

量子化学模拟赛道

决赛答辩

QwQ 小队

2023年9月2日

内容目录

- 背景介绍
 - 化学分子的哈密顿量
 - 基态能量求解
- 解题思路
 - 最优化分子结构求解
 - 激发态能量求解的浅层线路设计

化学分子的哈密顿量

- 分子结构 geo \rightarrow 哈密顿量 H
 - Hartree-Fock 方法
 - H 是一个费米算符，子项的加和
 - JW 转换为泡利形式后是一个矩阵

$$\hat{H}_{el} = \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} h_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r$$

二次量子化后电子的哈密顿量形式

- 问题的转化
 - 系统的态与能量 \Leftrightarrow 哈密顿量 H 各本征向量及其本征值
 - 系统状态求解 (物理/化学) \Leftrightarrow 矩阵的特征求解 (数学)

基态能量求解

- 现有方法

- QPE: $QPE(U, |\psi\rangle) = |\lambda\rangle$, where $U|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$

- 虚时演化: $U_H = e^{-iHt}$
- 深线路, 纯量子

- VQE: $\min. \langle \psi | H | \psi \rangle$

- 求解 H 的**最小**本征值和本征向量
- 浅线路, 经典-量子混合

- 理论拟设

- UCCSD
- UCC/qUCC
- HEA

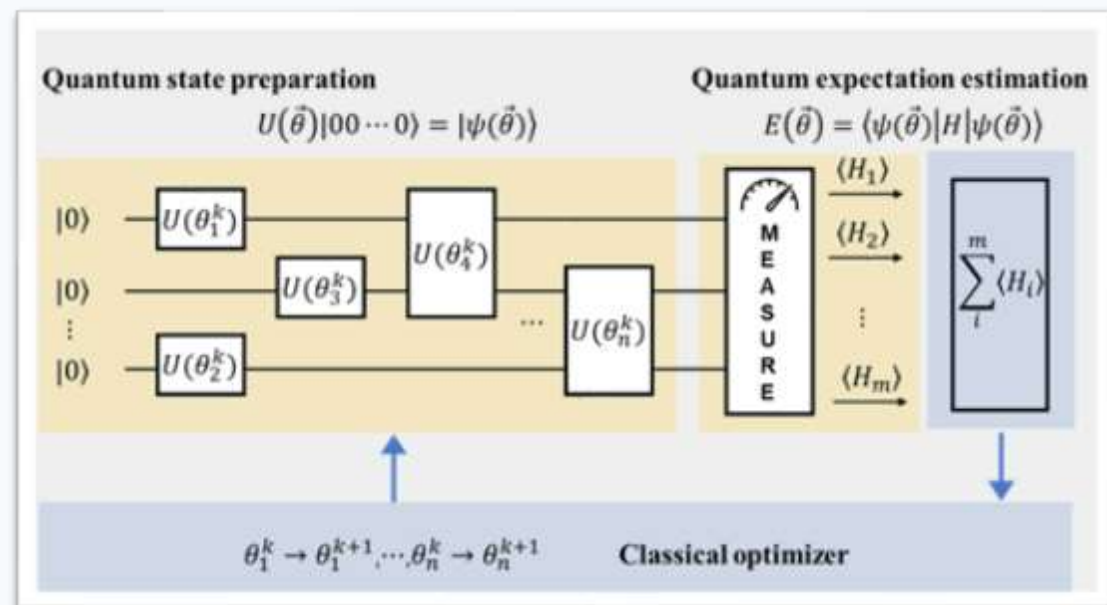
$$\hat{H}^{\text{ef}} = \sum_{bd} \mu^{bd} \sigma_+^b \sigma_-^d + \frac{\delta}{I} \sum_{bd_1d_2} \mu^{bd_1d_2} \sigma_+^b \sigma_+^{d_1} \sigma_-^{d_2} \sigma_-^d$$

算符项

↓
线路小节

$$R(M, x) = \frac{x^* M x}{x^* x}$$

Rayleigh quotient



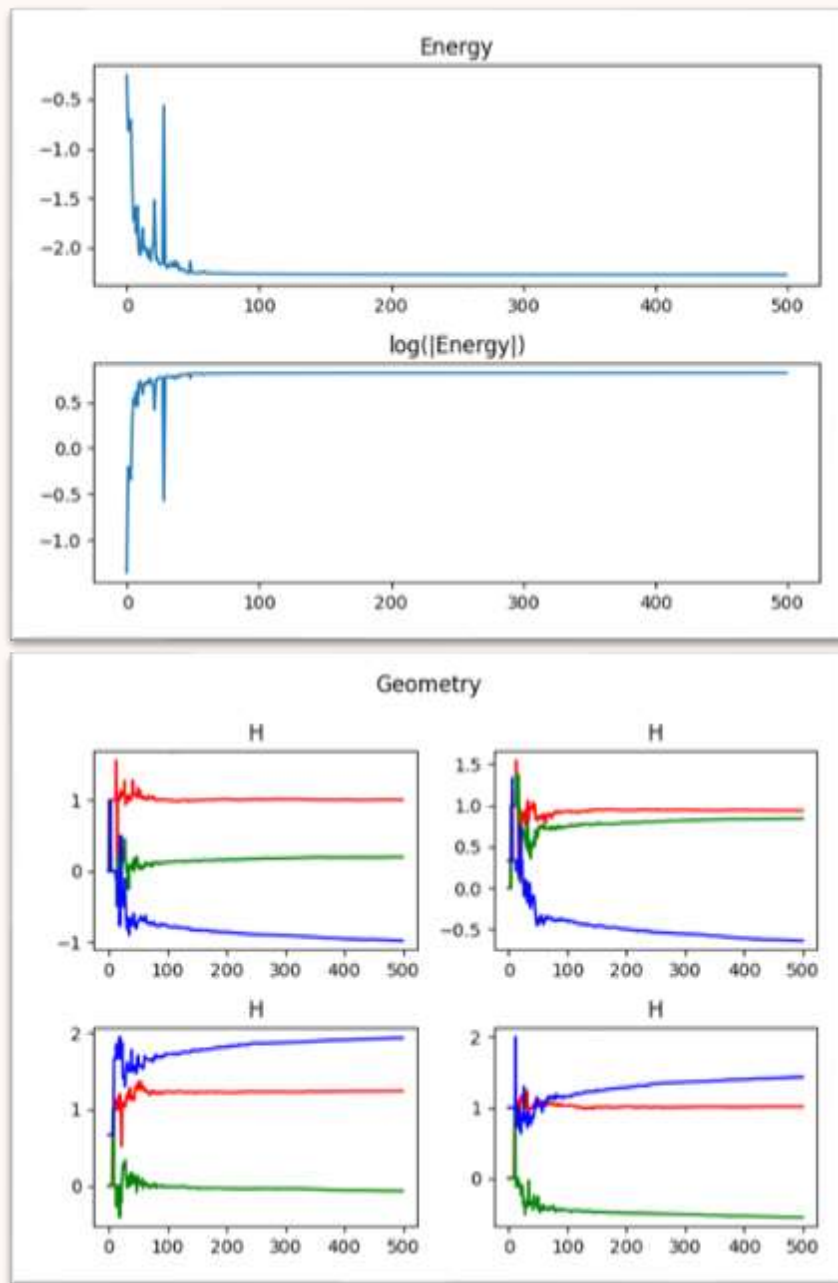
ChemiQ – vqe introduction

内容目录

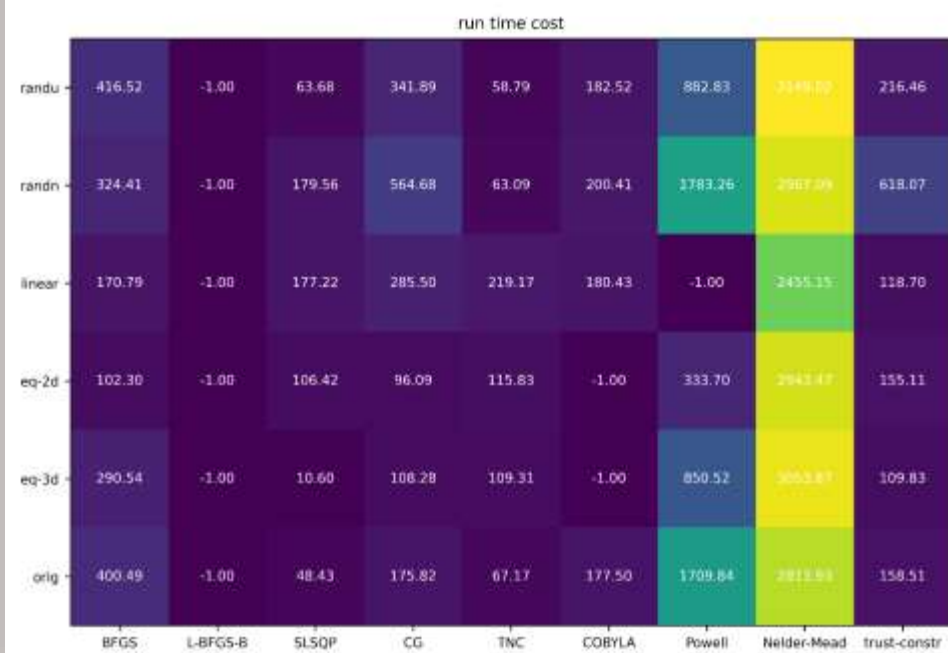
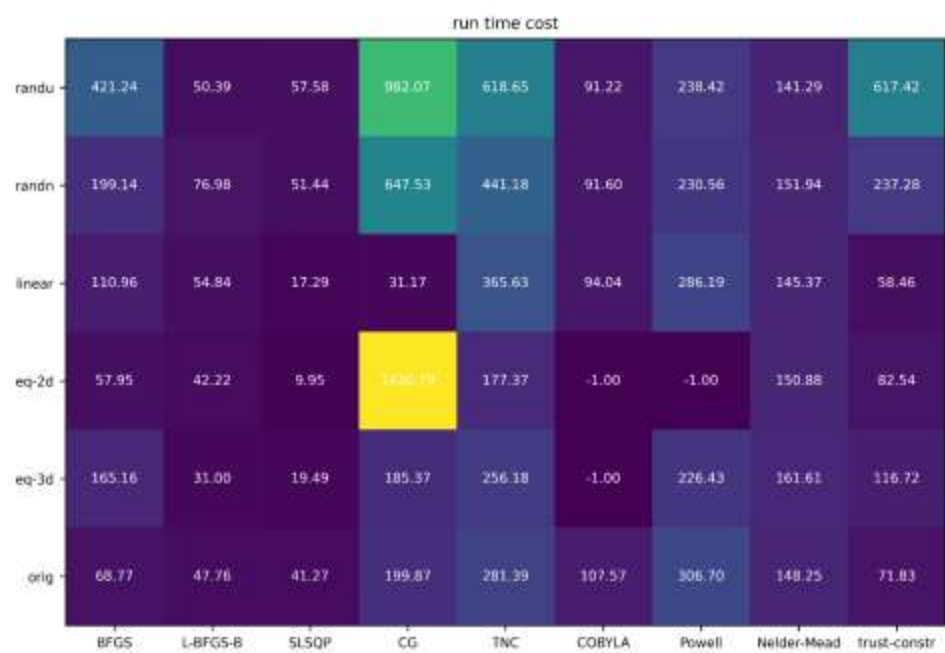
- 背景介绍
 - 化学分子的哈密顿量
 - VQE求解基态能量
- 解题思路
 - 最优化分子结构求解
 - 激发态能量求解的浅层线路设计

Q1: 最优化分子结构求解

- 定性：函数最小化问题
 - $E_0 = \text{solver}(\text{geo})$
- 基态求解器
 - $\text{solver} := \text{geo} \rightarrow \text{H} \rightarrow \{\lambda_i\} \rightarrow \min(\{\lambda_i\})$
 - 经典求解器 HF/**FCI**/CCSD (PySCF)
 - 量子求解器 VQE (QuPack-uccsd)
- 难点
 - 求解器的精度
 - 参数初猜、局部优化方法



H4: QuPack-uccsd_COBYLA_linear



超参网格搜索

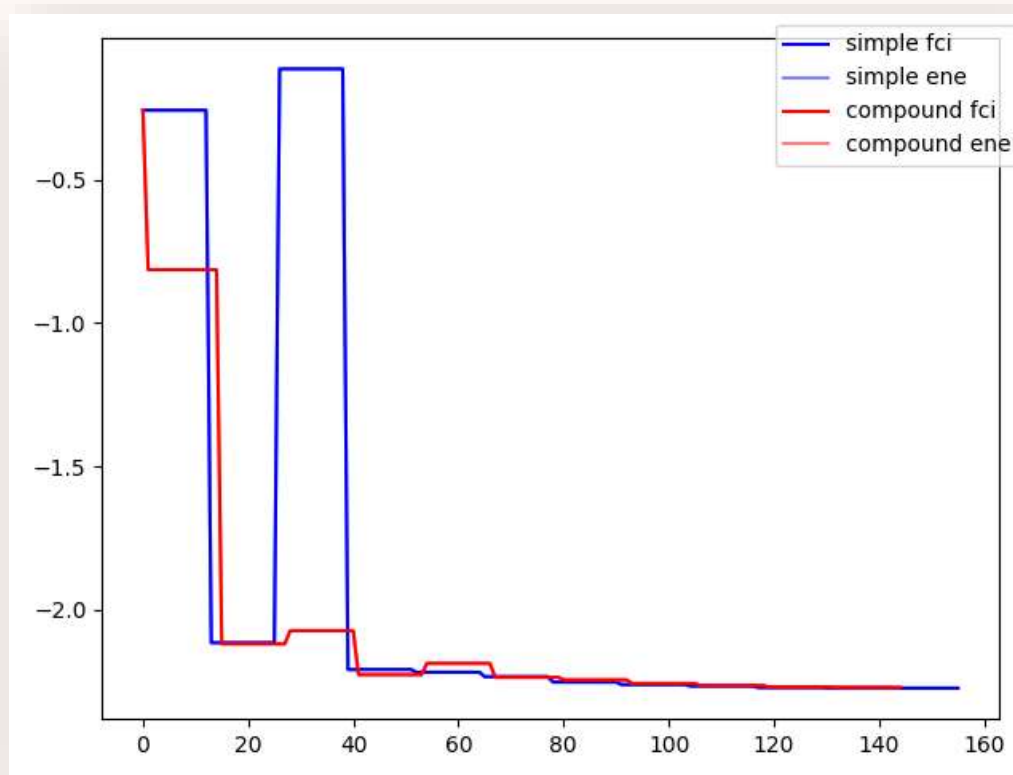
- 参数初猜
- 局部优化方法

目标函数

- PySCF-fci
- QuPack-uccsd

两阶段优化

- 优化方法 FBGS 泛用性好，但刚开始的几步收敛不稳
 - 先用更稳定的 COBYLA 从初猜收敛到最优解附近



- Simple
 - FBGS (1000)
- Compound
 - COBYLA (200)
 - FBGS (800)

A1

- 初始点选择
 - linear/randn/randn/eq-2d/eq-3d
- 两阶段优化
 - COBYLA is stable, FBGS is accurate
- 最终得分 ★
 - 11.297 (stage1) / 11.2956 (stage2)
 - H4 E1: -2.2746177087120563
- 全局优化方案? 粒子群/差分演化

predict energy: -0.25787259299111753



Q2: 激发态能量求解的浅层线路设计

- 分子结构 geo \rightarrow 哈密顿量 H
 - 求解 H 的**第二小**的本征值(和本征向量)
- 已知方法
 - FSM: $\min. \langle \psi_1 | (H - \lambda_0)^2 | \psi_1 \rangle$
 - OC-VQE: $\min. \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle + \sum_{i=0}^{k-1} \beta_k \langle \psi_k | \psi_i \rangle$, iter by k
 - SS-VQE: $\max_{\varphi} \min_{\theta} \sum_k \langle k | V_{\varphi}^{\dagger} U_{\theta}^{\dagger} H U_{\theta} V_{\varphi} | k \rangle$, st. $\{|k\rangle\}$ is orthogonal
 - wSS-VQE: $\min_{\theta} \sum_k w_k \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle$, st. $\{|k\rangle\}$ is orthogonal, w_k is well-ordered
 - SS-Expansion
 - solve eq. $HV = SE$ to get all eigvecs V and correspond eigvals E
 - where $H_{ij} = \langle \psi_0 | O_i H O_j | \psi_0 \rangle$, $S_{ij} = \langle \psi_0 | O_i O_j | \psi_0 \rangle$, and $\{O_i\}$ is a proper exp-op set
 - MC-VQE := SS-VQE + SS-Expansion

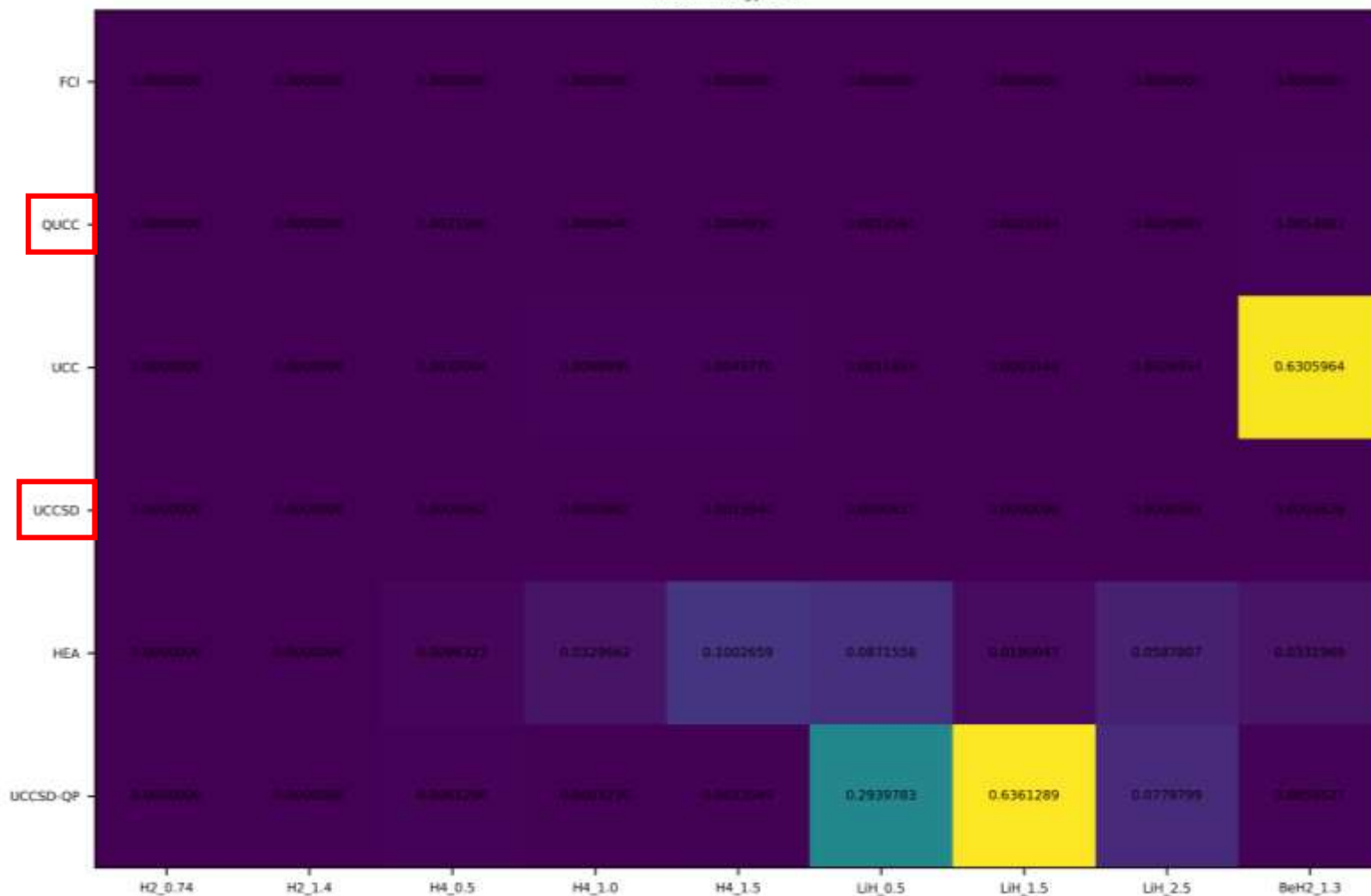
$$E_0 \leq \frac{\langle \Psi_t | \hat{H} | \Psi_t \rangle}{\langle \Psi_t | \Psi_t \rangle}$$

One-pass OC-VQE

- VQE
 - $\min. \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$
- OC-VQE
 - $\min. \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$
 - $\min. \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle + \beta * \langle \psi_1 | \psi_0 \rangle$, where β is sufficient large
- weighted-SS-VQE
 - $\min. \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle + w * \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle$, *st.* $\langle 0 | 1 \rangle = 0$ and $w \in (0, 1)$
- One-pass OC-VQE
 - $\min. \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle + w * \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle + \beta * \langle \psi_1 | \psi_0 \rangle$

H2O_1.0	OC-VQE	OPOC-VQE
Error	0.0002296516	0.0004105919
Time	203.97	422.87
Config	QUCC-BFGS-100/400	QUCC-BFGS-500

BFGS - Energy error



← 精度

BFGS - Time cost



线路选择

(性能测试 VQE 求基态)

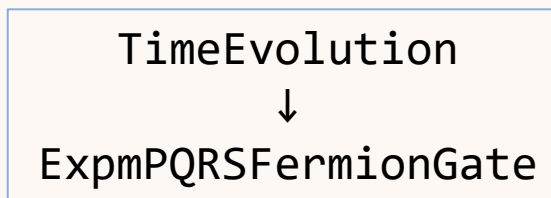
时间 →

UCCSD-QP

Alter uccsd with trotter step

- 有没有一种可能……

- Mindquantum-uccsd/qucc: 精度ok, 慢
- QuPack-uccsd: 精度不ok, 可能会快很多 (?)



- QuPack **精度不够**是因为**线路复杂度/表达力不行**

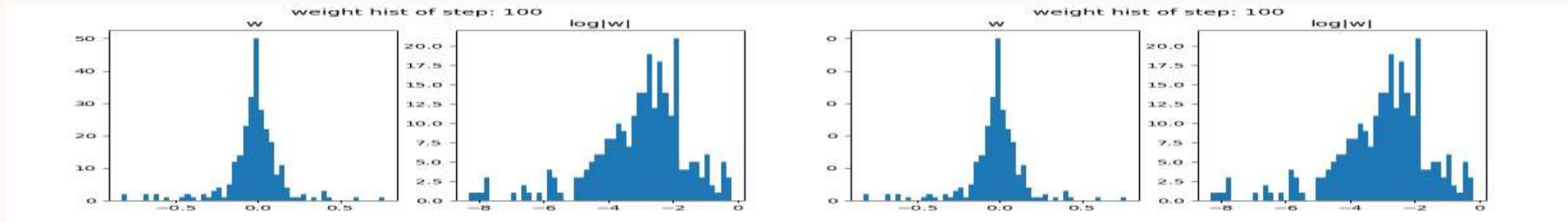
- 像 qUCC 一样重复线路结构

H2O_1.0	trotter=1	trotter=2	trotter=3	trotter=4	trotter=5
Error	0.03445652	0.00669982	0.00440058	0.00025004	0.001702912
Time	35.79	87.59	109.61	132.79	152.89

注: OC-VQE-BGFS-100/1000, 求基态都用 trotter = 1 的线路

Alter uccsd with weight sparsify

- QuPack 速度不行是因为线路复杂度冗余了
 - 像 dropout 一样权重稀疏化



H2O_1.0	thresh=1e-5	thresh=1e-4	thresh=2e-4	thresh=4e-4	thresh=1e-3
Error	0.0002574548	0.0003663432	0.0004848678	0.0019612535	0.0025420695
Time	121.20	89.10	78.07	60.76	56.77

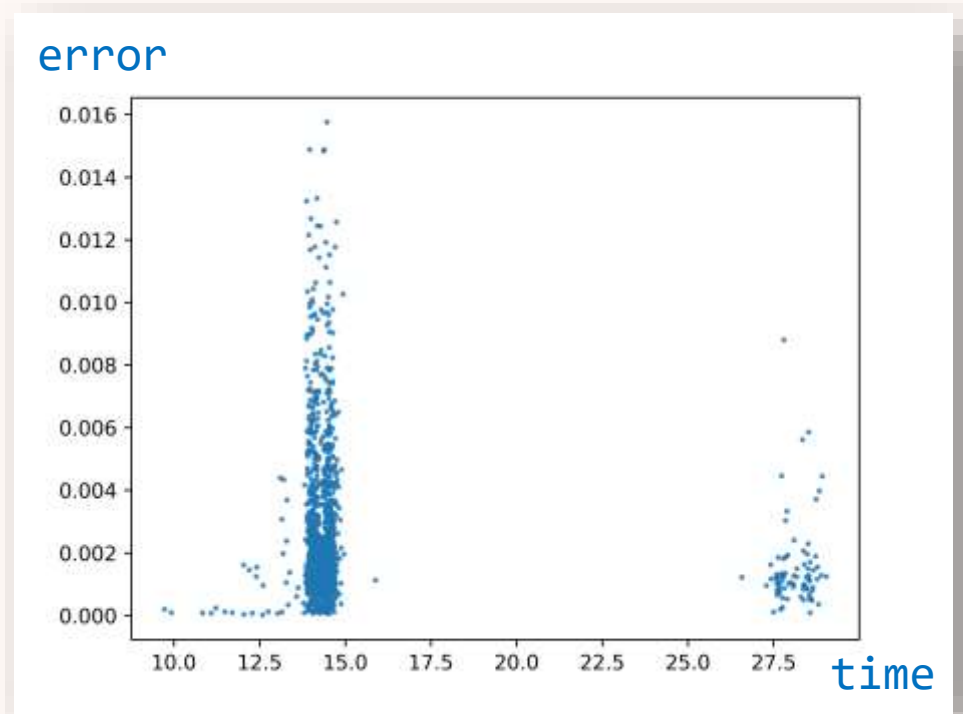
注：OC-VQE-BGFS-100/1000, 求基态都用 trotter = 1 的线路

A2

- One-pass OC-VQE
 - combine OC-VQE & wSS-VQE
 - just works but temporally slower
- Alter uccsd in QuPack
 - repeat circuit for higher precision
 - weight sparsify for better performance
- Ham term trimming
 - remove trivial terms & truncate precision

- 最终得分 ★

- stage1: [MQ-qucc] 275.5122
- stage2: [MQ-qucc] 89.0062 / [QP-uccsd] 71.1257



H2O_1.0

总结与展望

- 我们探索了
 - 两阶段优化
 - 粒子群
 - 复现多种 VQE
 - One-pass OC-VQE
 - 更深而稀疏的 uccsd 改进
 - 忽略哈密顿量小项
- 接下来做什么
 - hard dropout
 - 让我摸摸量子真机

作品名称	阶段	提交时间	得分
hackathon_vqe_01...	初赛	2023-07-19 21:13:09	11.297
hackathon_vqe_02...	初赛	2023-07-17 18:00:12	275.5122
hackathon_vqe_01...	决赛	2023-07-31 20:32:16	11.2956
hackathon_vqe_02...	决赛	2023-08-04 15:10:13	89.0062
hackathon_vqe_02...	决赛	2023-08-06 19:56:22	71.1257

参考资料

- [A variational eigenvalue solver on a quantum processor](#)
- [Variational Quantum Computation of Excited States](#)
- [Subspace-search variational quantum eigensolver for excited states](#)
- [Qubit coupled-cluster method: A systematic approach to quantum chemistry on a quantum computer](#)
- [Noisy intermediate-scale quantum \(NISQ\) algorithms](#)
- [ChemiQ: A Chemistry Simulator for Quantum Computer](#)
- <https://pychemiq-tutorial.readthedocs.io/en/latest/index.html>
- https://www.mindspore.cn/mindquantum/docs/zh-CN/r0.8/vqe_for_quantum_chemistry.html

谢谢观看

请各位专家老师指正

QwQ 小队