

# ВАРИАЦИОННЫЙ КВАНТОВЫЙ АЛГОРИТМ ДЛЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЗАДАЧ КВАНТОВОЙ ХИМИИ: ОТ UCCSD-VQA К ADAPT-VQA

*В. Ю. Юшанхай*<sup>1,\*</sup>, *Л. А. Сюракшина*<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

Вариационный квантовый алгоритм VQA предназначен для моделирования  $N$ -частичной волновой функции электронной системы молекул с применением программируемых квантовых компьютеров. В данном кратком обзоре, представленном на Международном семинаре по математическим проблемам квантовых информационных технологий (май 2024 г., Дубна), прослеживается развитие алгоритма от версии, возникшей из метода унитарно связанных кластеров UCCSD в вычислительной квантовой химии, к новой версии — ADAPT-VQA, адаптированной для практической реализации на шумящих среднемасштабных квантовых (NISQ) вычислительных устройствах.

The variational quantum algorithm, VQA, is designed to simulate the  $N$ -particle wave function of an electron system of molecules using programmable quantum computers. This brief review, presented at the International Workshop on Mathematical Problems of Quantum Information Technologies (May 2024, Dubna), traces the evolution of the algorithm from a version originating from the unitarily coupled cluster method, UCCSD, in computational quantum chemistry to a new version, ADAPT-VQA, adapted for practical implementation on noisy intermediate-scale quantum, NISQ, computing devices.

PACS: 02.70.-c; 03.67.-a; 31.10.+z

## ВВЕДЕНИЕ

Ограниченные коротким временем когерентности и небольшим (менее  $10^3$ ) числом кубитов, шумящие среднемасштабные квантовые (NISQ) компьютеры находят практическое применение в гибридных квантово-классических вычислительных устройствах, где NISQ-компьютер выполняет только наиболее ресурсоемкую часть вычислительной задачи. В данной работе рассматривается гибридная схема, центральная часть которой представлена вариационным квантовым алгоритмом (VQA/VQE), адаптированным для выполнения на NISQ-устройстве. Изначально в качестве важнейшего направления применения VQA

---

\* E-mail: yushankh@theor.jinr.ru

\*\* E-mail: siuraksh@jinr.ru

были признаны вычислительные задачи квантовой химии, включая количественную разработку концепции химической связи, описание электронной структуры молекул и динамики химических реакций [1, 2]. Особую значимость эта проблематика приобретает для проводимых в ЛЯР ОИЯИ исследований физико-химических свойств сверхтяжелых элементов. На первый план выходит проблема описания химической связи сверхтяжелых атомов с легкими, а также с твердыми поверхностями детектирующего устройства в термохроматографических экспериментах [3]. Для краткости VQA здесь представлен в нерелятивистском варианте, но схема в целом сохраняется и с учетом релятивистских поправок в описании электронных атомных орбиталей сверхтяжелых элементов и их более легких гомологов.

## ВАРИАЦИОННЫЙ АНЗАЦ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ МОЛЕКУЛЫ

Впервые VQA-метод был применен для симуляции электронной системы молекулы и нахождения энергии ее основного состояния [4]. В представлении вторичного квантования электронный гамильтониан  $H$  молекулы имеет компактную форму:

$$H = \sum_{p,q} h_{p,q} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q. \quad (1)$$

Гамильтониан определен в базе одноэлектронных молекулярных спин-орбиталей  $\phi_p(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | p \rangle$  с операторами рождения  $a_p^\dagger$  и уничтожения  $a_p$ . В нерелятивистском случае квантовый индекс молекулярной орбитали  $p = (\Gamma, \gamma, s)$  задается неприводимым представлением  $\Gamma$ , базисной функцией  $\gamma$  группы пространственной симметрии молекулы и спиновым значением  $s$ . При полном числе  $M$  ортонормированных спин-орбиталей  $\{\phi_p\}$  каждой из них сопоставляется кубит с номером  $p = 1, 2, \dots, M$ . Тогда  $N$ -электронное базисное состояние (электронная конфигурация) обозначается кетом  $|n_1, n_2, \dots, n_M\rangle$  с числами заполнения спин-орбиталей  $n_p = 0, 1$  и  $\sum_{p=1}^M n_p = N$ . Определение явного вида функций  $\phi_p$ , например, в самосогласованном приближении Хартри–Фока и расчет на их основе одно- и двухэлектронных интегралов ( $h_{pq}(R)$  и  $g_{pqrs}(R)$ ) осуществляются с учетом их параметрической зависимости от совокупности  $R$  межатомных расстояний в молекуле, что важно для моделирования ее химических преобразований. Указанные операции оформления модели выполняются на первом подготовительном этапе с применением классического компьютера.

Для имплементации ферми-операторов на квантовом устройстве переход к операторам Паули ( $\sigma_p^\pm = \sigma_p^x \pm \sigma_p^y$ ;  $\sigma_p^z$ ) осуществляется с помощью преобразования Йордана–Вигнера:  $a_p^\dagger = (\otimes_{l=1}^{p-1} \sigma_l^z) \sigma_p^-$  и  $a_p = (\otimes_{l=1}^{p-1} \sigma_l^z) \sigma_p^+$ .

Вариационный поиск параметрически заданного основного состояния  $|\Psi(\boldsymbol{\theta})\rangle$  электронной системы молекулы базируется на преобразовании  $|\Psi(\boldsymbol{\theta}^*)\rangle = \hat{U}(\boldsymbol{\theta})|\Psi_0\rangle$ . Вариационный анзац, контролируемый набором параметров  $\boldsymbol{\theta} = (\theta_1, \theta_2, \dots)$ , определяют в форме унитарного оператора  $\hat{U}(\boldsymbol{\theta}) = \exp(\hat{T}(\boldsymbol{\theta}))$ , где  $\hat{T}$  — антиэрмитов оператор,  $\hat{T}^\dagger = -\hat{T}$ . Действуя на исходное (референтное)  $N$ -электронное состояние  $|\Psi_0\rangle$ , анзац  $\hat{U}(\boldsymbol{\theta})$  генерирует более общее состояние  $|\Psi(\boldsymbol{\theta})\rangle$ , на котором измеряется средняя энергия  $E(\boldsymbol{\theta}) = \langle\Psi(\boldsymbol{\theta})|H|\Psi(\boldsymbol{\theta})\rangle$ . Это многократно повторяемая итерационная процедура, на каждом  $k$ -м шаге которой измерение энергии  $E$  для текущих значений параметров  $\boldsymbol{\theta}^{(k)}$  реализуется на квантовом компьютере. Измеренное значение  $E(\boldsymbol{\theta}^{(k)})$  направляется на классическую часть вычислительного устройства, где полученные в результате оптимизации значения  $\boldsymbol{\theta}^{(k+1)}$  передаются вновь на вход квантового устройства. Сходящаяся при  $\boldsymbol{\theta} \rightarrow \boldsymbol{\theta}^*$  итерационная процедура позволяет получить оценку  $E(\boldsymbol{\theta}^*, R) = \min_{\boldsymbol{\theta}} \langle\Psi(\boldsymbol{\theta})|H|\Psi(\boldsymbol{\theta})\rangle$ , отвечающую приближенному основному состоянию  $|\Psi(\boldsymbol{\theta}^*)\rangle$  электронной системы молекулы при фиксированных значениях ее геометрических параметров  $R$ .

Предполагается, что существует обеспечивающий такую сходимость конечный набор (пул) антиэрмитовых операторов  $\{\hat{\tau}_j\}$ , который формирует вариационный анзац  $\hat{U}(\boldsymbol{\theta}) = \exp\left[\sum_j^{N_M} \theta_j \hat{\tau}_j\right]$ , где  $N_M$  — размер пула. Для имплементации VQA в виде квантовой схемы последовательно выполняемых логических операций (гейтов) используют основанное на формуле Троттера–Сузуки приближение  $\hat{U}(\boldsymbol{\theta}) \simeq \prod_j^{N_M} \exp(\theta_j \hat{\tau}_j)$ . Первоначально структура VQA формировалась с применением аналогий и обобщений методов теории унитарно связанных кластеров (unitary coupled clusters, UCC) в вычислительной квантовой химии [1, 2]. В стандартной формулировке, основанной на методе UCCSD, исходным принимается хартри-фоковское состояние  $|\Psi_0\rangle = |\Psi_{\text{HF}}\rangle$ , а антиэрмитов оператор аппроксимируется суммой операторов одно- и двухэлектронных (SD) возмущений  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ , где

$$\begin{aligned} \hat{T}_1(\boldsymbol{\theta}) &= \sum_{p,q} (\theta_q^p a_p^\dagger a_q - \text{h. c.}) \equiv \sum_{s \in (p,q)} \theta_s \hat{\tau}_s, \quad \hat{\tau}_s^\dagger = -\hat{\tau}_s, \\ \hat{T}_2(\boldsymbol{\theta}) &= \sum_{pq} \sum_{rs} (\theta_{qs}^{pr} a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q - \text{h. c.}) \equiv \sum_{d \in (pq,rs)} \theta_d \hat{\tau}_d, \quad \hat{\tau}_d^\dagger = -\hat{\tau}_d. \end{aligned} \quad (2)$$

Из инвариантности относительно обращения времени следует вещественность параметров  $\theta_s$  и  $\theta_d$ . В общем случае число элементов множеств  $\{\theta_s \hat{\tau}_s\}$  и  $\{\theta_d \hat{\tau}_d\}$  оценивается как  $M^2$  и  $M^4$  соответственно, и при большом числе  $M$  спин-орбиталей (кубитов) размер пула  $N_M \sim M^4$ .

Преобразование Йордана–Вигнера позволяет представить  $\{\hat{\tau}_j\}$  в терминах операторов Паули, для которых приняты обозначения  $\sigma^x = X$ ,  $\sigma^y = Y$ ,  $\sigma^z = Z$ . Например, для  $d = (pq, rs)$  получим (без потери общности полагая  $p > q > r > s$ ):

$$\hat{\tau}_d = \frac{i}{8} (\otimes_{k=s+1}^{r-1} Z_r) (\otimes_{m=q+1}^{p-1} Z_m) \otimes \\ \otimes [(X_s X_r Y_q X_p - Y_s Y_r X_q Y_p) + (Y_s X_r Y_q Y_p - X_s Y_r X_q X_p) + \\ + (X_s Y_r Y_q Y_p - Y_s X_r X_q X_p) + (X_s X_r X_q Y_p - Y_s Y_r Y_q X_p)], \quad (3)$$

где каждое из произведений двух одинаковых  $Z$ -блоков и группы из четырех операторов  $X$  и  $Y$  представляет собой пример операторной паули-строки  $\hat{P}_j = i \prod_l \hat{p}_l$ ,  $\hat{p}_l \in X_l, Y_l, Z_l$ . Восемь паули-строк в (3) коммутируют между собой.

Большое число операторов пула (2) и сопряженных с ними вариационных параметров  $\{\theta_j\}$  представляется избыточным и может быть сокращено с учетом особенностей рассматриваемой системы. Прежде всего, размер пула можно уменьшить за счет явного учета симметрии системы. Например, требуется сохранить принадлежность обоих состояний, исходного  $|\Psi_0\rangle$  и преобразованного  $|\Psi(\theta)\rangle$ , одному неприводимому представлению пространственной группы симметрии молекулы. В этом случае должны быть сохранены только те операторы  $\hat{\tau}_{pqrs}$ , для которых прямое произведение индивидуальных представлений  $\Gamma_p \otimes \Gamma_q \otimes \Gamma_r \otimes \Gamma_s$  содержит полностью симметричное представление группы. Выполнение условий сохранения спиновой симметрии также способствует упрощению анзаца. Полученное на этом пути смягчение к требуемым ресурсам все же недостаточно для NISQ-устройств, даже в случае простых молекул.

С целью *адаптации* VQA к требованиям NISQ-компьютеров авторы работы [5] реорганизовали сам вариационный процесс к новой версии, получившей название ADAPT-VQA. В рамках ADAPT-VQA решается задача радикального сокращения числа вариационных параметров и глубины квантовой схемы без снижения точности получаемого результата. А именно, операторный анзац заранее не фиксируется в форме

$$\hat{U}(\theta) = \exp \left[ \sum_j^{N_M} \theta_j \hat{\tau}_j \right],$$

но последовательно усложняется с каждым шагом итерации. С этой целью при заданном пуле  $\{\hat{\tau}_j\}$  (операторы в котором, например, могут быть взяты из (2)) при каждой итерации к анзацу слева добавляется один унитарный оператор  $\exp[\theta_i \hat{\tau}_i]$  так, что в результате  $k$ -й итерации, *включая* оптимизацию на классическом устройстве значений всех параметров  $\{\theta_j\}$ ,  $j = 1, 2, \dots, k$ , анзац приобретает форму

$$|\Psi^{(k)}(\theta)\rangle = \prod_{i=1}^k \exp(\theta_i \hat{\tau}_i) |\Psi_0\rangle. \quad (4)$$

На каждом шаге тестируется всё множество  $\{\hat{\tau}_j\}$  в серии независимых измерений градиентов  $\partial E^{(k)}/\partial\theta_j = \langle \Psi^{(k)}(\boldsymbol{\theta}) | [H, \hat{\tau}_j] | \Psi^{(k)}(\boldsymbol{\theta}) \rangle$  и выбирается тот оператор  $\hat{\tau}_i$ , который обеспечивает максимальное изменение среднего от гамильтониана  $E^{(k)} = \langle \Psi^{(k)}(\boldsymbol{\theta}) | H | \Psi^{(k)}(\boldsymbol{\theta}) \rangle$ , т. е. дает наибольший вклад в корреляционную энергию системы. Независимые измерения градиентов в принципе осуществимы на одинаковых параллельно работающих NISQ-устройствах. Число таких квантовых устройств оценивается как  $(N_L \times N_M)$ , где  $N_L$  — число некоммутирующих операторов  $H_l$  в разложении  $H = \sum_{l=1}^{N_L} H_l$ , а  $N_M$  — в  $\{\hat{\tau}_j\}$ . Оценка продиктована невозможностью на одном квантовом устройстве одновременно измерить две и более некоммутирующие наблюдаемые. Полное число итераций  $k(\epsilon)$  определяется требуемой точностью  $\epsilon$  сходимости нормы  $\|g\|$  вектора градиента средней энергии системы  $\|g\| = \left[ \sum_i (\partial \langle E \rangle / \partial \theta_i)^2 \right]^{1/2}$ .

Отметим, что в представленной выше неадаптированной версии VQA анзац в приближении Троттера–Сузуки структурно совпадает с анзацем (4) для ADAPT-VQA, но с одним существенным отличием. В первом случае для каждой итерации число последовательно выполняемых унитарных операций и число параметров равно размеру пула  $N_M \sim M^4$ , а во втором — последовательно растет от единицы до полного числа  $k(\epsilon)$  итераций, причем  $k(\epsilon) \ll M^4$ . Это означает более компактный анзац и меньшую глубину квантовой схемы, но вместе с тем на каждом итерационном шаге в этой схеме необходимо осуществить дополнительно  $(N_L \times N_M)$  измерений наблюдаемых  $\langle \Psi^{(k)}(\boldsymbol{\theta}) | [H, \hat{\tau}_j] | \Psi^{(k)}(\boldsymbol{\theta}) \rangle$ . Итак, в рамках ADAPT-VQA понижение глубины квантовой схемы сопряжено со значительным ростом числа независимых измерительных операций.

До сих пор обсуждалась первоначальная версия ADAPT-VQA, получившая название *фермионной* по причине выбора пула операторов

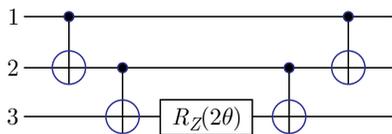


Рис. 1. Фрагмент квантовой схемы VQA, выполняющий унитарную операцию  $\exp[-i\theta Z_1 Z_2 Z_3]$

в виде (2). Наряду с большим размером пула ( $N_M \sim M^4$ ) возможной реализации фермионной версии также препятствует значительная глубина квантовой схемы. Действительно, на примере (3) видно, что каждая паули-строка в кубитном представлении оператора пула  $\hat{\tau}_d$  содержит два  $Z$ -блока. В свою очередь, в квантовой схеме  $Z$ -блоки представлены

лестницами из последовательно выполняемых двухкубитных операций CNOT. Например, фрагмент квантовой схемы, выполняющий унитарную операцию  $\exp[-i\theta Z_1 Z_2 Z_3]$ , представлен на рисунке четырехступенчатой лестницей из CNOT и однокубитной операцией  $R_z(2\theta) = \exp(-i\theta Z)$ .

Наличие CNOT-лестниц, число и размер которых быстро растут с числом кубитов (спин-орбиталей)  $M$ , существенно увеличивает глубину квантовой схемы и препятствует применению ADAPT-VQA на устройствах NISQ. Путь к решению проблемы намечен в работе [6], где предложена *кубитная* версия ADAPT-VQA. А именно, при сохранении прежней структуры алгоритма основная задача — формулировка более экономичного анзаца (4) с помощью операторного пула  $\{\hat{P}_j\}$ , составленного из минимально возможного числа паули-строк  $\hat{P}_j$ . Эти операторы не только антиэрмитовы, но и вещественны, т. е. сохраняют знак при обращении времени. Для этого паули-строки  $\hat{P}_j = i \prod_l \hat{p}_l$  должны содержать нечетное число операторов  $Y$ , как, например, в выражении (3) после устранения в нем  $Z$ -блоков. Отметим, что исключение  $Z$ -блоков не дает полного решения поставленной задачи. Действительно, устранение CNOT-лестниц в квантовой схеме существенно понижает ее глубину, но не размер пула  $N_M \sim M^4$ .

Авторы работы [7] сформулировали концепцию минимального полного пула (minimal complete pool, МСР), составленного из паули-строк  $\hat{P}_j$ , генерирующих параметризованные унитарные преобразования  $\exp(\alpha \hat{P}_j)$ . Если существует преобразование  $|\psi^{(N)}\rangle = \prod_j \exp(\alpha_j \hat{P}_j) |\phi^{(N)}\rangle$ , которое связывает два произвольных  $N$ -электронных состояния,  $|\phi^{(N)}\rangle$  и  $|\psi^{(N)}\rangle$ , молекулы, то пул считается полным. Пул минимален, если его размер не может быть сокращен без потери полноты. Если симметрия относительно обращения времени сохраняется, то параметры  $\alpha_j$  вещественны.

Возникает вопрос: каковы практические рецепты для формирования МСР в терминах паули-строк  $P_j$ ? В поисках ответа авторы работы [7], основываясь на формализме групп Ли, предложили рассматривать операторы пула  $\{P_j\}$  и все возможные их коммутаторы как элементы алгебры Ли, генерирующие унитарные преобразования в пространстве состояний  $|\psi^{(N)}\rangle$ . В работе [7] именно групповые свойства операторов пула  $\{P_j\}$  положены в основу определения канонической структуры МСР, которой могут отвечать различные по составу пулы  $\{P_j\}$  с размером, линейным по  $M$ , а именно  $N_j = 2(M - 1)$ . При наличии у молекулы, помимо сохранения числа электронов, других преобразований симметрии, включая четность, спин и пространственные преобразования, для выбора из различных по составу реализаций эффективного МСР необходимо выполнение ряда условий, что ведет к дополнительному сокращению МСР. В целом принципы формирования МСР с использованием теоретико-групповых обозначений [7] требуют отдельного систематического рассмотрения и представляют собой самостоятельную тему для дальнейших исследований. Вместе с этим ожидается, что дополнительный учет конкретных свойств электронной системы моделируемой молекулы может привести к дальнейшей адаптации VQA — сокращению глубины

квантовой схемы и уменьшению числа измерительных процедур для реализации на NISQ-компьютерах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере простых молекул LiH, BeH<sub>2</sub> и линейных систем H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub> авторы работ [5–7] протестировали и подтвердили эффективность рассмотренной здесь схемы ADAPT-VQA. Вычисления проводились в терминах хартри-фоковских молекулярных орбиталей, построенных в STO-3G атомном базисе, что позволило использовать реальные квантовые устройства с небольшим числом (менее 20) кубитов. Авторы работы [8] слегка модифицировали ADAPT-VQE, добавив к анзацу при каждой итерации не один, а несколько (т. е. пакет) операторов, выбранных, как и в исходной версии, по градиентному принципу. Эффективность новой версии анзаца была изучена при рассмотрении группы молекул в реакции каталитического окисления монооксида углерода  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , имеющей важное практическое применение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cerezo M., Arrasmith A., Babbush R., Benjamin S.C., Endo S., Fujii K., McClean J.R., Mitarai K., Yuan X., Cincio L., Coles P.J.* Variational Quantum Algorithms // *Nature Rev. Phys.* 2021. V. 3. P. 625–644; arXiv:2012.09265 [quant-ph].
2. *Li Yifan, Hu Jiaqi, Zhang Xiao-Ming, Song Zhigang, Yung Man-Hong.* Variational Quantum Simulation for Quantum Chemistry // *Adv. Theory Simul.* 2021. V. 2, No. 4. P. 1800182.
3. *Pershina V.* Relativity in the Electronic Structure of the Heaviest Elements and Its Influence on Periodicities in Properties // *Radiochimica Acta.* 2019. V. 107, No. 9–11. P. 833–863.
4. *Peruzzo A., McClean J., Shadbolt P., Yung Man-Hong, Zhou Xiao-Qi, Love P.J., Aspuru-Guzi Alán, O'Brien J.L.* A Variational Eigenvalue Solver on a Photonic Quantum Processor // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 4213; arXiv: 1304.3061 [quant-ph].
5. *Grimsley H.R., Economou S.E., Barnes E., Mayhall N.J.* An Adaptive Variational Algorithm for Exact Molecular Simulations on a Quantum Computer // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 3007; arXiv:1812.11173 [quant-ph].
6. *Tang H.L., Shkolnikov V.O., Barron G.S., Grimsley H.R., Mayhall N.J., Barnes E., Economou S.E.* Qubit-ADAPT-VQE: An Adaptive Algorithm for Constructing Hardware-Efficient Ansatzes on a Quantum Processor // *Phys. Rev. X: Quantum.* 2021. V. 2. P. 020310; arXiv:1911.10205 [quant-ph].
7. *Shkolnikov V.O., Mayhall N.J., Economou S.E., Barnes E.* Avoiding Symmetry Roadblocks and Minimizing the Measurement Overhead of Adaptive Variational Quantum Eigensolvers // *Quantum.* 2023. V. 7. P. 1040; arXiv: 2109.05340v2 [quant-ph].
8. *Sapova M.D., Fedorov A.K.* Variational Quantum Eigensolver Techniques for Simulating Carbon Monoxide Oxidation // *Commun. Phys.* 2022. V. 5. P. 199; arXiv:2108.11167 [physics.chem-ph].