

量子计算及其在化学中的应用

袁骁、张笑鸣、蔡肖夏、李维唐 著

2025 年 12 月 7 日

本书系统介绍了量子计算的基础理论与核心算法，以及在计算化学领域的前沿应用。全书分为三大部分：第一部分为量子基础，内容涵盖量子计算概述、量子信息基础及量子计算模型，旨在构建读者对量子计算核心概念的理解；第二部分介绍适用于不同量子硬件（如容错量子计算机与含噪中等规模量子系统）的量子算法，包括量子相位估计、变分量子本征值求解器和动力学模拟方法等；第三部分聚焦于量子计算化学的理论与应用，详细讨论电子结构计算、化学反应动力学模拟及其在量子计算机上的实现方式，并评述当前硬件发展和潜在挑战，展望量子化学在未来 10-20 年内的突破性应用。

本书适合量子计算、计算化学、物理化学等领域的研究人员、高年级本科生与研究生阅读，尤其适合希望将量子信息理论应用于复杂化学系统模拟的科研工作者参考。它不仅为初学者提供了系统的学习路径，也为专业人士提供了理论与实验前沿的综合参考，有助于促进交叉学科背景下的理论建模与算法设计。

本书版权归作者所有。内容仅供读者个人学习和研究使用。未经作者书面授权，严禁将本书用于任何形式的商业用途（包括但不限于付费转载、贩卖、或其他营利性传播）。

目录

第一部分 量子基础	7
第一章 量子计算概述	9
1.1 量子计算的发展历史	9
1.2 量子计算硬件发展	12
1.3 量子计算化学	16
1.4 当前存在的开放问题与挑战	19
第二章 量子信息基础	21
2.1 线性代数	21
2.1.1 向量和希尔伯特空间	21
2.1.2 矩阵	27
2.2 纯态、么正演化和投影测量	31
2.2.1 纯态	31
2.2.2 算符以及算符的平均值	34
2.2.3 量子系统的演化	36
2.2.4 投影测量	39
2.3 密度矩阵、量子信道和 POVM	44
2.3.1 密度矩阵	44
2.3.2 量子信道	49
2.3.3 量子测量	52

第三章 量子计算模型	55
3.1 单比特门	55
3.2 多比特门	59
3.2.1 两比特控制门	59
3.2.2 其它两比特门	63
3.2.3 多比特门	65
3.3 量子门的通用性	70
3.3.1 精确实现：单比特门 + CNOT	70
3.3.2 近似实现	72
第二部分 量子算法	75
第四章 适用于容错量子计算机的量子算法	77
4.1 量子算法基础模块	78
4.1.1 量子傅立叶变换	78
4.1.2 量子相位估计	80
4.1.3 经典数据的量子编码	82
4.1.4 块编码	93
4.1.5 量子振幅放大	95
4.1.6 量子信号处理	96
4.2 动力学模拟算法	100
4.2.1 Trotter-Suzuki 分解	101
4.2.2 随机线路编译器	104
4.2.3 基于泰勒展开的动力学模拟	106
4.2.4 基于量子信号处理的动力学模拟	111
4.2.5 含时和开放系统的演化模拟	114
4.3 静态问题	118
4.3.1 基于相位估计的本征态投影算法	118
4.3.2 基于量子信号处理的本征态投影算法	120

目录	5
4.3.3 其它非投影算法	124
第五章 适用于 NISQ 硬件的量子算法	129
5.1 NISQ 时代	130
5.1.1 NISQ 硬件特点	130
5.1.2 NISQ 算法概述	133
5.2 一些基本概念	134
5.2.1 拟设	135
5.2.2 表达能力	148
5.2.3 代价函数	155
5.2.4 梯度下降法	156
5.2.5 贫瘠高原问题	159
5.2.6 代价函数、梯度等观测量的测量	163
5.2.7 算符测量方案	174
5.3 静态问题	181
5.3.1 针对基态和激发态问题的量子变分算法	181
5.3.2 其它静态问题	192
5.4 动态问题	199
5.4.1 变分实时演化	199
5.4.2 一般过程演化	204
第三部分 量子计算化学	211
第六章 量子计算化学原理与应用	213
6.1 电子结构问题经典计算方法	214
6.1.1 分子的哈密顿量	216
6.1.2 波函数方法	219
6.1.3 基组	233
6.2 从量子计算到量子化学	237

6.2.1	量子计算对于量子化学的意义	237
6.2.2	费米子编码为比特	242
6.3	量子计算化学理论实践： H_2 分子的计算	248
6.3.1	使用 STO-3G 基组的 H_2 分子哈密顿量	250
6.3.2	H_2 分子波函数的二次量子化	255
6.3.3	基于 Bravyi-Kitaev 编码的 H_2 分子	257
6.3.4	H_2 分子哈密顿量的测量与计算结果	262
6.3.5	一些其他问题的讨论	265
第七章	量子化学动力学	271
7.1	化学中的量子动力学	271
7.2	量子动力学理论	273
7.2.1	量子谐振子及其二次量子化	273
7.2.2	原子核波函数的基组	275
7.2.3	两态系统与位移谐振子模型	279
7.2.4	有限温理论	282
7.3	量子动力学的量子计算	286
7.3.1	原子核运动的量子编码	286
7.3.2	分裂算符傅里叶变换 (SOFT)	289
7.3.3	应用案例	293

第一部分

量子基础

第一章 量子计算概述

1.1 量子计算的发展历史

量子力学在 20 世纪初建立，与描述宏观现象的牛顿力学不同，其准确地描述了微观物理过程。由于量子力学引入了叠加性、测量随机坍缩、纠缠等等不同于经典物理学的概念，因而很长一段时间受到广泛争议。著名的美国物理学家 Richard Feynman 曾于 1965 年说：“I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics”¹。以爱因斯坦为代表的物理学家也一直试图证明量子力学是不完备的²。尽管如此，随着一百多年的理论与实验验证，量子力学已经成为了物理学最成功的理论之一，成为了现代科学的基石，在物理学、化学、材料、核物理、芯片制造、生物制药、信息科学等领域都起到关键作用。

¹ Feynman 的意思更多在于大家没有办法用理解经典力学的方式去理解量子力学，其原因也在于我们生活在经典世界中，就好比生活在三维空间中的我们也很难理解高维空间。然而这并不代表量子力学是错误的，我们仍然可以通过抽象的数学方式去描述和刻画量子物理学。需要注意的是，一个合理的物理理论只要能描述物理现象即可，并不需要可以被大家‘直观上理解’。当然，我们一般认为描述这个世界的物理理论应该满足一些基本原理，例如因果律等，同时描述这个世界的理论应当是简洁且可被实验验证的。

² Albert Einstein, Boris Podolsky 和 Nathan Rosen 于 1935 年提出了著名的 EPR 佯谬，试图通过量子纠缠实现超光速信息传播来论证量子力学是错误的，并提出了著名的局域因变量理论。爱因斯坦直到去世一直都在试图寻找更加‘经典’的微观物理理论，然而该学派随着爱因斯坦去世也逐渐消逝。随着 Bell 不等式的理论提出与实验验证，量子力学已经成为了大家最为接受的描述微观物理学的物理理论。

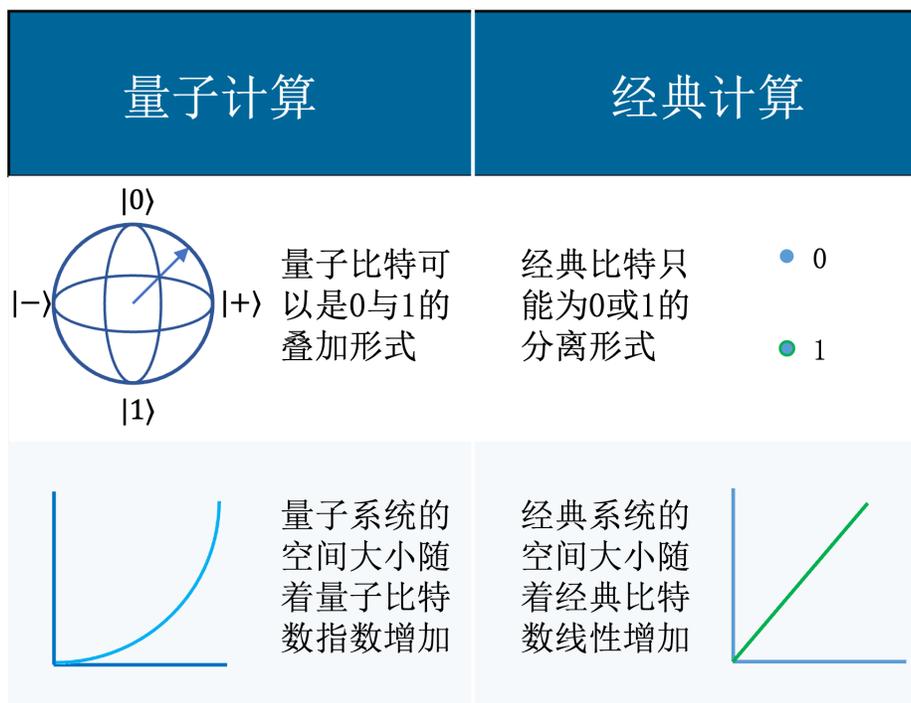


图 1.1: 量子计算（系统）与经典计算（系统）对比

很多微观和甚至宏观物理现象都需要量子力学才能解释，例如原子能级、分子电子结构、固体物理的导电性质、芯片的量子效应、药物与蛋白的反应机理等等。因此，如何高效地求解和模拟这些物理问题与过程是理解和研究相关现象的关键。然而，著名物理学家 Dirac 于 1929 年指出 “The exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble”。具体来说，如图 1.1 所示，由于量子系统特有的叠加性和纠缠特性，多体量子系统的状态随着系统的大小指数增加，因此即使是存储这样的状态对于实际的系统也是很困难的，也即是著名的指数墙问题。为了克服该问题，传统的计算往往假设了特定的可以高效表达的波函数形式，从而保证经典的计算过程是高效的。然而，这也使得对应的计算结果是不精确的。对于一般的量子多体问题，高精度的计算结果往往需要指数的计算资源。因此，Feynman 于 1982 年指出 “If you want to make a simulation of nature, you’

d better make it quantum mechanical, and by golly it's a wonderful problem, because it doesn't look so easy''，也即是量子计算和量子模拟的初步概念。

量子计算的思想最早由 Yuri Manin 于 1980 年在他的书《Computable and Uncomputable》中指数，提出了基于相干和纠缠的量子自动机；同时，Paul Benioff 提出了基于微观量子力学的量子图灵机的概念。1981 年，一个由 MIT 和 IBM 组织的关于‘Physics of Computation’会议聚集了物理和计算机科学家，包括当时已经有名的 Freeman Dyson, John Archibald Wheeler, Richard Feynman, Landauer 和 Benioff, 以及后期在量子计算中著名的科学家 Charles Bennett, Tommaso Toffoli, Edward Fredkin 等，指出了计算可以是物理的也即是量子的基本思想。相关报告也在后续被出版于 International Journal of Theoretical Physics。量子计算的早期思想也在这个会议后被初步行程和提出，其中最为著名的也即是上面提到的 Feynman 的报告和文章，尽管这些观点也不可避免地受到了其他科学家的启发。此次会议以及 International Journal of Theoretical Physics 发表的系列文章也一般被认为是量子计算的开始。

尽管如此，量子计算在之后的十多年并没有迎来大的爆发。这段时期的工作主要集中在基于 Oracle 的量子算法，通过引入相干性和纠缠来降低对 Oracle 的访问复杂性，具有代表性的工作包括 1985 年提出的 Deutsch 算法，1992 年提出 Deutsch-Josa 算法，1993 提出的 Bernstein-Vazirani 算法和 1994 提出的 Simon 算法。这些算法一方面依赖于 Oracle 实现和访问，另一方面则考虑的都是数学且人为的没有实际意义的问题，因此不分算法尽管在访问复杂度上具有指数优势，也并没有引起太大的关注。量子计算的首次爆发源于 Peter Shor 于 1994 年提出的 Shor 算法，可以在多项式的量子操作下求解大数分解问题。由于经典求解大数分解问题是指数复杂的，其被广泛用于 RSA 公钥密码实现。而量子计算对该问题的高效求解则一方面体现出量子计算相较于经典计算的指数加速，而另一方面也展示出其在实际有意义的问题中的应用。Shor 算法的提出极大地引燃了大家对量子计算的热情，量子计算从此正式进入快速发展的阶段。

在量子算法方面，1996 年，Lov Grover 提出了针对无结构搜索的 Grover

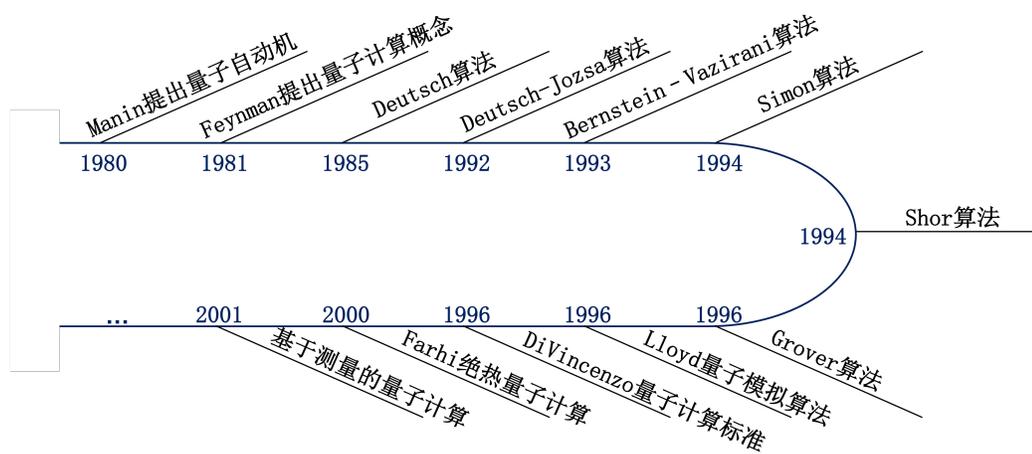


图 1.2: 早期量子计算理论的发展

算法，相较于经典搜索算法实现根号加速，类似的思想也可以被用于振幅放大等；同年，Seth Lloyd 提出了基于 Trotter-Suzuki 分解的量子动力学模拟方法，解决了 Feynman 关于如何利用量子计算机模拟量子过程的问题；同年 David P. DiVincenzo 提出了实现量子计算的几条基本标准；2000 年，Edward Farhi 提出了与量子线路模型不同的绝热量子计算的概念；2001 年，Robert Raussendorf 和 Hans Jürgen Briegel 提出了一种全新的量子计算模型：基于测量的量子计算等。这些工作奠定了量子计算理论的基础。同时，20 世纪末，进 21 世纪初，量子纠错的基础理论也逐步完善，为克服噪声和误差以及实现容错量子计算提供了理论支持。此外，量子信息理论和量子复杂性理论的深入研究，进一步明确了量子计算的基本能力和局限性。

1.2 量子计算硬件发展

如何实现量子计算机一直以来都是量子计算的核心问题。尽管微观物理世界是量子的，由于我们所处的环境是宏观世界，微观的量子现象与经典的环境相互作用后会经历退相干从而失去量子特征。因此，为了保证好

的量子特征，我们需要将量子计算硬件尽可能与环境隔绝开来。然而另一方面，为了实现量子计算的操作，我们又不可避免地需要利用实验设备，从而引入实验和环境的噪声。因此，如何平衡量子系统的退相干和实现量子操作一直以来都是实现量子计算机硬件的重要问题。

量子计算硬件的发展也经历了从概念验证到初步实现的漫长过程。从早期的光量子、离子阱、核磁共振到近十多年快速发展的超导量子比特、冷原子、硅量子比特（量子点）、拓扑量子比特（任意子），当前已经有多种不同的路径有望实现通用量子计算。那么实现量子计算机的标准有哪些呢，这里我们参考 DiVincenzo 提出的几条准则：

- 物理上可扩展以增加量子比特数量
- 量子比特可以被初始化为简单的量子态
- 操作速度快于退相干时间的量子门
- 通用门集
- 易于读取的量子比特

上面提到的量子计算硬件除了核磁共振和拓扑量子比特不满足以上准则之外，其它的硬件路线基本都满足这几条准则，因此也都成为了当前实现量子计算的主流路径。这里，我们简单介绍每一条硬件实现路径的特征与局限性以及发展现状。几种路径的对比参考图1.3.

- 光量子计算：利用单光子或连续光的偏振、路径、时间、频率等自由度来编码量子比特。最早的光量子计算实验可追溯到 20 世纪 90 年代，通过线性光学元件实现基本的量子门操作，实现了如贝尔不等式、隐形传态等重要量子信息理论，相关工作也获得了 2022 年的诺贝尔物理学奖。光子没有静止质量，天然具有长相干时间，不易受环境噪声影响，因此早期广泛用于远距离量子通信，是量子网络的核心元素。然而，光子间的相互作用极弱，导致非线性光学操作或多光子纠缠操作难以实现。2001 年，Knill、Laflamme 和 Milburn（KLM 方案）提出基于线性

技术路线	光子	离子阱	超导	中性原子	硅量子点
优点	1. 退相干弱 2. 可扩展 3. 现成半导体技术	1. 保真度高 2. 长程相互作用 3. 相干时间长	1. 工程化成熟 2. 可扩展性强 3. 门速度快	1. 可扩展性强 2. 连接性强 3. 相干时间长	1. 现成半导体技术 2. 门操作快 3. 可扩展
缺点	1. 光子损耗强 2. 难以实现非线性作用	1. 门速度慢 2. 集成复杂度高 3. 多离子操作复杂	1. 超低温 2. 二维拓扑结构 3. 相干时间短	1. 操作速度慢 2. 超高真空 3. 操作精度受限	1. 超低温 2. 测量慢效率低 3. 集成度难度大

图 1.3: 几种量子计算路径对比

光学实现通用量子计算的理论框架。PsiQuantum 和 Xanadu 公司也提出了相应的通用量子计算蓝图。尽管通用光量子计算机需要的资源消耗巨大,光子系统天然的量子性质仍使其成为当前的通用量子计算主流路线之一。近年来,光量子计算在玻色采样、光量子网络和量子通信中取得重要进展,中国科学技术大学首次实现了高维度玻色采样实验,展示了光量子计算实现量子优势的潜力。

- 离子阱量子计算: 离子阱技术的发展始于 20 世纪 50 年代对电磁场囚禁带电粒子的研究,这一技术为量子光学等重要物理学现象的探索提供了重要平台,相关研究也多次获得诺贝尔物理学奖。1995 年, Ignacio Cirac 和 Peter Zoller 首次构建了离子阱量子计算的理论框架,并提出了量子门的实现方案。此后,离子阱系统在高保真单比特和双比特量子门、纠缠态制备等关键指标上取得了突破性进展。目前,离子阱系统是公认的精度最高的量子计算体系之一,美国的 IonQ 和 Quantinuum 等公司正在积极推动离子阱技术的商用化。离子阱量子计算使用激光或微波操控离子的内态电子能级及外态运动模式,可以实现长距离相互作用和高保真度量子操作,且相比超导量子体系具有更长的相干时间。当然,离子阱系统复杂度也较高。离子操作依赖精确的激光控制,且操作速度较慢;同时随着离子数量增加,任意两比特门操作也将变得非常复杂,门操作的时间也将变长。

- 超导量子计算：超导量子计算机利用超导电路中能量状态的量子化来表示量子比特，利用 Josephson 结实现非线性能级结构，实现和探索宏观量子效应，相关工作获得了 2025 年诺贝尔物理学奖。21 世纪初，随着电路量子电动力学的发展，耶鲁大学等机构实现了超导量子比特的稳定操控，提出了多种量子比特实现方式。2010 年后，国内外高校以及 Google、IBM 等公司大力投入超导量子计算研发，快速地推动了超导量子计算的发展。2019 年，Google 通过超导量子计算机实现了量子优越性，完成了用经典计算机很难高效模拟的随机量子线路采样任务。超导量子计算机因其较快的门操作速度、较好的可扩展性以及成熟的控制技术，成为目前量子计算研究和商用化的主要方向之一。然而，超导量子比特具有二维的拓扑结构限制，实现一般量子算法会产生一定额外代价；相干时间较短，很容易受到环境噪声干扰；需要工作在极低温（毫开尔文级），对制冷设备要求高。同时，如何实现在大规模超导量子芯片上实现高精度门操作仍然是当前的挑战。
- 冷原子：冷原子量子计算利用激光冷却、光学晶格和光镊等技术，捕获并操控中性原子实现量子比特。冷原子的激光冷却和囚禁技术追溯到 20 世纪 90 年代，也获得了诺贝尔物理学奖。21 世纪初，光学晶格技术可以在三维空间构建出规则的原子阵列，从而可以实现特定量子系统的量子模拟。同时，利用 Rydberg 原子态可以实现强相互作用和高保真度的量子门操作；利用光镊则可以进一步实现单个原子的捕获和定位、动态操控与原子重排等关键操作。这些关键技术近期被广泛应用，从而实现了几百个原子的操控，使其成为目前十分活跃的量子计算实现路径。冷原子的量子比特编码在原子内态，因此具有较长的相干时间，可达到数秒甚至更长；而冷原子系统当前可以捕获并操控上百甚至上千个原子，具有较强的可扩展性；利用光镊等技术可以实现原子重排，从而直接实现量子比特的长程相互作用。当然，冷原子的操控速度相较于超导量子计算机较慢，测量和重排的时间较长，规模和精度受限于激光的功率和稳定性。

- 硅量子比特：硅量子比特利用硅基材料中的电子自旋或核自旋作为量子信息的载体，是一种基于成熟半导体制造技术的量子计算实现路径。它结合了量子计算和传统半导体技术的优势，具有良好的相干时间和高集成潜力，是量子计算研究的重要方向之一。1998年，Daniel Loss 和 David P. DiVincenzo 提出栅控量子点方案实现单比特和两比特量子门，为硅量子计算奠定了理论基础。近年来，硅量子比特的相干时间大幅提升，且可以操作 10 个量子比特。尽管硅量子比特相较于上面的路径仍处于初期阶段，但是其基于半导体工业技术，制造工艺成熟，易于大规模集成。然而，硅量子比特的操作精度仍有提升空间，高保真度和高速测量仍需要进一步研究。

总的来说，量子计算硬件在过去 20 年经历了快速地发展，从控制几个量子比特到几百个量子比特，两比特门保真度也从 90% 提升到了 99.9%，同时初步展示了量子算法、量子纠错的可行性，预计在不久的将来将迎来更大的突破。

1.3 量子计算化学

计算化学的起源可以追溯到 20 世纪初期量子力学理论的建立，当时科学家开始尝试将量子力学理论应用于分子结构和反应性质的研究。从上个世纪 20 年代的价键理论的提出，到 50 年代 Hartree-Fock、组态相互作用 (Configuration Interaction, CI) 和耦合簇 (Coupled Cluster, CC) 等方法被提出，用于描述更复杂的电子相关问题，再到 70 年代密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的发展，也标志着计算化学进入一个新阶段，其通过电子密度描述系统的能量，兼顾计算效率和精度，可以处理实际化学问题。随后，随着嵌入式理论的发展，相继提出了分子力学与量子力学、量子力学/分子力学 (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics, QM/MM) 的分子动力学模拟方法，被广泛应用于生物大分子、酶催化反应、固体表面催化、溶剂效应模拟等的模拟。密度矩阵嵌入理论 (Density Matrix Embedding

1995	Kitaev提出的量子相位估计算法
1999	Abrams和Lloyd提出的基于量子相位估计的本征态制备量子算法
2005	Aspuru-Guzik等人提出利用量子计算求解电子结构的思想
2008	Ivan Kassal等人提出量子模拟算法模拟分子动力学演化
2014	Peruzzo等人提出VQE方法并在实验上展示求解He-H ⁺ 的势能面
2016	McClean等人进一步完善了VQE方法的相关理论细节
2016	Google在超导量子计算机上实现了2比特的氢分子电子结构计算
2017	Li和Benjamin提出变分量子模拟方法模拟薛定谔方程演化
2017	IBM实现了最大6个比特的BeH ₂ 分子电子结构计算
2018	Preskill提出了含噪中等规模量子时代的概念
2019	Google实现了首个量子霸权的实验演示
2019	McArdle等人提出针对分子振动谱的变分量子本征值求解方法
2020	中科大实现波色采样的量子霸权实验演示
2020	Google实现12个量子比特的Hartree-Fock计算
2023	Google实现10个比特的（经典预处理）UCC线路求解电子结构问题
2024	中科大实现12个量子比特的基于UCC的VQE电子结构计算
2024	IBM通过量子计算与经典超算结合实现77个量子比特电子结构计算

图 1.4: 量子计算化学理论与实验进展总结

Theory, DMET) 也在 21 世纪被提出通过结合自治理论求解复杂电子结构问题。与此同时，基于张量网络例如矩阵乘积态 (Matrix Product State, MPS) 和神经网络的方法也被用于求解电子结构问题。除此之外，量子蒙特卡罗方法 (Quantum Monte Carlo, QMC) 也被广泛研究和应用求解计算化学问题。

尽管经典的计算化学理论已经非常成熟，上述方法都依赖一定的假设或具有受限的使用环境。一般来说，多体电子结构问题的精确求解是 NP 难问题。尤其是对强电子相关系统 (如过渡金属化合物或分子激发态) 的描述，经典方法如 DFT 一般无法提供足够精确的结果。与此同时，上述经典方法很难高效模拟化学反应的动力学过程。由于化学问题的量子特性，量子计

算成为了解决计算化学问题的天然手段。量子计算化学，也即是量子计算与计算化学两个领域的结合，最早于 2005 年被 Alan Aspuru-Guzik 等人提出³。该工作主要利用了 1995 年 Kitaev 提出的量子相位估计算法以及 1999 年 Abrams 和 Lloyd 提出的基于量子相位估计的本征态制备量子算法，研究如何利用量子计算机求解一般的电子结构问题。除了电子结构问题，量子计算还可以高效模拟化学的动力学过程。2008 年 Ivan Kassal 等人提出了利用量子傅里叶变换和 Trotter-Suzuki 分解的分子动力学演化量子模拟算法，可以高效模拟分子反应过程。在过去的十多年，大量的量子算法相继被提出，更加高效地求解不同的计算化学问题。

然而，这些算法假设了通用的容错量子计算机，需要的量子线路往往较深，无法在当前和近期的量子计算机上实现。因此，近十年大量的工作研究了如何利用当前能力受限的量子计算硬件求解计算化学问题。其中最受关注的是变分量子本征值求解器 (Variational Quantum Eigensolver, VQE)。该算法利用浅层量子线路表示量子态，通过变分法优化量子态来近似电子波函数。2014 年，Peruzzo 等人在实验上实现了该算法，展示了该方法能够求解 He-H⁺ 的势能面。2016 年，McClean 等人进一步系统研究了 VQE 方法，完善了相关的理论细节。除了电子结构对应的基态问题，2017 年，Ying Li 和 Simon Benjamin 提出了利用变分法实现薛定谔方程的动力学演化方法，数值展示了利用浅层线路模拟 Ising 模型的动力学过程。2019 年，作者和合作者进一步系统研究了该方法，对比了不同的变分原则，同时讨论了封闭和开放系统的实时和虚时演化。同年，作者和合作者提出针对分子振动谱的变分量子本征值求解方法，可以利用量子计算机模拟分子振动。与此同时，2018 年，John Preskill 提出了含噪中等规模量子 (Noisy Intermediate Scale Quantum, NISQ) 时代的概念，指出该时代下量子硬件以及对应量子算法的特点，和解决实际量子问题实现量子优势的潜力。同年，2019 年，Google 团队实现了首个量子霸权的实验演示，体现了可控量子系统的复杂性，这一系列工作引起了 NISQ 时代下的量子计算的大爆发。而量子计算化学也作

³当然，该工作之前也有不少工作研究如何利用量子计算模拟费米子系统，该工作首次明确指出量子计算求解电子结构问题。

为 NISQ 时代下最有希望实现量子优势的领域之一受到了大家的广泛关注。

在理论上,针对电子结构基态和激发态的量子算法相继被提出,同时大家还研究了如何设计量子线路拟设电子波函数拟设,如何高效测量电子结构哈密顿量,如何实现更高效的优化过程。相关的量子动力学模拟算法也被用于研究分子化学反应过程、动态相变过程、线性相应过程等。这些理论进一步为研究更加实际的化学、材料、生物等问题提供了理论支持。在实验上,除了 14 年利用光学系统实现的 2 比特 VQE 电子结构计算,16 年 Google 团队在超导量子计算机上实现了 2 比特的氢分子 VQE 和量子相位估计电子结构计算;进一步地,IBM 团队于 17 和 19 年在超导量子计算机上实现了最大 6 个比特的 BeH_2 分子电子结构计算和量子错误缓解对错误抑制的效果,该工作实现的硬件高效 (Hardware Efficient) 拟设由于存在贫瘠高原问题缺乏一定的扩展性。与此同时,清华大学和 Innsbruck 团队分别于 2017 和 2018 年在离子阱系统实现了基于幺正耦合簇 (Unitary Coupled Cluster, UCC) 的最大三个比特的 VQE 电子结构计算。2020 年,Google 团队进一步展示了如何在超导量子计算机上实现 Hartree-Fock 计算,最大做到了 12 量子比特,同时利用错误缓解将错误率降低了 100 倍。尽管如此,Hartree-Fock 计算仍然是经典完全可模拟的,因此无法体现出量子优势。2023 年,Google 团队和中科大团队在超导量子计算机上也实现了 10 量子比特和 12 量子比特的基于 UCC 的 VQE 电子结构计算,并提出实现量子优势的硬件要求。2024 年,IBM 团队进一步提出量子计算与经典超算结合的方法,将量子计算化学的规模推进到 77 量子比特。该工作中量子计算的结果是否有助于实现超越经典极限的量子优势仍然有待研究,但也为后续在量子计算机上实现更大规模和更高精度的电子结构计算提供了新的思路。

1.4 当前存在的开放问题与挑战

当前的量子计算机尽管实现了量子霸权 (随机线路采样和波色采样的量子优越性),其仍然没有办法解决实际有意义的复杂问题。这里的关键限制在于量子计算的操作精度有限,从而没有办法实现复杂的量子算法,即

使对于近期友好的 VQE 等算法,所能实现的计算精度也还没有达到经典的计算极限。如何利用近期的量子计算机,特别是在求解电子结构等计算化学问题中,实现量子优势是当前的重要开放问题与挑战。一方面,我们需要进一步提升量子硬件的性能,提升操作精度和退相干时间,从而实现更高精度的量子算法。另一方面,尽管 VQE 等算法适用于现阶段硬件,但其需要的量子线路仍然较深,需要的优化过程较长,且对量子噪声敏感,如何设计更加硬件友好的算法也是一个重要问题。除此之外,实现量子优势所需的门操作精度可能远高于硬件直接能实现的水平,因此如何实现量子纠错,将物理错误提升到更高的逻辑错误也是当前的研究热点。

随着量子硬件和算法的持续进步,量子计算化学有望在未来 10 至 20 年内成为量子计算最重要的应用之一和计算化学的重要工具。通过进一步结合高性能经典计算和机器学习等技术,量子计算将帮助解决传统方法无法处理的化学问题,为催化剂设计、新药研发和材料创新开辟新路径。通过不断推进基础理论研究和优化硬件设计,量子计算化学将在未来对科学研究和工业应用产生深远影响。

第二章 量子信息基础

这一章我们介绍量子计算相关的数学基础知识以及量子力学、量子信息的基本概念。我们首先介绍线性代数的数学背景，包括向量和矩阵的定义和重要性质。接下来我们介绍量子力学的基本框架，包括量子态的向量描述，算符，量子系统的演化和投影测量。进一步的，我们介绍量子力学的密度矩阵、量子信道和 POVM 测量描述。

2.1 线性代数

我们首先介绍量子力学相关的线性代数知识。

2.1.1 向量和希尔伯特空间

希尔伯特空间

一个 d 维的复向量 (*complex vector*) x 可以表示为

$$\mathbf{x} := \begin{pmatrix} x_0 \\ x_1 \\ \vdots \\ x_{d-1} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

对应的标量乘法（其中 a 为一般复数）为

$$\mathbf{ax} := \begin{pmatrix} ax_0 \\ ax_1 \\ \vdots \\ ax_{d-1} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

给定向量 \mathbf{x} 和 \mathbf{y} ，向量的加法定义为

$$\mathbf{x} + \mathbf{y} := \begin{pmatrix} x_0 + y_0 \\ x_1 + y_1 \\ \vdots \\ x_{d-1} + y_{d-1} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

所有的 d 维复向量构成了一个线性空间，也即是**希尔伯特空间 (Hilbert space)**，记为 \mathcal{H}_d 。由于量子态定义在希尔伯特空间之上，我们用大写字母 $ABCD$ 等来表示量子系统。对于量子系统 A ，我们也记对应的希尔伯特空间为 \mathcal{H}_A 。

给定两个 d 维向量 \mathbf{x} 和 \mathbf{y} ，向量的内积定义为

$$\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle := \sum_j x_j^* \cdot y_j \quad (2.4)$$

其中 x_j^* 为 x_j 的复共轭。向量的内积满足线性性质

$$\langle \mathbf{x}, a\mathbf{y} + b\mathbf{z} \rangle = a \langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle + b \langle \mathbf{x}, \mathbf{z} \rangle \quad (2.5)$$

以及复共轭性质

$$\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle = \langle \mathbf{y}, \mathbf{x} \rangle^* \quad (2.6)$$

对应的，向量的 Euclidean 范数为

$$\|\mathbf{x}\| := \sqrt{\langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle} \quad (2.7)$$

满足以下性质

- 非负性: $\|\mathbf{x}\| \geq 0$.
- 线性: $\|a\mathbf{x}\| = |a|\|\mathbf{x}\|$.
- 三角不定式: $\|\mathbf{x}\| + \|\mathbf{y}\| \geq \|\mathbf{x} + \mathbf{y}\|$.
- 柯西-施瓦茨 (Cauchy-Schwarz) 不等式: $\|\mathbf{x}\| \cdot \|\mathbf{y}\| \geq |\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle|$.

习题 2.1. 证明柯西-施瓦茨不等式。

对偶向量

一个 d 维向量 \mathbf{x} 的**对偶向量** (*dual vector*) 定义为

$$\mathbf{x}^\dagger = (x_0^*, x_1^*, \dots, x_{d-1}^*) \quad (2.8)$$

对偶向量的标量乘法和加法也可以类似地定义为

$$(a\mathbf{x})^\dagger = (a^*x_0^*, a^*x_1^*, \dots, a^*x_{d-1}^*) \quad (2.9)$$

和

$$(\mathbf{x} + \mathbf{y})^\dagger = \mathbf{x}^\dagger + \mathbf{y}^\dagger = (x_0^* + y_0^*, x_1^* + y_1^*, \dots, x_{d-1}^* + y_{d-1}^*) \quad (2.10)$$

根据矩阵乘法定义, 对偶向量 \mathbf{x}^\dagger 和向量 \mathbf{y} 的乘法定义为

$$\mathbf{x}^\dagger \cdot \mathbf{y} = \sum_j x_j^* \cdot y_j = \langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle \quad (2.11)$$

向量的基矢

考虑一个 d 维希尔伯特空间, 我们定义一组向量 $\{\mathbf{e}_j\}$ 为

$$\mathbf{e}_0 := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_1 := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \dots, \mathbf{e}_{d-1} := \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

这组向量 $\{\mathbf{e}_j\}$ 满足单位正交性质,

$$\|\mathbf{e}_j\| = 1, \langle \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_{j'} \rangle = \delta_{j,j'} \quad (2.13)$$

其中 $\delta_{j,j'} = 1$, if $j = j'$ and $\delta_{j,j'} = 0$, if $j \neq j'$. 因此, $\{\mathbf{e}_j\}$ 构成了希尔伯特空间的一组正交归一基矢 (*orthnormal basis*). 任意一个 d 维向量都可以表示为这组向量的线性组合

$$\mathbf{x} = \sum_j x_j \mathbf{e}_j \quad (2.14)$$

对应地, 我们有对偶向量的基矢

$$\mathbf{e}_0^\dagger = (1, 0, \dots, 0), \mathbf{e}_1^\dagger = (0, 1, \dots, 0), \dots, \mathbf{e}_{d-1}^\dagger = (0, 0, \dots, 1) \quad (2.15)$$

任何一个对偶向量 \mathbf{x}^\dagger 可以表示为

$$\mathbf{x}^\dagger = \sum_j x_j^* \mathbf{e}_j^\dagger \quad (2.16)$$

利用上述分解, 对偶向量和向量的乘积为

$$\mathbf{x}^\dagger \cdot \mathbf{y} = \sum_{j,j'} x_j^* y_{j'} \mathbf{e}_j^\dagger \cdot \mathbf{e}_{j'} = \sum_j x_j^* y_j \quad (2.17)$$

这里, 我们用到了 $\mathbf{e}_j^\dagger \cdot \mathbf{e}_{j'} = \delta_{j,j'}$.

习题 2.2. 给定 $\mathbf{x} = \sum_j x_j \mathbf{e}_j$ 和 $\mathbf{e}_j = \sum_k U_{j,k} \mathbf{e}'_k$, 求满足 $\mathbf{x} = \sum_k x'_k \mathbf{e}'_k$ 的 x'_k .

直和与张量积

对于 d_x 维的向量 \mathbf{x} 和 d_y 维的向量 \mathbf{y} , 向量的直和 (*direct sum*) 定义为

$$\mathbf{x} \oplus \mathbf{y} = \begin{pmatrix} x_0 \\ x_1 \\ \vdots \\ x_{d_x-1} \\ y_0 \\ y_1 \\ \vdots \\ y_{d_y-1} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

向量的张量积 (*tensor product*) 定义为

$$\mathbf{x} \otimes \mathbf{y} = \begin{pmatrix} x_0 y_0 \\ x_0 y_1 \\ \vdots \\ x_0 y_{d_y-1} \\ x_1 y_0 \\ x_1 y_1 \\ \vdots \\ x_1 y_{d_y-1} \\ \vdots \\ x_{d_x-1} y_0 \\ x_{d_x-1} y_1 \\ \vdots \\ x_{d_x-1} y_{d_y-1} \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

我们注意到 $\mathbf{x} \oplus \mathbf{y}$ 对应 $d_x + d_y$ 维的向量, 而 $\mathbf{x} \otimes \mathbf{y}$ 对应 $d_x \cdot d_y$ 维的向量。

习题 2.3. 证明 $\langle \mathbf{x} \oplus \mathbf{y}, \mathbf{x}' \oplus \mathbf{y}' \rangle = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x}' \rangle + \langle \mathbf{y}, \mathbf{y}' \rangle$ 和 $\langle \mathbf{x} \otimes \mathbf{y}, \mathbf{x}' \otimes \mathbf{y}' \rangle = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x}' \rangle \times \langle \mathbf{y}, \mathbf{y}' \rangle$

向量的 Dirac 表示法

在量子力学中,一种常用的向量表示方式是狄拉克记号 (Dirac notation)。简单来说,向量 \mathbf{x} 和对偶向量 \mathbf{x}^\dagger 分别表示为

$$\mathbf{x} := |x\rangle, \mathbf{x}^\dagger := \langle x| \quad (2.20)$$

对应地,向量和对偶向量的正交基分别表示为

$$\mathbf{e}_j := |e_j\rangle, \mathbf{e}_j^\dagger := \langle e_j| \quad (2.21)$$

这里我们进一步将 $|e_j\rangle$ 简记为 $|j\rangle$, 将 $\langle e_j|$ 简记为 $\langle j|$, 基矢 $\{|j\rangle\}$ 一般也称作**计算基矢 (computational basis)**。根据向量和对偶向量的乘法定义,我们有

$$\begin{aligned} \langle j|x\rangle &= \mathbf{e}_j^\dagger \cdot \mathbf{x} = x_j \\ \langle x|j\rangle &= \mathbf{x}^\dagger \cdot \mathbf{e}_j = x_j^* \end{aligned} \quad (2.22)$$

因此向量的 Dirac 记号表示为

$$\begin{aligned} |x\rangle &= \sum_j x_j |j\rangle \\ \langle x| &= \sum_j \langle j| x_j^* \end{aligned} \quad (2.23)$$

两个向量的内积对应地是

$$\langle x|y\rangle = \sum_{j,j'} x_j^* y_j \langle j|j'\rangle = \sum_j x_j^* y_j \quad (2.24)$$

向量 $|x\rangle$ 和 $|y\rangle$ 的直和与张量积表示为

$$|x\rangle \oplus |y\rangle, |x\rangle \otimes |y\rangle \quad (2.25)$$

在很多情况下,向量的张量积 $|x\rangle \otimes |y\rangle$ 也被简记为 $|x\rangle|y\rangle$.

2.1.2 矩阵

一些基本定义

利用 Dirac 记号，矩阵 (*matrix*) 可以表示为

$$M = \sum_{jk} M_{jk} |j\rangle \langle k| \quad (2.26)$$

其中 $M_{jk} = \langle j|M|k\rangle$. 给定矩阵 $M = \sum_{jk} M_{jk} |j\rangle \langle k|$ 和 $N = \sum_{ij'} N_{ij'} |i\rangle \langle j'|$, 矩阵的乘法 $N \cdot M$ 为

$$\begin{aligned} N \cdot M &= \left(\sum_{ij'} N_{ij'} |i\rangle \langle j'| \right) \cdot \left(\sum_{jk} M_{jk} |j\rangle \langle k| \right) \\ &= \sum_{ij'} \sum_{jk} N_{ij'} \cdot M_{jk} |i\rangle \langle j'| \cdot |j\rangle \langle k| \\ &= \sum_{ik} \left(\sum_j N_{ij} \cdot M_{jk} \right) |i\rangle \langle k| \end{aligned} \quad (2.27)$$

也即是对应矩阵的乘法规则。

当我们将 $N \cdot M = M \cdot N$ 时，我们称 M 和 N 满足**对易 (commute)** 关系。然而，一般来说 $N \cdot M$ 与 $M \cdot N$ 可以是不相等的，也即是矩阵 N 和 M 不满足对易关系。矩阵的不对易也使得矩阵相较于数的运算规则更加复杂。在量子信息中，算符还可以满足**反对易 (anti-commute)** 关系，也即是 $MN = -NM$ 。我们可以进一步定义对易和反对易操作，

$$[M, N] = MN - NM, \quad \{M, N\} = MN + NM \quad (2.28)$$

因此对易和反对易关系可以分别表示为

$$[M, N] = 0, \quad \{M, N\} = 0 \quad (2.29)$$

矩阵的直和与张量积

矩阵的直和与张量积可以类似向量的直和与张量积定义。给定矩阵 $M = \sum_{j_1 k_1} M_{j_1 k_1} |j_1\rangle \langle k_1|$ 与 $N = \sum_{j_2 k_2} N_{j_2 k_2} |j_2\rangle \langle k_2|$, M 与 N 直和与张量积为

$$\begin{aligned} M \oplus N &= \begin{pmatrix} M & 0 \\ 0 & N \end{pmatrix} \\ M \otimes N &= \sum_{j_1, j_2, k_1, k_2} M_{j_1 k_1} \cdot N_{j_2 k_2} |j_1 \otimes j_2\rangle \langle k_1 \otimes k_2|. \end{aligned} \quad (2.30)$$

例如, 给定 2×2 矩阵 M 和 2×3 矩阵 N ,

$$M = \begin{pmatrix} M_{00} & M_{01} \\ M_{10} & M_{11} \end{pmatrix} \quad N = \begin{pmatrix} N_{00} & N_{01} & N_{02} \\ N_{10} & N_{11} & N_{12} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

M 与 N 直和与张量积为

$$\begin{aligned} M \oplus N &= \begin{pmatrix} M_{00} & M_{01} & 0 & 0 & 0 \\ M_{10} & M_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & N_{00} & N_{01} & N_{02} \\ 0 & 0 & N_{10} & N_{11} & N_{12} \end{pmatrix} \\ M \otimes N &= \begin{pmatrix} M_{00}N_{00} & M_{00}N_{01} & M_{00}N_{02} & M_{01}N_{00} & M_{01}N_{01} & M_{01}N_{02} \\ M_{00}N_{10} & M_{00}N_{11} & M_{00}N_{12} & M_{01}N_{10} & M_{01}N_{11} & M_{01}N_{12} \\ M_{10}N_{00} & M_{10}N_{01} & M_{10}N_{02} & M_{11}N_{00} & M_{11}N_{01} & M_{11}N_{02} \\ M_{10}N_{10} & M_{10}N_{11} & M_{10}N_{12} & M_{11}N_{10} & M_{11}N_{11} & M_{11}N_{12} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.32)$$

对于相同的矩阵 M , 我们一般有如下记号

$$\begin{aligned} M^{\oplus n} &\equiv \underbrace{M \oplus M \oplus \cdots \oplus M}_n \\ M^{\otimes n} &\equiv \underbrace{M \otimes M \otimes \cdots \otimes M}_n \end{aligned} \quad (2.33)$$

习题 2.4. 证明如下等式

$$(xM_1 + yM_2) \oplus (xN_1 + yN_2) = x(M_1 \oplus N_1) + y(M_2 \oplus N_2), \quad (2.34)$$

$$(M_1 \oplus N_1)(M_2 \oplus N_2) = (M_1M_2) \oplus (N_1N_2) \quad (2.35)$$

$$(M_1 \otimes N_1)(M_2 \otimes N_2) = M_1M_2 \otimes N_1N_2 \quad (2.36)$$

$$I_n \otimes M = M^{\oplus n} \quad (2.37)$$

$$(xM_1 + yM_2) \otimes N = x(M_1 \otimes N) + y(M_2 \otimes N) \quad (2.38)$$

$$M \otimes (xN_1 + yN_2) = x(M \otimes N_1) + y(M \otimes N_2) \quad (2.39)$$

矩阵的复共轭、转置和转置复共轭

给定矩阵 $M = \sum_{jk} M_{jk} |j\rangle\langle k|$, 我们分别定义矩阵的**复共轭** (*complex conjugate*), **转置** (*transpose*), **转置复共轭** (*conjugate transpose*) 为

$$\begin{aligned} M^* &= \sum_{jk} M_{jk}^* |j\rangle\langle k| \\ M^T &= \sum_{jk} M_{jk} |k\rangle\langle j| \\ M^\dagger &= \sum_{jk} M_{jk}^* |k\rangle\langle j|. \end{aligned} \quad (2.40)$$

一些常见的等式是

$$\begin{aligned} (aM)^* &= a^* M^*, \quad (aM)^T = aM^T, \quad (aM)^\dagger = a^* M^\dagger \\ (M \cdot N)^* &= M^* \cdot N^*, \quad (M \cdot N)^T = N^T \cdot M^T, \quad (M \cdot N)^\dagger = N^\dagger \cdot M^\dagger \\ M^\dagger &= (M^*)^T = (M^T)^*. \end{aligned} \quad (2.41)$$

习题 2.5. 证明 $(M \oplus N)^\dagger = M^\dagger \oplus N^\dagger$ 和 $(M \otimes N)^\dagger = M^\dagger \otimes N^\dagger$

矩阵的迹、偏迹和行列式

方形矩阵 M 的**迹** (*trace*) 定义为矩阵输入和输出向量的平均内积 (乘以矩阵维度), 也即是

$$\text{Tr}[M] = \sum_j \langle j|M|j\rangle \quad (2.42)$$

尽管矩阵的迹是矩阵所有对角项元素之和，矩阵的迹是基矢无关的，且满足

$$\text{Tr}[M \cdot N] = \text{Tr}[N \cdot M] \quad (2.43)$$

例如 $\text{Tr}[|x\rangle\langle y|] = \langle y|x\rangle$ 。利用单位矩阵的性质和迹的性质，我们也可以推导出迹的定义，也即是

$$\text{Tr}[M \cdot I] = \text{Tr}[M \sum_j |j\rangle\langle j|] = \sum_j \langle j|M|j\rangle \quad (2.44)$$

根据矩阵的迹，矩阵的 Hilbert-Schmidt 内积定义为

$$\langle M, N \rangle = \text{Tr}[M^\dagger \cdot N] \quad (2.45)$$

习题 2.6. 证明如下结论

- 矩阵的迹与基矢选择无关
- 证明 $\text{Tr}[M \cdot N] = \text{Tr}[N \cdot M]$
- 对于 V 满足 $V^\dagger V = I$ ，我们有 $\text{Tr}[VMV^\dagger] = \text{Tr}[M]$.
- 证明 $\text{Tr}[M \oplus N] = \text{Tr}[M] + \text{Tr}[N]$ 和 $\text{Tr}[M \otimes N] = \text{Tr}[M]\text{Tr}[N]$.

量子信息中，一种常见的操作是矩阵的**偏迹** (*partial trace*)。这里我们用下标 A 和 B 来分别表示不同的系统，指代不同的希尔伯特空间。假设矩阵 M 是 $(d_A \times d_B) \times (d_A \times d_B)$ 的方阵，且矩阵在 $\{|j\rangle_A\}$ 和 $\{|k\rangle_B\}$ 的基矢下表示为

$$M = \sum_{j_A j'_A k_B k'_B} M_{j_A j'_A k_B k'_B} |j\rangle_A |k\rangle_B \langle j'|_A \langle k'|_B \quad (2.46)$$

我们可以把矩阵 M 看做是从 A 和 B 的向量映射到 A 和 B 的向量。矩阵 M 的对 B 的偏迹定义为在对 B 系统不同输入下矩阵 M 对 A 系统的平均矩阵，也即是

$$\text{Tr}_B[M] = \sum_{k_B} \langle k_B|M|k_B\rangle = \sum_{j_A j'_A} M_{j_A j'_A} |j\rangle_A \langle j'|_A \quad (2.47)$$

其中偏迹后的矩阵 $\text{Tr}_B[M]$ 表示为 $M_{j_A j'_A} = \sum_{k_B} M_{j_A j'_A k_B k_B}$ 。同样，矩阵的偏迹是基矢无关的。

习题 2.7. 证明 $\text{Tr}_A[M_A \otimes N_B] = \text{Tr}_A[M_A]N_B$ 和 $\text{Tr}_B[M_A \otimes N_B] = \text{Tr}_B[N_B]M_A$.

矩阵 M 的行列式 (*determinant*) 定义为

$$\det(M) = \sum_{\pi \in \text{Sym}(n)} \text{sign}(\pi) \prod_j M_{j\pi(j)} \quad (2.48)$$

其中 $\text{Sym}(n)$ 表示 n 个元素集合的置换群，例如三个元素 $\{0, 1, 2\}$ 的置换群为

$$\begin{aligned} \text{Sym}(n) = \left\{ \right. & (0 \rightarrow 0, 1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2), (0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 0, 2 \rightarrow 2) \\ & (0 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 0), (0 \rightarrow 0, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1) \\ & \left. (0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 0), (0 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 0, 2 \rightarrow 1) \right\} \end{aligned} \quad (2.49)$$

而 $\text{sign}(\pi)$ 为 $+1(-1)$ 分别对应置换元 π 由偶数 (奇数) 次置换构成。尽管矩阵的行列式由矩阵元定义，矩阵的行列式也是基矢无关的。

2.2 纯态、么正演化和投影测量

在这一部分我们将介绍量子力学的描述，其中包括量子态的向量表示方法，量子算符和演化的矩阵表示，以及基于投影算符的测量。

2.2.1 纯态

量子系统的状态可以由希尔伯特空间的向量来描述。例如这里的量子系统可以是处于不同能级的原子，在不同位置或者不同路径的光子，不同自旋的电子，或者在量子电路中的超导量子系统。

量子比特

我们首先考虑最简单的量子系统—量子比特 (*qubit*)。量子比特对应于系统有两种可区分的状态，记为 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 。这里的 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 可以代表不同

的原子能级、粒子的位置、光子的偏振和路径、电子的自旋等。一般的量子比特可以处于 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 的叠加态，也即是

$$|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle \quad (2.50)$$

其中 a 和 b 为复数，且满足归一化条件

$$\langle\psi|\psi\rangle = |a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (2.51)$$

在这里，我们暂且将二维复向量 $|\psi\rangle$ 看作量子态的抽象数学定义，其具体含义将在算符的平均值和测量部分逐渐显示出来。

根据归一化条件，量子比特的另一种等价表述方式为

$$|\psi\rangle = e^{i\alpha} \left(\cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\psi} |1\rangle \right) \quad (2.52)$$

其中 $a = e^{i\alpha} \cos \frac{\theta}{2}$ 和 $b = e^{i(\alpha+\psi)} \sin \frac{\theta}{2}$ 。注意到这里的 α 为量子态的一个全局相位，由于全局相位对算符的平均值和测量不会带来影响。因此我们总可以用 $e^{-i\alpha} |\psi\rangle$ 得到全局相位为零的态。对于一个忽略全局相位的量子态

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\psi} |1\rangle \quad (2.53)$$

我们总可以用两个参数 $\theta \in [0, \pi]$ 和 $\psi \in [0, 2\pi]$ 来表示。如图2.1所示，任何一个量子比特并且可以一一映射到球面上的一点，也被称作 **Bloch 球**。其中，三个坐标轴两端一共六个量子态分别是

$$|0\rangle, |1\rangle, |\pm\rangle = (|0\rangle \pm |1\rangle)/\sqrt{2}, |\pm i\rangle = (|0\rangle \pm i|1\rangle)/\sqrt{2} \quad (2.54)$$

任何一个量子态 $|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\psi} |1\rangle$ ，这里的 θ 和 ψ 分别对应到球面上点与 Z 和 X 轴的夹角。尽管这里的对应关系看起来是简单直接的，我们将在后面进一步给出该对应的深刻联系。

习题 2.8. 证明当两个量子比特态正交时，它们对应的 *Bloch* 球上的向量方向相反。

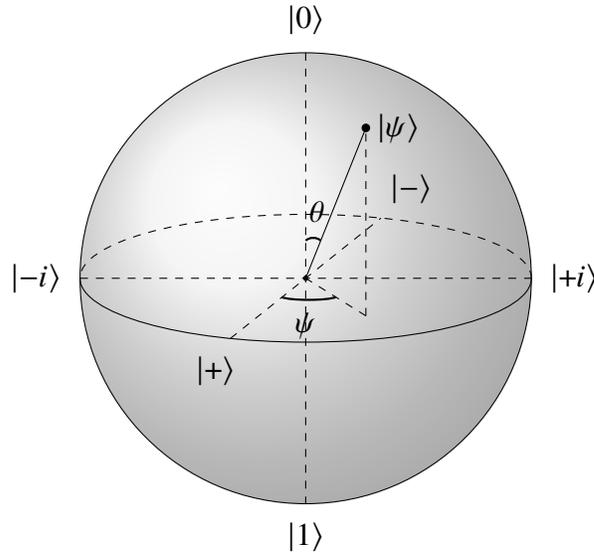


图 2.1: Bloch 球

多比特量子态

单个量子比特构成了量子计算的最小计算单元，一个通用的量子计算机一般需要同时操作多个量子比特。考虑 n 个量子比特的系统，我们记第 k 个量子系统的基矢为 $\{|0\rangle_k, |1\rangle_k\}$ 。则一个一般的 n 量子比特态 $|\psi\rangle$ 可以表示为

$$|\psi\rangle = \sum_{j_1, j_2, \dots, j_n \in \{0,1\}} \alpha_{j_1 j_2 \dots j_n} |j_1\rangle_1 \otimes |j_2\rangle_2 \otimes \dots \otimes |j_n\rangle_n \quad (2.55)$$

其中 $\alpha_{j_1 j_2 \dots j_n}$ 为复数且满足归一化条件 $\sum_{j_1 j_2 \dots j_n} |\alpha_{j_1 j_2 \dots j_n}|^2 = 1$ ， $|j_1\rangle_1 \otimes |j_2\rangle_2 \otimes \dots \otimes |j_n\rangle_n$ 表示了 n 个量子比特态，也即是 $\mathcal{H}_2^{\otimes n}$ 的基矢。在量子计算中，我们往往会省略关于系统的下标并合并所有的 ket 将基矢简记为

$$|j_1\rangle_1 \otimes |j_2\rangle_2 \otimes \dots \otimes |j_n\rangle_n \rightarrow |j_1 j_2 \dots j_n\rangle \quad (2.56)$$

则 n 量子比特态 $|\psi\rangle$ 可以简记为

$$|\psi\rangle = \sum_{j_1, j_2, \dots, j_n \in \{0,1\}} \alpha_{j_1 j_2 \dots j_n} |j_1 j_2 \dots j_n\rangle \quad (2.57)$$

注意到，量子态 $|\psi\rangle$ 一般不能写作 $|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle\dots|\psi_n\rangle$ 的形式，也即是不同 qubit 直接存在量子关联，也即是量子纠缠。例如，常用的量比特的量子纠缠态为

$$|\Phi^\pm\rangle = (|00\rangle \pm |11\rangle)/\sqrt{2}, |\Psi^\pm\rangle = (|01\rangle \pm |10\rangle)/\sqrt{2} \quad (2.58)$$

也即是 **Bell 态**。量子纠缠在量子信息和量子计算中都扮演着至关重要的角色。

高维量子态

量子比特是量子系统的最小单元，而一般的量子系统可能是高维的量子态。对于一般的 d 维系统，量子态由 \mathcal{H}_d 中的向量所表述，也即是

$$|\psi\rangle = \sum_{j=0}^{d-1} \alpha_j |j\rangle \quad (2.59)$$

量子比特是 $d=2$ 的特殊情况。而常见的量子系统也有 $d=3$ (qutrit) 或者 $d=\infty$ ，也即对应连续变量系统。另一方面， n 个量子比特的量子态也对于 $d=2^n$ 的情况，也即是公式2.57也可以表示为

$$|\psi\rangle = \sum_{j=0}^{2^n-1} \alpha_j |j\rangle \quad (2.60)$$

其中 $j_1 j_2 \dots j_n$ 可以看做是 j 的二进制表示。

2.2.2 算符以及算符的平均值

算符的基本定义

量子态的具体含义可以通过算符，也即是观测量体现出来。常见的算符包括位置 \hat{X} ，动量 \hat{P} ，角动量 \hat{L} ，能量 \hat{H} ，自旋 \hat{S} 等。对于一个一般的算符 \hat{O} ，我们可以通过对量子态 $|\psi\rangle$ 进行观测（稍后定义）来得到算符的平均值，也即是

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle \quad (2.61)$$

注意到，由于观测结果一般为实数，因此算符 \hat{O} 为厄米算符。因此，量子态的向量表示的具体含义其一在于给定算符根据上式确定算符的平均值。

例如，假定量子态 $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ 表示位置 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 的叠加态，位置算符可以表示为

$$\hat{X} = x_0|0\rangle\langle 0| + x_1|1\rangle\langle 1| \quad (2.62)$$

其中 x_0 和 x_1 表示具体的位置。而位置算符的平均值为

$$\langle \hat{X} \rangle = x_0|a|^2 + x_1|b|^2 \quad (2.63)$$

这里的 $|a|^2$ 和 $|b|^2$ 可以理解为量子系统分别在位置 x_0 和 x_1 的概率，而 $\langle \hat{X} \rangle$ 则是平均的位置。我们将稍后从量子态的测量进一步理解算符平均值的含义。符号 $\hat{\cdot}$ 一般在量子力学中表示算符，而我们为简化记号，在接下来的文章讲省略 $\hat{\cdot}$ 记号。

量子比特算符

Pauli 算符 $\{\sigma_X, \sigma_Y, \sigma_Z\}$ 是量子比特系统的常用算符，

$$\sigma_X = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_Y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_Z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

Pauli 算符和单位矩阵 $\sigma_I := \mathbb{I}$ 一起构成了所有厄米算符的一组未归一化的基矢，也即是满足

$$\langle \sigma_i, \sigma_j \rangle = 2\delta_{ij} \quad (2.65)$$

其中 $i, j \in \{I, x, y, z\}$ 。因此，任意厄米算符 O 都可以表示为 Pauli 算符的线性组合

$$O = \alpha_0\sigma_I + \alpha_1\sigma_X + \alpha_2\sigma_Y + \alpha_3\sigma_Z \quad (2.66)$$

根据 Pauli 算符的性质，该线性组合的系数为

$$\alpha_i = \langle \sigma_i, O \rangle / 2 = \text{Tr}[\sigma_i \cdot O] / 2 \quad (2.67)$$

类似地， $\{\sigma_I, \sigma_X, \sigma_Y, \sigma_Z\}^{\otimes n}$ 也构成了 n 个比特算符的基矢，也即是

$$O = \sum_{j_1 j_2 \dots j_n} \alpha_{j_1 j_2 \dots j_n} \cdot \sigma_{j_1} \otimes \sigma_{j_2} \otimes \dots \otimes \sigma_{j_n} \quad (2.68)$$

习题 2.9. • 求 Pauli 算符的本征值和本征向量。

- 证明 $\sigma_X\sigma_Y = i\sigma_Z$, $\sigma_Y\sigma_Z = i\sigma_X$, $\sigma_Z\sigma_X = i\sigma_Y$,

2.2.3 量子系统的演化

薛定谔方程

根据薛定谔 (*Schrödinger*) 方程, 量子态随时间的演化为

$$\frac{d|\psi\rangle}{dt} = -iH(t)|\psi\rangle \quad (2.69)$$

其中 H 为厄米算符, 是系统的哈密顿量 (*Hamiltonian*)。常见的系统哈密顿量一般可以写作动能项和势能项, 也即是

$$H(t) = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(x, t) \quad (2.70)$$

其中 m 为粒子的质量, \hbar 为普朗克常数。在量子计算中, 因为量子态为多量子比特状态, 对应的哈密顿量则可以用多量子比特的厄米算符表示。例如, 临近相互作用的恒场 *Ising* 模型对应的哈密顿量为

$$H = J \sum_j Z_j Z_{j+1} + h \sum_j X_j \quad (2.71)$$

其中 Z_j (X_j) 表示作用在 j 量子比特上的 Pauli-Z (X) 算符。我们在后面的章节将介绍如何将实际系统的哈密顿量映射到量子比特的厄米算符, 如何用量子计算机模拟薛定谔方程, 以及不同量子计算机平台对应的具体物理哈密顿量形式。

考虑一个不含时的哈密顿量 H , 量子态 $|\psi_0\rangle$ 从 0 时刻演化到 t 时刻为

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt} |\psi_0\rangle \quad (2.72)$$

其中 e^{-iHt} 按照厄米矩阵的函数规则定义。注意到量子态 $|\psi_0\rangle$ 到 $|\psi(t)\rangle$ 的变换通过

$$U(t) = e^{-iHt} \quad (2.73)$$

实现。注意到 $U(t)$ 是一个么正变换，因此量子力学中任何量子态的变换都是通过么正变换实现¹。由于量子计算机同样符合量子力学的基本原理，量子计算中的操作同样由么正变换实现。我们将在下一章具体介绍如何实现单、双、以及多量子比特的么正变换。

习题 2.10. 证明如下结论。

- 对于 $U(t) = e^{-iHt}$ ，我们有 $U(t_1)U(t_2) = U(t_1+t_2)$
- 当 $[M, N] = 0$ ，则有 $e^{-i(M+N)t} = \exp^{-iMt} \exp^{-iNt}$.
- 证明 *Baker–Campbell–Hausdorff* 公式。给定厄米算符 M, N 有

$$e^M e^N = e^{M+N+\frac{1}{2}[M, N]+\frac{1}{12}[X, [X, Y]]-\frac{1}{12}[Y, [X, Y]]+\dots} \quad (2.74)$$

单比特 Pauli 旋转

考虑单个比特哈密顿量为 Pauli 算符的情况，选择时间 $t = \theta/2$ ，对应三种么正变换操作

$$R_X(\theta) = \exp(-i\sigma_X\theta/2) = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & -i\sin(\theta/2) \\ -i\sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \quad (2.75)$$

$$R_Y(\theta) = \exp(-i\sigma_Y\theta/2) = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & -\sin(\theta/2) \\ \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

$$R_Z(\theta) = \exp(-i\sigma_Z\theta/2) = \begin{pmatrix} \exp(-i\theta/2) & 0 \\ 0 & \exp(i\theta/2) \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

习题 2.11. 对于矩阵 A 满足 $A^2 = I$ ，则有

$$\exp(-iA\theta) = \cos\theta + iA\sin\theta. \quad (2.78)$$

并用该性质证明上述等式。

¹这句话对纯态是成立的，任意由密度矩阵表示的混态变换是由量子信道实现。

根据 SU(2) 到 SO(3) 群的同态映射关系, 我们可以证明如下等式

$$R_X(\theta) \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot R_X(\theta)^\dagger = R_X(\theta) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2.79)$$

$$R_Y(\theta) \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot R_Y(\theta)^\dagger = R_Y(\theta) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2.80)$$

$$R_Z(\theta) \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot R_Z(\theta)^\dagger = R_Z(\theta) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.81)$$

其中 $R_X(\theta), R_Y(\theta), R_Z(\theta)$ 对应三维空间绕 X, Y, Z 轴的逆时针旋转操作, 也即是

$$R_X(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.82)$$

$$R_Y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.83)$$

$$R_Z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.84)$$

向量 $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_X, \sigma_Y, \sigma_Z)$ 。对于单位向量 \mathbf{n} , 我们还可以考虑一般的哈密顿量, $\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}$, 则有

$$R_{\mathbf{n}}(\theta) = \exp(-i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}\theta/2) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sigma_I - i\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)(n_x\sigma_X + n_y\sigma_Y + n_z\sigma_Z) \quad (2.85)$$

类似的, 对于三维空间绕单位向量 \mathbf{n} 旋转 θ 角度的矩阵 $R_{\mathbf{n}}(\theta)$, 我们有

$$R_{\mathbf{n}}(\theta) \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot R_{\mathbf{n}}(\theta)^\dagger = R_{\mathbf{n}}(\theta) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2.86)$$

习题 2.12. 证明本小节上述等式。

结合后面提到的量子比特与 Bloch 球的一般关系, 公式(2.113), 我们可以进一步证明对量子比特态的操作可以对应为对 Bloch 球的旋转操作。具

体来说，对于纯态的情况，假定量子比特态 $|\psi(\mathbf{x})\rangle$ 对应 Bloch 球上的坐标为 \mathbf{x} ，则我们有

$$\mathbf{R}_n(\theta)|\psi(\mathbf{x})\rangle = |\psi(\mathbf{R}_n(\theta) \cdot \mathbf{x})\rangle \quad (2.87)$$

习题 2.13. 对于任意量子比特态 $|\psi\rangle$ ，给出利用单比特 *Pauli* 旋转的实现方式。

2.2.4 投影测量

测量和坍塌

我们在前面定义了量子态 $|\psi\rangle$ 的算符 O 平均值。这里，我们进一步通过投影测量来进一步理解算符的平均值，以及量子态的含义。

对于一个 d 维量子态，例如 $|\psi\rangle = \sum_j \alpha_j |j\rangle$ ，它处于不同基矢态 $\{|j\rangle\}$ 的叠加，也即是量子态可能同时处于不同的状态 $|j\rangle$ 。那么一个基本的问题在于当我们对量子态 $|\psi\rangle$ 进行观测，该量子态将发生如何变换。根据 **Born 原理**，当我们选择基矢 $\{|j\rangle\}$ 进行观测，量子态 $|\psi\rangle$ 将随机地坍塌到 $|j\rangle$ ，且其坍塌概率为

$$p_j = |\langle j|\psi\rangle|^2 \quad (2.88)$$

例如对于 $|\psi\rangle = \sum_j \alpha_j |j\rangle$ ，我们有 $p_j = |\alpha_j|^2$ 。这个观测坍塌的过程也既是对量子态的测量。

秩为 1 的投影测量

数学上，我们可以将测量的过程抽象为对量子态的秩为 1 的投影测量。也即是对于任意一组正交基矢 $\{|u_j\rangle\}$ ，我们有对应的一组投影测量

$$\Pi = \{\Pi_j = |u_j\rangle\langle u_j|\} \quad (2.89)$$

对于量子态 $|\psi\rangle$ ，投影测量得到结果 u_j 的概率为

$$p_j = \langle \psi|\Pi_j|\psi\rangle = |\langle u_j|\psi\rangle|^2 \quad (2.90)$$

假设该测量是非破坏性测量，那么对应的量子态将坍塌到

$$|\psi\rangle \rightarrow \frac{\Pi_j |\psi\rangle}{\sqrt{p_j}} \quad (2.91)$$

我们这里给三个例子来具体说明量子测量的含义

- 给定量子比特态 $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ 和投影测量 $\{\Pi_0 = |0\rangle\langle 0|, \Pi_1 = |1\rangle\langle 1|\}$ ，我们有

$$|\psi\rangle \rightarrow \begin{cases} |0\rangle & p_0 = |a|^2 \\ |1\rangle & p_1 = |b|^2 \end{cases} \quad (2.92)$$

- 给定量子比特态 $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ 和投影测量 $\{\Pi_+ = |+\rangle\langle +|, \Pi_- = |-\rangle\langle -|\}$ ，我们有

$$|\psi\rangle \rightarrow \begin{cases} |+\rangle & p_0 = |a+b|^2/2 \\ |-\rangle & p_1 = |a-b|^2/2 \end{cases} \quad (2.93)$$

- 同时我们还可以考虑局部测量。也即是考虑一个两体量子比特态 $|\psi\rangle = a|00\rangle_{AB} + b|11\rangle_{AB}$ 和对第一个系统 A 的投影测量 $\{\Pi_+ = |+\rangle\langle +|_A, \Pi_- = |-\rangle\langle -|_A\}$ ，我们有

$$|\psi\rangle \rightarrow \begin{cases} |+\rangle_A (a|0\rangle + b|1\rangle)_B & p_0 = 1/2 \\ |-\rangle_A (a|0\rangle - b|1\rangle)_B & p_1 = 1/2 \end{cases} \quad (2.94)$$

这里的下标 AB 分别表示两个量子系统。

习题 2.14. 测量的先后顺序：

- 对于量子态 $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ ，先进行 $\{\Pi_0 = |0\rangle\langle 0|, \Pi_1 = |1\rangle\langle 1|\}$ 测量，再进行 $\{\Pi_+ = |+\rangle\langle +|, \Pi_- = |-\rangle\langle -|\}$ 测量，计算测量结果和对应概率。如果先进行 $\{\Pi_+ = |+\rangle\langle +|, \Pi_- = |-\rangle\langle -|\}$ 测量，再进行 $\{\Pi_0 = |0\rangle\langle 0|, \Pi_1 = |1\rangle\langle 1|\}$ 测量，结果是否一样。

- 考虑量子态 $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|000\rangle_{ABC} + |111\rangle_{ABC})$ ，首先对 A 系统做投影测量 $\{\Pi_+^A = |+\rangle\langle +|_A, \Pi_-^A = |-\rangle\langle -|_A\}$ ，再对 B 系统做投影测量 $\{\Pi_+^B = |+\rangle\langle +|_B, \Pi_-^B = |-\rangle\langle -|_B\}$ ，分别计算四个测量结果的概率和对应的量子态。假设先对 B 系统做测量，再对 A 系统做测量，结果是否一样。

任意秩为 1 的投影测量 $\Pi = \{\Pi_j = |u_j\rangle\langle u_j|\}$ 可以通过么正变换和标准的计算基投影测量 $\bar{\Pi} = \{\bar{\Pi}_j = |j\rangle\langle j|\}$ 实现。注意到总是存在一个么正变换 U 使得 $|u_j\rangle = U|j\rangle$ ，因此我们可以通过先对量子态作用 U^\dagger 加上在计算基上的投影测量来实现任意秩为 1 的投影测量。也即是

$$p_j = \langle \psi | \Pi_j | \psi \rangle = \langle \psi | U \cdot \bar{\Pi}_j \cdot U^\dagger | \psi \rangle$$

$$|\psi\rangle \rightarrow \frac{\Pi_j |\psi\rangle}{\sqrt{p_j}} = \frac{\bar{\Pi}_j \cdot U^\dagger |\psi\rangle}{\sqrt{p_j}} \quad (2.95)$$

例如，如果我们希望对 $|\psi\rangle$ 做 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 基矢下的投影测量，我们可以先对态 $|\psi\rangle$ 做么正旋转

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.96)$$

再对量子态在计算基下做测量等价实现。

量子态的测量和坍塌可以用 **von Neumann 的测量模型** 来描述。考虑一个简单的例子，也即是对量子比特态 $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ 做计算基的投影测量。测量的过程可以被描述为

1. 初始状态：待测量量子态处于 $|\psi\rangle_S = a|0\rangle_S + b|1\rangle_S$ ，测量设备处于 $|0\rangle_M$ 状态。
2. 测量设备与量子态相互作用：量子态和测量设备演化为 $a|0\rangle_S|0\rangle_M + b|1\rangle_S|1\rangle_M$ 。
3. 坍塌：测量设备处于宏观可区分状态 $|0\rangle_M$ 或 $|1\rangle_M$ ，且设备与环境耦合发生坍塌。整体量子态分别以 $|a|^2$ 和 $|b|^2$ 的概率坍塌到 $|0\rangle_S|0\rangle_M$ 和 $|1\rangle_S|1\rangle_M$ 。

当然，von Neumann 的测量模型并没有解释坍塌的过程具体是如何发生的，这也是量子力学中目前存在的为数不多的争议之一。

一般的投影测量

在量子力学中，更一般的投影测量 Π 为

$$\Pi = \left\{ \Pi_j : \Pi_i \Pi_j = \delta_{ij} \Pi_i, \sum_j \Pi_j = \mathbb{I} \right\} \quad (2.97)$$

秩为 1 的投影测量则是一般投影测量中每个投影算子 Π_j 满足秩为 1 的特殊情况。例如上述例子中对局部系统的投影测量即为更一般的投影测量，我们有

$$\{\Pi_+ = |+\rangle\langle +|_A, \Pi_- = |-\rangle\langle -|_A\} := \{\Pi_+ = |+\rangle\langle +|_A \otimes \mathbb{I}_B, \Pi_- = |-\rangle\langle -|_A \otimes \mathbb{I}_B\} \quad (2.98)$$

其中 Π_+ 和 Π_- 的秩均为 2。一般的投影测量可以通过增加辅助比特，对辅助比特和待测量量子态做整体幺正变换，然后对辅助比特做测量得到。

考虑另外一个例子，给定一个 qutrit 量子态 $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle + c|2\rangle$ 和投影测量

$$\Pi = \{\Pi_{01} = |0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|, \Pi_2 = |2\rangle\langle 2|\} \quad (2.99)$$

我们有

$$|\psi\rangle \rightarrow \begin{cases} (a|0\rangle + b|1\rangle)/\sqrt{|a|^2 + |b|^2} & p_0 = |a|^2 + |b|^2 \\ |2\rangle & p_1 = |c|^2 \end{cases} \quad (2.100)$$

这里的投影测量是分别将量子态投影到 $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ 的子空间和量子态 $|2\rangle$ 。

为了用迹为 1 的投影测量实现投影测量 Π ，我们考虑初态为 $|0\rangle$ 的辅助比特，同时对辅助比特和量子态 $|0\rangle|\psi\rangle$ 做幺正变换

$$U = \mathbb{I} \otimes (\Pi_{01}) + X \otimes \Pi_2 \quad (2.101)$$

这里 X 为 Pauli- X 算符。幺正变换后的量子态为

$$U|0\rangle|\psi\rangle = |0\rangle(a|0\rangle + b|1\rangle) + c|1\rangle|2\rangle \quad (2.102)$$

因此，通过对辅助比特做计算基的迹为 1 的投影测量，我们可以等价地实现投影测量 Π 。

习题 2.15. 测量 $\Pi = \{\Pi_0 = |0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|, \Pi_2 = |2\rangle\langle 2|\}$ 与 $\tilde{\Pi} = \{\Pi_0 = |0\rangle\langle 0|, \Pi_1 = |1\rangle\langle 1|, \Pi_2 = |2\rangle\langle 2|\}$ 是否一样。

投影测量和算符平均值的关系

我们在前面定义了量子态 $|\psi\rangle$ 的算符 O 平均值为 $\langle\psi|O|\psi\rangle$ ，我们这里通过投影测量来理解该平均值的含义。

1. 我们首先得到算符 O 的谱分解

$$O = \sum_j \lambda_j |u_j\rangle\langle u_j| \quad (2.103)$$

2. 对量子态 $|\psi\rangle$ 做投影测量 $\{\Pi_j = |u_j\rangle\langle u_j|\}$ ，并以 $p_j = \langle\psi|\Pi_j|\psi\rangle$ 的概率得到结果 u_j 。
3. 算符 O 的平均值等价于算符的平均本征值大小，也即是

$$\langle O \rangle = \sum_j p_j \lambda_j \quad (2.104)$$

因此算符的平均值本质上就是在对角化算符的基矢下做投影测量得到的平均算符本征值。例如，我们考虑测量量子态 $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ 的 Paul 算符 σ_X 的平均值，我们可以等价的对量子态在 $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ 基矢下做投影测量，分别得到 $p_{\pm} = |a \pm b|^2/2$ 。而算符的平均值为

$$\langle \sigma_X \rangle = p_+ - p_- = |a+b|^2/2 - |a-b|^2/2 = ab^* + a^*b \quad (2.105)$$

与直接计算 $\langle\psi|\sigma_X|\psi\rangle$ 一致。当然，通过投影测量来得到算符平均值是一种理解以及实验实现算符平均值测量的一般方式。一般情况下，我们可以直接利用算符的平均值公式计算其平均值。对于 Pauli 算符 $\sigma_X, \sigma_Y, \sigma_Z$ ，我们也称对应的测量为 X, Y, Z 基矢下的测量。

对于两个算符 O 和 O' ，当 $[O, O'] \neq 0$ 时， O 和 O' 对应的本征态也不相同，因此我们无法选择同一个基矢同时测量 O 和 O' 。反过来，当 $[O, O'] = 0$ 时，我们则可以选择同一组基矢同时对角化 O 和 O' ，因此可以同时测量。

习题 2.16. 对于两个比特的量子态 $|\psi\rangle_{AB} = a|00\rangle + b|11\rangle$

- 分别计算 XX 和 ZZ 算符的平均值。
- 分别对态 $|\psi\rangle_{AB}$ 在 X 和 Z 基矢下进行测量，然后利用测量概率和 XX 和 ZZ 算符的本征值计算 XX 和 ZZ 算符的平均值。
- 注意到 X 和 Z 基矢是不对易的，因此无法同时测量。然而， XX 和 ZZ 是对易的，因此原则上可以同时测量。构造一组投影测量基矢，使得可以同时测量 XX 和 ZZ 。

2.3 密度矩阵、量子信道和 POVM

尽管通过纯态、么正变换和投影测量的方式已经可以完整地描述量子力学，我们可以进一步扩展该理论框架从而更容易描述例如开放系统、局部系统，以及系统研究量子信息的一般理论。我们将看到，量子态、演化以及测量可以通过更加一般的密度矩阵、量子信道和 POVM 来描述。我们将看到，在计算任何物理客观测量下，这两套理论是等价的。

2.3.1 密度矩阵

我们将从量子系综和量子子系统两个不同角度来引出量子态的密度矩阵描述。

量子系综

我们考虑一个量子系综，也即是一个量子系统，其可能状态为 $\{|\psi_j\rangle\}$ ，且处于状态 $|\psi_j\rangle$ 的概率为 p_j ，记号为 $\{p_j, |\psi_j\rangle\}$ 。我们考虑对这样一个量子

系综做演化，做测量的结果。首先，如果对该系综做 U 的演化，则量子态 $|\psi_j\rangle$ 将演化为 $U|\psi_j\rangle$ 而概率 p_j 不变，因此该系综演化为 $\{p_j, U|\psi_j\rangle\}$ 。另一方面，如果测量系综的观测量 O 的平均值，我们可以考虑状态 $|\psi_j\rangle$ 的平均值为 $\langle\psi_j|O|\psi_j\rangle$ ，因此整个系综的平均值为

$$\langle O \rangle_{\{p_j, |\psi_j\rangle\}} = \sum_j p_j \langle\psi_j|O|\psi_j\rangle \quad (2.106)$$

以上就是通过向量和经典概率混合表示量子系综的方法。那么量子系综的表示是否可以进一步简化呢？我们注意到，公式(2.106)可以重新写作

$$\begin{aligned} \langle O \rangle_{\{p_j, |\psi_j\rangle\}} &= \sum_j p_j \text{Tr} [|\psi_j\rangle \langle\psi_j| O] \\ &= \text{Tr} \left[\left(\sum_j p_j |\psi_j\rangle \langle\psi_j| \right) O \right]. \end{aligned} \quad (2.107)$$

因此，记**密度矩阵** $\rho = \sum_j p_j |\psi_j\rangle \langle\psi_j|$ ，我们有

$$\langle O \rangle_{\{p_j, |\psi_j\rangle\}} = \text{Tr} [\rho \cdot O], \quad (2.108)$$

也即是观测量的平均值可以通过密度矩阵 ρ 等价得到。同时，对系综做 U 的演化对应为将密度矩阵 ρ 演化为 $U\rho U^\dagger$ 。因此，我们可以用密度矩阵 ρ 来等价地表示量子系综。

习题 2.17. 验证 $\langle O \rangle_{\{p_j, U|\psi_j\rangle\}} = \text{Tr}[\rho' \cdot O]$ ，其中 $\rho' = U\rho U^\dagger$ 。

量子系综也为密度矩阵提供了一种诠释，也即是表示经典混合的量子态。物理上，系综的引入一开始是为了研究热力学系统，也即是由大量微观粒子构成的宏观现象。由于一般我们无法直接考虑所有微观粒子的整体状态，而另一方面宏观现象也不由单个粒子的状态所决定，因此可以通过系综，也即是系统处于不同状态的概率来描述宏观物理现象。为了研究量子系统的热力学现象，一个自然的想法则是将经典系综扩展到量子系综。当然，量子系综也不仅仅局限于描述热力学极限下的量子系统。在物理中，它还可以描述一般的中小规模量子系统的热力学效应，例如，量子模拟器；在

量子信息中，它还可以描述经典混合的量子系统，例如，一个随机制备量子态的装置。

我们注意到，量子系综的关键在于量子态可能以经典的方式混合了不同的状态。首先这种经典混合方式和量子态的叠加有本质区别。量子态的叠加可以产生相干，量子纠缠，是量子信息和量子计算资源的关键。而经典混合则是完全经典的操作，例如我们随机地扔一个骰子，骰子的平均状态。通过对量子态的经典混合一般来说无法产生更多的量子效应，在实验上，量子态的混合往往来自于噪声、操作错误或信息丢失。另一方面，我们注意到一般不会考虑对于经典系统的经典混合，例如对于随机扔的骰子，尽管它的状态是随机未知的，我们总是可以每次观测它的状态，从而记录下每次具体的状态而避免经典混合。

对于量子系统，由于量子态的不可克隆或者不可完全区分原理，我们往往无法知道量子系统处于具体的哪一个状态了，因此不可避免的需要经典概率混合。我们将后续从量子的子系统来进一步理解量子系综和密度矩阵的概念。

量子子系统

我们接下来从量子系统的子系统角度引出密度矩阵。考虑 AB 系统构成的量子态 $|\psi\rangle_{AB}$ ，从操作层面，我们总是可以对 AB 系统的局部进行操作。例如，我们总是可以考虑对 A 或者 B 系统的演化、测量操作。假设 AB 系统相隔很远以至于 B 系统的状态和任何操作对 A 系统不会有任何影响（根据因果律），那么 A 系统的任何操作或者观测也应该可以仅由 A 系统的状态决定。而量子态 $|\psi\rangle_{AB}$ 是 AB 系统整体的状态，那么如何得到 A 系统的局部状态呢？我们考虑对 A 系统测观测量 O_A ，也即是整体的观测量为 $O = O_A \otimes \mathbb{I}_B$ ²，那么观测量的平均值为

$$\langle O \rangle = \langle \psi | O_A \otimes \mathbb{I}_B | \psi \rangle_{AB} = \text{Tr}_{AB}[(O_A \otimes \mathbb{I}_B) \cdot |\psi\rangle \langle \psi|_{AB}] \quad (2.109)$$

²可以从投影测量的角度理解。

因此我们可以定义 A 系统的密度矩阵

$$\rho_A = \text{Tr}_B[|\psi\rangle\langle\psi|_{AB}] \quad (2.110)$$

从而对于任意对 A 系统的测量，我们有

$$\langle O_A \rangle = \text{Tr}[\rho_A \cdot O_A] \quad (2.111)$$

类似的，对 A 系统的 U_A 演化也对应为密度矩阵 ρ_A 演化为 $U_A \rho_A U_A^\dagger$ 。

习题 2.18. 验证 $\text{Tr}_B[U_A |\psi\rangle\langle\psi|_{AB} U_A^\dagger] = U_A \rho_A U_A^\dagger$ ，其中 $\rho_A = \text{Tr}_B[|\psi\rangle\langle\psi|_{AB}]$ 。

量子子系统和量子系综也紧密相关。考虑 AB 系统的联合量子态 $|\psi\rangle_{AB}$ ，其中 B 为量子比特，则 $|\psi\rangle_{AB}$ 总可以表示为

$$|\psi\rangle_{AB} = \alpha_0 |\psi_0\rangle_A |0\rangle_B + \alpha_1 |\psi_1\rangle_A |1\rangle_B \quad (2.112)$$

而对 A 系统对应的密度矩阵为 $\rho_A = p_0 |\psi_0\rangle\langle\psi_0|_A + p_1 |\psi_1\rangle\langle\psi_1|_A$ 。假设 B 系统在 $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ 基矢下测量，则对应的测量结果为以 $p_0 = |\alpha_0|^2$ 的概率得到 $|\psi_0\rangle_A |0\rangle_B$ ，以 $p_1 = |\alpha_1|^2$ 的概率得到 $|\psi_1\rangle_A |1\rangle_B$ 。由于测量是随机的，因此对于 A 系统而言，其对应的量子态为一个 $\{p_i, |\psi_i\rangle_A\}_{i=1,2}$ 的系综，对应的密度矩阵为 $\rho_A = p_0 |\psi_0\rangle\langle\psi_0|_A + p_1 |\psi_1\rangle\langle\psi_1|_A$ 。因此，通过子系统和系综得到的密度矩阵一致。这里有几个点需要注意。

- 由于 B 系统可以做任意的基矢测量甚至是后面提到的 POVM 测量， A 系统可能对应不同的量子系综。尽管如此， A 系统的密度矩阵保持不变。
- 由于对 A 系统的观测都完全由它的密度矩阵决定，因此，我们无法区分不同 B 系统测量得到的量子系综。这也和因果律保持一致，也即是 A 系统无法得知任何 B 系统的操作。
- 因此，我们可以假设 A 系统先做观测，观测值由 A 系统对应的密度矩阵决定；我们也可以假设 B 系统总是做了观测，从而通过 A 系统的量子系综得到密度矩阵。除非 B 系统告知 A 系统测量结果，这两种过程或者描述方式对于 A 系统而言是等价的、不可区分的。

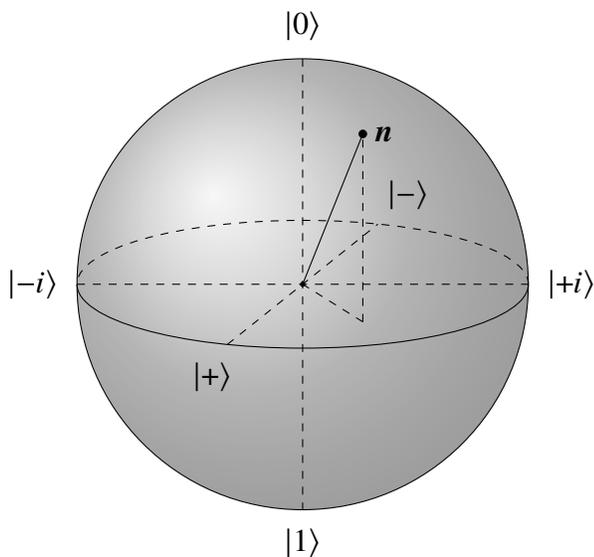


图 2.2: Bloch 球

因此，当我们考虑量子系综或者子系统的量子现象，我们总是可以通过密度矩阵的方式来统一描述。

习题 2.19. 对于量子态 $|\psi\rangle_{ABC} = \alpha|000\rangle_{ABC} + \beta|111\rangle_{ABC}$, 分别计算 $\rho_A, \rho_B, \rho_C, \rho_{AB}$.

习题 2.20. 量子态 ρ 为纯态当且仅当 $\text{Tr}[\rho^2] = 1$.

密度矩阵

那么根据上面介绍的量子系综和量子子系统，对应的密度矩阵 ρ 应该满足如下条件：

- 为了保证观测量是实数，矩阵 ρ 需要满足厄米条件。
- 为了保证投影测量的概率是非负的，矩阵 ρ 需要进一步满足非负条件。
- 最后，为了满足测量结果的归一化，我们有 $\text{Tr}[\rho] = 1$.

因此，密度矩阵 ρ 对应于满足上述三个条件的希尔伯特空间 H 上的矩阵。

Bloch 球

单个量子比特的密度矩阵 ρ 可以表示为

$$\rho = \frac{1 + \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}}{2} \quad (2.113)$$

其中 $\mathbf{n} = \text{Tr}[\rho \cdot \boldsymbol{\sigma}]$ 为范数小于 1 的向量, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_X, \sigma_Y, \sigma_Z)$. 如图 2.2 所示, 任意一个量子比特可以一一映射到一个半径为 1 的 Bloch 球中的一点。该映射方式与图 2.1 的 Bloch 球是一致的。也即是对于任意纯态 $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ 且 $|\psi\rangle = e^{i\alpha} (\cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\psi} |1\rangle)$, 我们有

$$\begin{aligned} n_x &= \text{Tr}[|\psi\rangle\langle\psi| \sigma_X] = \sin \theta \cos \psi, \\ n_y &= \text{Tr}[|\psi\rangle\langle\psi| \sigma_Y] = \sin \theta \sin \psi, \\ n_z &= \text{Tr}[|\psi\rangle\langle\psi| \sigma_Z] = \cos \theta \end{aligned} \quad (2.114)$$

我们在前面学习到 Bloch 球旋转与量子比特操作的一一对应关系。

习题 2.21. 证明公式(2.87).

习题 2.22. 证明量子态为纯态当且仅当 \mathbf{n} 为单位向量。

对于 n 个量子比特的密度矩阵 ρ , 我们可以类似地考虑基矢 $\{\mathbb{I}, \boldsymbol{\sigma}\}^{\otimes n}$, 从而有

$$\rho = \frac{1}{2^n} \sum_{\sigma \in \{\mathbb{I}, \boldsymbol{\sigma}\}^{\otimes n}} \alpha(\sigma) \sigma \quad (2.115)$$

其中实系数为 $\alpha(\sigma) = \text{Tr}[\rho \cdot \sigma] \in [0, 1]$ 且有 $\alpha(\mathbb{I}) = 1$ 。

习题 2.23. • 证明 n 个量子比特的密度矩阵 ρ 对应的系数 $\alpha(\sigma)$ 满足

$$\sum_{\sigma \in \{\mathbb{I}, \boldsymbol{\sigma}\}^{\otimes n}} \alpha(\sigma)^2 \leq 2^n, \text{ 同时, 当等号成立时量子态为纯态。}$$

• 是否任意满足 $\sum_{\sigma \in \{\mathbb{I}, \boldsymbol{\sigma}\}^{\otimes n}} \alpha(\sigma)^2 \leq 2^n$ 条件的系数都对应一个密度矩阵?

2.3.2 量子信道

我们同样可以从不同角度来引出量子信道。为了简单起见, 我们主要介绍量子信道的子系统演化实现方法和 Kraus 分解。

子系统演化

量子信道本质上刻画了一个大系统中子系统的演化过程。考虑两个量子系统 AE ，初态为 $\rho_A \otimes |0\rangle\langle 0|_E$ ，以及演化 U_{AE} ，则演化后的量子态为

$$\rho'_{AE} = U_{AE}(\rho_A \otimes |0\rangle\langle 0|_E)U_{AE}^\dagger \quad (2.116)$$

考虑演化后 A 系统的密度矩阵，我们有

$$\begin{aligned} \rho'_A &= \text{Tr}_E[\rho'_{AE}] \\ &= \text{Tr}_E[U_{AE}(\rho_A \otimes |0\rangle\langle 0|_E)U_{AE}^\dagger] \\ &= \sum_j \langle j|_E U_{AE}(\rho_A \otimes |0\rangle\langle 0|_E)U_{AE}^\dagger |j\rangle_E \\ &= \sum_j K_j \rho_A K_j^\dagger \end{aligned} \quad (2.117)$$

其中 $K_j = \langle j|_E U_{AE} |0\rangle_E$ ，也即是说将 ρ 演化为 ρ' 的 Kraus 分解形式信道。因此，当我们考虑全局系统演化导致的子系统演化时，它可以被量子信道所描述。物理上，系统自身的演化和其它系统没有关系是，被称作**封闭系统 (close system)**，可以由么正变换描述；当系统的演化与其它系统关联时，这样的系统被称作**开放系统 (open system)**。

Kraus 分解

考虑把系统 A 演化到 B 的信道 $\mathcal{E}_{A \rightarrow B}$ (A 和 B 的大小可以不同)，其可以一般地表示为

$$\mathcal{E}_{A \rightarrow B}(\rho_A) = \sum_j K_j \rho_A K_j^\dagger \quad (2.118)$$

其中 K 仅需满足 $K_j^\dagger K_j = \mathbb{I}$ 。该分解也被称作信道的 **Kraus 分解**， K_j 为 **Kraus 算符**。我们可以证明最一般的量子信道与 Kraus 分解的等价性。

类似于量子态的不同分解，相同量子信道的 Kraus 分解形式也可以不同。类似的对于两种不同的 Kraus 分解 $\{K_j\}$ 和 $\{\tilde{K}_k\}$ ，如果他们对应相同的

量子信道，则存在幺正变换 U 且满足

$$K_j = \sum_k U_{jk} \tilde{K}_k \quad (2.119)$$

类似地，如果 $\{K_j\}$ 和 $\{\tilde{K}_k\}$ 元素个数不同时，我们添加零使得两个集合个数相同。

一些典型的信道

量子信道为量子力学的过程提供了最一般的描述方式。这里我们列举一些典型的量子信道。

- 态制备信道: $\mathcal{E}(\emptyset) = \rho$ ，也即是输入为空，输出为确定量子态的信道。
- 幺正信道: $\mathcal{E}(\rho) = U\rho U^\dagger$.
- 投影测量: $\mathcal{E}(\rho) = \sum_j \langle j|\rho|j\rangle |j\rangle\langle j|$
- 破坏测量: $\mathcal{E}(\rho) = \sum_j \text{Tr}[\rho O_j] |j\rangle\langle j|$ ，且 $O_j \geq 0$ 和 $\sum_j O_j = \mathbb{I}$ （我们将在下一节详细介绍测量信道）。
- 非破坏测量: $\mathcal{E}(\rho) = \sum_j \text{Tr}[K_j \rho K_j^\dagger] \rho_j$ ，其中 $\rho_j = K_j \rho K_j^\dagger / \text{Tr}[K_j \rho K_j^\dagger]$ ，且 $\sum_j K_j^\dagger K_j = \mathbb{I}$ 。
- 典型的单比特信道
 - 退相干 (*dephasing*) 信道或相位反转 (*phase flip*): $\mathcal{E}(\rho) = (1-p)\rho + pZ\rho Z$.
 - 比特反转 (*bit flip*): $\mathcal{E}(\rho) = (1-p)\rho + pX\rho X$.
 - 退极化 (*depolarizing*) 信道: $\mathcal{E}(\rho) = (1-p)\rho + p(X\rho X + Y\rho Y + Z\rho Z)$ ，注意这里我们用到了 $\frac{1}{4}(\rho + X\rho X + Y\rho Y + Z\rho Z) = I/2$ 。
 - 振幅阻尼 (*amplitude damping*) 信道: Kraus 算符为 $K_0 = \sqrt{\gamma}|0\rangle\langle 1|$ 和 $K_1 = |0\rangle\langle 0| + \sqrt{1-\gamma}|1\rangle\langle 1|$ 。

- 擦除 (*erasure*) 信道: $\mathcal{E}(\rho) = (1-p)\rho + p|2\rangle\langle 2|$.

习题 2.24. 对于单比特量子态 $\rho = (I + \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})/2$, 给出上述单比特信道对向量 \mathbf{n} 的等效变换。

2.3.3 量子测量

接下来我们考虑更加一般的测量, 也即是正定算子值测量 (*positive observable valued measure*, *POVM*)。我们之前了解到量子测量是对量子态在一个基矢下的投影测量, 该测量过程也可以写成一个量子信道。例如, 对量子态在 $\{|j\rangle\}$ 基矢下的测量对应信道

$$\mathcal{E}(\rho) = \sum_j \langle j|\rho|j\rangle |j\rangle\langle j| \quad (2.120)$$

考虑一个更一般的情况, 也即是在测量量子态 ρ_A 之前, 我们引入一个辅助态 $|0\rangle\langle 0|_E$, 且对量子态和辅助态做么正变换 U_{AE} 。我们接下来对 E 系统做 $\{|j\rangle_E\}$ 基矢下的测量, 那么测量概率为

$$p_j = \langle j|_E \text{Tr}_A[U_{AE}(\rho_A \otimes |0\rangle\langle 0|_E)U_{AE}^\dagger] |j\rangle_E \quad (2.121)$$

通过对上式化简得

$$p_j = \text{Tr}[O_j \cdot \rho_A] \quad (2.122)$$

其中 $O_j = K_j^\dagger K_j$ 和 $K_j = \langle j|_E U_{AE} |0\rangle_E$ 。该过程对量子态的测量等价于测量正定算符 $\{O_j\}$ 集合, 所有满足 $\{O_j \geq 0\}$ 和 $\sum_j O_j = \mathbb{I}$ 的集合称作为 POVM。

类似地, 上述测量过程也可以写成一个量子信道

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(\rho) &= \sum_j K_j \rho_A K_j^\dagger \otimes |j\rangle\langle j|_E \\ &= \sum_j p_j \rho_{A,j} \otimes |j\rangle\langle j|_E, \end{aligned} \quad (2.123)$$

其中 $p_j = \text{Tr}[K_j \rho_A K_j^\dagger]$ 和 $\rho_{A,j} = K_j \rho_A K_j^\dagger / p_j$ 。注意到, 由于我们测量的是 E 系统, 测量后 A 系统会对应地坍塌到 $\rho_{A,j}$ 。忽略 E 系统也即是测量结果未

知时，该测量信道可以写作

$$\mathcal{M}(\rho) = \sum_j \text{Tr}[K_j \rho_A K_j^\dagger] \frac{K_j \rho_A K_j^\dagger}{\text{Tr}[K_j \rho_A K_j^\dagger]} \quad (2.124)$$

对于给定测量结果 j ，我们将以 p_j 的概率得到对应的量子态 $\rho_{A,j}$ 。对于一般的 POVM 测量，我们有如下结论。

- 对于任意信道的 Kraus 分解 $\mathcal{E}(\rho) = \sum_j K_j \rho K_j^\dagger$ ，我们可以通过设计对应的么正变换，以及对辅助系统的测量来以 $p_j = \text{Tr}[K_j \rho_A K_j^\dagger]$ 的概率得到 $\rho_j = K_j \rho_A K_j^\dagger / p_j$ 的量子态。因此，我们不仅可以实现任意 Kraus 分解形式的信道，我们还可以以对应的概率得到每个 Kraus 项对应的量子态。
- 记 $O_j = K_j^\dagger K_j$ ，上述测量过程可以写作 $\mathcal{M}(\rho) = \sum_j \text{Tr}[O_j \cdot \rho] \rho_j$ ，也即对应一般的非破坏性测量。
- 假设我们无法获取测量之后的量子态 ρ_j 且只有随机的经典测量结果，那么该测量过程是 $\mathcal{M}(\rho) = \sum_j \text{Tr}[O_j \cdot \rho] |j\rangle \langle j|$ ，也即是破坏性测量。

习题 2.25. 构造辅助系统和么正变换，通过对辅助系统的投影测量实现 $POVM\{|0\rangle\langle 0|/3, |1\rangle\langle 1|/3, |\pm\rangle\langle \pm|/3, |\pm i\rangle\langle \pm i|/3\}$ 。

第三章 量子计算模型

量子计算的一个主要模型是量子线路，由单量子比特和多量子比特门构成。这一章节，我们将简单介绍量子计算的线路模型，并说明该模型的通用性。

3.1 单比特门

对于单个量子比特的门操作有很多类型，其中最具代表性的有 Pauli 门 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \sigma_I$ ，表示为

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \sigma_I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

其中 σ_x 为比特翻转， σ_z 为相位翻转， σ_y 则为比特和相位同时翻转，而 σ_I 则为单位矩阵。 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 一般也被记作 Pauli-X, Y, Z 门。

习题 3.1. 对于单量子比特态 $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ ，讨论 Pauli 门对该量子态的效果。

利用单比特的 Pauli 门，将其做为哈密顿量并选择时间 $t = \theta/2$ ，则对应三种么正变换操作为

$$\begin{aligned} R_X(\theta) &= \exp(-i\sigma_X\theta/2) = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & -i\sin(\theta/2) \\ -i\sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \\ R_Y(\theta) &= \exp(-i\sigma_Y\theta/2) = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & -\sin(\theta/2) \\ \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \\ R_Z(\theta) &= \exp(-i\sigma_Z\theta/2) = \begin{pmatrix} \exp(-i\theta/2) & 0 \\ 0 & \exp(i\theta/2) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

其中 $R_Z(\theta)$ 也被称作相位门，记作 $P(\alpha)$ 。与此同时，对于更一般的哈密顿量 $\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} = n_x\sigma_X + n_y\sigma_Y + n_z\sigma_Z$ ，对应的量子态操作为：

$$R_{\mathbf{n}}(\theta) = \exp(-i\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}\theta/2) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sigma_I - i\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)(n_x\sigma_X + n_y\sigma_Y + n_z\sigma_Z) \quad (3.2)$$

我们在前面介绍过，单量子比特纯态可以一一映射到 Bloch 球上的单位向量，因此考虑三维球旋转操作 $R_{\mathbf{n}}(\theta)$ ，我们有

$$R_{\mathbf{n}}(\theta) \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot R_{\mathbf{n}}(\theta)^\dagger = R_{\mathbf{n}}(\theta) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (3.3)$$

因此，对量子比特态 $|\psi(\mathbf{x})\rangle$ 的操作可以对应为对 Bloch 球上的坐标 \mathbf{x} 的操作：

$$R_{\mathbf{n}}(\theta) |\psi(\mathbf{x})\rangle = |\psi(R_{\mathbf{n}}(\theta) \cdot \mathbf{x})\rangle \quad (3.4)$$

习题 3.2. 证明单比特旋转门的通用性。

- 证明任意单比特么正操作可以写作

$$U = \exp(i\alpha)R_{\mathbf{n}}(\theta) \quad (3.5)$$

注意到，由于单比特的全局相位 $\exp(i\alpha)$ 对量子态测量没有影响，因此绕任意轴 \mathbf{n} 的任意旋转可以表示任意的单比特量子门。

- 根据 $R_n(\theta)$ 与 $R_n(\theta)$ 的关系，证明任意单比特么正操作可以写作

$$U = \exp(i\alpha)R_a(\theta_1)R_b(\theta_2)R_a(\theta_3) \quad (3.6)$$

其中 $a \neq b \in X, Y, Z$.

尽管单比特旋转门是通用的，在量子线路和算法设计中，我们仍会用一些更加特殊的门：

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}, T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

其中 H 门称作 Hadamard 门，其满足 $H^\dagger = H$ 且作用为 σ_x 与 σ_z 基矢交换，也即是

$$H|0\rangle = |+\rangle, H|1\rangle = |-\rangle, H|+\rangle = |0\rangle, H|-\rangle = |1\rangle$$

在计算基矢下，由于 H 门可以实现 0, 1 的叠加态，因此在量子计算中，特别是线路的初始化中广泛使用。 $S = \sqrt{Z}$ 门为相位门，其不满足厄米性，作用为 σ_x 与 σ_y 的基矢交换，也即是

$$S|\pm\rangle = |\pm i\rangle, S^\dagger|\pm i\rangle = |\pm\rangle$$

我们可以看到 Pauli 门 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 和 H, S 门本质上都是在 Pauli 基下的变换，因此其作用是离散且受限制的，因此我们必须引入一个新的门来实现超越 Pauli 基的变换，也即是 T 门。 T 门也是相位门，不满足厄米性，可以理解为半个 S 门，也即是

$$T = \sqrt{S} = \sqrt[4]{Z}$$

我们可以很容易证明，当 T 门作用到 Pauli 基时对应的量子态不再是 Pauli 基的量子态，因此 T 门也是在 H, S 门基础上实现通用量子计算的关键。

习题 3.3. 证明 $S = \exp(i\pi/4)R_Z(\pi/2)$, $T = \exp(i\pi/8)R_Z(\pi/4)$,

习题 3.4. 利用 H 和 S 构造 σ_y 与 σ_z 基矢的变换。

习题 3.5. 利用旋转门表示 H 门。

习题 3.6. 证明如下关于 H 门的性质

$$HXH = Z, HYH = -Y, HZH = X \quad (3.8)$$

习题 3.7. 利用 H 和 T 门表示 X, Y, Z, S 门。

在后面，我们将进一步介绍如何利用 H 和 T 门以任意精度近似任意的单比特量子门。因此， H 和 T 门构成了单比特门的完备门集合。

在量子线路中，我们一般用一条直线代表一个量子比特，用一个方框表示门操作。这里我们总结上面介绍的单比特门。

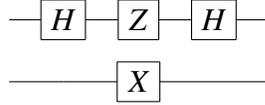
Pauli-X = $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	— X —
Pauli-Y = $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$	— Y —
Pauli-Z = $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	— Z —
$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$	— H —
$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$	— S —
$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{pmatrix}$	— T —
$R_X(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & -i \sin(\theta/2) \\ -i \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix}$	— $R_X(\theta)$ —
$R_Y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & -\sin(\theta/2) \\ \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix}$	— $R_Y(\theta)$ —
$R_Z(\theta) = \begin{pmatrix} e^{-i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\theta/2} \end{pmatrix}$	— $R_Z(\theta)$ —

3.2 多比特门

接下来我们介绍多量子比特门操作。一般来说，对于多个量子比特，我们用平行的横线表示每个量子比特，用作用在对应比特的方框表示对应的多比特门操作。接下来，我们将分别介绍两比特和多比特量子门。

3.2.1 两比特控制门

对于两个量子比特，如果门操作分别作用于每个比特，则我们仍将其看做单比特操作，例如



只有当该操作同时作用在两个比特时，我们才称其为两比特门。在量子计算中，使用的较多的两比特门为控制门，一般形式为



其中第一个比特为控制比特，第二个比特为受控比特，左边的门为 1 控制，右边的门为 0 控制，分别表示为

$$CU = |0\rangle\langle 0| \otimes I + |1\rangle\langle 1| \otimes U, \quad \bar{C}U = |0\rangle\langle 0| \otimes U + |1\rangle\langle 1| \otimes I \quad (3.9)$$

两个门操作对应的矩阵表示为

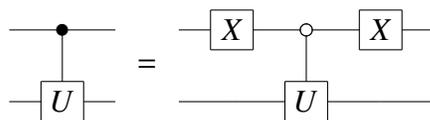
$$CU = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u_{00} & u_{01} \\ 0 & 0 & u_{10} & u_{11} \end{pmatrix}, \quad \bar{C}U = \begin{pmatrix} u_{00} & u_{01} & 0 & 0 \\ u_{10} & u_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

对于计算基 $|c\rangle|t\rangle$ 我们有

$$CU|c\rangle|t\rangle = |c\rangle U^c|t\rangle, \quad \bar{C}U|c\rangle|t\rangle = |c\rangle U^{c\oplus 1}|t\rangle \quad (3.11)$$

习题 3.8. 写出 CU 和 $\bar{C}U$ 作用在计算基下的具体结果。

习题 3.9. 证明 $CU = X \otimes I \cdot \bar{C}U \cdot X \otimes I$, 也即是



习题 3.10. 对于 $U = e^{-iHt}$ (例如 H 为 Pauli 算符叠加), 证明 $CU = e^{-i|1\rangle\langle 1| \otimes H} = e^{-i(I-Z) \otimes H/2}$. 因此, 当我们有 U 的实现哈密顿量后, 我们也有对应的 CU 实现哈密顿量。

当 U 为 Pauli X 和 Z 矩阵时, 对应的 (1) 控制操作分别被记作 CX 和 CZ , 表示为



CX 和 CZ 的矩阵表示为

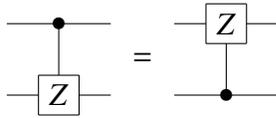
$$CX = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{C}U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

对于计算基 $|c\rangle|t\rangle$ 我们有

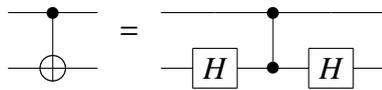
$$CX|c\rangle|t\rangle = |c\rangle|c \oplus t\rangle, \quad CZ|c\rangle|t\rangle = (-1)^{ct}|c\rangle|t\rangle \quad (3.13)$$

其中 CX 门的作用是基于控制比特对受控比特施加翻转操作 X , 其中翻转操作在经典计算中也对应于否 (NOT) 操作, 因此 CX 门也被称作 CNOT 门。 CZ 门的作用是基于控制比特对受控比特施加相位翻转操作 Z 。由于相位翻转操作也是在受控比特为 1 时施加相位, 因此 CX 门的效果为控制比特和受控比特同时为 1 时施加相位。因此, CX 门的控制比特和受控比特是

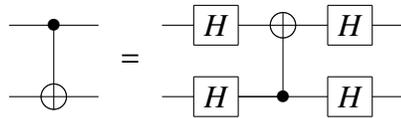
对称的，交换两个比特对应的 CX 门操作一样，也即是



注意到 X 与 Z 可以通过 H 相互转换，因此我们有



习题 3.11. 证明

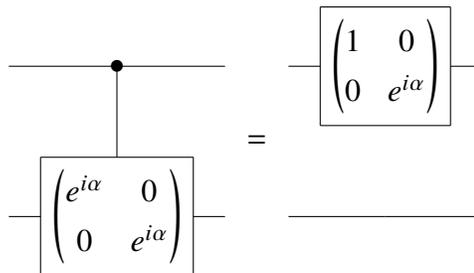


因此， $CNOT$ 在计算基和 H 门旋转后的 $|\pm\rangle$ 基下的作用相当于交换控制和受控比特。

我们前面提到，对于单个量子比特的全局相位门 $U = e^{i\alpha}$ 没有物理含义，因此可以忽略，然而当我们考虑控制全局相位操作时，则不可以将其忽略。具体来说，当 $U = e^{i\alpha}$ 时，我们有

$$CU|\psi\rangle_{ct} = R_Z^c(\alpha)|\psi\rangle_{ct} \tag{3.14}$$

也即是对应于控制比特的一个相位操作，本质上为单比特门：



同时，我们需要注意当 $U = R_Z(\alpha)$ 时，控制相位门操作为

$$CR_z(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\alpha} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

与上述的控制全局相位操作不同，本质上为两比特门。

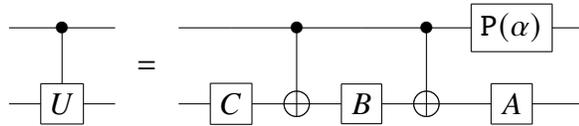
最后，如果将 CNOT 门视为两比特的基本操作，一个重要的问题是我們能否仅仅利用 CNOT 和单比特操作实现任意的两比特门。同时，优势两比特门的保真度比单比特门更低，我们需要尽可能少地使用两比特门。这里，我们首先介绍如何实现一般的控制门操作。为此，我们首先需要单比特门的一种特殊分解方法，

$$U = e^{i\alpha} AXBXC \quad (3.16)$$

其中满足 $ABC = I$ 。

习题 3.12. 证明公式(3.16)。

因此对于 $U = e^{i\alpha} AXBXC$ ，任意的 CU 都可以分解为如下形式，仅需要用到两个 CNOT 操作和 4 个单比特操作。



该公式的推导可以利用 CU 的 ketbra 表示形式， $CU = |0\rangle\langle 0| \otimes I + |1\rangle\langle 1| \otimes e^{i\alpha} AXBXC$ 。公式右边则为

$$|0\rangle\langle 0| \otimes ABC + |1\rangle\langle 1| \otimes e^{i\alpha} AXBXC = CU \quad (3.17)$$

因此，我们可以看到 $ABC = I$ 是该式成立的关键，否则我们需要分别实现控制-A，控制-B，控制-C 和两个 CNOT。

习题 3.13. 推导 CU 的两个 CNOT 实现方式。

3.2.2 其它两比特门

除了控制单量子比特门之外，还有一些常见的两比特门，包括 SWAP 门，两比特哈密顿量旋转门等。

SWAP 门顾名思义为交换两个量子态，也即是

$$\text{SWAP} |\psi\rangle |\phi\rangle = |\phi\rangle |\psi\rangle \quad (3.18)$$

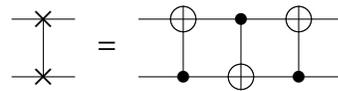
其矩阵形式为

$$\text{CX} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

线路形式为



SWAP 门满足交换性、厄米性，同时也可以通过 CNOT 门实现：



SWAP 门的另外一个重要性质是

$$\text{Tr}[\rho \otimes \sigma \cdot \text{SWAP}] = \text{Tr}[\rho \cdot \sigma] \quad (3.20)$$

也即是可以将 SWAP 单边作用到注意到 $\rho \otimes \sigma$ 上从而可以测量 ρ 和 σ 的 overlap。注意到，这里 SWAP 更多应该看做一个测量的算符而不是门，我们将在后面介绍如何实现该操作，也即是 SWAP 测试方法。

除了 SWAP 门之外，我们还可以考虑更加一般的哈密顿量演化（旋转）操作。类似于单比特的旋转操作，我们考虑哈密顿量 H 和演化时间 $t = \theta/2$ ，对应的演化为

$$\text{R}_H(\theta) = \exp(-iH\theta/2) \quad (3.21)$$

一些常见的哈密顿量取值为 $H = XX, YY, ZZ, (XX + YY)/2$

$$R_{XX}(\theta) = \exp(-iXX\theta/2) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) & 0 & 0 & -i\sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \\ 0 & \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) & -i\sin\left(\frac{\phi}{2}\right) & 0 \\ 0 & -i\sin\left(\frac{\phi}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) & 0 \\ -i\sin\left(\frac{\phi}{2}\right) & 0 & 0 & \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

$$R_{YY}(\theta) = \exp(-iYY\theta/2) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) & 0 & 0 & i\sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \\ 0 & \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) & -i\sin\left(\frac{\phi}{2}\right) & 0 \\ 0 & -i\sin\left(\frac{\phi}{2}\right) & \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) & 0 \\ i\sin\left(\frac{\phi}{2}\right) & 0 & 0 & \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

$$R_{ZZ}(\theta) = \exp(-iZZ\theta/2) = \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\phi/2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\phi/2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\phi/2} \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

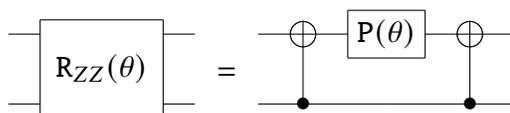
$$R_{XY}(\theta) = \exp(-i(XX + YY)\theta/4) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\phi/2) & -i\sin(\phi/2) & 0 \\ 0 & -i\sin(\phi/2) & \cos(\phi/2) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

在实验中，我们往往实现的是哈密顿量演化操作，因此我们可以利用这些操作来首先实现基础的两比特门。

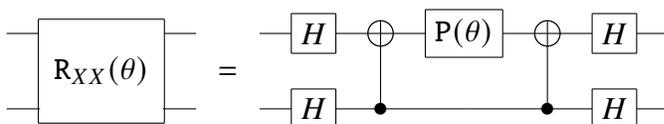
习题 3.14. 证明 $CNOT$ 可以通过一下哈密顿量演化实现

$$CNOT = e^{-i\frac{\pi}{4}} R_{Y_1}(-\pi/2) R_{X_1}(-\pi/2) R_{X_2}(-\pi/2) R_{XX}(\pi/2) R_{Y_1}(\pi/2) \quad (3.26)$$

另一方面，假设基本的门操作可以通过硬件其它方法实现，如何将哈密顿量的演化操作编译成基本的门操作是量子计算中的一个重要问题。对于 $R_{ZZ}(\theta)$ ，我们可以通过利用两个 CNOT 门和单比特门实现：



同时，由于 $R_{ZZ}(\theta)$ 对两个比特时对称的，因此上述线路对两个比特交换也成立。当哈密顿量不为 ZZ 时，我们可以首先通过单比特旋转将其变为 ZZ 之后再利用上面的线路。例如，对于 XX ，我们有



习题 3.15. 写出一般的量比特 *Pauli* 矩阵对应的哈密顿量演化算符的 *CNOT* 线路分解。

对于 $R_{XY}(\theta)$ 我们首先注意到 XX 与 YY 是对易的，因此有

$$R_{XY}(\theta) = R_{XX}(\theta/2)R_{YY}(\theta/2) \quad (3.27)$$

也即是可以通过 4 个 CNOT 来实现。那么有没有可能使用更少的 CNOT 来实现 $R_{XY}(\theta)$ 或者更加一般的两比特门呢，下面的练习题给出了一般的回答。

习题 3.16. 证明，任意的两比特门操作都可以通过最多三个 *CNOT* 实现。(参考 [arXiv:quant-ph/0308006](https://arxiv.org/abs/quant-ph/0308006))

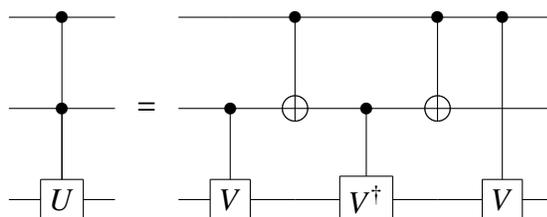
3.2.3 多比特门

类似于两比特门，我们首先考虑多比特的控制门操作。对于只有一个控制比特，多个受控比特的情况，假设我们知道控制操作 U 的具体实现方式 $U = U_n U_{n-1} \dots U_1$ ，且每个 U_i 为两比特门，则控制 U 可以通过依次实现每个控制 U_i 来实现，也即是

$$CU = CU_n \cdot CU_{n-1} \cdots CU_1 \quad (3.28)$$

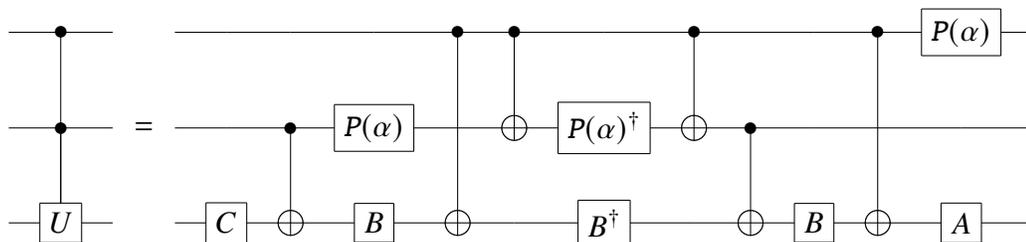
同时，我们又知道每个两比特门都可以分解成单比特门和 CNOT 门，因此，这里的关键在于如何实现控制的 CNOT 门，也即是 CCNOT 门或者 Toffoli 门。

这里，我们考虑更加一般的情况，两个控制比特，一个受控比特，也即是 C^2U 。注意到，对于一般的 U ，我们没有办法通过两比特操作和 CU 实现。为此，我们需要考虑一个新的门 $V = \sqrt{U}$ ，从而利用如下电路实现 C^2U ：

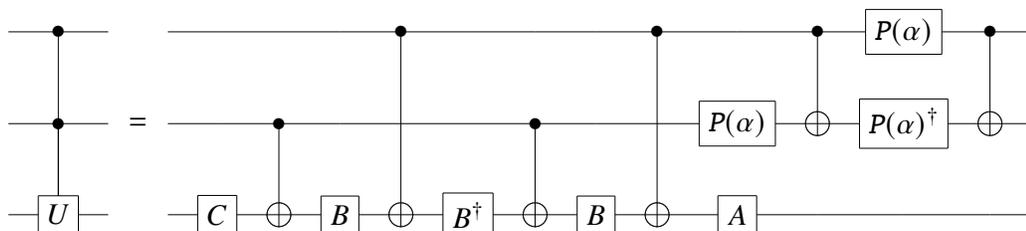


习题 3.17. 证明 C^2U 的实现线路。

习题 3.18. 假设 $V = e^{i\alpha}AXBXC$ ，证明 C^2U 可以进一步化简为：



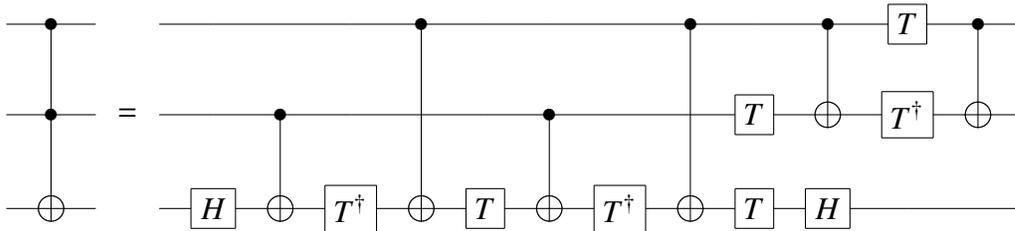
进一步证明该线路与下面的线路等价



特别地，当 $U = X$ 时，对应的 C^2U 为 Toffoli 门，也被记作为 CCX，是经典实现可逆计算的关键，表示为

$$\text{CCX}|c_1\rangle|c_2\rangle|t\rangle = |c_1\rangle|c_2\rangle|t \oplus c_1c_2\rangle \quad (3.29)$$

对应的我们有 $V = \sqrt{X} = e^{i\alpha}AXBXC$, $\alpha = \pi/4$, $A = HT$, $B = T^\dagger$, $C = H$, 因此对应的线路为



可以证明，两个控制比特的 Toffoli 门至少需要 6 个 CNOT 才能实现，因此上述线路为最优线路。

习题 3.19. 思考如何利用 CCX 门和单比特门实现任意两比特门。

另一个常用的控制两比特门为控制交换门，也被称作为 Fredkin 门，记作为 CSWAP，表示为

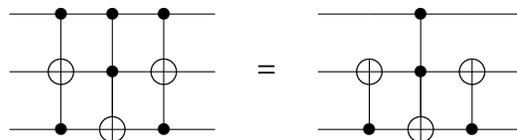
$$\text{CSWAP } |c\rangle |\psi\rangle |\phi\rangle = \begin{cases} |c\rangle |\psi\rangle |\phi\rangle & c = 0 \\ |c\rangle |\phi\rangle |\psi\rangle & c = 1 \end{cases} \quad (3.30)$$

或者

$$\text{CSWAP } |c\rangle |t_1\rangle |t_2\rangle = |c\rangle |t_1 \oplus c_1(t_1 \oplus t_2)\rangle |t_2 \oplus c_1(t_1 \oplus t_2)\rangle \quad (3.31)$$

如果将 SWAP 门分解为三个 CNOT，然后用 Toffoli 的分解方式的话，则需要一共 18 个 CNOT 门才能实现 SWAP。我们首先可以注意到以下现象将 CNOT 个数减少到 8 个。

习题 3.20. 证明如下线路



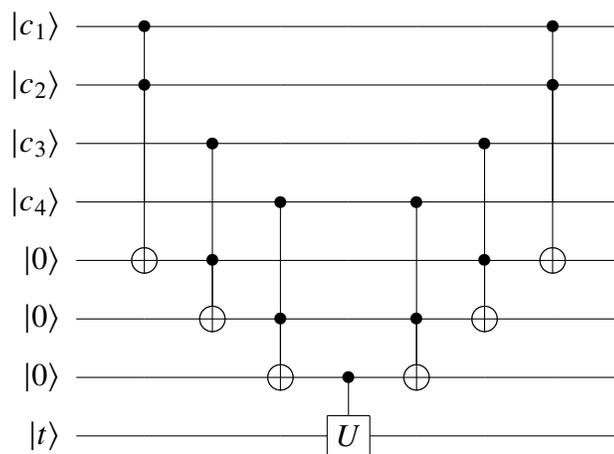
思考如何进一步化简该线路。

利用 SWAP 我们可以实现 SWAP 测试从而获取量子态的重合度，细节参考后续章节。

在实际计算中，我们还需要考虑有多个控制比特的情况。例如，我们考虑 m 个控制比特的控制操作 $C^m U$ ，定义为

$$C^m U |c_1\rangle |c_2\rangle \dots |c_m\rangle |t\rangle = |c_1\rangle |c_2\rangle \dots |c_m\rangle U^{c_1 c_2 \dots c_m} |t\rangle \quad (3.32)$$

因此，这里的关键在于如何实现 $c_1 c_2 \dots c_m$ 的计算。我们注意到 2 控制比特的 Toffoli 门本质上已经实现了两个控制比特的 $c_1 c_2$ 计算，因此，我们可以多次利用 Toffoli 门来得到 $c_1 c_2 \dots c_m$ 。具体来说，我们可以引入 $m-1$ 个辅助比特，依次计算 $c_1 c_2, c_1 c_2 c_3, \dots, c_1 c_2 \dots c_m$ 。例如， $m=4$ 的情况如下：



习题 3.21. 思考如何不使用辅助比特实现多控制比特控制门操作。

除了控制门之外，在哈密顿量模拟中一种常见的多比特门为多比特哈密顿量演化。例如，考虑哈密顿量为一个多比特的 Pauli 算法 $\sigma = \sigma_1 \otimes \sigma_2 \otimes \dots \otimes \sigma_n$ ，我们需要实现

$$U(\sigma, t) = e^{-i\sigma t} = e^{-i\sigma_1 \otimes \sigma_2 \otimes \dots \otimes \sigma_n t} \quad (3.33)$$

注意到 U 为一个全局操作，这里我们介绍如何利用线性个 CNOT 实现该操作。首先，我们可以通过局部的单比特操作将该演化的哈密顿量变为 $Z_1 \otimes Z_2 \otimes \cdots \otimes Z_n$ 的标准形式 $U(\mathbf{Z}, t)$ 。接下来，我们集中讨论如何实现

$$U(\mathbf{Z}, t) = e^{-iZ_1 \otimes Z_2 \otimes \cdots \otimes Z_n t} \quad (3.34)$$

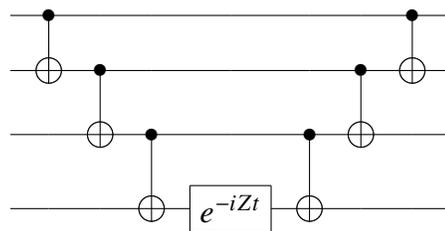
注意到 $U(\mathbf{Z}, t)$ 本质上是一个全局的相位算符，其作用可以表示为

$$U(\mathbf{Z}, t) |x_1\rangle |x_2\rangle \cdots |x_n\rangle = \begin{cases} e^{-it} |x_1\rangle |x_2\rangle \cdots |x_n\rangle & x_1 \oplus x_2 \oplus \cdots \oplus x_n = 0 \\ e^{it} |x_1\rangle |x_2\rangle \cdots |x_n\rangle & x_1 \oplus x_2 \oplus \cdots \oplus x_n = 1 \end{cases} \quad (3.35)$$

习题 3.22. 证明公式(3.35)。具体来说，证明

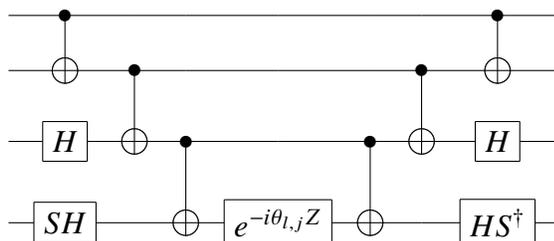
$$\langle x_1, x_2, \dots, x_n | Z_1 \otimes Z_2 \otimes \cdots \otimes Z_n | x_1, x_2, \dots, x_n \rangle = 1 - 2x_1 \oplus x_2 \oplus \cdots \oplus x_n \quad (3.36)$$

因此，我们可以首先计算 $x_1 \oplus x_2 \oplus \cdots \oplus x_n$ ，从而根据该值对整个量子态施加不同的相位。我们知道 CNOT 门可以实现量子比特的模 2 加法，因此我们可以用如下量子线路实现 $U(\mathbf{Z}, t)$ ：



这里我们考虑四个量子比特为例，其中左边的 CNOT 序列计算了 $x_1 \oplus x_2$, $x_1 \oplus x_2 \oplus x_3$, $x_1 \oplus x_2 \oplus x_3 \oplus x_4$ 到第二、三、四个比特上，中间的单比特门施加对应的相位操作，而右边的 CNOT 序列则将 $x_1 \oplus x_2$, $x_1 \oplus x_2 \oplus x_3$, $x_1 \oplus x_2 \oplus x_3 \oplus x_4$ 的计算结果恢复为初始的 x_2, x_3, x_4 的状态。

习题 3.23. 考虑 $Z_1 Z_2 X_3 Y_4$, 证明它可以分解为如下线路



对于一般的哈密顿量算符, 我们一般可以将其分解为一系列的 Pauli 算符求和, 从而可以利用 Trotter 分解等方式进行实现, 详细介绍参考后续章节。

3.3 量子门的通用性

我们前面介绍了单比特门, 两比特门和一些特殊的多比特门。那么我们能否利用这些门来实现通用的多比特门操作呢? 为了回答这个问题, 我们首先考虑如何利用任意单比特门和 CNOT 精确地实现任意么正门操作。接下来, 我们考虑如何利用有限的量子门集合近似实现任意么正门。注意到, 这里我们仅仅考虑量子门的通用性, 而对实现的效率, 也即是门的个数没有限制, 对于具有特殊结构的么正矩阵则可能存在更加高效的实现方法。当然, 我们最后说明, 一个任意的多量子比特门一般都需要指数个单比特和两比特门来合成实现。

3.3.1 精确实现: 单比特门 + CNOT

对于一个 n 量子比特的么正操作 U , 我们可以将其看做一个 $d \times d$ 的矩阵, 其中 $d = 2^n$ 。为了精确实现该矩阵, 我们首先需要用到以下结论:

任意么正矩阵都可以分解成二维么正矩阵的乘积。

具体来说, 我们可以找到 $U_1, U_2, \dots, U_{d(d-1)/2}$ 满足

$$U = U_1 U_2 \dots U_{d(d-1)/2} \quad (3.37)$$

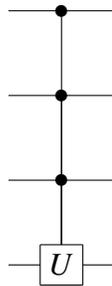
其中每个 U_i 仅作用在两个基矢上。这里 U_i 的构造和矩阵对角化的消元思想是类似的，分别施加每个 U_i 来将矩阵 U 的非对角元消去为 0，从而满足

$$U_{d(d-1)/2} \dots U_2^\dagger U_1^\dagger U = I \quad (3.38)$$

习题 3.24. 写出以下三维幺正矩阵的二维幺正矩阵分解形式

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

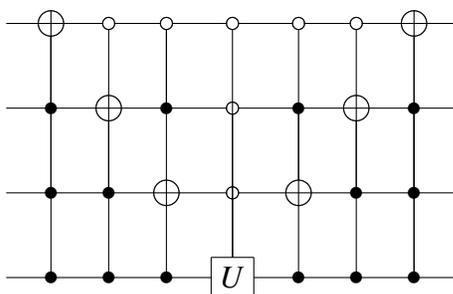
那么接下来的问题是如何利用单比特门和 CNOT 来实现任意二维幺正矩阵。例如，考虑一般的二维幺正矩阵 $U = \sum_{x,x'} U(x,x') |x\rangle\langle x'|$ ，如果 $x = x_1x_2\dots x_n$ 与 $x' = y_1y_2\dots y_n$ 的二进制表示仅相差一位，例如 $x = 1111, y = 1110$ ，则我们可以利用多控制比特的控制 U 门来实现，也即是



当然，如果 x 与 y 相同的比特不为 1，我们仍可以通过局部的 X 操作来将其变为 0 控制。对于一般的 x, y ，我们则需要将其首先转变为上述相差一位的形式。我们可以利用 Gray 码，每次修改 x 一位从而修改最多 $n-1$ 次使之与 y 只相差一位。例如，考虑 $x = 1111, y = 0000$ ，我们可以考虑如下序列

$$\begin{array}{cccc} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (3.40)$$

从而第一行为 x ，最后一行为 y ，且每两行仅相差一位。对于每两行之间我们可以通过多控制 Toffoli 门进行转换。具体来说，我们可以通过如下线路实现该二维幺正变换。



其中左边的 Toffoli 门为序列的变换，右边的 Toffoli 门为该变换的逆操作。

习题 3.25. 证明任意的 n 比特幺正矩阵可以通过 $O(n^2 4^n)$ 个单比特和 CNOT 实现。

3.3.2 近似实现

尽管单比特门和 CNOT 可以实现任意的幺正变换，实验（量子纠错码）中能实现的门集合一般是离散且特殊的，因此我们这里讨论如何利用离散的门集合近似实现任意幺正矩阵。具体来说，我们考虑一个离散的门集合 \mathbb{S} ，并找到一个门的序列 $U_1, U_2, \dots, U_m \in \mathbb{S}$ ，满足

$$\|U - U_1 U_2 \dots U_m\| \leq \varepsilon \quad (3.41)$$

其中 $\varepsilon \geq 0$ 为选定的近似精度， $\|A\|$ 为矩阵的谱范数。

根据上一部分的结论，我们可以通过单比特门和 CNOT 构造该序列。当集合 \mathbb{S} 包含 CNOT 时，我们则可以将该近似实现问题转化为如何利用离散的单比特门集合实现任意的单比特门操作。我们在前面提到，当集合 \mathbb{S} 只包含 X, Y, Z, H, S 时，我们仅能实现有限个单比特门（单比特 Clifford 门），因此这里需要引入一个其它的门，也即是 T 门。根据 Solovay-Kitaev 定理，我们可以高效地通过单比特 Clifford 门 + T 门来近似任意单比特门。

Solovay–Kitaev 定理. 任意单比特门可以通过 $\log^c(1/\varepsilon_1)$ 个 Clifford+T 门来近似实现到 ε_1 精度, 其中 $c \approx 2$.

因此, 结合上述结论, 我们可以选取 $m = n^2 4^n$, $\varepsilon_1 = \varepsilon/m$, 从而保证整体的精度为 ε , 也即是公式(3.41). 因此, 总的门的个数为

$$O(n^2 4^n \log^c(n^2 4^n / \varepsilon)) \quad (3.42)$$

同时, 注意到这里我们只需要一个 Clifford 门 + T 门就能实现所有的 Clifford 门, 因此以下集合构成了通用的量子门集合

$$\mathbb{S} = \{H, CNOT, T\} \quad (3.43)$$

习题 3.26. 证明以下集合也构成了通用的量子门集合

$$\begin{aligned} \mathbb{S} &= \{S, CNOT, R_Y(\pi/4)\} \\ \mathbb{S} &= \{Toffoli, H\} \end{aligned} \quad (3.44)$$

习题 3.27. 证明任意的 n 比特么正变换至少需要 $O(2^n \log(1/\varepsilon)/\log(n))$ 个单比特和两比特门操作实现到 ε 精度。

第二部分

量子算法

第四章 适用于容错量子计算机的 量子算法

在容错量子计算框架下，我们认为每个单比特、两比特量子门的误差足够小以至于可以忽略不计。我们假设量子设备有充足的空间、时间资源。在空间资源方面，对于 n 比特的待模拟系统，我们认为 $O(\text{poly}(n))$ 数量的辅助比特是允许的。在时间资源方面，只要待模拟算法的总线路深度为 $O(\text{poly}(n))$ ，那么我们就认为量子算法是高效的。在拥有一台理想的容错量子计算机的情况下，我们的目标是解决物理系统尺寸尽可能大的问题。因此，我们需要关心时间和空间复杂度随问题的各个参数（比特数量，演化时间，精度等）的渐进依赖关系。其中，时间复杂度对应量子线路的深度，空间复杂度对应算法总共需要比特个数。

我们将首先介绍一些必要的量子算法基础模块，然后将分别讨论物理系统的动力学演化模拟，哈密顿量基态制备等问题的量子算法。

4.1 量子算法基础模块

4.1.1 量子傅立叶变换

在经典信号处理中, 对于输入数据 $[x_0, x_1, \dots, x_{N-1}]$, 离散傅立叶变换的输出信号为 $[y_0, y_1, \dots, y_{N-1}]$, 其中

$$y_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} x_j e^{2\pi i j k / N} \quad (4.1)$$

与之相似, 给定一个 n 比特基矢 $|j\rangle \equiv |j_1 j_2 \dots j_n\rangle$, 量子傅立叶变换的目标是构造满足

$$U_{\text{QFT}}|j\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} e^{2\pi i j k / N} |k\rangle \quad (4.2)$$

的西变换。这里, 我们假设 $N = 2^n$ 。我们定义二进制小数的表示 $0.j_m j_{m+1} \dots j_n \equiv j_m/2 + j_{m+1}/4 + \dots + j_n/2^{n-l+1}$ 。可以证明, 公式4.2右边可以有如下等价形式

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^{N-1} e^{2\pi i j k / N} |k\rangle \\ &= (|0\rangle + e^{2\pi i 0.j_n} |1\rangle) (|0\rangle + e^{2\pi i 0.j_{n-1} j_n} |1\rangle) \dots (|0\rangle + e^{2\pi i 0.j_1 \dots j_n} |1\rangle) \end{aligned} \quad (4.3)$$

我们定义

$$|\tilde{a}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + e^{2\pi i a} |1\rangle) \quad (4.4)$$

则公式4.3可以进一步简化为

$$\sum_{k=0}^{N-1} e^{2\pi i j k / N} |k\rangle = |\widetilde{0.j_n}\rangle |\widetilde{0.j_{n-1} j_n}\rangle \dots |\widetilde{0.j_1 \dots j_n}\rangle \quad (4.5)$$

下面, 我们讨论如何构造量子傅立叶变换 U_{QFT} 。令

$$r_k = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{2\pi i / 2^k} \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

并定义 $CR(l, k)$ 为控制- r_k 门，其中第 l 个比特和第 k 个比特分别为控制和受控比特。定义 $H(k)$ 为作用在第 k 个比特上的 Hadamard 门。我们首先对第一个比特施加 Hadamard 门和一系列控制旋转门，即

$$U_1 \equiv CR(n, 1)CR(n-1, 1) \cdots CR(2, 1)H(1) \quad (4.7)$$

可以证明

$$U_1|j\rangle = |0.\overline{j_1} \cdots j_n\rangle |j_2 \cdots j_n\rangle \quad (4.8)$$

在第二步，我们作用如下变换

$$U_2 \equiv CR(n, 2)CR(n-1, 2) \cdots CR(3, 2)H(2) \quad (4.9)$$

可以证明¹

$$U_2|j_2 \cdots j_n\rangle = |0.\overline{j_2} \cdots j_n\rangle |j_3 \cdots j_n\rangle \quad (4.10)$$

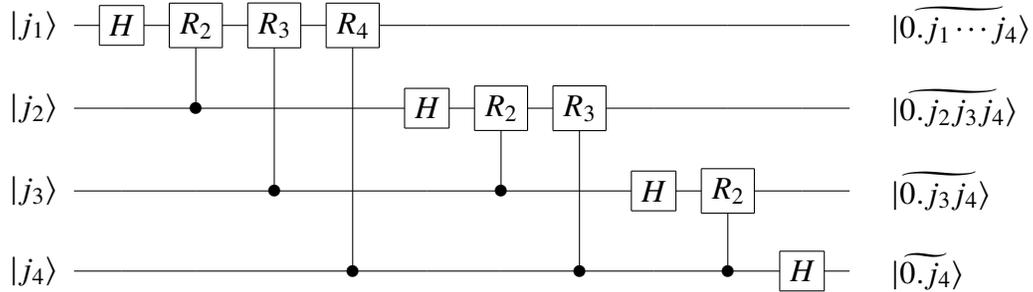
相似的，在第 m 步 ($m \leq n$) 我们作用

$$U_m \equiv CR(n, m)CR(n-1, m) \cdots CR(m+1, m)H(m) \quad (4.11)$$

第 n 步之后，量子态变为为

$$|0.\overline{j_1} \cdots j_{n-1} j_n\rangle |0.\overline{j_2} \cdots j_{n-1} j_n\rangle \cdots |0.\overline{j_n}\rangle \quad (4.12)$$

公式4.12对比公式4.3仅有顺序上的不同，它们可以通过一层 swap 门相互转换（或直接对指标进行重排）。以 $n=4$ 为例，量子傅立叶变换的线路如下



¹由于公式4.12没有作用在第一个比特上的量子门，故在表达式中将其略去。

量子傅立叶变换的第 m 步包含 $O(m)$ 层基础单比特和两比特门。因此，总线路深度为 $O(n^2)$ ，随比特数以多项式形式增长。与之对比，由于 $N = 2^n$ ，经典傅立叶变换的运行时间随 n 指数增长。从形式上看，量子傅立叶变换给出了“指数”的加速。但需要注意的是，量子傅立叶变换的输出是一个量子态，而非经典情况下的一个具体向量。当我们要真正读取某一个基矢 $|k\rangle$ 的振幅时，还需要进行额外的测量。如果需要得到傅立叶变换后的所有信息，我们需要重复指数次 U_{QFT} ，这将完全抹去相应的量子加速。但幸运的是，在实际应用中，我们很多时候并不需要傅立叶变换后的完整信息。量子傅立叶变换仅作为具体算法里的一个子程序被使用。事实证明，在一些重要的问题上，量子傅立叶变换作为子程序，依然可以带来非常可观的量子加速。一个典型的例子就是如下章节介绍的量子相位估计算法。

4.1.2 量子相位估计

我们假设量子态 $|\psi\rangle$ 是酉矩阵 U 的本征态，并满足

$$U|\psi\rangle = e^{i2\pi\phi}|\psi\rangle \quad (4.13)$$

量子相位估计 (quantum phase estimation) 的目标是给出对 ϕ 的精确估计。为方便讨论，我们假设 ϕ 可以由 d 位二进制小数精确表示，即 $\phi = 0.\phi_1\cdots\phi_d$ 。在介绍相位估计算法的量子线路之前，我们先考虑一个简化情形。我们假设引入一个处于量子态 $1/\sqrt{2}(|0\rangle + |1\rangle)$ 的辅助比特 A ，且 n 比特寄存器 B 处于量子态 $|\psi\rangle$ 。我们以 A 为控制比特，对 B 作控制- $U^{2^{t-1}}$ 操作，根据公式4.13，可以得到

$$\begin{aligned} & \left(|0\rangle\langle 0| \otimes I_n + |1\rangle\langle 1| \otimes U^{2^{t-1}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle) \right) |\psi\rangle \\ &= (|0\rangle + e^{2\pi i 2^{t-1} \phi} |1\rangle) |\psi\rangle \\ &= (|0\rangle + e^{2\pi i 0.\phi_1 \cdots \phi_d} |1\rangle) |\psi\rangle \\ &= |0.\phi_1 \cdots \phi_d\rangle |\psi\rangle \end{aligned} \quad (4.14)$$

第二个等式是由于 $\phi_t \in \{0,1\}$ 是二进制表示，第三个等式是根据定义4.4得到的。与量子傅立叶变换的定义对比，辅助比特恰好与公式4.5中第 t 个比特的量子态有相似的形式 (n, j 分别被替换为 d, ϕ)。因此，我们的思想是引入 d 个辅助比特，以第 t 个辅助比特作为控制位，对 $|\psi\rangle$ 作用控制 $U^{2^{t-1}}$ 操作。这样，辅助比特的量子态可以变为 ϕ 的傅立叶变换。由于量子傅立叶变换操作是酉变换，我们可以对其取逆，便可以还原出 ϕ 的值。具体而言，我们引入一个初态为 $|0^d\rangle$ 的寄存器 A 以及初态为 $|\psi\rangle$ 的寄存器 B 。我们先对寄存器 A 中的所有比特作用 H 门，得到量子态

$$[1/\sqrt{2}(|0\rangle+|1\rangle)]^{\otimes d} \quad (4.15)$$

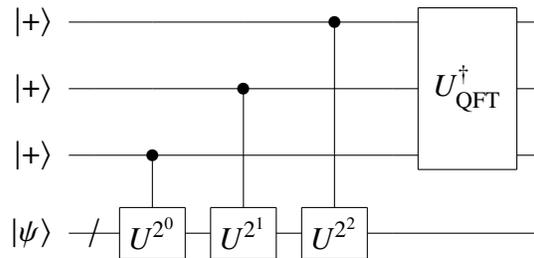
然后，以 A 中的第 t 个比特作为控制门，对寄存器 B 作用控制酉演化 $U^{2^{t-1}}$ 。系统量子态将变为

$$(|0.\overline{\phi_d}\rangle|0.\overline{\phi_{d-1}\phi_d}\rangle\cdots|0.\overline{\phi_1\cdots\phi_d}\rangle)_A|\psi\rangle_B \quad (4.16)$$

然后，我们执行逆傅立叶变换 U_{QFT}^\dagger ，便得到目标量子态 $|\phi\rangle_A|\psi\rangle_B$ 。上述过程总结为酉变换 U_{QPE} ，满足

$$U_{\text{QPE}}|0^d\rangle_A|\psi\rangle_B = |\phi\rangle_A|\psi\rangle_B \quad (4.17)$$

最后，对 A 寄存器进行测量便可以得到相位 ϕ 的值。以 $d=3$ 为例，量子相位估计的量子线路如下图所示。



将演化 U 看作黑盒，接下来，我们分析对 U 的总访问次数。控制 $U^{2^{t-1}}$ 共执行 2^{t-1} 次访问。当量子相位估计算法对 U 的总访问次数为 $\sum_{t=1}^d 2^{t-1} = O(2^d)$ 时，相位估计的精度为 $\varepsilon = 1/2^d$ 。因此，总访问次数与精度的依赖关系为 $O(\varepsilon^{-1})$ 。一般认为在理论极限情况下，量子测量所消耗的资源与精度呈倒数关系，这个倒数关系被称为“海森堡极限”。因此，量子相位估计达到了海森堡极限。

更一般的，当 ϕ 不能由若干位小数精确表示时，相位估计的线路依然适用。我们依然执行上述相位估计算法，得到寄存器 A 的测量结果为二进制小数 $\tilde{\phi}$ 。此时，输出 $\tilde{\phi}$ 将不再是确定的值，而是根据一定概率分布的一个随机二进制数。幸运的是， $\tilde{\phi}$ 将以高概率接近 ϕ ，且误差 $|\phi - \tilde{\phi}|$ 随着位数 d 的增加而迅速降低。假设我们的目标是以某一固定的概率，对 ϕ 估计精确到 d' 位小数字。那么可以证明，只需要取 $d = O(d')$ 就可以达到该理想精度。由于精度满足 $\varepsilon = 2^{-d'}$ ，对 U 的总访问次数与精度的关系依然为 $O(\varepsilon^{-1})$ 。

此外，我们上述的讨论都假设了初态是某一理想的本征态。这在实际应用中是较为严苛的。但事实上，量子相位估计对非本征态输入也同样适用。我们假设 $\{|\psi_j\rangle\}$ 为 U 所有的本征态，满足 $U|\psi_j\rangle = e^{i2\pi\phi_j}|\psi_j\rangle$ 。对于所有 $\{|\psi_j\rangle\}$ 可能的线性叠加形式，我们有

$$U_{\text{QPE}} \sum_{j=1} \alpha_j |0\rangle_A |\psi_j\rangle_B = \sum_j \alpha_j |\phi_j\rangle_A |\psi_j\rangle_B \quad (4.18)$$

换句话说，量子相位估计可以以 $|\alpha_j|^2$ 的概率，把输入量子态“投影”到本征态基矢 $|\psi_j\rangle$ 上，且输出对应的相位 ϕ_j 。该性质使得相位估计在基态制备等具体问题中都有重要的应用。

4.1.3 经典数据的量子编码

虽然量子算法的中间过程主要依赖量子线路，但在一般情况下，其输入和输出都是经典数据。因此，量子计算的第一个步是将目标问题对应的

经典数据进行编码。本节将介绍几种常用的编码方式。

量子随机存储器

量子随机存储器 (Quantum Random Access Memory) 简称 QRAM，是一类实现如下酉运算的过程

$$U_{\text{QRAM}}|j\rangle_A|0\rangle_B = |j\rangle_A|D_j\rangle_B \quad (4.19)$$

其中， A 为 n 比特的地址寄存器， $|j\rangle \equiv |j_1 j_2 \cdots j_n\rangle$ 表示待读取信息的 n 比特地址， B 为数据寄存器， $D_j \in \{0, 1\}$ 为被读取的经典数据。QRAM 的上述定义与经典存储器相似，唯一的区别是地址寄存器 A 允许处于不同 $|j\rangle$ 的叠加态，且公式 4.19 依然满足。量子随机存储器的物理实现有多种方案，本章将介绍一种较为经典的，基于二叉树的“桶队” (bucket brigade) 方案。该方案基于 $O(N)$ 个辅助比特，但线路深度仅为 $O(n)$ ，即仅需要 $O(n)$ 的时间复杂度就可以对指数多个经典数据进行相干编码。

量子随机存储器的硬件框架如图 4.1 所示，除了地址寄存器和数据寄存器，硬件结构还包括一个 $2n+1$ 层二叉树，其每个节点代表一个初始状态为 $|0\rangle$ 的量子比特。第 $2m-1$ 层共有 2^m 个量子比特，从左往右一次记为 $S_{m,k}$ 。第 $2m$ 层同样有 2^m 个量子比特，从左往右依次记为 $R_{m,k}$ 。

二叉树的每个叶子节点 $S_{n+1,j}$ 与一个单比特经典数据存储单元相连，其状态为 $D_j \in \{0, 1\}$ 。具体步骤包括扇入，编码和扇出三个步骤。在如下讨论中，我们假设初态为 $|j\rangle_A|0\rangle_B$ 。但需要注意的是，在真实应用中，数据寄存器的初态可以是不同 $|j\rangle_A$ 的线性叠加。

扇入步骤 我们依次将地址寄存器中的比特从其根节点输入二叉树中。地址寄存器的第一个比特 (记为 A_1 ，其量子态为 $|j_1\rangle$) 被“扇入”到二叉树的第二层。该层仅有一个比特，量子态变为 $|j_1\rangle$ 。第二个地址比特 A_2 的量子态被扇入到二叉树的第 4 层的第 j_1 个比特上。同样的， A_m 的量子态被扇入到第 $2m$ 层的第 2^{m-1} 个量子比特上。我们定义对第 m 个地址比特的扇入操

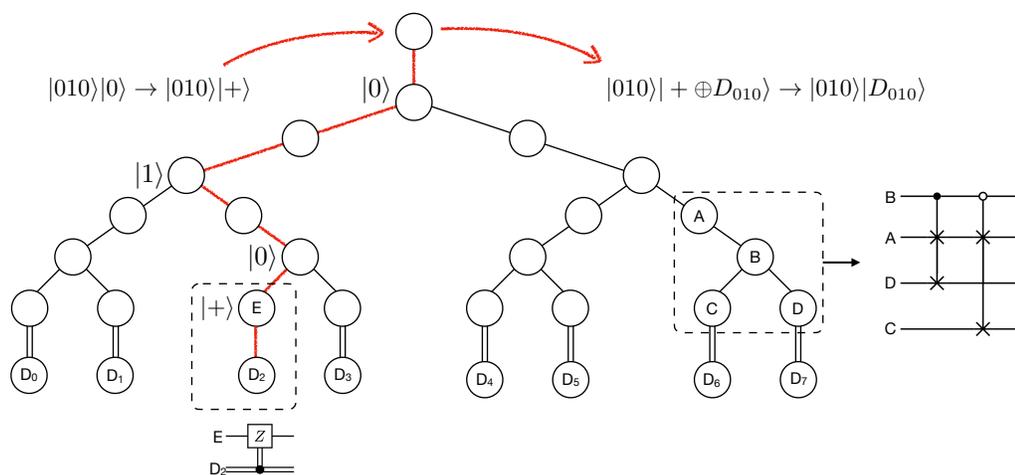


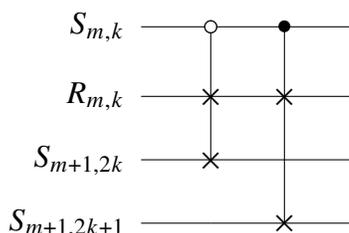
图 4.1: 量子随机存储器示意图，每个圆圈表示一个量子比特。在该例子中，地址寄存器和数据寄存器（未画出）初态分别为 $|010\rangle$ 和 $|0\rangle$ 。

作为 $\text{fanin}(m)$ 。当作用完 $\text{fanin}(n)$ 后，二叉树中的比特 $R_{m,j_{1:m-1}}$ ² 处在量子态 $|j_m\rangle$ 。地址寄存器和二叉树中其它节点则处在量子态 $|0\rangle$ 。

最后，我们进行数据寄存器的扇入，记为 $\text{fanin}(n+1)$ 。在此之前，我们先对数据寄存器作用 Hadamard 门，将它制备到量子态 $|+\rangle = 1/\sqrt{2}(|0\rangle + |1\rangle)$ 上。与上述步骤相似，通过 SWAP 门和一系列导航操作，我们可以将 $|+\rangle$ 扇入到二叉树的叶子节点 $S_{n+1,j}$ 上。

接下来，我们介绍 $\text{fanin}(m)$ 的实现方法。首先，我们定义如下“导航”操作

²我们定义 $j_{1:m-1} \equiv j_1 j_2 \cdots j_{m-1}$



记为 $\text{Route}_{m,k}$ 。当控制比特处于 $|0\rangle$ 时，输入比特与左输出比特交换；当控制比特处于 $|1\rangle$ 是，输入比特与右输出比特交换。我们先在 A_m 与 $R_{1,1}$ 之间作用 SWAP 门。通过 m 层的导航操作，量子态 $|j_m\rangle$ 可以被转移到比特 $S_{m,j_{1:m-1}}$ 上。最后再对比特 $S_{m,j_{1:m-1}}$ 和 $R_{m,j_{1:m-1}}$ 作用 SWAP 门，即完成了 $\text{fanin}(m)$ 的操作。

由于二叉树共有 n 层，如果我们等到第 $|j_{m-1}\rangle$ 完全落位才执行 $\text{fanin}(m)$ ，那么总线路深度为 $O(n^2)$ 。但我们有更高效的方法。具体做法是当第 $\text{fanin}(m-1)$ 执行完两层导航操作后，我们立刻输入下一位数据，即执行 $\text{fanin}(m)$ 。可以证明之后 $\text{fanin}(m)$ 和 $\text{fanin}(m-1)$ 中的操作依然不会相互影响，且总的线路深度为降低为 $O(n)$ 。

编码步骤 量子比特 $S_{n+1,j}$ 与第 j 个存储单元相连接。此时 $S_{n+1,j}$ 的状态为 $|+\rangle$ ，而其它叶子节点 $S_{n+1,j'}$ 依然处在状态 $|0\rangle$ 。如果 $D_j = 1$ ，我们对 $S_{n+1,j}$ 作用一个单比特 Z 门；如果 $D_j = 0$ ，我们不对 $S_{n+1,j}$ 作任何操作。前者 $S_{n+1,j}$ 的量子态会变为 $|-\rangle$ ，后者量子态依然处于状态 $|+\rangle$ 。

扇出步骤 该步骤是扇入步骤取逆。在该步骤结束后，二叉树和所有存储单元中的量子比特都回到状态 $|0\rangle$ ，并与地址、数据寄存器解纠缠。当 $D_j = 0$ 时，输出量子态为 $|j\rangle_A|+\rangle_B$ ；当 $D_j = 1$ 时，输出量子态为 $|j\rangle_A|-\rangle_B$ 。此时，我们再对数据寄存器作用一个单比特 H^\dagger 门，则最终输出的量子态为我们期望的 $|j\rangle_A|D_j\rangle_B$ 。

Algorithm.1和 Algorithm.2和给出量子随机存储器的桶队算法的具体线路构造。其中，我们定义了 $H(B)$ 为作用在数据寄存器上的 Hadamard 门，

$\text{SWAP}(A, B)$ 为比特 A, B 之间的 SWAP 操作, 以及 $Z(R_{n+1, j})$ 为作用在 $R_{n+1, j}$ 上的 Z 门。此外, 我们还定义了并行 SWAP 门

$$\text{PSWAP}_m = \prod_{k=1}^{2^m} \text{SWAP}(R_{m-1, k}, S_{m-1, k}) \quad (4.20)$$

并行导航操作

$$\text{PRoute}_m = \prod_{k=1}^{2^{m-1}} \text{Route}_{m, k} \quad (4.21)$$

以及并行单比特 Z 门 (仅 $D_k = 1$ 时作用于 $R_{n+1, k}$)

$$\text{PENCODE} = \prod_k D_k Z(R_{n+1, k}) \quad (4.22)$$

Algorithm 1 扇入操作 Fanin(m)

```

1: if  $m \neq n + 1$ :           # 地址寄存器的扇入
2:    $\text{SWAP}(A_m, S_{1,1})$ 
3: elseif  $m = n + 1$ :       # 数据寄存器的扇入
4:    $\text{SWAP}(B, S_{1,1})$ 
5: endif
6: for  $m' = 1 : m - 1$ 
7:   执行  $\text{PRoute}_{m'}$ 
8: endfor
9: if  $m \neq n + 1$ :
10:   $\text{PSWAP}_m$ 
11: endif

```

Algorithm 2 量子随机存储器

-
- 1: **输入:** 量子态 $\sum_j \alpha_j |j\rangle_A |0\rangle_B$, 经典数据 $\{D_j\}$
 - 2: **输出:** 量子态 $\sum_j \alpha_j |j\rangle_A |D_j\rangle_B$
 - 3: **过程:**
 - 4: 执行 $H(B)$
 - 5: **for** $m = 1 : n$
 - 6: 开始执行 $F_{\text{anin}}(m)$
 - 7: 等待 3 步
 - 8: **endfor**
 - 9: PENCODE
 - 10: **for** $m = 1 : n$
 - 11: 开始执行 $F_{\text{anin}}(n - m + 1)^\dagger$
 - 12: 等待 3 步
 - 13: **endfor**
 - 14: 执行 $H(B)$
-

酉矩阵选择操作

在真实应用中, 我们可能需要对更复杂的数据进行编码。例如, 在动力学模拟和基态求解问题中, 我们需要对一些简单酉矩阵进行编码和访问。此时, 我们需要对量子随机存储器进行推广。假设我们有一组“简单”的酉矩阵操作 $\{V_j\}$, 我们定义 $\{V_j\}$ 的“选择”操作

$$\text{Select}(V_j) = \sum_j |j\rangle\langle j| \otimes V_j \quad (4.23)$$

即当地址寄存器处于量子态 $|j\rangle$ 时, 我们对数据寄存器作用酉矩阵 V_j 。根据辅助比特的多少, 公式4.23有多种实现方案。接下来, 我们介绍一种与量子随机存储器相似的方法, 其需要的辅助比特个数依然为 $O(N)$ 。

酉矩阵选择操作满足 $\text{Select}(V_j)|j\rangle_A |\psi_j\rangle_B = |j\rangle_A V_j |\psi_j\rangle_B$ 其中地址寄存器和数据寄存器分别记为 A 和 B 。我们首先考虑 B 为单比特的情形。我们额

外引入一个初态为 $|1\rangle_P$ 的指针比特。系统整体初态为 $|j\rangle_A |\psi_j\rangle_B |1\rangle_P$ 。

算法的硬件结构如图4.2所示。与量子随机存储器的区别是二叉树层数增加了一层（共 $2n+2$ 层）。我们同样记第 $2m$ 层第 k 个比特为 $R_{m,k}$ ，第 $2m-1$ 层第 k 个比特为 $S_{m,k}$ 。我们的算法也包括扇入，编码和扇出三个步骤。

扇入步骤包括地址、数据和指针的扇入。地址扇入与 QRAM 相同。数据 $|\psi\rangle$ 的扇入则略有区别。我们无需对 $|\psi\rangle$ 做任何事先操作，且量子态 $|\psi\rangle$ 被转移到了比特 $R_{n,j}$ 上。最后，我们将指针扇入至 $S_{n,j}$ 。

在编码步骤，并行的单比特门 PENCODE 被替换为了并行的两比特控制旋转门。具体而言，我们定义如下以 $R_{n+1,j}$ 为控制位，以 $S_{n+1,j}$ 为受控位的两比特门

$$CV_j = |0\rangle_{R_{n+1,j}} \langle 0| \otimes I(S_{n+1,j}) + |1\rangle_{R_{n+1,j}} \langle 1| \otimes V_j(S_{n+1,j}) \quad (4.24)$$

我们执行的操作为 $PCV = \prod_{j=1}^{2^n} CV_j$ 。

我们在 Algorithm. 3和 Algorithm. 4中和给出了 $\text{Select}(V_j)$ 的伪代码实现。

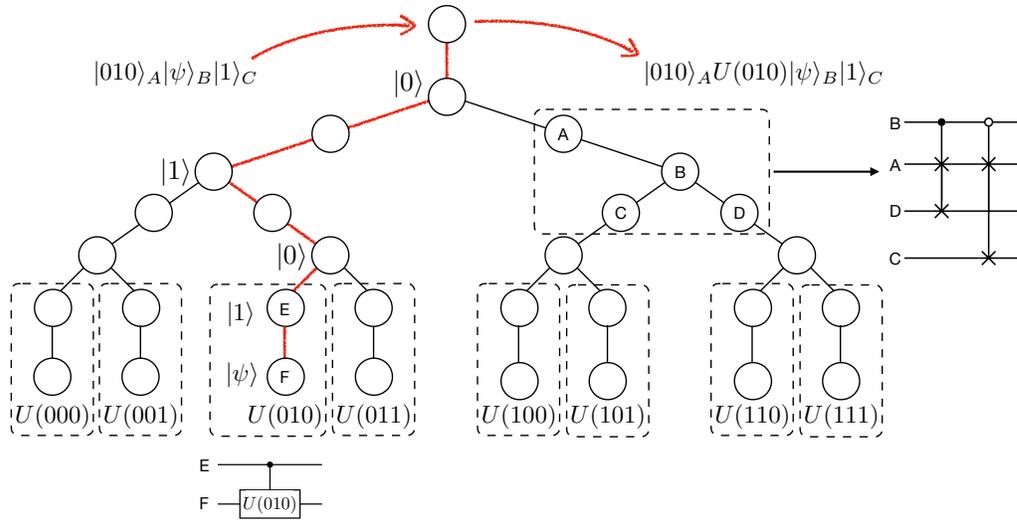


图 4.2: 酉矩阵选择操作示意图。每个圆圈表示一个量子比特, 地址, 数据和指针寄存器 (未画出) 初态分别为 $|010\rangle$, $|\psi\rangle$ 和 $|1\rangle$ 。

Algorithm 3 扇入操作 $\widetilde{\text{Fanin}}(m)$

```

1: if  $m \neq n + 1$ :           # 地址寄存器
2:   SWAP( $A_m, S_{1,1}$ )
3: elseif  $m = n + 1$ :       # 数据寄存器
4:   SWAP( $B, S_{1,1}$ )
5: elseif  $m = n + 2$ :     # 指针寄存器
6:   SWAP( $P, S_{1,1}$ )
7: endif
8: for  $m' = 1 : m - 1$ 
9:   执行  $\text{PRoute}_{m'}$ 
10: endfor
11: if  $m \neq n + 2$ :
12:   PSWAP $_m$ 
13: endif

```

Algorithm 4 Select(V_j)

-
- 1: **输入:** 量子态 $\sum_j \alpha_j |\psi\rangle_A |0\rangle_B$, 酉矩阵 $\{V_j\}$
 - 2: **输出:** 量子态 $\sum_j \alpha_j |j\rangle_A V_j |\psi\rangle_B$
 - 3: **过程:**
 - 4: **for** $m = 1 : n+2$
 - 5: 开始执行 $\widetilde{\text{Fanin}}(m)$
 - 6: 等待 3 步
 - 7: **endfor**
 - 8: 执行 PCV
 - 9: **for** $m = 1 : n+2$
 - 10: 开始执行 $\widetilde{\text{Fanin}}(n-m+1)^\dagger$
 - 11: 等待 3 步
 - 12: **endfor**
-

以上为 V_j 是单比特操作时 $\text{Select}(V_j)$ 的实现, 其线路深度与量子随机存储器都是 $O(n)$ 。但当 V_j 为多比特操作时, 线路会更加复杂。这里, 我们仅考虑一个在量子化学和多体问题中常用但简单但推广, 即 $V_j = \bigotimes_{k=1}^{\tilde{n}} \hat{\sigma}_{j,k}$ 是单比特泡利算符的张量积的情形, 其中 $\hat{\sigma}_{j,k} \in \{I, X, Y, Z\}$ 。我们定义 \tilde{n} -比特的系统数据寄存器中的第 k 个量子比特为 A_k 。我们串行的执行 \tilde{n} 次 Algorithm. 4。在第 k 次 Select 操作时, 以 A_k 为数据比特, 执行操作定义 $\text{Select}(\hat{\sigma}_{j,k})$ 。可以证明, 该过程可以实现整体的 $\text{Select}(V_j)$ 操作。

量子态制备

给定经典数据 $\psi = [\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_{N-1}]$, 其中 $N = 2^n$, 且 ψ 归一化, 量子态制备的目标是构造量子态 $|\psi\rangle = \sum_{j=0}^{N-1} \psi_j |j\rangle$ 。一般而言, 我们假设系统的初态是平庸的完全可分态 $|0\rangle^{\otimes n}$ 。则我们的目标可以表述为构造酉矩阵 U_{sp} , 满足

$$U_{\text{sp}} |0\rangle^{\otimes n} = |\psi\rangle \quad (4.25)$$

量子态制备的线路有多种构造方案。接下来，我们介绍一种最为经典的基于控制旋转门的实现方案。为了简化讨论，我们考虑实数目标量子态，即 ψ_j 为实数。向复数域的推广是自然且简单的。

算法共分为 n 个步骤。在第 l 步，我们获得一个 l 比特量子态

$$|\psi_l\rangle = \sum_{j=0}^{2^l-1} \psi_{l,j} |j\rangle \quad (4.26)$$

$\psi_{l,j}$ 有递归定义 $\psi_{l,j} = \sqrt{|\psi_{l+1,2j}|^2 + |\psi_{l+1,2j+1}|^2}$ ，以及 $\psi_{n,j} = \psi_j$ 。我们引入如下“均匀控制旋转门”

$$R_l = \sum_{j=0}^{2^l-1} |j\rangle\langle j| \otimes r_{l,j} \quad (4.27)$$

其中， $r_{l,j}$ 为单比特旋转门，并满足 $r_{l,j}|0\rangle = \psi_{l+1,2j}/\psi_{l,j}|0\rangle + \psi_{l+1,2j+1}/\psi_{l,j}|1\rangle$ 。事实上， R_l 等价于之前章节中的酉矩阵选择操作实现。4.1.3中的方法要求的辅助比特数较多，接下来，我们进一步介绍一种更直接的，基于多比特控制旋转的方案。

我们将 R_l 分解为 2^l 个多比特控制旋转 $R_l = \prod_{j=0}^{2^l-1} R_{l,j}$ ，其中

$$R_{l,j} = \sum_{j' \neq j} |j'\rangle\langle j'| \otimes I_2 + |j\rangle\langle j| \otimes r_{l,j} \quad (4.28)$$

$R_{l,j}$ 表示当且仅当控制位处于量子态 $|j\rangle$ 时，受控比特上被施加单比特门 $r_{l,j}$ 。容易证明

$$R_l |\psi_l\rangle |0\rangle = |\psi_{l+1}\rangle \quad (4.29)$$

因此，我们有

$$R_n \cdots R_2 R_1 |0\rangle^{\otimes n} = |\psi\rangle \quad (4.30)$$

上述基于控制旋转门的量子态制备思想最早由 Guilu Long, Sun Yang 和 Gover, Rudolph 分别在两篇文章中独立提出。公式4.28中的 $R_{l,j}$ 有不同的构造方式。作为一个例子，在 Algorithm 5中我们给出一种基于 $n-1$ 个辅助比特，线路深度为 $O(\log(n))$ 的方法。这里我们假设了 $\log_2(n)$ 为整数。其中控

制比特分别标记为 $Q_{0,0}, Q_{0,1}, \dots, Q_{0,n-1}$ 。其余的 $Q_{m,p}$ 都为辅助比特, 初态设置为 $|0\rangle$ 。目标比特标记为 T 。 $X(a)$ 表示作用在 a 上的非门; $\text{CCNOT}(a, b; c)$ 表示以 a, b 为控制位, c 为目标位的两比特控制非门; $\text{Controlled-}r_{l,j}(a; b)$ 表示以 a 为控制位, b 为目标为的控制 $r_{l,j}$ 门操作。

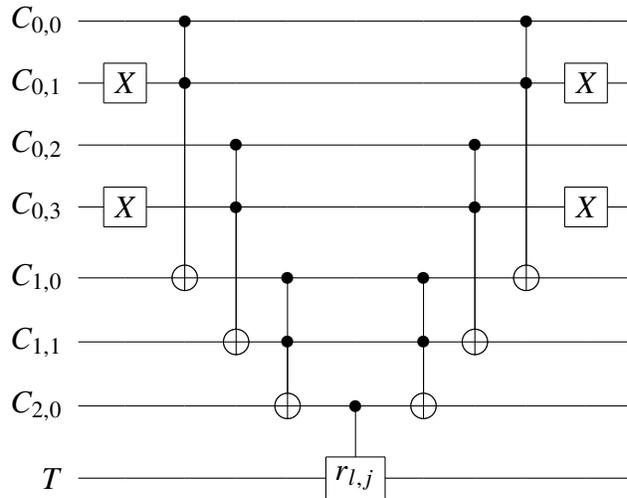
Algorithm 5

```

1: for  $k = 0 : n - 1$ 
2:   if  $j_k = 0$ :
3:      $X(Q_{0,k})$ 
4:   endif
5: endfor
6: for  $m = 1 : \log_2(n)$ :
7:   for  $p = 0 : n/2^m - 1$ :
8:      $\text{CCNOT}(Q_{m-1,2p}, Q_{m-1,2p+1} : Q_{m,p})$ 
9:   endfor
10: endfor
11:  $\text{Controlled-}r_{l,j}(Q_{\log_2(n),0}; T)$ 
12: for  $k = 0 : n - 1$ 
13:   if  $j_k = 0$ :
14:      $X(Q_{0,k})$ 
15:   endif
16: endfor
17: for  $m = 1 : \log_2(n)$ :
18:   for  $p = 0 : n/2^m - 1$ :
19:      $\text{CCNOT}(Q_{m-1,2p}, Q_{m-1,2p+1}; Q_{m,p})$ 
20:   endfor
21: endfor

```

以 $n = 4$, $j = 1010$ 为例, 其量子线路如下图所示。



基于上述多比特控制旋转门, 量子态制备的总量子门个数为 $O(Nn)$ 。我们可以优化 R_l 的构造以进一步降低量子门个数。然而 U_{sp} 的最优构造依然需要 $\Omega(N)$ 个基础单比特、两比特量子门。但幸运的是, 线路深度 (对应时间复杂度) 可以通过引入额外辅助量子比特进行很大程度的降低。例如在极限情况下, 如果引入 $O(N)$ 个辅助量子比特, 总线路深度可以降低为 $O(n)$ 。

4.1.4 块编码

“块编码”的主要目的是解决非酉变换的相关问题。量子线路由酉矩阵描述, 因此非酉变换是无法直接实现的。但我们可以通过引入辅助比特扩张希尔伯特空间, 进而将低维的非酉操作“嵌入”到高维的酉矩阵中。其中最为常用的技术就是“块编码”。具体而言, 给定一个一般矩阵 M , 满足 $\|M\| \leq 1$ ³, 如果酉矩阵 U 满足

$$U = \begin{pmatrix} M & * \\ * & * \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

³若普范数条件不满足, 但可以保证对于某一常数 α , 满足 $M \leq \alpha$ 。我们可以等效地对缩放后的矩阵 M/α 进行块编码, 以及后续的其他操作。

则称 U 是 M 的块编码，其中 $*$ 可以表示任意矩阵。在比特系统中，我们一般认为 M 为作用在 n 比特数据寄存器上的操作， U 为作用在 $(n+n_{\text{anc}})$ 比特的数据寄存器以及辅助寄存器上的操作，其中 n_{anc} 为辅助寄存器的比特数。用狄拉克符号表示，公式4.31等价于

$$\langle\langle 0^{n_{\text{anc}}} | \otimes I \rangle\rangle U(|0^{n_{\text{anc}}}\rangle \otimes I) = M \quad (4.32)$$

在量子化学的应用中，我们所处理的矩阵一般都有“酉矩阵线性叠加”的结构，即 Linear combination of unitaries (通常简称为 LCU)。具体而言，我们考虑形如

$$H = \sum_{p=1}^P \alpha_p u_p \quad (4.33)$$

的矩阵。其中， $\alpha_p > 0$ ， u_p 可以用量子线路高效构造的酉矩阵。我们一般取泡利串的形式，即 $u_p \in \{I, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}^{\otimes n}$ 。

接下来，我们将证明公式4.33的块编码可以通过量子态制备和酉矩阵选择操作实现。我们定义 $\alpha \equiv \sum_{p=1}^P \alpha_p$ ，以及

$$\text{Select}(u_p) = \sum_{p=1}^P |p\rangle\langle p| \otimes u_p \quad (4.34)$$

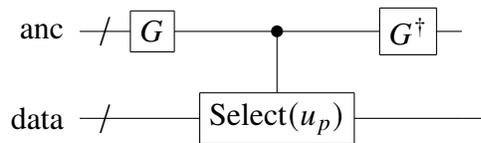
其中 $|p\rangle$ 为辅助寄存器的计算基矢， u_p 为作用在数据寄存器上的操作。此外，我们定义一个作用在辅助寄存器上的量子态制备操作 G ，满足

$$G|0 \cdots 0\rangle = \sum_{p=1}^P \sqrt{\alpha_p/\alpha} |p\rangle \quad (4.35)$$

令

$$U_{\text{LCU}} = (G^\dagger \otimes I) \text{Select}(u_p) (G \otimes I) \quad (4.36)$$

以及 $M = H/\alpha$ ，可以证明 U_{LCU} 满足公式4.32中的块编码定义，即 U_{LCU} 是矩阵 H/α 的块编码。 U_{LCU} 对应的量子线路入下图所示



其中 **anc** 和 **data** 分别表示辅助寄存器和数据寄存器。

概括而言, U_{LCU} 的实现至少需要 $\Omega(nP)$ 个基础单比特、两比特量子门。在4.1.3和4.1.3中, 我们分别针对 $\text{Select}(u_p)$ 和量子态制备介绍了一种实现方案。但在具体应用中, 我们也可以根据空间资源 (即辅助比特数量) 的大小, 采取不同的实现方案以优化总线路深度。

4.1.5 量子振幅放大

假设我们的目标是对任意给定初态 $|\psi\rangle$ 作酉变换 $|\psi\rangle \rightarrow V|\psi\rangle$, 且我们可以构造矩阵 $\sqrt{p}V$ (其中 p 为正数) 的块编码 U , 满足关系式 ($\langle 0|_{\text{anc}} \otimes I_n$) $U(|0\rangle_{\text{anc}} \otimes I_n) = \sqrt{p}V$ 。那么我们可以通过后选择方法, 等效地模拟上述变换。具体而言, 我们考虑初态 $|0\rangle_{\text{anc}}|\psi\rangle$, 作用 U 之后的量子态变为

$$\sqrt{p}|0\rangle_{\text{anc}}V|\psi\rangle + \sqrt{1-p}|\Phi^\perp\rangle \quad (4.37)$$

我们定义投影算符 $\Pi = |0\rangle_{\text{anc}}\langle 0| \otimes I_n$, 其中 I_n 为 n 比特单位矩阵。根据块编码的性质, 可以证明 $\Pi|\Phi^\perp\rangle = 0$, 即 $|\Phi^\perp\rangle$ 在 Π 作用下的投影成功概率为 0。因此, 我们可以将公式4.37投影到 Π 上, 投影成功时, 我们可以得到目标末态 $V|\psi\rangle$ 。上述投影成功的概率为 p , 因此为了获得目标演化, 总共需要重复 $O(p^{-1})$ 次上述操作。然而, 由于量子力学特有的相干性质, 我们可以构造简单的量子线路, 极大地提升投影成功的概率。

我们定义 $\theta \equiv \arcsin(\sqrt{p})$, $|\Phi\rangle \equiv |0\rangle_{\text{anc}}V|\psi\rangle$ 以及 $|\Psi\rangle \equiv |0\rangle_{\text{anc}}|\psi\rangle$ 。则 U 可以等效为二维子空间中的旋转

$$U|\Psi\rangle = \sin(\theta)|\Phi\rangle + \cos(\theta)|\Phi^\perp\rangle \quad (4.38)$$

相应的, 我们可以定义 $|\Psi^\perp\rangle$ 为满足如下条件的量子态

$$U|\Psi^\perp\rangle = \cos(\theta)|\Phi\rangle - \sin(\theta)|\Phi^\perp\rangle \quad (4.39)$$

不难证明 $\langle \Psi^\perp | \Psi \rangle = 0$ 且 $\Pi|\Psi^\perp\rangle = 0$ 。因此, 我们容易得到

$$U^\dagger|\Phi\rangle = \sin(\theta)|\Psi\rangle + \cos(\theta)|\Psi^\perp\rangle \quad (4.40)$$

$$U^\dagger|\Phi^\perp\rangle = \cos(\theta)|\Psi\rangle - \sin(\theta)|\Psi^\perp\rangle \quad (4.41)$$

习题 4.1. 根据公式4.38-4.41, 给出 U 在子空间 $\{|\Phi\rangle, |\Phi^\perp\rangle\}$ 中的矩阵表达式。

接下来, 我们可以定义反射操作 $R \equiv 2\Pi - I_{n+n_{\text{anc}}}$, 以及 $S \equiv -URU^\dagger R$, 并进一步证明

$$S|\Phi\rangle = \cos(2\theta)|\Phi\rangle - \sin(2\theta)|\Phi^\perp\rangle \quad (4.42)$$

$$S|\Phi^\perp\rangle = \sin(2\theta)|\Phi\rangle + \cos(2\theta)|\Phi^\perp\rangle \quad (4.43)$$

在子空间 $\{|\Phi\rangle, |\Phi^\perp\rangle\}$ 中, S 对应一个 2θ 角度的旋转, 即

$$S = \begin{pmatrix} \cos(2\theta) & \sin(2\theta) \\ -\sin(2\theta) & \cos(2\theta) \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

因此, 我们有

$$S^l U |\Psi\rangle = \sin((2l+1)\theta)|\Phi\rangle + \cos((2l+1)\theta)|\Phi^\perp\rangle \quad (4.45)$$

可见, 通过重复操作 S , 可以放大 $|\Phi\rangle$ 的振幅。当 $p \ll 1$ 时, 我们有 $\theta \sim \sqrt{p}$ 。因此, 可以取 $l = O(1/\sqrt{p})$, 此时 $|\Phi\rangle$ 的振幅被放大为 $O(1)$ 量级。我们最后通过对辅助比特的测量进行后选择 (投影到量子态 $|0\rangle_{\text{anc}}$), 便可以以常数的成功概率得到目标末态 $V|\psi\rangle$ 。换句话说, 实现 $|\psi\rangle \rightarrow V|\psi\rangle$ 总共需要 $O(1/\sqrt{p})$ 次对 U 的访问以及额外的基础量子门。如果我们采取最普通的方法, 即每作用一次 U 就进行一次后选择操作, 重复直至成功, 则总复杂度为成功概率的倒数, 即 $O(1/p)$ 。可见, 量子振幅放大提供了“根号加速”。在后续章节中, 我们还将讨论它在动力学演化中的应用。

4.1.6 量子信号处理

量子信号处理是一类具有普适性的量子算法框架, 由 Guanhao Low 等在 17 年提出。对于给定 n 比特厄米矩阵 M , 其目标是实现变换 $M \rightarrow f(M)$ 。其中, $f(\cdot)$ 表示某目标函数。例如, 对于动力学模拟问题, 我们的目标是实现演化 e^{-iMt} , 此时 $f(M) = e^{-iMt}$ 。另一个例子是对基态能量的估计问题,

我们也可令 $f()$ 逼近合适的界跃函数，从而判断 M 是否大于某个阈值。进一步结合二分法，我们可以实现最优的基态能量估算算法。本节将主要介绍量子信号处理算法的基本思想。具体应用将在后续章节详细讨论。

我们首先从单比特情形开始。对于任意 $a \in [-1, 1]$ ，我们考虑信号操作

$$w(a) = \begin{pmatrix} a & -\sqrt{1-a^2} \\ \sqrt{1-a^2} & a \end{pmatrix} \quad (4.46)$$

以及信号处理操作

$$s(\phi) = \begin{pmatrix} e^{-i\phi} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

给定一组相位 $\phi = (\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_d)$ ，量子信号处理定义为如下酉矩阵线路

$$u(\phi, a) = s(\phi_d)w(a)s(\phi_{d-1})w(a)\cdots w(a)s(\phi_0) \quad (4.48)$$

我们称 a 为信号输入，并定义 $P(a) \equiv \langle 0|u(\phi)|0\rangle$ （即矩阵第一行第一列的元素）为信号输出。

习题 4.2. 给出 $\phi = (0, 0)$ ， $\phi = (0, 0, 0)$ ，以及 $\phi = (0, 0, 0, 0)$ 时 $P(a)$ 的函数表达式。

事实上， $u(\phi, a)$ 有非常强大的表达能力，在很弱的限制下，信号输出 $P(a)$ 可以表示任意 d 阶多项式。具体而言，我们有如下定理

量子信号处理定理： 对任意 $a \in [-1, 1]$ ，以及满足如下条件的任意函数 f ：

- (1) f 为小于等于 d 阶的多项式，
- (2) 若 d 为偶数，则 f 为偶函数；若 d 为奇数，则 f 为奇函数
- (3) $|P|^2 \leq 1$

存在一组 $\phi = (\phi_d, \phi_{d-1}, \dots, \phi_0)$ ，使得 $P(a) = f(a)$ 被满足。

接下来，我们把上述结论推广到矩阵情形。不失一般性，我们假设 M 的谱

分解为

$$M = \sum_{\lambda} \lambda |\lambda\rangle\langle\lambda| \quad (4.49)$$

满足 $|\lambda| \leq 1$ ，其中本征向量 $\{|\lambda\rangle\}$ 为一组正交归一的基矢。我们引入 n_{anc} 个辅助比特，并假设可以高效构造 M 的 $n+n_{\text{anc}}$ 比特块编码矩阵

$$W = \begin{pmatrix} M & * \\ * & * \end{pmatrix} \quad (4.50)$$

定义 $|G\rangle = |0^{n_{\text{anc}}}\rangle$ ， W 满足

$$(\langle G| \otimes I_n) W (|G\rangle \otimes I_n) = M \quad (4.51)$$

接下来，我们将证明在与 $|\lambda\rangle$ 相关的二维子空间中，操作 W 等价为一系列 $SU(2)$ 旋转的直和。具体而言，我们定义 $|G_{\lambda}\rangle \equiv |G\rangle|\lambda\rangle$ ， W 满足

$$W|G_{\lambda}\rangle = \lambda|G_{\lambda}\rangle + \sqrt{1-|\lambda|^2}|G_{\lambda}^{\perp}\rangle \quad (4.52)$$

其中， $|G_{\lambda}^{\perp}\rangle$ 是与 $|G_{\lambda}\rangle = \frac{(W-\lambda)|G_{\lambda}\rangle}{\sqrt{1-|\lambda|^2}}$ 正交的基矢，满足

$$(\langle G| \otimes I_n) |G_{\lambda}^{\perp}\rangle = 0 \quad (4.53)$$

习题 4.3. 证明对于不同的本征向量 $|\lambda_j\rangle, |\lambda_k\rangle$ ，以下基矢 $\{|G_{\lambda_j}\rangle, |G_{\lambda_k}\rangle, |G_{\lambda_j}^{\perp}\rangle, |G_{\lambda_k}^{\perp}\rangle\}$ 两两正交。

习题 4.4. 证明在 $\{|G_{\lambda}\rangle, |G_{\lambda}^{\perp}\rangle\}$ 张成的二能级子空间中， W 的作用等价如下绕 Y 轴的旋转操作

$$\begin{pmatrix} \lambda & -\sqrt{1-|\lambda|^2} \\ \sqrt{1-|\lambda|^2} & \lambda \end{pmatrix} \equiv R_y(2\theta_{\lambda}) \quad (4.54)$$

其中， $\theta_{\lambda} \equiv \arccos(\lambda)$ 。

根据上述两个习题的结论，在所有 $|G_\lambda\rangle$ 和 $|G_\lambda^\perp\rangle$ 张成的子空间中， U 可以被写成如下若干个单比特旋转的直和形式

$$W = \bigoplus_{\lambda} \begin{pmatrix} \lambda & -\sqrt{1-|\lambda|^2} \\ \sqrt{1-|\lambda|^2} & \lambda \end{pmatrix}_{\lambda} = \bigoplus_{\lambda} R_y(2\theta_\lambda) \quad (4.55)$$

其中 λ 表示该矩阵作用在 $\{|G_\lambda\rangle, |G_\lambda^\perp\rangle\}$ 张成的子空间中。可以看出， W 与 $w(a)$ 具有对应关系。接下来，我们引入与相位操作 $s(\phi)$ 相对应的矩阵操作。我们定义

$$S(\phi) = (e^{-i\phi}|G\rangle\langle G| + I_{\text{anc}}) \otimes I_n \quad (4.56)$$

为以态 $|G\rangle$ 轴的部分反射操作。

与矩阵 W 相似，在所有 $|G_\lambda\rangle$ 和 $|G_\lambda^\perp\rangle$ 张成的子空间中， $S(\phi)$ 满足

$$S(\phi) = \bigoplus_{\lambda} \begin{pmatrix} e^{-i\phi} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_{\lambda} \quad (4.57)$$

因此，一系列的 W 和 $S(\phi)$ 交替的操作都可以看作是许多独立的两比特操作的直和。定义 $\boldsymbol{\phi} = (\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_d)$ ，与单比特情形相似，我们定义

$$U = S(\phi_d)WS(\phi_{d-1})W \cdots WS(\phi_0) \quad (4.58)$$

则 U 具有如下形式

$$\begin{aligned} U &= \bigoplus_{\lambda} \begin{pmatrix} e^{-i\phi_d} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_{\lambda} \begin{pmatrix} \lambda & -\sqrt{1-|\lambda|^2} \\ \sqrt{1-|\lambda|^2} & \lambda \end{pmatrix}_{\lambda} \begin{pmatrix} e^{-i\phi_{d-1}} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_{\lambda} \cdots \\ &= \bigoplus_{\lambda} [s(\phi_d)w(\lambda)s(\phi_d)w(\lambda) \cdots w(\lambda)s(\phi_0)]_{\lambda} \\ &= \bigoplus_{\lambda} [u(\boldsymbol{\phi}, \lambda)]_{\lambda} \end{aligned} \quad (4.59)$$

其中， $[\cdot]_{\lambda}$ 表示该操作作用在 $\{|G_\lambda\rangle, |G_\lambda^\perp\rangle\}$ 张成的子空间上。根据 $|G_\lambda\rangle = |G\rangle|\lambda\rangle$ ，我们有 $\langle G| \otimes I_n |G_\lambda\rangle = |\lambda\rangle$ 。结合公式4.53，我们可以得到

$$(\langle G| \otimes I_n) [u(\boldsymbol{\phi}, \lambda)]_{\lambda} (|G\rangle \otimes I_n) = P(\lambda)|\lambda\rangle\langle\lambda| \quad (4.60)$$

其中 $P(\lambda)$ 是矩阵 $u(\phi, \lambda)$ 第一行第一列的元素。因此, 对于矩阵 U 整体, 我们有

$$(\langle G| \otimes I_n)U(|G\rangle \otimes I_n) = \sum_{\lambda} P(\lambda)|\lambda\rangle\langle\lambda| = P(M) \quad (4.61)$$

即 U 是 $P(M)$ 的块编码。作为总结, 量子信号处理的矩阵形式可以被表示为如下定理。

量子信号处理定理 (矩阵形式): 给定厄米矩阵 M , 其谱范数 $\|M\| \leq 1$ 。对满足如下条件的多项式函数 P :

- (1) P 为小于等于 d 阶的多项式
- (2) 若 d 为偶数, 则 P 为偶函数; 若 d 为奇数, 则 P 为奇函数
- (3) 对于任意 $a \in [-1, 1]$, 满足 $|P(a)|^2 \leq 1$

存在一组 $\phi = (\phi_d, \phi_{d-1}, \dots, \phi_0)$, 使得

$$U = \begin{pmatrix} P(x) & * \\ * & * \end{pmatrix} \quad (4.62)$$

4.2 动力学模拟算法

在量子化学中, 系统哈密顿量一般可以编码为如下形式

$$H = \sum_{l=1}^L H_l \quad (4.63)$$

其中 H_l 是一些 n 比特的局域哈密顿量 (Local Hamiltonian)。这里的 H_l 总可以表示为如下形式

$$H_l = \alpha_l \hat{\sigma}_l \quad (4.64)$$

其中 $\alpha_l > 0$, 是电子积分组合而成的系数, n 比特操作 $\hat{\sigma}_l \in \{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, I\}^{\otimes n}$ 是泡利算符的直积 (泡利串)。公式4.63可以表示量子化学中的绝大部分研

究对象。我们只需将电子哈密顿量通过之前章节中的 Jordan-Wigner 等方式进行编码，便可以得到该形式的哈密顿量。

根据量子力学的基本原理，给定哈密顿量 $H(t)$ 和初始量子态 $|\psi(0)\rangle$ ， t 时刻的量子态满足薛定谔方程

$$\partial_t |\psi(t)\rangle = -iH(t)|\psi(t)\rangle \quad (4.65)$$

首先考虑简单的非含时哈密顿量，即 $H(t) = H$ 。 t 时刻的量子态可以被表示为 $|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle$ ，其中演化酉矩阵为

$$U(t) = e^{-iHt} \quad (4.66)$$

我们的目标是基于单、双比特量子门，构造演化酉矩阵 $U(t)$ 对应的量子线路。当不引起歧义时，我们可以简化表示 $U \equiv U(t)$ 。一般而言， U 是一个包含了多体纠缠的复杂演化，直接构造十分困难。一种可行的思路是将其分解为若干简单的模块，对理想的演化矩阵 U 进行近似。接下来，我们将介绍几种常用的动力学模拟算法。

4.2.1 Trotter-Suzuki 分解

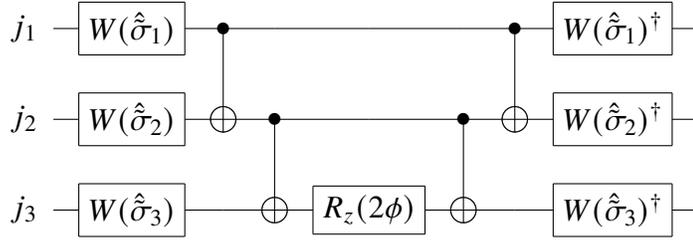
泡利串具有简单的结构，其对应的指数形式 $e^{-i\phi\hat{\sigma}_l}$ 可以通过简单的量子线路高效构造。具体而言，我们考虑形如。如下习题为三比特系统的例子。

习题： 我们定义矩阵

$$W(X) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad W(Y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{pmatrix}, \quad W(Z) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.67)$$

给定泡利串 $\hat{\sigma} = \tilde{\sigma}_1 \otimes \tilde{\sigma}_2 \otimes \tilde{\sigma}_3$ ，其中 $\tilde{\sigma}_j$ 为单比特泡利矩阵。证明如下量子线

路



等价于酉演化 $e^{-i\phi\hat{\sigma}}$ 。

该习题的思想可以推广到任意 n 比特情形。对于 n 比特泡利串对应的演化，我们可以通过深度为 $O(n)$ 的量子线路模拟其动力学演化。

Trotter-Suzuki 分解的思想是将 e^{-iHt} 分解为若干 $e^{-iH_l\Delta t_l}$ 的乘积。后者等价于 $e^{-i\phi\hat{\sigma}}$ ，其中 ϕ 与 $\hat{\sigma}$ 分别对应 $\alpha_l\Delta t_l$ 和 $\hat{\sigma}_l$ 。我们首先考虑最简单的二分量情形，即 $H = H_0 + H_1$ 。需要注意的是 H_0 与 H_1 一般情况下并不对易，即 $[H_0, H_1] \neq 0$ 。因此 $e^{-iHt} \neq e^{-iH_0t}e^{-iH_1t}$ 。然而，在演化时间无穷小的极限下，上式的左右两边趋于相等。进一步的，我们可以把总演化时间拆分为 r 份，每一份的长度为 $\Delta t = t/r$ 。可以证明

$$e^{-iHt} = \lim_{r \rightarrow \infty} (e^{-iH_0t/r} e^{-iH_1t/r})^r \quad (4.68)$$

在实际情况下，拆分段数 r 只能取有限值，因此我们只能对理想演化进行近似。下面，我们将讨论精度与各参数间的依赖关系。首先考虑一个短时 Δt 的演化。根据泰勒展开，有

$$e^{-iH\Delta t} = I - iH\Delta t + \frac{1}{2}(-iH\Delta t)^2 + O(\Delta t^3) \quad (4.69)$$

相似的，我们定义 $\tilde{U} = e^{-iH_0\Delta t} e^{-iH_1\Delta t}$ 。将两个指数分别并截断到二阶，可以得到

$$\tilde{U} = I - i(H_0 + H_1)\Delta t - \frac{1}{2}(H_0^2 + H_1^2)\Delta t^2 - H_0H_1\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (4.70)$$

对比公式4.69和4.70，我们发现零阶和一阶项可以相互抵消，因此我们有

$$\|e^{-iH\Delta t} - \tilde{U}\| = O(\Delta t^2) \quad (4.71)$$

对于长时间演化，我们有相似的结果，即

$$\|e^{-iHt} - (e^{-iH_0t/r} e^{-iH_1t/r})^r\| = O(\Delta t^2 r) = O(t^2/r) \quad (4.72)$$

上述结论可以推广到一般情形。具体而言，对于公式4.63 $L > 2$ 时，我们定义

$$\mathcal{S}_1(\Delta t) = e^{-iH_0\Delta t} e^{-iH_1\Delta t} \dots e^{-iH_L\Delta t} \quad (4.73)$$

为一阶 Trotter 展开。理想的演化可以由 $[\mathcal{S}_1(t/r)]^r$ 近似，其精度满足

$$\|U - [\mathcal{S}_1(t/r)]^r\| = O\left(\frac{(Lt)^2}{r}\right) \quad (4.74)$$

上式给出了一个模拟动力学过程的有效算法。然而，为了达到常数的精度，我们要求 $r = O(t^2)$ 。换句话说，为了模拟实际时长为 t 的动力学演化，我们需要的总模拟时长为 $O(t^2)$ 。

紧接着的问题是，是否存在更加高效的模拟方式，使得模拟时长能进一步降低？事实上，通过合理的优化每个子演化 $e^{-iH_i\Delta t}$ 的顺序，我们可以进一步消去公式4.69中的二阶小量，进而提高模拟精度以及模拟效率。仍然先以 $L = 2$ 为例，考虑如下操作

$$\tilde{U} = e^{-iH_0\Delta t/2} e^{-iH_1\Delta t} e^{-iH_0\Delta t/2} \quad (4.75)$$

将每一个指数作泰勒展开并保留到 2 阶，可以得到

$$\tilde{U} = I - iH\Delta t + \frac{1}{2}(-iH\Delta t)^2 + O(\Delta t^3) \quad (4.76)$$

与公式4.69对比，二阶相互抵消，因此有

$$\|e^{-iH\Delta t} - \tilde{U}\| = O(\Delta t^3) \quad (4.77)$$

同样，对于一般 $L > 2$ 的情况，我们可以定义⁴

$$\mathcal{S}_2(\Delta t) = \prod_{j=1}^L e^{-iH_j\Delta t/2} \prod_{j=L}^1 e^{-iH_j\Delta t/2} \quad (4.78)$$

⁴对于任意整数 $L > 1$ ，约定 $\prod_{j=1}^L f_j = f_L \dots f_2 f_1$ ，以及 $\prod_{j=L}^1 f_j = f_1 f_2 \dots f_L$ 。

上述二阶 Trotter-Suzuki 分解的误差满足

$$\|U - [\mathcal{S}_2(t/r)]^r\| = O\left(\frac{(Lt)^3}{r^2}\right) \quad (4.79)$$

相同的思路可以推广到任意高阶的情况。 $2k$ 阶 Trotter-Suzuki 分解可以完全消除不高于 $2k$ 阶的误差，我们通过常数个 $2k$ 阶近似的合理的组合，可以进一步消除所有 $\leq 2k+2$ 阶的误差。具体而言，对于 $k > 2$ ，我们递归地定义 $2k$ 阶 Trotter-Suzuki 分解为如下表达式

$$\mathcal{S}_{2k}(\Delta t) = \mathcal{S}_{2k-2}(p_k \Delta t)^2 \mathcal{S}_{2k-2}((1-4p_k)\Delta t) \mathcal{S}_{2k-2}(p_k \Delta t)^2 \quad (4.80)$$

其中， $p_k = 1/(4-4^{1/(2k-1)})$ 。其模拟精度满足

$$\|U - [\mathcal{S}_2(t/r)]^r\| = O\left(\frac{(L\Delta t)^{2k+1}}{r^{2k}}\right) \quad (4.81)$$

为达到固定常数的误差，拆分段数 r 与 t 的依赖关系满足

$$r = O(t^{(2k+1)/2k}) \quad (4.82)$$

当 k 增加时， r 与 t 的依赖关系趋近于（但不等于）线性。需要注意的是，公式4.81所描述的是参数趋于无穷大时的渐进依赖关系。对于给定问题，最优的阶数 k 是有限的，且依赖于具体的哈密顿量形式和时间 t 等参数。另外，公式4.81仅代表了 Trotter-Suzuki 分解误差在最坏情况下的误差。在实际应用中，算法的渐进表现可能远好于该上界。一个最为典型的情形是当 H_l 全都相互对易时，一阶的 Trotter 分解模拟本身就没有误差。除了 H_l 之间的对易性质之外，待测力学量的局域性，演化的具体初态，演化过程的纠缠性质等都对模拟精度有影响。

4.2.2 随机线路编译器

无论是对一阶还是高阶 Trotter-Suzuki 分解，量子门的个数都随哈密顿量的分量数 L 至少呈多项式形式增长。但是，在量子化学应用中，哈密顿

量的总项数有可能非常大，但其中绝大部分的分量的贡献极小。然而，在 Trotter-Suzuki 分解中，无论 α_l 的大小，每个分量 H_l 项对模拟过程的资源消耗贡献都是相同的。一个自然的问题是，我们能否够构造一个动力学演化算法，使得 α_l 越小的项对总资源消耗的贡献约小，以此进一步降低算法复杂度。上述目标可以通过 Campbell 提出的随机线路编译器实现。该算法可以消除算法复杂度对 L 的显式依赖，取而代之的是哈密顿量的总强度。

与上一章节的处理方式相似，我们将总演化时长 t 等分为 r 份，并定义步长 $\Delta t = t/r$ (r 的具体取值将在后续讨论)。随机线路编译器的思想非常简单。考虑哈密顿量的每个分量可以表示为 $H_l = \alpha_l \hat{\sigma}_l$ 。在每一步 Δt 时长的动力学模拟中，我们以每个分量的强度 α_l 为权重，对 $\hat{\sigma}_l$ 进行采样，并只执行该分量的演化。算法步骤具体如下：

步骤 1: 以概率 α_l/α 作用酉演化 $e^{-i\hat{\sigma}_l\alpha\Delta t}$

步骤 2: 对步骤 1 重复 r 次

每一个 Δt 时长的模拟都是概率性的，因此，该过程可以由如下量子信道描述

$$\mathcal{E}(\rho) = \sum_{l=1}^L \frac{\alpha_l}{\alpha} e^{-i\hat{\sigma}_l\alpha\Delta t} \rho e^{i\hat{\sigma}_l\alpha\Delta t} \quad (4.83)$$

其中， ρ 为该步骤初始的量子态密度矩阵。为讨论该算法的精度，我们对上式进行泰勒展开并保留到一阶，得到

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\rho, \Delta t) &= \rho + i \sum_{l=1}^L \alpha_l \Delta t (H_l \rho - \rho H_l) + O(\Delta t^2) \\ &= \rho + i \Delta t [H, \rho] + O(\Delta t^2) \end{aligned} \quad (4.84)$$

对于 Δt 时长的理想演化，其对应的量子信道一阶展开为

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(\rho, \Delta t) &= e^{-iH\Delta t} \rho e^{iH\Delta t} \\ &= \rho + i \Delta t [H, \rho] + O(\Delta t^2) \end{aligned} \quad (4.85)$$

可见，随机线路编译器与理想演化至少在零阶和一阶项上符合。当 Δt 足够小，即 r 足够大时，我们可以达到目标精度。具体的，我们可以证明 \square

$$\|\mathcal{E}(\rho, \Delta t) - \mathcal{U}(\rho, \Delta t)\| \lesssim 2\alpha^2 \Delta t^2 \quad (4.86)$$

对总演化的模拟就是对公式4.83 重复执行 r 次，记为 $\mathcal{E}(\rho, \Delta t)^{or}$ 。其精度满足

$$\|\mathcal{E}(\rho, \Delta t)^{or} - \mathcal{U}(\rho, t)\| = O(2\alpha^2 \Delta t^2 r) \quad (4.87)$$

为了达到给定的总目标精度 ϵ ，我们可以设

$$r = \lceil 2\alpha^2 t^2 / \epsilon \rceil \quad (4.88)$$

随机编译器的优势是其线路复杂度只与演化时间 t 和哈密顿量的系数求和 α 相关，并不显式依赖于 L 。当哈密顿量的项数很多，但绝大部分的系数都很小时，该方法具有明显优势。然而，由于该算法依赖经典随机采样，其总步骤数 r 与时间和精度的渐进依赖关系仅与一阶 Trotter 方法相同，逊于高阶 Trotter-Suzuki 分解。因此，在时间 t 和精度要求较高时，高阶 Trotter-Suzuki 方法依然是更高效的选择。

以上介绍的动力学模拟算法都无需引入辅助比特，对模拟器中比特的连接性要求也较低，因此实现起来较为简单。我们期望在含噪声量子设备或早期的容错量子设备中，上述算法有较为合适的应用。但是，上述算法的线路复杂度4.82, 4.88依然未能达到理论最优极限。当我们拥有一台较为理想的量子设备。一个自然的问题是，假如我们的量子设备能够实现理想的全连接量子门，并允许一定数量的辅助比特，是否能构造出更高效的动力学模拟算法？答案是肯定的，接下来，我们将介绍两种基于块编码的动力学演化算法。在渐进情况下，它们的线路复杂度较上述算法有指数提升（考虑对误差 ϵ 的依赖）。

4.2.3 基于泰勒展开的动力学模拟

我们介绍的第一个算法是基于截断的泰勒展开来实现的。首先考虑一个时长为 Δt 的短时演化，并对其演化矩阵作泰勒展开。

$$e^{-iH\Delta t} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (-iH\Delta t)^k \quad (4.89)$$

将公式4.89截断至 K 阶，并考虑 H 的泡利串分解，可以得到 U 的如下近似

$$\tilde{U}(K) = \sum_{k=0}^K \frac{(-i\Delta t)^k}{k!} (H)^k \quad (4.90)$$

$$= \sum_{k=0}^K \sum_{l_1, l_2, \dots, l_k=1}^L \frac{\Delta t^k}{k!} \alpha_{l_1} \cdots \alpha_{l_k} (-i)^k \hat{\sigma}_{l_1} \cdots \hat{\sigma}_{l_k} \quad (4.91)$$

$$\equiv \sum_m \beta_m v_m \quad (4.92)$$

其中 $\beta_m = \frac{\Delta t^k}{k!} \alpha_{l_1} \cdots \alpha_{l_k}$ ， $v_m = (-i)^k \hat{\sigma}_{l_1} \cdots \hat{\sigma}_{l_k}$ 。可见， $\tilde{U}(K)$ 可以被表示为酉矩阵线性叠加，即 LCU 的形式。随着 K 增加，上述近似将以很快的速度收敛。接下来，我们首先讨论对 $\tilde{U}(K)$ 的块编码。我们的思路是构造酉矩阵选择操作 $\text{Select}(v_m)$ 和态制备操作 G 满足 $G|0\rangle_{\text{anc}} = \sum_m \sqrt{\beta_m/\beta} |m\rangle_{\text{anc}}$ ，其中

$$\beta \equiv \sum_m \beta_m = \sum_{k=0}^K \frac{(\alpha\Delta t)^k}{k!} \quad (4.93)$$

我们定义 $W = (G^\dagger \otimes I_C) \text{Select}(v_m) (G \otimes I_C)$ ，其中 I_C 为作用在寄存器 C 上的单位矩阵。根据4.1.4中的定义， W 就是矩阵 $\tilde{U}(K)/\beta$ 的块编码，满足

$$W|0\rangle_{\text{anc}}|\psi\rangle = \frac{1}{\beta} |0\rangle_{\text{anc}} \tilde{U}(K)|\psi\rangle + |\Phi^\perp\rangle \quad (4.94)$$

公式4.95中的 $|0\rangle_{\text{anc}}$ 为辅助系统的初态， $|\psi\rangle$ 为待模拟的 n 比特动力学演化的初态。等式右边的第一项是我们想要的信号部分。定义投影算符 $\Pi = |0\rangle_{\text{anc}}\langle 0| \otimes I_n$ ，根据块编码的性质，我们有 $\Pi|\Phi^\perp\rangle = 0$ 。

根据4.1.5中介绍的量子振幅放大技术，我们可以对信号部分的振幅进行放大。定义反射操作 $R \equiv 2\Pi - I_{n+n_{\text{anc}}}$ ，以及 $S \equiv -WRW^\dagger R$ 。根据4.1.5，我们有

$$SW|0\rangle_{\text{anc}}|\psi\rangle \approx \sin(2\theta)|0\rangle_{\text{anc}}\tilde{U}(K)|\psi\rangle + \cos(2\theta)|\Phi^\perp\rangle \quad (4.95)$$

其中 $\theta \equiv \arcsin(1/\beta)$ 。4.95中的“ \approx ”是由于在公式4.45的推导中，我们假设了目标演化“ V ”是酉矩阵，而 $\tilde{U}(K)$ 并非理想酉矩阵。但事实上， $\tilde{U}(K)$ 与理想酉演化 $e^{-iH\Delta t}$ 之间的误差随 K 指数衰减。因此可以放心地将 $\tilde{U}(r)$ 近似为一个酉矩阵处理。此外，一个关键的性质是 β 的值由 Δt 决定。我们总可以调整演化的时长，使得 $\beta = 2$ 。此时 $\sin(2\theta) = 1$ ，误差部分 $|\Phi^\perp\rangle$ 可以略去。当 K 足够大时有 $\beta \approx e^{\alpha\Delta t}$ ，因此我们可以取 $\Delta t = \ln(2)/\alpha$ 。此时公式4.95可以简化为

$$SW|0\rangle_{\text{anc}}|\psi\rangle \approx |0\rangle_{\text{anc}}\tilde{U}(K)|\psi\rangle \quad (4.96)$$

由于泰勒展开有很快的收敛速度，公式4.96的精度随 K 指数提升。可以证明，为达到精度 ϵ ，我们仅需要取

$$K = O\left(\frac{\log(\alpha\Delta t/\epsilon)}{\log\log(\alpha\Delta t/\epsilon)}\right) \quad (4.97)$$

以上为时间长度为 Δt 的短时演化模拟。对于一个总时长为 T 的演化，假如 T 可以被 $\Delta t = \ln(2)/\alpha$ 整除，我们可以简单地将总演化分为 $r = T/\Delta t$ 等份。对每一份演化都执行上述的短时演化模拟算法。当 T 不可以被 Δt 整除时，我们将总演化分为 $r = \lceil T/\Delta t \rceil$ 份。前 $r-1$ 份的时长为 Δt ，只有最后一份的时长不为 Δt 。对于最后一份演化， β 与理想值 2 可能有较大偏离。此时我们可以通过引入辅助比特对 β 进行补偿。

$\tilde{U}(K)/\beta$ 的块编码

接下来，我们讨论 $\text{Select}(v_m)$ 和 G 的构造，进而实现 $\tilde{U}(K)$ 的块编码。实现的困难在于，公式4.92有指数多项，依次求出每个 β_m 并按标准步骤进行构造是不现实的。幸运的是，我们可以利用4.92中额外的结构提高编码效率。

在给出具体构造之前，我们首先介绍算法的硬件结构和相关定义。我们引入三个寄存器。寄存器 A 用以标记泰勒展开的阶数 k 。它有总共 K 个基矢，分别记为 $|\vec{k}\rangle_A$ 。 $|\vec{k}\rangle$ 并非标准的计算基矢量，其具体构造将在稍后给

出。寄存器 B 共有 K 个子寄存器，第 k 个子寄存器的量子态为 $|l_k\rangle$ ，采用标准的比特计算基矢（即形如 $|l_k\rangle = |000\rangle, |l_k\rangle = |101\rangle$ 等），用以标记我们在执行 H 中的哪个具体分量 (H_1, H_2, \dots, H_L 共 L 个)。B 的总量子态记为 $|l_1, l_2, \dots, l_K\rangle_B$ 。当 $l_{\bar{K}+1}, \dots, l_K$ 都为 0 时，我们也可以将 B 的量子态简化表示为 $|l_1, \dots, l_{\bar{K}}\rangle_B$ 。寄存器 A, B 都可以看作是辅助比特。动力学演化相关的信息编码在寄存器 C 中，我们假设其初态即为动力学演化的初态 $|\psi\rangle$ 。

$\text{Select}(v_m)$ 是作用在寄存器 A, B, C 上的操作， G 是作用在寄存器 A, B 上的操作。对于前者， $\text{Select}(v_m)$ 需要满足

$$\text{Select}(v_m)|\tilde{k}\rangle_A|l_1, \dots, l_k\rangle_B|\psi\rangle_C = |\tilde{k}\rangle_A|l_1, \dots, l_k\rangle(-i)^k \hat{\sigma}_{l_1} \cdots \hat{\sigma}_{l_k} |\psi\rangle_C \quad (4.98)$$

对于后者，我们将其构造为以下 $K+1$ 个态制备操作的乘积

$$G = G^{(0)}G^{(1)} \dots G^{(K)} \quad (4.99)$$

$G^{(0)}$ 作用在寄存器 A 上，其它 $G^{(k)}$ 分别作用在子寄存器 B_k 上，分别满足

$$G^{(0)}|\tilde{0}\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \sum_{k=1}^K \sqrt{\frac{\Delta_l^k}{k!}} |\tilde{k}\rangle_A \quad (4.100)$$

$$G^{(k)}|0 \cdots 0\rangle_{B_k} = \sum_{l=1}^L \sqrt{\alpha_l} |l\rangle_{B_k}, \quad \text{对于 } k > 1 \quad (4.101)$$

W 的块编码可以由 $\text{Select}(v_m)$ 和 G 共同构造，参考如下习题。

习题 4.5. 定义 $W = (G^\dagger \otimes I_C)\text{Select}(v_m)(G \otimes I_C)$ 。根据公式 4.98-4.101，证明 $(\langle \tilde{0}|_A \langle 0 \cdots 0|_B \otimes I_C)W(|\tilde{0}\rangle_A |0 \cdots 0\rangle_B \otimes I_C) = \tilde{U}(K)/\beta$ 。即 W 是 $\tilde{U}(K)/\beta$ 的块编码。

接下来，我们考虑 $\text{Select}(v_m)$ 的具体构造。定义

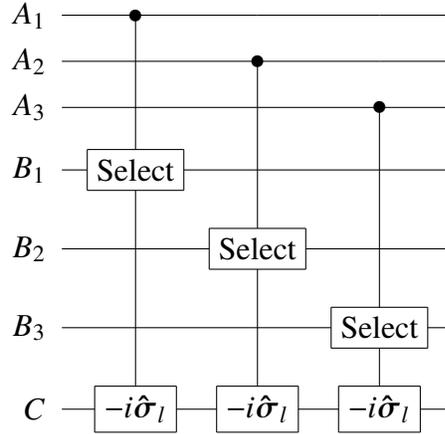
$$\text{Select}(-i\hat{\sigma}_l, k') = \sum_{l=1}^L |l\rangle_{B_{k'}} \langle l| \otimes (-i\hat{\sigma}_l) \quad (4.102)$$

在公式4.102中，子寄存器 $B_{k'}$ 作为控制位，泡利串 $-i\hat{\sigma}_l$ 作用在寄存器 C 上。可以证明

$$\prod_{k'=1}^k \text{Select}(-i\hat{\sigma}_l, k') |l_1, \dots, l_k\rangle_B |\psi\rangle_C = |l_1, \dots, l_k\rangle_B (-i)^k \hat{\sigma}_{l_1} \dots \hat{\sigma}_{l_k} |\psi\rangle_C \quad (4.103)$$

公式4.102启发我们，满足条件4.98的 $\text{Select}(v_m)$ 等价于如下操作：当 A 处在量子态 $|\vec{k}\rangle_A$ 时，我们执行 k 次 $\text{Select}(-i\hat{\sigma}_l, k')$ 操作，且它们的控制位分别为子寄存器 $B_1, B_2, \dots, B_{k'}$ 。

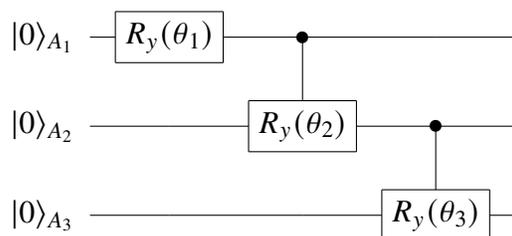
为满足上述要求，我们可以对寄存器 A 采取“一元编码”。具体而言，寄存器 A 共有 K 个比特（分别记为 A_1, A_2, \dots, A_K ），其基矢定义为 $|\vec{k}\rangle_A \equiv |1^k 0^{K-k}\rangle_A$ 。 A 中的第 k 个比特控制操作为 $\text{Select}(-i\hat{\sigma}_l, k)$ 。以 $K=3$ 为例， $\text{Select}(v_m)$ 的整体量子线路实现如下



接下来讨论态制备操作 G 的构造。公式4.100中的 $G^{(0)}$ 可以通过一系列控制旋转门实现。

习题 4.6. 以 $K=3$ 为例，给出如下量子线路中旋转门的具体参数，以实现

公式4.100中 $G^{(0)}$ 对寄存器 A 的量子态制备。



上述习题的结论推广到 $K > 3$ 的情形是显然的。对于 $k > 1$ 的态制备操作 $G^{(k)}$ ，我们仅需要应用标准的态制备算法进行实现（可参考4.1.3）。

接下来我们总结块编码所需的资源。在空间资源方面，寄存器 A 需要 K 个辅助比特，寄存器 B 需要 LK 个辅助比特。因此总的辅助比特个数为 $O(LK)$ ⁵。量子门个数方面，每个 $\text{Select}(\hat{\sigma}_l)$ 消耗 $O(nK)$ 个基础单比特、量比特量子门⁶。因此，酉矩阵选择操作 $\text{Select}(v_m)$ 的总量子门个数为 $O(nKL)$ 。 $G^{(0)}$ 使用 $O(K)$ 个量子门。 $k > 1$ 时， $G^{(k)}$ 使用 $O(L)$ 个量子门。因此，态制备操作 G 共使用 $O(KL)$ 个量子门。则 $\tilde{U}(K)/\beta$ 的块编码总共消耗 $O(nKL)$ 个量子门。

我们进一步分析算法的总线路复杂度。由前面的讨论可知，对于时长为 T 的动力学演化，我们将其分解为 $r = O(\alpha T)$ 份，每一份演化仅需要访问常数块编码。结合公式4.97，算法总共的量子门个数为

$$\tilde{O}(n\alpha TL) \quad (4.104)$$

其中 \tilde{O} 表示省略了对精度、时间等参数的对数依赖项。

4.2.4 基于量子信号处理的动力学模拟

我们首先回顾量子信号处理的思想。给定厄米矩阵 H 的块编码 W ，通过交替作用 W 和部分反射操作 $S(\phi_j)$ ，我们可以实现矩阵 H 的多项式 $P(H)$

⁵酉矩阵选择还引入了 $\text{Select}(\hat{\sigma}_l)$ 还引入了 $O(L)$ 个辅助比特。但这并不影响总共但空间复杂度

⁶如果以4.1.3中的实现方案为例，该操作还将引入量 $O(L)$ 个辅助比特。

的块编码。量子信号处理的一个必要条件是 P 为奇函数或偶函数。遗憾的是，动力学演化对应的函数为 $f_{\text{dy}}(H) = e^{-itx}$ ，它即非奇函数也非偶函数，因此相关算法不能直接应用。一个可行的思路是对 $f_{\text{dy}}(x)$ 进行分解

$$f_{\text{dy}}(x) = \cos(tx) - i \sin(tx) \quad (4.105)$$

其中， $\cos(tx)$ 和 $\sin(tx)$ 分别为奇函数和偶函数。首先通过多项式 P_{\cos} 和 P_{\sin} 分别对 $\cos(tx)$ 和 $\sin(tx)$ 进行近似，然后应用西矩阵线性叠加技术将两个多项式进行结合。

我们考虑三角函数的多项式近似。根据 Jacobe-Anger 展开，有

$$\cos(xt) = J_0 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-i)^k J_{2k}(t) T_{2k}(x) \quad (4.106)$$

$$\sin(xt) = 2 \sum_{k=0}^{\infty} (-i)^k J_{2k+1}(t) T_{2k+1}(x) \quad (4.107)$$

其中， $J_i(x)$ 表示 i 阶第一类贝塞尔函数， T_i 表示 i 阶切比雪夫多项式。上述展开的收敛速度很快。具体而言，为达到精度 ε ，我们可以截断到 K 阶，满足

$$K = \Theta \left(|t| + \frac{\log(1/\varepsilon)}{\log(e + \log(1/\varepsilon)/|t|)} \right) \quad (4.108)$$

对应的，我们用如下多项式对三角函数进行近似

$$\widetilde{\cos}(xt) = \frac{1}{1+\varepsilon} \left(J_0 + 2 \sum_{k=1}^K (-i)^k J_{2k}(t) T_{2k}(x) \right) \quad (4.109)$$

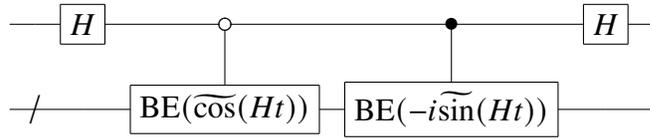
$$-i \widetilde{\sin}(xt) = \frac{1}{1+\varepsilon} \left(2 \sum_{k=0}^K (-i)^{k+1} J_{2k+1}(t) T_{2k+1}(x) \right) \quad (4.110)$$

注意到 $\widetilde{\cos}(xt)$ 和 $-i \widetilde{\sin}(xt)$ 分别为奇函数和偶函数。上式中系数 $1/(1+\varepsilon)$ 的引入是为了满足要求 $|\widetilde{\cos}(xt)|, |-i \widetilde{\sin}(xt)| \leq 1$ 。

根据上述结论，我们讨论矩阵形式的变换 $f_{\text{dy}}(H)$ 及其块编码。回顾块编码的定义，记 $(n+n_{\text{anc}})$ 比特的酉矩阵 $\text{BE}(M)$ 为 n 比特的厄米矩阵 M 的块编码，满足 $(\langle G| \otimes I)\text{BE}(H)(|G\rangle \otimes I) = H$ ，其中 $|G\rangle \equiv |0^{n_{\text{anc}}}\rangle$ 。

我们首先讨论 $\|H\| \leq 1$ ，且给定 H 块编码 $\text{BE}(H)$ 的情况。在实际应用中，如果 H 的谱范数大于 1，我们则需要对“缩放”后的 H 进行块编码，这种情形将在本节末尾讨论。

根据4.1.6中量子信号处理的结论，我们通过 $O(K)$ 次对 $\text{BE}(H)$ 的访问，可以分别构造块编码 $\text{BE}(\widetilde{\cos}(Ht))$ 和 $\text{BE}(-i\widetilde{\sin}(Ht))$ 。剩下的任务就是实现上述两个酉演化的线性叠加。我们定义 $\widetilde{\exp}(-iHt) \equiv \widetilde{\cos}(Ht) - i\widetilde{\sin}(Ht)$ 。可以证明如下量子线路



是矩阵 $\frac{1}{2}\widetilde{\exp}(-iHt)$ 的块编码。进一步的，我们可以证明，将上述量子线路作用在 $|0\rangle|G\rangle|\psi_{\text{ini}}\rangle$ 上，并将辅助比特投影到量子态 $|0\rangle|G\rangle$ 上，便可以得到末态 $\widetilde{\exp}(-iHt)|\psi_{\text{ini}}\rangle$ ，且投影成功概率为常数。

上述构造便是利用量子信号处理实现动力学模拟的一种方案。如果我们把块编码 $\text{BE}(H)$ 看作黑盒，它总共需要其进行 $O(K)$ 次访问，其中 K 由公式4.108定义。此外，可以证明 $\widetilde{\exp}(-iHt)$ 和 U 之间的误差满足

$$\|\widetilde{\exp}(-iHt) - U\| = O(\varepsilon) \quad (4.111)$$

由于 K 与 ε 为对数依赖关系。为达到整体演化的精度 $\|\widetilde{\exp}(-iHt) - U\| \leq \varepsilon$ ，所需的访问复杂度依然为 $O(K)$ 。

在实际应用中，我们可能仅能够对“缩放”后的矩阵进行块编码。例如，对于形如4.64的哈密顿量，我们可以通过 LCU 实现块编码 $\text{BE}(H/\alpha)$ 。其中， $\alpha \equiv \sum_l \alpha_l$ ，可以被理解为所有哈密顿量分量 H_l 的贡献强度，即 α_l 的总和。此时，我们仅需要将上述算法中所有的 $\text{BE}(H)$ 替换为 $\text{BE}(H/\alpha)$ ，并对时间

进行缩放 $t \rightarrow \alpha t$ ，便可以等价的实现时间为 t 的演化。作为总结，基于量子信号处理实现动力学演化的算法，对块编码 $\text{BE}(H/\alpha)$ 的总访问复杂度为

$$O\left(\alpha t + \frac{\log(1/\varepsilon)}{\log(e + \log(1/\varepsilon)/\alpha t)}\right) \quad (4.112)$$

4.2.5 含时和开放系统的演化模拟

前面章节的讨论对动力学演化作了两个限制。一是哈密顿量 H 在演化过程中不随时间改变，二是动力学演化过程是“封闭”的，即与外界没有相互作用。但实际应用中的动力学过程可能更为复杂，本章将讨论量子动力学模拟在含时演化可开放系统演化问题上的推广。

含时演化的 Trotter-Suzuki 分解

当哈密顿量可以随时间变化时，系统从 0 时刻到 t 时刻的演化矩阵可表示为

$$U(0, t) = \mathcal{T} \exp\left(-i \int_0^t H(t) dt\right) \quad (4.113)$$

其中 \mathcal{T} 为编时算符， $H(t)$ 为含时哈密顿量。与非含时演化类似，含时演化也有多种量子模拟算法。这里仅介绍一种基于 Trotter-Suzuki 分解的模拟算法。仿照非含时演化的手段，我们首先将总演化时间分解为 r 等份，即 $t = [t_0, t_1, \dots, t_r]$ 。其中 $t_0 = 0, t_{j+1} - t_j = t/r \equiv \Delta t$ ，以及 $t_r = t$ 。当 N 足够大时，哈密顿量在 Δt 时间内的变化量可以忽略不计，因此可以近似为非含时演化。例如，我们将 t_j 到 t_{j+1} 时刻的演化，用 t_j 时刻的哈密顿量作近似，即 $\mathcal{T} \exp\left(-i \int_{t_j}^{t_{j+1}} H(t) dt\right) \approx \exp(-iH(t_j)\Delta t)$ 。再对该非含时演化作 Trotter 分解，得到

$$\mathcal{S}_1(t_j, t_j + \Delta t) = \prod_{l=1}^L \exp(-iH_l(t_j)\Delta t) \quad (4.114)$$

在第一步非含时演化近似以及第二步 Trotter 分解中都会引入大小为 $O(\Delta t^2)$ 的误差。与非含时演化相似，我们也可以定义二阶展开，

$$\mathcal{S}_2(t_j, t_j + \Delta t) = \prod_{l=1}^L \exp(-iH_l(t_j + \Delta t_j/2)) \prod_{l=L}^1 \exp(-iH_l(t_j + \Delta t_j/2)) \quad (4.115)$$

以及递归的 $2k$ 阶展开

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{2k+2}(t_j, t_j + \Delta t) &= \mathcal{S}_{2k}(t_j + (1 - p_k)\Delta t, t_j + \Delta t) \\ &\times \mathcal{S}_{2k}(t_j + (1 - 2p_k)\Delta t, t_j + (1 - p_k)\Delta t) \mathcal{S}_{2k}(t_j + 2p_k\Delta t, t_j + (1 - 2p_k)\Delta t) \\ &\times \mathcal{S}_{2k}(t_j + p_k\Delta t, t_j + 2p_k\Delta t) \mathcal{S}_{2k}(t_j, t_j + p_k\Delta t) \end{aligned} \quad (4.116)$$

这里参数 $p_k = 1/(4 - 4^{1/(2k-1)})$ 的定义与非含时演化情况相同。可以证明 \mathcal{S}_{2k} 的误差大小与 Δt 的关系为 $O(\Delta t^{2k+1})$ 。此外，误差还与 $H(t)$ 的光滑性相关。具体而言，我们定义

$$\Lambda_k = \max_{k' \in \{0, \dots, k\}} \max_{t \in [t_j, t_{j+1}]} \left(\sum_{l=1}^L \|H_l^{(k')}(t)\| \right)^{1/(k+1)} \quad (4.117)$$

其中 $H_l^{(k')}(t)$ 表示哈密顿量分量的 k' 阶导数。则 $2k$ 阶展开的精度满足

$$\|\mathcal{S}_{2k}(t_j, t_j + \Delta t) - U(t_j, t_{j+1})\| = O((\Lambda_k \Delta t)^{2k+1}) \quad (4.118)$$

对应的，为到达总演化的目标误差 ϵ ，总段数满足 $r = O((\Lambda_k t)^{1+1/2k} \epsilon^{-1/2k})$ 与非含时演化的结论相似，区别在于段数 r 还与演化过程的光滑性相关。

开放系统动力学演化

当系统与环境有相互作用时，标准的薛定谔方程不足以描述量子态的演化。一般情况下，开放系统的演化是非酉的，量子态由密度矩阵 ρ 表示。在马尔可夫近似下 ρ 的动力学演化可以用 Lindblad 主方程描述

$$\dot{\rho} = \mathcal{L}(\rho) = \mathcal{L}_H(\rho) + \mathcal{L}_A(\rho) \quad (4.119)$$

其中

$$\mathcal{L}_H(\rho) = -i[H, \rho] \quad (4.120)$$

$$\mathcal{L}_A(\rho) = \sum_{m=1}^M L_m \rho L_m^\dagger - \frac{1}{2} L_m^\dagger L_m \rho - \frac{1}{2} \rho L_m^\dagger L_m \quad (4.121)$$

H 代表系统哈密顿量, \mathcal{L}_H 描述了酉演化部分。 L_m 为耗散算符, 一般不是非厄米的, \mathcal{L}_A 描述了系统的耗散过程。 当 $L_m = 0$ 时, 公式4.119退化为封闭系统的薛定谔方程演化。

我们可以形式化地将公式4.119所描述的动力学演化 (演化时长为 t) 表示为指数形式 $e^{(\mathcal{L}_H + \mathcal{L}_A)t}$ 。 这启发我们依然可以用 Trotter 分解的思路对开放系统演化进行近似。 具体而言, 我们将总演化时长分为 r 份短时演化, 每一份短时演化的时长为 $\Delta t = t/r$ 。 对每一份短时演化, 作如下近似

$$e^{\mathcal{L}_H \Delta t + \mathcal{L}_A \Delta t} \approx e^{\mathcal{L}_H \Delta t} e^{\mathcal{L}_A \Delta t} \quad (4.122)$$

等式右边的第一项对应 $\rho \rightarrow e^{-iH\Delta t} \rho e^{-iH\Delta t}$, 是一个酉变换。 它等价于薛定谔方程对应的酉演化 e^{-iHt} , 可以通过之前章节介绍的方法进行模拟。 第二项非酉演化则更为复杂。 这里, 我们介绍一种通过引入额外辅助比特的实现方案 [?]

首先引入一个 $M+1$ 维的辅助系统, 并定义一个同时作用在辅助系统和演化系统上的厄米矩阵 $J = \sum_{m=1}^M |0\rangle_{\text{anc}} \langle m| \otimes L_m^\dagger + |m\rangle \langle 0| \otimes L_m$, 其矩阵形式为

$$J = \begin{pmatrix} 0 & L_1^\dagger & \cdots & L_M^\dagger \\ L_1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_M & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} \quad (4.123)$$

我们假设以 J 为哈密顿量的动力学演化是可以通过量子线路高效实现的。

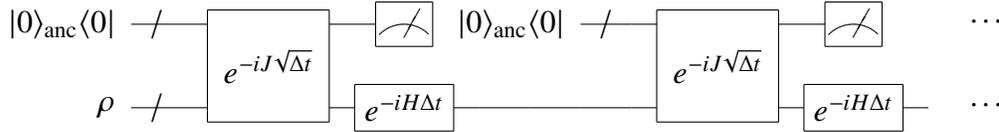
习题 4.7. 证明

$$\text{Tr}_{\text{anc}} \left[e^{-iJ\sqrt{\Delta t}} (|0\rangle_{\text{anc}} \langle 0| \otimes \rho) e^{iJ\sqrt{\Delta t}} \right] = I + \mathcal{L}_A(\rho)\Delta t + O(\Delta t^2) \quad (4.124)$$

此外，理想的非厄米项演化也满足

$$e^{\mathcal{L}_A \Delta t}(\rho) = I + \mathcal{L}_A(\rho)\Delta t + O(\Delta t^2) \quad (4.125)$$

由上述习题的结论可知，我们可以将作用在整体上的酉演化 $e^{-iJ\sqrt{\Delta t}}$ 来近似子系统中的非酉演化 $e^{\mathcal{L}_A \Delta t}$ ，其精度满足 $O(\Delta t^2)$ 。在作用完该操作之后，我们对辅助系统进行测量，并重置为初态 $|0\rangle_{\text{anc}}\langle 0|$ 以方便后续的操作。然后，我们继续在子系统中执行酉演化 $e^{-iH\Delta t}$ 。重复上述过程 r 次，便得到近似的动力学演化模拟，其具体线路图如下。



由于每一步的精度为 $O(\Delta t^2)$ ，为达到给定目标精度 ϵ ，我们要求 $r = O(t^2/\epsilon^{-1})$ 。该复杂度与标准的一阶 Trotter 分解相似。一个自然的问题是我们能否进一步消除高阶误差。事实上，二阶 Trotter-Suzuki 分解对上述开放系统演化依然适用。即 $e^{\mathcal{L}\Delta t} = e^{\mathcal{L}_H \Delta t/2} e^{\mathcal{L}_A \Delta t} e^{\mathcal{L}_H \Delta t/2} + O(\Delta t^3)$ 。因此，通过 $e^{-iJ\sqrt{\Delta t}}$ 和 $e^{-iH\Delta t/2}$ 的交替执行和辅助比特重置，我们可以进一步将段数降低为 $r = O(t^{3/2}/\epsilon^{-1/2})$ 。

但遗憾的是，我们不能进一步推广到 4 阶以及更高阶的情况。原因是当阶数大于 2 阶时，Trotter-Suzuki 分解中存在演化时间为负的项。根据对称性，负时间的酉演化是自然的。但可惜的是， \mathcal{L}_A 是非酉演化， $e^{-\Delta t \mathcal{L}_A}$ 一般情况下不是量子力学所允许的 CPTP 映射（即 Completely positive trace preserving map）。另一方面，由于量子信号处理技术可以很好的处理非酉变换，我们可以基于块编码和量子信号处理技术，进一步改善线路复杂度对演化时间 t 的依赖关系。

4.3 静态问题

多体系统的静态性质主要取决于哈密顿量的本征态和本征值。给定哈密顿量 H ，其本征方程为

$$H|E_j\rangle = E_j|E_j\rangle \quad (4.126)$$

其中， $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_N$ 是系统的本征值， $|E_j\rangle$ 为对应的本征态。在实际应用中，受到关注最多的是基态 $|E_0\rangle$ 以及基态能量 E_0 ，它们对系统的静态性质有决定性影响。因此，本章主要介绍对基态 E_0 的估计，和对应基态波函数 $|E_0\rangle$ 的制备。利用量子算法研究激发态的思路是基本相似的。

4.3.1 基于相位估计的本征态投影算法

我们首先回顾4.1.2中的量子相位估计技术。对给定酉矩阵 U ，我们假设其本征值和本征态分别为 $\{e^{2\pi i\phi_j}\}$ 和 $\{|\psi_j\rangle\}$ ，满足 $U|\psi_j\rangle = e^{2\pi i\phi_j}|\psi_j\rangle$ 。给定初始输入量子态 $\sum_j \alpha_j |\psi_j\rangle_A$ ，量子相位的输出态为

$$U_{\text{QFT}} \sum_j \alpha_j |\psi_j\rangle_A |0\rangle_B = \sum_j \alpha_j |\psi_j\rangle_A |\tilde{\phi}_j\rangle_B \quad (4.127)$$

其中 $\tilde{\phi}_j$ 为二进制数，以足够高的概率接近 ϕ_j 。

给定哈密顿量 H ，我们可以通过4.2中的动力学演化算法，构造演化时间为 2π 的演化矩阵

$$U = e^{-i2\pi H} \quad (4.128)$$

此时， U 对应的本征值和本征态为 $|\psi_j\rangle = |E_j\rangle$ 以及 $\phi_j = E_j$ 。我们不妨假设能量基态满足 $0 \leq E_j \leq 1$ ，因为这总可以通过对哈密顿量的缩放和加减单位矩阵实现

习题 4.8. 给定厄米矩阵 H ，其谱范数满足 $\|H\| \leq \alpha$ 。证明厄米 $\tilde{H} = (H/\alpha + I)$ 的本征值一定处在区间 $[0, 1]$ 。

根据4.1.2, 量子相位估计的线路包括受控- U 门以及量子逆傅立叶变换。前者的线路与 U 的构造相似, 仅需要将每一个基础单比特、两比特量子门替换为受控单比特、两比特门即可。后者的线路深度为 $O(n^2)$ 。执行完量子相位估计之后, 我们只需对寄存器 B 进行测量, 重复上述步骤并取最小值, 便可得到基态能量的估计值。与之对应的寄存器 A 的量子态末态便是基态波函。

需要注意的是, 上述算法依赖“非平庸初态假设”, 即初态在哈密顿量基态上的投影 $\gamma = |\alpha_0|^2$ 要足够大。数学上应该至少满足 $\gamma = \Omega(1/\text{poly}(n))$, 否则投影到基态的成功概率将会指数下降。我们将受控- U 的演化作为一个“黑盒”, 算法对该黑盒的总访问复杂度为 $O(\gamma^{-2}\epsilon^{-1})$ 。通过量子振幅放大, 我们可以进一步将访问复杂度提升为 $O(\gamma^{-1}\epsilon^{-1})$ 。在实际算法实现中, 非平庸初态有多种方法得到。例如4.3.3中的绝热演化算法和耗散算法等。

值得强调的是, 非平庸初态假设是基态相关问题的一个重要前提。我们可以考虑较为一般的“稀疏”(即总项数 L 随比特数以多项式形式增长)且“局域”(即每一项分量 H_l 仅作用在常数个比特上)的哈密顿量, 这类哈密顿量覆盖绝大多数的量子化学和多体问题。可以证明, 在没有任何假设的情况下, 稀疏局域哈密顿量的基态能量问题是 QMA⁷完全的, 主流的猜想是 QMA 完全问题不可能由任何多项式大小的量子线路解决。然而, 在给定非平庸初态假设之后, 由本节给出的算法可以得知, 基态能量估计问题可以被量子计算机高效解决, 因此它退化为了 BQP 问题⁸。事实上, 我们还可以进一步证明, 给定非平庸初态假设以及一些合理的参数范围限制, 基态能量求解问题是 BQP-完全的, 即量子计算机能在多项式时间和空间复杂度内解决的“最困难”的问题。

⁷全称为 Quantum-Merlin-Author, 可以被看作经典 NP 类问题的量子版本。

⁸全称为 Bounded-quantum polynomial 可以被看作是 P 类问题的量子推广。

4.3.2 基于量子信号处理的本征态投影算法

基于量子信号处理可以实现矩阵多项式函数 $f(M)$ 的块编码。针对基态能量求解，一个可行的思想是根据二分法，将基态能量求解问题等价于迭代的基态能量阈值问题。

基态能量阈值问题

我们假设给定哈密顿量 H 且满足 $\|H\| \leq 1$ 。其基态能量从小到大记为 $\lambda_0 \leq \lambda_1 \leq \dots$ ，且满足 $\lambda_0 \geq 0$ 。给定阈值 $\lambda_{\text{th}} \in [0, 1]$ ，我们的目标是判定 $\lambda_0 > \lambda_{\text{th}}$ 是否为真。

在解释具体算法之前，我们先定义绝对值界跃函数⁹

$$\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}(x) = \begin{cases} -1 & |x| \leq \lambda_{\text{th}} \\ 1 & |x| > \lambda_{\text{th}} \end{cases} \quad (4.129)$$

满足

$$\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}(H) = - \sum_{\lambda \leq \lambda_{\text{th}}} |\lambda\rangle\langle\lambda| + \sum_{\lambda > \lambda_{\text{th}}} |\lambda\rangle\langle\lambda| \quad (4.130)$$

我们假设可以高效地构造一个量子态初态，在能量本征态基矢下表示为 $|\psi_{\text{ini}}\rangle = \sum_j c_j |\lambda_j\rangle$ 。根据本征值是否大于 λ_{th} ，我们定义 $|\psi_{\text{ini}}\rangle$ 的两个分量 $|\alpha\rangle \equiv \alpha^{-1} \sum_{\lambda_j \leq \lambda_{\text{th}}} c_j |\lambda_j\rangle$ 以及 $|\beta\rangle \equiv \beta^{-1} \sum_{\lambda_j > \lambda_{\text{th}}} c_j |\lambda_j\rangle$ ，则初态满足

$$|\psi_{\text{ini}}\rangle = \alpha|\alpha\rangle + \beta|\beta\rangle \quad (4.131)$$

其中， α^{-1} ， β^{-1} 是归一化系数。在这里，我们依然引入非平庸初态假设，即 $|c_0| \geq \gamma$ 。则当 $\lambda_0 \leq \lambda_{\text{th}}$ 时，有 $\alpha \geq \gamma$ ；当 $\lambda_0 > \lambda_{\text{th}}$ 时，有 $\alpha = 0$ 。这样，我们的目标就可以被归结为判定 $\alpha \geq \gamma$ 或 $\alpha = 0$ 。

⁹由于限制了 $\lambda_0 \geq 0$ ，我们仅对函数大于 0 部分有要求。之所以将函数定义扩充到实数域，是因为量子信号处理算法要求函数为奇函数或偶函数。以下定义为偶函数，因此满足要求。

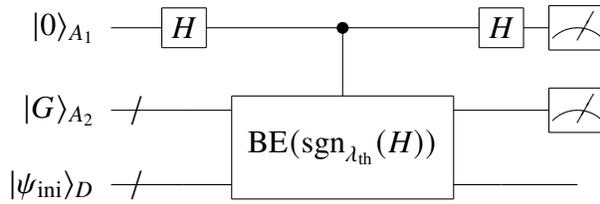
我们首先考虑理想情况，即给定 $\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}(H)$ 的块编码 $\text{BE}(\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}(H))$ ，满足

$$(\langle G| \otimes I) \text{BE}(\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}(H)) (|G\rangle \otimes I) = \text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}(H) \quad (4.132)$$

根据公式4.130，我们有

$$\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}(H) |\psi_{\text{ini}}\rangle = -\alpha |\alpha\rangle + \beta |\beta\rangle \quad (4.133)$$

根据公式4.133，我们可以通过如下量子线路判定是否存在小于 λ_{th} 的本征值



在以上量子线路中，输入态为 $|0\rangle_{A_1} |G\rangle_{A_2} |\psi_{\text{ini}}\rangle_D$ ，其量子比特被分为了 A_1, A_2, D 三个寄存器。我们将 A_2 投影到量子态 $|G\rangle$ 上，则 A_1, D 子空间中的量子态为

$$\alpha |1\rangle_{A_1} |\alpha\rangle_D + \beta |0\rangle_{A_1} |\beta\rangle_D \quad (4.134)$$

因此，寄存器 A_1 测量结果（在 A_2 测量结果为 $|G\rangle$ 的条件下）为 $|1\rangle$ 的概率为 α^2 。对上述量子线路重复 $O(\gamma^{-2})$ 次，便能以高概率判定 λ_0 与 λ_{th} 的大小。结合4.1.5中的量子振幅放大技术，我们可以把对 $\text{BE}(\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}(H))$ 的访问复杂度优化为 $O(\gamma^{-1})$ ，在此不再赘述。

接下来，我们进一步讨论函数 $\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}(H)$ 的多项式近似及其块编码实现。注意到 $\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}$ 不是连续函数，我们需要先用连续函数对其进行近似。例如，我们可以基于误差函数，定义

$$\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}},k}(x) \equiv \text{erf}(k(|x| - \lambda_{\text{th}})) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{k(x - \lambda_{\text{th}})} e^{-t^2} dt \quad (4.135)$$

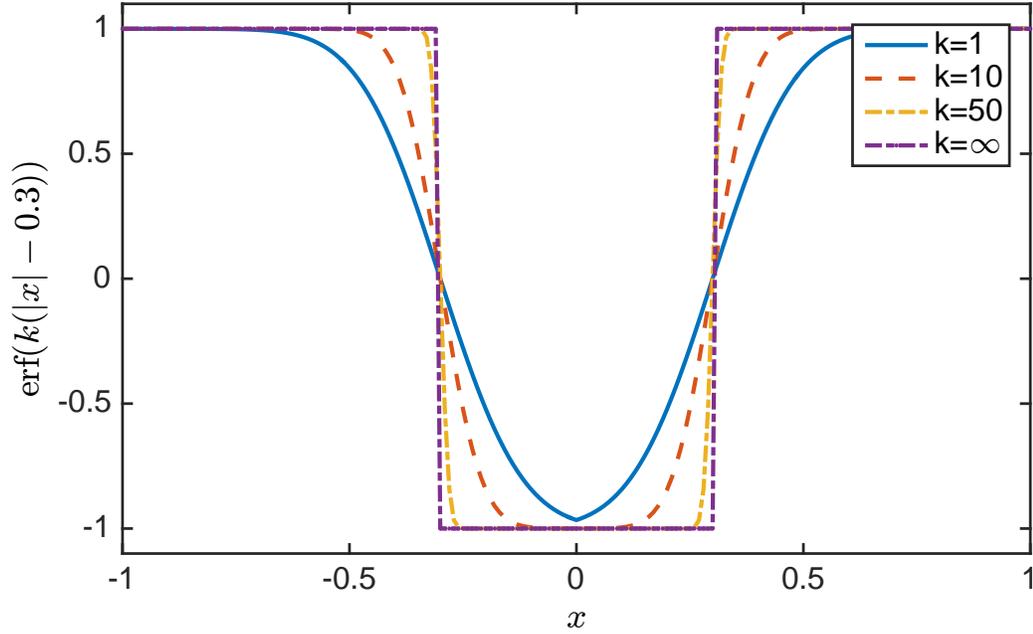


图 4.3: 函数 $\text{erf}(k(|x| - \lambda_{\text{th}}))$ 示意图。这里以 λ_{th} 为例。随 k 增大, 函数逐渐接近理想的绝对值界跃函数。

对界跃函数进行近似。如图4.3所示, 当 k 增大时, 函数 $\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}},k}(x)$ 逐渐接近 $\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}$ 。我们注意到, 给定精度 δ , 存在一个模糊区间 $[\lambda_{\text{th}} - \Delta, \lambda_{\text{th}} + \Delta]$, 使得 $|\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}},k}(x) - \text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}(x)| > \delta$ 。在该模糊区间之外, 函数的误差都小于 δ 。该模糊区间的大小与 k 成反比即 $k \propto \Delta^{-1}$ 。

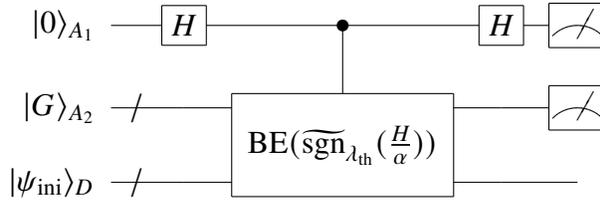
接下来的任务是通过多项式对 $\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}},k}(x)$ 进行近似。根据 Jacobi-Anger 展开, 对误差函数进行多项式分解。事实上, 随着 k 增加, 近似 $\text{sgn}_{\lambda_{\text{th}},k}(x)$ 所需的多项式阶数也以接近线性的形式增长。因此我们有如下结论:

界跃函数的多项式近似定理: 给定目标精度 δ 以及模糊区间大小 Δ , 存在 $d = O(\Delta^{-1} \log(\Delta^{-1} \delta^{-1}))$ 阶多项式 $\widehat{\text{sgn}}_{\lambda_{\text{th}}}(x)$, 使得

- (1) $\widehat{\text{sgn}}_{\lambda_{\text{th}}}(x)$ 为偶函数,
- (2) 当 $x \in [-1 + \lambda_{\text{th}} + \Delta, 1 - \lambda_{\text{th}} - \Delta]$ 时, $\widehat{\text{sgn}}_{\lambda_{\text{th}}}(x) \leq 1$

(3) 当 $x \in [\lambda_{\text{th}} - \Delta, \lambda_{\text{th}} + \Delta]$ 时, 满足 $|\widetilde{\text{sgn}}_{\lambda_{\text{th}}}(x) - \text{sgn}_{\lambda_{\text{th}}}(x)| \leq \delta$

基于上述结论, 我们可以构造近似界跃函数的块编码。与4.2.4中的动力学问题相似, 在实际应用中, 我们可能只能高效构造矩阵 H/α 的块编码 (而非 H 本身), 记为 $\text{BE}(H/\alpha)$ 。此时, 我们需要构造的函数为 $\widetilde{\text{sgn}}_{\lambda_{\text{th}}}(H/\alpha)$, 模糊区间的大小也等效地缩放为 Δ/α , 因此总共需要对 $\text{BE}(H/\alpha)$ 进行 $O(\alpha\Delta^{-1} \log(\alpha\Delta^{-1}\delta^{-1}))$ 次访问。具体量子线路如下图所示



同样的, 我们对 A_2 寄存器的测量结果进行后选择, 即投影到量子态 $|G\rangle$ 上。可以证明, 当 $\lambda_0 \leq \lambda_{\text{th}}$ 或 $\lambda_0 > \lambda_{\text{th}}$ 时, A_1 测量结果为 $|0\rangle$ 的概率分别满足

$$p(0|\lambda_0 \leq \lambda_{\text{th}}) \geq \gamma^2(1-\delta)^2 \quad (4.136)$$

$$p(0|\lambda_0 > \lambda_{\text{th}}) \leq \delta^2 \quad (4.137)$$

通过足够多次的重复测量即可以分辨两种情况。可以证明, 为达到大于 $1-\delta$ 的成功概率, 重复测量次数 $O(\gamma^{-2} \log(1/\delta))$ 是足够的。

二分查找基态能量

利用基态能量阈值算法, 在结合二分查找, 我们可以高效地给出基态能量的估算值。假设当前的基态能量的区间为 $[E_{\min}, E_{\max}]$, 我们定义 $\lambda_{\text{th}} = (E_{\min} + E_{\max})/2$, $\Delta = (E_{\max} - E_{\min})/3$, 并运行一次基态能量阈值算法。取决于测量结果, 基态能量的区间可以被压缩为 $[E_{\min}, E_{\min} + 2\Delta]$ 或 $[E_{\min} + \Delta, E_{\max}]$ 。重复上述过程直至达到目标精度 ε 。将每一步的资源消耗相加, 对块编码 $\text{BE}(H)$ 的总访问次数与精度的依赖关系为 $\tilde{O}(\varepsilon^{-1})$ 。一般来说, 根据不确定性原理, 参数估计的次数与精度的负一次方依赖是量子力学所允许的理论极限, 也称为“海森堡极限”。因此上述方法是接近最优的。

4.3.3 其它非投影算法

在之前的章节中我们介绍的两种基态能量估计和基态制备算法，都依赖非平庸初态假设，其基本思想都是将初态“投影”到基态分量上。接下来，我们将介绍若干种不依赖该假设的基态制备算法。

绝热演化算法

绝热演化的基本思想是将系统初始化为一个简单且基态已知的哈密顿量 H_{ini} ，并把初态制备到 H_{ini} 的基态。我们缓慢地将哈密顿量从 H_{ini} 改变为目标哈密顿量 H 。如果这个改变过程连续且足够缓慢，则量子态将始终处于当前哈密顿量的基态。这样，量子态将最终被制备到 H 的基态。具体而言，我们考虑如下含时哈密顿量

$$H(t) = \alpha(t)H_{\text{ini}} + \beta(t)H \quad (4.138)$$

其中， $\alpha(t)$ 和 $\beta(t)$ 为单调递减和单调递增函数，满足 $H(0) = H$ 以及 $H(T) = H_{\text{ini}}$ 。公式4.138对应的演化可以通过4.2.5中含时哈密顿量演化模拟算法实现。为了方便讨论，我们设总演化时长为 T ，并定义依赖“无量纲”时间 $s \equiv t/T$ 的哈密顿量 $\tilde{H}(s) \equiv H(sT)$ 以及波函数 $|\tilde{\psi}(s)\rangle \equiv |\psi(sT)\rangle$ 。我们可以定义等价的薛定谔方程

$$\frac{1}{T} \frac{\partial |\tilde{\psi}(s)\rangle}{\partial s} = -i\tilde{H}(s)|\tilde{\psi}(s)\rangle \quad (4.139)$$

绝热算法的正确性主要依赖如下绝热条件

$$T \gg \max_{s \in [0,1]} \frac{\langle \tilde{E}_i(s) | \partial_s \tilde{H}(s) | \tilde{E}_j(s) \rangle}{|\tilde{E}_i(s) - \tilde{E}_j(s)|^2} \quad (4.140)$$

当公式4.140满足时，量子态在不同能级间的转移可以忽略：对于初态 $|\tilde{\psi}(0)\rangle = \sum_j \alpha_j |\tilde{E}_j(0)\rangle$ ，绝热演化之后的末态将会接近 $|\tilde{\psi}(1)\rangle = \sum_j \alpha_j |\tilde{E}_j(1)\rangle$ 。由于我们只关心基态布居，可以将初态设置为 $|\tilde{\psi}(0)\rangle = |\tilde{E}_0(0)\rangle$ 。对应的，绝热条件中的 $|\tilde{E}_i - \tilde{E}_j(s)|$ 可以被替换为 $\Delta \equiv \max_{s \in [0,1]} |\tilde{E}_1(s) - \tilde{E}_0(s)|$ 。

上述粗略的绝热条件并不能给出严格的误差分析。真实的误差将取决于哈密顿量本身的具体性质。例如，我们可以假设 \tilde{H} 是任意阶光滑的。具体而言，如果对于常数 C, R, α ，以及任意 $k \geq 1$ ，矩阵 \tilde{H} 满足 $\max_{s \in [0,1]} \|\tilde{H}^{(k)}(s)\| \leq CR^k k^{\alpha k}$ ，则称矩阵属于 Gevrey 类，即 $\tilde{H} \in \mathcal{G}^\alpha$ 。我们假设初始和结束时的哈密顿量有相同的谱范数 $h \equiv \|\tilde{H}(0)\| = \|\tilde{H}(1)\|$ ，且 $\Delta \ll h$ 。当 $\tilde{H} \in \mathcal{G}^\alpha$ 时，演化时间与 Δ 满足如下二次方关系

$$T \geq \frac{K}{\Delta^2} \ln(\Delta/h)^{6\alpha} \quad (4.141)$$

其中 K 为不依赖 Δ, α, h ，但与精度相关的参数。

耗散算法

接下来，我们介绍一种基于耗散主方程的基态制备方法。该方法由 Zhiyan Ding 等在 2024 年提出。我们首先回顾前面的内容。开放系统的动力学演化可以由公式 4.119 的 Lindblad 主方程描述，即 $\dot{\rho} = \mathcal{L}(\rho) = \mathcal{L}_H(\rho) + \mathcal{L}_A(\rho)$ ，其中酉演化部分为 $\mathcal{L}_H(\rho) = -i[H, \rho]$ ，非厄米耗散部分为 $\mathcal{L}_A(\rho) = L\rho L^\dagger - \frac{1}{2}L^\dagger L\rho - \frac{1}{2}\rho L^\dagger L$ 。这里与公式 4.119 不同的是，我们仅考虑一个耗散算符 L ，但后续的结论可以自然地推广到多个耗散算符的情况。

注意到，主方程必定有一个不随时间演化的稳态 ρ_s ，满足

$$\dot{\rho}_s = \mathcal{L}(\rho_s) = 0 \quad (4.142)$$

一般情况下（系统有限且稳态唯一），给定任意初态，系统经过足够长的演化时间最后总会收敛到稳态 ρ_s ，之后不再改变。因此，我们的思路是对于给定的厄米哈密顿量 H ，构造一个耗散算符 L ，使得 H 的基态 $|E_0\rangle\langle E_0|$ 恰好满足公式 4.142，即 $\mathcal{L}(|E_0\rangle\langle E_0|) = 0$ 。可以期望，对于任意给定的初态，只要我们遵循 Lindblad 主方程演化足够长的时间，便能够得到目标基态 $|E_0\rangle$ 。

我们引入一个耗散矩阵 A ，以及一个频域函数 $\hat{f}(s)$ ，其具体形式将在之后讨论。定义如下耗散算符

$$L \equiv \sum_{j,k} \hat{f}(E_j - E_k) |E_j\rangle\langle E_j| A |E_k\rangle\langle E_k| \quad (4.143)$$

习题 4.9. 证明, 当 $\hat{f}(\omega)$ 满足

$$\hat{f}(\omega) = 0, \quad \omega \geq 0 \quad (4.144)$$

时, 由公式 4.143 定义的矩阵 L 符合我们的要求, 即 $\mathcal{L}(|E_0\rangle\langle E_0|) = 0$ 。

根据以上习题的结论, 剩下的问题就是如何构造公式 4.143 中的 L 。我们对 $\hat{f}(\omega)$ 作傅立叶变换, 定义 $f(s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{f}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$ ¹⁰, L 等价于

$$L = \sum_{j,k} \int_{-\infty}^{\infty} f(s) e^{i(E_j - E_k)s} |E_j\rangle\langle E_j| A |E_k\rangle\langle E_k| \quad (4.145)$$

将 4.145 中的指数拆开, 并分配到 A 的左右两边, 可以进一步化简得到

$$\begin{aligned} L &= \int_{-\infty}^{\infty} f(s) \left(\sum_j e^{iE_j s} |E_j\rangle\langle E_j| \right) A \left(\sum_k e^{-iE_k s} |E_k\rangle\langle E_k| \right) ds \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(s) e^{iHs} A e^{-iHs} ds \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(s) A(s) ds \end{aligned} \quad (4.146)$$

其中, 算符 $A(s) \equiv e^{iHs} A e^{-iHs}$ 是 A 随时间 s 的海森堡演化。对比可知, L 就是含时变化的 $A(s)$ 以时域函数 $f(s)$ 为权重的积分。虽然无法直接模拟理想的 L , 但我们可以通过对积分进行截断和离散化对 4.146 进行近似。具体而言, 将整个实数域的积分截断到 $[-S, S]$, 并等分为 M 段。即 $[S_0, S_1, \dots, S_M]$, 其中 $S_0 = -S, S_{m+1} - S_m = \Delta s$ 以及 $\Delta s = 2S/M$ 。我们作近似

$$L \approx \tilde{L} \equiv \sum_{m=1}^M f(s_m) A(m) \Delta s \quad (4.147)$$

可见, 对于 $\hat{f}(\omega)$ 的选取, 除了公式 4.144, 还有另一个要求, 就是其傅立叶变换 $f(s)$ 随 s 增长收敛要足够快, 使得当 $s > S$ 或 $s < -S$ 时, $|f(s)|$ 的值可以忽略。

¹⁰所有形如 $\int_{-\infty}^{\infty}$ 的积分默认取其柯西主值。

我们回顾一下, δ -函数逆傅立叶变后的绝对值是一个常数, 即 $|\mathcal{F}^{-1}(\delta(x))| = C$ 。收此启发, $\hat{f}(\omega)$ 越接近常数, $f(s)$ 收敛越快。但于此同时, 我们还要满足4.144中对于 ≥ 0 时的取值要求。例如, 我们可以取如下函数

$$\hat{f}(\omega) = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{\omega+a}{\delta_a} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\omega-b}{\delta_b} \right) \right) \quad (4.148)$$

可以证明对应的 $f(s)$ 以极快的速度收敛。

对耗散算符进行截断和离散化之后, 写下来需要考虑讨论主方程演化模拟的具体量子线路实现。首先, 定义 $\tilde{\mathcal{L}}_A(\rho) \equiv \tilde{L}\rho\tilde{L}^\dagger - \frac{1}{2}\tilde{L}^\dagger\tilde{L}\rho - \frac{1}{2}\rho\tilde{L}^\dagger\tilde{L}$, 以及 $\tilde{\mathcal{L}}(\rho) \equiv \mathcal{L}_H(\rho) + \tilde{\mathcal{L}}_A(\rho)$ 。根据之前的讨论, 有 $L \approx \tilde{L}$, 因此可以用 $\tilde{\mathcal{L}}(\rho)$ 近似 $\mathcal{L}(\rho)$ 。接下来, 与公式4.2.5中的处理方式相同, 将 Lindblad 主方程 $\tilde{\mathcal{L}}$ 对应的 t 时长演化形式化地用 $e^{\tilde{\mathcal{L}}t}(\rho)$ 表示以 ρ 为初态, 根据 $\tilde{\mathcal{L}}$ 演化 t 时刻之后的量子态。将 t 时长的演化分为 r 段, 每段演化时长为 $\Delta t \equiv t/r$, 即 $e^{\tilde{\mathcal{L}}t} = (e^{\tilde{\mathcal{L}}\Delta t})^r$ 。对每一段 Δt 时长的短时演化都 Trotter 分解为厄米和耗散两项, 得到 $e^{\tilde{\mathcal{L}}\Delta t} \approx e^{\mathcal{L}_H\Delta t} e^{\tilde{\mathcal{L}}_A\Delta t}$ 。其中, 第一项 $e^{\mathcal{L}_H\Delta t}$ 是标准的酉演化, 其实现较为直接。我们着重讨论第二项 $e^{\tilde{\mathcal{L}}_A\Delta t}$ 的实现。根据公式4.2.5中的结论, 我们可以引入一个辅助比特, 并定义 \tilde{L} 的扩张厄米算符 $\tilde{J} = \begin{pmatrix} 0 & \tilde{L}^\dagger \\ \tilde{L} & 0 \end{pmatrix}$ 。将辅助比特制备到 $|0\rangle$ 态, 对整体系统作酉演化 $e^{-i\tilde{H}\sqrt{\Delta t}}$, 最后对辅助比特求迹。得到的等效演化可以对 $e^{\tilde{\mathcal{L}}_A\Delta t}$ 进行近似, 即

$$e^{\tilde{\mathcal{L}}_A\Delta t}(\rho) \approx \operatorname{Tr}_{\text{anc}} \left[e^{-i\tilde{J}\sqrt{\Delta t}} (|0\rangle_{\text{anc}} \langle 0| \otimes \rho) e^{-i\tilde{J}\sqrt{\Delta t}} \right] \quad (4.149)$$

根据公式4.147, 可以对 $e^{-i\tilde{J}\sqrt{\Delta t}}$ 作进一步的 Trotter 分解, 得到

$$e^{-i\tilde{J}\sqrt{\Delta t}} \approx \prod_{m=1}^M e^{-i\tilde{J}_m\sqrt{\Delta t}} \quad (4.150)$$

上式定义了 $\tilde{J}_m \equiv \begin{pmatrix} 0 & f(s_m)^* A(s_m) \Delta s \\ f(s_m) A(s_m) \Delta s & 0 \end{pmatrix} = \sigma_m \otimes A(s_m)$, 以及 $\sigma_m = (\sigma_x \operatorname{Re}[f(s)] + \sigma_y \operatorname{Im}[f(s)]) \Delta s$ 。

习题 4.10. 根据定义 $A(s_m) \equiv e^{iHs_m} A e^{iHs_m}$, 证明

$$e^{-i\tilde{J}_m \sqrt{\Delta t}} = (I_2 \otimes e^{iHs_m}) e^{-i\sqrt{\Delta t} \sigma_m \otimes A} (I_2 \otimes e^{-iHs_m}) \quad (4.151)$$

提示：对等式左边作泰勒展开。

根据公式4.151, 剩下的困难就是实现 $e^{-i\sqrt{\Delta t} \sigma_m \otimes A}$ 。事实上, A 是一个可以自由选取的算符, 我们总能找到某个 A 使其对应的动力学演化可以高效实现。我们可以取 A 为厄米矩阵线性叠加的形式, 即 $A = \sum_{p=1}^P A_p$, 满足 $e^{-i\phi A_p}$ 形式的动力学演化可以高效模拟。这样便可以进一步对 $e^{-i\sqrt{\Delta t} \sigma_m \otimes A}$ 进行 Trotter-Suzuki 分解, 具体过程在此不再赘述。

与 $\hat{f}(\omega)$ 相似, 矩阵 A 的选取也具有任意性。它选取的好坏对算法起着决定性影响。事实上, 虽然我们可以保证基态是上述耗散过程的不动点, 但我们即无法保证其它是唯一但稳态, 也无法决定达到稳态所需的弛豫时间。上述两个方面都取决于 A 的具体形式。一个可能的指导思想是, 我们期望 A 与哈密顿量 H 尽可能的“不对易”, 否则耗散过程将不能保证能量由显著的改变。但是, 在实际应用中, 如何选取合适的 A , 能同时保证算法的高效性和准确性, 是一个开放性的问题。

第五章 适用于 NISQ 硬件的量子算法

近年来，量子计算的硬件和算法发展迅速。实验上，不同体系的量子计算原型机已被开发出来，例如基于超导、离子阱、光子、冷原子和量子点的系统，量子比特的数量已扩展至数十甚至上百个，且两比特门的操作精度（错误率）也达到了 1% 到 0.1% 的水平。利用超导量子比特，Google 和中国科大的研究团队首次实现了量子霸权或量子优越性的实验演示，完成了浅层量子电路采样。此外，中国科大与加拿大研究团队还通过光子系统实现了玻色子采样问题，同样展示了在该问题上相较于经典计算的量子优越性。尽管这些量子优越性实验展示了可控量子设备在行为复杂性上的突破，所实现的浅层随机量子电路采样问题仍停留在理论层面，距离实际应用还有较大差距。随着实验设备的进一步提升，下一步的目标是利用当前和即将面世的实验装置解决具有实际应用价值的问题。

我们注意到，现有的实验设备尚无法实现容错的通用量子计算。具体而言，当前量子计算机所能操控的量子比特数量预计在几百到几千量级，因而难以实现大规模的量子纠错与容错计算。同时，由于退相干、系统不稳定和门合成等因素的限制，量子比特的门操作精度也受到制约。例如，当前超导量子比特的两比特门操作精度最高约为 0.1%，且仅能在小规模芯片上实现。鉴于量子比特数量有限且存在噪声的特性，我们将这类量子计算设备统称为含噪中等规模量子（NISQ, noisy intermediate-scale quantum）设备。目前的一个重要研究方向是探索如何利用 NISQ 硬件解决实际问题。由

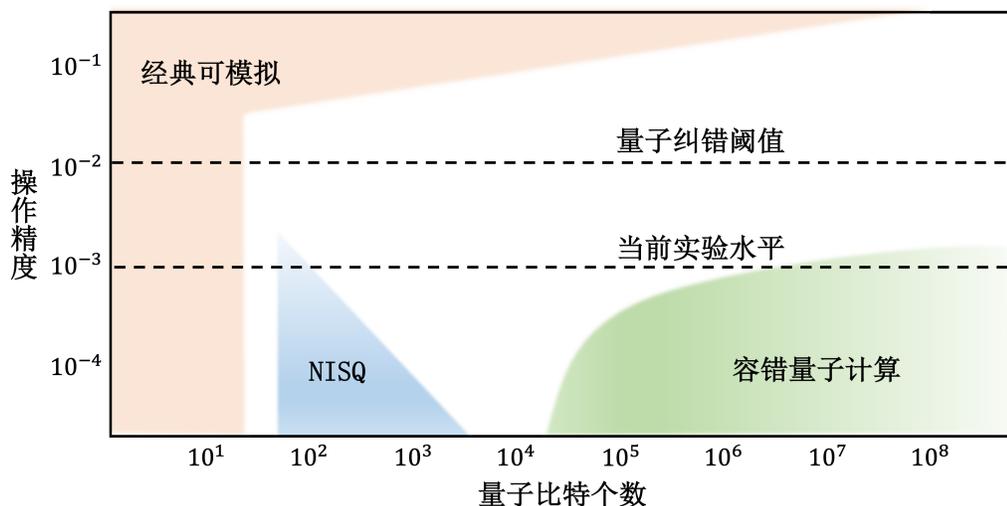


图 5.1: 根据量子比特数目和操作精度划分的量子计算不同时代。

于量子比特数量和操作精度的限制，传统基于通用量子计算机的量子算法不再适用，因此亟需设计新的、适用于 NISQ 硬件的量子算法，以充分发挥其潜力。

接下来，我们将首先介绍 NISQ 硬件的特点，并探讨适用于 NISQ 硬件的量子算法设计理念，包括代价函数、拟设、变分原则等基本概念。其次，我们将针对量子多体问题中的静态问题（例如特征值问题）和动态问题（例如量子动力学），介绍一般的变分量子算法。

5.1 NISQ 时代

5.1.1 NISQ 硬件特点

NISQ 硬件指的是有噪声的中等规模（量子比特数量）硬件，代表当前（量子优越性之后）及未来数年（甚至更长时间）内的量子硬件水平。如图 5.1 所示，从量子比特数量和两比特门错误率两个维度来看，量子硬件的

发展可以大致划分为几个阶段。首先，当量子比特数量较少（例如 30 个以内）或错误率较高时，量子线路的行为可以被经典计算机有效模拟；当量子比特数量增加到 50 至 100，并且门错误率降到一定水平，量子线路的行为变得复杂，超出了经典计算机的高效模拟能力；当量子比特数量进一步增加至 100 甚至更多，且两比特门错误率维持在较低水平，则进入 NISQ 时代，为解决实际问题提供了新的可能性；随着量子比特数量增至上千，NISQ 和早期容错计算的过渡阶段开始，既可以应用 NISQ 量子算法，也可尝试初步量子纠错实现容错计算；当量子比特数量增至十万、百万及以上，两比特门精度达到 10^{-3} 左右，则可以实现更加广泛的容错量子计算。因此，**NISQ 硬件通常指代量子比特数量在几十至几千之间、两比特门错误率在 10^{-3} 左右或以下的可控量子计算设备，属于量子优越性之后而早期容错计算之前的过渡阶段。**

NISQ 硬件的特点在于硬件规模（量子比特数量）和计算精度（错误率）两方面的限制。首先，在规模上，当前 NISQ 硬件受限于其所能操控的量子比特数目（通常为几十到上百个量子比特），这也限制了其可解决问题的规模。当问题需要上万甚至更多量子比特时，NISQ 硬件无法直接处理。当然，早期的容错量子计算机在量子比特数量上也有类似限制。例如，考虑到 $10^5 \sim 10^6$ 个物理量子比特的容错量子计算设备，由于纠错编码的代价（通常需要数千个物理量子比特才能构成一个逻辑比特），其可操控的逻辑量子比特数量也仅为几百，与 NISQ 硬件的规模相近。为应对这一量子比特数量的限制，近年来发展了更加复杂的经典-量子混合算法，以在 NISQ 和早期容错量子硬件上实现更大规模问题的求解。这类算法通过结合经典计算与量子计算的优势，算法上减轻了 NISQ 和早期容错硬件在量子比特数量上的限制，使得中等规模量子硬件也能有效参与更复杂的计算任务。

与传统经典计算机和容错量子计算机不同，基于 NISQ 硬件的量子计算机无法实现容错计算。具体而言，每次量子操作（单比特或双比特门）都会带来一定概率的错误；同时，NISQ 硬件量子比特数量有限，无法用于纠正这些错误。因此，NISQ 硬件的性能在很大程度上受到量子门精度的限制。一方面，有限的量子门精度限制了量子线路的最大深度。假设所有量子门的错误

率均为 $\varepsilon \ll 1$ ，则 M 个量子门的总体错误率¹大约为 $1 - (1 - \varepsilon)^M \approx 1 - e^{-M\varepsilon}$ ，即 M 个门无错误的概率为 $(1 - \varepsilon)^M \approx e^{-M\varepsilon}$ ，随门的个数 M 和错误率 ε 指数减小。通常，我们希望整个量子线路的成功概率不低于某个常数 $c \in (0, 1)$ ²，即有 $e^{-M\varepsilon} \geq c$ ，从而得到

$$M\varepsilon \leq c' \quad (5.1)$$

其中 $c' = -\ln c$ 。因此，最大允许的量子门数为

$$M \leq \frac{c'}{\varepsilon} \quad (5.2)$$

即与门的错误率成反比。例如，当 $\varepsilon = 10^{-3}$ 、 $c = 0.1$ 时， $M \leq 2302$ ，也就是最多允许 2000 多个量子门。另一方面，即使最大量子门数满足 $M \leq c'/\varepsilon$ ，计算结果也仅有 c 的概率正确，而有 $1 - c$ 的概率混合了错误结果。因此，如何从混合结果中提取出正确部分成为 NISQ 设备实现高精度计算的关键。幸运的是，近期提出的错误缓解方法在满足条件(5.1)的情况下，可以实现该目标，从而在一定程度上克服 NISQ 设备的精度限制。

尽管本书主要关注可编程、能够实现任意单比特和特定两比特门操作的量子硬件，NISQ 或近期量子硬件还包括编程能力较弱或无法实现通用门操作的量子设备，例如用于波色采样的线性光学系统以及基于离子阱和冷原子的专用量子模拟器。这类量子设备在通用操作上受限较多，因此某些算法无法直接在这些设备上实现。另一方面，这些设备通常通过直接模拟自身的物理演化来实现对目标系统的模拟，无需进行门操作，从而对噪声更具鲁棒性。特别是对于许多静态问题或类比动态模拟问题，这类设备往往能展现出更大的优势。同时，一般的 NISQ 设备也可以通过直接模拟系统的演化来绕过门操作，从而提高模拟精度。接下来的讨论中，我们将根据具体问题和算法需求，对适用于这两类设备的情境加以区分。

¹此处假设错误不会被后续量子门放大，忽略了错误在门操作后的影响。

²直观上，低成功概率会导致计算结果不准确；此外，常数级别的成功概率也是错误缓解方法（即在 NISQ 设备上纠正计算误差）高效运行的关键。

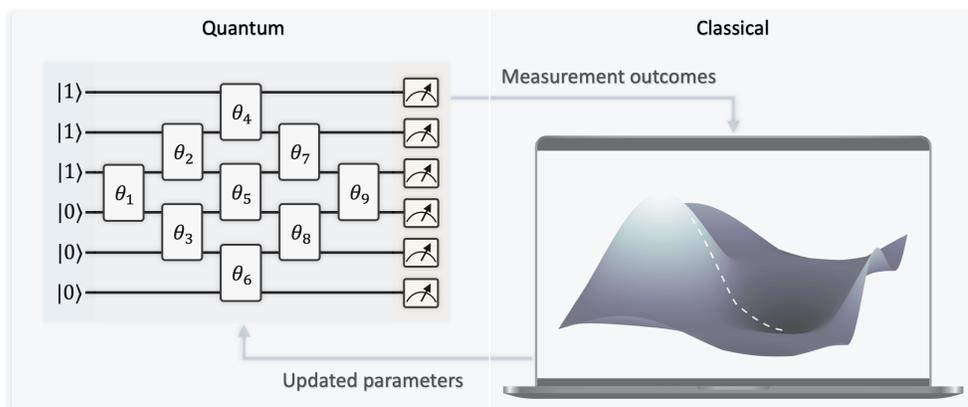


图 5.2: 混合量子算法示例。

5.1.2 NISQ 算法概述

由于 NISQ 设备的限制，许多传统的通用量子计算算法无法直接在 NISQ 设备上实现，因此需要开发新的算法。正如图 5.2 所示，适用于 NISQ 设备的算法通常采用经典-量子混合的方式。核心思想是利用受限的量子计算机处理关键任务（例如量子态的表示），而将相对简单的非核心部分交由经典计算完成，从而降低所需的量子线路深度。对于量子的部分，通常使用参数化量子线路（ansatz），以经典参数 θ 为输入，制备量子态 $|\theta\rangle$ 并输出测量结果。经典部分则通过量子测量结果（如观测值的平均值）构造代价函数 $C(\theta)$ ，并通过经典优化更新参数值，以优化代价函数。经典-量子混合算法的一般流程可以总结为：

1. 选择初始参数 θ ，制备量子态 $|\theta\rangle$ 。
2. 测量量子态 $|\theta\rangle$ 并计算代价函数 $C(\theta)$ 或相关的梯度信息。
3. 根据代价函数或梯度信息更新参数 θ ，重复以上步骤直至满足终止条件。

接下来，我们将介绍该过程中的一些核心概念，包括拟设、拟设的表示能力、代价函数、代价函数优化方法、贫瘠高原问题以及梯度计算等。基于

这些基本概念，我们进一步讨论针对 NISQ 硬件的经典-量子混合算法。此类算法大致可以分为两类：一类用于求解本征值、优化和其他静态问题；另一类用于处理薛定谔方程、虚时演化、微分方程等动态问题。对于静态问题，算法的重点在于构建合适的代价函数，并通过经典优化算法来搜索参数以优化代价函数；对于动态问题，算法的核心则在于设计适合的参数演化方式，使量子态的演化能够准确反映目标动态过程。当然，静态和动态问题的划分并非绝对。例如，可以利用虚时演化的动态算法来求解静态问题，也可以利用静态算法解决动态问题。同时，针对特定问题（如线性方程求解），可以同时设计静态和动态算法。

在更为一般和复杂的经典-量子混合算法中，经典部分不仅限于代价函数优化，还可以包括更复杂的计算方法，例如密度泛函理论（DFT）、量子蒙特卡罗（QMC）方法以及张量网络（tensor network）方法等。从经典计算的角度看，经典算法可近似解决不同类型的问题，但其精度受到方法的限制。量子计算可以替代经典算法中的某些困难部分，从而提高经典方法的精度；从量子计算的角度看，引入经典方法有助于缓解量子比特数量和线路深度的限制，更大程度上发挥 NISQ 硬件的潜力。经典-量子混合算法的研究仍是当前量子计算领域的重点方向之一。

5.2 一些基本概念

接下来，我们将介绍经典-量子混合算法中的一些基本概念。首先，我们将讨论拟设的不同选择方法及其对应的表达能力，包括如何根据问题的需求选择适合的拟设。接着，我们介绍代价函数的定义、梯度计算方法，以及量子计算机输出的观测量的物理意义和获取方式。我们还将探讨随机拟设和参数选择可能引发的贫瘠高原（梯度消失）问题，并介绍一些方法来缓解这一挑战。此外，还将详细说明量子态的不同测量方案，以帮助获得更精确的计算结果。

5.2.1 拟设

在前文中我们提到，经典-量子混合算法中的量子硬件主要用于表示量子态，例如多体物理系统中的静态本征态或动态演化过程中的量子态。对于静态问题，通常需要通过搜索过程从初始态找到目标本征态；而在动态问题中，则需要量子态的演化。因此，无论是静态还是动态问题，都需要具备调控量子态的能力，这也是引入含参量子门的原因。同时，由于 NISQ 硬件在操作精度上的限制，我们通常只能实现浅层的量子线路，因此 NISQ 设备中的拟设通常对应于具有特定结构的浅层、经典参数可调的量子线路。

一般而言，一个包含 M 个门的拟设 $U(\boldsymbol{\theta})$ 可以表示为：

$$U(\boldsymbol{\theta}) = U_M(\theta_M)U_{M-1}(\theta_{M-1})\dots U_1(\theta_1) \quad (5.3)$$

其中 $\boldsymbol{\theta} = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_M)$ 。为了书写简便，我们假设每个门都有一个参数。然而在实际应用中，大多数门可能是不含参数的，即 $U_i(\theta_i) = U_i$ 的情况。同时，含参门通常为单比特旋转门，例如 $R_X(\theta), R_Y(\theta), R_Z(\theta)$ 。对于多比特含参门，可以通过固定的两比特门和单比特含参门来实现。例如， $U(\boldsymbol{\theta}) = e^{-i\theta ZZ}$ 可以分解为 $\text{CNOT} \cdot R_Z(2\theta) \cdot \text{CNOT}$ 。因此，尽管可以考虑多比特含参门，它们大多可以用固定的两比特门和单比特含参门来实现。

对于拟设 $U(\boldsymbol{\theta})$ ，通常选择一个固定的初态，记为 $|\bar{0}\rangle$ ，则拟设制备的量子态为：

$$|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle = U(\boldsymbol{\theta})|\bar{0}\rangle \quad (5.4)$$

对于更一般的含参初态 $|\phi_0(\boldsymbol{\theta}')\rangle$ ，可以假设其通过另一个态制备拟设 $U'(\boldsymbol{\theta}')$ 作用于某个初态 $|\bar{0}'\rangle$ 来实现，即 $|\phi_0(\boldsymbol{\theta}')\rangle = U'(\boldsymbol{\theta}')|\bar{0}'\rangle$ 。定义 $\tilde{U}(\tilde{\boldsymbol{\theta}}) = U(\boldsymbol{\theta})U'(\boldsymbol{\theta}')$ ，则输出态可以视为新的拟设 $\tilde{U}(\tilde{\boldsymbol{\theta}})$ 作用于固定初态 $|\bar{0}'\rangle$ 。因此，我们可以假设公式5.4成立。

拟设的构造可以超出公式5.3的范畴，例如后文提到的混合拟设和混态拟设。但无论拟设 $U(\boldsymbol{\theta})$ 的形式如何，通常都要求能够高效地计算任意局部算符的张量积算符 $O = \prod_j O_j$ （其中 O_j 作用在单个或少量量子比特上），即

需要能够获得

$$\langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | O | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle = \langle \bar{0} | U(\boldsymbol{\theta})^\dagger \prod_j O_j U(\boldsymbol{\theta}) | \bar{0} \rangle \quad (5.5)$$

对于符合公式5.3的拟设，可以通过量子线路制备 $|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle$ 并测量 O 来实现。而对于更一般的拟设，能否高效地获得 $\langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | O | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle$ 是其构造成功与否的关键。

接下来，我们将详细介绍不同的拟设构造方法。

变分哈密顿量 (variational Hamiltonian) 拟设

假设待解决的目标问题是关于哈密顿量 H 的静态或动态问题。在大多数情况下，我们可以假设哈密顿量在 Pauli 基矢下的展开形式，也即是

$$H = \sum_j \alpha_j P_j \quad (5.6)$$

其中 P_j 是单比特 Pauli 算符的张量积， α_j 为实系数。那么变分哈密顿量拟设（以下简称为哈密顿量拟设）的一般形式为

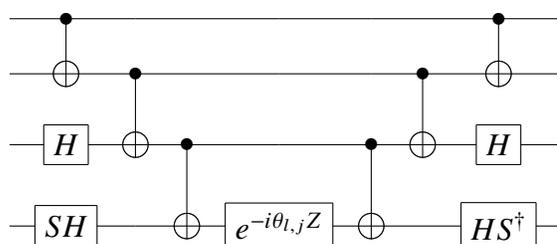
$$U(\boldsymbol{\theta}) = \prod_l \prod_j e^{-i\theta_{l,j} P_j} \quad (5.7)$$

该拟设的构造来源于哈密顿量演化的 Trotter 公式，也即是依次作用算符为 P_j 时长为 $\theta_{l,j}$ 的演化，并重复整个过程多次。因此，在重复的次数足够多以及参数 $\theta_{l,j}$ 选取适当的条件下，该拟设可以精确地模拟哈密顿量的动力学演化过程。在研究中我们发现，对于特殊的给定初始量子态，通过选取合适的参数，哈密顿量拟设的重复次数可以大大地减少。在5.4.1小节，我们将详细介绍如何适当选取参数来用浅层哈密顿量拟设模拟动力学过程。

哈密顿量拟设也经常用到求解系统的本征态问题。这里的思想在于模拟绝热量子态演化过程。为了求解哈密顿量 $H = \sum_j \alpha_j P_j$ 的本征态，我们可以首先选取一个较为简化的哈密顿量 $H' = \sum_j \alpha'_j P_j$ ，这里 α'_j 的取值大多为 0，因此 H' 的本征态更容易求解。绝热演化则是关于含时哈密顿量

$H(x) = x/T \cdot H + (1 - x/T)H'$ 的演化，其中 $x \in [0, T]$ ， $T > 0$ 为总演化时间。绝热定理保证了当 T 足够长时（关于 $H(x)$ 的能量差倒数的函数）， H' 的本征态也将演化为对应的 H 的本征态。因此绝热演化可以通过首先制备 H' 的简单本征态，然后演化 $H(x)$ ，最终得到 H 的本征态。而哈密顿量拟设通过选取合适的参数和足够多的重复次数同样可以模拟绝热演化。同理，对于特殊的初始量子态，可以选择不同的参数从而极大地减少哈密顿量拟设中线路的重复次数。模拟绝热过程的哈密顿量拟设也可以被看做是一般的 QAOA 拟设（下一部分介绍）。

哈密顿量拟设可以用单比特和两比特门实现。对于每一项 $e^{-i\theta_{l,j}P_j}$ ，假设 $P_j = Z_1Z_2X_3Y_4$ ，则它可以分解为如下线路



也即是可以通过单比特旋转和 CNOT 实现。注意到这里的 H 和 SH 门的作用为将 Z 基矢旋转到 X 和 Y 基矢。对于更加一般的 P_j ，我们可以类似地展开。

哈密顿量拟设的构造与问题哈密顿量具有紧密的相关性，因此对于不同问题的哈密顿量拟设也应有所不同。同时，哈密顿量拟设将问题哈密顿量的所有 Pauli 项都包含在拟设构造中。然而，由于哈密顿量中不同 Pauli 项的作用各不相同，该构造很难保证对实际问题的最优性。因此，我们需要考虑自适应的方式来构造更优的拟设。

QAOA 拟设

量子近似优化算法 (Quantum approximate optimization algorithm, QAOA) 的拟设构造与哈密顿量拟设的构造思想是相似的，均借鉴了 Trotterized 的绝热量子态演化方法。QAOA 最早提出类比了绝热演化求解经典优化问题，

例如 MAX-CUT 问题的过程。而我们这里则介绍更加一般的 QAOA 拟设和计算方法。

对于相对复杂的哈密顿量 H ，我们首先考虑更为简化的初始哈密顿量 H' ，并通过缓慢演化系统使得系统的哈密顿量从 H' 逐渐过渡到 H 。这种演化的过程由含时哈密顿量 $H(x) = x/T \cdot H + (1-x/T)H'$ 控制，其中 $x \in [0, T]$ ， $T > 0$ 为总演化时间。通过这种方式，我们可以逐渐将系统从 H' 的本征态演化至 H 的本征态，最终实现对问题的求解。因此，QAOA 拟设的具体形式为

$$U(\theta, \phi) = \prod_l e^{-i\theta_l H} e^{-i\phi_l H'} \quad (5.8)$$

即通过重复交替演化 $e^{-i\theta_l H}$ 和 $e^{-i\phi_l H'}$ 来构造量子线路，这种构造方式也被称为量子交替算符 (quantum alternating operator) 拟设。通过适当选择对应的参数 θ_l 和 ϕ_l ，并在足够多次的重复演化后，QAOA 拟设将近似为绝热演化，从而有效地求解问题。在接下来的变分算法中，我们的目标是通过优化参数搜索，找到更加合适的参数组合，进而减少 $e^{-i\theta_l H}$ 和 $e^{-i\phi_l H'}$ 的重复次数 (线路深度)，以便更高效地找到哈密顿量 H 的本征态。这一优化过程不仅可以提高计算效率，还能有效减少量子计算所需的资源，进而提升算法的实用性。

与哈密顿量拟设相比，QAOA 拟设显著的区别在于，它不仅使用了问题哈密顿量 H 的信息，还引入了一个简化的初始哈密顿量 H' 。哈密顿量拟设的构造通常只考虑 H ，其目的是通过量子计算模拟复杂的多体量子系统的动态演化。然而，QAOA 则最初是为了应对经典优化问题，例如 MAX-CUT 问题。在这种问题中，目标哈密顿量 H 通常由 Pauli-Z 算符的多项式构成，而初始哈密顿量 H' 通常由含有 Pauli-X 算符的线性形式构成。QAOA 的这种构造使得它能够同时利用 H 和 H' 的信息，从而更有效地逼近优化问题的解。在量子多体问题中，初态一般可以通过经典计算和经验来选择，同时初始哈密顿量 H' 也可以从 H 中选取一部分，QAOA 的引入能够通过结合 H' 来优化解的过程，从而实现更加高效的计算。QAOA 拟设的这一特性使得它不仅适用于经典优化问题，也为解决量子多体问题提供了一个有效的

量子计算方法。尽管如此，QAOA 在理论上是否具有超越经典计算的能力极限仍是一个开放问题。

么正耦合簇 (unitary coupled cluster, 简称为 UCC) 拟设

前两种拟设构造主要借鉴了绝热演化的 Trotter 分解方法，针对的问题通常较为一般且具有较广泛的适用性。而么正耦合簇拟设 (UCC ansatz) 则是根据化学电子结构问题的需求而提出的，并且其构造理念直接受到该问题的启发，因此在解决具体的化学电子结构问题时，么正耦合簇拟设显得尤为重要。

在二次量子化表示下，电子 (费米子) 的产生算符和湮灭算符分别记作 a_j^\dagger 和 a_j ，具体定义可以参考第六章。通过这些算符，我们能够构造出各种激发算符。例如，单激发算符 $T_1(\boldsymbol{\theta})$ 是包含单个产生算符和单个湮灭算符的线性组合，表示为

$$T_1(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i,j} \theta_{i,j} a_i^\dagger a_j$$

而双激发算符 $T_2(\boldsymbol{\theta})$ 则是包含两个产生算符和两个湮灭算符的线性组合，具体表示为

$$T_2(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i,j,k,l} \theta_{i,j,k,l} a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l$$

么正耦合簇拟设通过对电子的 k 激发算符进行线性组合，并对其进行反厄米化操作，构建出哈密顿量所对应的么正变换，具体为：

$$U(\boldsymbol{\theta}) = e^{T(\boldsymbol{\theta}) - T(\boldsymbol{\theta})^\dagger}$$

其中 $T(\boldsymbol{\theta}) = \sum_k T_k(\boldsymbol{\theta})$ 表示包含所有激发算符的总和。通常在实际问题中，我们只考虑低阶激发，例如单激发和双激发，因此可以简化为

$$T(\boldsymbol{\theta}) = T_1(\boldsymbol{\theta}) + T_2(\boldsymbol{\theta}) \quad (5.9)$$

这对应于 UCCSD (单双激发么正耦合簇拟设)。在这里，S 和 D 分别代表单激发 (single) 和双激发 (double)。么正耦合簇拟设的一个重要意义在于，

给定一个近似的能量本征态作为输入态后，激发算符可以用来改变这个近似解。通过优化参数 θ ，我们可以逐步得到更加精确的近似解。

需要特别注意的是，尽管么正耦合簇拟设中的激发算符仅包含单双激发，但由于激发算符在指数运算中的作用，它能够产生更高阶的激发。因此，么正耦合簇拟设具有较强的表达能力，能够应对更加复杂的量子化学问题。

为了在量子计算机上实现么正耦合簇拟设，我们首先需要进行费米子到量子比特的转换编码，常见的转换方法包括 Jordan–Wigner 变换和 Bravyi–Kitaev 变换。完成该变换后，我们得到的哈密顿量形式为 $T(\theta) - T(\theta)^\dagger = iH$ ，其中 H 是一个厄米算符，并且其具有明确的 Pauli 展开形式。接下来，我们可以利用 1 阶 Trotter 展开将这个哈密顿量分解，从而在量子计算机上实现么正耦合簇拟设。然而，由于双激发算符 T_2 包含四项产生算符和湮灭算符，每个算符都可以表示为常数个 Pauli 矩阵的线性组合。因此，假设费米子模式的数量（即量子比特数）为 N ，则 T_2 经过变换后通常会包含 $O(N^4)$ 个 Pauli 矩阵。而 1 阶 Trotter 展开的深度通常为 $O(N^5)$ 【注：额外的因子 N 源于实现每个 Pauli 矩阵所需的额外线路深度】。对于中等规模的 N ，这种规模的计算难以直接在 NISQ 硬件上实现，因此实际应用中，么正耦合簇拟设通常需要大量的简化和优化。这些优化策略包括但不限于后续讨论的自适应拟设方法。

么正耦合簇拟设的详细讨论和具体实现方法，可以参考六章节。在这部分中，我们将进一步探讨如何通过合理的优化和量子资源管理，使得么正耦合簇拟设在实际量子计算中能够发挥最大效能，解决化学电子结构问题。

硬件高效 (hardware efficient) 拟设

与上述基于问题启发设计的拟设方法不同，硬件高效拟设更加注重拟设的高效实现，尤其是在量子硬件的限制和特性下，如何在物理硬件上高

效地实现量子算法。最初，IBM 提出的硬件高效拟设形式为：

$$U(\boldsymbol{\theta}) = \prod_l U_{\text{ENT}} \cdot \prod_i U_i(\theta_{i,l}) \quad (5.10)$$

其中 U_{ENT} 表示固定的系统容易实现的纠缠操作， $U_i(\theta_{i,l})$ 则为作用在第 i 个量子比特上的单比特操作。硬件高效拟设的设计灵感来源于单比特量子门相较于两比特纠缠门在实现中的高保真度。因此，在硬件高效拟设中，通常仅在线路层面实现单比特门，而多比特纠缠操作则由硬件自然实现的哈密顿量演化来执行。这种设计能有效降低量子计算的复杂性，并利用现有硬件的优势来提高量子操作的保真度和效率。

对于一般的硬件高效拟设，我们还可以假设 U_{ENT} 包含实验上可调的参数，或者将所有的门操作都通过硬件内在的演化来实现。这时，拟设可以表达为：

$$U(\boldsymbol{\theta}) = \mathcal{T} e^{-i \int dt H_{\text{hardware}}(\boldsymbol{\theta}(t))} \quad (5.11)$$

其中 $H_{\text{hardware}}(\boldsymbol{\theta}(t))$ 是与硬件系统相关的、参数为 $\boldsymbol{\theta}(t)$ 的哈密顿量， \mathcal{T} 为编时算符。由于 $U(\boldsymbol{\theta})$ 完全由硬件的内在演化实现，这种拟设通常被称为 digital-analog 拟设。数字-模拟拟设的优点在于，它结合了数字量子计算与模拟量子计算的优势，能够在量子计算机上高效地实现系统的演化。另一方面，我们也可以选择固定 U_{ENT} 为特定的两比特纠缠门。例如， U_{ENT} 可以选择为一系列的 CNOT 门操作，如：

$$U_{\text{ENT}} = \text{CNOT}_{1,2} \cdot \text{CNOT}_{2,3} \cdots \cdots \text{CNOT}_{N-1,N}$$

这种结构简单且易于在现有的量子硬件上实现，适用于多比特系统中的量子纠缠操作。

硬件高效拟设的主要优点在于其与量子硬件的高效兼容性。例如，当硬件的哈密顿量与问题的哈密顿量之间存在某种程度的对应关系时，直接利用硬件哈密顿量的演化来模拟目标问题能显著提高效率，避免了复杂的量子门合成。这种方法不仅能实现更高的精度，而且能够在更短的时间内得到所需的结果。特别是对于具有自旋格点模型的量子系统，我们往往能

够将该模型与硬件的哈密顿量进行一一对应，从而使得硬件高效拟设实际上成为一种哈密顿量拟设。此外，硬件高效拟设具有问题无关性，因此可以广泛应用于量子化学、量子机器学习、量子优化等多个领域。在这些应用中，硬件高效拟设能够灵活地适应各种不同类型的量子问题，从而提供通用的解决方案。

然而，硬件高效拟设也存在一些缺点，尤其是在初始参数选择上。当参数初始化为随机值时，系统往往会近似构成幺正 2-design，这种设计结构导致梯度消失问题，即所谓的贫瘠高原问题。贫瘠高原问题的出现使得混合量子经典优化算法中的经典优化过程陷入困境，无法有效搜索最优解。因此，如何选取合适的初始参数来避免这一问题，成为硬件高效拟设能够发挥最大效能的关键因素。为了解决这一问题，研究者们提出了多种改进措施，例如通过启发式方法选择初始参数，或者采用更复杂的优化策略（如自适应参数调整）来改进拟设的表现。这些方法不仅有助于克服贫瘠高原问题，还能够提高量子计算的整体效率，使硬件高效拟设在实际应用中更加可靠和高效。

自适应 (adapt) 拟设

上述拟设的基本结构一般是预先确定的，参数或者基本结构的重复次数才是可调的。在实际问题中，这些固定的拟设结构可能并不是最优的。为了达到目标精度，我们通常需要较多的重复次数（即线路深度），而在这个过程中，有些门操作可能是冗余的，甚至并未对最终的结果产生实质性贡献。这种情况下，如何优化拟设结构成为了一个重要问题。自适应拟设 (adaptive ansatz) 通过进一步优化拟设的基本结构，根据具体问题和算法执行中的反馈逐步构造出一个更优的拟设，因此能够减少冗余的操作，降低线路深度，提高效率。

以最初提出的 adapt-VQE (variational quantum eigensolver, 变分量子本征值求解器) 为例，我们可以通过引入代价函数和梯度的概念来实现自适应优化。前面提到，经典-量子混合算法的核心思想是用量子线路表示量子态，并通过经典计算机辅助调整量子线路中的参数。在 VQE 中，目标是通

过一个拟设近似目标问题（哈密顿量）的基态。我们通过测量和计算能量随参数变化的梯度，使用经典优化方法（如梯度下降）来调整参数，进而找到近似解。传统的 VQE 方法通常采用固定的拟设形式，而 adapt-VQE 则采取动态的优化策略，从一个浅层甚至零层的量子线路开始，通过梯度信息逐步增加拟设中的门操作，从而实现更精确的拟合。在 adapt-VQE 中，经典优化的每一步都会从一个算符池中选择算符，并根据测量结果比较不同算符的梯度大小。最终，选择使得梯度变化最大、对量子态变化最为显著的算符添加到拟设中。随着优化过程的进行，拟设的线路深度逐渐增加，从而逐步构造出最适合当前问题的量子线路。由于每次添加的算符都能导致量子态朝基态的方向发生最大的变化，因此这种自适应方法能在相对较少的步骤内找到目标基态。相比于传统的固定结构拟设（如哈密顿量拟设、UCC 拟设、硬件高效拟设等），adapt-VQE 能够用更短的线路深度达到相同的精度，因此对于 NISQ 设备尤其友好。

然而，adapt-VQE 虽然在减小线路深度方面具有明显优势，但也带来了一些挑战。首先，由于 adapt-VQE 需要测量算符池中不同算符的梯度，这增加了量子线路的重复次数，从而延长了量子计算的时间。其次，算符池的选择也是自适应拟设构造中的一个关键问题。算符池中的算符需要尽可能多，以确保在每次优化过程中所需的算符都能被包含在池中；然而，算符池的规模也不能过大，否则计算每个算符的梯度所需的时间将显著增加，导致计算效率下降。因此，如何平衡算符池的大小，既保证充分的表达能力，又避免冗余的计算，是实现高效自适应拟设的关键。此外，adapt-VQE 采用的是一种贪心算法，逐步选择对梯度变化影响最大的算符，因此并不保证每一步都找到全局最优解。这意味着 adapt-VQE 所构造的拟设不一定是最优的，而是局部最优的。在实践中，尽管这可能导致优化结果并非最优解，但通过多次优化过程或改进贪心策略，通常能找到一个足够好的解。

需要注意的是，adapt-VQE 主要针对静态本征值问题，即寻找量子系统的基态。对于动态演化问题，也有类似的自适应方法。针对量子系统的动力学演化问题，相关的自适应方法利用演化错误相关的观测量作为优化目标，线路的构造过程则通过最小化该误差来实现。这种方法同样能够通过逐步

优化构建更为高效的量子线路，从而提高模拟精度和效率。因此，适应性拟设不仅在静态问题中具有优势，也在动力学问题中展现出巨大的潜力。

混合 (hybrid) 拟设

上述拟设与量子态基本上是一一对应的。具体来说，给定一个输入态，记为 $|\bar{0}\rangle$ ，拟设 $U(\boldsymbol{\theta})$ 所对应的量子态为 $|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle = U(\boldsymbol{\theta})|\bar{0}\rangle$ 。因此，拟设的大小（量子比特数目）与深度与量子态之间也是一一对应的。即， $U(\boldsymbol{\theta})$ 与 $|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle$ 所对应的量子比特数目相同，而 $U(\boldsymbol{\theta})$ 的深度越深，则通常情况下，量子态 $|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle$ 的复杂度也越高。在前面提到过，NISQ 设备的一个核心限制在于量子比特数目和线路深度的限制，任何通过 NISQ 设备实现的拟设 $U(\boldsymbol{\theta})$ 都自然地继承了这些限制，因此也受制于其所能表示的量子态的能力。为了克服硬件带来的约束，我们可以通过针对具体问题的优化、针对硬件的特性进行优化，或采用自适应的方法来构造拟设。此外，混合拟设作为一种有效的策略，能够通过结合经典方法，弥补量子硬件的局限性，进而提高拟设的表达能力。混合拟设最有代表性的一个例子为：

$$U(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha}) = \sum_j \alpha_j U_j(\boldsymbol{\theta}_j) \quad (5.12)$$

其中 $U_j(\boldsymbol{\theta}_j)$ 是参数为 $\boldsymbol{\theta}_j$ 的拟设， $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_j)$ 为复数参数。当混合拟设 $U(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha})$ 作用到初态 $|\bar{0}\rangle$ 时，我们则得到了

$$|\phi(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha})\rangle = U(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha})|\bar{0}\rangle = \sum_j \alpha_j U_j(\boldsymbol{\theta}_j)|\bar{0}\rangle \quad (5.13)$$

注意到 $U_j(\boldsymbol{\theta}_j)$ 一般通过量子线路实现，而量子叠加的参数 α_j 则一般为经典参数。同时，输出量子态 $|\phi(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha})\rangle$ 不一定满足归一化条件，因此需要对量子态进行归一化

$$|\tilde{\phi}(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha})\rangle = \frac{|\phi(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha})\rangle}{\sqrt{\langle \phi(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha}) | \phi(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha}) \rangle}} \quad (5.14)$$

实现混合拟设的关键在于获取任意给定算符的观测量，例如 O ，的平

均值，也即是

$$\langle \phi(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha}) | O | \phi(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha}) \rangle = \sum_{j, j'} \alpha_j \alpha_{j'} \langle \bar{0} | U_j(\boldsymbol{\theta}_j)^\dagger O U_{j'}(\boldsymbol{\theta}_{j'}) | \bar{0} \rangle \quad (5.15)$$

注意到该平均值为 $\langle \bar{0} | U_j(\boldsymbol{\theta}_j)^\dagger O U_{j'}(\boldsymbol{\theta}_{j'}) | \bar{0} \rangle$ 的线性组合，同时，我们在下面介绍如何利用量子线路测量该量，因此我们可以通过量子线路得到任意算符的平均值。混合拟设中，经典系数 $\boldsymbol{\alpha}$ 可以是有限个，也即对应量子子空间展开 (quantum subspace expansion) 方法；也可以是指数个，一般利用张量网络、神经网络表示，或用量子蒙特卡洛方法。混合拟设中的参数 $\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha}$ 一般来说都需要优化，而不同的算法则给出不同的优化方法。

公式(5.12)的混合拟设是用过引入经典的叠加来等价地增加线路的表达能力。即使每个 $U_j(\boldsymbol{\theta}_j)$ 所表示的量子态有限，通过引入经典叠加之后的混合拟设 $U(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha})$ 一般具有更强的表达能力。注意到，当 $U_j(\boldsymbol{\theta}_j)$ 为经典可模拟的变换时，则混合拟设则退化为纯经典的算法。而正是 $U_j(\boldsymbol{\theta}_j)$ 的量子特性使得混合拟设 $U(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha})$ 相较于经典算法的优越性。

另一种混合拟设的类型为

$$U(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha}) = V(\boldsymbol{\alpha}) \cdot U(\boldsymbol{\theta}) \quad (5.16)$$

其中 $U(\boldsymbol{\theta})$ 为在量子计算机上实现的线路，而 $V(\boldsymbol{\alpha})$ 则是通过经典手段实现的虚 (virtual) 操作。同理，对于任意观测量 O ，混合拟设所对应的平均值为

$$\langle \phi(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha}) | O | \phi(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha}) \rangle = \langle \bar{0} | U(\boldsymbol{\theta})^\dagger V(\boldsymbol{\alpha})^\dagger O V(\boldsymbol{\alpha}) \cdot U(\boldsymbol{\theta}) | \bar{0} \rangle \quad (5.17)$$

记 $\tilde{O} = V(\boldsymbol{\alpha})^\dagger O V(\boldsymbol{\alpha})$ ，则有

$$\langle \phi(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha}) | O | \phi(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\alpha}) \rangle = \langle \bar{0} | U(\boldsymbol{\theta})^\dagger \tilde{O} \cdot U(\boldsymbol{\theta}) | \bar{0} \rangle \quad (5.18)$$

因此如果我们可以测量 \tilde{O} 则可以等价地 (virtually) 实现 $V(\boldsymbol{\alpha})$ 操作。因此，这里的 $V(\boldsymbol{\alpha})$ 一般选取经典可以模拟或者采样的线路，例如 Clifford 线路或者 Jastrow operator $e^{\sum_{i,j} J_{i,j} \sigma_i \sigma_j}$ 。注意到，尽管 $V(\boldsymbol{\alpha})$ 可以被经典高效模拟，

$V(\alpha) \cdot U(\theta)$ 中的 $U(\theta)$ 部分使其整体无法被经典高效模拟，而 $V(\alpha)$ 的引入也在不增加线路深度的前提下增加了 $U(\theta)$ 的表达能。最后我们注意到公式(5.12)和(5.16)的构造方式可以自然结合起来。

上述两种混合拟设都是为了等价地 (virtually) 增加线路深度，而第三种混合拟设则可以等价地 (virtually) 量子比特数目。沿用(5.12)的形式，第三种混合拟设为

$$U(\theta, \alpha) = \sum_{j_1, j_2} \alpha_{j_1, j_2} U_{j_1}(\theta_{j_1}) \otimes U_{j_2}(\theta_{j_2}) \quad (5.19)$$

其中 $U_{j_1}(\theta_{j_1})$ 和 $U_{j_2}(\theta_{j_2})$ 分别作用在不同的子系统上。例如，当 $U_{j_1}(\theta_{j_1})$ 和 $U_{j_2}(\theta_{j_2})$ 分别作用在 N 和 M 个量子比特时， $U(\theta, \alpha)$ 则作用在 $N+M$ 个量子比特上。假设输入态和待测量算符也具备张量积结构，也即是 $|\bar{0}\rangle = |\bar{0}_1\rangle \otimes |\bar{0}_2\rangle$ 和 $O = O_1 \otimes O_2$ ，则混合拟设 $U(\theta, \alpha)$ 所对应的平均值为

$$\begin{aligned} \langle \phi(\theta, \alpha) | O | \phi(\theta, \alpha) \rangle &= \sum_{j_1, j_2, j'_1, j'_2} \alpha_{j_1, j_2} \alpha_{j'_1, j'_2} \langle \bar{0}_1 | U_{j_1}(\theta_{j_1})^\dagger O_1 U_{j'_1}(\theta_{j'_1}) | \bar{0}_1 \rangle \\ &\quad \times \langle \bar{0}_2 | U_{j_2}(\theta_{j_2})^\dagger O_2 U_{j'_2}(\theta_{j'_2}) | \bar{0}_2 \rangle \end{aligned} \quad (5.20)$$

我们可以用量子计算机得到 $\langle \bar{0}_1 | U_{j_1}(\theta_{j_1})^\dagger O_1 U_{j'_1}(\theta_{j'_1}) | \bar{0}_1 \rangle$ (使用 $N+1$ 个量子比特) 和 $\langle \bar{0}_2 | U_{j_2}(\theta_{j_2})^\dagger O_2 U_{j'_2}(\theta_{j'_2}) | \bar{0}_2 \rangle$ (使用 $M+1$ 个量子比特)，因此可以得到混合拟设对于任意张量积输入态和测量的平均值。这样，我们可以仅仅使用 $N+1$ 或 $M+1$ 个量子比特来等价地表示 $N+M$ 个量子比特的状态。对于更加一般的情况，我们还可以考虑多个子系统。例如，考虑 L 个子系统，每个子系统大小为 N ，则我们可以利用 $N+1$ 个量子比特的线路等价地实现 N^L 个量子比特的状态。这时，系数 α 可以通过张量网络或神经网络来实现。有趣的是，我们也可以通过量子线路来表示 α ，所对应的形式为多尺度纠缠重整化拟设 (multiscale entanglement renormalization ansatz, MERA) 在量子计算中的推广。

显然，上述混合拟设的构造方法还可以进一步结合起来产生更强大的拟设。类似于自适应拟设，混合拟设用更浅的量子线路提供了更强的表达

能力，而代价则在于更多的量子测量（线路的重复次数）。因此，实际应用混合拟设时仍需要平衡线路深度（表达能力，通过硬件错误影响计算精度）和测量数目（采样个数，也通过统计误差影响计算精度）。总体而言，混合拟设通过引入经典和量子操作的结合，能够克服 NISQ 设备的硬件限制，显著提高量子线路的表达能力。特别是当量子硬件的能力尚未完全发挥时，混合拟设为实现更复杂的量子任务提供了有力的工具。

混态拟设

在量子计算中，混态在许多任务中扮演着关键角色。为了有效表示混态 ρ_A ，我们通常考虑其纯化或纯态分解的方式。

一种表示混态的方法是通过其纯化，即引入一个辅助系统 E ，构造在整体系统 AE 上的纯态 $|\psi_{AE}\rangle$ ，使得 ρ_A 可以通过对 E 部分的偏迹来获得，即 $\text{Tr}_E[\psi_{AE}] = \rho_A$ 。假设我们可以通过拟设 $U_{AE}(\theta)$ 作用在初始态 $|\bar{0}_A\rangle|\bar{0}_E\rangle$ 上来生成这个纯态，那么得到的混态表示为：

$$\rho_A(\theta) = \text{Tr}_E[U_{AE}(\theta)|\bar{0}_A\rangle|\bar{0}_E\rangle\langle\bar{0}_E|\langle\bar{0}_A|U_{AE}(\theta)^\dagger]. \quad (5.21)$$

这种纯化方法可以表示一般的混态，但是如果目标混态有 N 个量子比特，则需要构造 $2N$ 个量子比特的纯态，这对量子比特资源提出了较高要求。

另一种节省量子比特的混态拟设则是基于混态的纯态分解。具体而言，我们可以将混态表示为一组纯态的概率混合，即：

$$\rho_A(\theta, \alpha) = \sum_j \alpha_j |\phi_j(\theta_j)\rangle\langle\phi_j(\theta_j)| \quad (5.22)$$

其中 $|\phi_j(\theta_j)\rangle = U(\theta_j)|\bar{0}\rangle$ 是通过拟设生成的纯态， $\alpha_j \geq 0$ 是经典参数，满足归一化条件 $\sum_j \alpha_j = 1$ 。若不满足归一化条件，则可以手动归一化。这种混态拟设的构造方法与混合拟设类似，其中 α_j 可以是有限个参数（适用于较简单的系统）或指数个参数（使用张量网络表示或通过蒙特卡洛采样实现）。

5.2.2 表达能力

在量子计算的变分算法中，不同的拟设结构会影响其逼近目标态的能力，因此评估拟设的表达能力对拟设的设计和 optimization 至关重要。假设我们有一个拟设 $U(\theta)$ 作用于输入态 $|\bar{0}\rangle$ ，其可能产生的量子态集合定义为 $\mathcal{S} = \{|\phi(\theta)\rangle = U(\theta)|\bar{0}\rangle\}$ 。若目标量子态 $|\psi\rangle$ ，例如哈密顿量的基态，可以被此集合中的某个态近似表示，则该拟设在特定条件下是“成功的”。

通常情况下，目标态 $|\psi\rangle$ 是未知的，因此无法直接验证 $|\psi\rangle \in \mathcal{S}$ 是否成立。为了评估拟设的有效性，一般做法是基于经典计算或经验，选择一个与 $|\psi\rangle$ 接近的初态 $|\psi_0\rangle$ 作为 $|\bar{0}\rangle$ ，然后利用 $U(\theta)$ 对 $|\psi_0\rangle$ 做适当扰动，使其尽可能逼近目标态 $|\psi\rangle$ 。例如，在 UCC (unitary coupled cluster) 拟设中，典型的单激发和双激发算符被用作扰动来构造 $U(\theta)$ ，从而尝试更好地逼近 $|\psi\rangle$ 。这里我们假设了对近似态 $|\psi_0\rangle$ 的扰动可以更好地逼近目标态 $|\psi\rangle$ 。这一方面需要 $|\psi_0\rangle$ 的近似足够好，而另一方面则要求 $U(\theta)$ 所带来的扰动足够强，亦或是 \mathcal{S} 的集合足够大，满足 $|\psi\rangle \in \mathcal{S}$ 。

因此，拟设 $U(\theta)$ 的表达能力可以一方面对应为其所能制备的量子态集合大小或多样性——即拟设的态空间覆盖能力。当拟设具有较强的表达能力时，可以通过选择适当的参数 θ 来生成目标态；而当表达能力不足时，即便调节参数，也无法达到目标态。为了量化拟设的表达能力，我们介绍以下三种常用的刻画方法：

- 覆盖数：通过覆盖方法评估拟设生成的态集合 \mathcal{S} 大小。
- 等效维度：考虑拟设参数空间结构下的等效空间大小。
- 非均匀性：量子线路与随机量子线路的区别。

这些方法为量化和比较不同拟设的表达能力提供了有效的工具，使得在设计量子算法时可以选择适合的拟设，既满足计算需求，又适应实际硬件能力。当然，这些表达能力的刻画方法也仅能做参考之用，不同的刻画方法所反映的拟设特征也有所不同，二不同的问题应该选取什么样的拟设也需要逐一讨论。

覆盖数 (covering number)

首先, 我们利用覆盖数的概念来刻画拟设 $U(\theta)$ 所对应的空间大小。我们先考虑一般么正矩阵的覆盖数。如图5.3所示, 覆盖数也即是利用单位大小的空间覆盖整个空间的个数。例如, 考虑 D 维空间, 利用半径为 ε 的球覆盖半径为 R 的球 \mathcal{B}_R 的个数 $\mathcal{N}(\mathcal{B}_R, \|\cdot\|, \varepsilon)$ (覆盖数) 满足

$$\left(\frac{R}{\varepsilon}\right)^D \leq \mathcal{N}(\mathcal{B}_R, \|\cdot\|, \varepsilon) \leq \left(1 + \frac{2R}{\varepsilon}\right)^D \quad (5.23)$$

类似地, 我们可以利用球的覆盖数来得到满足归一化条件的厄米矩阵覆盖数。具体而言, 定义 $\mathcal{B}_\pi(u(d)) = \{H : H^\dagger = H, \|H\|_\infty \leq \pi\}$, 其中 $u(d)$ 为 d 维厄米矩阵, 矩阵的范数为 $\|H\|_2 = \text{Tr}[\sqrt{H^\dagger H}]$ (以下简记为 $\|\cdot\|$), 则我们有

$$\left(\frac{\pi}{\varepsilon}\right)^{d^2} \leq \mathcal{N}(\mathcal{B}_\pi(u(d)), \|\cdot\|, \varepsilon) \leq \left(1 + \frac{2\pi}{\varepsilon}\right)^{d^2} \quad (5.24)$$

这里我们利用了 $u(d)$ 对应于 $D = d^2$ 的矢量空间。注意到 d 维么正矩阵总是可以表示为 $U(d) = \exp[\mathcal{B}_\pi(u(d))]$, 同时利用 $(2 - e^r)\|X - Y\| \leq \|e^X - e^Y\| \leq \|X - Y\|$ (其中 X, Y 为厄米矩阵满足 $\|X\|, \|Y\| \leq r$)。因此我们可以得到 d 维么正矩阵 $U(d)$ 的覆盖数为

$$\left(\frac{3}{4\varepsilon}\right)^{d^2} \leq \mathcal{N}(U(d), \|\cdot\|, \varepsilon) \leq \left(\frac{7}{\varepsilon}\right)^{d^2} \quad (5.25)$$

其中 $\varepsilon \in (0, 1/10)$ 。例如, 当考虑 N 个量子比特的么正变换也即是 $d = 2^N$ 时, 我们有覆盖数的对数

$$\log \mathcal{N}(U(d), \|\cdot\|, \varepsilon) = O(2^{2N}) \quad (5.26)$$

也即是与 N 为指数关系。对于拟设 $U(\theta)$, 假设其由 M 个 k 比特含参量子门构成, 则我们可以利用三角不等式得到其覆盖数的上界为

$$\mathcal{N}(U(\theta), \|\cdot\|, \varepsilon) \leq \left(\frac{7}{\varepsilon}\right)^{2^{2k} M} \quad (5.27)$$

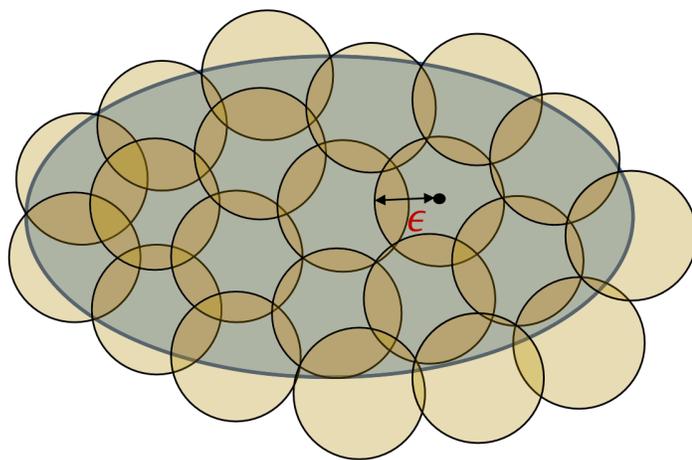


图 5.3: 覆盖数的几何理解

注意到，由于拟设 $U(\theta)$ 中不同量子门可能不互相独立，因此无法得到拟设覆盖数的下界。

基于覆盖数的拟设表达能力刻画优势在于其清晰地给出了拟设表达能力的上界随量子门个数为指数变化关系。因此，当拟设的含参量子门个数较少时，其所能表示的量子态也相对有限。同时当输入态精度也较差时，这样的拟设也将很难表示目标问题的量子态。因此，当输入态精度受限时，适当的（非常数个的）含参量子门是拟设构造的必要条件。然而，该上界是否可以被具体的拟设 $U(\theta)$ 取到则没给出。具体而言，由于公式 5.27 的推导利用了三角不等式的放缩，而忽略了不同量子门之间的作用关系，因此无法得到下界或上界对于实际拟设 $U(\theta)$ 较松。对于一个实际的拟设 $U(\theta)$ ，可能其量子门个数很多但表达能力较弱³。因此对于实际的拟设 $U(\theta)$ ，我们可以先对其进行线路的编译和化简，从而一定程度上消除量子门的冗余，然后用化简后的门个数作为参数代入公式 5.27 中表示拟设 $U(\theta)$ 的表达能力。当然，经典线路编译和化简本身也是计算复杂性很高的问题，通过有限时间的线路编译和化简也很难保证消除所有的量子门冗余。因此，覆盖数往往

³一个直观的例子是 $U(\theta)$ 仅仅由单比特量子门构成，因此尽管量子门个数很多，有效的量子门个数仍有限。

很难得到线路表达能力的精确描述，一般仅作为渐进情况下的理论分析和估计。

等效维度 (effective dimension)

上述直接利用覆盖数的方法忽略了不同参数门之间的关系。这里，我们介绍如何利用 Fisher 信息刻画该关系。简单起见，对于拟设 $U(\boldsymbol{\theta})$ ，我们考虑给定输入态 $|\bar{0}\rangle$ 对应的输出态 $|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle = U(\boldsymbol{\theta})|\bar{0}\rangle$ 和态空间 $\mathcal{S} = \{|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle\}$ 。由于 \mathcal{S} 是整个态空间的一个子空间，也即是对应于一个流形 (manifold)，我们这里计算该流形的度规 (metric)。考虑态 $|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle$ 附近的距离为

$$d(|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle, |\phi(\boldsymbol{\theta} + \delta\boldsymbol{\theta})\rangle) = \arccos |\langle\phi(\boldsymbol{\theta})|\phi(\boldsymbol{\theta} + \delta\boldsymbol{\theta})\rangle| \quad (5.28)$$

注意到

$$|\phi(\boldsymbol{\theta} + \delta\boldsymbol{\theta})\rangle = |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle + \sum_i \partial_i |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle \delta\theta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \partial_i \partial_j |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle \delta\theta_i \delta\theta_j + \mathcal{O}(\delta\theta^3) \quad (5.29)$$

这里我们有 $\partial_i |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle = \partial |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle / \partial\theta_i$ 和 $\partial_{i,j} |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle = \partial^2 |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle / (\partial\theta_i \partial\theta_j)$ 。因此我们有

$$\langle\phi(\boldsymbol{\theta})|\phi(\boldsymbol{\theta} + \delta\boldsymbol{\theta})\rangle = 1 + \sum_i \langle\phi(\boldsymbol{\theta})|\partial_i |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle \delta\theta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle\phi(\boldsymbol{\theta})|\partial_i \partial_j |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle \delta\theta_i \delta\theta_j + \mathcal{O}(\delta\theta^3) \quad (5.30)$$

也即是

$$\begin{aligned} |\langle\phi(\boldsymbol{\theta})|\phi(\boldsymbol{\theta} + \delta\boldsymbol{\theta})\rangle|^2 &= 1 + \sum_i (\langle\phi(\boldsymbol{\theta})|\partial_i |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle + (\partial_i \langle\phi(\boldsymbol{\theta})|) |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle) \delta\theta_i \\ &\quad + \sum_{i,j} (\langle\phi(\boldsymbol{\theta})|\partial_i \partial_j |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle + (\partial_j \langle\phi(\boldsymbol{\theta})|) |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle) \delta\theta_i \delta\theta_j \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\langle\phi(\boldsymbol{\theta})|\partial_i \partial_j |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle + (\partial_i \partial_j \langle\phi(\boldsymbol{\theta})|) |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle) \delta\theta_i \delta\theta_j + \mathcal{O}(\delta\theta^3) \end{aligned} \quad (5.31)$$

根据态的归一化条件 $\langle\phi(\boldsymbol{\theta})|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle = 1$ ，我们有如下等式

$$\begin{aligned} \langle\phi(\boldsymbol{\theta})|\partial_i |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle + (\partial_i \langle\phi(\boldsymbol{\theta})|) |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle &= 0 \\ \langle\phi(\boldsymbol{\theta})|\partial_i \partial_j |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle + (\partial_i \partial_j \langle\phi(\boldsymbol{\theta})|) |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle &= -2\Re [(\partial_i \langle\phi(\boldsymbol{\theta})|) \partial_j |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle] \end{aligned} \quad (5.32)$$

记 Fisher 信息

$$F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) = \Re[(\partial_i \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) |) \partial_j | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle] - \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \partial_i | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle (\partial_j \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) |) | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \quad (5.33)$$

则我们有

$$d(|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle, |\phi(\boldsymbol{\theta} + \delta\boldsymbol{\theta})\rangle) = \arccos \sqrt{1 - \sum_{i,j} F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) \delta\theta_i \delta\theta_j} \quad (5.34)$$

因此有距离为

$$d(|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle, |\phi(\boldsymbol{\theta} + \delta\boldsymbol{\theta})\rangle)^2 = \sum_{i,j} F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) \delta\theta_i \delta\theta_j \quad (5.35)$$

也即是 $\mathbf{F} = [F_{ij}]$ 为 \mathcal{S} 所对应流形的度规。

有了度规信息，我们可以继续利用覆盖数的思想来估计流形 \mathcal{S} 的大小。与上面球形不同的是，这里我们用高维矩形进行覆盖。对于 M 个参数，考虑单位长度为 ε 的 M 维矩形，接下来我们估计利用该矩形覆盖度规为 \mathbf{F} 的参数空间。假设 \mathbf{F} 具有本征值 $f_1^2, f_2^2, \dots, f_M^2$ ，则覆盖 $[\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\theta} + \delta\boldsymbol{\theta})$ 区域所需的 ε 矩阵为

$$\delta\mathcal{N}(\mathcal{S}, \varepsilon, \boldsymbol{\theta}) = \prod_i \lceil f_i / \varepsilon \rceil \delta\boldsymbol{\theta} \approx \sqrt{\prod_i (1 + f_i^2 / \varepsilon^2)} \delta\boldsymbol{\theta} = \sqrt{\det[\mathbb{I}_M + \mathbf{F} / \varepsilon^2]} \delta\boldsymbol{\theta} \quad (5.36)$$

注意这里第二步放缩在于考虑 $f_i = 0$ 的情况。因此总的覆盖数为

$$\mathcal{N}(\mathcal{S}, \varepsilon) = \int d\mathcal{N}(\boldsymbol{\theta}, \varepsilon) = \int \sqrt{\det[\mathbb{I}_M + \mathbf{F} / \varepsilon^2]} d\boldsymbol{\theta} \quad (5.37)$$

等效维度为

$$\dim(\mathcal{S}, \varepsilon) = \log_{1/\varepsilon} \mathcal{N}(\mathcal{S}, \varepsilon) = \frac{\log \int \sqrt{\det[\mathbb{I}_M + \mathbf{F} / \varepsilon^2]} d\boldsymbol{\theta}}{|\log \varepsilon|} \quad (5.38)$$

对于实际的情况，我们往往还考虑对度规和参数空间大小的归一化来得到归一化和参数空间无关的等效维度定义，更加符合维度的含义。首先，当我们将 $|\phi'(\boldsymbol{\theta})\rangle = c |\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle$ 时，度规 \mathbf{F} 也将发生变化，从而影响等效维度。

然而，这里我们只是改变了态的归一化条件，在归一化后其所表示的态空间是不变的。因此，我们定义归一化的度规为

$$\bar{\mathbf{F}} = \frac{\text{rank}(\mathbf{F})\mathbf{F}\mathbf{V}_{\Theta}}{\int \text{Tr}[\mathbf{F}]d\theta} \quad (5.39)$$

其中 $\mathbf{V}_{\Theta} = \int d\theta$ ， Θ 为参数空间。当 $\mathbf{F}' = |c|^2\mathbf{F}$ 时，我们有 $\bar{\mathbf{F}}' = \bar{\mathbf{F}}$ ，因此解决了对度规的归一化。另一方面，考虑常数的归一化度规 $\bar{\mathbf{F}}$ ，当我们增加参数空间的大小时，对应的覆盖数也将增加。然而维度的定义应该是和参数空间的大小无关的，因此需要相应地归一化。结合以上结论，我们定义归一化的等效维度为

$$\overline{\text{dim}}(\mathcal{S}, \varepsilon) = \frac{\log \frac{1}{\mathbf{V}_{\Theta}} \int \sqrt{\det[\mathbb{I}_M + \bar{\mathbf{F}}/\varepsilon^2]} d\theta}{|\log \varepsilon|} \quad (5.40)$$

例如，当参数的作用是相互独立且大小一致时，对应于常数度规，也即是 $\bar{\mathbf{F}} = \mathbb{I}_M$ ，这时有

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \overline{\text{dim}}(\mathcal{S}, \varepsilon) = \frac{\log \frac{1}{\mathbf{V}_{\Theta}} \int (1/\varepsilon)^M d\theta}{|\log \varepsilon|} = M \quad (5.41)$$

也即是归一化等效维度大小与参数个数一致。而当参数的作用相关时，也即是 $\bar{\mathbf{F}}$ 具有较小的本征值，则归一化等效维度将小于 M 。例如，当 M 个参数中有两个参数的作用完全相同，而其它参数作用独立且大小一致时，则有 $\bar{\mathbf{F}} = \mathbb{I}_{M-1}$ ，且 $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \overline{\text{dim}}(\mathcal{S}, \varepsilon) = M - 1$ 。

基于 Fisher 信息的覆盖数和等效维度刻画方式好处在于考虑了拟设对应的态空间结构，相比于上一小节的覆盖数上界，消除了不同参数门的冗余作用。另一方面，为了得到 Fisher 信息对应的等效维度则需要计算 \mathbf{F} 矩阵并对整个参数空间积分。注意到 \mathbf{F} 矩阵涉及到拟设态的导数内积，因此一般无法经典高效计算。在本小节的后续部分，我们将介绍如何利用量子计算机获取 \mathbf{F} 矩阵。同时，对于参数空间的积分则可以通过蒙特卡洛采样得到。因此，我们可以利用量子计算机本身来测量含参线路的等效维度。

非均匀性

我们可以通过量化拟设 $U(\theta)$ 与均匀随机幺正变换的“距离”来刻画表达能力，而不依赖于直接计算覆盖数。这种刻画方法的核心思想是，Haar 分布上的随机幺正变换具有最强的表达能力，因此越接近 Haar 分布的拟设，其表达能力也就越强。具体地，设 U_{Haar} 为满足 Haar 分布的幺正矩阵，并定义对应的量子态 $|\psi\rangle = U_{\text{Haar}}|\bar{0}\rangle$ 。我们通过构造拟设 $U(\theta)$ 并生成量子态 $|\phi(\theta)\rangle = U(\theta)|\bar{0}\rangle$ ，从而可以计算量子态 $|\phi(\theta)\rangle$ 与 Haar 分布中态的非均匀性：

$$A^{(t)} = \int_{\text{Haar}} (|\psi\rangle\langle\psi|)^{\otimes t} d\mu(\psi) - \frac{1}{V_{\Theta}} \int_{\Theta} (|\phi(\theta)\rangle\langle\phi(\theta)|)^{\otimes t} d\theta \quad (5.42)$$

其中 $\mu(\psi)$ 为 Haar 测度， t 为参数。这里算符 $A^{(t)}$ 即刻画了拟设平均密度矩阵到 Haar 随机下密度矩阵的距离。根据随机矩阵理论，我们有

$$\int_{\text{Haar}} (|\psi\rangle\langle\psi|)^{\otimes t} d\mu(\psi) = \frac{\Pi_{\text{sym}}^t}{d_{\text{sym}}^t} \quad (5.43)$$

其中 Π_{sym}^t 是投影到 tn 个量子比特子空间的投影算符 (n 为单个量子态量子比特数目)， $d_{\text{sym}}^t = \frac{(t+N-1)!}{t!(N-1)!}$ ， $N = 2^n$ 。记 $\mu_t = \frac{1}{V_{\Theta}} \int_{\Theta} (|\phi(\theta)\rangle\langle\phi(\theta)|)^{\otimes t} d\theta$ ，并考虑 $A^{(t)}$ 的 Hilbert-Schmidt 范数，则有

$$\|A^{(t)}\|_2^2 = \text{Tr}[(A^{(t)})^2] = \text{Tr}\left[\left(\frac{\Pi_{\text{sym}}^t}{d_{\text{sym}}^t} - \mu_t\right)^2\right] = \text{Tr}[\mu_t^2] - \frac{1}{d_{\text{sym}}^t} \quad (5.44)$$

注意到 $\|A^{(t)}\|_2^2 \geq 0$ ，我们有 $\text{Tr}[\mu_t^2] \geq \frac{1}{d_{\text{sym}}^t}$ 。因此我们可以通过 $\|A^{(t)}\|_2^2$ 来刻画拟设 $U(\theta)$ 到 Haar 分布的幺正矩阵的距离。 $\|A^{(t)}\|_2^2$ 越大，拟设与 Haar 分布的距离越大，从而表明其表达能力越低。

为计算 $\text{Tr}[\mu_t^2]$ ，我们进一步得到了以下公式：

$$\text{Tr}[\mu_t^2] = \frac{1}{V_{\Theta}^2} \int_{\Theta} \int_{\Theta} |\langle\psi_{\theta} | \psi_{\phi}\rangle|^{2t} d\theta d\phi \quad (5.45)$$

记 $F(\theta, \phi) = |\langle\psi_{\theta} | \psi_{\phi}\rangle|^2$ ，则有

$$\text{Tr}[\mu_t^2] = \mathbb{E}_{\theta} \mathbb{E}_{\phi} [F(\theta, \phi)^t] \quad (5.46)$$

这意味着我们可以通过对参数 θ 和 ϕ 进行随机采样，计算量子态重合值 $F(\theta, \phi)$ 的 t 次方的平均值，来近似计算 $\text{Tr}[\mu_t^2]$ 。

然而由于 d_{sym}^t 随量子比特数目超指数增加，而当拟设表达能力较强时， $\text{Tr}[\mu_t^2]$ 的取值也将指数小，因此 $\|A^{(t)}\|_2^2$ 的取值也很小。一方面，精确地获取 $\text{Tr}[\mu_t^2]$ 取值需要指数多的资源；另一方面， $\|A^{(t)}\|_2^2$ 的大小也很难准确地刻画拟设的表达能力。因此，对于 $n \gg 1$ ，我们一般不能直接使用 $\text{Tr}[\mu_t^2]$ 作为拟设表达能力的度量。为了克服该问题，我们重新考虑量子态重合度 F 的概率分布。对于 Haar 分布的幺正矩阵，我们有概率密度函数

$$P_{\text{Haar}}(F) = (N-1)(1-F)^{N-2} \quad (5.47)$$

对于拟设，考虑均匀随机的参数取值，我们也有对应的概率密度函数 $P_{\phi(\theta)}(F) = \int_{F(\theta, \phi)=F} d\theta d\phi$ 。因此，我们可以利用两个分布的相对熵来刻画拟设到 Haar 分布的幺正矩阵的距离，也即是

$$\text{Expr} = D_{\text{KL}}(P_{\phi(\theta)}(F) \| P_{\text{Haar}}(F)) \quad (5.48)$$

实际过程中，由于 F 是连续的，而实验上我们则只能采样有限个 F 的取值，因此我们还需要对 F 进行离散化。例如，考虑 L 个离散取值，假设拟设输出确定量子态，则有 $\text{Expr} = (N-1) \log L$ 。

5.2.3 代价函数

我们在前面提到，针对 NISQ 硬件的混合量子算法一般结合了经典和量子计算。对于量子设备，一般通过调整量子线路中的参数来制备不同的量子态，也即是实现拟设 $|\phi(\theta)\rangle = U(\theta)|\bar{0}\rangle$ ，并针对不同问题对量子态进行测量，例如算符 O ，得到经典测量结果

$$\langle O \rangle_{\phi(\theta)} = \langle \phi(\theta) | O | \phi(\theta) \rangle \quad (5.49)$$

对于经典过程，我们则可以将 $\langle O \rangle_{\phi(\theta)}$ 看做为代价函数，然后通过经典的方法来搜索参数空间 $\Theta = \{\theta\}$ 从而最小或者最大化代价函数 $\langle O \rangle_{\phi(\theta)}$ 。上述代

价函数的选取也即对应到系统的基态问题。那么对于更加一般的问题，我们则需要构造其它形式的代价函数。

对于更加一般的情况，经典量子混合算法可以考虑不同的输入态 $|\bar{0}_i\rangle$ 、不同的拟设 $U_i(\theta_i)$ 和不同的测量 O_i ，而代价函数一般则可以选取为它们的函数，也即是

$$C(\theta) = \sum_i c_i f_i(|\bar{0}_i\rangle, U_i(\theta_i), O_i) \quad (5.50)$$

这里 f_i 的选取一般为输入 $|\bar{0}_i\rangle$ （和一定的辅助态），对输入态施加由 $U_i(\theta_i)$ 构成或变换得到的线路，然后对末态进行包含 O_i 的测量。后续我们将在针对具体的问题提出不同的代价函数构造方式。

代价函数的构造一般遵从以下原则：

- **问题解的关联性**：代价函数的最小值或最大值应对应问题的解。因此，通过优化代价函数即可找到问题的解。我们统一假设问题解对应于代价函数的最小化。
- **量子可计算性**：代价函数应该能通过量子电路高效地获得，即满足前述 f 的形式。
- **量子优越性**：代价函数的计算过程不应能够被经典计算高效模拟，否则混合算法就可以被完全经典化。
- **取值优度关联性**：好的代价函数应当满足：其值越小，解越接近目标。例如，对于基态问题的代价函数 $C(\theta) = \langle O \rangle_{\phi(\theta)}$ ，假设最小值为 C_{\min} ，对应的最优态为 $|\phi(\theta_{\min})\rangle$ ，而目标最优态为 $|\psi\rangle$ ，则我们希望满足 $F = |\langle \phi(\theta_{\min}) | \psi \rangle|^2 \geq g(C_{\min})$ ，其中 g 为单调递增函数。

5.2.4 梯度下降法

接下来，我们需要用经典方法来优化参数最小化代价函数。这里我们以代价函数公式 5.49 为例，对于 $C(\theta) = \langle O \rangle_{\phi(\theta)}$ ，我们需要解决以下最小化

问题

$$\boldsymbol{\theta}_{\min} = \arg \min C(\boldsymbol{\theta}) \quad (5.51)$$

梯度下降 (gradient descent) 是一种常见的经典优化算法。从初始的参数 $\boldsymbol{\theta}_0$ 开始, 每一步通过以下公式更新参数

$$\boldsymbol{\theta}_{n+1} = \boldsymbol{\theta}_n - \alpha_n \mathbf{g}(\boldsymbol{\theta}_n) \quad (5.52)$$

其中 $\mathbf{g}(\boldsymbol{\theta}_n) = \nabla C(\boldsymbol{\theta}_n) = (\partial C(\boldsymbol{\theta}_n)/\partial \theta_1, \partial C(\boldsymbol{\theta}_n)/\partial \theta_2, \dots, \partial C(\boldsymbol{\theta}_n)/\partial \theta_M)$ 为 $C(\boldsymbol{\theta}_n)$ 在 $\boldsymbol{\theta}_n$ 处的梯度, $\alpha_n \geq 0$ 为步长参数。当 α_n 足够小时, 我们有

$$C(\boldsymbol{\theta}_{n+1}) \leq C(\boldsymbol{\theta}_n) \quad (5.53)$$

也即是代价函数随着优化步数单调下降。因此当优化步数足够长时, 梯度下降将会给出代价函数随参数变化的局部最小值。梯度下降可以理解为一种贪心算法。我们可以假想两个参数的代价函数, 这时两个参数可以理解为三维中 X 和 Y 轴, 而 $C(\boldsymbol{\theta})$ 是 Z 轴。梯度下降的思想类比于快速下山的过程, 当我们位于 $\boldsymbol{\theta}$ 点时, 我们下一步总是朝着梯度反方向, 也即是 $\boldsymbol{\theta}$ 点附近最陡下降的方向移动。梯度下降在每个参数点的移动都是最优 (只利用梯度信息的前提下) 的, 也即是一种贪心算法。下面, 我们总结梯度下降方法的特点。

- 首先, 梯度下降在足够小的步长下总是可以保证代价函数不增, 因此总是可以到达局部最优值。特别地, 当代价函数本身为凸 (convex) 函数时, 局部最优退化为全局最优, 因此梯度下降可以得到全局最优解。
- 然而, 在实际问题中代价函数很难满足凸性, 因此我们往往需要通过选取适当的初始参数值来尽量保证优化的结果。例如, 在后面介绍的经典-量子混合算法中, 我们选取初始的参数值为问题的近似解, 从而希望问题的真正解为该近似解附近的局部最优⁴。因此, 初始参数的选

⁴当然, 一般优化问题的复杂性被证明是 NP-hard 的, 因此不存在通用的保证收敛的参数初始化方法。然而对于实际问题, 基于问题的经验和直觉进行参数初始化对其优化仍起到重要作用。

取在实际问题中尤为重要。除了局部最优问题之外，随机的初始化参数还可能导致后面具体介绍的贫瘠高原问题。

- 梯度下降法中代价函数的下降理论上需要足够小的步长参数，然而实际中为了优化的效率我们需要选取有限小的步长。具体来说，对于 $f(\alpha_n) = C(\theta_{n+1}) = C(\theta_n - \alpha_n \mathbf{g}(\theta_n))$ ，局部最优的步长选择应为

$$\alpha_n^* = \arg \min f(\alpha_n), \quad (5.54)$$

优化问题的局部最优解需要用到 $C(\theta_n)$ 的二阶导数信息，也即是牛顿法。那么仅仅利用 $C(\theta_n)$ 的信息，我们仍可以粗略地搜索合适的参数。具体来说，我们可以选择较大的步长 α_n 然后比较 $f(\alpha_n)$ 与 $f(0)$ 的大小。如果 $f(\alpha_n) \leq f(0)$ ，则选取 α_n ；若不满足则减小 α_n 并重复该过程。在实际优化中，我们往往可以在优化初期选择较大的步长加速优化过程，而在优化的末期选择较小的步长避免代价函数上升。在经典机器学习中，还有很多其它具有理论保证或启发式地选取步长的方法，这里我们不再赘述。

- 由于梯度下降法需要梯度信息，而梯度的测量（具体方法参考下述小节）则一般需要正比于参数个数 M 的测量次数，因此参数过多时，梯度下降法的优化时间也将变长。该问题在经典机器学习中不存在，因为可以对代价函数进行解析梯度求解或反向传播直接得到所有参数的导数信息。然而，与经典机器学习不同的是，经典-量子混合算法中的梯度信息需要依次测量，因此总的参数个数 M 不能太大。
- 在梯度下降过程中，一旦陷入了局部最优就无法逃脱⁵，该问题可以结合其它优化算法，例如模拟退火解决。或者我们可以选取不同的初始参数得到不同的优化结果，并选取最小的值作为最终结果。

在实际实现中，我们一般通过量子计算机估计梯度信息，然后通过梯度下降法更新参数，并重复该过程实现优化。具体如何获取梯度信息我们将在后面小节详细介绍。

⁵步长足够小的前提下成立，因此可以选取较大步长逃离局部最优。

5.2.5 贫瘠高原问题

基于梯度的优化方法对参数的优化需要梯度的信息。然而，当我们考虑随机的拟设和随机的参数时，对应的梯度将随系统增加指数减小，也即是所谓的贫瘠高原问题 (barren plateau problem)。具体来说，考虑公式(5.49)的代价函数，对于随机的参数取值我们有

$$\mathbb{E}_{\theta} [\mathbf{g}(\theta)] = 0 \quad (5.55)$$

$$\text{Var}_{\theta} [\mathbf{g}(\theta)] = O(1/b^N) \quad (5.56)$$

其中 \mathbb{E}_{θ} 和 Var_{θ} 分别为梯度对所有参数的平均值和方差， $b \geq 1$ 为常数， N 为量子比特数目。随着系统增大，贫瘠高原所对应的梯度对所有参数取值平均为 0，且方差指数趋向于 0。贫瘠高原问题成立一般需要假设随机的拟设，或者拟设满足酉二阶设计 (unitary 2-design)，且需要对所有参数取值平均。这里我们给一个简单的推导。首先，梯度可以表示为

$$g_i(\theta) = 2\Re \left[\frac{\langle \phi(\theta) |}{\partial \theta_i} O | \phi(\theta) \rangle \right] \quad (5.57)$$

假设 $|\phi(\theta)\rangle = U(\theta) |\bar{0}\rangle$ 且 $U(\theta) = U_M(\theta_M) U_{M-1}(\theta_{M-1}) \dots U_1(\theta_1)$ 。注意到拟设中的参数门一般为单比特旋转门，因此我们一般有 $dU(\theta_i)/d\theta_i = ic_i P_i U(\theta_i)$ ，其中 c_i 为实数， P_i 为厄米么正 (Pauli) 矩阵⁶。因此我们有

$$\frac{\partial |\phi(\theta)\rangle}{\partial \theta_i} = ic_i U_M(\theta_M) U_{M-1}(\theta_{M-1}) \dots P_i U_i(\theta_i) \dots U_1(\theta_1)$$

记 $U_2 = U_M(\theta_M) U_{M-1}(\theta_{M-1}) \dots U_{i+1}(\theta_{i+1})$ ， $U_1 = U_i(\theta_i) \dots U_1(\theta_1)$ ，我们有

$$\begin{aligned} g_i(\theta) &= 2\Re \left[-ic_i \langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i U_2^\dagger O U_2 U_1 | \bar{0} \rangle \right] \\ &= -ic_i \left[\langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i U_2^\dagger O U_2 U_1 | \bar{0} \rangle - \langle \bar{0} | U_1^\dagger U_2^\dagger O U_2 P_i U_1 | \bar{0} \rangle \right] \end{aligned} \quad (5.58)$$

当拟设 $U(\theta)$ 足够随机时， U_1 或 (和) U_2 也随机。这里假设不同参数取值的 U_2 满足 unitary 1-design⁷，因此满足

$$\int d\mu(U) U_{ij} U_{km}^\dagger = \int d\mu(U) U_{ij} U_{mk}^* = \frac{\delta_{im} \delta_{jk}}{d} \quad (5.59)$$

⁶更加一般的情况可以类似讨论

⁷类似地可以证明 U_1 满足 unitary 1-design 下也成立。

我们有

$$\mathbb{E}_{\theta_2} [U_2 O U_2^\dagger] = \mathbb{E}_{\theta_2} [U_2^\dagger O U_2] = \frac{\text{Tr} O}{d} I \quad (5.60)$$

其中 $d = 2^N$, $\theta_2 = (\theta_{i+1}, \dots, \theta_M)$ 。因此, 我们有

$$\begin{aligned} \mathbb{E}_{\theta} [g_i(\theta)] &= -ic_i \mathbb{E}_{\theta_1} \left[\langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i \mathbb{E}_{\theta_2} [U_2^\dagger O U_2] U_1 | \bar{0} \rangle - \langle \bar{0} | U_1^\dagger \mathbb{E}_{\theta_2} [U_2^\dagger O U_2] P_i U_1 | \bar{0} \rangle \right] \\ &= \frac{-ic_i \text{Tr} O}{d} \mathbb{E}_{\theta_1} \left[\langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i U_1 | \bar{0} \rangle - \langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i U_1 | \bar{0} \rangle \right] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (5.61)$$

其中 $\theta_1 = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i)$ 。因此, 当拟设满足 unitary 1-design 时, 对于不同的参数取平均, 梯度的均值为 0。

对于 $g_i(\theta)$ 的方差, 我们有

$$\text{Var}_{\theta} [g(\theta)] = \mathbb{E}_{\theta} [g_i(\theta)^2] - \mathbb{E}_{\theta}^2 [g_i(\theta)] = \mathbb{E}_{\theta} [g_i(\theta)^2] \quad (5.62)$$

对于 $g_i(\theta)$ 我们首先变型为

$$\begin{aligned} g_i(\theta) &= -ic_i \text{Tr} \left[U_2^\dagger O U_2 U_1 | \bar{0} \rangle \langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i - U_2^\dagger O U_2 P_i U_1 | \bar{0} \rangle \langle \bar{0} | U_1^\dagger \right] \\ &= -ic_i \text{Tr} \left[U_2^\dagger O U_2 \left[U_1 | \bar{0} \rangle \langle \bar{0} | U_1^\dagger, P_i \right] \right] \end{aligned} \quad (5.63)$$

记 $Q = \left[U_1 | \bar{0} \rangle \langle \bar{0} | U_1^\dagger, P_i \right]$, 则我们有

$$g_i(\theta) = -ic_i \text{Tr} \left[U_2^\dagger O U_2 Q \right] \quad (5.64)$$

这里, 我们假设 U_2 满足 unitary 2-design, 因此满足⁸

$$\int d\mu(U) U_{i_1 j_1} U_{i_2 j_2} U_{i'_1 j'_1}^* U_{i'_2 j'_2}^* \approx \frac{\delta_{i_1 i'_1} \delta_{i_2 i'_2} \delta_{j_1 j'_1} \delta_{j_2 j'_2} + \delta_{i_1 i'_2} \delta_{i_2 i'_1} \delta_{j_1 j'_2} \delta_{j_2 j'_1}}{d^2 - 1} \quad (5.65)$$

我们有

$$\begin{aligned} \mathbb{E}_{\theta_2} \text{Tr} \left[U_2^\dagger O U_2 Q \right]^2 &\approx \frac{[\text{Tr} O]^2 [\text{Tr} Q]^2 + \text{Tr}[O^2] \text{Tr}[Q^2]}{d^2 - 1} \\ &= \frac{\text{Tr}[O^2] \text{Tr}[Q^2]}{d^2 - 1} \end{aligned} \quad (5.66)$$

⁸这里我们忽略了更低阶贡献 $O(1/d(d^2 - 1))$ 。

其中这里用到 $\text{Tr}[Q] = 0$ 。因此我们有

$$\text{Var}_\theta [\mathbf{g}(\boldsymbol{\theta})] = \mathbb{E}_\theta [g_i(\boldsymbol{\theta})^2] \approx \frac{-c_i^2 \text{Tr}[O^2] \mathbb{E}_{\theta_1} \text{Tr}[Q^2]}{d^2 - 1} \quad (5.67)$$

注意到 $\text{Tr}[O^2] = O(d)$, $\mathbb{E}_{\theta_1} \text{Tr}[Q^2] = O(1)$, 因此我们有

$$\text{Var}_\theta [\mathbf{g}(\boldsymbol{\theta})] = O(1/2^N) \quad (5.68)$$

以上估计对于 U_1, U_2 同时满足 unitary 2-design 或者考虑其具体形式时会更紧。

下面我们总结贫瘠高原的相关特点。

- 从上面的推导我们看到，贫瘠高原问题中，梯度均值为 0 依赖于拟设满足 unitary 1-design，梯度方差指数减小则依赖于拟设满足 unitary 2-design。
- 当 $k' \leq k$ 时，unitary k -design 满足时自动满足 unitary k' -design；同时，随机的 Clifford 线路满足 unitary 3-design；线性深度的重复随机线路也满足 unitary 2-design。
- 结合梯度均值为 0 和方差指数小，我们可以根据统计学理论得出大多数的参数取值所对应的梯度均很小。具体来说，根据 Markov 不等式，我们有

$$P(|g_i(\boldsymbol{\theta})| \geq g_0) \leq \frac{\mathbb{E}_\theta [g_i(\boldsymbol{\theta})^2]}{g_0^2} = O\left(\frac{1}{g_0 b^N}\right) \quad (5.69)$$

因此，对于任意 $\tilde{b} \in (1, b)$ ，我们可以选取 $g_0 = \tilde{b}^N / b^N$ ，且有

$$P\left(|g_i(\boldsymbol{\theta})| \geq \tilde{b}^N / b^N\right) \leq O\left(\frac{1}{\tilde{b}^N}\right) \quad (5.70)$$

也即是

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P\left(|g_i(\boldsymbol{\theta})| \leq \tilde{b}^N / b^N\right) \geq \lim_{N \rightarrow \infty} 1 - O\left(\frac{1}{\tilde{b}^N}\right) = 1 \quad (5.71)$$

也即是当 N 足够大时，任意参数对应的梯度都以接近 1 的概率趋向于 0。因此，梯度非零的空间相比于整个参数空间随着 N 也趋于 0。

- 考虑浅层随机拟设，当线路深度为 $\mathcal{O}(\text{Poly}(\log N))$ 且测量量为全局算符时⁹，贫瘠高原问题就已经存在；然而，当测量量为局部算符时，贫瘠高原问题不存在。当然，对于线路深度为 $\mathcal{O}(\text{Poly}(N))$ 时，贫瘠高原对于全局和局部算符都存在。
- 在前面的分析中，线路的随机性对贫瘠高原问题很重要。然而，当我们考虑线路噪声时，线路噪声会使输出的量子态趋于相同的状态，因此也会导致贫瘠高原问题。这里，我们一般需要线路深度和量子比特数目至少成对数关系。
- 在上述推导中，我们通过分析梯度的均值和方差来判断贫瘠高原问题是否发生。当梯度很小时，基于梯度的经典优化算法则变得低效。那么我们是否可以采用不基于梯度的优化算法来避免贫瘠高原问题呢？答案是否定的。我们可以很容易证明，当梯度满足贫瘠高原条件时，所对应的代价函数也满足如下关系

$$\mathbb{E}_{\theta} [\Delta C] = 0 \quad (5.72)$$

$$\text{Var}_{\theta} [\Delta C] = \mathcal{O}\left(\text{Poly}(N)/b^N\right) \quad (5.73)$$

其中 $\Delta C = C(\theta) - C(\theta')$ 。也即是代价函数的取值对于不同参数也趋于同一值。因此即使用非梯度的优化算法，仍然需要探索指数大的参数空间才能找到非平庸的解，因此也很难优化。

- 贫瘠高原发生的条件在于拟设和参数的随机性或噪声导致量子态趋于同一状态。对于前者而言，我们往往可以通过选择非随机的拟设，或者通过参数的有效初始化来避免该问题。具体来说，我们可以选择问题启发的拟设，例如 UCC 拟设；对于参数优化，我们可以首先通过经典预处理得到初始参数。当初始参数对应的量子态已经比较接近目标量子态时，这时对应的贫瘠高原问题也会更弱一些。同时，我们也可

⁹全局算符也即是非平庸地作用在 $\mathcal{O}(N)$ 个比特上的算符，而局部算符则是作用在常数个量子上的算符。

以将拟设分层从而对参数逐步优化来避免贫瘠高原问题。对于噪声导致的贫瘠高原，我们则需要限定线路深度或者提高门的保真度，我们可以通过自适应的方式寻找线路深度更浅的拟设。

5.2.6 代价函数、梯度等观测量的测量

在经典-量子混合算法中，我们一般需要利用量子计算机获取代价函数，或者是代价函数的导数等信息。

代价函数和其它观测量

对于代价函数，例如 $C(\boldsymbol{\theta}) = \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | O | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle$ ，我们可以首先假设算符 O 可以分解为

$$O = \sum_i \alpha_i P_i \quad (5.74)$$

其中 α_i 为系数， P_i 为 Pauli 矩阵。因此，我们有

$$C(\boldsymbol{\theta}) = \sum_i \alpha_i \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | P_i | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \quad (5.75)$$

也即是只需要对量子态 $|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle$ 测量每一个 Pauli 矩阵 P_i ，然后将测量结果线性组合起来即可。至于如何有效地分配采样来高效估计代价函数将在下一小节详细介绍。

除了代价函数，我们还时常需要测量代价函数的导数，例如代价函数的梯度或高阶导数。为了记号方便，我们将代价函数的 n 阶导数记作如下

$$g_{i_1, i_2, \dots, i_n} = \frac{\partial^n C(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_{i_1} \partial \theta_{i_2} \dots \partial \theta_{i_n}} \quad (5.76)$$

另一个重要的物理量是 Fisher 信息或参数化量子态的度规，也即是

$$F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) = \Re[(\partial_i \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) |) \partial_j | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle] - \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \partial_i | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \langle \partial_j \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) |) | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \quad (5.77)$$

可以证明， $F_{i,j}(\boldsymbol{\theta})$ 可以写成如下形式，

$$F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_i \partial \theta_j} |\langle \phi(\boldsymbol{\theta}') | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle|^2 \Big|_{\boldsymbol{\theta}' = \boldsymbol{\theta}} \quad (5.78)$$

习题 5.1. 证明公式(5.78)。

接下来，我们将分别介绍三种方法来获取代价函数的导数和 Fisher 信息。

有限差分法

由于 \mathbf{g} 和 \mathbf{F} 都可以看做某个函数的导数，因此我们可以利用有限差分的方法通过计算该函数的变化来估计导数。

这里我们首先以梯度为例。在参数 $\boldsymbol{\theta}$ 处的梯度 $g_i(\boldsymbol{\theta})$ 可以如下估计，

$$g_i(\boldsymbol{\theta}) = \frac{\partial C(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_i} \approx \frac{C(\boldsymbol{\theta} + \delta_i \mathbf{e}_i) - C(\boldsymbol{\theta} - \delta_i \mathbf{e}_i)}{2\delta_i} \quad (5.79)$$

其中 δ_i 为小量, \mathbf{e}_i 为第 i 个位置取值为 1 其它位置取值为 0 的单位向量。当 δ_i 足够小时, 有限差分法可以有效地近似梯度。然而, 当 δ_i 太小时, $C(\boldsymbol{\theta} + \delta_i \mathbf{e}_i)$ 也将十分接近 $C(\boldsymbol{\theta} - \delta_i \mathbf{e}_i)$, 因此需要大量的采样次数才能将梯度测量精确。具体来说, 根据泰勒展开, 有限差分估计 $g_i(\boldsymbol{\theta})$ 的误差为 $O(\delta_i)$ 。同时, 根据 Hoeffding 不等式, 相比直接测量代价函数 $C(\boldsymbol{\theta})$, 我们需要 $1/\delta_i^2$ 倍的采样次数来达到同样的精度。一方面我们需要取较小的 δ_i 来保证有限差分近似的精度, 而另一方面较小的 δ_i 使得我们需要更多的采样来保证统计误差不能太大。例如, 当 $\delta_i = 10^{-3}$ 时, 需要增加的测量次数为 10^6 倍。因此, 有限差分方法一般在数值模拟中使用较多, 而实际实验中则需要其它方法。

代价函数的高阶导数也可以类似地用有限差分获取, 例如我们有

$$g_{i,j} = \frac{\partial^2 C(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \approx \frac{g_j(\boldsymbol{\theta} + \delta_i \mathbf{e}_i) - g_j(\boldsymbol{\theta} - \delta_i \mathbf{e}_i)}{2\delta_i}, \quad (5.80)$$

进一步地, 我们利用梯度的有限差分有

$$g_{i,j} \approx \frac{C(\boldsymbol{\theta} + \delta_i \mathbf{e}_i + \delta_j \mathbf{e}_j) - C(\boldsymbol{\theta} + \delta_i \mathbf{e}_i - \delta_j \mathbf{e}_j) - C(\boldsymbol{\theta} - \delta_i \mathbf{e}_i + \delta_j \mathbf{e}_j) + C(\boldsymbol{\theta} - \delta_i \mathbf{e}_i - \delta_j \mathbf{e}_j)}{4\delta_i \delta_j} \quad (5.81)$$

显然, 由于分母现在变成 $4\delta_i \delta_j$, 更高阶的有限差分需要更多的采样来达到目标精度。对于 n 阶导数, 我们可以类似地定义有限差分。定义向量

$$\mathbf{k}_{s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n}} = s_{i_1} \delta_{i_1} \mathbf{e}_{i_1} + s_{i_2} \delta_{i_2} \mathbf{e}_{i_2} + \dots + s_{i_n} \delta_{i_n} \mathbf{e}_{i_n} \quad (5.82)$$

其中 $s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n} \in \{\pm 1\}$, 则我们有

$$g_{i_1, i_2, \dots, i_n} = \frac{\sum_{s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n} \in \{\pm 1\}} \mathcal{P}(s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n}) C(\boldsymbol{\theta} + \mathbf{k}_{s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n}})}{2^n \prod_{j=1}^n \delta_{i_j}} \quad (5.83)$$

其中 $\mathcal{P}(s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n})$ 为向量 $(s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n})$ 中负号个数的奇偶性 (奇数为-1, 偶数为1)。对于 n 阶导数, 假设每一阶的有限差分为 δ , 则分母为 $(2\delta)^n$, 也即是采样的增加随着 n 也指数增长的。因此, 代价函数的高阶导数更无法用有限差分方法计算。

习题 5.2. 证明公式(5.83)。

对于 Fisher 信息 $F_{i,j}(\boldsymbol{\theta})$, 我们则需要利用公式(5.78)。我们可以将 $|\langle \phi(\boldsymbol{\theta}') | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle|^2$ 看做代价函数, 因此可以用二阶导数的有限差分方法来估计 $F_{i,j}(\boldsymbol{\theta})$ 。也即是

$$F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) = \frac{-1}{8\delta_i\delta_j} \left[\left| \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta} + \delta_i \mathbf{e}_i + \delta_j \mathbf{e}_j) \rangle \right|^2 - \left| \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta} + \delta_i \mathbf{e}_i - \delta_j \mathbf{e}_j) \rangle \right|^2 \right. \\ \left. - \left| \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta} - \delta_i \mathbf{e}_i + \delta_j \mathbf{e}_j) \rangle \right|^2 + \left| \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta} - \delta_i \mathbf{e}_i - \delta_j \mathbf{e}_j) \rangle \right|^2 \right] \quad (5.84)$$

这里我们每一项可以写成如下形式

$$|\langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta}') \rangle|^2 = |\langle \bar{0} | U(\boldsymbol{\theta}')^\dagger U(\boldsymbol{\theta}) | \bar{0} \rangle|^2 \quad (5.85)$$

因此可以通过制备 $|\bar{0}\rangle$ 态, 作用么正变换 $U(\boldsymbol{\theta}')^\dagger U(\boldsymbol{\theta})$, 并对输出态做 Z 基矢的测量。则 $|\langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta}') \rangle|^2$ 对应投影到 $|\bar{0}\rangle \langle \bar{0}|$ 的概率。同样, 有限差分法测量 Fisher 信息 $F_{i,j}(\boldsymbol{\theta})$ 也需要引入更多的采样, 一般不在实际实验中应用。

参数平移法则 (parameter shift rule)

接下来, 我们介绍第二种方法, 参数平移法则 (parameter shift rule)。该方法与有限差分方法的形式是类似的, 但不需要假设很小的差分平移量。参数平移法则主要利用代价函数关于参数的三角函数性质。

我们在前面提到,一般拟设的形式为 $U(\boldsymbol{\theta}) = U_M(\theta_M)U_{M-1}(\theta_{M-1})\dots U_1(\theta_1)$ 。这里我们假设 $U_i(\theta_i)$ 可以写作

$$U_i(\theta_i) = e^{ic_i\theta_i P_i} \quad (5.86)$$

其中 P_i 为 Pauli 矩阵, c_i 为实数 (下面我们取 $c_i = -1/2$)。因此,当我们考虑 $U_i(\theta_i)$ 的信道形式时,我们有

$$\mathcal{U}_i(\theta_i)(\rho) = U_i(\theta_i)^\dagger \rho U_i(\theta_i)(\rho) = \alpha + \beta \cos(\theta_i) + \gamma \sin(\theta_i) \quad (5.87)$$

其中 α, β, γ 分别是关于 P_i 和 ρ 的函数。

习题 5.3. 证明公式(5.87)。

类似地,代价函数 $C(\boldsymbol{\theta})$ 关于参数 θ_i 的形式也可以写成

$$C(\boldsymbol{\theta}) = a + b \cos(\theta_i) + c \sin(\theta_i) \quad (5.88)$$

其中 a, b, c 为和参数 θ_i 无关的常数。根据三角函数的基本性质,我们有

$$\begin{aligned} \frac{d \cos(x)}{dx} &= \frac{\cos(x+s) - \cos(x-s)}{2 \sin(s)} \\ \frac{d \sin(x)}{dx} &= \frac{\sin(x+s) - \sin(x-s)}{2 \sin(s)} \end{aligned} \quad (5.89)$$

其中上式对任意 $s \neq k\pi, k \in \mathbb{Z}$ 成立。因此,代价函数 $C(\boldsymbol{\theta})$ 关于参数 θ_i 的导数为

$$g_i(\boldsymbol{\theta}) = \frac{\partial C(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_i} = \frac{C(\boldsymbol{\theta} + \Delta \mathbf{e}_i) - C(\boldsymbol{\theta} - \Delta \mathbf{e}_i)}{2 \sin \Delta} \quad (5.90)$$

当 Δ 很小时,公式(5.90)退化为公式(5.79)。然而公式(5.90)对于有限大小的 Δ 也是成立的。特别地,我们可以选择 $\Delta = \pi/2$, 从而有

$$g_i(\boldsymbol{\theta}) = \frac{\partial C(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_i} = \frac{C(\boldsymbol{\theta} + \pi \mathbf{e}_i/2) - C(\boldsymbol{\theta} - \pi \mathbf{e}_i/2)}{2} \quad (5.91)$$

因此梯度 $g_i(\boldsymbol{\theta})$ 可以解析地表示为选取不同平移参数的代价函数的差。同时,由于分母的因子 2, 我们可以均匀随机地测量 $C(\boldsymbol{\theta} + \pi \mathbf{e}_i/2)$ 或 $C(\boldsymbol{\theta} - \pi \mathbf{e}_i/2)$, 从而在不增加采样次数的前提下得到梯度。

类似地，我们可以得到代价函数 n 阶导数的参数平移法则。定义向量

$$\mathbf{k}_{s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n}} = s_{i_1} \Delta_{i_1} \mathbf{e}_{i_1} + s_{i_2} \Delta_{i_2} \mathbf{e}_{i_2} + \dots + s_{i_n} \Delta_{i_n} \mathbf{e}_{i_n} \quad (5.92)$$

其中 $s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n} \in \{\pm 1\}$ ，则我们有

$$g_{i_1, i_2, \dots, i_n} = \frac{\sum_{s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n} \in \{\pm 1\}} \mathcal{P}(s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n}) C(\boldsymbol{\theta} + \mathbf{k}_{s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n}})}{2^n \prod_{j=1}^n \sin(\Delta_{i_j})} \quad (5.93)$$

类似地，我们可以选取 $\Delta_{i_j} = \pi/2$ ，因此有

$$g_{i_1, i_2, \dots, i_n} = \frac{1}{2^n} \sum_{s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n} \in \{\pm 1\}} \mathcal{P}(s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n}) C(\boldsymbol{\theta} + \mathbf{k}_{s_{i_1}, s_{i_2}, \dots, s_{i_n}}) \quad (5.94)$$

尽管这里的求和一共有 2^n 项，由于 $1/2^n$ 的归一化，我们可以均匀随机地测量每一项，从而在不额外增加采样次数的前提下精确地估计 g_{i_1, i_2, \dots, i_n} 。

习题 5.4. 当 $U_i(\theta_i) = e^{i\theta_i \sum_j c_{i,j} P_{i,j}}$ 时，推导对应的参数平移法则。

习题 5.5. 当一个参数控制多个量子门时，例如 $U(\boldsymbol{\theta}) = U_2(\boldsymbol{\theta}) V U_2(\boldsymbol{\theta})$ ，推导对应的参数平移法则。

对于 Fisher 信息，我们也可以将其写成某个代价函数的二阶导数，也即是

$$F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) = - \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \right|_{\boldsymbol{\theta}' = \boldsymbol{\theta}} \quad (5.95)$$

其中有代价函数

$$C(\boldsymbol{\theta}) = |\langle \phi(\boldsymbol{\theta}') | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle|^2 = \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | M | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \quad (5.96)$$

这里 $M = |\phi(\boldsymbol{\theta}')\rangle \langle \phi(\boldsymbol{\theta}')|$ 。因此，我们可以利用代价函数二阶导数的参数平移法则来得到 Fisher 信息，也即是

$$F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) = - \frac{1}{8} \left[\left| \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta} + (\mathbf{e}_i + \mathbf{e}_j) \pi/2) \rangle \right|^2 - \left| \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta} + (\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j) \pi/2) \rangle \right|^2 \right. \\ \left. - \left| \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta} + (-\mathbf{e}_i + \mathbf{e}_j) \pi/2) \rangle \right|^2 + \left| \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta} - (\mathbf{e}_i + \mathbf{e}_j) \pi/2) \rangle \right|^2 \right] \quad (5.97)$$

同样，我们可以随机的测量上式中的一项，从而在不增加采样次数的前提下估计 Fisher 信息。

习题 5.6. 推导公式(5.97)。

解析法

接下来，我们介绍第三种方法，解析法。该方法的思想在于将待测量的解析形式展开，然后利用辅助比特来测量展开后的量。

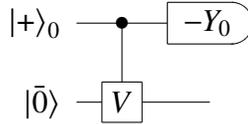
对于梯度，利用梯度的解析形式公式(5.58) (取 $c_i = -1/2$)，也即是

$$g_i(\theta) = \Re \left[i \langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i U_2^\dagger O U_2 U_1 | \bar{0} \rangle \right] \quad (5.98)$$

当考虑观测量的分解 $O = \sum_i \alpha_i P_i$ 时，我们有

$$g_i(\theta) = \sum_j \alpha_j \Re \left[i \langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i U_2^\dagger P_j U_2 U_1 | \bar{0} \rangle \right] \quad (5.99)$$

因此，如果我们可以得到 $\Re \left[i \langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i U_2^\dagger P_j U_2 U_1 | \bar{0} \rangle \right]$ ，则也可以得到梯度。记么正矩阵 $V = U_1^\dagger P_i U_2^\dagger P_j U_2 U_1$ ，则我们需要测量 $-\Im [\langle \bar{0} | V | \bar{0} \rangle]$ ，该物理量可以通过以下 Hadamard 测试线路得到

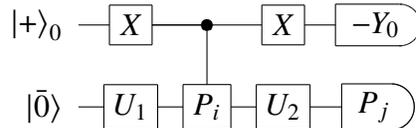


也即是对辅助比特 0 进行 Y_0 基矢的测量且将测量平均值结果乘以 -1 ，则我们有

$$-\langle Y_0 \rangle = -\Im [\langle \bar{0} | V | \bar{0} \rangle] \quad (5.100)$$

习题 5.7. 证明公式(5.100).

进一步考虑 V 的结构，该线路可以化简为如下



也即是我们仅仅需要实现对 P_i 的控制操作，而其它操作直接执行。

习题 5.8. 证明公式(5.100)对上述线路也成立。

代价函数的高阶导数也可以类似地进行。首先根据参数门的具体形式，对高阶导数做解析展开，然后利用辅助比特实现每一项的测量。相比参数平移法则，解析法需要引入一个辅助比特和少量的控制门操作。因此，对于代价函数的导数，参数平移法则仍然是最佳的测量方案。

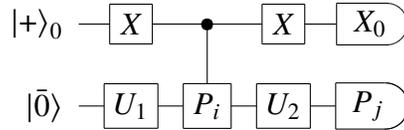
对于 Fisher 信息，假设 $1 \leq i \leq j \leq M$ ，且记

$$\begin{aligned} U_1 &= U_i(\theta_i) \dots U_1(\theta_1) \\ U_2 &= U_j(\theta_j) \dots U_{i+1}(\theta_{i+1}) \\ U_3 &= U_M(\theta_M) U_{M-1}(\theta_{M-1}) \dots U_{j+1}(\theta_{j+1}), \end{aligned}$$

其中 $U_i(\theta_i) = e^{-i\theta_i P_i/2}$ ，则我们也可以得到 Fisher 信息的解析形式为

$$F_{i,j}(\theta) = -\frac{1}{4} \left(\Re \left[\langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i U_2^\dagger P_j U_2 U_1 | \bar{0} \rangle \right] + \langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i U_1 | \bar{0} \rangle \langle \bar{0} | U_1^\dagger U_2^\dagger P_j U_2 U_1 | \bar{0} \rangle \right) \quad (5.101)$$

我们可以类似地测量每一项。具体来说 $\Re \left[\langle \bar{0} | U_1^\dagger P_i U_2^\dagger P_j U_2 U_1 | \bar{0} \rangle \right]$ 可以通过 Hadamard 测试或更简化的如下线路得到。



另外两项则可以分别制备 $U_1 |\bar{0}\rangle$ 测量 P_i 和制备 $U_2 U_1 |\bar{0}\rangle$ 测量 P_j 得到。相比于参数平移法，解析法测量 Fisher 信息所实用的线路深度更短（大致为一半），当然代价则是需要一个辅助比特和一个控制门操作¹⁰。

量子态重合度

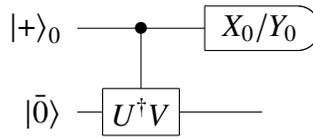
除了上述提到的测量量之外，另一类常见的测量量是两个量子态的重合度。具体来说，对于量子态 $|\psi\rangle = U|\bar{0}\rangle$ ， $|\phi\rangle = V|\bar{0}\rangle$ ，我们希望估计

$$\langle \psi | \phi \rangle = \langle \bar{0} | U^\dagger V | \bar{0} \rangle \quad (5.102)$$

¹⁰注意到，当 P_i 是多个量子比特上的 Pauli 算符时，我们只需要分别作用对应的单量子比特的控制操作即可，例如 $C - X_1 X_2 = C - X_1 \cdot C - X_2$

上面的很多讨论也都可以归结为量子态重合度的测量，例如解析法中梯度和 Fisher 信息的测量。这里，我们系统地介绍在不同假设下量子态重合度的测量方法。

Hadamard 测试 量子态重合度 $\langle \psi | \phi \rangle$ 的通用测量方法是 Hadamard 测试。

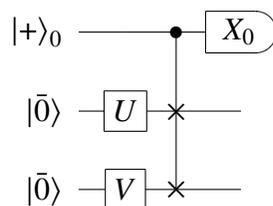


如上线路所示，我们需要引入一个辅助比特，同时作用控制的 $U^\dagger V$ 操作，同时对辅助比特做 X 和 Y 基矢的测量，这样我们就可以得到重合度 $\langle \psi | \phi \rangle$ 的实部和虚部，也即是

$$\begin{aligned} \langle X_0 \rangle &= \Re \langle \psi | \phi \rangle \\ \langle Y_0 \rangle &= \Im \langle \psi | \phi \rangle \end{aligned} \quad (5.103)$$

Hadamard 测试在量子计算中也常被用作相位估计，例如当 $U^\dagger V = e^{i\theta}$ ，则我们可以通过 Hadamard 测试来估计相位 θ 。将 Hadamard 测试扩展到多个比特同时结合量子傅里叶变换也即对应量子相位估计算法。Hadamard 测试的优势在于其通用性，对量子态 $|\psi\rangle = U|\bar{0}\rangle$ 和 $|\phi\rangle = V|\bar{0}\rangle$ 没有任何假设。其劣势则在于我们需要实现控制的 $U^\dagger V$ 的操作。相比于单个量子态的线路深度， $U^\dagger V$ 线路深度加倍（假设 U, V 线路深度相等），同时，控制的 $U^\dagger V$ 也会使得线路深度增加常数倍（最坏情况下量子比特门个数变为 6 倍）。因此，Hadamard 测试需要相比 U 或 V 增加常数倍的线路深度。这对于容错量子计算来说是可以接受的，然而对于 NISQ 计算机来说可能仍然很难实现。幸运的是，对于很多实际的情况，我们可以将该常数倍降低（参考上面的梯度和 Fisher 信息测量方法），我们下面将详细介绍针对不同情况的方法。

Swap 测试和绝对重合度 当目标为绝对重合度，也即是 $|\langle \psi | \phi \rangle|$ 时，我们可以利用 Swap 测试。

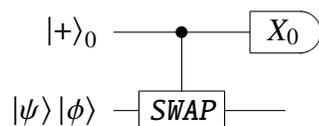


这里我们需要引入一个辅助比特，制备 $|\psi\rangle = U|\bar{0}\rangle$ 和 $|\phi\rangle = V|\bar{0}\rangle$ ，通过辅助比特对两个量子态执行控制 **SWAP** 操作¹¹，然后对辅助比特测量 X_0 基矢即可，也即是

$$\langle X_0 \rangle = |\langle \psi | \phi \rangle|^2 \quad (5.104)$$

习题 5.9. 证明 *Swap* 测试相关结论。

1. 根据量子线路推导 *Swap* 测试。
2. *Swap* 测试仍可以看做为特殊的 *Hadamard* 测试，也即是



因此我们有 $\langle X_0 \rangle = \langle \psi | \langle \phi | \text{SWAP} | \psi \rangle | \phi \rangle = |\langle \psi | \phi \rangle|^2$ 。证明以上结论。

Swap 测试相比于直接使用 *Hadamard* 测试的优势在于通过将量子态并行起来可以缩短量子线路深度，同时将控制的 $U^\dagger V$ 操作取为相对更容易的控制 **SWAP** 操作。*Swap* 测试的劣势在于需要引入更多的辅助比特，例如 $|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ 的比特数为 N 时，*Swap* 测试则需要 $2N+1$ 个量子比特，因此对于 *NISQ* 设备不友好。

对于绝对重合度 $|\langle \psi | \phi \rangle|$ ，我们可以不增加比特数目但是加倍线路深度进行测量，线路如下

¹¹当考虑多比特时，我们仅需要对相应的比特分别做控制 **SWAP** 操作即可

$$|\bar{0}\rangle \xrightarrow{U^\dagger V} |\bar{0}\rangle \langle \bar{0}|$$

也即是

$$|\langle \psi | \phi \rangle|^2 = \langle \bar{0} | V^\dagger U | \bar{0} \rangle \langle \bar{0} | U^\dagger V | \bar{0} \rangle = \text{Tr} \left[|\bar{0}\rangle \langle \bar{0}| \left((U^\dagger V)^\dagger |\bar{0}\rangle \langle \bar{0}| U^\dagger V \right) \right] \quad (5.105)$$

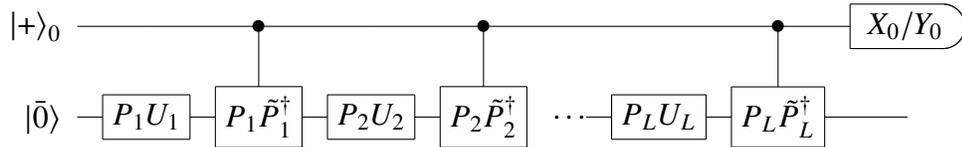
注意到，Swap 测试和上述方法仅对绝对重合度适用，当我们需要测量量子态重合度的相位信息时，仍需要 Hadamard 测试或其它方法。

特殊情况 接下来，我们介绍几种特殊情况使得 Hadamard 测试可以化简，在只使用一个量子比特的情况下，线路深度基本不变或最多加倍。

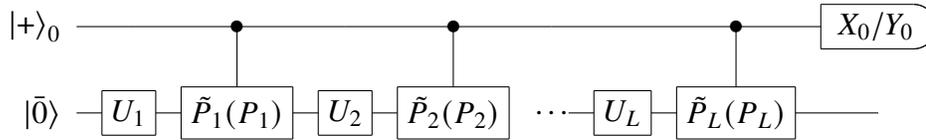
- 当 $|\psi\rangle = U|\bar{0}\rangle$, $|\phi\rangle = V|\bar{0}\rangle$ 很相似，也即是 U 和 V 基本一致，只有少数个门不同的情况下，控制的 $U^\dagger V$ 操作可以简化为控制这些不同的门。因此，当不同的门为常数个时，额外增加的线路深度也为常数。该类情况在上面梯度和 Fisher 信息的测量里面有应用。这里，我们进一步给出更加一般的结论。假设 U 和 V 可以写作

$$\begin{aligned} U &= P_L U_L \dots P_2 U_2 P_1 U_1 \\ V &= \tilde{P}_L U_L \dots \tilde{P}_2 U_2 \tilde{P}_1 U_1 \end{aligned} \quad (5.106)$$

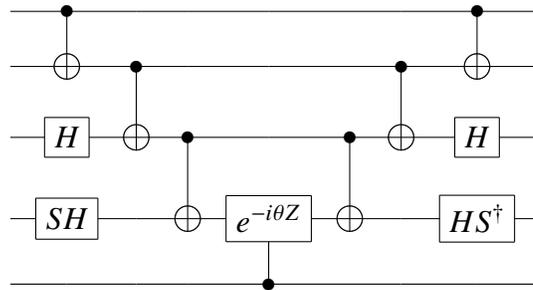
其中 P_j, \tilde{P}_j 为么正矩阵， L 为常数，则量子态重合度 $\langle \psi | \phi \rangle$ 的实部和虚部可以由如下线路中辅助比特的 X_0 和 Y_0 平均值获得



我们也可以将控制门变为 0 控制执行 \tilde{P}_j , 1 控制执行 P_j , 则该线路可以简化为



- 当 $U^\dagger V$ 的所有操作可以分解为 $e^{-i\theta_j P_j}$ 时¹², 我们也可以简化控制 $U^\dagger V$ 操作为控制单比特操作。例如, 当 $U^\dagger V = e^{-i\theta ZZXY}$ 时, 控制的 $U^\dagger V$ 线路可以简化为如下



这里我们将辅助的控制比特放到最下面。这时我们看到, 控制的 $U^\dagger V$ 仅仅需要控制中间的单比特门, 而不需要控制其他的门。对于更加一般的情况, 当 $U^\dagger V$ 由多个 $e^{-i\theta_j P_j}$ 操作构成时, 我们也只需要控制每个 $e^{-i\theta_j P_j}$ 操作中的单比特门, 因此对线路有很大的化简。

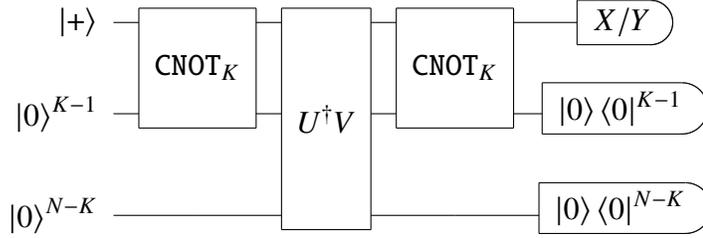
习题 5.10. 证明以上结论。

- 最后, 当 U, V 既不相似也不具有 $e^{-i\theta_j P_j}$ 结构时, 如果 U, V 满足一定的对称性, 我们也可以化简 Hadamard 测试。例如, 考虑初态 $|\bar{0}\rangle$ 为 Hartree Fock 态, 例如 $|\bar{0}\rangle = |1\rangle^K |0\rangle^{N-K}$ 。同时, 我们考虑与其垂直的“真空态” $|\Omega\rangle = |0\rangle^N$, 且满足

$$U^\dagger |\Omega\rangle = U |\Omega\rangle = V |\Omega\rangle = V^\dagger |\Omega\rangle = |\Omega\rangle \tag{5.107}$$

¹²对应于 Hamiltonian 拟设、UCC 拟设、QAOA 拟设等情况

则我们可以通过以下线路估计 $\langle \psi | \phi \rangle = \langle \bar{0} | U^\dagger V | \bar{0} \rangle$.



其中 $\text{CNOT}_K = \text{CNOT}_{0,1} \text{CNOT}_{1,2} \dots \text{CNOT}_{K-2,K-1}$ 为顺序的 CNOT 门, 且我们有

$$\begin{aligned} \Re \langle \psi | \phi \rangle &= \langle X \otimes |0\rangle \langle 0|^{N-1} \rangle \\ \Im \langle \psi | \phi \rangle &= \langle Y \otimes |0\rangle \langle 0|^{N-1} \rangle \end{aligned} \quad (5.108)$$

习题 5.11. 证明公式(5.108)。

因此, 当 U, V 满足一定的对称性时, 我们可以利用类似于绝对重合度 $|\langle \psi | \phi \rangle|$ 的量子线路直接得到包含相位的重合度 $\langle \psi | \phi \rangle$ 。

5.2.7 算符测量方案

在前面提到的代价函数等观测量测量中, 我们往往需要测量算符 O 的平均值, 其中 O 可以分解为

$$O = \sum_{i=1}^L \alpha_i P_i \quad (5.109)$$

α_i 为系数, P_i 为 Pauli 矩阵, L 为项数。一个最简单的策略是分别测量每一项 P_i , 然后将测量结果线性求和。假设每一项 P_i 的测量次数为 S_i , 则对应的测量误差为 $O(1/\sqrt{S_i})$, 算符 O 平均值的误差为¹³

$$\varepsilon = O\left(\sqrt{\sum_i \frac{|\alpha_i|^2}{S_i}}\right) \quad (5.110)$$

¹³这里我们忽略了不同算符平均值的误差差异, 以及不同算符之间的关联。

当选取 $S_i = s$ ，则有总的测量次数 $S = sL$ ，我们有 $\varepsilon = O\left(\sqrt{\frac{\sum_i |\alpha_i|^2 L}{s}}\right)$ ，也即是

$$S = O\left(\frac{\sum_i |\alpha_i|^2 L}{\varepsilon^2}\right) \quad (5.111)$$

因此，除了和精度的平方反比关系，总的测量次数和 $\sum_i |\alpha_i|^2 L$ 成正比。当 L 很大时，例如化学中 $L = O(N^4)$ ，需要的测量次数也很多。因此，我们需要更好的测量方案。

接下来，我们分别介绍重要性采样，分组法，经典影层析和重叠分组法来加速测量。

重要性采样 (importance sampling)

重要性采样是通过对权重大的算符多采样而权重小的算符少采样来节省测量次数。根据柯西不等式我们有

$$\sum_i \left(\frac{|\alpha_i|}{\sqrt{S_i}}\right)^2 \sum_i S_i \geq \left(\sum_i |\alpha_i|\right)^2 \quad (5.112)$$

因此我们有

$$\sqrt{\sum_i \frac{|\alpha_i|^2}{S_i}} \geq \sqrt{\frac{(\sum_i |\alpha_i|)^2}{\sum_i S_i}} = \frac{\sum_i |\alpha_i|}{\sqrt{S}} \quad (5.113)$$

且等号取值条件为

$$|\alpha_i|/S_i = |\alpha_j|/S_j = c \quad (5.114)$$

其中 c 为常数。因此，回到公式(5.110)，当我们选取

$$S_i = \frac{|\alpha_i|}{\sum_i |\alpha_i|} S \quad (5.115)$$

时，公式(5.110)取最小值

$$\varepsilon = O\left(\frac{\sum_i |\alpha_i|}{\sqrt{S}}\right) \quad (5.116)$$

因此我们有

$$S = O \left(\frac{(\sum_i |\alpha_i|)^2}{\varepsilon^2} \right) \quad (5.117)$$

这时，总的采样次数与系数的求和相关，而与算符 O 的项数 L 没有显式关系。这里算符 P_i 的采样次数 S_i 与其系数 α_i 成正比，也即是重要性采样的思想。因此，重要性采样对应于对每个算符独立测量的最优方案。当系数 α_i 大小差异大时，例如对于电子结构问题，重要性采样将节省大量的测量；然而，当系数 α_i 大小相当时，重要性采样将退化为公式(5.110)的均匀采样情况。

分组法 (grouping method)

对于算符 $O = \sum_{i=1}^L \alpha_i P_i$ ，除了针对系数 α_i 的重要性采样，我们还可以考虑 P_i 之间的关系。例如，当我们有 $P_1 = X_1 X_2$ ， $P_2 = X_2 Z_3$ 和 $P_3 = X_1 Z_3$ 时，我们可以通过测量 $Q = X_1 X_2 Z_3$ 来同时得到 P_1, P_2, P_3 ，因此可以节省测量数量。因此，分组法的思想在于对组成算符 O 的 Pauli 算符集合 $\{P_i\}$ 进行分组，且每组所对应的 Pauli 算符可以同时测量。

具体来说，对于 $Q = \bigotimes_{i=1}^n Q_i$ 和 $P = \bigotimes_{i=1}^n P_i$ ，其中 $Q_i, P_i \in \{I, X, Y, Z\}$ ，当对于任意 i 满足 $Q_i = P_i$ 或 $P_i = 1$ 时，我们记 $P \triangleright Q$ ，也即是我们可以通过测量 Q 来得到 P 。因此，分组法需要将集合 $\{P_i\}$ 分为不相交的子集 $\{e_1, e_2, \dots, e_s\}$ ，满足对任意 $i \neq j$ 有 $e_i \cap e_j = \emptyset$ 且 $\cup_i e_i = \{P_i\}$ ，同时有 $\forall i, \forall P \in e_i$ ，存在 Q_i 满足 $P \triangleright Q_i$ 。因此，对于每一组算符 e_i ，我们都可以通过测量 Q_i 来得到所有算符的平均值，也即是我们只需要测量 $\{Q_i\}$ 就可以得到所有 $\{P_i\}$ 的平均值。

与此同时，我们还可以结合分组和重要性采样进一步减少测量数量。对于每一组算符，我们记

$$\|e_j\|_1 = \sum_{P_i \in e_j} |\alpha_i| \quad (5.118)$$

因此，我们可以将 $\|e_j\|_1$ 看做集合 e_j 或算符 Q_i 的权重，从而将采样数按照 $\|e_j\|_1$ 分配。在上面讨论的重要性采样方法中，我们需要进一步针对所有 e_j

中的算符，根据其系数进一步分配采样。然而，对于分组法，由于 e_j 中的算符可以直接通过 Q_j 得到，因此我们不需要进一步分配采样。这样，对于每个算符的采样次数也就等效地增加了，因此对应的采样误差也就相应地减少。具体来说，给定总测量次数 S ，给定分组 $\{e_1, e_2, \dots, e_s\}$ ，每个分组的测量为

$$S_i = \frac{\|e_i\|_1}{\sum_i \|e_i\|_1} S \quad (5.119)$$

e_i 中每个算符 P_j 对应的误差为 $\varepsilon_{P_j} = O\left(\frac{|\alpha_{P_j}|}{\sqrt{S_i}}\right)$ ，假设算符之间独立，则 e_i 中算符的总误差为¹⁴

$$\varepsilon_{e_i} = O\left(\sqrt{\sum_{P_j \in e_i} \frac{|\alpha_{P_j}|^2}{S_i}}\right) = O\left(\sqrt{\sum_i \|e_i\|_1 \frac{\|e_i\|_2^2}{\|e_i\|_1 S}}\right) \quad (5.120)$$

其中 $\|e_i\|_2^2 = \sum_{P_j \in e_i} |\alpha_{P_j}|^2$ 。因此，总的误差为

$$\varepsilon = O\left(\sqrt{\sum_i \|e_i\|_1 \sum_i \frac{\|e_i\|_2^2}{\|e_i\|_1 S}}\right) = O\left(C \frac{\sum_i \|\alpha_i\|_1}{\sqrt{S}}\right) \quad (5.121)$$

其中 $C = \sqrt{\frac{1}{\sum_i \|e_i\|_1} \sum_i \frac{\|e_i\|_2^2}{\|e_i\|_1}}$ 。因此相比直接利用重要性采样，分组法进一步将误差减小了 C ，采样数也对应减少了 C^2 ，

$$S = O\left(\frac{[C \sum_i |\alpha_i|]^2}{\varepsilon^2}\right) \quad (5.122)$$

例如，我们假设每个 e_i 包含 m 个算符且所有算符权重相等，则有 $C = \sqrt{1/m}$ 。

最优的分组需要搜索分组从而最小化 C ，然而该优化问题非常复杂。在实际问题中，我们往往将 C 的优化简化为最小化分组个数，这样每组的算符个数直观上也会更多，从而类似地减少测量。然而即使如此，最小化分组个数问题一般来说也是 NP-hard 的，因此在实际实现中，我们需要进一步考虑一些贪心的优化算法，例如最大度优先算法。

¹⁴这里我们将 P_j 对应的系数记作 α_{P_j} 。

其它方法

除了上面介绍的重要性采样和分组方法，近期还提出了一系列新的方法。这些方法利用随机、重叠分组和对算符进行么正变换等方式进一步减少测量数量。

经典影层析 (classical shadow tomography) 经典影层析可以看做对层析方法的推广。具体来说，对于量子态 ρ ，我们考虑其在 $\{U^\dagger|i\rangle\langle i|U\}$ 基矢下的测量，这里 U 为将计算基旋转到目标测量基对应的么正变换。一般来说，我们需要选择一组完备的基矢 $\{U\}$ ，这样我们可以从测量结果 $\text{Tr}[\rho U^\dagger\{|i\rangle\langle i|U\}U]$ 反推出密度矩阵 ρ 。例如，我们可以选择 Pauli 算符的基矢，从而有

$$\rho = \frac{1}{2^n} \sum_i \text{Tr}[\rho P_i] P_i \quad (5.123)$$

其中 $\text{Tr}[\rho P_i]$ 可以通过对 ρ 在 Pauli 算符 P_i 的基矢下测量，进而对测量结果后处理得到。层析法的优点在于一旦得到密度矩阵，我们就可以直接计算任意算符的平均值，缺点在于对于 N 个量子比特的系统，我们需要指数多的测量基矢。

经典影层析则是希望通过随机测量基矢，从而获取密度矩阵的无偏估计，且该估计的方差随采样次数增加而减小。首先我们定义信道 $\mathcal{M}(\rho)$ ，

$$\mathcal{M}(\rho) = \mathbb{E} [U^\dagger|i\rangle\langle i|U] \quad (5.124)$$

这里的平均针对随机采样的 U 和随机测量结果 i 。因此我们有

$$\rho = \mathbb{E} \left[\mathcal{M}^{-1} \left(U^\dagger|i\rangle\langle i|U \right) \right] \quad (5.125)$$

因此我们可以定义量子态的经典投影

$$\hat{\rho} = \mathcal{M}^{-1} \left(U^\dagger|i\rangle\langle i|U \right) \quad (5.126)$$

从而对于任意算符 O ，我们都有

$$\text{Tr}[\rho O] = \mathbb{E} [\text{Tr}[\hat{\rho} O]] \quad (5.127)$$

因此，当我们随机选择 U 并得到随机测量结果 i 时，也即对应量子态的经典投影 $\hat{\rho}$ ，从而可以计算该投影对应的算符平均值。同时，对于不同经典投影的平均则对应到真实量子态测量的平均值。接下来，我们总结经典影层析相关的重要性质。

- 随机 $\{U\}$ 的选择有不同的方式。常见的有两种，一种为随机的全局 Clifford 线路，一种为随机的局部 Clifford 线路（Pauli 基矢）。对于前者，我们有 $\mathcal{M}_n^{-1}(X) = (2^n + 1)X - \mathbb{I}$ ，对于后者我们有 $\mathcal{M}_P^{-1} = \bigotimes_{i=1}^n \mathcal{M}_1^{-1}$ 。
- 尽管经典投影 $\hat{\rho}$ 是 ρ 的无偏估计，该估计仍然存在方差。对于全局和局部 Clifford 线路，该方差正比于 $\|O\|_2^2$ 和 $4^k \|O\|_\infty$ ，其中 k 为算符 O 非平庸地作用在量子比特上的个数。
- 与量子态层析类似，经典影层析也可以应用于任意算符。可以证明，对于 M 个算符和误差 ε ，我们需要的经典投影个数为 $O(\log(M)\text{Var}/\varepsilon^2)$ ，其中 Var 为上面提到的方差。
- 经典影层析方法高效需要假设较小的 $\|O\|_2^2$ 或 $4^k \|O\|_\infty$ ，也即是 O 接近投影算符或 k 较小的情况。
- 实际实现中，全局 Clifford 线路需要 $N^2/\log(N)$ 的纠缠操作，而局部的 Clifford 线路则对应 Pauli 基矢测量因此更容易实现。
- 由于 $4^k \|O\|_\infty$ 与 k 的指数关系，直接应用经典影层析方法测量一般的算符 $\{P_i\}$ 仍需要指数的资源。因此，我们需要进一步优化该方法。一种优化的思路是按照非均匀的概率选取 U （类似于重要性采样），从而避免指数资源消耗。另一种方法则是将随机的 U 去随机化（derandomization）从而避免指数资源。这两种改进方法在实际问题中都表现出相较于分组法和重要性采样法的优势。

重叠分组法 (overlapped grouping method) 重叠分组法可以看做分组法的推广。这里我们考虑将集合 $\{P_i\}$ 分为可相交的子集 $\{e_1, e_2, \dots, e_s\}$ ，满足

$\cup_i e_i = \{P_i\}$, 同时有 $\forall i, \forall P \in e_i$, 存在 Q_i 满足 $P \triangleright Q_i$ 。这样, 每个算符 P_i 可能属于不同的子集, 例如满足 $P_i \in e_1 \cap e_2$, 从而对于 e_1 和 e_2 的测量都可以对 P_i 进行估计, 减小有限采样带来的误差。

如何选择分组 $\{e_1, e_2, \dots, e_s\}$ 以及针对每个分组分配采样个数 S_1, S_2, \dots, S_s 是重叠分组法高效的关键。一种贪心的算法是根据 P_i 的系数, 从大到小进行分组; 对于每个小组, 首先加入 P_i , 然后逐步加入算符, 满足所有算符可以由同一测量算符获得。当选定分组后, 需要进一步优化对应的每个组测量次数。这里我们可以利用如下量

$$\varepsilon = O\left(\sqrt{\sum_i \frac{|\alpha_{P_i}|^2}{\sum_{P_i \in e_j} S_j}}\right) \quad (5.128)$$

近似最终的误差, 同时我们需要进一步优化 S_1, S_2, \dots, S_s 来最小化 ε 。同样, 重叠分组法相较于分组法和重要性采样法也展示出明显的优势。

么正变换方法 以上介绍的所有测量方法本质上都是在利用重要性采样和分组算符可同时测量两方面的性质。特别对于分组的思想, 主要利用了小组中不同算符可以通过同一算符测量同时获得。也即是我们前面提到的例子, $P_1 = X_1 X_2$, $P_2 = X_2 Z_3$ 和 $P_3 = X_1 Z_3$ 可以通过测量 $Q = X_1 X_2 Z_3$ 同时获取。然而, 当我们进一步允许对量子态做么正变换时, 可以同时测量的要求变得更弱。具体来说, 对于算符 $\{P_i\}$, 当满足 P_i 两两对易, 也即是对于任意 i, j 都有 $[P_i, P_j] = 0$, 则我们总是可以通过对量子态做适当的基矢旋转从而同时测量 $\{P_i\}$ 。因此, 当我们允许对量子态做么正变换后, 可以同时测量的算符变得更多。这时, 我们可以将前面算符同时测量的条件替换为算符对易的条件, 从而重新进行分组或重叠分组。该方法可以更大程度上减少测量次数; 当然其劣势在于需要额外的么正变换, 因此对于噪声较大的量子设备不适用。

习题 5.12. 证明算符可同时测量的条件等价于算符的对易条件。

习题 5.13. 假设 $P_1 = X_1 X_2$, $P_2 = Y_1 Y_2$, $P_3 = Z_1 Z_2$, 则容易检验其两两对易。当不做么正变换时, 我们无法同时测量 P_1, P_2, P_3 。然而, 我们可以对量子

态做 $U = H_1 \cdot \text{CNOT}_{1,2}$ 变换，从而同时测量 P_1, P_2, P_3 。证明该结论。

习题 5.14. 假设 $O = X_1 X_2 / 4 + X_2 X_3 / 4 + X_2 Z_3 / 12 + Z_2 Z_3 / 4 + Z_1 Z_2 / 12 + X_1 Z_3 / 12$ ，分别应用上述不同测量方法分析测量误差估计。考虑量子态 $|\psi\rangle = |000\rangle / \sqrt{2} + |111\rangle / \sqrt{2}$ ，分析不同方法的精确测量误差。

5.3 静态问题

在量子计算中，静态问题通常涉及优化问题的求解。这类问题的变分法求解通常是通过构建一个代价函数，并将其最小化来得到问题的解。常见的静态问题包括哈密顿量的本征态和本征能量求解，以及可以转换为优化问题的应用场景，例如量子机器学习和量子态编译。接下来，我们将介绍几种常见的静态问题及其求解方法。

5.3.1 针对基态和激发态问题的量子变分算法

首先，我们考虑一个哈密顿量的本征态和本征能量问题。

变分量子本征值求解器

变分量子本征值求解器 (variational quantum eigensolver, 简称 VQE) 可以用于求解哈密顿量 H 的最小本征值 E_0 和对应的本征态 $|E_0\rangle$ ，也即是基态。根据基态的基本性质，我们有

$$E_0 = \min_{|\psi\rangle} \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (5.129)$$

其中最小化对于所有的量子态 $\{|\psi\rangle\}$ 。注意到，由于所有量子态的态空间随着系统大小指数增加，该最小化过程一般来说是很困难的。

变分量子本征值求解器的思想在于，对于实际的哈密顿量 H ，我们可以首先用经典计算方法得到近似解，记作 $|\bar{0}\rangle$ 。为了更好地逼近真实的基态 $|E_0\rangle$ ，我们进一步考虑对经典近似解 $|\bar{0}\rangle$ 的量子线路修正，也即是考虑不同

拟设 $U(\boldsymbol{\theta})$ 作用在 $|\bar{0}\rangle$ 上, 对应态空间 $\{|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle = U(\boldsymbol{\theta})|\bar{0}\rangle\}$ 。当我们可以选取适当的参数 $\boldsymbol{\theta}_{\text{opt}}$ 使得 $|E_0\rangle = U(\boldsymbol{\theta}_{\text{opt}})|\bar{0}\rangle$ 时, 则基态的计算问题则变为参数 $\boldsymbol{\theta}_{\text{opt}}$ 的搜索问题, 也即是

$$\boldsymbol{\theta}_{\text{opt}} = \arg \min_{\boldsymbol{\theta}} \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | H | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \quad (5.130)$$

当然, 另一种更加一般的情况在于我们无法选取任何参数 $\boldsymbol{\theta}$ 满足 $|E_0\rangle = U(\boldsymbol{\theta})|\bar{0}\rangle$ 。这时, 根据基态的基本性质, 我们有

$$E_{\text{opt}} = \langle \phi(\boldsymbol{\theta}_{\text{opt}}) | H | \phi(\boldsymbol{\theta}_{\text{opt}}) \rangle \geq E_0 \quad (5.131)$$

也即是最优参数 $\boldsymbol{\theta}_{\text{opt}}$ 对应的能量 E_{opt} 仍然是基态能量的上界。在实际问题中, 我们可以尝试不同的拟设, 或者自适应地构造拟设来尽可能逼近基态。

最优参数 $\boldsymbol{\theta}_{\text{opt}}$ 的搜索则可以将 $E(\boldsymbol{\theta}) = \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | H | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle$ 作为损失函数, 利用我们前面介绍的优化算法获得。例如, 我们可以利用梯度下降方法进行参数优化, 具体流程如下:

1. 给定初始的参数 $\boldsymbol{\theta}_0$, 循环以下过程直到收敛条件满足 (达到最大优化步数或者能量收敛);
2. 对于第 n 步的参数 $\boldsymbol{\theta}_n$, 测量获取 $E(\boldsymbol{\theta}_n)$ 在 $\boldsymbol{\theta}_n$ 处的梯度 $\mathbf{g}(\boldsymbol{\theta}_n) = (\partial E(\boldsymbol{\theta}_n)/\partial \theta_1, \partial E(\boldsymbol{\theta}_n)/\partial \theta_2, \dots, \partial E(\boldsymbol{\theta}_n)/\partial \theta_M)$;
3. 更新第 $n+1$ 步的参数为 $\boldsymbol{\theta}_{n+1} = \boldsymbol{\theta}_n - \alpha_n \mathbf{g}(\boldsymbol{\theta}_n)$, 其中 $\alpha_n \geq 0$ 为可调节的步长参数。

对于足够长的优化步数, 我们总是可以得到能量 $E(\boldsymbol{\theta})$ 的一个局部最小值 (或者鞍点), 而如何确定性地得到 $E(\boldsymbol{\theta})$ 的全局最优解本身就是一个 NP-hard 问题, 因此在实际的问题中我们往往需要从不同的初始点出发或者对最终结果进行小的扰动从而检测优化结果的可靠性。另一方面, 我们也可以考虑更加复杂和一般的基态求解方法。

变分虚时演化

虚时演化背景介绍 虚时演化是物理学、化学等领域的一种计算基态和热态性质的常用数学方法。对于哈密顿量 H 和一个初态 $|\psi(0)\rangle$ ，虚时演化过程定义为

$$|\psi(\tau)\rangle = A(\tau)e^{-H\tau}|\psi(0)\rangle \quad (5.132)$$

其中 $A(\tau) = 1/\sqrt{\langle\psi(0)|e^{-2H\tau}|\psi(0)\rangle}$ 为量子态 $e^{-H\tau}|\psi(0)\rangle$ 的归一化系数。我们注意到虚时演化与实时演化（薛定谔方程演化）具有一定的类似，区别在于将实时演化算符 e^{-iHt} 替换为 $e^{-H\tau}$ （注意到这里虚时 τ 和实时 t 都是实数）。由于虚时演化过程并不满足么正性，演化的量子态也不是归一的，因此需要 $A(\tau)$ 进行额外的归一化。另外，虚时演化过程并不是一个么正过程，因此即使有量子计算机，我们也没有办法直接高效地实现最一般的虚时演化算法。虚时演化算法一个最重要的性质在于可以确定性地得到 $|\psi(0)\rangle$ 中包含最低能量状态，因此是经典和量子计算中被广泛应用的基态制备数值方法。具体来说，我们假设哈密顿量 H 具有如下谱分解形式

$$H = \sum_{i \geq 0} E_i |e_i\rangle\langle e_i| \quad (5.133)$$

其中 $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$ 满足非简并，且满足 $\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{i,j}$ 。因此初态 $|\psi(0)\rangle$ 也可以在 $\{|e_i\rangle\}$ 基矢下展开为

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{i \geq 0} \psi_i |e_i\rangle \quad (5.134)$$

其中 $\psi_i = \langle e_i | \psi(0) \rangle$ 。虚时演化过程则可以表示为

$$|\psi(\tau)\rangle = A(\tau)e^{-H\tau}|\psi(0)\rangle = A(\tau) \sum_{i \geq 0} e^{-E_i\tau} \psi_i |e_i\rangle \quad (5.135)$$

根据指数函数的单调性，当 $\tau \rightarrow \infty$ 时，我们有

$$|\psi(\tau)\rangle = \min_i \{|e_i\rangle : \psi_i \neq 0\} \quad (5.136)$$

例如，当 $\psi_0 \neq 0$ 时，虚时演化的目标态也即是哈密顿量 H 的基态 $|e_0\rangle$ 。在实际过程中，我们也不需要无穷长的演化时间。假设 $\Delta = E_1 - E_0 \neq 0$ 且 $\psi_0 > 0$ ，则我们有

$$|\psi(\tau)\rangle \sim \psi_0 |e_0\rangle + e^{-(E_1 - E_0)\tau} \psi_1 |e_1\rangle + \dots \quad (5.137)$$

因此我们仅需 $\psi_0 \gg e^{-\Delta\tau} \geq e^{-\Delta\tau} \psi_1$ ，也即是取 $\tau = (-\log \psi_0 + \alpha)/\Delta$ 便可以将非基态的贡献压低到 $e^{-\alpha}$ 以下。当 Δ 指数小时，虚时演化仍然需要指数长的演化时间；而当 Δ 多项式小时，虚时演化的演化时间则也仅是多项式的。

习题 5.15. 例如，我们可以考虑一般的唯一解的 NP 问题，其中对于 x_0 满足 $f(x_0) = 1$ ，而对于其他 $x \neq x_0$ 满足 $f(x) = 0$ 。则我们可以将该问题编码为一个由 *Pauli-Z* 算符构成的 n -量子比特哈密顿量 H ，满足基态能量为 -1 ，基态能量为 0 。我们可以考虑均匀叠加的初态 $|+\rangle^{\otimes n}$ ，然后利用虚时演化算法进行求解。根据上面的结果，证明当演化时间满足 $\tau \gg n$ 时，例如 $\tau = n + 10$ ，则 $|\psi(\tau)\rangle$ 将以大于 0.999 的概率得到 x_0 。当然，由于我们一般认为量子计算机也没有办法解决一般的 NP 问题，因此量子计算也很难高效精准地实现该虚时演化过程。

变分虚时演化算法 接下来，我们介绍如何利用变分法近似实现虚时演化过程。首先，我们考虑虚时演化的一个等价形式，Wick rotated Schrödinger equation,

$$\frac{\partial |\psi(\tau)\rangle}{\partial \tau} = -(H - E_\tau) |\psi(\tau)\rangle \quad (5.138)$$

其中 $E_\tau = \langle \psi(\tau) | H | \psi(\tau) \rangle$ 。变分虚时演化的思想在于利用变分法近似实现虚时演化过程。考虑拟设 $|\phi(\theta)\rangle$ ，同时假设 τ 时刻的虚时演化量子态 $|\psi(\tau)\rangle$ 可以由拟设选取参数 $\theta(\tau)$ 近似表示，也即是

$$|\psi(\tau)\rangle \approx |\phi(\theta(\tau))\rangle \quad (5.139)$$

变分法的思想在于将量子态 $|\psi(\tau)\rangle$ 的虚时演化过程映射为参数 $\theta(\tau)$ 的演化。

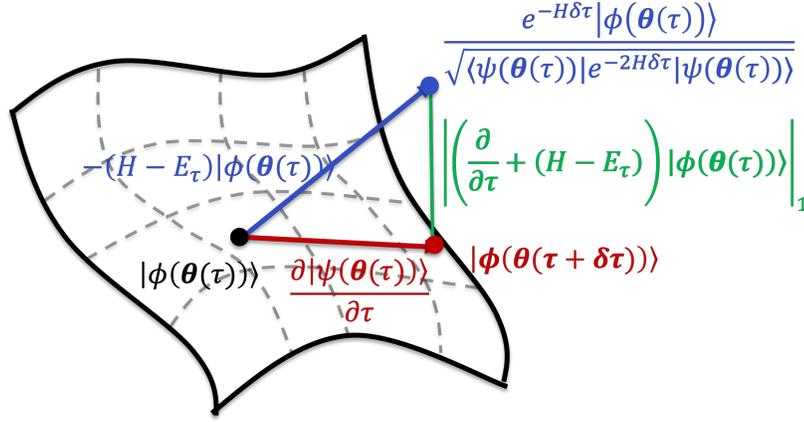


图 5.4: 变分虚时演化。

具体来说，利用 McLachlan 变分原理，上述映射问题可以转化为如下优化问题

$$\delta \|(d/d\tau + H - E_\tau) |\phi(\theta(\tau))\rangle\|^2 = 0 \quad (5.140)$$

其中 $\|(d/d\tau + H - E_\tau) |\phi(\theta(\tau))\rangle\|$ 刻画了 $|\phi(\theta(\tau))\rangle$ 的真实虚时演化过程 $-(H - E_\tau) |\phi(\theta(\tau))\rangle$ 和参数变化带来的演化

$$\frac{d |\phi(\theta(\tau))\rangle}{d\tau} = \sum_i \frac{\partial |\phi(\theta(\tau))\rangle}{\partial \theta_i} \dot{\theta}_i$$

两者之间的距离（参考图 5.4）：

$$\begin{aligned} & \|(d/d\tau + H - E_\tau) |\phi(\theta(\tau))\rangle\|^2 \\ &= ((d/d\tau + H - E_\tau) |\phi(\theta(\tau))\rangle)^\dagger (d/d\tau + H - E_\tau) |\phi(\theta(\tau))\rangle \\ &= \sum_{i,j} \frac{\partial \langle \phi(\theta(\tau)) |}{\partial \theta_i} \frac{\partial |\phi(\theta(\tau))\rangle}{\partial \theta_j} \dot{\theta}_i \dot{\theta}_j + \sum_i \frac{\partial \langle \phi(\theta(\tau)) |}{\partial \theta_i} (H - E_\tau) |\phi(\theta(\tau))\rangle \dot{\theta}_i \\ &+ \sum_i \langle \phi(\theta(\tau)) | (H - E_\tau) \frac{\partial |\phi(\theta(\tau))\rangle}{\partial \theta_i} \dot{\theta}_i + \langle \phi(\theta(\tau)) | (H - E_\tau)^2 |\phi(\theta(\tau))\rangle \end{aligned} \quad (5.141)$$

对该距离的变分则有

$$\begin{aligned}
& \delta \|(d/d\tau + H - E_\tau) |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle\|^2 \\
&= \sum_j \left(\frac{\partial \langle \phi(\boldsymbol{\theta}(\tau)) | \partial |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle}{\partial \theta_i} \frac{\partial \langle \phi(\boldsymbol{\theta}(\tau)) | \partial |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle}{\partial \theta_j} + \frac{\partial \langle \phi(\boldsymbol{\theta}(\tau)) | \partial |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle}{\partial \theta_j} \frac{\partial \langle \phi(\boldsymbol{\theta}(\tau)) | \partial |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle}{\partial \theta_i} \right) \dot{\theta}_j \delta \theta_i \\
&+ \left(\frac{\partial \langle \phi(\boldsymbol{\theta}(\tau)) |}{\partial \theta_i} (H - E_\tau) |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle + \langle \phi(\boldsymbol{\theta}(\tau)) | (H - E_\tau) \frac{\partial |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle}{\partial \theta_i} \right) \delta \theta_i
\end{aligned} \tag{5.142}$$

因此公式(5.140)对应的参数演化方程为

$$\sum_j A_{i,j}^R(\tau) \dot{\theta}_j = -C_i^R(\tau) \tag{5.143}$$

其中

$$\begin{aligned}
A_{ij}(\tau) &= \frac{\partial \langle \phi(\boldsymbol{\theta}(\tau)) | \partial |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle}{\partial \theta_i} \frac{\partial \langle \phi(\boldsymbol{\theta}(\tau)) | \partial |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle}{\partial \theta_j} \\
C_i(\tau) &= -\frac{\partial \langle \phi(\boldsymbol{\theta}(\tau)) |}{\partial \theta_i} H |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle
\end{aligned} \tag{5.144}$$

$A_{i,j}^R$ 和 C_i^R 分别为 $A_{i,j}$ 和 C_i 的实部。

习题 5.16. 证明 $C^R(\tau) = -\nabla E(\boldsymbol{\theta}(\tau))$, 也即是 $C_i^R(\tau) = \partial E(\boldsymbol{\theta}(\tau)) / \partial \theta_i$.

习题 5.17. 考虑 H 的 *Pauli* 分解形式, 给出 A_{ij} 和 C_i 的实部和虚部测量量子线路。

习题 5.18. 证明虚时演化的参数演化公式(5.143)对应 $\dot{E}_\tau \leq 0$, 其中 $E_\tau = \langle \phi(\boldsymbol{\theta}(\tau)) | H | \phi(\boldsymbol{\theta}(\tau)) \rangle$ 。

我们可以利用欧拉方法或者更高阶的微分方程求解方法来求解参数的演化方程5.143。例如, 考虑离散的时间 $\delta\tau$, 参数可以离散地进行更新

$$\boldsymbol{\theta}(\tau + \delta\tau) \simeq \boldsymbol{\theta}(\tau) + \dot{\boldsymbol{\theta}}(\tau) \delta\tau = \boldsymbol{\theta}(\tau) + A^R(\tau)^{-1} \cdot C^R(\tau) \delta\tau \tag{5.145}$$

因此我们可以通过如下流程实现变分虚时演化过程:

1. 给定初始的参数 $\boldsymbol{\theta}_0$, 循环以下过程直到收敛条件满足 (达到最大优化步数或者能量收敛);

2. 对于第 n 步 (时间 $\tau = n\delta t$) 的参数 θ_n , 测量获取 $A^R(\tau)$ 和 $C^R(\tau)$;
3. 更新第 $n+1$ 步 (时间 $\tau = (n+1)\delta t$) 的参数为 $\theta_{n+1} = \theta_n + A^R(\tau)^{-1} \cdot C^R(\tau)\delta\tau$ 。

注意到由于矩阵 A^R 并不一定可逆, 其逆一般选取为矩阵的 pseudo-inverse, 也即是仅对矩阵 A^R 非零 (或超过一定阈值) 的本征值求逆。类似地, 我们也可以通过求解 $\|A^R \cdot \dot{\theta} - C\|$ 的最小化来得到 $\dot{\theta}$ 。

变分虚时演化算法与梯度下降法和牛顿法的对比可以参考如下例题。

习题 5.19. 对比变分虚时演化算法的参数迭代公式和基于能量的梯度下降和牛顿法迭代

$$\begin{aligned}\theta(\tau + \delta\tau) &= \theta(\tau) + C(\tau)\delta\tau \\ \theta(\tau + \delta\tau) &= \theta(\tau) + \tilde{H}^{-1}(\tau) \cdot C(\tau)\delta\tau\end{aligned}\tag{5.146}$$

其中 $\tilde{H}_{ij} = \partial^2 E(\theta(\tau)) / \partial\theta_i \partial\theta_j$

在实际实现中, A 矩阵的项数是参数的个数的平方 M^2 , 而梯度 C 的项数则正好是参数个数, 因此当参数较多时, 虚时演化看起来比梯度下降需要的测量将会更多。但我们需要注意的是, 梯度的测量与哈密顿量的项数也相关, 而哈密顿量的项数与参数的个数往往是可比甚至更多的, 因此矩阵 A 的测量比梯度 C 的测量可能需要的资源更少。

自然梯度下降法 自然梯度下降是从几何的角度进行梯度下降, 有趣的是尽管原理不同, 自然梯度下降对应的参数迭代公式与虚时演化一致。

我们首先重新推导梯度下降法。对于能量函数 $E(\theta)$, 我们考虑其在 θ_n 处的一阶展开

$$E(\theta) \approx E(\theta_n) + \nabla E(\theta_n)^T \cdot (\theta - \theta_n)\tag{5.147}$$

如果直接对该函数优化将得到发散的结果, 原因在于对 θ 的取值范围没有限制。为此, 我们考虑 θ 到 θ_n 的欧几里得距离, 要求最小化能量的同时, 也最小化该距离, 也即是

$$\theta_{n+1} = \arg \min E(\theta_n) + \nabla E(\theta_n)^T \cdot (\theta - \theta_n) + \frac{1}{2\alpha} \|\theta - \theta_n\|_2^2\tag{5.148}$$

该最小化结果也对应到梯度下降参数迭代公式

$$\boldsymbol{\theta}_{n+1} = \boldsymbol{\theta}_n - \alpha \nabla E(\boldsymbol{\theta}_n) \quad (5.149)$$

习题 5.20. 证明对能量的二阶展开进行优化将得到牛顿迭代方法。

注意到我们真正关注的是量子态的演化，而参数的欧几里得距离并不代表量子态的距离。为了更好地刻画参数的变化对量子态的影响，我们需要利用前面推导过的参数化量子态的距离

$$d(|\phi(\boldsymbol{\theta})\rangle, |\phi(\boldsymbol{\theta} + \delta\boldsymbol{\theta})\rangle)^2 = \sum_{i,j} F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) \delta\theta_i \delta\theta_j \quad (5.150)$$

其中 Fisher 信息定义为

$$F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) = \Re[\partial_i \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \partial_j | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle] - \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \partial_i | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \partial_j \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \quad (5.151)$$

将公式(5.148)中的欧几里得距离替换为参数化量子态的距离，则有

$$\boldsymbol{\theta}_{n+1} = \arg \min E(\boldsymbol{\theta}_n) + \nabla E(\boldsymbol{\theta}_n)^T \cdot (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}_n) + \frac{1}{2\alpha} \sum_{i,j} F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}_n)_i (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}_n)_j \quad (5.152)$$

对该优化的求解则得到了自然梯度下降法的参数迭代公式

$$\boldsymbol{\theta}_{n+1} = \boldsymbol{\theta}_n - \alpha F^{-1}(\boldsymbol{\theta}_n) \cdot \nabla E(\boldsymbol{\theta}_n) \quad (5.153)$$

我们注意到自然梯度下降法与变分虚时演化算法的参数迭代公式基本一致，唯一的区别则在于 Fisher 信息包含虚时演化中的 A 矩阵之外的一部分，也即是 $\langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \partial_i | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \partial_j \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle$ 。该部分可以通过考虑纯态密度矩阵的虚时演化或者增加额外的全局相位恢复。该部分对于小规模系统较为关键，而对于大规模问题影响不大。

习题 5.21. 我们可以通过以下两种方式恢复虚时演化中 A 矩阵相对于 Fisher 信息缺少的一部分。

- 利用公式(5.199), 考虑密度矩阵的虚时演化 $\frac{d\rho(\boldsymbol{\theta}(\tau))}{d\tau} = -\left(\{H, \rho(\boldsymbol{\theta}(\tau))\} - 2\langle H \rangle \rho(\boldsymbol{\theta}(\tau))\right)$, 利用变分法证明参数迭代公式为

$$\sum_j \text{Tr} \left[\frac{\partial \rho(\boldsymbol{\theta}(\tau))}{\partial \theta_i} \frac{\partial \rho(\boldsymbol{\theta}(\tau))}{\partial \theta_j} \right] \dot{\theta}_j = -\text{Tr} \left[\frac{\partial \rho(\boldsymbol{\theta}(\tau))}{\partial \theta_i} \{H, \rho(\boldsymbol{\theta}(\tau))\} \right] \quad (5.154)$$

假设 $\rho(\boldsymbol{\theta}(\tau)) = |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle\langle\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))|$, 则结果与自然梯度下降法一致。

- 假设 $|\phi(\theta_0, \boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle = e^{i\theta_0} |\phi(\boldsymbol{\theta}(\tau))\rangle$, 利用纯态的虚时演化算法推导证明参数的演化公式与自然梯度下降法一致。

最后, 值得一提的是由于参数拟设近似, 无论是变分虚时演化还是自然梯度下降, 都没有办法确定性地得到哈密顿量的基态。然而, 我们仍可以将演化过程看做虚时演化在参数量子态子空间的投影, 因此演化过程仍某种程度上具有虚时演化的性质。在数值上, 我们的确发现虚时演化或者自然梯度下降相比一般梯度下降的优势。

针对激发态问题的变分量子算法

除了哈密顿量的基态之外, 我们还可以利用变分算法求解低能激发态。相关的方法有很多, 这里我们介绍两种较为常见的方法。

第一种方法假设我们已经通过前面介绍的变分量子算法计算得到了系统 H 的基态, 记为 $|e_0\rangle\langle e_0|$ 。那么, 我们可以接下来考虑一个新的哈密顿量

$$\tilde{H} = H + \alpha |e_0\rangle\langle e_0| \quad (5.155)$$

其中 α 选取一个适当的值使得原始基态对应的能量高于第一激发态的能量, 也即是 $E_0 + \alpha > E_1$ 。因此, H 的第一激发态 $|e_1\rangle$ 成为了新的哈密顿量 \tilde{H} 的基态。那么接下来, 我们可以对 \tilde{H} 进行变分量子算法计算求解第一激发态 $|e_1\rangle$ 和对应的能量。我们注意到变分量子本征值求解器或变分虚时演化需要我们可以实现如下测量量

$$\langle\phi|\tilde{H}|\phi'\rangle = \langle\phi|H|\phi'\rangle + \alpha \langle\phi|e_0\rangle\langle e_0|\phi'\rangle \quad (5.156)$$

而显然每一项我们都可以通过量子线路进行测量。此外，我们可以循环该过程，进一步改造哈密顿量从而计算更高能级的本征态。

习题 5.22. 如何利用该方法求解系统的第二甚至更高激发态。

在数值实验中，我们发现基于虚时演化的方法可以更高精度地得到基态和激发态。而基于梯度下降的量子本征值求解器在求解激发态时则可能出现能量接近然而本征态不正确的情况。同时，当利用虚时演化得到系统的本征态时，不一定总会得到基态（例如初态没有重叠的情况），而得到激发态。这在算法实现中并不是问题，因为我们可以继续利用上述算法，选择新的初始状态重新计算新的本征态。

上面的方法需要我们依次地得到每一个本征态，而第二种方法则可以一次性得到多个低能的本征态。该方法的思想在于假定 $U(\theta)|\psi_i\rangle$ 可以表示系统的低能本征态。因此，我们可以定义代价函数

$$C(\theta) = \sum_{i=0}^m w_i \langle \psi_i | U(\theta)^\dagger H U(\theta) | \psi_i \rangle \quad (5.157)$$

其中 $w_0 > w_1 > \dots > w_m$ 为设定实数， $m+1$ 为考虑的本征态个数。通过最小化 $C(\theta)$ 则可以得到哈密顿量 H 最低的 $m+1$ 个本征态。

习题 5.23. 假设 $U(\theta)|\psi_i\rangle$ 可以表示 H 的最低 $m+1$ 个本征态，证明 $C(\theta)$ 取最小值，当且仅当 $U(\theta)|\psi_i\rangle$ 依次对应 H 的最低 $m+1$ 个本征态。

量子子空间扩展方法

量子子空间扩展方法也可以用作计算系统的激发态。不过由于该方法还具有其它用途，例如对基态能量的修正、量子错误缓解等，因此我们这里单独介绍。

首先，我们假设已经得到了系统 H 的基态近似解 $|\tilde{\phi}_0\rangle$ 。当然，由于拟设、优化、硬件噪声等的不完美性，该近似解离真实的基态 $|e_0\rangle$ 还有一定的距离。为此，我们可以进一步考虑基于基态近似解 $|\tilde{\phi}_0\rangle$ 的一个子空间。我

们可以考虑算符 o_k 和对应的量子态 $|\phi_k\rangle = o_k |\tilde{\phi}_0\rangle$ 构成的子空间, 进一步优化哈密顿量 H 在该子空间中的最低能量状态。这里的算符可以选取 Pauli 算符, 粒子的生成湮灭算符等形式。

该子空间的量子态可以一般地表示为

$$|\phi\rangle \sim \sum_k \alpha_k |\phi_k\rangle \quad (5.158)$$

因此, H 在该子空间中的最低能量状态可以对应到以下优化问题

$$\min_{\alpha_k} C(\alpha_k, \alpha_k^*), \quad (5.159)$$

其中

$$C(\alpha_k, \alpha_k^*) = \langle \phi | H | \phi \rangle - E \langle \phi | \phi \rangle = \sum_{k,k'} \alpha_k^* \alpha_{k'} \langle \phi_k | H | \phi_{k'} \rangle - E \sum_{k,k'} \alpha_k^* \alpha_{k'} \langle \phi_k | \phi_{k'} \rangle \quad (5.160)$$

E 为拉格朗日乘子。对 $C(\alpha_k, \alpha_k^*)$ 求偏导则有

$$\frac{\partial C(\alpha_k, \alpha_k^*)}{\partial \alpha_k^*} = \sum_{k'} \alpha_{k'} \langle \phi_k | H | \phi_{k'} \rangle - E \sum_{k'} \alpha_{k'} \langle \phi_k | \phi_{k'} \rangle = (\mathcal{H} \cdot \alpha - ES \cdot \alpha)_k \quad (5.161)$$

其中

$$\mathcal{H}_{k,k'} = \langle \phi_k | H | \phi_{k'} \rangle, \quad S_{k,k'} = \langle \phi_k | \phi_{k'} \rangle \quad (5.162)$$

因此 $\partial C(\alpha_k) / \partial \alpha_k^* = 0$ 的解为

$$\mathcal{H} \cdot \alpha = ES \cdot \alpha \quad (5.163)$$

也即是子空间扩展法对应的系数解。注意到, 该方程可以理解为在一个非正交的空间内 (由矩阵 S 刻画) 的矩阵 \mathcal{H} 对角化, 因此解的个数与子空间的大小相关。所解得的最小能量 E_0 也一定小于等于基态近似解 $|\tilde{\phi}_0\rangle$ 对应的能量。而更高的能量, 则可以作为激发态的近似解。因此, 量子子空间扩展方法不仅可以对近似基态解进行修正, 还可以得到激发态的近似解。

习题 5.24. 考虑该子空间 $\{|\tilde{\phi}_0\rangle, H|\tilde{\phi}_0\rangle\}$ 的子空间扩展方法。

5.3.2 其它静态问题

利用类似的思想，我们还可以解决更加一般的优化问题，例如机器学习问题、线性代数问题、线路优化问题、热态制备问题、开放系统稳态问题等。这些问题求解的整体思路可以归纳为如下：

1. 首先将问题编码为量子态的搜索问题；
2. 定义代价函数，使得问题的解对应到代价函数的最小值；
3. 利用变分量子算法求解代价函数的最小值；
4. 将解得的量子态重新映射回原问题的求解。

接下来，我们将简单介绍如何具体求解一些具有代表性的优化问题。

机器学习问题

一类重要的机器学习问题是分类问题。对于测试数据 $\{\mathbf{x}^{(i)}, y^{(i)}\}$ ，其中 $\mathbf{x}^{(i)}$ 和 $y^{(i)}$ 分别为输入和标签，我们的目标在于利用测试数据学习 $\mathbf{x}^{(i)}$ 和 $y^{(i)}$ 的关系，从而对于未知输入 \mathbf{x} 可以准确地预测其对应的标签 y 。传统的分类问题可以通过一个经典的神经网络进行表示和学习，而量子计算也提供了一种类似且可能更加高效的解决方法。

首先，如何将经典的输入数据 $\mathbf{x}^{(i)}$ 编码为量子态有多种实现方法。例如，我们可以直接将经典数据 $\mathbf{x}^{(i)}$ 映射为一个计算基矢下的量子态 $|\mathbf{x}^{(i)}\rangle$ ；或者我们也可以将经典数据 $\mathbf{x}^{(i)}$ 类似于含参量子线路中的参数编码到量子线路中，也即是 $V(\mathbf{x}^{(i)})$ 。这里我们主要考虑第二种编码方法。对于给定初态 $|\bar{0}\rangle$ ，则该编码过程将经典数据 $\mathbf{x}^{(i)}$ 映射为了一个量子态 $V(\mathbf{x}^{(i)})|\bar{0}\rangle$ 。我们将该映射看做为一个非线性的特征映射，其对应的核函数为

$$K_{i,j} = |\langle \bar{0} | V(\mathbf{x}^{(j)})^\dagger V(\mathbf{x}^{(i)}) | \bar{0} \rangle|^2 \quad (5.164)$$

因此，我们可以直接利用核方法来实现分类过程。

另一方面，我们也可以利用上面提到的量子变分算法学习进行分类。具体来说，我们类比于经典神经网络，考虑一个含参量子线路 $U(\theta)$ 和测量算符 O ，希望线路的测量结果与输出标签一致。因此，损失函数定义为

$$C(\theta) = \sum_i \left| y^{(i)} - \langle \bar{0} | V(\mathbf{x}^{(i)})^\dagger U^\dagger(\theta) O U(\theta) V(\mathbf{x}^{(i)}) | \bar{0} \rangle \right|^2 \quad (5.165)$$

接下来，我们可以利用上面提到的量子变分算法对其进行优化。

习题 5.25. 计算公式(5.165)的损失函数 $C(\theta)$ 对应的梯度。思考如何针对该问题实现变分虚时演化或自然梯度下降。

线性代数问题

这里我们主要考虑线性方程组和矩阵向量乘法两个线性代数问题。考虑一个 $N \times N$ 的矩阵 A ，其中 $N = 2^n$ ，和一个给定的向量 $|\mathbf{b}\rangle$ ，这两个问题分别对应于求解 $|\mathbf{x}\rangle$ 使得以下等式成立

$$|\mathbf{x}_L\rangle = \frac{A^{-1}|\mathbf{b}\rangle}{\|A^{-1}|\mathbf{b}\rangle\|}, \quad |\mathbf{x}_M\rangle = \frac{A|\mathbf{b}\rangle}{\|A|\mathbf{b}\rangle\|} \quad (5.166)$$

对于矩阵 A ，我们假设有一个给定的分解形式

$$A = \sum_k c_k \sigma_k \quad (5.167)$$

其中 c_k 为已知系数， σ_k 为 Pauli 矩阵。

对于这两类问题，我们可以构造对应的哈密顿量

$$H_L = A^\dagger (\mathbb{I} - |\mathbf{b}\rangle\langle\mathbf{b}|) A, \quad H_M = \mathbb{I} - \frac{A|\mathbf{b}\rangle\langle\mathbf{b}|A^\dagger}{\langle\mathbf{b}|A^\dagger A|\mathbf{b}\rangle} \quad (5.168)$$

同时可以证明线性方程组和矩阵向量乘法的解分别对应为这两个哈密顿量的基态。对于含参量子态 $|\phi(\theta)\rangle$ ，我们可以分别测量对应的能量

$$\begin{aligned} E_L(\theta) &= \langle\phi(\theta)|H_L|\phi(\theta)\rangle = \langle\phi(\theta)|A^\dagger A|\phi(\theta)\rangle - \langle\phi(\theta)|A^\dagger|\mathbf{b}\rangle\langle\mathbf{b}|A|\phi(\theta)\rangle \\ E_M(\theta) &= \langle\phi(\theta)|H_M|\phi(\theta)\rangle = 1 - \frac{\langle\phi(\theta)|A|\mathbf{b}\rangle\langle\mathbf{b}|A^\dagger|\phi(\theta)\rangle}{\langle\mathbf{b}|A^\dagger A|\mathbf{b}\rangle} \end{aligned} \quad (5.169)$$

其中每一项以及对应的梯度都可以利用我们前面提到的量子线路进行测量，因此可以利用变分量子算法对其进行求解。

习题 5.26. 分别推导 H_L 和 H_M 的第一激发态能量。

习题 5.27. 对于含参量子态 $|\phi(\theta)\rangle$ ，证明该量子态到真实解的保真度与能量的关系。

$$\begin{aligned} |\langle\phi(\theta)|x_L\rangle|^2 &\geq 1 - \kappa^2 E_L(\theta) \\ |\langle\phi(\theta)|x_M\rangle|^2 &= 1 - E_M(\theta). \end{aligned} \quad (5.170)$$

其中 κ 为矩阵 A 的条件数。因此，我们可以通过能量的测量值来判断当前搜索的量子态到真实解的距离，为算法的验证起到重要作用。

习题 5.28. 证明当矩阵 A 取为 $\mathbb{I} - iH\delta$ 和 $\mathbb{I} - H\tau$ 时，矩阵向量乘法则退化为哈密顿量 H 的实时和虚时演化。

由于我们一般对抽象的矩阵 A 知道的信息较少，如何选择含参量子态 $|\phi(\theta)\rangle$ 和对应的参数是一个困难的问题，且容易出现贫瘠高原问题。为了解决该问题，我们可以考虑混合拟设，也即是 $|\phi(\alpha, \theta)\rangle = \sum_i \alpha_i |\phi_i(\theta_i)\rangle$ ，从而可以缓解贫瘠高原问题。我们也可以考虑类比绝热演化进行优化过程。具体来说，我们考虑一个含时的矩阵

$$A(t) = (1 - t/T)I + t/TA \quad (5.171)$$

其中 T 为预设的参数，按照如下过程进行优化：

1. 对于 $n=0$ 步，也即是 $t=0$ ，我们有 $A(0) = I$ ，因此对应的解为 $|\mathbf{b}\rangle$ 。接下来考虑拟设 $|\phi(\theta)\rangle = U(\theta)|\mathbf{b}\rangle$ ，满足 $U(\theta = \theta_0) = \mathbb{I}$ ，重复以下过程逐步优化参数 θ 。
2. 对于第 $n \in [1, T/\delta t)$ 步，假设 $n-1$ 得到的参数为 θ_{n-1} ，则将该参数取为初始点，考虑矩阵 $A(t = n\delta t)$ 对应的哈密顿量重新进行变分优化，从而得到新的参数 θ_n 。

线路优化问题

量子线路编译旨在使用与实际实验硬件兼容的量子线路来近似给定的量子线路。考虑到噪声门或可实现门的受限集，编译器运行以减少线路噪声或实现成本（线路深度）。例如，任意的双量子比特么正算符通常不直接支持在实际量子硬件上，我们需要将该么正算符编译成一系列可实现的门。对么正算符进行简单的分解可能会在具有特定拓扑结构的硬件上引入太多不必要的门，因此找到量子线路的高效且简单的分解对近期量子计算至关重要。同时，我们也可以考虑对量子线路的局部或者通用组建部分进行编译，从而优化量子线路的具体实现。

量子线路编译 首先，我们考虑一般的量子线路编译。对于么正线路 U_T ，假设我们可以通过通用的线路编译方法在具体硬件上实现，然而该编译方法很难是最优的，因此可以通过线路编译进行优化。为此，我们考虑变分线路 $U(\theta)$ ，希望通过参数的优化实现

$$U_T \approx U(\theta) \quad (5.172)$$

为了刻画该近似的精度，我们主要考虑两种门的保真度刻画方式，分别是平均门失真度（Average gate infidelity）和么正算符的 Hilbert-Schmidt 距离：

$$\begin{aligned} C_{\text{AGI}}(\theta) &= 1 - \int d\psi |\langle \psi | U_T^\dagger U(\theta) | \psi \rangle|^2 \\ C_{\text{HS}}(\theta) &= 1 - \frac{1}{N^2} |\text{Tr}[U_T^\dagger U(\theta)]|^2 \end{aligned} \quad (5.173)$$

这里 N 为 U_T 的维度。显然，当 $U_T = U(\theta)$ 时，我们有 $C_{\text{AGI}} = C_{\text{HS}} = 0$ ，且我们可以证明两种方式的关系。

习题 5.29. 证明两个度量的关系：

$$C_{\text{HS}}(\theta) = \frac{N+1}{N} C_{\text{AGI}}(\theta) \quad (5.174)$$

对于平均门失真度 $C_{\text{AGI}}(\theta)$ 我们可以利用随机线路采样的方法进行近似测量。具体来说，由于 Clifford 线路满足随机线路 3-design，我们可以随

机采样 Clifford 线路作用在一个确定态上作为 ψ ，从而得到 $C_{\text{AGI}}(\theta)$ 的无偏估计。对于么正算符的 Hilbert-Schmidt 距离，我们可以证明

$$\frac{1}{N^2} |\text{Tr}[U_T^\dagger U(\theta)]|^2 = |\langle \Psi^+ | U_T \otimes U^*(\theta) | \Psi^+ \rangle|^2 \quad (5.175)$$

这里 $|\Psi^+\rangle = N^{-1/2} \sum_i |ii\rangle$ 为最大纠缠态。因此，我们可以通过制备最大纠缠态，作用线路 $U_T \otimes U^*(\theta)$ ，最终测量量子态到 Ψ^+ 的保真度来获取么正算符的 Hilbert-Schmidt 距离。

习题 5.30. 证明公式(5.175)。

我们可以将 $C_{\text{AGI}}(\theta)$ 或 $C_{\text{HS}}(\theta)$ 作为损失函数，利用变分量子算法进行优化。在实际过程中，当 $U(\theta)$ 的初始选择与 U_T 的距离较大时，则 $C_{\text{AGI}}(\theta)$ 或 $C_{\text{HS}}(\theta)$ 可能会指数小，因此面临贫瘠高原问题。在实际过程中，我们可以考虑另外一个非指数小的损失函数，也即是局域 Hilbert-Schmidt 距离，

$$\begin{aligned} C_{\text{LHS}}(\theta) &= 1 - |\langle \Psi_{1,1'}^+ | U_T \otimes U^*(\theta) | \Psi^+ \rangle|^2 \\ &= 1 - \text{Tr} [|\Psi_{1,1'}^+\rangle \langle \Psi_{1,1'}^+| \otimes I_{2,2',\dots,n,n'} \cdot U_T \otimes U^*(\theta) | \Psi^+ \rangle \langle \Psi^+ | U_T^\dagger \otimes (U^*(\theta))^\dagger] \end{aligned} \quad (5.176)$$

其中 $|\Psi_{1,1'}^+\rangle$ 仅作用在第一个系统和对应的辅助系统上，因此也提供了一种更为粗糙的 $U(\theta)$ 与 U_T 的距离关系（当 $U(\theta) = U_T$ 时仍然有 $C_{\text{LHS}}(\theta) = 0$ ，而反过来则不成立）。由于 $C_{\text{LHS}}(\theta)$ 仅仅在 2 个比特上测量，因此不会出现贫瘠高原问题。总的来说，我们可以考虑 Hilbert-Schmidt 距离和局域 Hilbert-Schmidt 距离的线性组合

$$C(\theta) = qC_{\text{HS}}(\theta) + (1-q)C_{\text{LHS}}(\theta), \quad q \in [0, 1] \quad (5.177)$$

在优化之初，当 $U(\theta)$ 与 U_T 相差较大时，我们可以选取小的 q ，从而主要利用 $C_{\text{LHS}}(\theta)$ 对参数进行优化。而随着优化进行当 $C_{\text{LHS}}(\theta)$ 已经较小时，我们则可以选取更大的 q 利用 $C_{\text{HS}}(\theta)$ 对参数进行更为精细的优化。在实际过程中，我们也可以考虑更多量子比特的局域 Hilbert-Schmidt 距离作为中间的优化过程，从而保证优化可以流畅地进行。这里的思想与上面提到的利用绝热演化进行优化的思想具有一定的相似性。

量子态编译 除了量子线路编译外，我们也可以考虑线路作用到特殊的量子态上，从而考虑量子态的编译。例如，考虑一个初态 $|\bar{0}\rangle = |0\rangle^{\otimes n}$ ，则量子态编译任务定义为

$$U_T |0\rangle^{\otimes n} \approx U(\theta) |0\rangle^{\otimes n} \quad (5.178)$$

量子态编译相较于量子线路编译的任务更为简单（只需要对特殊的量子态成立），因此我们可以设计更加高效的方法进行实现。例如，对于哈密顿量 $H = -\sum_j Z_j$ ，初态 $|0\rangle^{\otimes n}$ 为其的唯一基态（对应基态能量 $-n$ ）。因此，我们可以考虑拟设 $|\phi(\theta)\rangle = U(\theta)^\dagger U_T |0\rangle^{\otimes n}$ ，从而利用变分量子算法求解 $H = -\sum_j Z_j$ 在该拟设下的基态问题，也即是

$$|\phi(\theta)\rangle = U(\theta)^\dagger U_T |0\rangle^{\otimes n} \approx |0\rangle^{\otimes n} \leftrightarrow U_T |0\rangle^{\otimes n} \approx U(\theta) |0\rangle^{\otimes n} \quad (5.179)$$

假设我们测的的哈密顿量能量为 $E(\theta) = \langle \phi(\theta) | H | \phi(\theta) \rangle$ ，则我们可以证明

$$F(U_T |0\rangle^{\otimes n}, U(\theta) |0\rangle^{\otimes n}) = |\langle 0 |^{\otimes n} U_T^\dagger U(\theta) |0\rangle^{\otimes n}|^2 \geq 1 - \frac{E(\theta) + n}{2} \quad (5.180)$$

习题 5.31. 证明公式(5.180).

习题 5.32. 直接对 $E(\theta)$ 进行优化可能面临贫瘠高原问题，如何设计更好的代价函数克服该问题。

量子纠错线路编译 除了给定线路 U_T 的量子态编译之外，我们也可以考虑量子纠错中的逻辑量子态编译问题。对于一个稳定子码，由一系列相互对易的 Pauli 算符构成 $\{g_k\}$ ，而逻辑量子态 $|\psi\rangle_L$ 则满足

$$g_k |\psi\rangle_L = |\psi\rangle_L, \forall g_k \quad (5.181)$$

对于给定的逻辑态 $|\psi\rangle_L$ ，我们可以进一步利用投影算符 Π 将其唯一地确定

$$\Pi = 2|\psi\rangle_L \langle \psi|_L - \mathbb{I} \quad (5.182)$$

其中 Π 一般可以写作逻辑算符的线性组合。因此逻辑量子态 $|\psi\rangle_L$ 对应于哈密顿量 H_L 的基态

$$H_L = -\sum_k \alpha_k g_k - \alpha_0 \Pi \quad (5.183)$$

且满足基态能量为 $E_0 = -\sum_k \alpha_k - \alpha_0$ ，其中 $\alpha_0, \alpha_k > 0$ 为预设参数。接下来，我们就可以利用变分量子算法对 H_L 进行求解从而得到逻辑量子态 $|\psi\rangle_L$ 的制备线路。在实际操作中，我们可以进一步考虑硬件的具体拓扑结构或者门操作限制，从而编译出针对硬件更优的逻辑态制备线路。

习题 5.33. 对于含参量子态 $|\psi(\theta)\rangle$ ，定义能量 $E(\theta) = \langle \psi(\theta) | H_L | \psi(\theta) \rangle$ ，则有

$$F(|\psi(\theta)\rangle, |\psi\rangle_L) = |\langle \psi_L | \psi(\theta) \rangle|^2 \geq 1 - \frac{E(\theta) - E_0}{a}. \quad (5.184)$$

习题 5.34. 考虑一个特殊的纠错码 $g_1 = Z_1 Z_2, g_2 = Z_2 Z_3, g_3 = Z_3 Z_4$ 以及逻辑量子态 $|\psi\rangle_L = a|0000\rangle + b|1111\rangle$ ，写出 $|\psi\rangle_L$ 对应的哈密顿量。

开放系统稳态制备问题

当量子系统与环境相互作用时，量子系统的演化则将变得更为复杂。在假设环境具有马尔科夫（无记忆）的性质下，开放系统的演化可以通过 Lindblad 主方程描述：

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H, \rho] + \sum_k 2L_k \rho L_k^\dagger - L_k^\dagger L_k \rho - \rho L_k^\dagger L_k \quad (5.185)$$

其中 L_k 为 Lindblad 算符。求解开放系统可以理解量子系统与环境的作用过程，例如退相干过程。一方面，我们可以模拟开放系统的短时间动力学演化来动态地观察系统在环境影响下状态的变化；另一方面，开放系统的长时间演化将会趋于一个确定的平衡状态，也即是稳态（Steady state），对稳态的求解可以理解量子系统的平衡过程。这里，我们主要介绍如何利用变分量子算法求解开放系统的稳态，在下一章则会介绍如何模拟开放系统的动力学演化。

首先，我们定义

$$\mathcal{L}(\rho) = -i[H, \rho] + \sum_k 2L_k \rho L_k^\dagger - L_k^\dagger L_k \rho - \rho L_k^\dagger L_k$$

则开放系统的稳态对应于

$$\mathcal{L}(\rho) = 0 \quad (5.186)$$

因此，我们可以选取密度矩阵 ρ 相关的拟设，将 $\mathcal{L}(\rho)$ 的范数设为代价函数进行优化。例如，我们可以选取 $\text{Tr}[(\mathcal{L}(\rho))^2]$ 为代价函数，从而对其进行优化，函数的最小值也对应于 $\mathcal{L}(\rho) = 0$ 。

习题 5.35. 具体给出代价函数 $\text{Tr}[(\mathcal{L}(\rho))^2]$ 的量子线路测量方法。

5.4 动态问题

接下来，我们考虑一般的动态过程模拟。一般来说，一个动态过程对应于一个状态的连续变化过程，例如量子态在薛定谔方程下的演化。这里，我们也主要讨论如何利用变分量子模拟算法来实现动态过程的模拟。

传统的量子模拟算法主要通过增加量子线路来实现动态演化过程，也即是每一步的量子线路对应于量子态的演化过程，因此传统的量子模拟算法的模拟线路深度与模拟的时间至少是线性的。变分量子模拟算法则采用完全不同的思想，考虑一个固定的或者可变的含参量子线路来近似演化中的量子态，将量子态的动态过程模拟转化为含参量子线路中参数的演化。接下来，我们将详细介绍如何利用变分法实现该过程。值得注意的是，我们原则上也可以将动态过程离散化，利用针对静态的变分量子算法来分别计算每一步的量子态变化过程，当然，这里的关键问题在于如何定义每一步的损失函数。

5.4.1 变分实时演化

这里，我们主要考虑量子物理中的动态过程模拟。

封闭系统演化

首先，我们考虑封闭量子系统的动态过程，也即是薛定谔方程的实时演化，

$$\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = -iH|\psi(t)\rangle \quad (5.187)$$

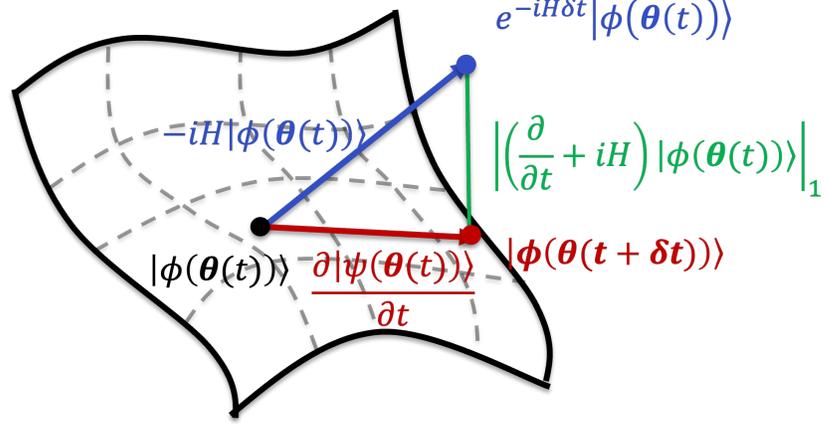


图 5.5: 变分实时演化演化。

与传统的量子模拟算法不同的是，这里我们假设演化量子态 $|\psi(t)\rangle$ 可以被含参量子线路制备的量子态 $|\phi(\theta(t))\rangle$ 所表示，因此量子态的实时演化可以映射为参数 $\theta(t)$ 的演化。如图5.5所示，我们可以通过 McLachlan 变分原理得到参数的演化方程。

具体来说，我们需要求解以下优化问题：

$$\delta \|(d/dt + iH) |\phi(\theta(t))\rangle\|^2 = 0 \quad (5.188)$$

对该方程的求解我们有

$$\sum_j A_{i,j}^R(t) \dot{\theta}_j = -C_i^I(t) \quad (5.189)$$

其中

$$A_{ij}(t) = \frac{\partial \langle \phi(\theta(t)) | \partial |\phi(\theta(t)) \rangle}{\partial \theta_i \partial \theta_j}, \quad C_i(t) = -\frac{\partial \langle \phi(\theta(t)) | H |\phi(\theta(t)) \rangle}{\partial \theta_i} \quad (5.190)$$

$A_{i,j}^R$ 和 C_i^I 分别为 $A_{i,j}$ 的实部和 C_i 的虚部。因此，考虑离散化的时间 δt ，参数的迭代方程为

$$\theta(t + \delta t) \simeq \theta(t) + \dot{\theta}(t) \delta t = \theta(t) - (A^R)^{-1}(t) \cdot C^I(t) \delta t \quad (5.191)$$

因此我们可以通过对参数进行迭代演化来近似量子态的动态过程。

习题 5.36. 推导公式(5.189), 并对比虚时演化的结果.

习题 5.37. 给出 C_i^I 的量子线路测量方法.

习题 5.38. 考虑以下两种情况, 推导类似于公式(5.189)的结果, 其中 $A_{i,j}^R$ 替换为 Fisher 信息 $F_{i,j}(\boldsymbol{\theta}) = \Re[\partial_i \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \partial_j | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle] - \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | \partial_i | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \partial_j \langle \phi(\boldsymbol{\theta}) | | \phi(\boldsymbol{\theta}) \rangle$.

- 利用公式(5.199), 考虑密度矩阵的实时演化 $\frac{d\rho(\boldsymbol{\theta}(t))}{dt} = -i[H, \rho(\boldsymbol{\theta}(t))]$, 其中 $\rho(\boldsymbol{\theta}(t)) = |\phi(\boldsymbol{\theta}(t))\rangle\langle\phi(\boldsymbol{\theta}(t))|$.
- 假设 $|\phi(\boldsymbol{\theta}(t))\rangle = e^{i\theta_0} |\phi(\boldsymbol{\theta}(t))\rangle$, 利用纯态的实时演化算法推导.

习题 5.39. 考虑哈密顿量 σ_y 和含参拟设 $|\phi(\boldsymbol{\theta}(t))\rangle = R_z(\theta_z)R_x(\theta_x)|0\rangle$, 对比不包含全局相位的演化公式(5.189)和习题 5.38 对应的情况.

习题 5.40. 另一种变分方法叫做 *time-dependent variational principle*, 通过首先定义拉格朗日量

$$L = \langle \phi(\boldsymbol{\theta}(t)) | \frac{d}{dt} + iH | \phi(\boldsymbol{\theta}(t)) \rangle \quad (5.192)$$

利用欧拉-拉格朗日方程证明参数的演化方程为

$$\sum_j A_{i,j}^I(t) \dot{\theta}_j = -C_i^R(t) \quad (5.193)$$

其中 $A_{i,j}^I$ 和 C_i^R 分别为 $A_{i,j}$ 的虚部和 C_i 的实部.

与变分虚时演化不同的是, 一般来说变分实时演化对含参量子线路的要求更高. 当线路的表达能不够时, 变分实时演化将无法反应正确的量子态演化过程, 并且会对后续的演化造成累积的影响. 因此, 含参量子线路的设计对其效果至关重要. 幸运的是, 我们可以采取一种动态的拟设构造方法来保证模拟过程的准确性. 具体来说, 理论上, 我们可以通过真实量子态的演化 $e^{-iH\delta t} |\phi(\boldsymbol{\theta}(t))\rangle$ 和参数演化模拟的量子态演化 $|\phi(\boldsymbol{\theta}(t+\delta t))\rangle$ 的距离来判断当前拟设的有效性.

$$\varepsilon = \|e^{-iH\delta t} |\phi(\boldsymbol{\theta}(t))\rangle - |\phi(\boldsymbol{\theta}(t+\delta t))\rangle\| \quad (5.194)$$

对 $\delta t \ll 1$ 进行展开，我们有

$$\varepsilon^2 = \Delta^2 \delta t^2 + O(\delta t^3) \quad (5.195)$$

其中二阶展开系数为

$$\Delta^2 = \langle H^2 \rangle + \sum_{jj'} A_{jj'} \dot{\theta}_j \dot{\theta}_{j'} - 2 \sum_j C_j \dot{\theta}_j \quad (5.196)$$

$\dot{\theta}_j$ 为公式(5.189)的解。因此，我们可以通过测量 Δ^2 来估计变分量子模拟算法的精度 ε 。当 Δ^2 较大时，也就意味着模拟的误差较大，也即是含参量子线路的能力不够，因此需要更深的量子线路。在实际过程中，我们的确可以增加更多的量子操作，例如 $e^{-ih_j \lambda_j}$ （其中 h_j 为构成哈密顿量 H 的部分），到含参量子线路拟设中。根据哈密顿量的 Trotter 分解公式，我们知道足够多的算符 $e^{-ih_j \lambda_j}$ 总是可以高效近似模拟 H 的实时演化。而通过变分量子模拟方法，则可以动态地构造更加浅层的量子动力学模拟线路。直观上来说，传统的量子模拟算法需要通过局域的量子门操作来近似整个哈密顿量的么正演化过程 e^{-iHt} ，也即是局域算符近似全局算符，近似方法对于任意初态都是高效成立的；而变分量子模拟则只需要近似对于特定初态的动力学演化过程，也即是利用含参量子线路近似量子态的演化，因此对近似要求更低，需要的线路深度也可能更浅。

开放系统演化

接下来，我们介绍如何利用变分方法模拟基于 Lindblad 方程的开放系统动力学演化过程，也即是

$$\frac{d\rho}{dt} = \mathcal{L}(\rho) \quad (5.197)$$

其中

$$\mathcal{L}(\rho) = -i[H, \rho] + \sum_k 2L_k \rho L_k^\dagger - L_k^\dagger L_k \rho - \rho L_k^\dagger L_k$$

类似于纯态的虚时和实时演化，我们可以考虑混态的含参拟设 $\rho(\theta)$ ，从而假设 $\rho(\theta)$ 可以表示任意演化时刻的量子态 $\rho(t) = e^{\mathcal{L}t}(\rho)$ 。接下来，我们就

可以通过变分方法将量子态 $\rho(t)$ 的演化转化为含参拟设 $\rho(\boldsymbol{\theta})$ 中参数的演化。具体来说，我们可以利用 McLachlan 变分原理，求解

$$\delta \|(d/dt - \mathcal{L})(\rho(\boldsymbol{\theta}(t)))\|_2^2 \quad (5.198)$$

其中 $\|A\|_2^2 = \text{Tr}[A^\dagger A]$. 求解该过程，我们将得到参数的演化方程为

$$\sum_j M_{i,j} \dot{\theta}_j = V_i \quad (5.199)$$

其中 M 和 V 定义为

$$\begin{aligned} M_{i,j} &= \text{Tr} \left[\left(\frac{\partial \rho(\boldsymbol{\theta}(t))}{\partial \theta_i} \right)^\dagger \frac{\partial \rho(\boldsymbol{\theta}(t))}{\partial \theta_j} \right] \\ V_i &= \text{Tr} \left[\left(\frac{\partial \rho(\boldsymbol{\theta}(t))}{\partial \theta_i} \right)^\dagger \mathcal{L}(\rho(\boldsymbol{\theta}(t))) \right] \end{aligned} \quad (5.200)$$

注意到，这里对 M 和 V 的测量往往需要两份 ρ 的拷贝，因此实验实现难度相较于纯态的动力学模拟更为复杂。在下面的 5.4.2 章节，我们将介绍另外一种基于随机薛定谔方程的变分量子模拟方法，其过程仅需要对单份量子态进行操作。

习题 5.41. 对比开放系统、纯态的虚时和实时演化对应的参数演化方程。

习题 5.42. 构造实现 M 和 V 的量子线路。

热态制备

对于一个可以和环境进行能量交换的量子系统（正则系综），其热力学平衡下的状态称为热态。假设环境的温度为 T ，则哈密顿量 H 的热态定义为

$$\rho(T) = \frac{e^{-\beta H}}{Z}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (5.201)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数， $Z = \text{Tr}[e^{-\beta H}]$ 为配分函数。量子系统的热态制备可以用作理解有限温度下的量子系统性质，因为每个本征态上的分布确定，

也即是

$$\rho(T) = \frac{1}{Z} \sum_j e^{-\beta E_j} |e_j\rangle \langle e_j| \quad (5.202)$$

相较于基态制备问题更为困难。考虑无穷温度 $T \rightarrow \infty$ 和零温 $T \rightarrow 0$ ，则有

$$\rho(T \rightarrow \infty) = \mathbb{I}_N^+ / N, \quad \rho(T \rightarrow 0) = |e_0\rangle \langle e_0| \quad (5.203)$$

其中 \mathbb{I}_N^+ / N 为最大混态。

为了制备有限温度 T 的热态，我们可以利用虚时演化过程。具体来说，我们首先考虑热态的纯化形式

$$|\rho(T)\rangle = \frac{1}{\sqrt{Z}} \sum_j e^{-\beta E_j / 2} |e_j\rangle |e_j\rangle \quad (5.204)$$

我们可以通过对最大混态 \mathbb{I}_N^+ / N 的纯化

$$|\Psi_N^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j |j\rangle |j\rangle \quad (5.205)$$

实施时间为 $\tau = \beta/2$ 的虚时演化。也即是

$$|\rho(T)\rangle \sim e^{-\tau H} |\Psi_N^+\rangle \quad (5.206)$$

因此，我们可以利用上面提到的变分虚时演化方法来制备热态。当然，在实际问题中，由于热态的制备需要精确地实现虚时演化的全部过程，因此对含参线路的要求也更高，我们可以利用动态的方法来设计拟设。

习题 5.43. 在粒子数也可以交换的情况下，量子系统的热态则变为

$$\rho(T, \mu) = \frac{e^{-\beta(H - \mu N)}}{\text{Tr}[e^{-\beta(H - \mu N)}]} \quad (5.207)$$

其中 μ 和 N 分别为化学势和粒子数算符。给出 $\rho(T, \mu)$ 的变分制备方法。

5.4.2 一般过程演化

基于变分法的量子模拟算法不仅可以模拟物理的动力学过程，还可以模拟一般的非物理的动力学过程，通过将动力学过程映射为含参量子线路的参数演化，从而回避了动力学过程中的非物理问题。这里，我们将进一步介绍针对一般的一阶线性微分方程的变分量子模拟算法，以及相关的应用。

一阶线性微分方程

我们考虑一般的一阶线性微分方程,

$$\frac{d}{dt}|v(t)\rangle = |dv(t)\rangle \quad (5.208)$$

其中 $|dv(t)\rangle = \sum_j A_j(t) |v'_j(t)\rangle$, $A_j(t)$ 为一般的稀疏 (非厄米) 算符, $|v(t)\rangle$ 为 t 时刻演化的状态, $|v'_j(t)\rangle$ 可以为 $|v(t)\rangle$ 或者任意其它可以高效制备的已知状态。类似于哈密顿量, 我们也假设 $A_j(t)$ 具有 Pauli 分解, $A_j(t) = \sum_i \lambda_i(t) \sigma_i$, 其中 λ_i 为系数, σ_i 为 Pauli 矩阵。另外, 由于量子态 $|v(t)\rangle$ 和 $|v'_j(t)\rangle$ 没有归一化, 我们可以考虑其归一化形式 $|v(t)\rangle = \alpha(t) |\psi(t)\rangle$ 和 $|v'_j(t)\rangle = \alpha'_j(t) |\psi'_j(t)\rangle$, 其中 $\alpha(t)$ 和 $\alpha'_j(t)$ 为归一化系数。在具体问题中, 我们也可以考虑归一化的状态演化方程。

利用变分量子模拟算法, 我们假设

$$|v(\boldsymbol{\theta}(t))\rangle = \alpha(\boldsymbol{\theta}_0(t)) |\varphi(\boldsymbol{\theta}_1(t))\rangle \quad (5.209)$$

其中 $\boldsymbol{\theta} := (\boldsymbol{\theta}_0, \boldsymbol{\theta}_1)$, α 为已知函数。利用 McLachlan 变分原理, 我们需要求解以下问题

$$\delta \left\| \left(\frac{\partial}{\partial t} |v(\boldsymbol{\theta}(t))\rangle - \sum_j A_j(t) |v'_j(t)\rangle \right) \right\|^2 = 0 \quad (5.210)$$

因此得到参数的演化方程

$$\sum_j \tilde{M}_{k,j} \dot{\theta}_j = \tilde{V}_k \quad (5.211)$$

其中 $\tilde{M}_{k,j}$ 和 \tilde{V}_k 定义为

$$\begin{aligned}
\tilde{M}_{k,j} = & \operatorname{Re} \left(|\alpha(\boldsymbol{\theta}_0(t))|^2 \frac{\partial \langle \varphi(\boldsymbol{\theta}_1(t)) | \partial | \varphi(\boldsymbol{\theta}_1(t)) \rangle}{\partial \theta_k \partial \theta_j} \right) \\
& + \operatorname{Re} \left(\frac{\partial \alpha^*(\boldsymbol{\theta}_0(t))}{\partial \theta_k} \alpha(\boldsymbol{\theta}_0(t)) \langle \varphi(\boldsymbol{\theta}_1(t)) | \frac{\partial | \varphi(\boldsymbol{\theta}_1(t)) \rangle}{\partial \theta_j} \right) \\
& + \operatorname{Re} \left(\frac{\partial \alpha^*(\boldsymbol{\theta}_0(t))}{\partial \theta_j} \alpha(\boldsymbol{\theta}_0(t)) \langle \varphi(\boldsymbol{\theta}_1(t)) | \frac{\partial | \varphi(\boldsymbol{\theta}_1(t)) \rangle}{\partial \theta_k} \right) \\
& + \operatorname{Re} \left(\frac{\partial \alpha(\boldsymbol{\theta}_0(t))}{\partial \theta_k} \frac{\partial \alpha^*(\boldsymbol{\theta}_0(t))}{\partial \theta_j} \right) \\
\tilde{V}_k = & \sum_j \operatorname{Re} \left(\frac{\partial \alpha^*(\boldsymbol{\theta}_0(t))}{\partial \theta_k} \alpha'(\boldsymbol{\theta}'_{0j}(t)) \langle \varphi(\boldsymbol{\theta}_1(t)) | A_j(t) | \varphi'_j(\boldsymbol{\theta}'_{1j}(t)) \rangle \right) \\
& + \sum_j \operatorname{Re} \left(\alpha^*(\boldsymbol{\theta}_0(t)) \alpha'(\boldsymbol{\theta}'_{0j}(t)) \frac{\partial \langle \varphi(\boldsymbol{\theta}_1(t)) |}{\partial \theta_k} A_j(t) | \varphi'_j(\boldsymbol{\theta}'_{1j}(t)) \rangle \right)
\end{aligned} \tag{5.212}$$

注意到, $\tilde{M}_{k,j}$ 和 \tilde{V}_k 也可以通过量子线路进行高效测量。

习题 5.44. 推导公式(5.212).

求解线性代数问题

接下来, 我们介绍如何利用针对线性微分方程的变分量子模拟算法求解线性代数问题。对于系数矩阵 \mathcal{M} 和已知向量 $|v_0\rangle$, 我们主要考虑线性方程求解和矩阵向量乘积两类问题:

$$|v_{\mathcal{M}^{-1}}\rangle = \mathcal{M}^{-1} |v_0\rangle \quad \text{or} \quad |v_{\mathcal{M}}\rangle = \mathcal{M} |v_0\rangle \tag{5.213}$$

对于矩阵向量乘积问题, 我们可以考虑初始状态 $|v_0\rangle$ 到解 $|v_{\mathcal{M}}\rangle$ 的线性插值

$$|v(t)\rangle = E(t) |v_0\rangle \tag{5.214}$$

其中 $E(t) = t/T \cdot \mathcal{M} + (1-t/T)I$, $|v(0)\rangle = |v_0\rangle$, $|v(T)\rangle = |v_{\mathcal{M}}\rangle$ 。当然, 我们也可以考虑不同的插值方法, 例如, 当矩阵定义为实时演化时 $M = e^{-iHT}$, 我

们则可以考虑实时演化的插值方法。对于一般的线性插值，我们可以得到 $|v(t)\rangle$ 的演化方程

$$\frac{\partial}{\partial t} |v(t)\rangle = G |v(0)\rangle \quad (5.215)$$

其中 $G = (\mathcal{M} - I)/T$ 。该方程对应于方程(5.208)中取 $A(t) = G$ 和 $|v'(t)\rangle = |v(0)\rangle$ 的情况。

对于线性方程求解问题 $\mathcal{M}|v_{\mathcal{M}^{-1}}\rangle = |v_0\rangle$ (假设 \mathcal{M} 可逆)，我们可以类似地考虑初始状态 $|v_0\rangle$ 到解 $|v_{\mathcal{M}^{-1}}\rangle$ 的插值

$$E(t)|v(t)\rangle = |v_0\rangle \quad (5.216)$$

其中 $E(t) = t/T \cdot \mathcal{M} + (1 - t/T)I$, $|v(0)\rangle = |v_0\rangle$, $|v(T)\rangle = |v_{\mathcal{M}^{-1}}\rangle$ 。因此 $|v(t)\rangle$ 的演化方程为

$$E(t) \frac{\partial}{\partial t} |v(t)\rangle = -G(t) |v(t)\rangle \quad (5.217)$$

其中 $G(t) = (\mathcal{M} - I)/T$ 。尽管该方程与方程(5.208)有一点区别，我们仍然可以利用变分方法对其进行模拟。

习题 5.45. 考虑含参量子线路近似 $|v(t)\rangle = |\varphi(\theta(t))\rangle$ ，证明公式(5.217)对应的参数演化仍为公式(5.211)，但是参数进行相应的改变。

在一些特殊的情况，假设向量 $|v_0\rangle$ 较为复杂，而矩阵 \mathcal{M} 具有简单的奇异值分解形式

$$\mathcal{M} = UDV \quad (5.218)$$

其中 U 和 V 为么正算符， D 为对角矩阵且对角元非负。对于 U 和 V ，我们假设其可以表示为含时演化的形式，也即是 $U = \exp(-iH^U T^U)$ 和 $V = \exp(-iH^V T^V)$ ，其中 T^U 和 T^V 为演化时间，则 U 和 V 可以通过对 H^U 和 H^V 实施变分实时演化进行模拟。为了实现对角矩阵 D ，我们也可以类似地找到哈密顿量 H^D 使得 $D \approx \exp(-H^D T^D)$ 。例如，当 $D_k = \sum_j a_j |j\rangle\langle j|$ ，则 H^D 的形式为

$$-H^D T = \sum_{a_j \neq 0} \log(a_j) |j\rangle\langle j| + \alpha \sum_{a_j = 0} |j\rangle\langle j| \quad (5.219)$$

其中参数 α 满足 $\alpha \gg \log(a_j)$ 。因此，我们可以通过变分虚时演化实现 D 矩阵的过程。类似地，我们也可以实现 $M^{-1} = V^\dagger D^\dagger U^\dagger$ 。注意到这种基于矩阵奇异值分解的方法显然具有更强的假设，而实现起来也更为容易。当然一般的矩阵很难计算它的奇异值分解。但是，当我们考虑特殊的矩阵 M ，当其可以表示为作用在有限个量子比特上的矩阵的张量积的时候，也即是 $M = M_1 \otimes \cdots \otimes M_L$ ，其中 M_i 作用在有限个量子比特上面，我们则可以对每一个矩阵 M_i 进行高效的奇异值分解从而得到整个矩阵的奇异值分解。我们将会看到，这样的情况也对应于随机薛定谔方程中的跳跃过程。

开放系统演化：随机薛定谔方程

我们在前面介绍了基于密度矩阵的开放系统变分量子模拟演化，其中参数的演化方程需要对两份量子态同时操作。这里，我们介绍一种开放系统的另一种等价描述方式，随机薛定谔方程。其思想在于将开放系统的演化看做不同路径的平均情况，其中每一条路径经历连续的演化过程和随机的测量。由于随机薛定谔方程可以在纯态上进行操作，我们可以仅仅操控一份量子态实现该过程。

首先，马尔科夫开放系统的主方程为

$$\frac{d}{dt}\rho = -i[H, \rho] + \sum_k \frac{1}{2}(2L_k\rho L_k^\dagger - L_k^\dagger L_k\rho - \rho L_k^\dagger L_k) \quad (5.220)$$

假设在 $t = 0$ 时刻我们有

$$\rho(0) = \sum_i \lambda_i |\psi_i(0)\rangle \langle \psi_i(0)| \quad (5.221)$$

则对于每一个 $|\psi_i(0)\rangle$ ，我们可以分别考虑其演化过程。因此，为了简单起见，接下来我们仅考虑纯态情况 $\rho(0) = |\psi(0)\rangle \langle \psi(0)|$ ，对于一般的初始态为混态的情况我们仅需要分别进行演化然后再混合起来。当然，尽管初始时刻的状态为纯态， t 时刻的开放系统演化状态仍然为混态，但是我们可以将该混态看做一系列纯态的平均情况。具体来说，随机薛定谔方程中每一条

轨迹 c 的量子状态 $|\psi_c(t)\rangle$ 定义为

$$d|\psi_c(t)\rangle = \left(-iH - \frac{1}{2} \sum_k (L_k^\dagger L_k - \langle L_k^\dagger L_k \rangle) \right) |\psi_c(t)\rangle dt + \sum_k \left[\left(\frac{L_k |\psi_c(t)\rangle}{\|L_k |\psi_c(t)\rangle\|} - |\psi_c(t)\rangle \right) dN_k \right] \quad (5.222)$$

其中 $d|\psi_c(t)\rangle = |\psi_c(t+dt)\rangle - |\psi_c(t)\rangle$, dN_k 随机地取 0 或 1 且满足 $dN_k dN_{k'} = \delta_{kk'} dN_k$ 和 $E[dN_k] = \langle \psi_c(t) | L_k^\dagger L_k | \psi_c(t) \rangle dt$ 。我们可以将该方程看成一个随机过程, 在每个时刻 t , 量子态将首先进行一个弱测量, $\{O_0 = I - \sum_k L_k^\dagger L_k, O_k = L_k^\dagger L_k\}$ 。当测量结果 O_0 以 $1 - \gamma(t)$ 的概率发生时, 其中 $\gamma(t) = \sum_k E[dN_k] = \sum_k \langle \psi_c(t) | L_k^\dagger L_k | \psi_c(t) \rangle dt$, 我们则选取 $dN_k = 0, \forall k$ 且量子态经历一个连续的演化

$$A = -iH - \frac{1}{2} \sum_k (L_k^\dagger L_k - \langle L_k^\dagger L_k \rangle) \quad (5.223)$$

其中 $-iH$ 为薛定谔方程的演化, 而其余的项则对应到 $1 - \gamma(t)$ 的概率。当测量结果 O_k 发生时, 量子态就以 $\gamma_k(t) = E[dN_k] = \langle \psi_c(t) | L_k^\dagger L_k | \psi_c(t) \rangle dt$ 的概率离散地跳变到 $L_k |\psi_c(t)\rangle / \|L_k |\psi_c(t)\rangle\|$ 。因此, 随机薛定谔方程可以看做是连续的演化和时时刻刻的随机测量的一个泊松过程, 每一条轨迹则对应每一次随机的测量结果。我们可以证明, 随机薛定谔方程的平均即为开放系统的 Lindblad 主方程。

习题 5.46. 证明对于 $\rho_c(t) = |\psi_c(t)\rangle \langle \psi_c(t)|$, 我们有

$$\mathbb{E} \left[\frac{d}{dt} \rho_c(t) \right] = -i[H, \rho_c(t)] + \sum_k \frac{1}{2} (2L_k \rho_c(t) L_k^\dagger - L_k^\dagger L_k \rho_c(t) - \rho_c(t) L_k^\dagger L_k) \quad (5.224)$$

对于随机薛定谔方程, 我们可以每一步离散地演化和弱测量量子态来实现。当然, 我们也可以通过泊松过程的不同理解方式来更加连续地实现, 将每一步的弱测量和量子态跳变转化为随机时刻的确定性测量和跳变。具体流程如下

1. 从 $t = 0$ 时刻开始, 产生一个均匀随机数 $p_{\text{jp}} \in [0, 1]$;

2. 通过求解 $p_{\text{jp}} = Q(t, t_{\text{jp}})$ 确定跳跃时间 t_{jp} , 其中 $Q(t, t_{\text{jp}}) = e^{-\Gamma(t, t_{\text{jp}})}$ 和 $\Gamma(t, t_{\text{jp}}) = \int_t^{t+t_{\text{jp}}} \gamma(t') dt'$;
3. 根据公式(5.223), 连续地演化量子态从 t 到 $t = t + t_{\text{jp}}$ 时间 (量子态归一化)。
4. 对于当前时刻的量子态, 产生一个新的随机数 $q_m \in [0, 1]$, 并更新量子态为 $L_k |\psi_c(t)\rangle / \|L_k |\psi_c(t)\rangle\|$ 当 $q_m \in [\tilde{\gamma}_{k-1}(t), \tilde{\gamma}_k(t)]$, 其中

$$\tilde{\gamma}_k(t) = \frac{\sum_{l=1}^k \langle \psi_c(t) | L_l^\dagger L_l | \psi_c(t) \rangle}{\sum_{l=1}^{N_L} \langle \psi_c(t) | L_l^\dagger L_l | \psi_c(t) \rangle} \quad (5.225)$$

N_L 为 Lindblad 个数。

5. 重复上述步骤直到到达总的演化时间 $t = T$ 。

习题 5.47. 证明上述过程与随机薛定谔方程等价。

最后, 我们注意到该过程中连续演化过程也即是对应到上面提到的一阶微分方程形式, 其中

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{k,j} &= \text{Re} \left(\frac{\partial \langle \varphi(\boldsymbol{\theta}(t)) |}{\partial \theta_k} \frac{\partial | \varphi(\boldsymbol{\theta}(t)) \rangle}{\partial \theta_j} \right) \\ \tilde{V}_k &= \text{Re} \left(\langle \varphi(\boldsymbol{\theta}(t)) | (-iH - (L - \langle L \rangle)) \frac{\partial | \varphi(\boldsymbol{\theta}(t)) \rangle}{\partial \theta_k} \right) \end{aligned} \quad (5.226)$$

$L = \frac{1}{2} \sum_k L_k^\dagger L_k$ 。而量子态的跳变过程则可以通过矩阵向量乘积的变分模拟算法实现。特别是这里的 Lindblad 算符 L_k 一般都满足前面提到的局域形式, 因此有较为简单的奇异值分解, 可以通过实时与虚时演化实现。

第三部分

量子计算化学

第六章 量子计算化学原理与应用

量子力学是自然现象背后的物理基础，揭示了物质的微观结构和相互作用的本质。而现代化学则是在分子尺度上寻求对这些自然现象的科学解释。对于理论化学家来说，一个自然的想法便是利用量子力学来精确描述分子尺度上的行为，从而获得对化学现象更深刻的理解。然而，这一愿望在实际条件下却并不容易实现。事实上，只有极少数研究对象（如氢原子、单电子离子等）能够通过严格求解薛定谔方程得到精确解。随着研究对象复杂度的增加，薛定谔方程中哈密顿量的形式也变得越来越复杂，以至于即便使用数值方法也难以获得有效的近似解。为了能够有效地对化学对象（如分子的性质）进行计算，往往需要引入一些近似方法来降低计算的难度。

一种常见的降低计算量的方案是利用牛顿力学取代量子力学进行分子性质的计算。牛顿力学作为描述宏观物体运动的经典力学框架，忽略了微观世界中特有的量子效应，如粒子波动性、量子态叠加以及费米子的交换反对称等。牛顿力学能够简化计算并大幅提高计算的效率，通常适用于大规模的分子模拟。但由于无法捕捉到量子世界中不可或缺的细节，因此牺牲了精度，往往无法满足对量子效应敏感系统的研究需求。

从计算精度的角度来看，分子可以粗略地分为三种计算模式：

1. 原子核和电子都采用经典处理；
2. 原子核采用经典处理，而电子采用量子处理；
3. 原子核和电子都采用量子处理。

由于分子的化学性质主要由原子核外的电子决定,因此仅对电子进行经典处理、对原子核进行量子处理的方式在化学逻辑上并不符合实际。对于原子核和电子都采用经典处理的情况,分子间的相互作用通过经典力场(如静电作用、范德华力等)来描述,分子的运动使用牛顿力学描述,这种方法称为分子动力学(molecular dynamics, MD)。尽管这种方法计算效率高,但由于同时忽略了电子和原子核的量子效应因此无法精确描述如化学反应、催化等涉及显著量子效应的现象。

在原子核采用经典处理而电子采用量子处理的情况下,分子的行为可以通过从头算分子动力学(ab initio molecular dynamics, AIMD)来模拟。在这一方法中,原子核的运动由牛顿方程($F = ma$)来描述,原子核的受力需要通过解电子部分的薛定谔方程获得,从而可以捕捉到电子行为的量子效应。这种方法结合了经典和量子力学的优点,在特定问题中能够提供更加精确的结果。

对于原子核和电子都采用量子处理的情况,即在计算过程中完全依赖量子力学时,方法可以根据方程是否含时进行进一步细分。如果方程是含时的,则我们称之为量子动力学方法,它用于模拟分子在时间演化过程中的行为。若薛定谔方程是定态的,则称之为电子结构方法(或量子化学方法),该方法主要用于计算和理解分子的稳定状态及其电子结构。

在量子计算化学领域,当前的主要研究方向集中在量子动力学和电子结构方法上,这些领域通常具有较高的计算复杂度,并且能够更好地利用量子计算的优势。相比之下,类似于分子动力学中基于经典力场的牛顿力学部分,由于经典算法的计算效率较高,目前并非量子计算的主要关注点。因此,以下的计算化学背景介绍将侧重于量子化学和量子动力学这些对当前量子计算具有更大实践意义的方向。

6.1 电子结构问题经典计算方法

量子化学中最主要的一类研究对象就是分子。分子是由原子组成的,或者更广义地说,是由带电粒子(即带正电的原子核和带负电的电子)组成的

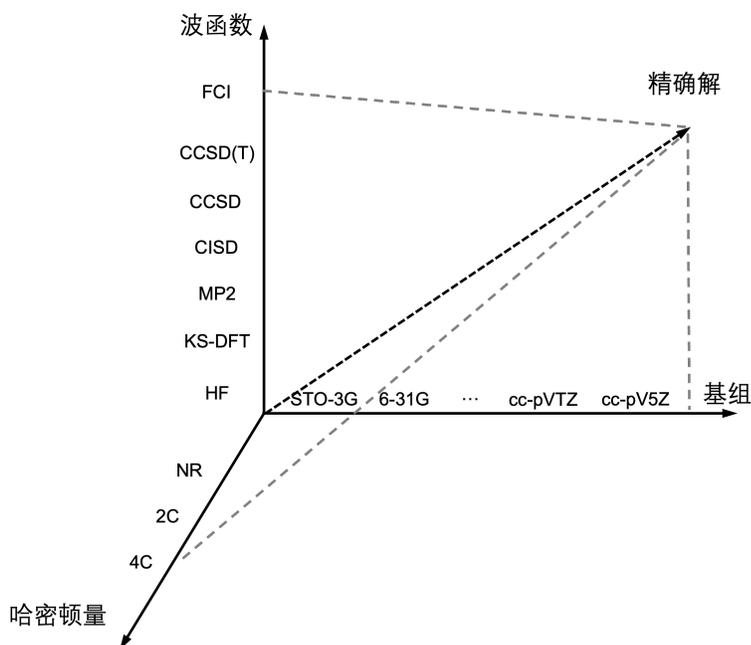


图 6.1: 电子结构计算的三个维度：哈密顿量、波函数、基组。

集合体。自然界中有四种基本的相互作用：强相互作用、弱相互作用、电磁相互作用和引力。其他的所有相互作用形式，实际上都是这些基本相互作用力的外在表现。在大多数化学现象中，四种基本相互作用中唯一重要的就是带电粒子之间的电磁相互作用。例如，分子内的化学键以及分子间的范德华相互作用等正是通过库仑相互作用来实现的。

分子的区别主要来源于它们含有不同的原子核和电子数量，或者这些原子核的位置在空间中存在不同的几何排列（如蛋白质的不同构象）。实际上，当我们给定一个分子中所有原子核和电子的空间坐标后，我们就可以计算出该分子的各种性质，包括其最稳定的构象、偶极矩、极化率、真空反应速率等等。这些性质对理解分子行为和化学反应非常重要。

电子结构计算的核心问题是分子基态能量的计算。为了解决这一问题，最常用的方法是解分子的定态薛定谔方程。在这一过程中，为了实现具体的计算，我们需要确定计算的三个重要维度：哈密顿量、波函数和基组。如

图6.1所示，哈密顿量描述了分子内所有相互作用的能量，而波函数则反映了分子系统的量子态，基组则是用来近似表示波函数的数学工具。只有当这三个维度的选取足够准确时，才能获得理想的计算结果，但这也意味着计算量的急剧增加。因此，在实际计算中，需要根据研究问题的特点，适当选择这些计算维度的具体形式。

在哈密顿量的选择方面，最常见的形式是非相对论的哈密顿量，即图6.1中的 NR (Non-relativistic)。然而，在处理过渡金属或重元素时，电子结构可能受到相对论效应的显著影响，这时候通常需要使用两分量 (two-components, 2C) 或四分量 (four-components, 4C) 的计算方案，以更准确地描述相对论效应对分子结构的影响。

在波函数的选取方面，从最基础的哈特里-福克 (Hartree-Fock, HF) 方法，到最高精度的完全组态相互作用 (full configuration interaction, FCI) 方法，都可以根据具体的计算需求来选择。HF 方法最为简单，但没有考虑电子关联贡献，在处理复杂体系时可能无法提供足够的精度。而 FCI 方法理论上是精确的，但经典计算量极大，具有指数复杂度。

基组的选择种类繁多，从最简单的 STO-3G，到精度更高的 cc-pV5Z 等都可以用来近似波函数。需要注意的是，cc-pV5Z 并不是最大的基组，理论上，基组的大小可以根据需求不断增加。然而，基组的精度并不是可以严格排序的，它依赖于所选哈密顿量和波函数的形式。基组的选择对计算结果的准确性有重要影响，因此在实际应用中需要根据具体问题做出合适的选择。

在后续内容中，我们将详细介绍哈密顿量、波函数以及基组的基本概念和相关的计算方法。

6.1.1 分子的哈密顿量

量子化学中一个最基本的问题就是分子基态电子结构的计算。考虑一个由 N 个原子核和 M 个电子组成的分子系统。对于这样的系统，在原子单

位制下，其哈密顿量可以表示为以下五项的总和：

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (6.1)$$

其中 $T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$ 和 $T_n = -\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ 分别对应电子的动能项和核的动能项， $U_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$ ， $U_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$ 和 $U_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$ 分别对应电子与核的相互作用项、电子与电子的相互作用项，以及核与核的相互作用项。对于电子部分，我们定义哈密顿量

$$H_e = T_e + U_{en} + U_{ee} + U_{nn} \quad (6.2)$$

分子哈密顿量 H 以及电子部分哈密顿量 H_e 分别满足以下两个方程

$$\begin{aligned} H(r, R)\Psi(r, R) &= E\Psi(r, R) \\ H_e(r, R)\phi_i(r, R) &= U_i\phi_i(r, R) \end{aligned} \quad (6.3)$$

其中，分子的波函数可以用电子波函数进行展开 $\Psi(r, R) = \sum_j^\infty \chi_j(R)\phi_j(r, R)$ ，展开系数是关于原子核坐标的函数。在狄拉克符号表示下，把 $\Psi(r, R)$ 的展开式带入到公式(6.3)中，左乘 $\phi_i^*(r)$ 并对 r 积分可以得到如下的关系式

$$\begin{aligned} \sum_j \langle \phi_i | T_n | \chi_j \phi_j \rangle + \sum_j \langle \phi_i | H_e | \chi_j \phi_j \rangle &= E \sum_j \langle \phi_i | \chi_j \phi_j \rangle \\ \Rightarrow (T_n + U_i - E)\chi_i &= \sum_A \frac{1}{2M_A} \left(\sum_j \langle \phi_i | \nabla_A^2 \phi_j \rangle \chi_j + \sum_j \langle \phi_i | \nabla_A \phi_j \rangle \nabla_A \chi_j \right) \end{aligned} \quad (6.4)$$

其中， $\langle \phi_i | \nabla_A \phi_j \rangle$ 与 $\langle \phi_i | \nabla_A^2 \phi_j \rangle$ 分别被称作一阶与二阶非绝热耦合系数。当 M_A 较大这两项的贡献可以忽略时，原子核的运动方程中不再包含电子波函数相关部分。此时，核与电子的运动被分离开，核的运动方程简化为

$$(T_n + U_i)\chi_i = E\chi_i \quad (6.5)$$

在这种情况下，电子对核的作用可以看作是一个外部势能面，原子核则在该势能面上进行运动，此即波恩-奥本海默近似 (Born-Oppenheimer approximation)。对于绝大部分的系统，核的质量远大于电子的质量 (即公式6.4右

侧系数中分母 M_A 足够大), 因此波恩-奥本海默近似大部分时间都是一个好的近似, 并且可以简化方程的求解。需要指出的是, 在一些重要的物理化学现象中如分子的光化学过程, 往往存在着势能面交叉的情况, 在交叉点附近原子核的运动将显著影响势能面的形状, 波恩-奥本海默近似失效。

在后续的章节中, 除非特别强调, 我们都默认波恩-奥本海默近似成立。为方便书写, 我们会习惯性扔掉电子哈密顿量 H_e 中的角标 e , 电子哈密顿量的能量本征值以及本征态分别用 E 和 Φ 表示。因此, 电子的哈密顿方程(6.3)简写为 $H\Phi = E\Phi$ 。大部分电子结构问题都只关心电子的基态以及低阶激发态能量的计算。通过遍历不同的构象(即不同的原子核坐标)并计算电子哈密顿量, 可以获得分子的整体势能面。势能面的精度依赖于波函数、基组甚至是哈密顿量形式的选择, 对于如固氮酶等强关联系统, 精确的势能面刻画消耗的计算资源随系统的增大指数增长。

一般来说, 在分子的能量计算中, 一个重要的衡量计算结果好坏的指标叫化学精度。它要求所计算的能量与精确值的误差小于 1 kcal/mol 或者对应于原子单位制的 0.0016 Hartree。我们用一个直观的例子来理解这样大小的一个能量误差到底对结果有多大的影响。在化学反应中, 我们有反应物与产物。例如, 氢气分子的解离过程 $H_2 \rightarrow 2H$, 反应物是一个氢分子, 产物是两个氢原子。根据化学反应过渡态理论, 在反应物转变为产物的过程中要经过一个势能面上的鞍点, 这个点对应的分子构象被称作过渡态构象。如果将分子过渡态构象的能量与反应物构象能量的差值(又称活化能或势垒高度)记为 ΔE , 那么这个化学反应的速率有关系式

$$\text{rate} \propto A e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

其中 A 是指前因子, k_B 和 T 分别是玻尔兹曼常数和温度。由此可以估算, 在室温压下如果势垒高度的预测值与理论值有 1 个化学精度的误差, 则计算出的反应速率与实际反应速率会有一个数量级的差别。如果势垒高度有两个化学精度的误差, 则预测的反应速率会有两个数量级的差别。

6.1.2 波函数方法

上一小节中，我们简要介绍了电子的哈密顿量。为了求解分子的基态能量，我们还需要找到合适的波函数形式。在本小节中，我们将回顾一些量子化学中基本的计算方法。这里的量子化学术语限定在波函数方法，而不包括密度泛函或其他理论。波函数方法，也被称为从头算方法，是一种不依赖任何经验参数、基于分子轨道近似的计算方法。这类方案中最基本的是 Hartree-Fock 方法，其他的方案则都是以 Hartree-Fock 理论为基础的扩展，因此被称为 post-Hartree-Fock 理论。常见的 post-Hartree-Fock 方法包括 FCI、CIS、CCSD、CASSCF 等，这些方法会在后续章节中逐一介绍。这些方法的优点是波函数具有系统可改进性，且随着基组趋于完备，计算结果将逐渐接近真实解。然而，它们的不足之处在于计算复杂度较高。在实际计算中，波函数方法常常作为计算基准，用于测试如密度泛函方法等其他方法的准确性。

电子波函数的构造

在电子结构问题中，一个基本的概念是分子轨道。这个概念的引入可以类比原子物理中原子轨道的概念。我们知道电子绕原子核的运动可以通过波函数描述，在特定情形下，如类氢原子中，这个波函数会以原子轨道的形式呈现。当几个原子组成一个分子时，一个符合直觉的想法是此时的电子可以在分子轨道上运动，而分子的波函数则应该由分子轨道组合而成。数学上，分子轨道是由原子轨道线性组合而成，这意味着对于 N 个线性独立的原子轨道，我们最多可以构建 N 个线性独立的分子轨道。第 i 个分子轨道则可以表示为

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \psi_{\mu} \quad (6.6)$$

电子属于费米子，而费米子的波函数要满足交换反对称性质。有了分子轨道的定义，我们还需要构造一个满足交换反对称性质的电子波函数。让

我们考虑一个给定的分子轨道集合 $\{\phi_k\}_{k=1}^A$ ，可以利用轨道构造一个满足交换反对称性质的 Slater 行列式 Φ ，其表示为如下的形式：

$$\Phi_{k_1, k_2, \dots, k_A}(x_1, x_2, \dots, x_A) = \frac{1}{\sqrt{A!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(x_1) & \phi_{k_2}(x_2) & \dots & \phi_{k_A}(x_A) \\ \phi_{k_1}(x_1) & \phi_{k_2}(x_2) & \dots & \phi_{k_3}(x_A) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{k_1}(x_1) & \phi_{k_2}(x_2) & \dots & \phi_{k_A}(x_A) \end{vmatrix} \quad (6.7)$$

这里 $x_i = (r_i, \sigma_i)$ ，表示第 i 个电子的自旋轨道 (spin orbital)。显然，任意交换两个电子等价于交换 Slater 行列式中的某两列，因而满足费米子波函数交换反对称的性质。

Hartree-Fock 方法

电子结构计算的核心问题是求解公式 6.3 中的电子哈密顿量方程，获得分子的基态信息。如前所述，为简化书写，我们省略了电子哈密顿量 H_e 中的角标 e ，并用 E 和 Φ 表示分子的基态能量与波函数。因此，电子的哈密顿方程 (6.3) 可简写为 $H\Phi = E\Phi$ 。这个方程的求解可以通过以下思路实现。由于我们想要求解的是分子的基态能量，我们可以构造一个参数化的电子波函数 $|\Phi(\theta)\rangle$ ，电子哈密顿量的期望可以写作 $E(\theta) = \langle \Phi(\theta) | H | \Phi(\theta) \rangle$ 。通过找到一个 θ_0 ，使得哈密顿量的期望值最小，便可以找到最优的近似分子基态能量，即

$$E^* = \min_{\theta} \langle \Phi(\theta) | H | \Phi(\theta) \rangle. \quad (6.8)$$

如上一小节所述，最简单的满足交换反对称性质的电子波函数是由分子轨道构造的 Slater 多项式，而 Hartree-Fock 方法正是使用这一近似。由于分子轨道是由原子轨道线性组合而成，因此原子轨道前的组合系数 (公式 6.6) 便是我们需要优化的参数。具体推导过程涉及变分法，这里不再详述。

需要强调的是，Hartree-Fock 方法实际上是一种自洽场 (Self-Consistent Field, SCF) 或者平均场近似的方法。其要点在于，通过变分法计算可证明，

公式6.8的求解会转化为 Hartree-Fock 方程的求解：

$$\hat{f}(i)\phi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\phi(\mathbf{x}_i) \quad (6.9)$$

其中 $\hat{f}(i)$ 是有效单电子算符，又称为 Fock 算符，具体形式如下：

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (6.10)$$

这里， $v^{HF}(i)$ 是第 i 个电子感受到的其他电子形成的平均势场。Hartree-Fock 平均场近似的本质是将复杂的多电子问题简化为单电子问题。在单电子问题中，一个电子和其他电子间的相互作用被平均化处理。由于 $v^{HF}(i)$ 项中包含 Fock 算符的本征函数 $\phi(\mathbf{x}_i)$ ，因此 Hartree-Fock 方程是非线性的，须通过迭代求解，这一过程称为自洽场求解。自洽场方法的基本思想是通过猜测一组初始化的分子轨道（即公式6.6中原子轨道前的组合系数），可以计算出每个电子感受到的平均势场，然后求解自旋轨道的特征值方程6.9。利用更新后的分子轨道，计算得到新的平均场，并重复这一过程，直到达到自洽为止（即平均场不再变化，用于构建 Fock 算子的分子轨道与 Fock 算子的特征函数相同为止）。

优化完成后得到的轨道被称为正则分子轨道，常简写为分子轨道，它们是相互正交且归一化的。一个分子的所有轨道可以排列成类似图6.2的形式。优化好的分子轨道根据其能量由低到高依次排列，电子则会占据其中能量最低的一些轨道。由费米子的交换反对称性质可知，每个空间轨道最多可以占据一对自旋向上和向下的电子。图中电子占据的最高能量轨道和未被电子占据的最低能量轨道分别被称为 HOMO 轨道（highest occupied molecular orbital）和 LUMO 轨道（lowest unoccupied molecular orbital）。这两个轨道在很多化学问题中具有重要意义。

分子轨道的概念在化学中起着重要的作用，为很多化学现象的解释提供了重要的物理图像。然而，有几点需要澄清。首先，分子轨道并不是真实存在的，也不是唯一的。它们通常只是提供了一种直观、便于理解问题的方式。如果我们对所有的分子轨道做一个酉变换，其实可以得到另一组正交

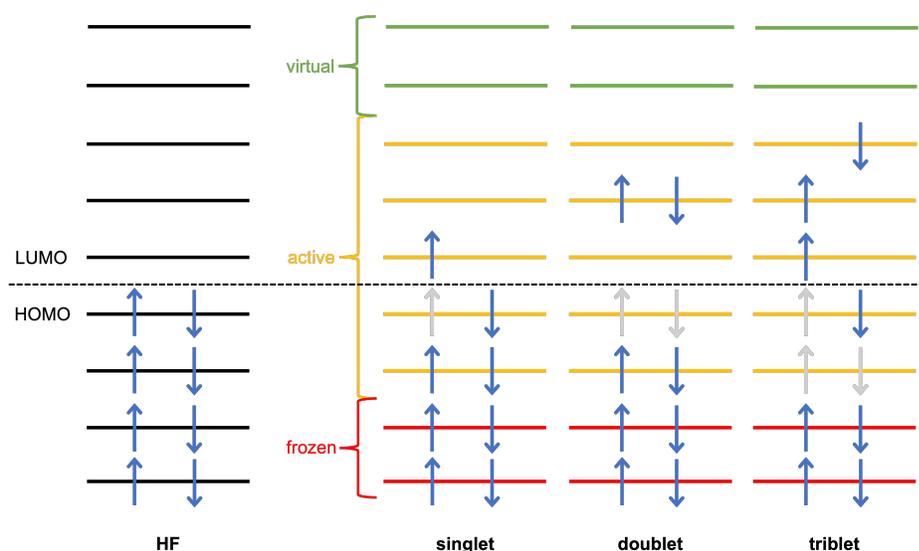


图 6.2: 分子轨道及电子占据示意图: 左侧为 Hartree-Fock 轨道表示, 右侧为将左侧 Hartree-Fock 轨道占据电子激发后得到的不同电子构象。singlet: 单重态; doublet: 双重态; triplet: 三重态; virtual: 虚轨道; active: 活性轨道; frozen: 冻结轨道; LUMO: 未被电子占据的最低能量轨道; HOMO: 最高能量轨道

归一的轨道, 且由这组轨道计算得到的分子能量是相同的。其次, 由单电子行列式构造出来的波函数并不是电子哈密顿量的本征态, 它只是一个近似的结果。理论上可以证明, 若去掉电子哈密顿量中的电子-电子相互作用项, 其本征态可以表示为一个单电子行列式。

根据变分法的性质, 参数化波函数优化后的能量一定大于等于实际的基态能量。随着波函数的改进, 优化出的能量会越来越接近理论值。由于 Hartree-Fock 方法引入了单电子行列式近似以及平均场近似等, 其优化出的能量通常会大于理论值。这个计算得到的能量与理论值的差被称作关联能。Hartree-Fock 之后的各种改进方法 (即 post Hartree-Fock 方法) 旨在精确计算这一部分能量的贡献。关联能可粗略分为两类: 动态关联能和静态关联能。它们背后的物理机制有所不同。动态关联能主要来自于电子的库伦排

斥作用，平均场方法无法准确描述这一部分能量。当前已有的量子化学方法，如耦合簇 (CCSD) 等，能够有效刻画这一部分能量。静态关联能，也称作强关联，主要源于成键分子轨道的近简并行为。近简并是指包括 HOMO 和 LUMO 轨道在内及其周围的分子轨道能量非常接近，此时成键的电子不仅仅占据能量最低的轨道，而是可能占据能量接近的其他轨道。这会产生大量新的电子占据态构象，每一种构象都需要一个新的行列式进行描述。

二次量子化

一般来说，接下来我们应该开始介绍 post Hartree-Fock 方法。然而，在正式进入 post Hartree-Fock 方法之前，我们先简要了解一下二次量子化在量子化学中的应用。引入二次量子化的原因有两个：首先，在掌握了分子轨道、Slater 行列式、费米子交换反对称性等基本概念后，二次量子化的表示方式能够使波函数方法的数学表达更加简洁；其次，当前量子计算化学的主流技术大多是基于二次量子化的框架来实现的。

在量子力学发展的早期，系统的观测量（如位置、动量、能量、角动量等）由厄米算符表示，而系统的状态则由波函数表示。这些物理观测量的测量结果通常呈现离散化行为（如氢原子的分立能级等），因此这一类描述方法被称为一次量子化。二次量子化的提出与场的量子化密切相关。在二次量子化的框架下，波函数本身也被算子化，即用产生算符和湮灭算符来表示。

我们已经知道费米子的交换反对称性在数学上可以通过 Slater 行列式或其线性组合来体现。那么，一个自然的问题是：如果不使用行列式这一工具，我们是否还能在数学上构造出满足交换反对称性的描述方法？答案是基于算子代数的二次量子化。在物理和化学中，形式主义指的是一种数学表述框架，用于在不改变物理内容的前提下，重新组织、表达问题。二次量子化便是一种形式主义，它将波函数的交换反对称性质转移到了算子（产生算符和湮灭算符）的代数结构中。利用这些算符，我们可以重新构造包括哈密顿量在内的各种一次量子化框架下的物理观测量。

一次量子化和二次量子化本质上是等价的，选择哪种方法主要取决于具

体的研究问题及计算处理方式。二次量子化不会让量子化学“更准确”，但它在处理多电子体系、电子关联、可变粒子数以及算法实现上有显著优势，包括泡利原理自动实现、粒子数可变处理自然、代数结构清晰、推导简洁以及轨道变换方便等等。现代分子电子结构理论中，二次量子化表示是主流手段，被广泛应用于量子化学软件和量子计算实现，一次量子化更多出现在直观的物理推导或特定数值方法中。

接下来，我们将要介绍如何将电子 Slater 行列式的信息用二次量子化下的轨道占据数进行表示，这样的表示可以显著地简化对费米子波函数的操作。首先，我们要引入 Fock 空间的概念，其是一个线性向量空间来。在 Fock 空间里，一个电子 Slater 行列式（公式6.7）可以通过占据数表象被表示为如下的形式

$$\Phi_{k_1, k_2, \dots, k_A}(x_1, x_2, \dots, x_A) = |k_1, k_2, \dots, k_A\rangle, \quad k_i = \begin{cases} 1, & \psi_{k_i} \text{ 占据} \\ 0, & \psi_{k_i} \text{ 未占据} \end{cases} \quad (6.11)$$

当第 i 个分子轨道被电子占据时，占据数表象中第 i 个分子轨道的电子占据数 $k_i = 1$ 。当第 i 个轨道未被电子占据时，第 i 个分子轨道占据数 $k_i = 0$ 。当所有轨道的占据数都为 0 时，该状态被称作真空态，即

$$|0\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 0_A\rangle \quad (6.12)$$

为方便书写，我们也可以把 $|k_1, k_2, \dots, k_A\rangle$ 简记为 $|k\rangle$ 。一般情况下，我们都要求不同的分子轨道之间相互正交，即需要满足如下性质

$$\langle k|m\rangle = \delta_{k,m} = \prod_{i=1}^A \delta_{k_i, m_i} \quad (6.13)$$

对于一个有 A 个轨道， M 个电子的系统，其对应的 Fock 空间维度为 C_A^M ，该空间可以表示为 $F(A, M)$ 。那么，对于公式(6.11)中所有可能的轨道占据态向量构成的 2^A 维 Fock 空间 $F(A)$ ，便可以分解为不同电子数 Fock 空间的直和，即

$$F(A) = F(M, 0) \oplus F(M, 1) \oplus \dots \oplus F(M, A) \quad (6.14)$$

接下来，我们引入费米子的产生与湮灭算符的定义。第 i 个分子轨道上的电子产生和湮灭算符分别表示为 a_i^\dagger 与 a_i 。我们可以利用产生算符和真空态来构造占据数表象 $|\mathbf{k}\rangle$ 如下

$$|\mathbf{k}\rangle = |k_1, k_2, \dots, k_A\rangle = a_A^\dagger \dots a_2^\dagger a_1^\dagger |\mathbf{0}\rangle \quad (6.15)$$

我们也可以按照其他的顺序构造占据数表象中轨道的排序，如

$$|\mathbf{k}'\rangle = |k_{i_1}, k_{i_2}, \dots, k_{i_A}\rangle = a_{i_A}^\dagger \dots a_{i_2}^\dagger a_{i_1}^\dagger |\mathbf{0}\rangle \quad (6.16)$$

对于给定的电子数占据态表象 $|\mathbf{k}\rangle = |k_1, k_2, \dots, k_A\rangle$ ， a_i^\dagger 和 a_i 的作用到 $|\mathbf{k}\rangle$ 上的效果如下

$$\begin{aligned} a_i^\dagger |\mathbf{k}\rangle &= |k_1, \dots, 0_i, \dots, k_A\rangle = (-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} k_j} |k_1, \dots, 1_i, \dots, k_A\rangle \\ a_i^\dagger |\mathbf{k}\rangle &= |k_1, \dots, 1_i, \dots, k_A\rangle = 0 \\ a_i |\mathbf{k}\rangle &= |k_1, \dots, 1_i, \dots, k_A\rangle = (-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} k_j} |k_1, \dots, 0_i, \dots, k_A\rangle \\ a_i |\mathbf{k}\rangle &= |k_1, \dots, 0_i, \dots, k_A\rangle = 0 \end{aligned} \quad (6.17)$$

以上四个公式的物理意义如下。当第 i 个轨道上没有电子占据时，产生算符 a_i^\dagger 作用其上会在第 i 个轨道上产生一个电子。根据泡利不相容原理，一个轨道最多只能占据一个自旋相同的电子。当第 i 个轨道已经被 1 个电子占据时，产生算符 a_i^\dagger 作用其上使得波函数变为 0。同理，当第 i 个轨道被 1 个电子占据时，湮灭算符 a_i 作用其上使得第 i 个轨道转变为未占据态。当第 i 个轨道上没有电子占据时，湮灭算符 a_i 作用其上使得波函数变为 0。此处，相位 $(-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} k_j}$ 的存在是为了满足费米子交换反对称性质引入的负号。把等式 6.17 的左右两边对应的 slater 行列式写出来，可以直观的理解相位的成因。为了让产生湮灭算符能复现费米子的交换反对称性质，它们还需要满足一些代数性质，总结如下

$$\begin{aligned} \{a_i^\dagger, a_j\} &= a_i^\dagger a_j + a_j a_i^\dagger = \delta_{ij} \\ \{a_i, a_j^\dagger\} &= a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij} \\ \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} &= \{a_i, a_j\} = 0 \end{aligned} \quad (6.18)$$

除去费米子的产生湮灭算符，还有一些经常用到的算符总结如下。轨道占据数算子 $\hat{n}_i = a_i^\dagger a_i$ ，即读取第 i 个轨道的电子数，它有如下性质

$$\hat{n}_i |\mathbf{k}\rangle = k_i |k_1, \dots, k_i, \dots, k_A\rangle \quad (6.19)$$

粒子数算子 $\hat{n} = \sum_{i=1}^A \hat{n}_i$ ，其读取所有轨道上总的电子数，有如下性质

$$\hat{n} |\mathbf{k}\rangle = \sum_{j=1}^A k_j |k_1, k_2, \dots, k_A\rangle \quad (6.20)$$

激发算子 $\hat{a}_i^j = a_j^\dagger a_i$ ，其把第 i 个轨道上的电子及发到第 j 个轨道上，有如下性质（可自行证明）

$$\hat{a}_i^j |\mathbf{k}\rangle = \varepsilon_{ji} (-1)^{\sum_{p=1}^{j-1} k_p} (-1)^{\sum_{q=1}^{i-1} k_q} (1 - k_j + \delta_{ji}) k_i \left| \mathbf{k} \left(\begin{array}{l} k_i \rightarrow \delta_{ji} \\ k_j \rightarrow 1 \end{array} \right) \right\rangle \quad (6.21)$$

其中

$$\varepsilon_{ji} = \begin{pmatrix} 1, & j \geq i \\ -1, & j < i \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

接下来，我们简要介绍一下单体以及两体算符在二次量子化下的表示方式。单体算符可以被表示为如下的一般形式

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(x_i) \quad (6.23)$$

可以证明，在粒子数表象下，单体算符总能写成如下形式

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} a_p^\dagger a_q \quad (6.24)$$

其中

$$f_{pq} = \int dx \phi_p^*(x) \hat{f}(x) \phi_q(x) \quad (6.25)$$

两体算符可以表示成如下的一般形式

$$\hat{O} = \sum_{i < j} \hat{o}(x_i, x_j) \quad (6.26)$$

可以证明，在粒子数表象下，两体算符总能写成如下形式

$$\hat{O} = \sum_{p,q} \sum_{r,s} o_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (6.27)$$

其中

$$o_{pqrs} = \int dx_1 dx_2 \phi_p^*(x_1) \phi_q^*(x_2) \hat{o}(x_1, x_2) \phi_r(x_1) \phi_s(x_2) \quad (6.28)$$

对于一个分子，其电子部分的哈密顿量如公式6.1所示。在固定了原子核的坐标后（即固定了分子的形状），分子中核与核的相互作用项仅是一个容易获取的常数，因此可以暂时不予考虑。根据以上对单体以及两体算符的定义，可知电子的动能项以及电子与原子核的相互作用项（此时，原子核对电子的作用可以视为参数化的外场）是两个单体算符。而电子与电子的相互作用则是一个两体算符。因此才有了分子的电子哈密顿量二次量子化表示，形式如下

$$H = \sum_{p,q=1}^K h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s=1}^K h_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (6.29)$$

其中

$$\begin{aligned} h_{pq} &= \int d\mathbf{x} \phi_p^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \right) \phi_q(\mathbf{x}) \\ h_{pqrs} &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{\phi_p^*(\mathbf{x}_1) \phi_q^*(\mathbf{x}_2) \phi_r(\mathbf{x}_1) \phi_s(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \end{aligned} \quad (6.30)$$

此处， h_{pq} 被称作单电子积分，包含了电子的动能项以及电子与核的势能项贡献。 h_{pqrs} 被称作双电子积分，包含了电子与电子的静电相互作用贡献。

在这一小节的最后部分，我们再介绍一个在量子化学中非常重要的两体算符，即自旋角动量算符的平方。在我们构造不同的电子组态时，该算

符可以帮助我们确定新构造的电子组态是否和原组态自旋角动量保持一致。因此可以防止组态构建过程中自旋污染的出现，具有重要的实践价值。该算符的其定义为

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (6.31)$$

在实际计算中，我们往往会把 \hat{S}_x 以及 \hat{S}_y 算符转变为升降算符的形式，即

$$\begin{aligned} \hat{S}_x &= \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \\ \hat{S}_y &= \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \end{aligned} \quad (6.32)$$

我们知道电子的自旋 σ 可以分为向上 (α) 和向下 (β) 两个状态。自旋的升降算符有如下性质

$$\begin{aligned} \hat{S}_+|\beta\rangle &= |\alpha\rangle, \quad \hat{S}_+|\alpha\rangle = 0 \\ \hat{S}_-|\beta\rangle &= 0, \quad \hat{S}_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle \end{aligned} \quad (6.33)$$

因此，自旋算符的平方又可以表示为

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- - \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 \quad (6.34)$$

另外，根据单体算符的二次量子化表示6.24，经过一些简单计算，可以得到自旋升降算符以及自旋 Z 投影算符的二次量子化表示如下

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ &= \sum_p a_{p\alpha}^\dagger a_{p\beta} \\ \hat{S}_- &= \sum_p a_{p\beta}^\dagger a_{p\alpha} \\ \hat{S}_z &= \frac{1}{2} \sum_p (a_{p\alpha}^\dagger a_{p\alpha} - a_{p\beta}^\dagger a_{p\beta}) \end{aligned} \quad (6.35)$$

注意，此处为方便理解，产生湮灭算符的第一个角标 p 用以指定分子的空间轨道，第二个角标 α 或 β 用以指定分子的自旋。在其他公式中，不特别强调的情况下，角标 p 指定的是自旋轨道，即 p 同时指定了空间轨道和自旋的信息。

Post Hartree-Fock 方法

在本小节，我们将简单介绍一下常见的 post Hartree-Fock 方法，也即是在 Hartree-Fock 近似基础上进一步引入电子相关效应的计算方法。这类方法比 Hartree-Fock 更加准确，能够有效描述多电子系统中的电子相关，但计算成本也更高。

如前文所述，Hartree-Fock 方法使用了单电子行列势近似以及平均场近似等，因此无法有效地刻画分子的动态以及静态关联能。一个直接的问题是，是否存在一种方法可以有效地刻画动态及静态关联能贡献，因此可以精确地计算分子的电子结构。好消息是这个精确的波函数是存在的，它就是完全组态相互作用 (full configuration interaction, FCI)，其表达式为

$$\begin{aligned}
 |\Psi_{\text{FCI}}\rangle &= \hat{T}|\Phi_{\text{HF}}\rangle \\
 &= (\hat{T}_0 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots)|\Phi_{\text{HF}}\rangle \\
 &= t_0|\Phi_{\text{HF}}\rangle + \sum_{ai} t_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{i<j, a<b} t_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \\
 &\quad + \sum_{i<j<k, a<b<c} t_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots
 \end{aligned} \tag{6.36}$$

这里, $\hat{T} = t_0 + \sum_{ai} t_i^a a_a^\dagger a_i + \sum_{i<j, a<b} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i + \dots$ 是激发算子, $|\Phi_i^a\rangle = a_a^\dagger a_i |\Phi_{\text{HF}}\rangle$ 是单激发组态, 即把一个电子从占据轨道激发到空轨道。 $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i |\Phi_{\text{HF}}\rangle$ 是双激发组态, 即把两个电子从占据轨道激发到空轨道。以此类推还有三激发、四激发组态等等。图6.2中右侧的三幅示意图分别展示了激发一个、两个以及三个电子到空轨道后, 分子的电子组态。对于激发 n 个电子到空轨道的情况, 可以通过排列组合计算所有可能的电子构象。需注意的是并不是把任意 n 个电子激发到空轨道后得到的构象都是有物理意义的, 新构象还需满足自旋对称性或者分子的空间对称性等限制。

理论上, FCI 方法可以完全刻画分子的关联能贡献。然而, FCI 方法的计算复杂度随着分子轨道数量的增加指数增长。由 FCI 的定义也可以看到, 通过激发算子可以构造出海量的电子组态构象。对于稍微大一些的分, 即使最强大的计算机也无法存储以及计算这些组态信息。为了更具实

用性，一个直接的想法是对激发算子 \hat{T} 进行截断。常见的截断 CI 方法如 CIS 或 CISD，分别把激发算子 \hat{T} 截断到单电子激发（图6.2中的 singlet）或者双电子激发（图6.2中的 doublet）。然而直接把 FCI 的激发算子截断会遇到所谓的“大小一致性”（Size-Consistency）问题（FCI 方法并没有这个问题），即对于非相互作用体系，系统的能量不随体系的增加而线性增长。举一个例子，对于氢链（ H_n ，把 n 个氢原子等间距排成一列），当原子间距非常大时看成无相互作用系统，此时氢链的能量应该等于 n 个氢原子的能量（ $E_{H_n} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} nE_H$ ），利用 CISD 即二阶截断的组态相互作用方法算出来的结果并不满足这一要求。

耦合簇（coupled cluster, CC）方法截断后克服了“大小一致性”的问题。耦合簇波函数是通过完全组态相互作用波函数构造的，其定义如下

$$|\Psi_{\text{FCI}}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (6.37)$$

耦合簇方法仅仅是把激发算符放到了指数的位置上。该方法在传统框架下一般不使用变分进行求解，其原因在于能量期望的表达式

$$E = \frac{\langle \Phi_{\text{HF}} | e^{\hat{T}^\dagger} H e^{\hat{T}} | \Phi_{\text{HF}} \rangle}{\langle \Phi_{\text{HF}} | e^{\hat{T}^\dagger} e^{\hat{T}} | \Phi_{\text{HF}} \rangle} \quad (6.38)$$

中，分母所包含的 $e^{\hat{T}^\dagger} e^{\hat{T}}$ 项展开后无法自然的截断，因此激发算符中的参数不方便变分求解。通过引入哈密顿量的相似变换 $\tilde{H} = e^{-T} H e^T$ ，并利用 BCH 展开

$$e^X Y e^{-X} = Y + [X, Y] + \frac{1}{2!} [X, [X, Y]] + \frac{1}{3!} [X, [X, [X, Y]]] + \dots \quad (6.39)$$

可以证明 \tilde{H} 截断至第四阶便可以获得精确的结果。证明细节可以参考 Shavitt 的书。通过向不同组态进行投影可以获得以下非线性方程组

$$\langle \Phi_0 | \hat{T}_i \tilde{H} | \Phi_0 \rangle = \delta_{0i} E_{\text{CC}} \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (6.40)$$

该方程可以通过迭代法进行求解，获得系统的能量和优化参数。如果我们类比 CI 方法，也对激发算符做单电子、双电子或者三电子截断，便可以得到

截断的耦合簇波函数如 CCS、CCSD 以及 CCSD(T) 等。理论上可以证明，截断后的耦合簇方法依然满足“大小一致性”的要求。值得一提的是 CCSD(T) 方法，这里 (T) 的含义是在 CCSD 的基础上对三电子激发做微扰处理。该方法可以准确地刻画动态关联能的贡献，因此在量子化学领域被称作“黄金标准”。

以上，我们一直未对开壳层与闭壳层的问题进行讨论。开壳层系统指的是每一个分子轨道不一定同时被自旋向上和向下的两个电子同时占据，即某些轨道上只存在自旋向上或自旋向下的电子。闭壳层的概念则是相反，其要求每一个分子轨道只会处于未占据或同时被一对电子占据的状态。这样的区分是十分重要的，因为实践证明，闭壳层的系统主要涉及动态关联部分的贡献。量子化学领域经过几十年的发展，已经可以系统地处理这类问题，并不存在的理论上的难点。但是，对于开壳层系统的处理，至今还有很多未解决的问题。与开壳层问题相关的研究对象在化学系统中非常常见，如催化剂、发光材料、包含过渡金属的生物分子等等。上面提到的耦合簇方法虽然很好地处理了动态关联贡献的计算问题，但是在涉及开壳层的强关联问题面前却起不到太大作用，甚至无法得到定性准确的结果。

当前，对这类问题进行处理的主要技术是多参考态方法 (multi-reference)。所谓多参考态是为和单参考态 (single-reference) 进行区分的。单参考态其实就是 Hartree-Fock 方法以及相应的衍生方法，包括了我们刚提到的 CISD、CCSD 等。这类方法的共同特点就是，利用一个行列式优化出一组分子轨道，再通过激发低能量轨道上的电子到空轨道获得各种电子组态构象。由于强关联的特征是大量能量近简并的成键分子轨道，会产生大量能量接近的电子组态，单个行列式不足以对波函数进行精确地描述。因此，对标 Hartree-Fock 这种单参考态的自洽场方法，就有了多构象自洽场 (multi-configuration self consistent field, MCSCF) 方法。MCSCF 的形式如下

$$\Psi_{\text{MCSCF}} = \sum_I c_I \Phi_I \quad (6.41)$$

即，使用多个 Slater 行列式的线性组合取代 Hartree-Fock 方法里的单电子行列式。这里的难点是如何准确高效地选取不同的电子组态。

一个常见的方案是完全活性空间自洽场 (complete active space self consistent field, CASSCF) 方法。该方案首先要在 HOMO、LUMO 轨道附近选取一个包含 M 个轨道 N 个电子的活性空间 (简记为 CAS(N,M)), 并对这个子空间做完全组态相互作用 (FCI)。同时, 还需要对所有的分子轨道进行自洽场优化。CASSCF 波函可以表示为以下形式

$$\begin{aligned} |\Phi_{\text{CASSCF}}(\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{c})\rangle &= e^{-\sum_{pq} \kappa_{pq} a_p^\dagger a_q} \left(\sum_n c_n |\Phi_n^{\text{active}}\rangle \otimes |\Phi^{\text{core}}\rangle \right) \\ &= e^{-\hat{\kappa}} e^{\hat{\mathbf{c}}} |\Phi_{\text{active+core}}\rangle. \end{aligned} \quad (6.42)$$

其中, $e^{-\sum_{pq} \kappa_{pq} a_p^\dagger a_q}$ 算子表示轨道的旋转, 对应轨道优化部分的二次量子化表示 (类似于 Hartree-Fock 波函数的部分), 其作用于包含所有分子轨道的波函数 $|\Phi_{\text{active+core}}\rangle$ 上。 $\sum_n c_n |\Phi_n^{\text{active}}\rangle$ 则对应活性空间的 FCI 部分, $|\Phi^{\text{core}}\rangle$ 是那些处于非活性空间中的轨道组成的波函数。与传统的单参考态方法做对比可以发现, Hartree-Fock 方法仅优化轨道, post Hartree-Fock 方法则是在轨道固定的情况下优化电子的组态。而 CASSCF (或 MCSCF) 方法则是同时在优化轨道和组态。

利用 CASSCF 波函数, 系统的能量可以表示为

$$\begin{aligned} E_{\text{CASSCF}} &= \langle \Phi_{\text{CASSCF}}(\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{c}) | \hat{H} | \Phi_{\text{CASSCF}}(\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{c}) \rangle \\ &= \langle \Phi_{\text{active+core}} | e^{-\hat{\mathbf{c}}} e^{\hat{\kappa}} \hat{H} e^{-\hat{\kappa}} e^{\hat{\mathbf{c}}} | \Phi_{\text{active+core}} \rangle \end{aligned} \quad (6.43)$$

通过连续使用 BCH 展开 (公式6.39) 可以得到能量的最终表达式

$$\begin{aligned} E_{\text{CASSCF}} &= E_0 + (\mathbf{g}_{\boldsymbol{\kappa}}, \mathbf{g}_{\mathbf{c}}) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{x}_{\boldsymbol{\kappa}} \\ \mathbf{x}_{\mathbf{c}} \end{pmatrix} \\ &\quad + \frac{1}{2} (\mathbf{x}_{\boldsymbol{\kappa}}, \mathbf{x}_{\mathbf{c}}) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{\kappa}} & \mathbf{H}_{\boldsymbol{\kappa}\mathbf{c}} \\ \mathbf{H}_{\mathbf{c}\boldsymbol{\kappa}} & \mathbf{H}_{\mathbf{c}\mathbf{c}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{x}_{\boldsymbol{\kappa}} \\ \mathbf{x}_{\mathbf{c}} \end{pmatrix} + \dots \end{aligned} \quad (6.44)$$

其中, \mathbf{g} 和 \mathbf{H} 分别是哈密顿量关于参数的梯度 (gradient) 矩阵和黑塞 (Hessian) 矩阵。该非线性方程可以使用牛顿法等进行优化求解。

CASSCF 方法较好的处理了强关联的问题。但是这个方法并没有考虑动态关联部分的贡献。因此为了得到系统准确的能量, 使用完多参考态方

法后还需要结合可以处理动态关联的技术如 PT2 (二阶微扰法), CCSD 等。然而多参考态方法面临的重大问题依然是计算的复杂度。对于 CASSCF 方法, 其在活性空间内是用了完全组态相互作用 (FCI), 因此计算复杂度在活性空间中依然是指数的。近期对于活性空间的处理又发展出了如选择组态相互作用 (selected configuration interaction, SCI) 以及密度矩阵重整化群 (density matrix renormalization group, DMRG) 等技术。选择组态相互作用方法利用自旋对称性等物理限制减少了活性空间中需要考虑的电子组态数量, 进而减少了计算量。DMRG 方法则当前较为成功的一种可以处理较强关联系统如固氮酶中的铁硫簇的手段, 具体理论在这里不再讨论, 有兴趣的读者可以查阅相关文献。

6.1.3 基组

在前面的章节中, 我们提到分子轨道是由原子轨道线性组合而成, 即公式 6.6。这里我们留下了一个问题没有说明, 那就是原子轨道 (又称原子轨道基组, 或简称基组) 的具体数学形式是什么样的。严格来讲, 只有类氢原子 (即只包含单个电子的原子或离子) 才能严格的定义原子轨道的概念。对于更一般的问题, 我们只能将研究对象的波函数分解为原子轨道基函数的线性组合。常见的用来拟合原子轨道的函数有两大类, 斯莱特型轨道 (Slater Type Orbitals, STO) 和高斯型轨道 (Gaussian Type Orbital, GTO)。

氢原子波函数的表达式为

$$\Psi_{n,l,m}^{H_2} = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (6.45)$$

其中, $R_{n,l}$ 是描述氢原子的电子在径向上分布的函数。 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 是球谐函数, 用以描述电子在角向上的分布。Slater 型轨道便是受到了氢原子径向分布函数的启发而设计的, 其表达式如下

$$R_n^{STO}(r) = \frac{(2\zeta)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\Gamma(2n+1)}} (2\zeta r)^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (6.46)$$

这里, ζ 是可调参数, n 是主量子数, $\Gamma(2n+1)$ 则是伽马函数。Slater 型轨道所代表的是最原始的一类基组。其数学表达形式具有较为明确的物理意义。

但是单个的 Slater 函数无法刻画波函数沿着径向震荡的特征，这主要是因为 Slater 函数没有类似波函数等于零的节点。一般情况下，我们可以通过线性组合一些不同 ζ 数值的 Slater 型轨道来近似一个原子轨道。使用 Slater 型轨道的线性组合来近似原子轨道时，所需要的函数数量往往比使用高斯型轨道时要少，其原因在于 Slater 型轨道的形式具有一定的物理动机。但是，其数学形式也决定了其复杂的数值积分过程，例如在处理多中心的双电子积分时效率很低，不利于大规模的数值计算，因此很快便在实际应用中被淘汰了。

高斯型轨道就是用高斯函数取代 Slater 函数作为电子径向分布函数的形式。其表达式为

$$R_{nl}^{GTO}(r) = \frac{2(2\alpha_{nl})^{\frac{3}{4}}}{\pi^{\frac{1}{4}}} \sqrt{\frac{2^l}{(2l+1)!!}} (\sqrt{2\alpha_{nl}}r)^l e^{-\alpha_{nl}r^2} \quad (6.47)$$

其中， α_{nl} 是可调参数， l 是角量子数。高斯函数其具有两个优异的积分性质，一是多个高斯型函数的乘积依然是高斯函数，二是高斯函数的积分非常容易计算。这两点保证了其在处理双电子积分时的高效性。但是高斯函数也存在着一个明显的缺点，那便是在接近原子核的位置（即 $r \rightarrow 0$ 时），波函数的径向分布与 Slater 型轨道差别较大，没有类似 Slater 型轨道的尖锐的峰结构（Slater 函数在 $r = 0$ 的位置不可导）。

为了弥补高斯型函数的缺点，我们引入收缩高斯型轨道（contracted Gaussian Type Orbital, cGTO）的概念。该方法使用 n 个高斯型轨道来拟合 Slater 函数，因此又可以表示为 STO- n G，这里 n 的常用选项是 3 或 6，即用 3 个或 6 个高斯型轨道来拟合 Slater 型轨道。这样做在一定程度上弥补了高斯函数和 Slater 函数在 $r \rightarrow 0$ 时函数分布的巨大差异。由于多个高斯函数的线性组合依旧是高斯型函数，因此该方案维持了对双电子积分的良好性质。STO-3G 基组是所有类型的基组中最小的一个，所以其计算精度很低。但是由于其极小的计算量，且对量子比特数量的需求最低，因此常出现在量子计算领域，利用其计算获得的结果常被作为基准数据来测试新算法或者实验的效果。

以氢气分子 H_2 为例，每个氢原子在 $1s$ 轨道上有一个电子。在使用 STO-3G 基组时，我们使用 3 个高斯型轨道拟合出一个 Slater 型轨道来表示氢原子的 $1s$ 轨道。一个氢分子由两个氢原子组成，考虑自旋后一共有四个自旋轨道。因此使用 STO-3G 基组的氢原子包含 4 个自旋轨道和 2 个电子。我们再以锂原子 Li 为例，其包含三个电子，因此需要使用 $\{1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ 共 5 个原子轨道描述，每个原子轨道用 3 个高斯型函数进行拟合。因此使用 STO-3G 基组的 Li 原子包含 5 个轨道 3 个电子。

粗略地讲，基组选取的越大，理论计算的结果精度越高。当基组中函数数量趋近于无穷时，将得到精确展开的波函数。在实际应用中，首先要解决的问题是如何增加基函数的数量来得到更准确的波函数。其中一种广泛使用的方案是劈裂基组 (split-valence basis sets)，又称 Pople 基组 (John Pople 是 1998 年诺贝尔化学奖得主)。这类基组可以用 $n-ijkG$ 符号来表示。符号的含义如下。每个内层电子的轨道用 n 个高斯型轨道进行拟合。每一个价层电子的轨道劈裂为两个或者三个轨道。如果劈裂成两个轨道，则第一个轨道由 i 个高斯型轨道进行拟合，第二个轨道则用 j 个高斯型轨道进行拟合，此时省略符号 k 。如果劈裂成三个轨道，则第三个轨道由 k 个高斯型轨道拟合而成。常见的劈裂基组有 4-31G, 6-31G, 6-311G 等。还是以 H_2 为例，氢原子其只有一个价电子在 $1s$ 轨道，没有内层电子。在使用 6-31G 基组时， $1s$ 轨道劈裂为两个轨道。在考虑自旋后， H_2 分子的轨道数量为 8 个，电子数 2 个。类似地，使用 6-311G 基组时， H_2 的自旋轨道数量变为 12 个。对于 Li 原子，如果使用 6-311G 基组，其内层电子轨道 $1s$ 使用 6 个高斯型轨道进行拟合。价电子轨道有 4 个为 $\{2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ ，每个轨道分裂为三个。因此，在使用 6-311G 基组并考虑自旋后，Li 原子有 13 个自旋轨道以及 3 个电子。

劈裂基组在处理两类问题时存在缺陷。一是电子云形变比较明显的系统，如共轭体系 (包含大 π 键的分子)。主要原因在于劈裂基组的径向分布是对称的，其对角向分布变化的描述能力不足。二是非键相互作用系统或阴离子系统。主要原因在于径向分布函数沿径向衰减过快。对于第一类缺陷，我们可以通过加入高轨道角动量形式的分布函数以增强其角向的表达

能力。对于第二类缺陷，则可以引入径向分布更广的弥散函数来弥补表达能力不足的缺陷。

接下来，我们将要介绍一类计算精度更高，同时计算复杂度也更大的基组，叫相关一致性基组 (Correlation-Consistent Polarized Valence $n\zeta$, cc-pVnZ)，又称 Dunning 基组。这里 n 是可调参数，常见 n 的取值为 $n = D, T, Q, \dots$ ，即 double, triple, quadruple 等，分别表示价层电子轨道分裂为两个，三个，4 个轨道。这种方法对内层电子的处理依然是非劈裂的。此外，该方法会引入以极化函数形式表示的高角动量量子数的非电子占据轨道来增强其对关联能的计算能力，这些空轨道的选取主要依赖于他们对关联能的贡献。

让我们继续以氢分子 H_2 为例，看看其在使用 cc-pVDZ (即 $n = 2$) 基组时，轨道的数量以及分布。氢原子没有内层电子，1s 轨道分裂为两个轨道 $\{1s, 1s'\}$ ，同时加入高角动量量子数的极化函数 $\{2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ 。注意，只有价键轨道需要劈裂，额外引入的极化函数不需要劈裂。因此，对于使用 cc-pVDZ 基组的氢分子，一共有 20 ($5 \times 2 \times 2$) 个自旋轨道。对于 Li 原子，在使用 cc-pVDZ 基组时，内层电子轨道有 1 个，即 $\{1s\}$ 。价电子轨道劈裂为两个，包括 $\{2s, 2s', 2p_x, 2p'_x, 2p_y, 2p'_y, 2p_z, 2p'_z\}$ 。高角动量的极化函数集合包括 $\{3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{zz}, 3d_{x^2-y^2}\}$ 。通过简单计算后可知，Li 原子一共有 28 个自旋轨道。

对于 cc-pVnZ 基组，随着 n 的增大，其所包含的基组可以更准确地近似分子波函数。然而，即使使用非常大的基组 (如 $n = 5$) 也很难精确地表示氮气 N_2 等分子的波函数分布。我们只能利用多个不同 n 值的相关一致性基组计算得到的基态能量外推来得到 $n \rightarrow \infty$ 时的结果。在很多时候，单纯地增加基组的数量也不一定能得到更好的结果。还需要同时考虑参数化波函数形式的改进。例如，对于 CCSD(T) 方法，使用 cc-pVQZ ($n = 4$) 基组将会得到高精度的结果。但是如果只是 Hartree-Fock 方法，使用 cc-pVQZ 基组并不会对结果有明显提升。最后，cc-pVnZ 基组也可以通过增加弥散函数来增强其在一些问题中径向分布的表达能力。

6.2 从量子计算到量子化学

在上一章节中，我们主要介绍了传统的计算化学方法特别是量子化学相关的理论。随之而来的问题是传统的电子结构计算方法在理论和实践上有没有什么限制，以及这些限制在经典计算框架下是否可以有效地处理。量子计算在其中可以起到什么角色，以及如何用量子计算机实现基本的电子结构计算。以上便是本章节主要介绍的内容。

6.2.1 量子计算对于量子化学的意义

现代计算化学推动了多个领域的创新与发展，其中最为主要的几个领域包括药物设计、工业催化以及材料计算等。为准确地模拟化学系统，科学家需要考虑体系固有的量子特性，这需要消耗大量的计算资源。尽管自计算机出现以来，计算化学领域一直保持着高速的发展，但是化学中的许多重要问题，如化学反应速率预测、药物分子与蛋白质结合能计算以及过渡金属配合物的结构预测等，至今仍面临着巨大的挑战。

具体到量子化学这个领域，底层的核心依然是强关联系统的电子结构计算。我们前面曾提到过 FCI 方法理论上可以精确地计算强关联系统。但是其所需要存储的电子组态随轨道数量的增长指数增加，因此无法在经典计算框架下求解。其他可以近似处理强关联系统的方法如 MCSCF 等也面临着类似的问题。

最典型的一类强关联系统是包含了大量过渡金属的体系。由于过渡金属在化学、生物以及物理对象中广泛存在，因此对其性质的精确计算具有重大的理论和实践意义。这里我们简单介绍几类与强关联计算相关的重要应用领域。

1. 催化过程：催化现象广泛存在于自然界以及工业领域，该方向也是化学领域最为关心的问题之一。对催化过程的模拟以及催化机理的研究依然存在大量的问题。目前如密度泛函方法随在该领域已广泛使用，但即使是对小分子吸附能等一些基本量的预测也并不可靠。并非所有此类问题都会具有强关联的特征，但即使利用比密度泛函精度更高的单参考态方法对

此类化学问题进行计算目前也具有挑战性。更不用说强关联效应起到重要作用的系统，如某些过渡金属氧化物催化剂或反应路径的中间几何结构的预测。

2. 光物理化学过程：很多重要现象如发光、视觉过程以及光捕捉等都与此相关。例如，在发光材料领域，研究材料（如有机发光二极管）的发光机理以及预测其发光性能具有重要的研究价值。对共轭有机分子的光化学过程的研究可以帮助理解自然界与光相互作用的形式。这类分子包括植物采光复合体中的类胡萝卜素和叶绿素，以及与视觉有关的视网膜色素。描述与光的相互作用并不纯粹是一个电子结构问题，因为它涉及量子态的含时动力学演化，量子化学问题则主要围绕基态和激发态的势能面以及环境对光谱的影响。由于所涉及系统的大小以及共轭激发态不同程度的单参考态或多参量态特征，这些问题目前都具有挑战性。

3. 生物分子活性位点：这类活性位点可能涉及多个过渡金属原子的耦合。典型的例子如放氧复合物中包含的四个锰离子，或固氮酶铁硫簇活性位点上的八个铁原子。它们展示了生物界复杂的多参考态量子化学问题。使用密度泛函或单参考态方法方法很难对此类相关问题给出正确的结果。特别是对于金属原子间自旋耦合与去局域化之间的相互作用，这类问题的解决需要强关联计算技术的发展。

4. 高温超导材料：高温超导材料最初于 1986 年被发现。其超导相图包括五个区域，其中的超导相以及费米液体相得到了较好的描述与处理。但是，其他相区的性质却出现了大量反常现象，无法在现有的固体理论框架下所解释。例如，赝能隙产生的物理机理、奇异金属相与弱相互作用金属不一致的行为、莫特绝缘体中元激发的微观描述等，至今仍不能在一个统一的框架下得到满意的解释，这也是解决高温超导问题的主要障碍。对于弱电子-电子相互作用，密度泛函方法还可以有效描述，但是涉及到强关联材料时，依旧需要引入类似多参考态的方法进行计算。

以上这些是传统计算手段难以处理的计算问题。量子计算的出现为这类问题的解决提供了新的技术手段。同时，量子化学与量子计算的结合也产生了一个新研究方向，即量子计算化学。量子计算化学的理论和计算平

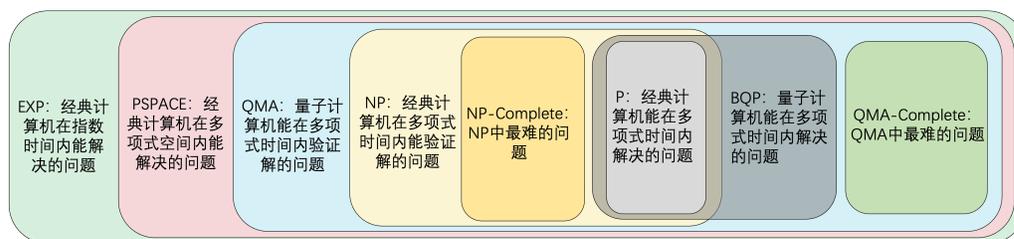


图 6.3: 不同复杂性类的逻辑关系示意图。

台都是基于量子力学原理设计的，这使得它在电子结构问题求解时具有天然的优势。大家普遍期望，量子计算化学可以在多项式时间内实现精确的电子结构计算以用于分子性质的准确预测。并被拿来解决上文所提到的这些研究领域，诸如生物固氮酶反应机理预测以及药物分子与配合物结合位点预测与结合能计算等。

虽然有了量子计算的帮助，但是解决以上的问题依旧并不轻松。为了在量子计算机上实现电子结构的计算我们还需要开发适用于量子计算机的算法，同时还需要把所研究的问题（如分子的基态能量计算）编码到量子线路上。此外，我们还需要分析我们所设计的方法是否真的可以超越经典计算。接下来让我从算法复杂度的角度来试图理解一下，如果使用量子计算处理电子结构问题都需要注意哪些方面。量子计算算法复杂度的分析是一个处于高速发展的领域，在此我们简要介绍一下现有的一些主要结论。

在计算复杂度领域最基本的一个概念是计算复杂性类。直观来讲，复杂性类是根据问题的计算难易程度对问题进行的分组，即根据解决问题的成本与被研究问题的大小之间的关系对问题进行分类。例如最常见的几个计算复杂性类如下。

1. **P (polynomial) 问题**: P 问题是那些可以被经典计算机在多项式时间内进行求解的问题。这里多项式时间的含义是，如果被研究对象的大小是 n ，那么计算时间 $f(n)$ 是一个关于 n 的多项式。这类问题由于计算时间相对较短，因此一般被认为是可解的。常见的 P 类问题有质数判断、线性规划等。

2. NP (nondeterministic polynomial) 问题: NP 问题是那些经典计算机不能确定是否可以在多项式时间内找到答案,但可以在多项式时间内验证答案是否正确的问题。常见的 NP 类问题有图同构等。

3. NP-Complete 问题: 有这样一类 NP 问题,所有的 NP 问题都可以约化成它。这里约化的含义如下。若可以用问题 A 的算法来解决问题 B,则我们就说问题 B 可以约化为问题 A。常见的 NP-Complete 题有旅行商问题、图着色问题等。

4. PSPACE (polynomial space) 问题: PSPACE 问题是那些可以用多项式空间复杂度的算法解决的问题。这里多项式空间的含义是,如果被研究对象的大小是 n ,那么存储空间 $f(n)$ 是一个关于 n 的多项式。这意味着,PSPACE 问题包含了所有可以通过合理内存来解决的问题。属于 PSPACE 的问题包括 $n \times n$ 盘上的有限制国际象棋等。

5. EXPTIME (exponential time) 问题: EXPTIME 问题是那些经典计算机需要指数时间才能求解的问题。属于 EXPTIME 问题包括 $n \times n$ 棋盘上的无限制国际象棋等。

6. BQP (bounded-error quantum polynomial time) 问题: BQP 是量子计算中一个重要的复杂类。它对应于经典计算复杂度中的 P 类,指那些可以在多项式时间内被量子计算机求解的问题。这类问题中最有名的就是处理整数分解的 Shor 算法。

7. QMA (quantum Merlin Arthur) 问题: QMA 也是量子计算中一个重要的复杂类。它对应于经典计算复杂度中的 NP 类,指那些可以在多项式时间内被量子计算机验证的问题。这类问题包括局部哈密顿量问题等。

8. QMA-Complete 问题: QMA-Complete 问题和 QMA 问题的关系,类似于 NP-Complete 问题与 NP 问题的关系。指那些在 QMA 类中无法被多项式时间算法解决,但可以通过多项式时间的量子计算机验证的问题。这类问题包括量子线路中的 identity check 问题等。

这些不同的复杂性类之间存在着包含关系,一个大致的结果如图6.3所示。这里之所以说是大致的结果,其原因在于某一些类之间的关系并不完全清楚。这其中最著名的当数 P 和 NP 是否等价的问题,即 $P \stackrel{?}{=} NP$ 。如果 P

问题和 NP 问题等价，则图中 P、NP 以及 NP-complete 三个集合将会重合。虽然 P 问题和 NP 问题的关系并未得到证明，但是大家普遍认为这两类应该不等价，因此我们这里画图时将其分开。

从图中可以为我们提供一些量子算法的研究线索。从实际应用角度考虑，只有多项式复杂度的算法才具有比较大的价值。因此，那些属于 BQP 集合但同时不属于 P 集合的问题对于量子计算是非常重要的，这类方法经典计算难以解决，但可以被量子计算有效处理。这类问题中最有名的是用来研究整数分解的 Shor 算法。Shor 算法的出现，使得理论上在经典计算框架下无法被破解的 RSA 加密技术在量子框架下可以被轻松解决。此外，还有一类对于量子计算非常重要的问题。那些在经典计算框架下是多项式复杂度，但是量子计算可以将其计算复杂度进一步降低的问题。例如，量子主值分析 (quantum principle component analysis, qPCA)、Grover 搜索算法等都属于这一类。此外，从图中可以看到，如果一个问题利用经典算法处理是 NP-Complete 的复杂度，则量子计算机也大概率无法有效解决。例如之前提到的旅行商 (traveling salesman) 问题就属于这一类。

理论学家对电子结构相关的计算复杂度问题进行了研究，并得到了一些有意义的结果。首先让我看一下，哪些问题属于 BQP 集合，即可以有效地用量子计算解决的问题。目前已证明，量子系统的酉时间演化、量子相位估计算法都属于 BQP 问题。此外，在含时密度泛函理论 (time dependent density functional theory, TD-DFT) 中，近似 Kohn-Sham 势也属于 BQP 问题。而像是三维伊辛模型的基态能量计算则属于 NP-Complete 问题，这意味着即使是量子计算机也有可能无法有效求解。一个很反直觉的例子是，Hartree-Fock 方法实际上也是 NP-Complete 问题。我们知道，对于一个化学分子，Hartree-Fock 方法的计算复杂度正比于 N^4 ，这里 N 是分子轨道数量。因此，Hartree-Fock 方法应该属于 P 问题。事实上， N^4 的结果依赖于很多的假设与限制。而计算复杂度需要考虑的是最坏情况下的结果。理论上还可以证明，在最一般的情况下，即使给被研究对象加上平移对称性的限制，Hartree-Fock 方法依旧是一个 NP-Complete 的问题。而类似寻找一般量子哈密顿量系统的基态则属于更加复杂的 QMA-Complete 问题，这其中比较有

名的是 Bose-Hubbard 模型的求解。这类问题属于 QMA-Complete，意味着在最糟糕的情况下即使量子计算也无能为力。然而对于具体问题，利用量子计算高效地找到其近似解也是有可能的，这类工作还在研究中。

6.2.2 费米子编码为比特

在这一小节中，我们主要关注的是在给定研究对象的二次量子化波函数以及哈密顿量后，如何将其编码到量子线路上，为后续的基态能量测量做好准备。这里的编码过程主要涉及两个问题，一是如何将电子占据数表象编码到量子比特上，二是如何把产生湮灭算符编码到量子比特上。以上两个问题解决了，任意分子的波函数与哈密顿量便都可以按照一套流程编码到量子线路上。对于占据数表象，其编码到比特上可以用以下符号表示。

$$|f_0, \dots, f_{M-2}, f_{M-1}\rangle \rightarrow |q_{N-1}, q_{N-2}, \dots, q_0\rangle \quad (6.48)$$

这里 $f_i, q_i \in \{0, 1\}$ 。左侧是电子的轨道占据态（参见二次量子化小节 6.1.2），右侧是编码后的比特表示。

这里有三点需要做一些额外的解释。第一点，分子自旋轨道的数量不一定等于编码后比特的数量，但是对于大多数的编码方案， $M = N$ ，或者 $M = N + 2$ 。第二点，这里自旋轨道是从左向右排序的，即从左向右编号依次为 $0, 1, 2, \dots$ 。而编码后的比特是从右向左排序的，即从左向右依编号次为 $N - 1, N - 2, N - 3, \dots$ 。这里自旋轨道的排序方向以及比特的排序方向都是人为规定的，我们也可以让两侧都是从左向右或者从右向左排序等等。如果我们使用了不同的排序方案，后续的编码公式也许需要做稍许修改。由于许多量子物理以及量子化学书中，占据数表象的排序是从左向右的，所以我们采取了相同的顺序。而在很多信息科学相关书籍中，比特是从右向左编号的，这里我们也采用了相同的顺序。第三点，多数物理书中占据数表象是从 1 开始编号的，而信息领域的书籍中，编号往往是从 0 开始的。我们这里为了后续方便，两侧都从 0 开始编号。

常用的编码方案有三种，Jordan-Wigner (JW) 变换、Parity 变换以及 Bravyi-Kitaev (BK) 变换。这三种编码的方式我们会逐一介绍。最直观的

编码手段是 Jordan-Wigner 变换, 该编码映射“类似”于单位映射, 即映射的两边相等。在该映射下 $M = N$ 。我们将用第 0 个比特存储第 0 个自旋轨道的电子占据态信息, 用第 1 个比特存储第 1 个自旋轨道的电子占据态信息, 以此类推, 第 $M - 1$ 个比特存储第 $M - 1$ 个自旋轨道的电子占据态信息。当第 i 个比特存储值为 0 时, 对应的自旋轨道没有电子占据。反之, 当第 i 个比特存储值为 1 时, 对应的自旋轨道被电子占据。

接下来, 让我们看一下在 Jordan-Wigner 变换下, 电子的产生湮灭算符如何映射成量子门。这里的主要思路是所构造的作用于比特的量子门操作应该保持费米子的交换反对易性质, 即公式 6.17。为了在比特上实现类似的操作, 我们把问题分解为两部分, 一是实现对单个比特的产生湮灭操作, 二是构造出可以实现公式 6.17 中存储相位信息的操作。根据单个比特产生湮灭操作所应该具有的性质 $Q^+|0\rangle = |1\rangle, Q^-|1\rangle = |0\rangle, Q^+|1\rangle = 0, Q^-|0\rangle = 0$, 算符 Q^+ 与 Q^- 可以直接构造如下

$$\begin{aligned} Q^+ &= |0\rangle\langle 1| = \frac{1}{2}(X - iY) \\ Q^- &= |0\rangle\langle 1| = \frac{1}{2}(X + iY) \end{aligned} \quad (6.49)$$

由于泡利 Z 矩阵作用到 $|1\rangle$ 态上会得到 -1 的相位, 公式 6.17 中提取相位信息的部分 $(-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} k_j}$ 可以通过泡利 Z 矩阵的直积态作用到量子比特上实现。在本小节以及后面小节中, 我们用 f_i 取代 k_i , 所以这里相位信息应该是 $(-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} f_j}$ 。在 Jordan-Wigner 变化下费米子的产生湮灭算符在比特空间被映射成如下形式

$$\begin{aligned} a_p^+ &\equiv Q_p^+ \otimes Z_{p-1} \otimes \cdots \otimes Z_0 \\ a_p &\equiv Q_p^- \otimes Z_{p-1} \otimes \cdots \otimes Z_0 \end{aligned} \quad (6.50)$$

可以看到, 在 Jordan-Wigner 变换下, 一个费米子的占据信息是存储在一个比特上的, 即占据信息的存储是局域化的。而宇称 (相位) 信息的存储则是非局域的。

对于 Parity 变换, 比特的第 p 位存储的信息是 $q_p = \sum_{i=0}^p f_i \pmod{2}$, 即前 $p+1$ 个轨道上总电子占据数的宇称 (奇偶性)。产生湮灭算符的映射相较

于 Jordan-Wigner 变换的情况要相对复杂一些。由于第 p 个比特存储的信息不再是轨道占据信息，因此对第 p 个轨道的产生湮灭效果不再对应 Q^\pm 对第 p 个比特的作用。此时，到底是用 Q^+ 还是 Q^- 作用于比特 p 其实依赖于第 $p-1$ 个比特存储的信息。如果第 $p-1$ 个比特存储的信息是 0，意味着前 $p-1$ 个轨道有偶数个电子。在第 p 个轨道产生一个电子，则表示第 p 个比特存储的信息是 $1+q_{p-1} = 1+0(\text{mod } 2) = 1$ 。所以，此时产生算符在 Parity 变化下仍然映射为 Q^+ 。反之，若前 $p-1$ 个轨道占据了奇数个电子，在第 p 个轨道产生一个电子，则表示第 p 个比特存储的信息是 $1+q_{p-1} = 1+1(\text{mod } 2) = 0$ 。所以，此时产生算符在 Parity 变化下映射为 Q^- 。对于湮灭算符的分析与产生算符相似，读者可以自行分析。综上，在 Parity 变换下，需要把 JW 变换中 Q^\pm 算子修正为如下形式

$$\begin{aligned} Q_p^+ &\rightarrow \mathcal{P}^+ = Q_p^+ \otimes |0\rangle\langle 0|_{p-1} - Q_p^- \otimes |1\rangle\langle 1|_{p-1} \\ Q_p^- &\rightarrow \mathcal{P}^- = Q_p^- \otimes |0\rangle\langle 0|_{p-1} - Q_p^+ \otimes |1\rangle\langle 1|_{p-1} \end{aligned} \quad (6.51)$$

另一方面，当第 p 个轨道的电子占据数从 0 变为 1，第 p 个比特之后所有比特存储的宇称都将增加 1，导致这些比特上的数值都将发生反转。通过简单计算，我们可以得到在 Parity 变化下，产生湮灭算符映射后的具体形式为

$$\begin{aligned} a_p^\dagger &\equiv (X_{p+1}^\leftarrow \otimes X_p \otimes Z_{p-1} - iX_{p+1}^\leftarrow \otimes Y_p) \\ a_p &\equiv (X_{p+1}^\leftarrow \otimes X_p \otimes Z_{p-1} + iX_{p+1}^\leftarrow \otimes Y_p) \end{aligned} \quad (6.52)$$

其中

$$X_p^\leftarrow \equiv X_{M-1} \otimes X_{M-2} \otimes \cdots \otimes X_{p+1} \otimes X_p \quad (6.53)$$

第三类编码方案 Bravyi-Kitaev (BK) 变换是一种结合了 Jordan-Wigner 变换与 Parity 变换的混合方案。对于指标 p ，当其为偶数时，在第 p 个比特上编码第 p 个轨道的电子占据态信息（即 $q_p = f_p$ ），此时与 Jordan-Wigner 变换一致。如果 p 是奇数，则在第 p 个比特上编码部分的宇称信息，即 $q_p = \sum_{j=1}^p \beta_{pj} f_j$ ，其中 $\beta_{pj} = 0, 1$ 。显然，如果对所有的 j ， β_{pj} 都等于 1，那

么该比特的编码就等价于 Parity 变换。然而奇数位置的编码比较复杂，这里 β_{pj} 的数值不总为 1。实际上， β 矩阵是通过迭代来定义的

$$\begin{aligned} \beta_1 &= [1] \\ \beta_{2^{x+1}} &= \begin{bmatrix} \beta_{2^x} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0}' & \beta_{2^x} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (6.54)$$

即 2^{x+1} 维的矩阵可以由 2^x 维矩阵得到。这里 $\mathbf{0}'$ 矩阵不同于所有元素都为 0 的 $\mathbf{0}$ 矩阵。该矩阵最后一排所有元素为 1，其他位置元素为 0，即

$$\mathbf{0}' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \quad (6.55)$$

通过以上的定义，我们可以把占据数表象编码为量子比特。Bravyi-Kitaev 变换把费米子的产生湮灭算符映射为比特运算的过程较为复杂。为理解这个映射的实施过程，我们首先要定义 4 个包含不同比特的集合，它们分别是：

1. 更新集合 (update set), $U(j)$: 当第 j 个轨道的占据态 f_j 发生改变时，除去第 j 个比特外，还需要更新信息的比特的集合。
2. 奇偶集合 (parity set), $P(j)$: 除去第 j 个比特外，可以决定宇称 $p_j = \sum_{i < j} f_i$ 数值的所有比特的集合。
3. 翻转集合 (flip set), $F(j)$: 用于决定第 j 个量子比特存储的数值是否等于第 j 个轨道占据数数值的比特的集合。
4. 余集合 (reminder set), $R(j)$: Bravyi-Kitaev 变换中，第 j 个比特存储的是的部分宇称信息，即只存储了 0 到 $j-1$ 个轨道中的部分宇称。因此，翻转集合是奇偶集合的子集， $R(j)$ 则定义为 $P(j) \setminus F(j)$ 。

接下来，我们会对这四个集合如何引入到 Bravyi-Kitaev 变换中做简要介绍。当 j 为偶数时， j 比特只存储轨道 j 的占据数信息。此时 $F(j)$ 为空集，因此产生湮灭算符的编码只会涉及到 $U(j)$ 和 $P(j)$ 两个集合，关系如

下

$$\begin{aligned} a_j^\dagger &= \frac{1}{2}(X_{U(j)} \otimes Q_j^+ \otimes Z_{P(j)}) \\ a_j &= \frac{1}{2}(X_{U(j)} \otimes Q_j^- \otimes Z_{P(j)}) \end{aligned} \quad (6.56)$$

这里 $Q_j^\pm \otimes Z_{P(j)}$ 部分类似于 Jordan-Wigner 公式6.50, 而 $X_{U(j)}$ 部分则类似于 Parity 公式6.53。

回想在 Parity 编码的方案中, 决定第 j 个比特上产生湮灭算子形式的轨道集合是 $P(j) = \{f_{j-1}, f_{j-2}, \dots, f_0\}$ 。另一方面, 第 j 个比特存储的信息是 $q_j = f_j + q_{j-1}$, 因此 $F(j)$ 集合只包含一个元素 $\{q_{j-1}\}$ 。这验证了余集合定义时用到的结论, 即 $F(j)$ 是 $P(j)$ 的子集。对于 Parity 变换, 我们只需要将 Jordan-Wigner 编码中的比特产生湮灭算符 \hat{Q}^\pm 替换为 $\mathcal{P}^\pm = Q_p^\pm \otimes |0\rangle\langle 0|_{p-1} - Q_p^\mp \otimes |1\rangle\langle 1|_{p-1}$ (公式6.51) 即可。

但是, 在 Bravyi-Kitaev 编码方案中, 当 j 是奇数时, 第 j 个比特存储的是 $F(j)$ 集合中的宇称信息, 它是 $P(j)$ 的子集。因此, 比特产生湮灭算符的形式与 Parity 变换相比需要进一步修改。在 Parity 变换中决定第 j 个比特的产生湮灭算符形式的就是第 $j-1$ 个比特存储的信息, 即公式6.51中的 $|0\rangle\langle 0|_{j-1}$ 以及 $|1\rangle\langle 1|_{j-1}$ 两部分。因此, 我们只需将 $|0\rangle\langle 0|_{j-1}$ 和 $|1\rangle\langle 1|_{j-1}$ 修改成更一般的形式便可以得到 Bravyi-Kitaev 编码下奇数位比特的产生湮灭算子形式。

$F(j)$ 集合中所有比特的宇称可以是奇数或偶数, 由此我们可以定义两个算符

$$\begin{aligned} E_{F(j)} &= \frac{1}{2}(1 + Z_{F(j)}) \\ O_{F(j)} &= \frac{1}{2}(1 - Z_{F(j)}) \end{aligned} \quad (6.57)$$

由定义可以发现, 当 $F(j)$ 对应的宇称为偶数时, $E_{F(j)} = 1, O_{F(j)} = 0$ 。当 $F(j)$ 对应的宇称为奇数时, $E_{F(j)} = 0, O_{F(j)} = 1$ 。类似于 Parity 变换中 $|0\rangle\langle 0|_{j-1}$ 和 $|1\rangle\langle 1|_{j-1}$ 的作用, 这两个算符读取的宇称信息决定了在 j 轨道产生一个电子时, j 比特对应的作用是 Q_j^+ 还是 Q_j^- 。因此, 我们可以得到 Bravyi-Kitaev

变化下比特的产生湮灭算子为

$$\begin{aligned}\Pi_j^+ &= Q_p^+ \otimes E_{F(j)} - Q_p^- \otimes O_{F(j)} \\ \Pi_j^- &= Q_p^- \otimes E_{F(j)} - Q_p^+ \otimes O_{F(j)}\end{aligned}\quad (6.58)$$

当费米子的产生湮灭算符作用于 j 轨道时, 在 Bravyi-Kitaev 变换下需要同时考虑其对 j 比特的产生湮灭作用 (Π_j^\pm), 对其他比特的信息更新 ($X_{U(j)}$) 以及对比特总相位的影响 ($Z_{P(j)}$)。因此, 费米子的产生湮灭算符将会分别编码为如下形式

$$\begin{aligned}a_j^\dagger &\equiv X_{U(j)} \otimes \Pi_j^+ \otimes Z_{P(j)} \\ &= X_{U(j)} \otimes (Q_p^+ \otimes E_{F(j)} - Q_p^- \otimes O_{F(j)}) \otimes Z_{P(j)} \\ &= \frac{1}{2} \left(X_{U(j)} \otimes (Q_p^+ \otimes 1 + Q_p^+ \otimes Z_{F(j)} - Q_p^- \otimes 1 + Q_p^- \otimes Z_{F(j)}) \otimes Z_{P(j)} \right) \\ &= \frac{1}{2} (X_{U(j)} \otimes X_j \otimes Z_{P(j)} - iX_{U(j)} \otimes Y_j \otimes Z_{R(j)}) \\ a_j &\equiv \frac{1}{2} (X_{U(j)} \otimes X_j \otimes Z_{P(j)} + iX_{U(j)} \otimes Y_j \otimes Z_{R(j)})\end{aligned}\quad (6.59)$$

至此, 我们已经得到了在 Bravyi-Kitaev 变化下, 费米子产生湮灭算符编码的一般形式。从公式可以看出, 只要知道了集合 $U(j)$ 、 $P(j)$ 以及 $F(j)$ 中的元素便可以实现编码。这三个集合中的元素可以通过一套统一的流程获得。

在 Bravyi-Kitaev 变换下, 把占据数表象 $|\mathbf{f}\rangle$ 编码到比特 $|\mathbf{q}\rangle$ 的矩阵是 β , 即 $|\mathbf{q}\rangle = \beta|\mathbf{f}\rangle$ 。由于 $q_j = \sum_i \beta_{ji} f_i$, 因此集合 $U(j)$ 就是 β 矩阵中第 j 列所有不为零矩阵元的行指标 i ($i \neq j$) 对应的比特。若记用于读取 $|\mathbf{f}\rangle$ 宇称信息的向量以及读取矩阵分别为 \mathbf{p} 以及 π (即 $\mathbf{p} = \pi|\mathbf{f}\rangle$), 则有 $\mathbf{p} = \pi\beta^{-1}|\mathbf{q}\rangle$ 。因此, 集合 $P(j)$ 就是矩阵 $\pi\beta^{-1}$ 中第 j 行所有不为零矩阵元的列指标 i ($i \neq j$) 对应的比特。通过关系式 $|\mathbf{f}\rangle = \beta^{-1}|\mathbf{q}\rangle$ 可知, 集合 $F(j)$ 就是矩阵 β^{-1} 中第 j 行所有不为零矩阵元的列指标 i ($i \neq j$) 对应的比特。以上我们便获得了编码 Bravyi-Kitaev 变换所需要的所有信息。

在最后部分, 我们简单介绍一下 Z_2 对称性技术。这个技术常被应用到 Parity 以及 Bravyi-Kitaev 变换中, 用以减少两个量子比特的使用。对于一个

有 $2N$ 个自旋轨道的分子, 轨道占据数表象可以表示为 $|f_0^\alpha, \dots, f_{N-1}^\alpha, f_0^\beta, \dots, f_{N-1}^\beta\rangle$, Jordan-Wigner 变换后为 $|q_{N-1}^\beta, \dots, q_0^\beta, q_{N-1}^\alpha, \dots, q_0^\alpha\rangle$ 。即我们先存储所有自旋向上的空间轨道, 再存储所有自旋向下的空间轨道。在 Parity 变换或 Bravyi-Kitaev 变换下, 第 $N-1$ 个比特以及第 $2N-2$ 个比特存储的信息分别为 $q_{N-1} = \sum_{i=0}^{N-1} f_i \pmod{2}$ 以及 $q_{2N-2} = \sum_{i=0}^{2N-2} f_i \pmod{2}$ 。在我们给定的轨道排列顺序下, 第 $N-1$ 位以及 $2N-2$ 位比特所存储的信息分别是所有自旋向上电子的宇称以及所有电子的宇称。由于分子的电子数以及自旋守恒, 所以这两个比特存储的信息在计算过程中不会发生改变。由此可知, 这两个位置只能作用单位矩阵 I 或者泡利矩阵 Z 。当作用矩阵为 I 时, 直接删除相应比特即可。当作用矩阵为 Z 时, 若作用完产生 -1 的相位, 则删除比特的同时还需要乘以 -1 。

6.3 量子计算化学理论实践: H_2 分子的计算

在前边的各个章节中, 我们已经把量子计算以及量子化学的基础理论进行了介绍。实现量子化学的计算, 可以使用不同的技术路径, 如前所述的量子相位估计, 变分量子算法以及该书中没有过多介绍的量子蒙特卡洛方法等。一些方法如量子相位估计, 虽然具有广泛的前景, 但是其对比特数量、量子线路的深度以及宽度的要求并不适用于当前的硬件发展, 而更适合未来基于量子纠错码的容错量子计算。在当前的实验中, 我们还无法有效地降低噪声对测量结果的影响。因此基于变分方案的量子-经典混合方法可以更有效地在当前的量子计算机上实践。

在本小节中, 我们将主要以 H_2 分子作为例子, 对变分量子本征求解器 (variational quantum eigensolver, VQE) 在求解电子结构问题时的技术框架进行详尽的介绍。如前所述, 为了实现电子结构的计算, 我们需要知道系统的哈密顿量、参数化的波函数以及选择基组。在这三部分中, 基组的选取和量子计算之间的关联相对较少。因此我们接下来会主要讨论哈密顿量以及波函数在量子计算具体问题中的处理。为了简单明了, 我们以使用的 STO-3G 基组的 H_2 分子为例, 详细说明如何一步一步在量子线路层面实现

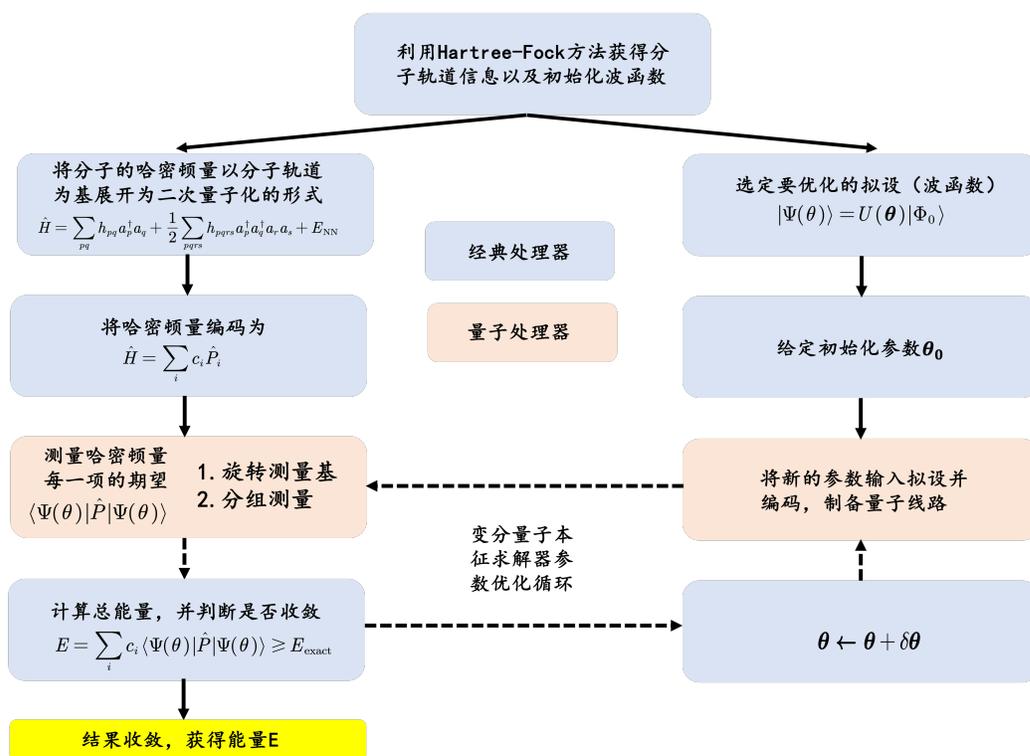
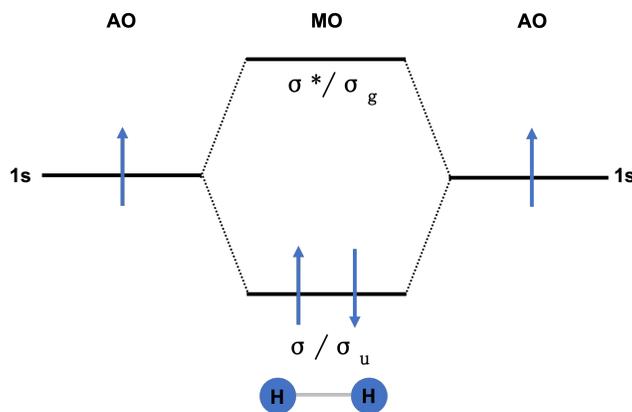


图 6.4: VQE 处理分子基态能量计算的流程图

其基态以及激发态的电子结构计算。

在图中6.4中, 我们对 VQE 计算分子基态能量的流程进行了说明。首先, 我们要在经典计算机上利用 Hartree-Fock 方法, 获得分子的所有空间自旋轨道信息以及其对应的单电子以及双电子积分。把二次量子化的分子哈密顿量以及参数化波函数在分子轨道下展开, 并将这两部分分别编码到量子线路上。VQE 中最核心的循环部分我们使用虚线箭头在图中标出。其核心步骤就是利用量子线路测量分子的能量期望, 利用分子的能量更新参数直至能量收敛。在接下来的小节, 我们将会对流程中的不同部分如哈密顿量的准备以及编码、波函数的编码以及量子线路的测量等进行进一步的分析。

图 6.5: 两个 H 原子形成 H₂ 分子的轨道示意图

6.3.1 使用 STO-3G 基组的 H₂ 分子哈密顿量

如前面章节所述，对于任意一个化学分子，其哈密顿量总可以表述为如下二次量子化形式

$$H = \sum_{p,q=1}^K h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s=1}^K h_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (6.60)$$

其中，指标 p 、 q 、 r 、 s 分别指代不同的分子轨道， h_{pq} 与 h_{pqrs} 则分别对应分子轨道的单电子与双电子积分，其具体形式如前文公式 6.30 所示。

对于具体的分子，当其中原子的基组确定后，便可以利用 Hartree-Fock 方法获得分子的所有分子轨道以及波函数信息。进一步，便可以获得在该组分子轨道下展开的分子哈密顿量。以下，我们以氢分子 H₂ 为例，考察其在 STO-3G 基组下的形式。如图 6.5 所示，对于使用 STO-3G 基组的氢原子，其具有一个 1s 空间轨道（或两个自旋空间轨道，即 $1s_\alpha$ 与 $1s_\beta$ ）。相应地，氢分子则具有 4 个自旋空间轨道，根据对称性可以将其标记为 $\sigma_g, \sigma_{\bar{g}}, \sigma_u, \sigma_{\bar{u}}$ 。这里 g (gerade), u (ungerade) 分别对应具有空间对称性或反对称性且电子自旋向上的分子轨道， \bar{g}, \bar{u} 则分别对应具有空间对称性或反对称性且电子自旋向下的分子轨道。分子的二次量子化哈密顿量中包含单电子以及双电子积分项，即 h_{pq} 与 h_{pqrs} 。

此处, 我们首先处理单电子积分部分。对于使用 STO-3G 基组的 H_2 分子, 单电子算符 $\hat{h}_1 = (-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|})$ 在不同轨道下的积分 h_{pq} 一共包含 16 项 (p, q 分别取四个空间自旋轨道中的一个), 可以使用 4×4 矩阵表示为

$$\mathbf{H}_{\text{core}} = \begin{bmatrix} \langle \sigma_g | \hat{h}_1 | \sigma_g \rangle & \langle \sigma_g | \hat{h}_1 | \sigma_u \rangle & \langle \sigma_g | \hat{h}_1 | \sigma_{\bar{g}} \rangle & \langle \sigma_g | \hat{h}_1 | \sigma_{\bar{u}} \rangle \\ \langle \sigma_u | \hat{h}_1 | \sigma_g \rangle & \langle \sigma_u | \hat{h}_1 | \sigma_u \rangle & \langle \sigma_u | \hat{h}_1 | \sigma_{\bar{g}} \rangle & \langle \sigma_u | \hat{h}_1 | \sigma_{\bar{u}} \rangle \\ \langle \sigma_{\bar{g}} | \hat{h}_1 | \sigma_g \rangle & \langle \sigma_{\bar{g}} | \hat{h}_1 | \sigma_u \rangle & \langle \sigma_{\bar{g}} | \hat{h}_1 | \sigma_{\bar{g}} \rangle & \langle \sigma_{\bar{g}} | \hat{h}_1 | \sigma_{\bar{u}} \rangle \\ \langle \sigma_{\bar{u}} | \hat{h}_1 | \sigma_g \rangle & \langle \sigma_{\bar{u}} | \hat{h}_1 | \sigma_u \rangle & \langle \sigma_{\bar{u}} | \hat{h}_1 | \sigma_{\bar{g}} \rangle & \langle \sigma_{\bar{u}} | \hat{h}_1 | \sigma_{\bar{u}} \rangle \end{bmatrix} \quad (6.61)$$

由前文可知, 对于任意两个自旋分子轨道, 其一般形式可表示为 $\chi_p = \phi_p(\mathbf{r})\kappa_p(\omega)$ 与 $\chi_q = \phi_q(\mathbf{r})\kappa_q(\omega)$ 。其中, κ 代表自旋部分的波函数, 可取 α (自旋向上) 或 β (自旋向下)。则单电子积分 h_{pq} (6.30) 可分解为关于空间函数积分以及自旋函数积分的两部分, 如下所示

$$h_{pq} = \int d\mathbf{x} \phi_p^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} \right) \phi_q(\mathbf{x}) \int d\omega \kappa_p^*(\omega) \kappa_q(\omega) \quad (6.62)$$

且自旋部分要满足以下归一化条件

$$\begin{aligned} \int d\omega \alpha_p^*(\omega) \alpha_q(\omega) &= \int d\omega \beta_p^*(\omega) \beta_q(\omega) = 1 \\ \int d\omega \alpha_p^*(\omega) \beta_q(\omega) &= \int d\omega \beta_p^*(\omega) \alpha_q(\omega) = 0 \end{aligned} \quad (6.63)$$

对于使用 STO-3G 基组的 H_2 分子, 自旋归一化条件使 \mathbf{H}_{core} 矩阵简化为

$$\mathbf{H}_{\text{core}} = \begin{bmatrix} h_{gg} & h_{gu} & 0 & 0 \\ h_{gu} & h_{uu} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h_{g\bar{g}} & h_{g\bar{u}} \\ 0 & 0 & h_{g\bar{u}} & h_{u\bar{u}} \end{bmatrix} \quad (6.64)$$

此处, 矩阵元只包含空间轨道部分的积分。因此, 对于氢分子, 其哈密顿量中与单电子积分相关的部分可以表示如下

$$\begin{aligned} H_1 = & h_{gg}(a_g^\dagger a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}}) + h_{uu}(a_u^\dagger a_u + a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}}) \\ & + h_{gu}(a_g^\dagger a_u + a_u^\dagger a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} + a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}}) \end{aligned} \quad (6.65)$$

进一步，由于分子轨道 σ_g 与 σ_u 具有相反的中心对称性，因此积分 h_{gu} 等于 0。所以对于 H_2 分子，单电子积分最终简化为

$$H_1 = h_{gg}(a_g^\dagger a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}}) + h_{uu}(a_u^\dagger a_u + a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}}) \quad (6.66)$$

对于双电子积分相关项的处理要稍微复杂一些。在文献中，其有三种等价的表示方式，即

$$\begin{aligned} H_2 &= \frac{1}{2} \sum_{pqrs} h_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \\ &= \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \\ &= \frac{1}{2} \sum_{pqrs} [pr|qs] a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \end{aligned} \quad (6.67)$$

后续，我们将使用化学家符号（即 $[pr|qs]$ ），该表示主要的优势是其把空间坐标相同的轨道放在了一起，方便比较。在该表示下，双电子积分项分解为自旋与空间部分

$$\begin{aligned} [pr|qs] &= \int d\omega_1 \kappa_p^*(\omega_1) \kappa_r(\omega_1) \int d\omega_2 \kappa_q^*(\omega_2) \kappa_s(\omega_2) \\ &\quad \times \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{\phi_p^*(\mathbf{x}_1) \phi_q^*(\mathbf{x}_2) \phi_r(\mathbf{x}_1) \phi_s(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \end{aligned} \quad (6.68)$$

为使 $[pq|rs]$ 非零，指标对 (p,r) 以及 (q,s) 所对应的分子轨道需要分别具有相同的自旋。因此，所有非零积分可以分为以下两类，即 p,q,r,s 同时具有相同的自旋或者 (p,r) 与 (q,s) 具有相反的自旋。对于第一种情况，一共存在 16 种可能的组合形式，即

$$\begin{aligned} &h_{gggg}, h_{gguu}, h_{uugg}, h_{uuuu} \\ &h_{\bar{g}\bar{g}\bar{g}\bar{g}}, h_{\bar{g}\bar{g}\bar{u}\bar{u}}, h_{\bar{u}\bar{u}\bar{g}\bar{g}}, h_{\bar{u}\bar{u}\bar{u}\bar{u}} \\ &h_{gugu}, h_{guug}, h_{uggu}, h_{ugug} \\ &h_{\bar{g}\bar{u}\bar{g}\bar{u}}, h_{\bar{g}\bar{u}\bar{u}\bar{g}}, h_{\bar{u}\bar{g}\bar{g}\bar{u}}, h_{\bar{u}\bar{g}\bar{u}\bar{g}} \end{aligned} \quad (6.69)$$

对应的产生湮灭算符串分别如下

$$\begin{aligned}
& a_g^\dagger a_g^\dagger a_g a_g, a_g^\dagger a_g^\dagger a_u a_u, a_u^\dagger a_u^\dagger a_g a_g, a_u^\dagger a_u^\dagger a_u a_u \\
& a_g^\dagger a_g^\dagger a_{\bar{g}} a_{\bar{g}}, a_g^\dagger a_g^\dagger a_{\bar{u}} a_{\bar{u}}, a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} a_{\bar{g}}, a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_{\bar{u}} \\
& a_g^\dagger a_u^\dagger a_u a_g, a_g^\dagger a_u^\dagger a_g a_u, a_u^\dagger a_g^\dagger a_u a_g, a_u^\dagger a_g^\dagger a_g a_u \\
& a_g^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_{\bar{g}}, a_g^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} a_{\bar{u}}, a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} a_{\bar{g}}, a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} a_{\bar{u}}
\end{aligned} \tag{6.70}$$

对于费米子, 相同产生湮灭算符作用同一个态两次其结果为 0 (即 $a_p a_p = a_p^\dagger a_p^\dagger = 0$), 所以只需要考虑后 8 项的贡献。合并同类项后, p, r, q, s 具有相同自旋的部分的哈密顿量如下

$$\begin{aligned}
H_2^1 &= (h_{gu gu} - h_{gu ug}) a_g^\dagger a_u^\dagger a_u a_g + (h_{\bar{g}\bar{u}\bar{g}\bar{u}} - h_{\bar{g}\bar{u}\bar{u}\bar{g}}) a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_{\bar{g}} \\
&= (h_{gu gu} - h_{gu ug}) (a_g^\dagger a_u^\dagger a_u a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_{\bar{g}}) \\
&= \langle gu || ug \rangle (a_g^\dagger a_u^\dagger a_u a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_{\bar{g}})
\end{aligned} \tag{6.71}$$

第二种使双电子积分不为零情况要求指标对 (p, r) 与 (q, s) 具有相反的自旋。为方便考虑, 一般使用 $a_p^\dagger a_r a_q^\dagger a_s$ 代替 $a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r$ 顺序。类似第一种情形, 这里一共存在 16 种组合, 可以分解为两类

$$a_p^\dagger a_r = \begin{cases} a_g^\dagger a_g \\ a_g^\dagger a_u \\ a_u^\dagger a_g \\ a_u^\dagger a_u \end{cases} \quad a_q^\dagger a_s = \begin{cases} a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} \\ a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} \\ a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} \\ a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} \end{cases} \quad \text{or} \quad a_p^\dagger a_r = \begin{cases} a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} \\ a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} \\ a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} \\ a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} \end{cases} \quad a_q^\dagger a_s = \begin{cases} a_g^\dagger a_g \\ a_g^\dagger a_u \\ a_u^\dagger a_g \\ a_u^\dagger a_u \end{cases} \tag{6.72}$$

相应地，这一部分的哈密顿量可以写为

$$\begin{aligned}
H_2^2 = & [gg|\bar{g}\bar{g}] a_g^\dagger a_g a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} + [gg|\bar{g}\bar{u}] a_g^\dagger a_g a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} \\
& + [gg|\bar{u}\bar{g}] a_g^\dagger a_g a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} + [gg|\bar{u}\bar{u}] a_g^\dagger a_g a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} \\
& + [gu|\bar{g}\bar{g}] a_g^\dagger a_u a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} + [gu|\bar{g}\bar{u}] a_g^\dagger a_u a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} \\
& + [gu|\bar{u}\bar{g}] a_g^\dagger a_u a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} + [gu|\bar{u}\bar{u}] a_g^\dagger a_u a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} \\
& + [ug|\bar{g}\bar{g}] a_u^\dagger a_g a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} + [ug|\bar{g}\bar{u}] a_u^\dagger a_g a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} \\
& + [ug|\bar{u}\bar{g}] a_u^\dagger a_g a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} + [ug|\bar{u}\bar{u}] a_u^\dagger a_g a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} \\
& + [uu|\bar{g}\bar{g}] a_u^\dagger a_u a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} + [uu|\bar{g}\bar{u}] a_u^\dagger a_u a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} \\
& + [uu|\bar{u}\bar{g}] a_u^\dagger a_u a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} + [uu|\bar{u}\bar{u}] a_u^\dagger a_u a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} \quad (6.73)
\end{aligned}$$

由于氢分子的 g 轨道和 u 轨道分别具有中心对称性与反对称性。所以，对于双电子积分 $[pr|qs]$ ，当 p, r, q, s 中有奇数个 g 或者 u 轨道时积分为 0。因此，以上哈密顿量可以化简为

$$\begin{aligned}
H_2^2 = & [gg|\bar{g}\bar{g}] a_g^\dagger a_g a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} + [gg|\bar{u}\bar{u}] a_g^\dagger a_g a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} \\
& + [gu|\bar{g}\bar{u}] a_g^\dagger a_u a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} + [gu|\bar{u}\bar{g}] a_g^\dagger a_u a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} \\
& + [ug|\bar{g}\bar{u}] a_u^\dagger a_g a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} + [ug|\bar{u}\bar{g}] a_u^\dagger a_g a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} \\
& + [uu|\bar{g}\bar{g}] a_u^\dagger a_u a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} + [uu|\bar{u}\bar{u}] a_u^\dagger a_u a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} \quad (6.74)
\end{aligned}$$

进一步，通过简单计算可以证明当波函数为实函数时，有以下等式

$$\begin{aligned}
[gg|\bar{u}\bar{u}] &= [uu|\bar{g}\bar{g}] \\
[gu|\bar{g}\bar{u}] &= [gu|\bar{u}\bar{g}] = [ug|\bar{g}\bar{u}] = [ug|\bar{u}\bar{g}] \quad (6.75)
\end{aligned}$$

因此，公式(6.74)最终化简为如下形式

$$\begin{aligned}
H_2^2 = & [gg|gg] a_g^\dagger a_g a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} + [gg|uu] (a_g^\dagger a_g a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} + a_u^\dagger a_u a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}}) + [uu|uu] a_u^\dagger a_u a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} \\
& + [gu|gu] (a_g^\dagger a_u a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} + a_g^\dagger a_u a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} + a_u^\dagger a_g a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} + a_u^\dagger a_g a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}}) \\
= & h_{gggg} a_g^\dagger a_g a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} a_g + h_{gugu} (a_g^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_u^\dagger a_u a_{\bar{g}}) + h_{uuuu} a_u^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_u \\
& + h_{gguu} (a_g^\dagger a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} a_u + a_g^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} a_u + a_u^\dagger a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} a_g + a_u^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} a_g) \quad (6.76)
\end{aligned}$$

重新调整三部分积分 H_1, H_2^1, H_2^2 的顺序, 并带入公式(6.29), 得到基于 STO-3G 基组的 H_2 分子的表达式

$$\begin{aligned}
H &= H_1 + H_2^1 + H_2^2 \\
&= h_{gg}(a_g^\dagger a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}}) + h_{uu}(a_u^\dagger a_u + a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}}) + (h_{gugu} - h_{guug})(a_g^\dagger a_u^\dagger a_u a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_{\bar{g}}) \\
&+ h_{gggg} a_g^\dagger a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} a_g + h_{gugu}(a_g^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_u^\dagger a_u a_{\bar{g}}) + h_{uuuu} a_u^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_u \\
&+ h_{gguu}(a_g^\dagger a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} a_u + a_{\bar{g}}^\dagger a_u^\dagger a_{\bar{g}} a_u + a_u^\dagger a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} a_g + a_{\bar{u}}^\dagger a_u^\dagger a_{\bar{g}} a_g) \\
&= h_{gg}(a_g^\dagger a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}}) + h_{uu}(a_u^\dagger a_u + a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}}) + h_{gggg} a_g^\dagger a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} a_g + h_{uuuu} a_u^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_u \\
&+ h_{gugu}(a_g^\dagger a_u^\dagger a_u a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_{\bar{g}} + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_u^\dagger a_u a_{\bar{g}}) \quad (6.77) \\
&+ h_{gguu}(a_g^\dagger a_u^\dagger a_g a_u + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} a_{\bar{u}} + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_u + a_{\bar{g}}^\dagger a_u^\dagger a_{\bar{g}} a_u + a_u^\dagger a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} a_g + a_{\bar{u}}^\dagger a_u^\dagger a_{\bar{g}} a_g)
\end{aligned}$$

以化学家符号表示则为

$$\begin{aligned}
H &= h_{gg}(a_g^\dagger a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}}) + h_{uu}(a_u^\dagger a_u + a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}}) + [gg|gg] a_g^\dagger a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{g}} a_g + [uu|uu] a_u^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_u \\
&+ [gg|uu](a_g^\dagger a_u^\dagger a_u a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_{\bar{g}} + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_g + a_{\bar{g}}^\dagger a_u^\dagger a_u a_{\bar{g}}) \quad (6.78) \\
&+ [gu|gu](a_g^\dagger a_u^\dagger a_g a_u + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{g}} a_{\bar{u}} + a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}}^\dagger a_{\bar{u}} a_u + a_{\bar{g}}^\dagger a_u^\dagger a_{\bar{g}} a_u + a_u^\dagger a_{\bar{g}}^\dagger a_{\bar{u}} a_g + a_{\bar{u}}^\dagger a_u^\dagger a_{\bar{g}} a_g)
\end{aligned}$$

以上便是考虑自旋以及空间对称性后使用 STO-3G 基组的 H_2 分子哈密顿量的二次量子化表达式。

6.3.2 H_2 分子波函数的二次量子化

在上一小节中, 我们已经获得了基于 STO-3G 基组的 H_2 分子哈密顿量(6.79)的二次量子化形式。对于双电子系统 (如使用 STO-3G 基组的 H_2 分子或 HeH^+ 离子等), 其基态波函数所处的状态空间如下

$$V = \{|\sigma_g \sigma_{\bar{g}}\rangle, |\sigma_u \sigma_{\bar{u}}\rangle, |\sigma_g \sigma_{\bar{u}}\rangle, |\sigma_u \sigma_{\bar{g}}\rangle\} \quad (6.79)$$

由于 H_2 分子是中心对称的, 其波函数 $|\psi_{H_2}\rangle$ 所处的状态空间为 V 的子空间

$$V_g = \{|\sigma_g \sigma_{\bar{g}}\rangle, |\sigma_u \sigma_{\bar{u}}\rangle\} \quad (6.80)$$

利用比特存储轨道的占据信息可以从左向右或者从右向左存储，以下我们选择从右向左存储轨道的占据信息。轨道的电子占据信息常以两种顺序进行存储，如下

$$|f_{\bar{\sigma}_u}, f_{\sigma_u}, f_{\bar{\sigma}_g}, f_{\sigma_g}\rangle \quad \text{or} \quad |f_{\bar{\sigma}_u}, f_{\bar{\sigma}_g}, f_{\sigma_u}, f_{\sigma_g}\rangle \quad (6.81)$$

这里，电子占据轨道时对应于 $f = 1$ ，电子未占据轨道时对应于 $f = 0$ 。左边的方案先存储低能级的轨道再存储高能级的轨道，右边的方案则是先存储自旋向上的轨道再存储自旋向下的轨道。

在图6.5中，氢分子的双电子占据低能量的 σ 轨道，对应于 Hartree-Fock 方法的解。按照上述两种编码顺序，该电子构象可以分别编码为 $|0011\rangle$ 或 $|0101\rangle$ 。为了方便后续演示利用 Z_2 对称性来减少所使用比特的数量，这里我们采取第二种编码顺序 $|f_{\bar{\sigma}_u}, f_{\bar{\sigma}_g}, f_{\sigma_u}, f_{\sigma_g}\rangle$ 。由于我们已知氢分子轨道的空间与自旋对称性，因此在编码成比特时，用下角标指明了每个轨道的特征。在更一般问题的编码中，我们可以简单地用角标 $0, 1, 2, \dots$ 来标定每一个比特。所以， $|f_{\bar{\sigma}_u}, f_{\bar{\sigma}_g}, f_{\sigma_u}, f_{\sigma_g}\rangle$ 也可以简写为 $|f_3, f_2, f_1, f_0\rangle$ 。在本章节中，我们选取 UCCSD 拟设作为参数化波函数的形式来演示如何将其编码到量子线路上，其定义在前面章节已给出，为

$$\begin{aligned} U(\theta) &= e^{(T_1 - T_1^\dagger) + (T_2 - T_2^\dagger)} \\ T_1 &= \sum_{\substack{i \in \text{vir} \\ a \in \text{occ}}} \theta_j^i a_j^\dagger a_i \\ T_2 &= \sum_{\substack{i, j \in \text{vir} \\ k, l \in \text{occ}}} \theta_{kl}^{ij} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \end{aligned} \quad (6.82)$$

这里， vir 是 Hartree-Fock 态下未被电子占据的轨道的集合， occ 则是被电子占据的轨道的集合。对于使用了 STO-3G 基组的氢分子，一阶与二阶激发算符的组合如下

$$\begin{aligned} T_1 - T_1^\dagger &= \{a_1^\dagger a_0 - a_0^\dagger a_1, a_3^\dagger a_2 - a_2^\dagger a_3\} \\ T_2 - T_2^\dagger &= \{a_3^\dagger a_1^\dagger a_2 a_0 - a_0^\dagger a_2^\dagger a_1 a_3\} \end{aligned} \quad (6.83)$$

这里，电子激发时考虑了自旋匹配，即自旋向上（下）的电子激发到新的轨道后自旋依旧向上（下）。氢分子的 UCCSD 算符可表示为

$$U(\theta) = e^{\theta_0^1(a_1^\dagger a_0 - a_0^\dagger a_1) + \theta_2^3(a_3^\dagger a_2 - a_2^\dagger a_3) + \theta_{20}^{31}(a_3^\dagger a_1^\dagger a_0 a_2 - a_2^\dagger a_0^\dagger a_1 a_3)} \quad (6.84)$$

利用 Trotter 分解，则可将其近似为

$$U(\theta) = e^{\theta_0^1(a_1^\dagger a_0 - a_0^\dagger a_1)} e^{\theta_2^3(a_3^\dagger a_2 - a_2^\dagger a_3)} e^{\theta_{20}^{31}(a_3^\dagger a_1^\dagger a_0 a_2 - a_2^\dagger a_0^\dagger a_1 a_3)} \quad (6.85)$$

对于本例子，单激发算符部分正好对应轨道旋转，因此可以省略。所以，氢分子的 UCCSD 算符仅需要考虑双激发项，即

$$U(\theta) = e^{\theta_{20}^{31}(a_3^\dagger a_1^\dagger a_0 a_2 - a_2^\dagger a_0^\dagger a_1 a_3)} \quad (6.86)$$

到此为止，我们已经把氢分子的哈密顿量以及参数化拟设用二次量子化的形式表示出来，接下来便是将这两部分编码为量子线路。

由于双电子系统使用四个比特的存储空间，因此只需要使用四维的 Bravyi-Kitaev 变换矩阵对算法进行映射。为了获得奇偶集合，更新集合，翻转集合所需要的三个变换矩阵分别命名为 π ， β ， β^{-1} ，则

6.3.3 基于 Bravyi-Kitaev 编码的 H_2 分子

正如图 6.4 中 VQE 计算的流程所示，为了在量子线路上实现分子基态能量的计算，需要把哈密顿算符 \hat{H} 以及分子参数化波函数（此处为 UCCSD 算符 $\hat{U}(\theta)$ ）编码为不同的量子门。如前面章节所述，把产生湮灭算符映射为泡利矩阵的方式有很多。后续，我们将使用 Bravyi-Kitaev (BK) 变换作为例子，来演示编码的整个过程。

对于 Bravyi-Kitaev 变换，其产生湮灭算符的映射关系如下

$$\begin{aligned} a_j^\dagger &= \begin{cases} \frac{1}{2}(X_{U(j)} \otimes X_j \otimes Z_{P(j)} - iX_{U(j)} \otimes Y_j \otimes Z_{P(j)}) & j \text{ 为偶数} \\ \frac{1}{2}(X_{U(j)} \otimes X_j \otimes Z_{P(j)} - iX_{U(j)} \otimes Y_j \otimes Z_{R(j)}) & j \text{ 为奇数} \end{cases} \\ a_j &= \begin{cases} \frac{1}{2}(X_{U(j)} \otimes X_j \otimes Z_{P(j)} + iX_{U(j)} \otimes Y_j \otimes Z_{P(j)}) & j \text{ 为偶数} \\ \frac{1}{2}(X_{U(j)} \otimes X_j \otimes Z_{P(j)} + iX_{U(j)} \otimes Y_j \otimes Z_{R(j)}) & j \text{ 为奇数} \end{cases} \end{aligned} \quad (6.87)$$

其中, $P(j)$ 是奇偶 (parity) 集合, $U(j)$ 是更新 (update) 集合, $F(j)$ 是翻转 (flip) 集合, $R(j)$ 是剩余 (reminder) 集合, 定义为 $R(j) \equiv P(j) \setminus F(j)$ 。

在费米子的编码章节, 我们已经介绍过 Bravyi-Kitaev 编码的理论背景, 如有需要可以返回复习一下。这里, 我们主要针对 H_2 分子, 给出具体的实施过程。为了对哈密顿量以及波函数进行编码, 我们需要知道奇偶集合、更新集合以及翻转集合的具体形式。这可以通过以下三个变换矩阵获得, 即

$$\pi = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \beta^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (6.88)$$

通过简单的计算可知奇偶集合、更新集合以及翻转集合的具体形式, 总结如下。

$$\begin{aligned} P(0) &= \emptyset & P(1) &= \{0\} & P(2) &= \{1\} & P(3) &= \{1, 2\} \\ U(0) &= \{1, 3\} & U(1) &= \{3\} & U(2) &= \{3\} & U(3) &= \emptyset \\ F(0) &= \emptyset & F(1) &= \{0\} & F(2) &= \emptyset & F(3) &= \{1, 2\} \end{aligned} \quad (6.89)$$

把上述集合带入产生湮灭算符的表达式(6.87)中, 可以得到不同产生湮灭算

符经 Bravyi-Kitaev 变换后的形式

$$\begin{aligned}
 a_0^\dagger &= \frac{1}{2}X_3X_1X_0 - \frac{1}{2}iX_3X_1Y_0 \\
 a_0 &= \frac{1}{2}X_3X_1X_0 + \frac{1}{2}iX_3X_1Y_0 \\
 a_1^\dagger &= \frac{1}{2}X_3X_1Z_0 - \frac{1}{2}iX_3Y_1 \\
 a_1 &= \frac{1}{2}X_3X_1Z_0 + \frac{1}{2}iX_3Y_1 \\
 a_2^\dagger &= \frac{1}{2}X_3X_2Z_1 - \frac{1}{2}iX_3Y_2Z_1 \\
 a_2 &= \frac{1}{2}X_3X_2Z_0 + \frac{1}{2}iX_3Y_2Z_1 \\
 a_3^\dagger &= \frac{1}{2}X_3Z_2Z_1 - \frac{1}{2}iY_3 \\
 a_3 &= \frac{1}{2}X_3Z_2Z_1 + \frac{1}{2}iY_3.
 \end{aligned} \tag{6.90}$$

为方便计算, 我们可以假设

$$\begin{aligned}
 a_i^\dagger &= a - b \text{ or } x - y & a_i &= a + b \text{ or } x + y \\
 a_j^\dagger &= c - d \text{ or } m - n & a_j &= c + d \text{ or } m + n
 \end{aligned} \tag{6.91}$$

其中

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{1}{2}X_3Z_2Z_1 & b &= \frac{1}{2}iY_3 \\
 c &= \frac{1}{2}X_3X_1Z_0 & d &= \frac{1}{2}iX_3Y_1 \\
 x &= \frac{1}{2}X_3X_2Z_1 & y &= \frac{1}{2}iX_3Y_2Z_1 \\
 m &= \frac{1}{2}X_3X_1X_0 & n &= \frac{1}{2}iX_3X_1Y_0.
 \end{aligned} \tag{6.92}$$

这样便有

$$\begin{aligned}
 a_i^\dagger a_j^\dagger &= ac - ad - bc + bd \text{ or } xm - xn - ym - yn \\
 a_j a_i &= -ac - ad - bc - bd \text{ or } -xm - xn - ym - yn \\
 a_i^\dagger a_j &= ac + ad - bc - bd
 \end{aligned} \tag{6.93}$$

进一步可以计算 $a_3^\dagger a_1^\dagger a_0 a_2 - a_2^\dagger a_0^\dagger a_1 a_3$ 得到

$$\begin{aligned}
 & a_3^\dagger a_1^\dagger a_0 a_2 - a_2^\dagger a_0^\dagger a_1 a_3 \\
 = & (a_3^\dagger a_1^\dagger)(a_0 a_2) - (a_1 a_3)(a_2^\dagger a_0^\dagger) \\
 = & (ac - ad - bc + bd)(-xm - xn - ym - yn) \\
 & + (-ac - ad - bc - bd)(xm - xn - ym + yn) \\
 = & 2(-acxn - acym + adxm + adyn \\
 & ++ bcxm + bcyn - bdxn - bdym)
 \end{aligned} \tag{6.94}$$

把(6.92)式代入上式, 可得

$$\begin{aligned}
 & a_3^\dagger a_1^\dagger a_0 a_2 - a_2^\dagger a_0^\dagger a_1 a_3 \\
 = & \frac{1}{8} [i(iY_2)(-iX_0) + i(-iX_2)(iY_0) + i(iY_2)(iZ_1)X_0 - i(-iX_2)(iZ_1)Y_0 \\
 & + iZ_3X_2(iZ_1)(iY_0) - iZ_3Y_2(iZ_1)(-iX_0) + iZ_3X_2Y_0 + iZ_3Y_2X_0] \\
 = & \frac{1}{8} [iY_2X_0 + iX_2Y_0 - iY_2Z_1X_0 - iX_2Z_1Y_0 \\
 & - iZ_3X_2Z_1Y_0 - iZ_3Y_2Z_1X_0 + iZ_3X_2Y_0 + iZ_3Y_2X_0]
 \end{aligned} \tag{6.95}$$

我们使用了 $|f_{\bar{\sigma}_u}, f_{\bar{\sigma}_g}, f_{\sigma_u}, f_{\sigma_g}\rangle$ 的轨道排序进行编码。显然, 经过 Jordan-Wigner 变换后占据信息编码为 $|0101\rangle$, Bravyi-Kitaev 变换读取了 Jordan-Wigner 编码存储的轨道占据态信息, 并将其转变为部分轨道占据数的宇称信息, 即 $|0111\rangle$ 。对于使用 STO-3G 的 H_2 分子, 由 Bravyi-Kitaev 的定义可知, 第一位比特 (编号从零开始) 存储了分子的自旋信息, 第三位比特则存储了电子数信息。由于分子的自旋与电子数守恒, 因此对氢分子轨道编码后, 比特的第一和第三位数值是固定的。所以在我们研究的问题中, 可以只使用两个比特, 这便是编码的 Z_2 对称性原理。

若比特数削减为两位, 则(6.95)式中矩阵直积态也需要进行相应的简化。这里需要把作用于第一和第三位比特上的泡利矩阵以一定的方式消除。观察(6.95)式发现, 作用于第三位比特上的矩阵只有 Z_3 和 I_3 , 而作用于第一位上的矩阵为 Z_1 和 I_1 , 单位矩阵 I 并不需要特别的处理, 可以直接去除。对于 Z 矩阵, 有关系式 $Z_3|0111\rangle = |0111\rangle$ 以及 $Z_1|0111\rangle = -|0111\rangle$, 因此 Z_3

矩阵可以直接删除，而 Z_1 矩阵删除后则需要在式子前取负号。遵循以上原则，(6.95)式可进一步简化为

$$\begin{aligned}
 & a_3^\dagger a_1^\dagger a_0 a_2 - a_2^\dagger a_0^\dagger a_1 a_3 \\
 = & \frac{1}{8} [iY_2 X_0 + iX_2 Y_0 + iY_2 X_0 + iX_2 Y_0 \\
 & + iX_2 Y_0 + iY_2 X_0 + iX_2 Y_0 + iY_2 X_0] . \\
 = & \frac{1}{2} i(X_2 Y_0 + Y_2 X_0) \\
 \equiv & \frac{1}{2} i(X_1 Y_0 + Y_1 X_0) \tag{6.96}
 \end{aligned}$$

最后一个的等式把二号比特重新定义为一号比特（此时 1 号与 3 号比特已删除，2 号比特可以定义为 1 号比特）。若把上式代入氢分子的 UCCSD 拟设的表达式(6.86)中，则可以得到以下关系

$$\begin{aligned}
 U(\theta) &= \exp\left(\frac{i}{2}\theta(X_1 Y_0 + Y_1 X_0)\right) \\
 &= \exp\left(\frac{i}{2}\theta(X_1 Y_0)\right) \exp\left(\frac{i}{2}\theta(Y_1 X_0)\right) \tag{6.97}
 \end{aligned}$$

其中，第二个等式成立是由于如下定理：若算符 A, B 满足对易关系 $[A, B] = 0$ ，则 $\exp(A+B) = \exp(A)\exp(B)$ 。而上式中显然有 $[X_1 Y_0, Y_1 X_0] = 0$ 。如前所述，在 BK 变换下，氢分子的 Hartree-Fock 轨道编码为 $|0111\rangle$ 。经 Z_2 对称性消减编号为 1 和 3 的两个比特后变为 $|11\rangle$ 。UCCSD 拟设则等于 UCCSD 算符作用于初态 $|11\rangle$ ，即

$$\begin{aligned}
 U(\theta)|11\rangle &= \exp\left(\frac{i}{2}\theta(X_1 Y_0)\right) \exp\left(\frac{i}{2}\theta(Y_1 X_0)\right)|11\rangle \\
 &= \exp\left(\frac{i}{2}\theta(X_1 Y_0)\right) \left[\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)I + i\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)(iX_1 Z_1)(-iY_0 Z_0)\right]|11\rangle \\
 &= \exp\left(\frac{i}{2}\theta(X_1 Y_0)\right) \left[\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)I + i\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)X_1 Y_0\right]|11\rangle \\
 &= \exp\left(\frac{i}{2}\theta(X_1 Y_0)\right) \exp\left(\frac{i}{2}\theta(X_1 Y_0)\right)|11\rangle \\
 &= \exp(i\theta X_1 Y_0)|11\rangle \tag{6.98}
 \end{aligned}$$

以上我们便完成了利用 Bravyi-Kitaev 变换对氢分子的 UCCSD 拟设编码的计算过程。这里需要注意的是，在更一般的情况下，对 UCCSD 的算符

完成 Trotter 分解, 即到公式 6.85 后, 就无法进一步化简了。由于我们使用的 STO-3G 氢分子比较特殊, 所以其线路表达式才能简化到公式 6.98 的程度。

接下来, 我们还需要对密顿量 (公式 6.99) 进行编码, 整个计算过程与拟设的编码完全一致。由于哈密顿量中的产生湮灭算符没有放在指数上, 因此对 \hat{H} 的编码其实就是一些简单的加减以及组合, 因此我们省略了计算流程, 读者可以自行补充。经过一些计算, 我们最终可以得到氢分子的哈密顿量形式如下

$$H_{H_2}^{BK} = a_0 I + a_1 Z_0 + a_2 Z_1 + a_3 Z_1 Z_0 + a_4 X_1 X_0 \quad (6.99)$$

其中, 系数 a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 就是单电子以及双电子积分的线性组合, 这些积分系数是在经典计算上利用 Hartree-Fock 方法得到的。

6.3.4 H₂ 分子哈密顿量的测量与计算结果

对于任意一个分子, 其能量期望在编码后总可以表示为类似如下的形式

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi(\theta) | \hat{H} | \Psi(\theta) \rangle \\ &\rightarrow \sum_i a_i \langle \text{HF} | (\prod_j e^{i\theta_j Q_j}) P_i (\prod_k e^{-i\theta_k Q_k}) | \text{HF} \rangle \end{aligned} \quad (6.100)$$

其中, $|\text{HF}\rangle$ 是编码后的 Hartree-Fock 态, $\prod_k e^{-i\theta_k Q_k}$ 是经过 Trotter 分解的参数化拟设, P_i 与 Q_i 是哈密顿量编码后的泡利矩阵直积态, a_i 则是由单双电子积分线性组合而成的泡利矩阵直积态的系数。我们需要对每一项 P_i 的期望进行测量。

原则上来说, 如果我们有 N 个泡利串的期望需要计算, 就需要对 N 条不同的量子进行测量。在实际的问题中, N 往往是一个很大的数字, 其正比于分子轨道数量的几次方, 对当前的 NISQ 硬件提出了挑战。因此, 从实验的角度, 我们希望尽量减少需要测量的量子线路的数量。对于算符 P_i 与 P_j , 如果满足 $[P_i, P_j] = 0$, 则两个算符原则上可以同时被精确测量。对于 H₂ 分子的例子, 一共有 4 项需要测量, 分别为 Z_0 、 Z_1 、 $Z_1 Z_0$ 以及 $X_1 X_0$ 。显

然， Z_0 、 Z_1 与 Z_1Z_0 之间是相互对易的，原则上可以通过一条量子线路得到所有的结果， X_1X_0 则需要单独的线路进行测量。

对于一个 2 比特的参数化线路 $|\mathbf{x}(\theta)\rangle$ ，让我们来计算一下如何测量 Z_1Z_0 的期望值 $\langle \mathbf{x}(\theta) | Z_1Z_0 | \mathbf{x}(\theta) \rangle$ 。通过插入单位分解有如下计算过程

$$\begin{aligned}
 & \langle \mathbf{x}(\theta) | Z_1Z_0 | \mathbf{x}(\theta) \rangle \\
 = & \langle \mathbf{x}(\theta) | \left(\sum_i |i\rangle \langle i| \right) | Z_1Z_0 | \left(\sum_j |j\rangle \langle j| \right) | \mathbf{x}(\theta) \rangle \\
 = & \sum_i \langle \mathbf{x}(\theta) | i \rangle \langle i | Z_1Z_0 | j \rangle \langle j | \mathbf{x}(\theta) \rangle \\
 = & \sum_i |\langle i | \mathbf{x}(\theta) \rangle|^2 \langle i | Z_1Z_0 | i \rangle \\
 = & P_{00} - P_{01} - P_{10} + P_{11} \tag{6.101}
 \end{aligned}$$

其中 $|i\rangle = |00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle$ ，而观测到态 $|kl\rangle$ 的概率 P_{kl} 为 $P_{kl} = |\langle kl | \mathbf{x}(\theta) \rangle|^2$ 。通过类似计算，还可以证明下列表达式

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{x}(\theta) | I | \mathbf{x}(\theta) \rangle &= P_{00} + P_{01} + P_{10} + P_{11} \\
 \langle \mathbf{x}(\theta) | Z_0 | \mathbf{x}(\theta) \rangle &= P_{00} - P_{01} + P_{10} - P_{11} \\
 \langle \mathbf{x}(\theta) | Z_1 | \mathbf{x}(\theta) \rangle &= P_{00} + P_{01} - P_{10} - P_{11} \tag{6.102}
 \end{aligned}$$

对比公式 6.101 以及 6.102，只需要对 Z_1Z_0 的 4 个态的测量概率 $P_{00}, P_{01}, P_{10}, P_{11}$ 进行重新组合，便可以获得 Z_0, Z_1 的期望。这验证了我们的结论，只需要 1 条量子线路便可以获得 Z_0, Z_1, Z_1Z_0 的期望。

实验上只能对算符 Z 的本征态进行直接测量，因此我们无法直接获得 X_1X_0 的期望。但是，我们总可以把泡利矩阵旋转到 Z 上进行测量。这可以通过 $X = HZH$ 以及 $Y = SHZH^\dagger S^\dagger$ 两个关系式实现。以 X_1X_0 为例，有以下推导

$$\begin{aligned}
 & \langle \mathbf{x}(\theta) | X_1X_0 | \mathbf{x}(\theta) \rangle \\
 = & \langle \mathbf{x}(\theta) | (H_1Z_1H_1^\dagger)(H_0Z_0H_0) | \mathbf{x}(\theta) \rangle \\
 = & \langle \mathbf{x}(\theta) | (H_1H_0)(Z_1Z_0)(H_1^\dagger H_0^\dagger) | \mathbf{x}(\theta) \rangle \\
 = & \langle \mathbf{x}(\theta)' | Z_1Z_0 | \mathbf{x}(\theta)' \rangle \tag{6.103}
 \end{aligned}$$

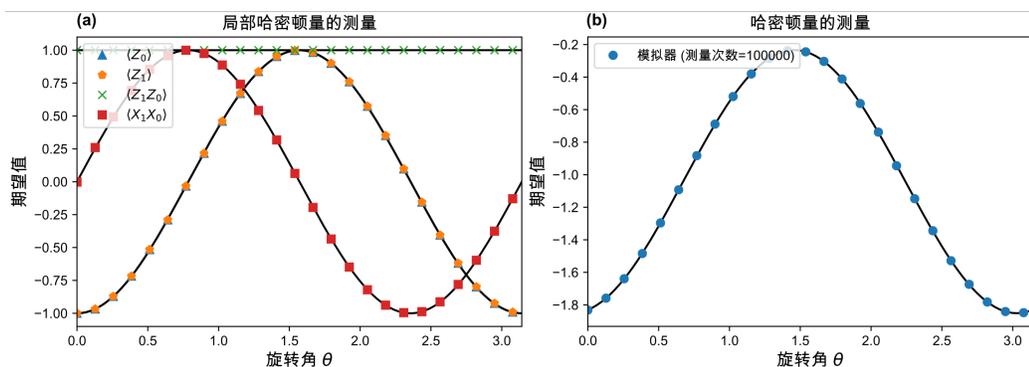


图 6.6: 在 H₂ 分子平衡位置的哈密顿量计算结果: (a) 局部哈密顿量随参数的变化, (b) 总能量随参数的变化。

其中 $|\mathbf{x}(\theta)'\rangle = H_1^\dagger H_0^\dagger |\mathbf{x}(\theta)\rangle$ 。这意味着, 我们可以通过对 $|\mathbf{x}(\theta)'\rangle$ 线路测量 $Z_1 Z_0$ 的期望, 获得线路 $|\mathbf{x}(\theta)\rangle$ 的 $X_1 X_0$ 期望值。以上, 我们便实现了利用两条量子线路对 H₂ 分子的哈密顿量中的每一项进行测量。

从 VQE 计算的流程图 6.4 中可以看到, 我们基本上已经完成了各个计算模块的讲解。为了实现最终的计算, 还需要对拟设中的参数进行迭代优化。关于如何优化量子线路中参数的方法已经在前面的章节有所讨论。由于参数优化问题并不是量子计算化学特有的, 所以这里就不再做进一步的分析。需要说明的是, 参数的优化方法可以使用很多成熟的技术, 如 COBYLA、SLSQP、BFGS 等, 相关代码可以从基于 python 的 scipy 库下的 optimize 中或者 github 等网站找到。

在图 6.6 中, 展示了使用 STO-3G 基组的 H₂ 分子, 在其平衡键长位置 ($r = 0.7414 \text{ \AA}$), 每条线路测量 10000 次时, 获得的计算结果。图中黑色实线是理论值, VQE 的计算结果用彩色点表示。左侧为公式 6.99 中, H₂ 分子哈密顿量每一项的测量结果随 UCCSD 拟设中参数 θ 的变化。右侧为 H₂ 分子总能量随参数 θ 的变化。当 $\theta = 3.029$ 时, 能量取极小值 $E = -1.84998$ hartree。

6.3.5 一些其他问题的讨论

在上面的章节中，我们把 VQE 的计算流程进行了比较系统的梳理。虽然这里仅计算了使用 UCCSD 拟设与 STO-3G 基组的 H_2 分子，但这套计算推导流程实际上具有相当的普适性。让我们考虑一个使用了更大基组、更复杂物理拟设的分子。如前所述，由于分子轨道是由原子轨道（基函数）线性组合而成的，因此可以构造的独立分子轨道的数量等于原子轨道（基函数）的数量。所以更大的基组意味着需要使用更多的量子比特，且所需比特的数量是容易计算的。另一方面，通过观察分子哈密顿量的表达式 6.29 以及 6.30 可以发现，更大的分子轨道集合会组合出更多的单电子与双电子积分项。对于给定分子的二次量子化哈密顿量与拟设，只需要将产生湮灭算符转换成泡利门的直积态便可以将拟设编码到量子线路上并对哈密顿量中的每一项进行测量，并通过对参数的迭代完成 VQE 的计算。综上，更大分子的计算实际上与 H_2 分子的计算流程没有本质区别。

在实际应用中，还有一些问题需要进一步的说明。在这个小节，我们将从三个问题入手，做一些简单的讨论。它们分别是激发态计算与基态计算的关系、计算中减少量子比特数量的方法、适用于通用量子计算机的计算化学方法。

激发态的计算

关于激发态的计算方法，在前面章节中已有讨论。这里我们以被广泛使用的变分量子收缩（Variational Quantum Deflation, VQD）算法为例。看看其与计算分子基态的 VQE 算法的异同。由量子力学原理可以，激发态与基态的波函数是正交的。通过 VQE 计算，我们可以获得分子的基态能量与对应的拟设。对于 VQE 算法，需要优化的损失函数是分子的哈密顿量。而对于 VQD 算法，其需要优化的损失函数为

$$L_k(\boldsymbol{\theta}_k) = \langle \Phi(\boldsymbol{\theta}_k) | \hat{H} | \Phi(\boldsymbol{\theta}_k) \rangle + \sum_{i=0}^{k-1} \beta_i |\langle \Phi(\boldsymbol{\theta}_k) | \Phi(\boldsymbol{\theta}_i) \rangle|^2 \quad (6.104)$$

其中, $L_K(\theta)$ 是第 k 激发态的损失函数, \hat{H} 是分子的哈密顿量, $|\Phi(\theta_k)\rangle$ 是第 k 激发态的参数化拟设。 $\sum_{i=0}^{k-1} \beta_i |\langle \Phi(\theta_k) | \Phi(\theta_i) \rangle|^2$ 的存在保证了第 k 激发态拟设与 $1, 2, \dots, k-1$ 激发态以及基态拟设正交。可以看到, VQD 对于激发态的计算流程和 VQE 是一样的, 唯一的区别是使用的损失函数不同。VQD 需要引入波函数的重合度作为惩罚项, 以强制不同基态激发态拟设接近正交。在计算激发态损失函数时, 除需要测量哈密顿量的每一项外, 还需要额外测量不同波函数间的重合度。Hardmard test 以及 swap test 等方法都可以计算波函数的重合度, 这些技术在前面章节已做过介绍, 这里不再赘述。

减少量子比特数量的方法

对于一个具体的计算问题, 并不是所有的轨道对能量的贡献都是一样的。一些轨道如成键轨道对分子总能量的影响会更显著。对于那些不那么重要的轨道 (如靠近原子核的低能量占据轨道), 我们可以使用一种叫做冻核近似 (frozen-core approximation) 的技术来减少需要优化轨道的数量。由于比特的数量由需要优化的轨道数量决定, 所以冻核近似可以减少使用比特的数量。在一些特殊例子中, 甚至可以仅仅保留 HOMO 与 LUMO 轨道, 使得原本需要优化的上百个轨道降低为 4 个。这为在 NISQ 硬件上实现电子结构的计算提供了重要的桥梁。

让我们从哈密顿量的角度来看冻核近似是如何实现的。对分子哈密顿量的二次量子化表示式 6.29 做一些调整变为

$$\begin{aligned} H' &= H_0 + H_1 + H_2 \\ &= E_{nul} + \sum_{p,q=1}^K h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s=1}^K [pr|qs] a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (6.105) \end{aligned}$$

新的哈密顿量中除去原有的单电子积分 (包括电子的动能项以及电子与核的作用项) 与双电子积分 (电子与电子的相互作用项) 外, 还加入了核与核之间的相互作用项 H_{nul} 。为方便推导, 双电子积分使用化学家符号表示。由于在电子结构计算中原子核做经典处理, 所以当分子中原子核的坐标确定后, 这一项可以通过静电相互作用公式快速计算得到。冻核近似的基本

想法是把分子轨道能量由低到高分三类。如图6.2所示, 它们分别为冻结轨道(红色)、活性轨道(黄色)以及虚轨道(绿色)。其中, 冻结轨道就是那些靠近原子核的低能量轨道, 对哈密顿量的影响相对较小, 需要做冻结处理。活性轨道则是那些与成键相关的轨道, 需要重点处理。而虚轨道由于能量较高, 电子一般不会占据, 因此在计算中会被直接扔掉。

为方变轨道的标记, 让我们用 a, b, c, \dots 表示冻结轨道, 用 i, j, k, \dots 表示活性轨道。对于单电子积分 h_{pq} 可以分为三种情况, 即 $p, q \in$ 冻结 或 $q \in$ 冻结, $p \in$ 活性 或 $p, q \in$ 活性。因此单电子积分部分可以根据轨道分类进一步改写为

$$\begin{aligned}
 H_1 &= \sum_{p,q=1}^K h_{pq} a_p^\dagger a_q \\
 &= \sum_{a,b \in \text{冻结}} h_{ab} a_a^\dagger a_b + \sum_{a \in \text{冻结}} \sum_{i \in \text{活性}} h_{ia} a_i^\dagger a_a + \sum_{i,j \in \text{活性}} h_{ij} a_i^\dagger a_j \\
 &\rightarrow \sum_{a \in \text{冻结}} h_{aa} + \sum_{i,j \in \text{活性}} h_{ij} a_i^\dagger a_j \tag{6.106}
 \end{aligned}$$

公式第三行为考虑冻核近似后的单电子积分项。由于冻结轨道是满占据的, 根据泡利不相容原理, 当 $a, b \in$ 冻结 时必有 $a = b$ 。冻核近似后, 类似 $a \in$ 冻结, $p \in$ 活性 的跨区间激发不被允许。双电子积分项也可以根据轨道分类进行类似的分析。经过冻核近似后, 其可以改写为

$$\begin{aligned}
 H_2 &\rightarrow \frac{1}{2} \left[\sum_{a,b \in \text{冻结}} ([aa|bb] - [ab|ba]) + \sum_{a \in \text{冻结}} \sum_{i,j \in \text{活性}} ([aa|ij] - [aj|ia]) a_i^\dagger a_j \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{i,j,k,l \in \text{活性}} [il|jk] a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l \right] \tag{6.107}
 \end{aligned}$$

将公式6.106与6.107带入6.105可以得到修改后的哈密顿量的表达式为

$$H' \xrightarrow{\text{冻结}} H'_0 + H'_1 + H'_2 \tag{6.108}$$

其中

$$\begin{aligned}
 H'_0 &= E_{nul} + \sum_{a \in \text{冻结}} h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a,b \in \text{冻结}} ([aa|bb] - [ab|ba]) \\
 H'_1 &= \sum_{i,j \in \text{活性}} h_{ij} a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{a \in \text{冻结}} \sum_{i,j \in \text{活性}} ([aa|ij] - [aj|ia]) a_i^\dagger a_j \\
 H'_2 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l \in \text{活性}} [il|jk] a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l
 \end{aligned} \tag{6.109}$$

经冻核近似处理后，分子的有效哈密顿量仅作用于活性轨道。单电子以及双电子积分中那些仅涉及冻结轨道的积分经处理后变为一些常数，被并入核-核相互作用项。双电子积分中那些涉及冻结电子与活性电子相互作用的项，被并入单电子积分中。而新的双电子积分项仅涉及活性轨道集合内部轨道的相互作用。因此经过冻核近似处理后的分子哈密顿量和原哈密顿量并没有本质的区别，可以利用相同的流程进行 VQE 计算。

适用于通用计算机的量子化学算法

VQE 算法及其变种是当前被研究的最为系统的方法。其最大的优势是将参数的迭代过程交给了经典计算机，进而降低了量子处理器的工作压力。对于 VQE 算法，线路的宽度（比特的数量）由分子轨道的数量决定，线路的深度则由参数化拟设的形式决定。当前，VQE 面临的最大问题是没有理论与实验证据说明其在未来可以超越经典的算法。原则上，VQE 要超越经典计算需要在一些问题上进行澄清。如在量子线路上是否可以构造一种计算精度超越经典拟设的变分形式，特别是对于强关联这种经典方法难以处理的系统，同时这个参数化的线路还需要足够浅以保证运行效率。另一方面，分子哈密顿量被编码后，需要测量的线路数量是否可以有效压缩。最后，由于有限的量子线路测量次数会引入误差，需要说明，相对于经典计算方法 VQE 所带来的优势足以弥补测量带来的劣势。

VQE 算法中常用的 UCCSD 拟设，由于其内核和 CCSD 方法一致，都紧考虑了单双电子激发对库伦作用的修正，因此原则上都无法处理强关联

系统。其改进技术如 adaptive VQE 等，虽然拟设的计算准确性有了提高，但仍然无法准确计算如 10 个氢原子组成的氢链在解离位置附近的能量。硬件高效拟设 (HEA) 的表达能力相对于物理启发式的拟设可以做的更高，但很多情况下都是在增加无效表达的能力 (实际有意义的物理空间只占完整表达空间的一小部分)，且大量的参数不利于线路优化，会遇到贫瘠高原等问题。除去理论上的优势不明，实践上也存在很多困难。VQE 算法虽然是为 NISQ 硬件设计的算法，实践证明其在实验中也面临着诸多问题。该方法的参数优化过程对噪声敏感，计算精度受限。当前在量子芯片上最大的 VQE 算例也就 20 比特左右，且很难进一步增加轨道数量。

量子相位估计 (quantum phase estimation, QPE) 算法是一种更加有前景的技术，但是该方法涉及线路深度远高于 VQE 方法。对量子线路保真度的高要求，导致其并不适用于当前的硬件，而更加适合容错量子计算。理论上，量子相位估计算法的计算效率很高，因此在容错量子计算时代将会是一种很有潜力的技术，为具有量子优势的化学模拟提供了重要路径。量子相位估计的具体原理在前面章节中已有介绍，这里不再特别展开。我们这里主要介绍一下，量子相位估计如何被应用到分子的能量计算中。

如前文所述，对于一个酉算符 U ，QPE 方法可以估算其特征向量 $|u\rangle$ 的特征值 $e^{2\pi i\theta}$ ，其中 $0 < \theta < 1$ ，即 $U|u\rangle = e^{2\pi i\theta}|u\rangle$ 。在分子的能量计算中，酉算符 $U = e^{-iHt}$ ，其中 H 是分子的哈密顿量。对比可知 $E = \frac{2\pi\theta}{t}$ ，因此通过测量相位 θ 和控制演化时间 t 可以得到研究对象的能量。在 QPE 方法中，我们需要制备一个初始化的线路，常见的如 Hartree-Fock 态等。对于给定的初始态 $|\phi\rangle$ ，总可以将其以分子哈密顿量的本征态进行展开 $|\phi\rangle = \sum_j c_j |n_j\rangle$ ，进而有如下关系

$$\begin{aligned} e^{-iHt}|\phi\rangle &= e^{-it\sum_i E_i|n_i\rangle\langle n_i|} \sum_j c_j |n_j\rangle \\ &= \sum_j c_j e^{-itE_j} |n_j\rangle \end{aligned} \quad (6.110)$$

这里，我们有 $H|n_j\rangle = E_j|n_j\rangle$ 以及 $c_j = \langle n_j|\phi\rangle$ 。

根据前面章节中所述的 QPE 的线路，我们需要引入辅助比特，并用其

来存储算符 U 的相位信息 (即分子的能量)。首先, 我们需要将所有的辅助比特都初始化到 $|+\rangle$ 态上, 即 $\frac{1}{\sqrt{\omega}} \sum_x |x\rangle$ 。通过对不同辅助比特与初始化态 ϕ 之间施加 CU (controlled U) 门, 并利用公式6.110可以得到更新后的态为

$$\frac{1}{\sqrt{\omega}} \sum_x |x\rangle \sum_j c_j |n_j\rangle \xrightarrow{\text{CU}} \frac{1}{\sqrt{\omega}} \sum_x \sum_j \langle n_j | \phi \rangle e^{-2\pi i E_j x} |x\rangle |n_j\rangle \quad (6.111)$$

再经逆量子傅立叶变换可以得到线路的最终表示形式

$$\frac{1}{\sqrt{\omega}} \sum_x \sum_j \langle n_j | \phi \rangle e^{-2\pi i E_j x} |x\rangle |n_j\rangle \xrightarrow{\text{QFT}^{-1}} \sum_j \langle n_j | \phi \rangle |\text{bin}(E_j)\rangle |n_j\rangle \quad (6.112)$$

这里 $\text{bin}(E_j)$ 表示能量 E_j 的二进制编码表示。通过对辅助比特的测量, 我们会以 $\langle n_j | \phi \rangle^2$ 的概率得到 $|n_j\rangle$ 态的能量 E_j 。

在实际问题中, 算符 $U = e^{-iHt}$ 一般无法直接编码到量子线路上, 需要将其分解为常用的两比特门与单比特门。最常见的方法是将二次量子化的哈密顿量编码为泡利串的线性组合并结合 Trotter 分解, 因此我们有如下分解

$$e^{-iHt} = e^{-it \sum_i a_i P_i} \xrightarrow{\text{Trotter}} \left(\prod_i e^{-\frac{it a_i P_i}{N}} \right)^N \quad (6.113)$$

其中, P_i 是哈密顿量编码后的泡利串, a_i 是单电子与双电子积分的组合系数, N 是 Trotter 分解的步数。这里编码的方式与 VQE 的编码是一样的。以使用了 STO-3G 基组的氢分子为例。如前文所述, 在 Bravyi-Kitaev 变换下, 其哈密顿量包含五项, 即 $H_{\text{H}_2}^{BK} = a_0 I + a_1 Z_0 + a_2 Z_1 + a_3 Z_1 Z_0 + a_4 X_1 X_0$ 。读者可以自行写出其经过 Trotter 分解后的形式。

Hartree-Fock 态并不总是一个好的初始化态。对于分子的基态计算问题, 从公式6.112可以看到, 测量到的末态是基态的概率正比于初始态与基态的重叠度 $\langle n_0 | \phi \rangle^2$ 。因此当 Hartree-Fock 态与基态的重叠度不足时, 量子相位估计算法的效率会显著下降, 所以初态制备是 QPE 一个重点研究领域。我们可以使用 VQE 优化出的态作为初始化态与 QPE 算法结合, 或者利用如量子虚时演化算法制备初始化态等。

第七章 量子化学动力学

7.1 化学中的量子动力学

化学动力学对原子核、原子或分子的运动进行描述和研究。化学动力学是连接微观分子结构与宏观物质性质的桥梁，它在理解和预测各种化学、物理过程方面发挥着关键作用。例如，在锂离子电池中，锂离子需要从一个电极迁移到电解液中，再穿过电解液到达另一个电极。锂离子在电极和电解液界面的运动速度直接影响电池的充放电效率和循环寿命。通过化学动力学模拟，可以定量研究离子迁移速率，并优化电极材料和电解液成分以提高电池性能。类似地，催化反应广泛应用于工业合成和能源转换过程中。例如，许多金属或合金能够催化化学反应，提高反应速率并降低能量消耗。通过化学动力学模拟，可以揭示催化反应的机理，如活性中心的作用、吸附-解吸过程以及反应路径的动力学特性，为催化剂的设计和 optimization 提供理论支持。

除了化学反应过程，光谱问题也是化学动力学研究的重要方向。物质对特定波长的光的吸收或发射可以揭示其微观结构和电子跃迁行为。例如：染料分子对特定波长的光具有强吸收，因此表现出独特的颜色。有机发光二极管（OLED）中的发光分子在外加电场作用下能够发射特定波长的光，决定了折叠手机屏幕或其他显示设备的色彩质量。光谱探测的本质是研究物质对外界微扰的响应，其中涉及电子态的跃迁与弛豫过程。这些现象需要在量子动力学框架下进行分析，以准确描述电子的量子行为及其与原子核的相互作用。

根据研究对象的尺度和动力学性质，化学动力学问题可以大体分为三类：

- 分子动力学 (Molecular Dynamics, MD): 这一类方法基于波恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer) 近似，假设电子的运动远快于原子核，因此可以首先求解电子结构问题，并在计算得到的基态势能面上按照牛顿方程模拟原子核的运动。由于电子和原子核的运动在计算中被解耦，MD 方法计算效率高，广泛应用于大尺度体系的模拟，如蛋白质折叠、离子传输和化学反应动力学。
- 非绝热分子动力学 (Nonadiabatic Molecular Dynamics, NAMD): 在某些情况下，仅考虑基态势能面是不够的，还需要考虑激发态势能面及不同电子态之间的跃迁。在这种方法中，电子态采用占据数表象描述，电子和原子核的运动开始耦合，但原子核仍然可以采用经典或半经典处理。例如：Marcus 理论用于描述分子内和分子间电子转移过程，广泛应用于光合作用和电化学研究。表面跃迁 (Surface Hopping) 等方法允许原子核在多个势能面之间进行跃迁，从而描述非绝热过程。
- 量子动力学 (Quantum Dynamics, QD): 在最复杂的情形下，我们需要同时考虑电子与原子核的耦合，并且完整地考虑原子核的量子效应，如隧穿效应、零点能效应等。量子动力学方法不再依赖于经典近似，而是使用哈密顿量 H 来统一描述电子和原子核的运动，并严格按照薛定谔方程演化整个体系的波函数。量子动力学方法具有最高的计算精度，但计算量也最大，因此在经典计算机上进行高精度模拟往往受到计算资源的限制。

在这三类方法中，只有量子动力学方法能够全面描述电子和原子核的量子效应，而它在经典计算机上的计算成本极高。相比之下，量子计算机的天然特性使其在求解量子动力学问题上具有显著优势，例如：量子相干性和叠加原理使得量子计算能够更高效地表示和演化复杂的量子态。指数级的状态存储能力使得量子计算机可以在更高维的希尔伯特空间中进行计算，

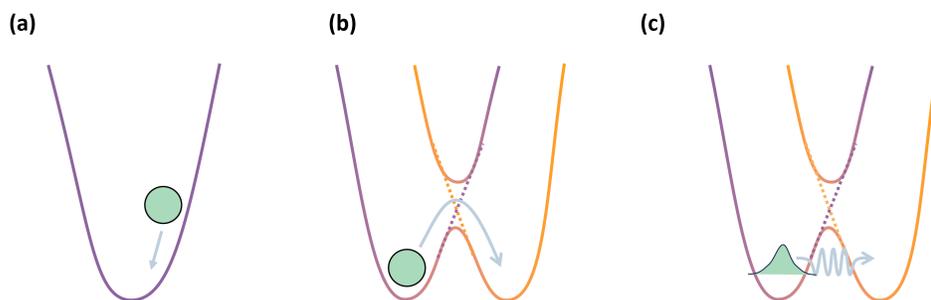


图 7.1: 不同类型的化学动力学过程, 小球或波包表示原子核, 曲线表示原子核在不同原子核坐标 (横轴) 和电子状态 (颜色) 下的势能。(a) 分子动力学, 只考虑基态势能面, 原子核采用经典力学处理。(b) 半经典动力学, 考虑多个势能面以及电子和原子核运动的耦合, 原子核仍然采用经典力学处理。(c) 量子动力学, 考虑多个势能面以及电子和原子核运动的耦合, 原子核利用波函数描述, 将电子和原子核整体视为一个量子系统。

而无需传统计算机指数级增长的存储需求。在本章中, 我们也将重点探讨量子计算在量子动力学模拟中的应用, 分析如何利用量子算法提升计算效率, 并讨论现有的技术挑战和未来发展方向。

7.2 量子动力学理论

7.2.1 量子谐振子及其二次量子化

量子谐振子 (quantum harmonic oscillator) 是描述原子核在平衡位置附近运动的基本模型。例如, 基于一维量子谐振子模型, 可以对双原子分子的振动红外光谱做出相当精准的预测。一维量子谐振子的哈密顿可以写为

$$H = T + V \quad (7.1)$$

其中

$$T = \frac{p^2}{2m} = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (7.2)$$

是原子核动能算符,

$$V = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (7.3)$$

是势能算符, ω 是谐振子的振动频率。本章中统一采用原子单位, 将 $\hbar = 1$ 略去。一维量子谐振子的本征态可以解析求解, 但过程及结果较复杂, 且意义有限。下面介绍通过引入二次量子化的产生/湮灭算符求解 H 本征态的代数解法。定义产生和湮灭算符

$$\begin{aligned} b &= \sqrt{\frac{m\omega}{2}} \left(x + \frac{i}{m\omega} p \right) \\ b^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2}} \left(x - \frac{i}{m\omega} p \right) \end{aligned} \quad (7.4)$$

则位置和动量算符可以表示为产生/湮灭算符的线性组合

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{\frac{1}{2m\omega}} (b^\dagger + b) \\ p &= i\sqrt{\frac{m\omega}{2}} (b^\dagger - b) \end{aligned} \quad (7.5)$$

可以验证, b 和 b^\dagger 之间满足对易关系

$$[b, b^\dagger] = 1 \quad (7.6)$$

且谐振子哈密顿可以表示为

$$H = \omega(b^\dagger b + \frac{1}{2}) \quad (7.7)$$

习题 7.1. 验证公式(7.6)和公式(7.7)。

定义占据数算符 $N = b^\dagger b$, 依据公式(7.6), 可以证明 N 满足 $[N, b] = -b$ 和 $[N, b^\dagger] = b^\dagger$ 的对易关系。以下据此证明 N 的本征值 n 是自然数并说明 b 和 b^\dagger 的性质。设 N 的本征态为 $|n\rangle$, 即 $N|n\rangle = n|n\rangle$, 那么

$$Nb|n\rangle = (bN - b)|n\rangle = (n-1)b|n\rangle \quad (7.8)$$

这表明 $b|n\rangle$ 也是 N 的本征态, 且本征值为 $n-1$ 。同理, $b^\dagger|n\rangle$ 也是 N 的本征态, 且本征值为 $n+1$ 。利用 $\langle n|b^\dagger b|n\rangle = n\langle n-1|n-1\rangle = n$, 可以得到

$$\begin{aligned} b|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle \\ b^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle \end{aligned} \quad (7.9)$$

因此, b^\dagger 和 b 分别为升算符 (产生算符) 和降算符 (湮灭算符)。将 b 作用于 $|n\rangle$ 上 m 次, 将会得到 $|n-m\rangle$ 。当 m 趋于无穷时, 波函数能量 $\langle n-m|H|n-m\rangle$ 趋向于负无穷, 这样的波函数不可能存在。因此, 一定存在最小的 n , 使得 $b|n\rangle = 0$, 也就是 $n=0$ 。综上所述, n 仅可取 $0, 1, 2, \dots$ 等自然数。量子谐振子的本征态和本征能量为

$$H|n\rangle = \omega\left(n + \frac{1}{2}\right)|n\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7.10)$$

$|n\rangle$ 描述的是一种称为声子的准粒子, b^\dagger 和 b 是声子的产生/湮灭算符, N 是声子的占据数算符。

使用位置 x 和动量 p 描述原子核运动, 称为一次量子化表象。而使用产生和湮灭算符 b^\dagger 和 b 描述原子核运动, 称为二次量子化表象。与电子不同的是, 原子核的二次量子化不需要引入基组的概念, 产生和湮灭算符与坐标和动量有清晰的对应关系, 依据问题的不同, 可以选取最方便的表象。一般而言, 当处理谐振子相关问题时, 二次量子化表象较方便。而当势能面形式较复杂时, 适宜使用一次量子化表象。

7.2.2 原子核波函数的基组

为数值计算原子核的动力学过程, 首先为原子核波函数选取一组合适的基函数 $\phi_j(x)$, 并将原子核波函数 $\psi(x)$ 表示为基函数的线性组合

$$|\psi(x)\rangle = \sum_j c_j |\phi_j(x)\rangle \quad (7.11)$$

在求解电子结构问题时, 需要选取基组将电子的运动离散化。在完整基组极限 (complete basis set limit) 下, 有限基组的效应可以忽略不计, 得到的

结果应与一次量子化完全一致。量子动力学中为原子核运动选取基组与电子结构问题中为电子运动选取基组有相似之处。两者的选取都具有一定的任意性，并且与待研究问题的性质密切相关。好的基组应具有容易计算积分 $\langle \phi_j | H | \phi_k \rangle$ 以及和可以较快达到完整基组极限两个特性。

量子谐振子能量最低的 N 个本征函数是最常使用的基组之一，特别适用于谐性势能面。由于动量和位置算符可以按照公式(7.5)表达为产生/湮灭算符的线性组合， $\langle \phi_j | T | \phi_k \rangle$ 和 $\langle \phi_j | x | \phi_k \rangle$ 都可以简便地利用产生、湮灭算符计算。

$$\begin{aligned} \langle \phi_j | T | \phi_k \rangle &= \frac{1}{2m} \langle \phi_j | p^2 | \phi_k \rangle = -\frac{\omega}{4} \langle \phi_j | b^\dagger b^\dagger - b^\dagger b - b b^\dagger + b b | \phi_k \rangle \\ &= -\frac{\omega}{4} \begin{cases} \sqrt{(k+1)(k+2)}, & j = k+2, \\ -2k-1, & j = k, \\ \sqrt{(k-1)k}, & j = k-2 \end{cases} \end{aligned} \quad (7.12)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_j | x | \phi_k \rangle &= \sqrt{\frac{1}{2m\omega}} \langle \phi_j | b^\dagger + b | \phi_k \rangle \\ &= \sqrt{\frac{1}{2m\omega}} \begin{cases} \sqrt{k+1}, & j = k+1 \\ \sqrt{k}, & j = k-1 \end{cases} \end{aligned} \quad (7.13)$$

图7.2(a)中绘制出了一维量子谐振子的能量最低的4个本征态。绘制时取 $m = \omega = 1$ 。使用量子谐振子本征函数基函数作为基组，且基组大小设为4，意味着使用图7.2(a)中绘制的波函数展开原子核的波函数。

习题7.2. 设 $|\phi_k\rangle$ 为量子谐振子本征函数，基于产生/湮灭算符推导 $\langle \phi_j | x^2 | \phi_k \rangle$ 。

离散值表示 (discrete value representation, DVR) 是量子动力学中另一类常见的基组，又称为 DVR 表象。DVR 基组的要求是势能算符具有对角的形式 $\langle \phi_j(x) | V(x) | \phi_k(x) \rangle = V(x) \delta_{jk}$ ，从而简化了势能算符积分的运算。因此，DVR 基组的大小 N 也被称为是空间格点数目。常见的 DVR 的包括谐振子 DVR，勒让德 DVR 及正弦 DVR 等。以下对谐振子 DVR 和正弦 DVR 做简要介绍。

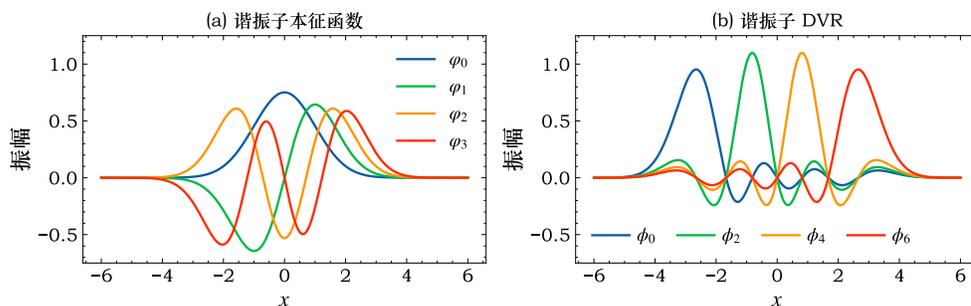


图 7.2: 一维量子谐振子的波函数。(a) 能量最低的 4 个本征波函数。(b) 基于能量最低的 7 个本征波函数变换得到的 DVR 基组。全部基组共有 7 个基函数, 图中画出了其中 4 个。

设 $|\varphi_j\rangle$ 为谐振子本征函数基组, 对角化 $\langle\varphi_j|x|\varphi_k\rangle$ 即公式(7.13)可以得到 $|\varphi_j\rangle$ 与位置算符本征函数 $|\phi_j\rangle$ 之间的酉变换矩阵 U 和格点位置 x_j 。 $|\phi_j\rangle$ 对势能算符是对角的。谐振子 DVR 基组的格点位置 x_j 不是等间距的, 在靠近原点处格点较多, 而在远离原点处格点较少。由于动能算符可以写为 $T = \sum_n \omega(n + \frac{1}{2}) |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n| - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$, DVR 表象下的动能算符为

$$\langle\phi_j|T|\phi_k\rangle = \omega \sum_n U_{jn}^\dagger (n + \frac{1}{2}) U_{nk} - \frac{1}{2}m\omega^2 x_j^2 \delta_{j,k} \quad (7.14)$$

图7.2(b) 中绘制出了谐振子 DVR 基组的基函数。基于能量最低的 7 个量子谐振子本征函数计算基组变换矩阵 U_{nk} , 随后对 φ 进行线性组合得到 7 个 DVR 基函数 ϕ 。图中清晰起见仅展示了 7 个基函数中的 4 个。当使用更多的量子谐振子本征函数时, DVR 基组会变得更尖锐, 即描述位置更加准确。

另一方面, 正弦 DVR 由 $N-1$ 个一维势箱本征态基函数 $\varphi_j(x)$ 出发构建:

$$\varphi_j(x) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin \frac{j\pi(x-a)}{b-a}, \quad j = 1, 2, \dots, N-1 \quad (7.15)$$

其中 $x \in (a, b)$ 。与谐振子 DVR 类似, 设 $|\phi_k(x)\rangle$ 是相应对势能算符或坐标算符 x 对角的基组, $|\varphi_j(x)\rangle$ 和 $|\phi_k(x)\rangle$ 之间通过一个酉变换相联系。正弦 DVR 的格点是等间距的, 间距为 $\Delta x = (b-a)/N$, 即 $x_j = a + j\Delta x$ 。经过较繁

琐的数学推导,可以得到当 $a \rightarrow -\infty$ 且 $b \rightarrow \infty$, 而格点间距 Δx 有限时, 对应于格点 x_j 的 DVR 基函数 $\phi_j(x)$ 为

$$\phi_j(x) = \frac{\sin \frac{\pi(x-x_j)}{\Delta x}}{\pi(x-x_j)} \quad (7.16)$$

当 $\Delta x \rightarrow 0$ 时, $\phi_j(x) \rightarrow \delta(x-x_j)$ 。此时 DVR 下的动能算符的表达式为

$$\langle \phi_j | T | \phi_k \rangle = \frac{1}{2m\Delta x^2} (-1)^{j-k} \begin{cases} \frac{\pi^2}{3}, j = k \\ \frac{2}{(j-k)^2}, j \neq k \end{cases} \quad (7.17)$$

该算符对应于二阶导算符的无穷阶有限差分近似。作为对比, 对应于朴素的一阶有限差分近似的动能算符表达式为

$$\langle \phi_j | T | \phi_k \rangle = \frac{1}{2m\Delta x^2} \begin{cases} 2, j = k \\ -1, j = k \pm 1 \end{cases} \quad (7.18)$$

习题 7.3. 参考 *J. Chem. Phys.* 96 (3), 1 February 1992 附录, 推导正弦 DVR 的动能算符, 即公式(7.17)。

不论采用谐振子本征函数基组、谐振子 DVR 基组还是正弦 DVR 基组, 对于常见的化学动力学系统, 基组大小 N 一般取 4 到 100。对于特别病态的系统, 更大的 N 有时是必要的, 但依据这些系统的特性设计专门的基组或者计算方法往往是更高效的处理方式。

以下我们通过一个案例, 展示不同基组种类和大小对描述原子核状态准确性的影响。考虑原子核平衡位置位于 x_{eq} 的谐振子模型

$$H = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 (x - x_{\text{eq}})^2 \quad (7.19)$$

基于产生/湮灭算符, 该哈密顿可以重写为

$$H = \omega b^\dagger b + g\omega(b^\dagger + b) + E_{\text{shift}} \quad (7.20)$$

其中 $g = -\sqrt{\frac{m\omega}{2}} x_{\text{eq}}$ 和 $E_{\text{shift}} = \frac{1}{2} m \omega^2 x_{\text{eq}}^2 + \frac{1}{2} \omega$ 是常数。我们首先利用平衡位置为 0 的谐振子本征函数基组变分求解该模型的基态。我们取 $m = \omega = 1$, 则

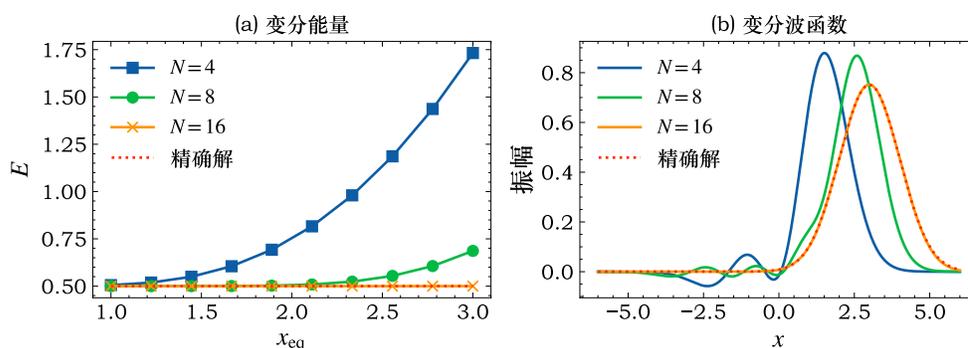


图 7.3: 利用谐振子本征函数基组变分求解原子核平衡位置位于 x_{eq} 的谐振子模型。考虑不同的平衡位置远近 x_{eq} 和基组大小 N 对结果的影响。(a) 变分计算得到的能量, 精确值为 $\frac{1}{2}$ 。(b) $x_{eq} = 3$ 时, 变分计算得到的基态波函数。

基态能量为 $\frac{1}{2}$, 变分能量接近于 $\frac{1}{2}$, 则计算结果越精确。图(7.3)(a) 展示了取不同 x_{eq} 和基组大小时计算得到的系统能量。随着 x_{eq} 增大, 精确描述该系统所需要的基函数数目越多。图(7.3)(b) 展示了 $x_{eq} = 3$ 时, 变分计算得到的基态波函数。当 $N = 4$ 时, 基态波函数的误差较大, 但如果将 N 增大到 16, 可以得到令人满意的结果。

7.2.3 两态系统与位移谐振子模型

两态系统是电子有两种可能量子状态的系统。对应于实际化学体系, 这两种状态可能代表基态或者第一激发态, 或者电荷处于两个不同的分子, 等等。简便起见, 先考虑一个原子核自由度, 即假设原子核只有一个坐标 x 。设电子的可能状态是 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$, 而原子核的波函数使用一次量子化表示 $|\psi(x)\rangle$, 哈密顿可以写为

$$H = I \otimes T + |0\rangle\langle 0| \otimes V_0(x) + |1\rangle\langle 1| \otimes V_1(x) + H_e \otimes I \quad (7.21)$$

其中, T 是原子核动能算符, $V_0(x)$ 和 $V_1(x)$ 是当电子状态分别处于 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 时原子核的势能算符, H_e 是电子部分的哈密顿

$$H_e = E_0|0\rangle\langle 0| + E_1|1\rangle\langle 1| + J(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|) \quad (7.22)$$

其中 E_0 和 E_1 是电子状态处于 0 或 1 态时的能量, J 是两态之间的耦合强度。

对分子平衡位置的原子核势能做二阶展开, 原子核势能函数可以写为

$$V_j(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x-x_j)^2 \quad (7.23)$$

其中 x_j 是电子位于第 j 个状态时原子核的平衡位置。形如公式(7.3)的势能面被称为是谐性势能面。在平衡位置附近, 原子核做简谐振动, 这是符合物理和化学直觉的。对于不涉及化学键断裂的化学动力学过程, 谐性势能面一般是对实际体系势能面的好的近似。而对于具有较大柔性的分子如有机分子或者涉及化学键断裂的化学反应过程, 原子核坐标 x 可能较大程度偏离平衡位置 x_j , 此时应考虑更复杂的势能面形式 $V_j(x)$ 。

对谐性势能面而言, 不同电子状态主要影响势能函数的平衡位置 x_j , 对振动频率 ω 相对影响较小。若认为不同电子状态下, 势能函数的形状相同(即 ω 相同)而势能函数的平衡位置 x_j 发生了移动, 则对应的模型称为位移谐振子模型。基于两态位移谐振子模型, 取电子态 $|0\rangle$ 作为坐标零点, 可将公式(7.21)转为如下的二次量子化形式

$$H = H_e + g\omega a^\dagger a(b^\dagger + b) + \omega b^\dagger b \quad (7.24)$$

其中 a 是电子态的湮灭算符, 即 $a|1\rangle = |0\rangle$, g 是表征了电子状态与原子核势能面耦合强度的无量纲系数, 称为电子-振动耦合常数。两个电子态下原子核平衡位置的距离为 $\sqrt{\frac{2}{m\omega}}g$ 。公式(7.24)中第一项为电子的哈密顿, 第三项描述了原子核的简谐振动, 第二项描述了电子状态与原子核的耦合。简洁起见, 公式(7.24)中忽略了一些常数项。当 g 为 0 时且电子态保持在 $|0\rangle$ 态时, 原子核在平衡位置附近做简谐振动。若电子激发到 $|1\rangle$ 态, 原子核的

哈密顿为位移谐振子哈密顿。若原子核仍处于 $|0\rangle$ 态平衡位置，会向 $|1\rangle$ 态平衡位置开始进行简谐运动。

不论采用谐性势能面还是一般的非谐性势能面，都可以采用7.2.2章节中介绍的原子核波函数基组计算动能算符和势能算符的矩阵元，并进一步进行数值计算。设描述原子核运动采用的基组数目为 N ，则对于本章讨论的只有一个原子核自由度的两态系统，总希尔伯特空间大小为 $2N$ ，基于现代经典计算机总体上是精确可解的。然而，对于具有 M 个原子的不具有对称性的分子，所有的原子核运动自由度数为 $3M-6$ ，其中 -6 扣除了三维空间分子整体的平动和转动的贡献。可见，对于复杂分子体系而言，原子核运动的自由度数是相当多的。此时若仍然用 N 个基函数描述各个原子核运动自由度，则总希尔伯特空间大小为 $2N^{3M-6}$ ，原则上无法使用经典计算机精确模拟动力学过程。经典计算机上的数值精确量子动力学方法包括多组态含时 Hartree 算法和含时密度矩阵重正化群算法。这些算法在体系纠缠熵较小时具有较高的精度和计算效率，但处理纠缠较大的复杂体系会遇到困难。

另外，对于某个电子状态 j ，如果有多个运动自由度 x_k ， $V_j(\mathbf{x})$ 不一定可以写成 $\sum_k V_j(x_k)$ 的形式，即不同自由度的势能面之间存在耦合，计算积分的计算量较大。若采用谐性势能面近似，则势能一般地可写为 $\frac{1}{2}\mathbf{x}^T \mathbf{K}_j \mathbf{x}$ ，其中 \mathbf{K}_j 是力常数矩阵，通过对角化 \mathbf{K}_j 并对 \mathbf{x} 做变换，可以得到简正坐标 \mathbf{q} ，使得各个运动自由度解耦，可大大简化积分计算。此时一个运动自由度称为一个振动模式。当电子态不同时，由于 \mathbf{K}_j 不同，得到的简正坐标也不同。若采用位移谐振子近似，可以认为不同电子态的 \mathbf{K} 相同，从而在哈密顿中，可以只使用一套简正坐标。

习题 7.4. 推导简正坐标 \mathbf{q} 和直角坐标 \mathbf{x} 之间的关系，并证明如果使用简正坐标 \mathbf{q} ，则 $V_j(\mathbf{q}) = \sum_k V_j(q_k)$ 。

对于有多个不同的振动模式的两态系统，考虑位移谐振子近似，哈密顿量可以写为

$$H = H_e + \sum_{\lambda} g_{\lambda} \omega_{\lambda} a^{\dagger} (b_{\lambda}^{\dagger} + b_{\lambda}) + \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} b_{\lambda}^{\dagger} b_{\lambda} \quad (7.25)$$

该模型即是 Marcus 模型，是描述电子态与振动态耦合时电子跃迁的行为的基础模型，可用于描述两个分子之间的电荷转移速率等过程。Marcus 模型与自旋-玻色模型十分类似

$$H = \frac{\varepsilon}{2}\sigma_z + \Delta\sigma_x + \sum_{\lambda} g_{\lambda}\omega_{\lambda}\sigma_z(b_{\lambda}^{\dagger} + b_{\lambda}) + \sum_{\lambda} \omega_{\lambda}b_{\lambda}^{\dagger}b_{\lambda} \quad (7.26)$$

其中 ε 为自旋两态的能量差， Δ 是自旋两态的隧穿系数。公式(7.26)描述了一个自旋或量子比特在声子环境下的耗散行为。虽然公式(7.25)形式上与公式(7.26)相同，Marcus 模型和自旋-玻色模型有微妙的区别。具体来说，因为 Marcus 模型描述的是分子间的电子转移，一般认为两个电子态分别独立地和两组振动模式耦合。而自旋-玻色模型描述的是一个自旋在一个热库环境下的运动，两种自旋状态和同一组振动模式耦合。

将基于位移谐振子模型的两态系统的哈密顿推广多个电子态，可得到 Holstein 模型

$$H = \sum_{jk} \epsilon_{jk} a_j^{\dagger} a_k + \sum_{j\lambda} g\omega_{j\lambda} a_j^{\dagger} a_j (b_{j\lambda}^{\dagger} + b_{j\lambda}) + \sum_{j\lambda} \omega_{j\lambda} b_{j\lambda}^{\dagger} b_{j\lambda} \quad (7.27)$$

该模型适用于聚集体光物理过程、有机半导体电荷传输过程等多分子电子-振动耦合问题。Holstein 模型中包含多个电子态，一般而言 a^{\dagger} 与 a 满足费米子反对易关系。在聚集体发光、电荷传输等应用场景中，常常只考虑单电子子空间，就足以描述所关心的化学和物理现象，此时 a^{\dagger} 与 a 满足硬核玻色子对易关系而不是费米子反对易关系。

7.2.4 有限温理论

化学现象一般在有限温下发生。当考虑分子电子结构问题时，由于电子能级差往往远高于室温能量 $k_B T$ ，可以忽略温度效应，只关心基态电子结构。当考虑原子核运动时，原子核运动的能级差往往与室温能量相近，温度对量子动力学过程有显著影响。在有限温下，化学体系处于混合态，需要用密度矩阵 ρ 描述系统状态。若将电子运动和原子核运动分开，将原子核视为环境（热库），电子和原子核的耦合视为系统与环境的相互作用，可以

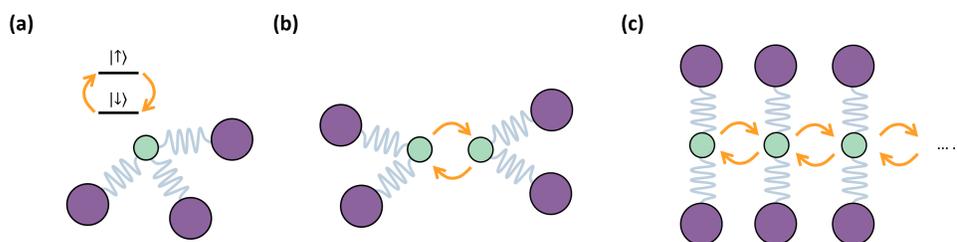


图 7.4: 若干种常见的量子动力学模型, 小球表示自旋或者电子状态, 大球表示原子核状态或振动模式。(a) 自旋-玻色模型, 一个自旋与若干个振动模式耦合。(b) Marcus 模型, 两个电子状态, 每个电子状态分别与一组振动模式耦合。(c) Holstein 模型, 与 Marcus 模型类似, 但电子状态多于两个。图中展示的电子态相互作用为 1 维, 但 Holstein 模型可扩展为高维。

采用开放系统动力学方法研究有限温的量子动力学问题。图 7.4 中展示了上述量子动力学模型的示意图。

如果将电子和原子核的波函数平等处理, 可以借助纯化的方法利用波函数表示混合态, 从而有利于使用量子计算机处理有限温动力学问题。纯化方法的主要思想是将以密度矩阵所描述的混合态在扩增的希尔伯特空间表示为以波函数描述的纯态。热平衡态下, 任意物理量 O 的有限温测量期望是

$$\langle O \rangle = \sum_n \langle n | O | n \rangle e^{-\beta E_n} / Z = \text{Tr}[O\rho] \quad (7.28)$$

其中 $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $|n\rangle$ 是哈密顿算符正交归一的本征函数, 其本征能量是 E_n , $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ 是配分函数, ρ 是正则系综热平衡的密度矩阵

$$\rho \equiv \sum_n e^{-\beta E_n} / Z |n\rangle \langle n| \quad (7.29)$$

ρ 也被称作是热态。

习题 7.5. 证明一般情况下不存在满足下式的可以描述有限温期望的波函数 $|\Psi\rangle$

$$\langle \Psi | O | \Psi \rangle = \sum_n \langle n | O | n \rangle e^{-\beta E_n} / Z \quad (7.30)$$

为使用波函数描述混合态，在建立物理模型及进行测量的空间 P 之外引入辅助空间 Q 空间，得到扩增的 Hilbert 空间 $P \otimes Q$ 。 Q 空间的结构与 P 空间完全相同，可以定义相同的状态和算符。若 P 空间具有 N 个自由度，那么 $P \otimes Q$ 就具有 $2N$ 个自由度。本小节中用带上波浪线 $\tilde{}$ 的符号代表 Q 中的态和算符，而不带上波浪线 $\tilde{}$ 的为 P 中的态和算符。设 Q 空间的能量本征态由 $|\tilde{m}\rangle$ 表示， $|n, \tilde{m}\rangle$ 构成了 $P \otimes Q$ 空间的一组正交归一完备基。定义扩增的希尔伯特空间中的波函数 $|\Psi\rangle_{PQ}$

$$|\Psi\rangle_{PQ} = \sum_n e^{-\beta E_n/2} |n, \tilde{n}\rangle / Z^{\frac{1}{2}} \quad (7.31)$$

ρ 可以由 $|\Psi\rangle_{PQ}$ 对 Q 求偏迹（或偏内积）得到

$$\rho = \text{Tr}_Q [|\Psi\rangle_{PQ} {}_{PQ}\langle\Psi|] \quad (7.32)$$

因此 $|\Psi\rangle_{PQ}$ 是与 ρ 等价的热态表示。由于 O 仅作用于 P 空间，可以证明 $|\Psi\rangle_{PQ}$ 满足式 7.30。

对于无耗散的体系，密度矩阵的动力学满足 von Neumann 方程：

$$i \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H, \rho(t)] \quad (7.33)$$

则任意物理量 O 的期望为

$$\langle O(t) \rangle = \text{Tr} [O e^{-iHt} \rho(0) e^{iHt}] \quad (7.34)$$

将式 (7.32) 代入得

$$\begin{aligned} \langle O(t) \rangle &= \text{Tr}_{PQ} [O e^{-iHt} |\Psi\rangle_{PQ} {}_{PQ}\langle\Psi| e^{iHt}] \\ &= {}_{PQ}\langle\Psi| e^{iHt} O e^{-iHt} |\Psi\rangle_{PQ} \end{aligned} \quad (7.35)$$

因此，要求 $|\Psi\rangle_{PQ}$ 的动力学性质，只需让它在 P 空间按照 Schrödinger 方程演化，最后对 PQ 空间求期望即可。

习题 7.6. 设量子谐振子的热平衡密度矩阵为 $\rho = \sum_n e^{-n\omega\beta} |n\rangle \langle n| / Z$ ，将该密度矩阵在 PQ 空间表示为波函数，并计算 PQ 之间的 Von Neumann 纠缠熵。

化学量子动力学模型往往具有如下的系统-环境形式

$$H = H_S + H_B + H_I \quad (7.36)$$

其中 H_S 和 H_B 分别是系统和环境的哈密顿, H_I 是两者的相互作用。在小节7.2.3中描述的自旋-玻色模型、Marcus 模型和 Holstein 模型的哈密顿量都具有这种形式。在化学动力学问题中, 系统和环境整体的初态 $\rho(t=0)$ 往往是两者状态的直积 $\rho(t=0) = \rho_S(t=0) \otimes \rho_B(t=0)$ 。其中 ρ_S 和 ρ_B 分别是系统和环境处于各自热平衡态的密度矩阵。设电子自由度处于基态 $|g\rangle$, 不必纯化, 而体系的振动处于热平衡态, 则体系总的密度矩阵是:

$$\rho = |g\rangle \langle g| \rho_B \quad (7.37)$$

若 \hat{H}_B 由简谐振子描述, 可以对振动自由度的 $P \otimes Q$ 空间进行基矢变换, 简化热平衡初态的构造。对于一组独立的独立谐振子来说

$$\hat{H}_B = \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} b_{\lambda}^{\dagger} b_{\lambda} \quad (7.38)$$

纯化后的热平衡态 (式7.31) 等价于对扩展空间的基态进行一个基矢变换

$$\prod_{\lambda} \sum_n e^{-\beta n_{\lambda} \omega_{\lambda}/2} |n_{\lambda}, \tilde{n}_{\lambda}\rangle / Z^{\frac{1}{2}} = e^{-iG} \prod_{\lambda} |0_{\lambda}, \tilde{0}_{\lambda}\rangle \quad (7.39)$$

其中 G 的形式为:

$$G = -i \sum_{\lambda} \theta_{\lambda} (b_{\lambda} \tilde{b}_{\lambda} - b_{\lambda}^{\dagger} \tilde{b}_{\lambda}^{\dagger}) \quad (7.40)$$

$$\theta_{\lambda} = \operatorname{arctanh}(e^{-\beta \omega_{\lambda}/2})$$

这一变换称为 (thermo) Bogoliubov 变换。量子态 $\prod_{\lambda} |0_{\lambda}, \tilde{0}_{\lambda}\rangle$ 是一个各个自由度完全没有纠缠的直积态, 这使得变换后量子线路初始化至全 $|0\rangle$ 态即可表示谐振子的热平衡态。要使用 $\prod_{\lambda} |0_{\lambda}, \tilde{0}_{\lambda}\rangle$ 作为量子动力学时间演化的振动部分初态, 需使用进行基矢变换后的哈密顿进行时间演化

$$H_{\theta} = e^{iG} H e^{-iG} \quad (7.41)$$

H_θ 是温度 β 的函数。以 Holstein 哈密顿公式(7.27)为例经过 Bogoliubov 变换后的哈密顿形式为

$$\begin{aligned} H_\theta &= e^{iG} (H - \sum_{j\lambda} \omega_{j\lambda} \tilde{b}_{j\lambda}^\dagger \tilde{b}_{j\lambda}) e^{-iG} \\ &= \sum_{jk} \varepsilon_{jk} a_j^\dagger a_k + \sum_{j\lambda} \omega_{j\lambda} (b_{j\lambda}^\dagger b_{j\lambda} - \tilde{b}_{j\lambda}^\dagger \tilde{b}_{j\lambda}) \\ &\quad + \sum_{j\lambda} \cosh(\theta_{j\lambda}) g_{j\lambda} \omega_{j\lambda} (b_{j\lambda}^\dagger + b_{j\lambda}) a_j^\dagger + \sum_{j\lambda} \sinh(\theta_{j\lambda}) g_{j\lambda} \omega_{j\lambda} (\tilde{b}_{j\lambda}^\dagger + \tilde{b}_{j\lambda}) \hat{a}_j^\dagger a_j \end{aligned} \quad (7.42)$$

为计算方便而额外加入到哈密顿中的 $\sum_{j\lambda} \omega_{j\lambda} \tilde{b}_{j\lambda}^\dagger \tilde{b}_{j\lambda}$ 只作用于 Q 空间, 不影响物理量的时间演化。在 H_θ 中, Q 空间的振动频率是负数, 且 P 空间和 Q 空间的电子-振动耦合常数 g 被温度 β 所约化。当 $\beta \rightarrow \infty$ 时, H_θ 中 P 空间和 Q 空间没有耦合, H_θ 所描述的 P 空间动力学过程与 H 相同。

7.3 量子动力学的量子计算

原则上将原子核波函数编码之后就可以套用本书之前的时间演化方法, 研究化学动力学问题了。

7.3.1 原子核运动的量子编码

数字量子计算机的量子比特有 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 两个基函数, 可以描述两态系统。然而, 为了展开原子核的波函数, 往往需要远远多于 2 个基函数状态。因此, 一般需要将原子核的基函数映射到量子计算基, 并用多于 1 个量子比特表示一个原子核的运动。设使用 N 个基函数描述一个原子核的状态, 并记基函数为 $|m\rangle$, 其中 $m = 0, 1, \dots, N-1$ 。 $|m\rangle$ 可以是谐振子本征函数基组或者 DVR 基组。另一方面, 使用 $|n\rangle = |n_0 n_1 \dots\rangle$ 表示量子计算基, 其中 $n_j = 0, 1$ 。为了利用量子比特编码原子核运动, 需要将 $\{|m\rangle\} \mapsto \{|n\rangle\}$ 的映射方式。

最简单的编码方式之一是**独热编码 (unary encoding)**

$$|m\rangle \mapsto |00\dots 01_m 0\dots 00\rangle \quad (7.43)$$

因此 N 个基函数需要用 N 个量子比特进行编码。例如，采用 4 个基函数 $|0\rangle$ 、 $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$ 和 $|3\rangle$ 描述原子核波函数，则这四个状态分别被编码为 $|1000\rangle$ 、 $|0100\rangle$ 、 $|0010\rangle$ 和 $|0001\rangle$ 。

对量子态进行编码的过程较为简单。但是为了进行实际计算，在对量子态进行编码的同时，还需要对量子算符进行编码。例如，占据数算符 $b^\dagger b$ 使用独热编码可以写为

$$\begin{aligned} b^\dagger b &= \sum_m m |m\rangle \langle m| \\ &= \sum_m m |0\dots 01_m 0\dots 0\rangle \langle 0\dots 01_m 0\dots 0| \\ &= \sum_m m \left(\prod_{j=0}^{m-1} \frac{1+Z_j}{2} \right) \frac{1-Z_m}{2} \left(\prod_{j=m+1}^{N-1} \frac{1+Z_j}{2} \right) \end{aligned} \quad (7.44)$$

可见，利用 Pauli 算符精确表示 $b^\dagger b$ 将会得到指数级别的 Pauli 算符个数，需要简化。如果假设不对应于原子核基函数 $|m\rangle$ 的量子线路计算基如 $11\dots 11$ 的系数总是 0，可以将 $b^\dagger b$ 在独热编码下的表示简化为

$$b^\dagger b = \sum_m m \frac{1-Z_m}{2} \quad (7.45)$$

在这种表示下， $b^\dagger b$ 转化为 N 个 Pauli 算符。由于 b^\dagger 、 b 、 $b^\dagger \pm b$ 等算符的非零矩阵元个数为 $O(N)$ ，基于独热编码他们将被编码为 $O(N)$ 个 Pauli 字符串。

习题 7.7. 设 $N=4$ ，写出在独热编码下， $b^\dagger \pm b$ 对应的 Pauli 字符串。

除了独热编码，另一种较为简便的编码方式是**二进制编码 (binary encoding)**

$$|m\rangle \mapsto \prod_j |n_j\rangle = \prod_j \left| \lfloor \frac{m}{2^j} \rfloor \bmod 2 \right\rangle \quad (7.46)$$

其中 $\lfloor \frac{m}{2} \rfloor$ 表示对 $\frac{m}{2}$ 向下取整。可见, 如果采用二进制编码, N 个基函数需要用 $\log N$ 个量子比特进行编码。一般取 $N = 4, 8, 16, \dots$, 对应于 2、3 或 4 个量子比特。例如, 若原子核波函数有 4 个基函数 $|0\rangle$ 、 $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$ 和 $|3\rangle$, 则这四个状态分别被编码为 $|00\rangle$ 、 $|01\rangle$ 、 $|10\rangle$ 和 $|11\rangle$ 。使用二进制编码可以仅用 $\log N$ 个 Z 算符表示 $b^\dagger b$, 但这是一个特例。一般而言, 相比于独热编码, 使用二进制编码对量子算符编码的过程更为复杂。主要原因是二进制编码中每个量子计算基矢都对应于一个原子核波函数基组 $|m\rangle$, 不可假设其对应的系数总是 0。对于最一般的量子算符, 即 $O = \sum_{jk} \alpha_{jk} |j\rangle \langle k|$, 每个 $|j\rangle \langle k|$ 需要用 $2^{\log N} = N$ 个 Pauli 字符串表示, 则如果不考虑这些字符串之间的重叠, 编码 O 一共需要 N^3 个 Pauli 字符串。实际上, $4^{\log N} = N^2$ 个 Pauli 字符串已构成 O 的完备基, 所以采用二进制编码一般的算符 O 所需要的 Pauli 字符串总数为 $O(N^2)$ 。

习题 7.8. 设 $N = 4$, 写出在二进制编码下, $b^\dagger \pm b$ 对应的 Pauli 字符串。

利用 b^\dagger 、 b 、 $b^\dagger \pm b$ 等算符的特性, 如次对角特性, 可以减少二进制编码对这些算符的编码所得到的 Pauli 字符串数目。为方便分析, 首先利用 Gray 码的高效二进制编码方式。Gray 码是二进制编码的一种, 特点是相邻两个数的编码只相差一个 (量子) 比特。例如, 若原子核波函数有 4 个基函数, 则使用 Gray 码, 这四个状态分别被编码为 $|00\rangle$ 、 $|01\rangle$ 、 $|11\rangle$ 和 $|10\rangle$ 。使用 Gray 码可以简化由于 b^\dagger 和 b 的编码。以 $b^\dagger = \sum_j \sqrt{j+1} |j+1\rangle \langle j|$ 为例, 如果使用 Gray 码将 $|j+1\rangle \langle j|$ 编码为 Pauli 字符串, 将得到 $2^{\log N} = N$ 个 Pauli 字符串。这些 Pauli 字符串都有且只有一个 X 或 Y , 且量子比特的指标相同。字符串中的其它 Pauli 算符为 Z 或者 I 。而对于不同的 $|j+1\rangle \langle j|$ 项, X 或 Y 的可能位置有 $\log N$ 个。因此, 虽然 b^\dagger 中包含 N 组 N 个 Pauli 字符串, 由于 X 和 Y 的位置限制, 不同的 Pauli 字符串个数为 $N \log N$ 。综上, 基于 Gray 码, 编码常见的二次量子化算符如 b^\dagger 、 b 、 $b^\dagger \pm b$ 所需要的 Pauli 字符串总数为 $O(N \log N)$ 。相比于编码一般算符的 $O(N^2)$ 个字符串具有更低的标度。

习题 7.9. 设 $N = 4$, 写出使用 Gray 码编码, $b^\dagger \pm b$ 对应的 Pauli 字符串。

比较独热编码和二进制编码，可以发现在独热编码和二进制编码之间存在一个取舍。独热编码的量子比特数需求为 $O(N)$ ，二进制编码的量子比特数需求为 $O(\log N)$ ，因此二进制编码所需的量子比特数较少。另一方面，独热编码编码 b^\dagger 、 b 、 $b^\dagger \pm b$ 等常见量子算符所需要的 Pauli 字符串个数为 $O(N)$ ，二进制编码编码这些量子算符所需要的 Pauli 字符串个数为 $O(N \log N)$ ，因此一般而言独热编码的量子线路可以更短、测量可以更加高效。

在这两种编码方式之外，还可以采用变分编码的方式对基组 $|m\rangle$ 进行编码

$$\sum_m C_{mn} |m\rangle \mapsto |n\rangle \quad (7.47)$$

其中 C 是需要用变分原理确定的系数。变分编码相比于独热编码或者二进制编码的一大特点是不将单个基状态编码为量子计算基，而是将基状态的线性组合编码为量子计算基。对于满足面积定律的系统，采用这种编码方式可以保证编码所需的量子比特数目为 $O(1)$ ，从而编码量子算符所需要的 Pauli 字符串数目也是 $O(1)$ 。使用变分编码可以大大提升编码效率，但代价是需要在动力学演化过程中进行多次测量以确定 C 。

图7.5展示了使用不同的编码方式计算自旋-玻色模型动力学过程的结果。参数为 $\epsilon = 0$ 和 $\Delta = 1$ ，采用一个振动模式， $\omega = 1$ 且 $g = 3$ 。由于电子-振动耦合强度较大，需要较多振动基矢才能准确描述原子核的动力学过程。如果使用二进制编码，即使使用 4 个量子比特（对应于 16 个基矢）编码原子核波函数，动力学轨迹也会在时间较长时发散。形成鲜明对比的是，如果采用变分编码方案，使用 1 个量子比特即可编码 64 个基矢，从而保证了长时间正确的动力学轨迹。

7.3.2 分裂算符傅里叶变换 (SOFT)

分裂算符傅里叶变换 (Split-Operator Fourier Transform, SOFT) 方法是一种进行量子动力学时间演化的方法。SOFT 方法首先应用于基于经典计算机的量子动力学模拟，但由于它与量子傅里叶变换的紧密联系，随后被

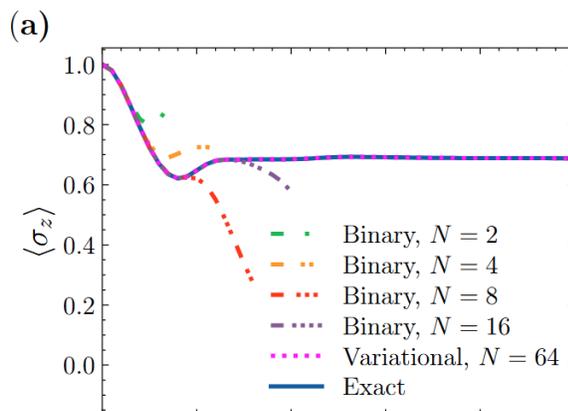


图 7.5: 二进制编码与变分编码的自旋-玻色模型动力学过程的量子计算模拟。

用于基于量子计算机的量子动力学模拟。SOFT 方法的核心是注意到哈密顿 H 中的动能算符 T 在动量基组下是对角的，势能算符 V 在位置基组下是对角的，而动量基组和位置基组之间可以通过傅里叶变换相联系。

基于二阶对称 Trotter 分解，在一个小时间步长 τ 内，时间演化算符 $e^{-iH\tau}$ 可以分解为

$$e^{-iH\tau} = e^{-iV\tau/2} e^{-iT\tau} e^{-iV\tau/2} + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (7.48)$$

以只有一个原子核自由度的体系为例，如果使用 DVR 基组 $|\phi_j\rangle$ 表示原子核波函数，则 $V = \sum_{jk} V(x_j) \delta_{jk} |\phi_j\rangle \langle \phi_k|$ 是对角的，而 $T = \sum_{jk} T_{jk} |\phi_j\rangle \langle \phi_k|$ 不是对角的。因此，若基组大小为 N ，作用 $e^{-iV\tau/2}$ 可以在 $\mathcal{O}(N)$ 时间内完成。由于 T 不是对角的，作用 $e^{-iT\tau}$ 至少需要 $\mathcal{O}(N^2)$ 时间。而快速傅里叶变换的计算标度是 $\mathcal{O}(N \log N)$ 。经过傅里叶变换， T 成为对角算符，作用 $e^{-iT\tau}$ 也可以在 $\mathcal{O}(N)$ 时间内完成。因此，通过快速傅里叶变换进行基组变换，可以将作用 $e^{-iT\tau}$ 即完成一步时间演化的计算标度降低到 $\mathcal{O}(N \log N)$ 。

一般地，动量算符的本征态为

$$|\varphi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ip_k x} \quad (7.49)$$

其中 $p_k = \hbar k$ 为该本征态的动量。在这组基下，动能算符可以表示为对角的形式 $T = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k|$ 。 $|\varphi_k\rangle$ 通过 δ 函数归一化，数学上是不严格的，但在处理物理问题时比较方便

$$\int e^{ip_k x} dx = 2\pi \delta(p_k) \quad (7.50)$$

因为数值计算总是采用有限的基组，需要将连续的积分转化为离散的求和。将 $e^{ip_k x}$ 展开为 $\int e^{ip_k x'} \delta(x' - x) dx'$ 并使用 $\sum_j \Delta x$ 代替 $\int dx'$ ，式(7.49)可写为

$$|\varphi_k\rangle = \frac{\Delta x}{\sqrt{2\pi}} \sum_j e^{ip_k x_j} |\phi_j\rangle \quad (7.51)$$

其中 x_j 是 $|\phi_j\rangle$ 对应的格点位置，间距是 Δx 。于是，任何在位置基矢下的波函数 $|\psi\rangle = \sum_j c_j |\phi_j\rangle$ 可以转化为动量基矢下的波函数

$$|\psi\rangle = \frac{\Delta x}{\sqrt{2\pi}} \sum_k \sum_j c_j e^{-ip_k x_j} |\varphi_k\rangle \quad (7.52)$$

习题 7.10. 证明公式(7.52)。

Δx 的引入意味着我们需要采用等间距基组，如箱中粒子的正弦 DVR 基组。设 x 起点和终点为 a 和 b ，格点数目为 N ，箱中粒子的可能动量为 $p_k = \frac{2\pi\hbar k}{b-a}$ ，其中 $k = -N+1, -N+2, \dots, N-2, N-1$ 。动量格点之间的间距 Δp 为

$$\Delta p = \frac{2\pi\hbar}{b-a} \quad (7.53)$$

对比 $\Delta x = \frac{b-a}{N}$ ，当势箱长度不变时增大格点数目 N ，位置格点的间距减小，而动量格点的间距不变。当增大势箱长度，而格点数目不变时，位置格点的间距增大，而动量格点的间距减小。

当位置格点有限时，将动量波函数的坐标原点设为 a ，即

$$|\varphi_k\rangle = \frac{\Delta x}{\sqrt{2\pi}} \sum_j e^{ip_k(x_j - a)} |\phi_j\rangle \quad (7.54)$$

若位置格点的数目 N 有限, 依据公式(7.54), 对任意的 k 和有所有的整数 l , 动量为 $k+lN$ 的动量本征态具有相同的波函数 $|\varphi_k\rangle$ 。将坐标原点设为 a 后, 公式(7.52)可写为

$$|\psi\rangle = \frac{\Delta x}{\sqrt{2\pi}} \sum_k \sum_j c_j e^{-i\frac{2\pi k j}{N}} |\varphi_k\rangle \quad (7.55)$$

可见, 通过离散傅里叶变换可将坐标基矢下的波函数系数 c_j 转换为动量基矢下的波函数系数 $\sum_j c_j e^{-i\frac{2\pi k j}{N}}$ 。对应地, 通过逆傅里叶变换, 可以将动量基矢下的波函数系数转变为坐标基矢下的波函数系数。

在进行离散傅里叶变换时, k 一般取 $0, 1, \dots, N-1$ 。由于傅里叶变换的周期性, $k=l$ 和 $k=-N+l$ 的波函数相同, 当 k 取 $-N+1, -N+2, \dots, 0$ 时, 傅里叶变换的结果与前者是一致的。但从物理意义上看, 取前者时 $|\varphi_k\rangle$ 的动量只有正方向, 而取后者时 $|\varphi_k\rangle$ 的动量只有负方向。换言之, 这两种取法不论那种, $|\varphi_k\rangle$ 的动量都只有一个方向, 对于一般的量子动力学过程, 这样的基组是明显不完备的, 不能准确描述原子核的运动。

为了可以正确描述原子核波函数在一维下的双向运动, 需要将动量格点取以 0 为中心的值。如果 k 取以 0 为中心的值, 式(7.55)与傅里叶变换的一般形式不一致, 有两种方案可以解决这一冲突。第一种在傅里叶变换中 k 也取以 0 为中心的值, $p_k = \Delta p k$ 。第二种是在傅里叶变换后, 将较大的 k 对应的态的动量映射到相应的负值。例如当 $k > N/2$ 时, 使动能算符 T 中的 $p_k = \Delta p(k - N)$ 。

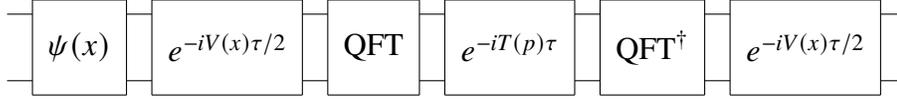
习题 7.11. 证明公式(7.55)。

利用傅里叶和逆傅里叶变换, 式(7.48)描述的一步时间演化可以通过如下步骤实现:

$$e^{-iH\tau} \approx e^{-iV(x)\tau/2} \cdot \text{IFT} \cdot e^{-iT(p)\tau} \cdot \text{FT} \cdot e^{-iV(x)\tau/2} \quad (7.56)$$

首先将波函数表示在坐标空间 $\psi(x)$, 然后作用 $e^{-iV\tau/2}$ 。随后利用傅里叶变换, 将 $e^{-iV\tau/2}\psi(x)$ 转变到动量空间, 然后作用在动量空间下对角的 $e^{-iT(p)\tau}$ 。随后利用逆傅里叶变换将波函数变回坐标空间, 再作用 $e^{-iV(x)\tau/2}$ 完成最后一部分时间演化。

由于傅里叶变换的量子版本 QFT 具有相比于经典傅里叶变换更低的计算标度，SOFT 算法可以自然地扩展到量子线路上。



当使用 QFT 时，必须采用二进制编码（而不是独热编码）将原子核波函数编码为量子态，才可以完成位置与动量空间的转换。当基矢数目或格点数目为 N 时，量子比特数为 $O(\log N)$ 。动能算符和势能算符是 $O(\log N)$ 个量子比特的对角算符，使用 Pauli 字符串展开总可能的项数是 $O(N)$ 。因此 $e^{-iV(x)\tau/2}$ 和 $e^{-iT(p)\tau}$ 进行 Trotter 分解后将会得到 $O(N)$ 项。QFT 的门数目为 $O((\log N)^2)$ ，不是计算的瓶颈。

傅里叶变换和量子傅里叶变换在标记上略有不同。量子傅里叶变换在虚数单位前一般是正号，而傅里叶变换在虚数单位前是负号，因而严格来说应该将 FT 转为 QFT^\dagger ，IFT 转为 QFT。然而，实际计算中，如果 p 采用以 0 为中心的格点，将 QFT 替换为 QFT^\dagger 等价于将 p 替换为 $-p$ ，最后动能算符的形式相同，因而不影响结果。

7.3.3 应用案例

以下基于 Marcus 模型演示利用量子计算机进行量子动力学计算的案例。公式(7.25)是 Marcus 模型的一般情形下的哈密顿，我们限制每个电子态只与一个振动模式耦合，哈密顿可重写为

$$H = -V(a_0^\dagger a_1 + a_1^\dagger a_0) + \Delta G a_1^\dagger a_1 + \omega \sum_{i=0,1} b_i^\dagger b_i + g\omega \sum_{i=0,1} a_i^\dagger a_i (b_i^\dagger + b_i) \quad (7.57)$$

其中 V 描述了电子态之间的转移概率，称为转移积分。 ΔG 描述了两个电子态之间的能量差。以下，我们取 $V = -0.1$ ，电子-振动耦合常数 $g = 1$ ，振动频率 $\omega = 0.5$ 。我们另外取 $m = 1$ 。公式(7.57)不显示地包含 m ，但 g 实际上是 m 的函数。此外， m 会影响公式(7.57)的一次量子化形式。

我们首先采用谐振子本征基矢进行模拟。每个振动模式采用 4 个谐振子本征基矢描述。基于二进制编码，整个系统对应于 5 个量子比特。我们令

第 0 个量子比特表示电子态, 第 1 个和第 2 个量子比特表示第 0 个振动模式的状态, 第 3 个和第 4 个量子比特表示第 1 个振动模式的状态。

我们首先将哈密顿公式(7.57)转为 Pauli 字符串的加和。由于常数项在动力学演化过程中只引入一个额外的相位, 不影响物理量的期望, 因此我们在下文中忽略转化后的常数项。 $-V(a_0^\dagger a_1 + a_1^\dagger a_0)$ 可以直接转化为 VX_0 。 $\Delta G a_1^\dagger a_1$ 转为 $-\frac{\Delta G}{2} Z_0$ 。第一个振动模式的振动能量 $\omega b_0^\dagger b_0$ 转为

$$\omega b_0^\dagger b_0 \rightarrow -\omega Z_1 - \frac{\omega}{2} Z_2 \quad (7.58)$$

同理, 第二个振动模式的振动能量转为 $-\omega Z_3 - \frac{\omega}{2} Z_4$ 。第一个振动模式的坐标算符 $b_0^\dagger + b_0$ 转为

$$b_0^\dagger + b_0 \rightarrow \frac{\sqrt{2}}{2} X_1 X_2 + \frac{\sqrt{2}}{2} Y_1 Y_2 + \frac{1+\sqrt{3}}{2} X_2 + \frac{1-\sqrt{3}}{2} Z_1 X_2 \quad (7.59)$$

将该算符与 $a_0^\dagger a_0 \rightarrow \frac{1+Z_0}{2}$ 相乘并乘以系数 $g\omega$ 即可得到电子-振动耦合项 $g\omega a_0^\dagger a_0 (b_0^\dagger + b_0)$ 。第一个振动模式的电子-振动耦合项可以自然地推广到第二个振动模式。将公式(7.57)转为 Pauli 字符串的加和后, 一共得到 22 项, 其中电子自由度贡献 2 项, 每个振动模式的振动能量和电子振动-耦合分别贡献 2 项和 8 项。如果采用 8 个谐振子本征基矢, 使用 3 个量子比特表示一个振动模式, 则公式(7.57)将转为 56 项 Pauli 字符串。其中电子自由度贡献 2 项, 每个振动模式的振动能量和电子振动-耦合分别贡献 3 项和 24 项。

量子动力学模拟依据研究的问题不同, 需要构造合适的初态。本例中我们通过 Marcus 模型研究两个分子之间的电荷转移过程, 初态为电荷局域在 0 号分子的状态。同时, 初态中第一个振动模式的振动状态应是电荷局域在 0 号分子上时的原子核的平衡状态, 即如下哈密顿的能量最低本征态

$$H_0 = \omega b_0^\dagger b_0 + g\omega (b_0^\dagger + b_0) \quad (7.60)$$

该哈密顿描述的是一个平衡位置为 $-\sqrt{\frac{2}{m\omega}}g$ 的谐振子。而当电荷局域在第 0 号分子上时, 第二个振动模式的哈密顿为 $\omega b_1^\dagger b_1$, 因此将第二个振动模式的初态取为 $|0\rangle$ 即可。包含电子和两个振动波函数的整体初态是当 $V=0$ 时, 公式(7.57)的本征态之一。

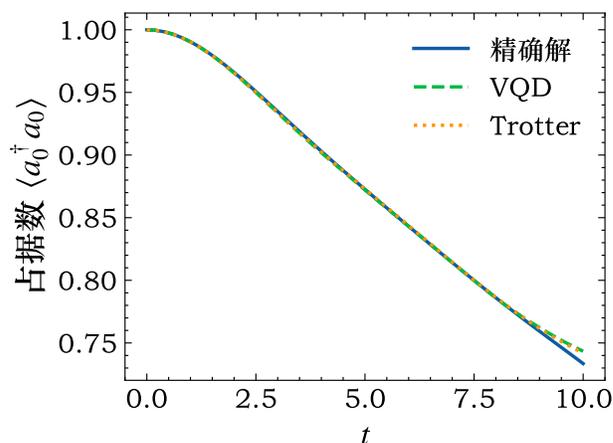


图 7.6: 基于 4 个谐振子本征函数基矢, 采用变分量子动力学 (VQD) 和 Trotter 两种算法进行的 Marcus 模型量子动力学模拟。

习题 7.12. 证明公式(7.60)描述的是一个平衡位置为 $-\sqrt{\frac{2}{m\omega}}g$ 的谐振子, 并计算当 $g=1$ 和 $\omega=0.5$ 时该谐振子的平衡位置。

图(7.6)展示了基于谐振子本征函数基矢和进行的 Marcus 模型量子动力学模拟, 时间演化的算法采用变分量子动力学 (VQD) 和 Trotter 分解两种。进行变分量子动力学模拟需要构建相应的含参量子线路。由于量子动力学问题模型多样, 常采用变分哈密顿拟设。Trotter 分解的时间演化步长 $\tau=0.2$ 。

VQD 和 Trotter 分解得到的动力学结果几乎一致。初态电子完全局域在电子态 $|0\rangle$ 上, 随后伴随着原子核运动, 电子向电子态 $|1\rangle$ 跃迁。使用 4 个谐振子本征函数作为基组, 在 $t=8$ 之前可以得到令人满意的结果, 但是当 $t>8$ 时, 由于基组数目较少, 模拟的结果和精确解存在一定偏离。

除了上述介绍的通过谐振子本征基矢进行模拟以外, 还可以通过格点基矢 (DVR 基矢) 和 SOFT 进行量子动力学模拟。取 4 个等间距格点, 使用 2 个量子比特表示每个振动模式。设 $\Delta x=1$, 格点位置 x_j 分别为 $-1.5, -0.5, 0.5, 1.5$, 势箱端点 $a=-2.5, b=2.5$, 势箱长度 $L=5$ 。

如果使用格点基矢, 将公式(7.57)重写为以下形式较为方便

$$H = H_e \otimes I + I \otimes T(p_0, p_1) + a_0^\dagger a_0 \otimes [V_0(x_0) + V_1(x_1)] + a_1^\dagger a_1 \otimes [V'_0(x_0) + V'_1(x_1)] \quad (7.61)$$

其中

$$\begin{aligned} H_e &= -V(a_0^\dagger a_1 + a_1^\dagger a_0) + \Delta G a_1^\dagger a_1 \\ T(p_0, p_1) &= T_0(p_0) + T_1(p_1) \\ V_0 &= \frac{1}{2} m \omega^2 (x_0 + \sqrt{\frac{2}{m\omega}} g)^2 \\ V_1 &= \frac{1}{2} m \omega^2 x_1^2 \\ V'_0 &= \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 \\ V'_1 &= \frac{1}{2} m \omega^2 (x_1 + \sqrt{\frac{2}{m\omega}} g)^2 \end{aligned} \quad (7.62)$$

其中 x_0 和 x_1 分别为两个振动模式的坐标算符。

如果不使用 SOFT 方法, 采用变分动力学或者 Trotter 分解进行时间演化, 则首先需要将哈密顿表示为 Pauli 字符串加和。依据公式(7.17)可以将原子核的动能算符 T_0 和 T_1 表示为矩阵形式, 随后将其展开为 Pauli 字符串加和的形式。在 DVR 基组下, 势能算符可以直接地表示为对角算符的形式。例如, 若第二个振动模式的 DVR 基组为 $|\phi_{1j}\rangle, j = 1, 2, 3, 4$, 势能算符 V_1 可以写为

$$V_1 = \sum_j \frac{1}{2} m \omega^2 x_j^2 |\phi_{1j}\rangle \langle \phi_{1j}| \quad (7.63)$$

这种对角算符可以容易地表示为 Pauli 字符串加和的形式。

SOFT 时间演化需要将势能算符转化为 Pauli 字符串加和的形式, 但相比于简单的 Trotter 分解避免了显式地构建动能算符。若采用 4 个位置格点, 势箱长度为 L , 动量格点为 $0, 2\pi/L, 4\pi/L$ 和 $-2\pi/L$ 。从动量格点的取值可以看出, 当使用格点基矢描述原子核的运动时, 仅使用 4 个格点较为勉强。若使用 8 个格点, 且固定势箱长度为 $L = 5$, 那么 $\Delta x = \frac{5}{9}$, 格点位置为 $-2.5 + \frac{5j}{9}$ 。而对应的动量格点为 $0, 2\pi/L, 4\pi/L, 6\pi/L, 8\pi/L, -6\pi/L$,

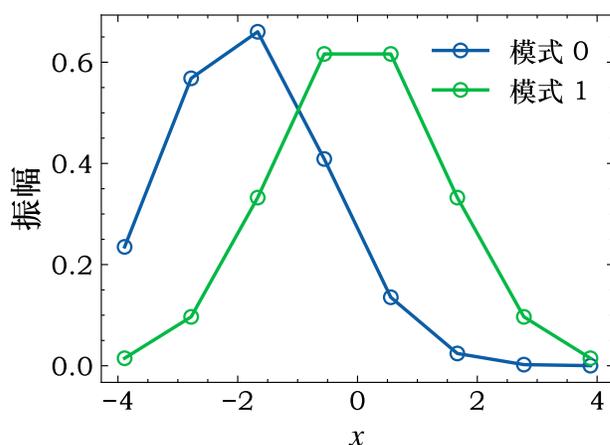


图 7.7: 使用等间距格点基组时的原子核初态波函数。基组大小为 8。第一个振动模式记为 Mode 0, 初始平衡位置为 $x = -2$ 。第二个振动模式记为 Mode 1, 初始平衡位置为 $x = 0$ 。

$-4\pi/L$ 和 $-2\pi/L$ 。当采用 8 个格点, 且势箱长度 $L = 5$ 时, 原子核初态波函数如图 7.7 所示。当电子初态为 $|0\rangle$, 第一个振动模式的平衡位置为 -2, 而第二个振动模式的平衡位置为 0。从图中可见, 使用 8 个格点描述原子核波函数特别是对第一个振动模式的波函数仍然是比较粗略的。

基于一阶 Trotter 分解, 可采用如下的量子线路进行一步时间演化

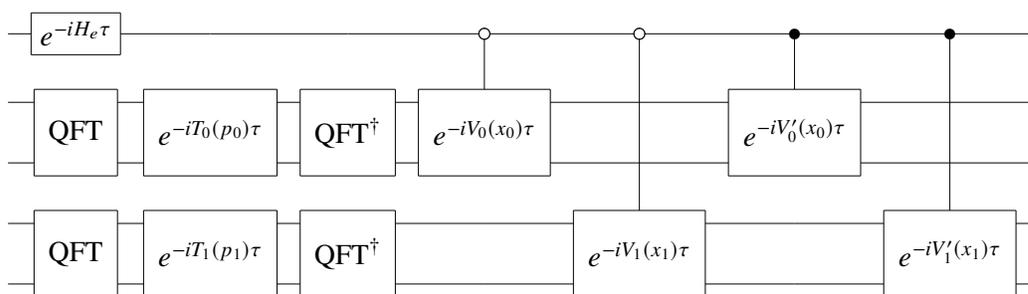


图 7.8 展示了 SOFT 时间演化的动力学结果。使用 VQD 或者简单 Trotter 分解得到的结果与 SOFT 十分接近, 这里不再展示。当使用 4 个格点, 2 个量子比特表示每个振动模式时, 时间演化的误差较大, 在 $t > 2$ 之后有显著偏离。使用 8 个格点, 3 个量子比特表示每个振动模式, 可以大大降低误差,

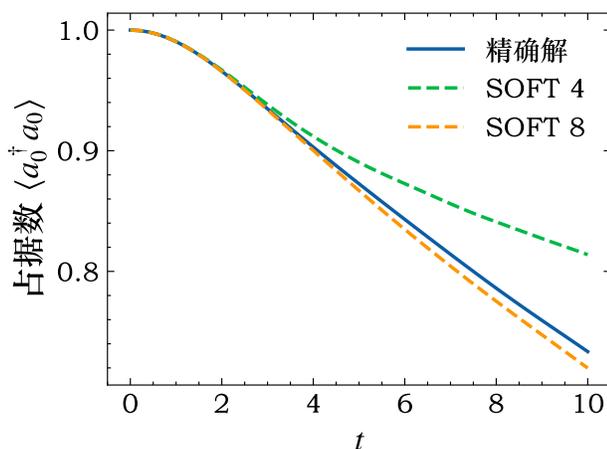


图 7.8: 基于格点基矢和 SOFT 的 Marcus 模型量子动力学模拟。SOFT 4 采用 4 个格点, 2 个量子比特表示每个振动模式。SOFT 8 采用 8 个格点, 3 个量子比特表示每个振动模式

但与精确解相比仍然有一定误差。图7.6中显示 4 个谐振子本征函数基矢即可在 $t < 8$ 得到较准确的结果。可见对于 Marcus 模型, 格点基组需要更多的基组才能达到完整基组极限, 谐振子本征函数基组是更高效的基组。然而, 谐振子本征函数基组对应的 DVR 表象不具有等间距格点, 无法与 SOFT 算法结合。