient digital quantum simulation of d-level systems for photonic, vibrational, and spin-s Hamiltonians. npj Quantum Inf, 2020, 6: 49
68 Evangelista F A, Chan G K L, Scuseria G E. Exact parameterization of fermionic wave functions via unitary coupled cluster theory. J Chem Phys, 2019, 151: 24
69 McClean J R, Boixo S, Smelyanskiy V N, et al. Barren plateaus in quantum neural network training landscapes. Nat Commun, 2018, 9: 4812
70 Choy B, Wales D J. Molecular energy landscapes of hardware-efficient Ansätze in quantum computing. J Chem Theor Comput, 2023, 19: 1197–1206
71 Gao Q, Nakamura H, Gujarati T P, et al. Computational investigations of the lithium superoxide dimer rearrangement on noisy quantum devices. J Phys Chem A, 2021, 125: 1827–1836
72 Miháliková I, Pivoluska M, Plesch M, et al. The cost of improving the precision of the variational quantum eigensolver for quantum chemistry. Nanomaterials, 2022, 12: 243
73 Hehre W J, Ditchfield R, Pople J A. Self—Consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian—Type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. J Chem Phys, 1972, 56: 2257–2261
74 Hariharan P C, Pople J A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. Theoret Chim Acta, 1973, 28: 213–222
75 Sokolov I O, Barkoutsos P K, Ollitrault P J, et al. Quantum orbital-optimized unitary coupled cluster methods in the strongly correlated regime: can quantum algorithms outperform their classical equivalents? J Chem Phys, 2020, 152: 124107
76 Knizia G, Chan G K L. Density matrix embedding: a simple alternative to dynamical mean-field theory. Phys Rev Lett, 2012, 109: 186404
77 Knizia G, Chan G K L. Density matrix embedding: a strong-coupling quantum embedding theory. J Chem Theor Comput, 2013, 9: 1428–1432
78 Leggett A J, Chakravarty S, Dorsey A T, et al. Dynamics of the dissipative two-state system. Rev Mod Phys, 1987, 59: 1–85
79 Nan G, Yang X, Wang L, et al. Nuclear tunneling effects of charge transport in rubrene, tetracene, and pentacene. Phys Rev B, 2009, 79: 115203
80 Gottesman D. The Heisenberg representation of quantum computers. 1998, arXiv: quant-ph/9807006
81 Aaronson S, Gottesman D. Improved simulation of stabilizer circuits. Phys Rev A, 2004, 70: 052328
82 Ryabinkin I G, Yen T C, Genin S N, et al. Qubit coupled cluster method: a systematic approach to quantum chemistry on a quantum computer. J Chem Theor Comput, 2018, 14: 6317–6326
83 Parrish R M, Iosue J T, Ozaeta A, et al. A Jacobi diagonalization and Anderson acceleration algorithm for variational quantum algorithm parameter optimization. 2019, arXiv: 190403206
84 Nakanishi K M, Fujii K, Todo S. Sequential minimal optimization for quantum-classical hybrid algorithms. Phys Rev Res, 2020, 2: 043158
85 Ostaszewski M, Grant E, Benedetti M. Structure optimization for parameterized quantum circuits. Quantum, 2021, 5: 391
86 Kottmann J S, Anand A, Aspuru-Guzik A. A feasible approach for automatically differentiable unitary coupled-cluster on quantum computers. Chem Sci, 2021, 12: 3497–3508
87 Singh H, Majumder S, Mishra S. Benchmarking of different optimizers in the variational quantum algorithms for applications in quantum chemistry. J Chem Phys, 2023, 159: 044117
88 Romero J, Babbush R, McClean J R, et al. Strategies for quantum computing molecular energies using the unitary coupled cluster ansatz. Quantum Sci Technol, 2018, 4: 014008
89 Yu K, Wang X, Chen L, et al. Unbiased fuzzy global optimization of Lennard-Jones clusters for $N \leqslant 1000$. J Chem Phys, 2019, 151: 214105
90 Li Z, Zhang C, Shen Y, et al. Quasi-diabatization based on minimizing derivative couplings in a limited configuration space: elimination of boundary condition dependence. J Phys Chem Lett, 2024, 15: 10544–10553
91 Nelder J A, Mead R. A simplex method for function minimization. Comput J, 1965, 7: 308–313
92 Zhang C, Jeckelmann E, White S R. Density matrix approach to local Hilbert space reduction. Phys Rev Lett, 1998, 80: 2661–2664
93 Guo C, Weichselbaum A, von Delft J, et al. Critical and strong-coupling phases in one- and two-bath spin-boson models. Phys Rev Lett, 2012, 108: 160401
94 Yuan X, Sun J, Liu J, et al. Quantum simulation with hybrid tensor networks. Phys Rev Lett, 2021, 127: 040501
95 Eisert J, Cramer M, Plenio M B. Colloquium: area laws for the entanglement entropy. Rev Mod Phys, 2010, 82: 277–306
96 Yan F, Krantz P, Sung Y, et al. Tunable coupling scheme for implementing high-fidelity two-qubit gates. Phys Rev Appl, 2018, 10: 054062
97 Zhang S X, Allcock J, Wan Z Q, et al. TensorCircuit: a quantum software framework for the NISQ era. Quantum, 2023, 7: 912

Summary for “中等尺寸含噪量子时代的量子计算化学: TenCirChem软件包及其应用”

Quantum-computational chemistry in noisy intermediate-scale quantum era: TenCirChem and its application

Zirui Sheng, Weitang Li* & Zhigang Shuai

School of Science and Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Shenzhen, Shenzhen 518172, China
* Corresponding author, E-mail: liwt31@gmail.com

Quantum computing has emerged as a transformative approach for tackling complex problems in quantum chemistry, particularly in simulating multielectron systems and electron-phonon interactions. However, the current noisy intermediate-scale quantum (NISQ) devices face significant challenges in implementing practical quantum algorithms due to error accumulation caused by increased circuit depth, qubit counts, and gate operations. To address these challenges, we present TenCirChem, an open-source Python package specifically designed for implementing variational quantum algorithms in quantum computational chemistry.

TenCirChem demonstrates exceptional performance in simulating unitary coupled-cluster circuits through its innovative use of compact representations for quantum states and excitation operators. This package supports noisy circuit simulation and provides advanced algorithms for variational quantum dynamics, enabling researchers to explore complex chemical phenomena. Its capabilities are exemplified in various applications, including the calculation of potential energy curves and the investigation of quantum gate error impacts on molecular systems. Moreover, TenCirChem’s seamless integration with real quantum hardware makes it a versatile tool for both simulation and experimentation.

A key innovation developed within the TenCirChem framework is the Clifford-based Hamiltonian engineering approach for molecules (CHEM). This algorithm addresses the critical challenge of achieving chemical accuracy with shallow quantum circuits, a fundamental requirement for practical applications on NISQ devices. CHEM employs a sophisticated Clifford-based Hamiltonian transformation that operates within the variational quantum eigensolver (VQE) framework using hardware-efficient ansatz. The method ensures four crucial advantages: (1) generation of initial circuit parameters corresponding to Hartree-Fock energy, (2) maximization of initial energy gradients with respect to circuit parameters, (3) minimal classical processing overhead without additional quantum resource requirements, and (4) compatibility with any circuit topology. Through quantum hardware emulator demonstrations, CHEM has achieved chemical accuracy for systems up to 12 qubits with fewer than 30 two-qubit gates, representing a significant advancement in practical quantum computational chemistry.

To enhance the efficiency of variational quantum algorithms, we developed the sequential optimization with approximate parabola (SOAP) method, specifically designed for parameter optimization in unitary coupled-cluster ansatz. SOAP addresses the critical bottleneck of measurement requirements in VQE by implementing an innovative optimization strategy that approximates the energy landscape as quadratic functions. This approach minimizes the number of energy evaluations while incorporating parameter correlations through the integration of average directions from previous iterations. Benchmark studies demonstrate SOAP’s superior performance, showing faster convergence and enhanced noise robustness compared to traditional optimization methods. The method’s scalability has been validated through numerical simulations of up to 20 qubits, and its practical efficacy has been confirmed through experiments on superconducting quantum computers.

For simulating electron-phonon systems, we introduce a variational basis state encoding algorithm that significantly reduces resource requirements compared to conventional unary and binary encoding schemes. Our approach achieves smaller scaling than traditional methods for qubits and gates for systems obeying the area law of entanglement entropy, this remarkable reduction in resource requirements comes at the cost of a constant amount of additional measurements. The algorithm’s effectiveness has been validated through both numerical simulations and quantum hardware experiments, demonstrating that using just one or two qubits per phonon mode can produce quantitatively accurate results across various coupling regimes.

The integration of these innovations within the TenCirChem library represents a significant advancement in quantum computational chemistry. The software package provides researchers with a comprehensive toolkit for developing, testing, and implementing quantum algorithms, while the novel methods address fundamental challenges in circuit depth, parameter optimization, and resource efficiency. These developments collectively enhance the practicality of quantum computing for addressing real-world chemical problems in the NISQ era, offering improved accuracy, efficiency, and noise robustness.

quantum computing, NISQ, TenCirChem, quantum chemistry, quantum dynamics

doi: 10.1360/TB-2024-1150