

中国科学技术大学

博士学位论文



利用核磁共振量子计算机实验实现 量子模拟

作者姓名： 鲁大为
学科专业： 量子计算与量子信息
导师姓名： 杜江峰 教授
完成时间： 二〇一二年六月二日

University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor degree



Implementing Quantum Simulation
Tasks Using Nuclear Magnetic
Resonance

Author: Dawei Lu
Speciality: Quantum Computation and Quantum Information
Supervisor: Prof.Dr. Jiangfeng Du
Finished Time: June 2nd, 2012

利用核磁共振量子计算机实验实现量子模拟

微尺度国家实验室

鲁大为

中国科学技术大学

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文, 是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外, 论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: _____

签字日期: _____

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一, 学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权, 即: 学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版, 允许论文被查阅和借阅, 可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索, 可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 _____ 年

作者签名: _____

导师签名: _____

签字日期: _____

签字日期: _____

摘要

量子信息及量子计算是以量子力学为基础，与数学、计算机学、材料学等众多学科相结合而产生的一门新兴交叉学科。量子计算研究的根本目标是建造一台基于量子力学原理，能够充分展示新奇的，独一无二的，同时大大超越经典计算能力的量子特性的新型计算机。例如，分解一个 512 位的整数，用每秒处理百万次运算的经典计算机我们需要 8400 年，但用量子计算机我们只需要 3.5 个小时！虽然这个目标看上去很诱人，但由于在实际的物理实现中，我们要对脆弱的量子体系进行精确的相干控制，以目前的技术手段要真正做到这点是极其困难的。以现在的眼光来看，最切实际的任务是实验验证一个能真正超越经典计算机极限的量子计算实例。量子模拟已经被证明，大概 30 到 100 个量子比特我们就可以完成这个目标，而要体现出量子算法的优越性则大概需要成百上千个量子比特。因此，量子模拟是目前国际上最热门的研究方向之一，也是本论文主要关注的量子计算分支领域。

另一方面，在所有潜在的量子计算机的物理实现中，核磁共振毫无疑问是进展最迅速的一个。迄今为止拥有最复杂的逻辑门操作的量子计算实验— 12 量子比特相干调控就是在该平台完成的。同时，大量的量子算法和量子模拟任务也已在核磁共振上得到了演示，而在核磁共振上发展出的许多精确控制技术也被移植到了诸如离子阱、超导等其他平台上。虽然核磁共振有着像可扩展性等其他方面的问题存在，但它依然是最接近于实现超越经典计算机的量子计算实验的平台。本论文中的实验工作正是在该平台完成的，虽然它们还没有达到超越经典的目标，但已经是朝这个目标迈出的关键一步了。

本论文围绕利用核磁共振实现量子模拟任务这个目标，循序渐进的介绍了本人在攻读博士学位期间取得的一些实验成果。具体内容如下：

1. 前三章主要是背景介绍。首先，我们回顾了量子计算的前世今生，并简要描述了量子计算机的工作模式，以求在大脑中先建立起量子世界的图像；在第二章，我们着墨于量子计算的两大分支领域之一—量子模拟（另一个为量子算法），从它的历史讲起，涉及其原理，分类，以及应用，同时还叙述了目前量子模拟的理论和实验进展。第三章则围绕着核磁共振技术，用量子计算的语言来重新阐释这一发展成熟了数十年的学科。在本章的最后，我们还描述了强耦合体系进行量子计算实验的方法，相对于传统的弱耦合核磁共振体系这部分内容是相对新颖的。
2. 第四章主要介绍实验上如何利用量子随机行走算法实现数据库搜索问题的

指数加速。虽然它的加速和著名的 Grover 算法一样都是二次加速，但它的实用范围更加广泛，而该工作也是 2003 年自从量子随机行走搜索算法提出以来的首次实验验证。我们选择了三比特强耦合液晶体系，成功解决了从哈密顿量确定，初态制备，幺正演化到测量读出等众多的实验难题，高精度的证明了量子随机行走搜索算法的优越性。

3. 第五章集中于我们如何在实验上分解当今世界上分解的最大的数—143。我们首先回顾了分解 15 和 21 的实验，接着引出利用改进的绝热量子分解算法，我们在四比特强耦合液晶体系上分解了这个肉眼很难直接看出质因子的三位数—143。虽然距离攻破各大政府、军队、银行的安保系统还差很远，但我们一直在朝这方面努力。
4. 第六章是关于利用核磁共振量子计算模拟量子化学问题的工作。从静态的问题开始，我们首先模拟了自然界最简单的分子—氢分子的基态能级；进而我们把模拟对象延展到了动态，成功模拟了一维势场的化学反应；最后我们把相位估计算法进行了拓展，实验证明了如何得到一个海森堡哈密顿量模型的本征值和本征态。在本章的最后，我们介绍了一些近期关于量子化学模拟的理论方案，并给出了实验上的预期。

5. 最后

总之，我们完成了很多验证量子计算优越性的实验，朝量子计算机的真正物理实现迈出了坚实的一步。或许这些实验依然只是演示性的，并不能确切给出量子计算机确实超越经典的证据，但我们期望这些实验中用到的技术、技巧及方法可以扩展到其他的实验，甚至其他的物理体系中，为人们在量子计算研究的道路上坚定地走下去提供思路及信心。

关键词： 量子信息处理，量子计算，量子模拟，量子算法，核磁共振

ABSTRACT

Quantum information and quantum computation is a new developing subject, which is based on quantum mechanical theories, and combined with mathematics, computing science and material science etc. The ultimate goal of quantum computation is to establish a new version of computer, which relies on quantum theories, and can exhibit novel, unique and fast quantum properties. For instance, to factor a 512-bit integer, we need 8400 years if we use a MIPS (Million Instructions Per Second) classical computer. However, by utilizing quantum computer it is just required 3.5 hours! It seems very attractive, but the physical realization, which requires us to control the fragile quantum systems very precisely, is very difficult at current technique. The most feasible task at present is finding and demonstrating an example in experiment, which can really surpass the capacity of classical computers. Quantum simulation has been proven to be able to outperform the classical computers in just 30 to 100 qubits, while it may take thousands of qubits to finish this goal if we choose quantum algorithms. Therefore, quantum simulation is one of the hot fields in quantum computation, and is also the main object in this thesis.

In all potential physical systems which might be used to build quantum computers, NMR (nuclear magnetic resonance) is supposed to be the most rapid one in progress. Till now, the most complicated experiment which consists of hundred of logical gates on a 12-qubit system is implemented in NMR. In the mean while, humorous proposals of quantum algorithms and quantum simulation have been demonstrated in NMR platform, and many control techniques developed in NMR have been extended to other systems, such as ion traps and superconducting circuits. Although there are some difficulties like the scalable problem, NMR is still the most promising system to perform the first experiment to outperform the classical computers. All the experiments in this thesis are implemented in NMR, and expected to be a key step towards the goal of surpassing the capacity of classical computers.

The goal of this thesis is implementing quantum simulation tasks using NMR systems, and contains the experimental achievements obtained during my PhD period. The concepts are as follows:

1. Introduction of background from Chapter 1 to Chapter 3. First, we reviewed the history of quantum computation, and described the basic principles of quantum computers. We tried to establish the picture of quantum world in the beginning. In Chapter 2, we introduced one major application of quantum computation-quantum simulation (the other one is quantum algorithms), including the theories, categories, applications and recent progress. In Chapter 3, we reproduced the NMR techniques using the language of quantum computation. In the end of this chapter, we described the methods of implementing experiments with the strong coupling system, which is relatively novel compared to the traditional weak coupling systems.
2. Chapter 4 is mainly focused on the experiment of solving the database searching problem by quantum random walk searching algorithm. Although the speedup is similar to the famous Grover searching algorithm, the quantum random walk searching algorithm is more widely used. This is the first experiment since this algorithm was proposed in 2003. We chose a 3-qubit strong coupling liquid crystal NMR sample, and solved the problems including the Hamiltonian fitting, initial state preparation, unitary evolution and measurement.
3. Chapter 5 is about how to factor the largest number in the world in experiment. After reviewing the experiments about factoring 15 and 21, we proposed a new adiabatic factoring algorithm and factored 143 in 4-qubit strong coupling liquid crystal system. Despite of the long distance from hacking the security system of governments, militaries and banks, we are always working hard towards this target.
4. Chapter 6 is simulating quantum chemistry using NMR quantum simulators. Starting from the static case, we simulated the ground state energy of the hydrogen molecule, which is the simplest molecule in nature. Then we succeeded in simulating the dynamical problem, which is a one-dimensional chemical reaction. Finally we extended the phase estimation algorithm, and obtained the eigenvalues and eigenvectors of a Heisenberg model in experiment. In the last section of this chapter, we introduced some further proposals of simulating quantum chemistry, and gave the experimental expectations.

5. Chapter 7

In summary, we have completed many experiments of demonstrating the superiority of quantum computation. Although these experiments are proof-of-principle, we expect that some techniques and methods used in these experiments can be expanded to other systems, and provide some confidences in the way towards real quantum computers.

Keywords: Quantum Information Processing, Quantum Computation, Quantum Simulation, Quantum Algorithm, Nuclear Magnetic Resonance

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目 录	VII
第一章 利用量子计算机模拟量子化学问题	1
1.1 量子化学模拟的理论方案	1
1.1.1 量子化学遇到的困难	1
1.1.2 量子化学模拟的一般途径	2
1.2 静态分子能级的模拟	4
1.2.1 模拟分子基态能级的理论方案	4
1.2.2 线性光学体系模拟氢分子能级	7
1.2.3 NMR 体系模拟氢分子能级	9
1.3 动态化学反应的模拟	13
1.3.1 化学反应模拟的理论方案	14
1.3.2 NMR 实验模拟的异构反应模型	15
1.3.3 NMR 实验过程	17
1.4 小结	24
参考文献	27

第1章 利用量子计算机模拟量子化学问题

在过去的一个世纪，由于在计算过程中采用了很多理论近似，量子化学在研究原子和分子中的电子波函数以及它们之间的相互作用方面取得了长足的进步^[1]。虽然这些方法很独特也很漂亮，但它们基本只能利用在小系统内。当量子化学面对的系统越来越大，或者要求的精度越来越高时，这些方法，无论是波函数近似或者密度泛函理论，在新的挑战面前都无能为力。造成这个局面的原因很简单，量子系统的 Hilbert 空间是随着空间增大而指数增长的，而经典计算机对于这种指数式的资源消耗是行不通的。

另一方面，量子模拟概念的提出^[2] 又给解决以上问题开辟了新途径。用量子系统来模拟量子系统，理论上来说非常完美，经典计算机遭遇的所有计算复杂度问题都可以迎刃而解。自从三十年前 Feynman 提出量子模拟的思想之后^[2]，其概念已经被证明可以处理包括凝聚态物理，原子物理，材料科学，量子化学等很多领域面临的困难问题，本论文的第二章已经对此进行了详细介绍。其中，量子化学的模拟在近些年来发展的尤其迅猛，目前已经有不少的理论和实验工作^[3]。

在本章中，我们将从理论上如何利用量子模拟解决量子化学问题出发，继而回顾目前已经在小体系的量子计算机上实现的演示性实验，包括静态的氢分子能级计算，动态的化学动力学模拟，以及 Heisenberg 模型的哈密顿量基态问题的求解等。我们期待在不久的未来量子模拟将成为量子化学研究的重要工具。

1.1 量子化学模拟的理论方案

“化学家需要精细和缜密，必须杜绝含糊其词的“about”。”

——伯齐力阿斯

或许伯齐力阿斯的名言对于经典化学而言是完全正确的，但可惜的是，对于上个世纪不断发展壮大量子化学领域，量子化学家们恐怕不会苟同这句话。

1.1.1 量子化学遇到的困难

量子化学主要的目标是发展理论手段，来尽可能精确地计算分子的性质，以及计算基于量子力学规则的化学反应及演化。最常见的量子化学处理途径首先是 Born-Oppenheimer 近似，该近似忽略了电子运动带来的扰动磁场，可以很好地分离电子和原子核的行为。尽管如此，在这个框架下精确求解薛定谔方

程依然是十分困难的，因为计算所需资源随着分子尺寸还是指数增长的。因此，当前发展的经典上的量子化学处理方法都采用了很多近似。

量子化学中最重要的任务是研究分子的静态性质，包括电子结构，本征能级，振动模式等等^[4]。该领域发展出的近似方法主要有平均场 Hartree-Fock 理论 (mean-field Hartree-Fock Theory) 以及各种后 Hartree-Fock 途径 (post Hartree-Fock approach)，比如波函数相互作用，耦合簇态，多体微扰理论等^[5]。可惜的是，这些高精度的计算方法只能处理小分子系统。密度泛函理论 (density functional theory)^[6-8] 有相对高一些的效率，并且可以在一定精度上应用子在扩大的系统尺度上。线性扩展算法 (Linear scaling algorithms)^[9,10] 对一些特定种类的材料也可以处理拥有几千个甚至更多原子的系统。以上这些方法，虽然有时可以预言量子体系的一些性质，但某些情况下它们也会失败^[11-14]。

量子化学中另一个重要的任务是模拟反应动力学。这不仅仅是探索反应机制，更是对化学反应进行引导和控制^[15-18]。利用没有任何近似的传统方法，目前能研究的化学反应动力学的极限是 9 个自由度^[19]。即使利用不含时的多组态 Hartree 方法^[20]，采用很多模型和近似，我们也只能处理大概几十个自由度。如同模拟静态分子能级的情况，模拟大分子体系的动力学行为目前对经典计算机来说也是无解的。

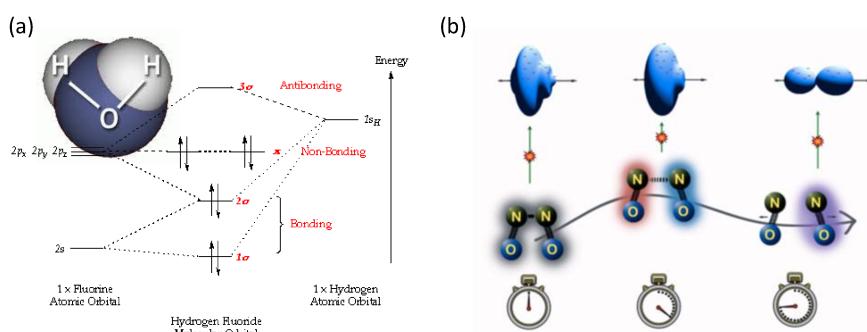


图 1.1 量子化学面临的两个主要任务。(a) 研究分子的静态性质。(b) 模拟化学反应的动态过程。

1.1.2 量子化学模拟的一般途径

本小节我们主要介绍量子化学模拟中用到的方法和技术，主要集中于不远的未来可以或者可能可以用到的部分。

在量子模拟中，我们感兴趣的是量子系统的性质和行为。它们可以是静态的分子，也可以是动态的化学反应。整个模拟过程大致可以总结为三步：

- 把量子态制备到需要的初态；

- 在系统哈密顿量下对初态进行演化；
- 对末态中所需的力学量进行观测。

上面的描述似曾相识，其实这和量子计算的基本过程是类似的。在进行每一步的具体讨论之前，我们先回忆第二章中提到的量子模拟的两种模式：数字量子模拟 (DQS) 与类比量子模拟 (AQS)。目前，大多数的研究小组关心的是 AQS，因为在实验上要实现 DQS 非常有难度。因此，下面的讨论主要是应用在 AQS 上的，虽然它们中的部分内容也可以用在 DQS 上。

(a) 初态制备

原则上说，目前有两种模拟化学系统的途径^[3]。第一种是二次量子化方法，其中采用了 Born-Oppenheimer 近似。在这种方法中，分子中的电子是不能被辨别的，不能作为独立的 qubit 来使用。二次量子化的优点是它对量子资源的要求并不太高，因为对每种选择的基矢它只要求一个 qubit。正因如此，第一个量子化学模拟的实验正是利用该方法完成的^[21]。虽然有优点，但当模拟体系比较复杂而不能用一个简单的基组函数展开，或者模拟对象是一个动力学问题而不能被一个确定的基矢表示的时候，二次量子化方法就不合适了。为了克服这些问题，研究人员又提出了一次量子化方法。

一次量子化方法并没有考虑 Born-Oppenheimer 近似。相反地，利用实空间内的薛定谔方程，所有的粒子包括原子核和电子都被放在一起模拟^[22-24]。虽然它需要的资源比二次量子化多很多，但当体系很大时，一次量子化就展示出了自己的优点。由于库仑相互作用是在不同的表象中操作的，二次量子化方法需求 $O(P^5)$ 个逻辑门， P 为基组的维度，而一次量子化方法需要 $O(Q^2)$ 个逻辑门， Q 为粒子数。对多于 4 个原子的体系，一次量子化方案是更加适合来模拟化学反应的^[24]。

(b) 幺正演化

当前，我们选择利用 Trotter 公式^[22] 以及它在高维的扩展^[25,26] 来实现系统哈密顿量下的幺正演化。假设这个系统的哈密顿量可以被分解为 $H = \sum_{m=1}^M H_m$ ，那么演化的幺正算子则为 $U(t) = e^{-iHt}$ 。一般来说这个幺正算子的拆解是非常困难的，但利用一阶 Trotter 公式以及非常小的时间间隔，我们能够得到

$$\begin{aligned} U(\delta t) &= e^{-iH\delta t} = \prod_{m=1}^M e^{-iH_m\delta t} + O(\delta t^2) \\ &\approx \prod_{m=1}^M e^{-iH_m\delta t}. \end{aligned} \tag{1.1}$$

模拟的精度还可以通过选择更小的时间间隔 δt 和更高阶的分解来继续提高，但

无论哪个途径都会增加大量的逻辑门操作。实验中，这会因为每个逻辑门的不完美性而累积误差。

(c) 测量读出

目前来说实验上主要有两种得到末态信息的方法。第一种就是大名鼎鼎的量子态重构 (quantum state tomography)，它可以得到末态的所有信息。但是，随着系统尺寸的增加，重构所需的资源是指数增加的，因为我们要读的末态的 Hilbert 空间是指数增加的。虽然这和量子计算的思想相悖，但在低维度的实验，特别是演示性实验上，量子态重构仍不失为一种重要的衡量末态保真度的方法。

第二种读出方法叫做相位估计算法 (phase estimation algorithm, PEA)^[27–30]。通常来说，我们需要的信息都被编码在末态的全局相位上，因此是不可观测的。利用 PEA，我们可以把信息传递到辅助 qubit 上，然后在辅助 qubit 上把需要的相位信息解读出来。但是，对辅助 qubit 的要求限制了 PEA 在量子线路中的广泛应用，毕竟在任何量子系统中产生和操控很多 qubit 都是很具挑战性的课题。

迄今为止，静态分子能级模拟的两个实验都是通过改进版的 PEA 完成读出的^[21,31]。通过迭代 PEA 过程，我们可以得到很高精度的结果。在模拟反应动力学的实验中^[32]，则利用了量子态重构作为读出手段，因为该实验只用到了 3 个 qubit，Hilbert 空间的维度足够小。而且，量子态的完全重构可以直接地给出末态的保真度。当然，当体系增大的时候，量子态重构的方法就不是很适合了，PEA 和其他的一些途径^[33–36] 在系统包含数十个 qubit 的时候会更加有效。

1.2 静态分子能级的模拟

“科学的真理不该在古代圣人的蒙着灰尘的书中去寻找，而应在实验中和以实验为基础的理论中去寻找。”

——伽利略

1.2.1 模拟分子基态能级的理论方案

对量子系统来说，其最基本的性质是哈密顿量的本征值和本征态，而对它们的精确求解需要量子算法^[27]。量子化学中的情况也是类似的，给定一个分子的不含时哈密顿量，我们第一步的任务就是计算它的基态能级，也就是哈密顿量最小的本征值。在经典计算机中，这是一个非多项式 (non-deterministic polynomial, NP) 复杂度的问题，所有已知的经典算法都要求指数的时间复杂

度。

另一方面，量子模拟已经被证明可以在多项式时间内有效的解决这个问题^[27]。利用量子快速傅里叶变换，局域哈密顿量的本征值和本征态可以在多项式时间内被求解，并且原子物理中的很多经典上难以解决的问题可以利用 50 到 100 个 qubit 的量子计算机解决^[27]。也就是说，这种尺度的量子计算机就可以超越经典计算机的能力了。最近，NMR 上已经完成对 Heisenberg 自旋模型的基态能级问题的模拟^[37]，在下一节我们将再具体讨论这个实验。

具体到量子化学里的分子性质上，Aspuru-Guzik 小组在 2005 年提出了计算分子能级的算法^[38]。与前面提到的算法相比，在该算法中，基态能级的信息被编码到了相位上，并通过递归的 PEA 算法测量出来。该算法把需要的读出用量子寄存器从 20 降到了 4。在该方案中，qubit 的数目随着基组函数的数目线性增加，而逻辑门的数目则是多项式增加的，因为波函数与 qubit 之间的直接映射保证整个幺正算子可以被有效的分解为多项式数目的逻辑门。他们同时认为量子模拟可以在 30 到 100 个 qubit 的范围内超越经典计算的极限。

模拟静态分子能级的过程依然可以分为三步：编码和初始化，受控演化和相位读出。其实这三步就是前面提到的量子化学模拟一般理论方案中的三步，只不过更加具体罢了。

首先是编码和初始化。所有的量子模拟任务首先都需要把系统的波函数通过合适的映射来编码到 qubit 上，以建立模拟系统与真实物理系统之间的桥梁。对于多粒子系统的波函数来说，它经常用单粒子的原子轨道来描述，同时依赖于基组的选择。主要的映射方法有两种：直接映射 (direct mapping) 和简约映射 (compact mapping)(图1.3(b))。在直接映射中，整个分子的 Fock 空间都被映射到 qubit 的 Hilbert 空间上，因此消耗资源更多。简约映射则只是把 Fock 空间内的一个子空间映射到了 Hilbert 空间上。举个例子，要映射水分子的波函数，利用只包含 7 个波函数的最简单的 STO-3G 基组函数的话，直接映射和简约映射分别需要 14 个 qubit 和 10 个 qubit。如果我们选择包含 58 个波函数的 cc-pVTZ 基组函数，这两个映射则分别需要 116 和 47 个 qubit。虽然这个资源要求已经超出了当前量子模拟的实验能力，但相对于量子算法还是非常有希望实现的，而且传统的量子算法验证通常需要上千个 qubit。

我们要制备的初态是分子哈密顿量的基态 $|\psi\rangle$ ，而基态制备很自然地会想到绝热态制备方法。绝热定理^[39,40] 指出，如果我们把一个量子系统制备到其哈密顿量的本征态，然后让系统哈密顿量缓慢地演化，如果该本征态和哈密顿量的其他本征态始终没有交叉，那么量子系统就将一直呆在瞬时哈密顿量的基态上。也就是说，我们可以选择一个简单的哈密顿量并把初态制备到它的基态上。继而我们让这个简单的哈密顿量朝着目标的分子哈密顿量缓慢地改变，并在过程

中保持所有的能级之间都是免交叉的。最终我们就会得到分子哈密顿量的基态，这就是整个绝热态制备过程。

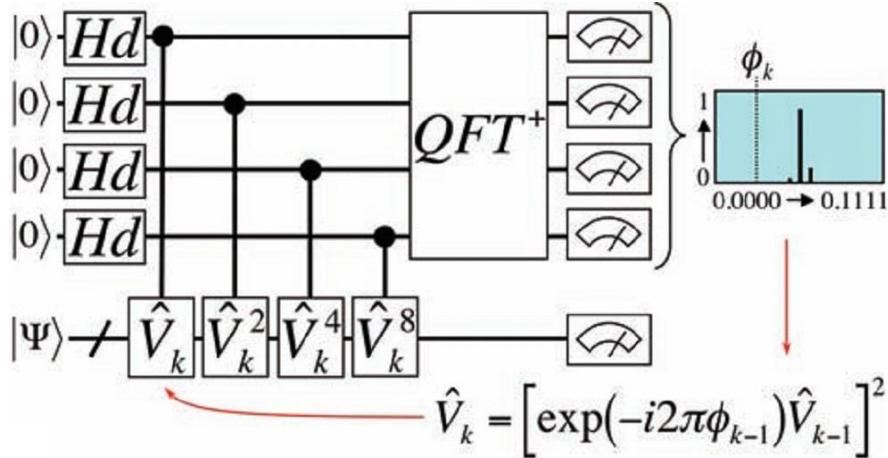


图 1.2 递归 PEA 的量子线路图。 k 次迭代是为了得到相位 ϕ 的 k 比特精度，从而可以计算分子能级。 QFT^\dagger 表示的量子反傅里叶变换， H_d 为 Hadamard 操作。取自 [Science 309, 1704 (2005)]^[38].

其次是受控演化。受控演化的目的就是为了执行 PEA 算法，以在辅助 qubit 上产生一个相移，而该相移反映了基态能级的信息。简略来讲，当我们在基态 $|\psi\rangle$ 上施加幺正操作 $U = e^{-iH\tau}$ 后，指数项上将产生一个相位因子

$$U|\psi\rangle = e^{-iH\tau}|\psi\rangle = e^{-iE\tau}|\psi\rangle = e^{i2\pi\phi}|\psi\rangle, \quad (1.2)$$

其中 $E = -2\pi\phi/\tau$ 就是基态能级的大小。实验上，我们可以通过预估能量 E 的大小来把相位 ϕ 局限在 0 和 1 之间。如果辅助 qubit 的相位可以以很高的精度测量，我们自然可以得到很高精度的本征能量大小。可惜的是，这需要消耗大量的 qubit。

为了克服这个困难，Aspuru 等人提出了修改的 PEA 来减少 qubit 的所需数目，见图1.2。该线路图的主要思路是递归，即利用公式

$$V_{k+1} = [e^{-i2\pi\phi_k} V_k]^2 \quad (1.3)$$

重复任意 n -qubit 的 PEA 过程。这里 ϕ_k 是在第 k 次迭代时相位 ϕ 的下界。整个迭代过程的初始条件为

$$V_0 = U = e^{-iH\tau}. \quad (1.4)$$

在递归的 PEA 中。每一步可以得到 ϕ 的一个比特的精度，只要把整个 PEA 重复很多次我们就可以得到足够大的精度。换句话说，不论 qubit 的数目 n 多小

(甚至只有 1 个 qubit)，只要不断地进行 PEA 的迭代我们都可以得到很精确的结果。

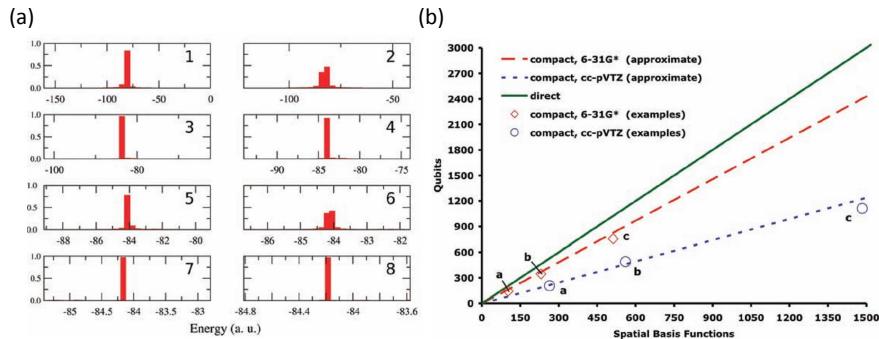


图 1.3 (a) 模拟水分子基态能级的结果。这里一共迭代了 8 次，得到了 ϕ 的八比特精度。(b) qubit 数目的要求随基组增大的变化趋势图。不同的基组函数的选取带来的 qubit 的消耗也是不同的。取自 [Science 309, 1704 (2005)]^[38].

既然基态能级的信息已经被编码到了辅助 qubit 的相位上，我们可以通过直接测量该相位来得到基态能级的大小。如果施加 4 qubit 的量子反傅里叶变换来进行相位测量，我们每次迭代就可以以 $15/16$ 的成功概率得到正确的一比特精度。

和其他的量子计算和量子模拟任务类似，在量子化学的模拟中，理论依然是超前实验很多的。当前的实验技术并不能支持模拟大分子，但演示性的实验还是可行的。作为量子模拟通往量子化学的第一步，也是关键的一步，最简单也是最重要的模拟图像就是氢分子的基态能级了。本领域最早的两个实验都选择了这个示例，分别用了线性光学系统^[21] 和 NMR 系统^[31]。下面的两节我们将回顾这两个实验。

1.2.2 线性光学体系模拟氢分子能级

在 2010 年，Lanyon 等人利用线性光学体系模拟了氢分子基态能级^[21]。他们选择的是最简单的 STO-3G 基组函数进行展开，最终经过 20 次迭代，达到了 20 比特的精度。

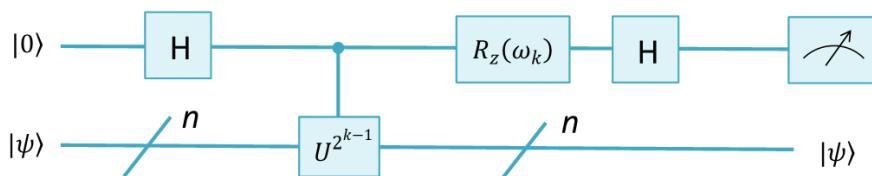


图 1.4 (a) 线性光学体系模拟氢分子能级实验中的网络图，其中包含了迭代 PEA 的过程。

在线性光学系统中，qubit 的信息被编码到单光子的极化或路径上^[41]。比如本实验中，量子态 $|0\rangle$ and $|1\rangle$ 和 $|0\rangle$ and $|1\rangle$ 分别利用光子的水平及竖直极化 $|H\rangle$ 和 $|V\rangle$ 表示。线性光学实验中，单比特旋转操作是通过双折射波片实现，而两比特门则是组合了相移器，分束器以及投影测量完成，本实验就是如此。

由于氢分子的哈密顿量是用最简单的 STO-3G 展开及对角化，所以实验上只需要一个 qubit 来表征系统波函数，另一个比特就可以用来存储相位信息。在本实验中，一共用到了两个 qubit 进行模拟，一个用作系统，另一个用作辅助读出相位信息。而在初态制备阶段，该实验上直接就把系统制备到了氢分子的基态上，而基态形式的计算是借助经典计算机完成。至于核心步骤迭代 PEA 则是在线性光学元件上完成的，参见图 1.5。对于每次迭代，实验上将得到一比特的精度，而在整个 PEA 重复了 20 次后，最后得到的比特精度为 20 位（图1.4）。最终实验得到的基态能量为 $-535.58 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，这个经典计算机得到的结果是一致的。

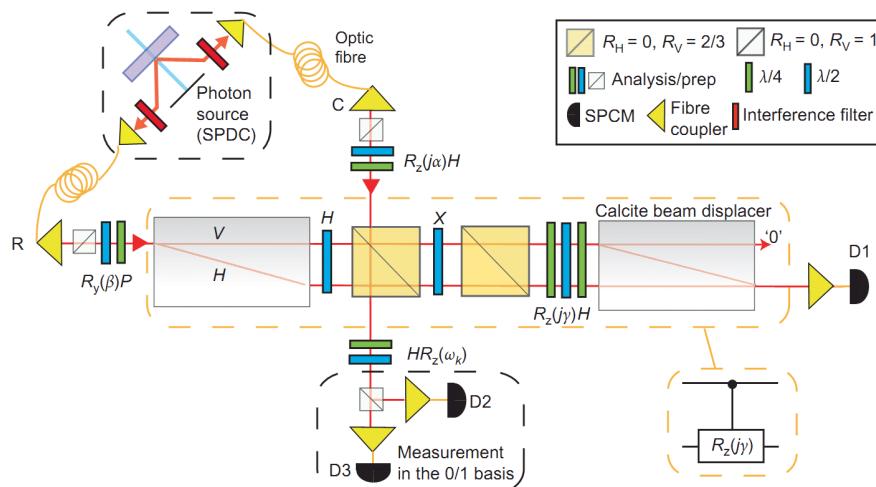


图 1.5 2 qubit PEA 的线性光学实现。取自 [Nat. Chem. 2, 106 (2010)]^[21].

本实验最大的问题是，虽然核心的迭代 PEA 是在线性光学系统上完成的，但其他的步骤，包括初态制备等等都是利用经典计算机完成的。因此，很多专家也将该实验描述为“世界上最贵的实现 2×2 矩阵对角化的实验”，因为这些光学器件的价格确实十分昂贵。尽管如此，该实验作为量子化学模拟的早期尝试，仍然有一定的意义。而在文章的最后，作者还详细讨论了实验上的可扩展性。

1.2.3 NMR 体系模拟氢分子能级

几乎和线性光学的实验同时，我们也利用 NMR 系统模拟了氢分子的基态能级^[31]。在 NMR 实验中，我们选择的也是广泛应用的 STO-3G 基组函数，而利用的样品则是 ¹³C 标记的 2 qubit 氯仿样品。在样品中，¹³C 用作系统 qubit 而 ¹H 用作辅助 qubit。我们在实验上的基态制备是利用的绝热态制备方法 (adiabatic state preparation, ASP)。首先我们在理论上模拟了不同核间距离时 ASP 的效率，见图1.6，并最终选择了 $r = 1.4$ a.u. 作为实验上的数据点。迭代 PEA 过程我们一共用了 15 次，每一次得到 3 比特的精度，也就是总共会得到 45 比特的精度。相位读出我们选择了利用 NMR 干涉仪^[42-44]，来得到辅助 qubit 上的相位信息。最终我们实验上得到的基态非常精确，仅仅在 45 个比特的最后一位上和理论上有差别。下面我们将详细介绍整个实验。

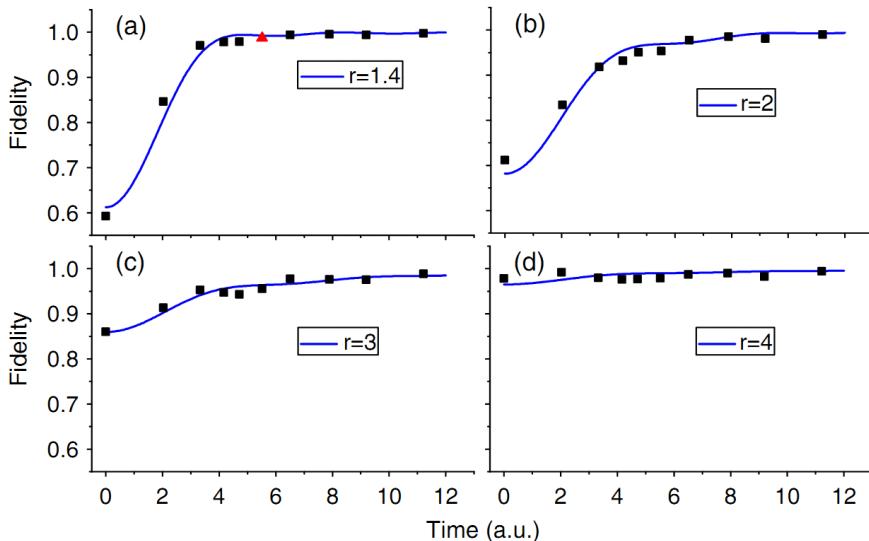


图 1.6 对于不同的核间距离，我们测试了 ASP 的保真度随时间变化的函数。依据绝热定理，随着演化时间的增加 ASP 的保真度是趋向于 1 的。方块为数值模拟的结果，而三角就是实验上 ASP 选择的点。模拟上绝热过程我们分了 100 步，而在实验上用了 8 步。

理论上，在引入 Born-Oppenheimer 近似后，氢分子的哈密顿量形式可以写为

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^2 (T_i + \sum_{j=1}^2 V_{ij}) + \sum_{i,j=1, i>j}^2 O_{ij}, \quad (1.5)$$

其中 T_i 是第 i 个电子的动能， V_{ij} 是第 i 个电子与第 j 个原子核之间的库仑势能， O_{ij} 则是第 i 个电子与第 j 个电子之间的库仑势能。在考虑了单态对称性

和空间对称性后，STO-3G 中展开的氢分子哈密顿量形式可以简化为

$$\begin{aligned} H &= \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | H | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \\ \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | H | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -1.8310 & 0.1813 \\ 0.1813 & -0.2537 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (1.6)$$

该哈密顿量的基本本征值为 -1.85157092935119 a.u.。这里给出 15 比特的精度是为了后面方便比较实验和理论的结果。

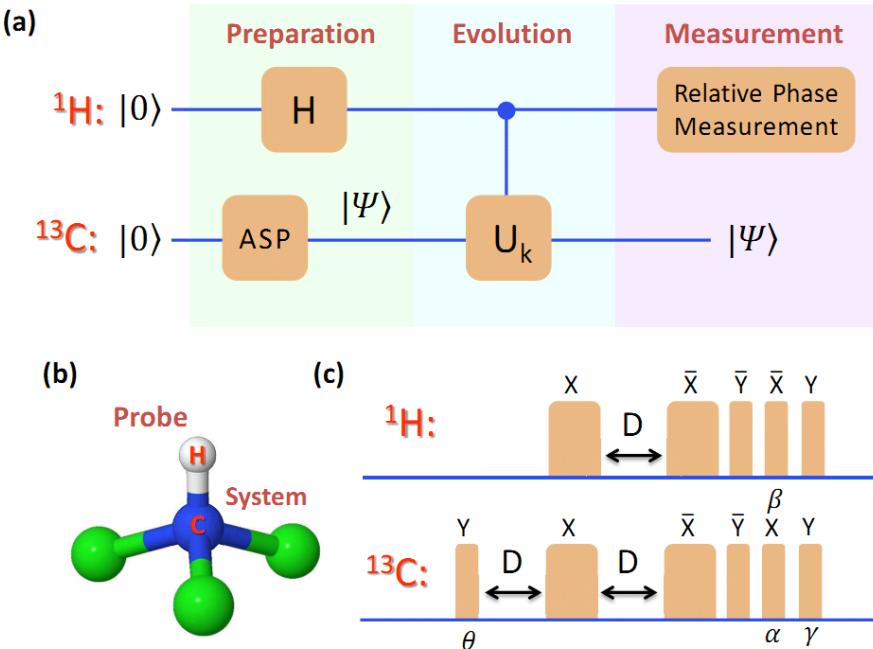


图 1.7 (a) NMR 模拟氢分子能级的网络图。(b) 实验上用到的 2 qubit 量子寄存器 CHCl_3 的分子结构图。(c) 执行控制 U_k 操作的脉冲序列，其中对第 k 次迭代来说， $\theta = \arctan(\frac{2H(1,2)}{H(1,1)-H(2,2)}) = 0.226$ ， $\gamma = \frac{\pi}{2} - \theta = 1.3458$ ， $\beta = \beta_k^0 - \phi_{k-1}$ ， $\alpha = \frac{8^{k-1}\pi}{2} \sqrt{4H(1,2)^2 + (H(1,1) - H(2,2))^2}$ ， $D = \frac{\alpha}{\pi J_{wa}}$ 。实验上总计进行了 15 次迭代。

实际上我们选择利用 ¹³C 标记的 2 qubit 氯仿中的 ¹³C 用作系统 qubit，而 ¹H 用作辅助 qubit。该分子的结构见图 1.7(b)，其中两个 qubit 已经被标记出来。该系统的内部哈密顿量为

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{\omega_H}{2} \sigma_z^H + \frac{\omega_C}{2} \sigma_z^C + \frac{\pi J_{CH}}{2} \sigma_z^H \sigma_z^C, \quad (1.7)$$

其中 $\omega_H/2\pi$ 和 $\omega_C/2\pi$ 分别是 Larmor 频率， J_{CH} 是 J 耦合常数。该样品中 $J_{CH} = 214.6 \text{ Hz}$ 。

整个实验过程被分为三个部分：

- 绝热态制备，即把系统 qubit ^{13}C 制备到哈密顿量的基态上去。
- 受控哈密顿量演化，以在辅助 qubit 上产生一个相对相位。
- 测量辅助 qubit 上的相位，并计算得到能量信息。

(a) 初态制备

首先我们依然要从热平衡态出发制备 PPS

$$\rho_{00} = \frac{1-\epsilon}{4} \mathbf{I} + \epsilon |00\rangle\langle 00|, \quad (1.8)$$

其中 \mathbf{I} 是 4×4 的单位阵而 $\epsilon \approx 10^{-5}$ 是极化度。然后，我们利用 ASP 把系统 qubit 制备到哈密顿量的基态 $|\Psi\rangle$ 上，并同时把辅助 qubit 制备到 $|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$ 上。

在 ASP 过程中，我们选择的初始哈密顿量为简单的 $H_0 = \sigma_x$ ，其基态为 $|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle)$ 。从 PPS 出发，我们可以利用共轭的赝 Hadamard 操作 $R_y^H(-\pi/2)$ 轻松的制备该基态。ASP 中缓慢改变的哈密顿量我们选择线性插值的方式

$$H_{ad} = (1-s)\sigma_x + sH, \quad (1.9)$$

其中 $s = \frac{t}{T}$ 。对于每一步的绝热演化来说，我们利用 Trotter 公式将其演化展开为

$$U_m = e^{-i\frac{\delta t}{2}(1-s_m)\sigma_x} e^{-is_m H \delta t} e^{-i\frac{\delta t}{2}(1-s_m)\sigma_x} + O(\delta t^3), \quad (1.10)$$

其中 $\delta t = T/(M+1)$ 且 $s_m = m/(M+1)$ 。我们可以利用一个简单的脉冲序列 $R_{-x}^C(\theta_1) - R_{-y}^C(\theta_2) - R_x^C(\theta_3)$ 来直接实现 U_m ，因此整个演化可以通过不断重复这个序列来达到。至此我们就完成了初态制备。

(b) 时间演化

在时间演化中，我们用到了迭代过程和 NMR 干涉仪的概念^[42–44]。

在理论方案中，为了测量相移必须用到 4 qubit 的 QFT。在我们的 NMR 实验中，由于用到了和光学中类似的干涉仪概念，其探测灵敏度及精度都比原始的 4 qubit QFT 要好。实验上我们得到的相移测量精度可以达到 $\pm 5^\circ$ ，因此可以保证实验能计算出氢分子能级的任意精度。迭代的初始条件为 $U_0 = U$ ，而迭代形式是

$$U_{k+1} = [e^{-i2\pi\phi'_k} U_k]^{2^n}, \quad (1.11)$$

其中 n 是比特数，而 $\phi'_k = \max\{\phi_k - \phi_{errbd}, 0\}$ 。

对于控制旋转门来说，其作用可以表示如下：当控制 qubit ^1H 处于 $|0\rangle$ 时，系统 qubit ^{13}C 保持不动；而当控制 qubit ^1H 处于 $|1\rangle$ 时，系统则进行 U_k 的演

化。因此整个算子可以表示为

$$C_{U_k} = |0\rangle\langle 0| \otimes I + |1\rangle\langle 1| \otimes U_k. \quad (1.12)$$

在初态

$$|\psi_{in}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)|\Psi\rangle \quad (1.13)$$

上施加 $U_0 = e^{-iH\tau}$ 后，系统将演化到

$$|\psi_{ifm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + e^{i2\pi\phi}|1\rangle)|\Psi\rangle. \quad (1.14)$$

利用 NMR 干涉仪的概念我们就可以读出这个相对相位。这里演化时间的大小选择为

$$\tau = [\pi / \sqrt{(2H(1,2))^2 + (H(1,1) - H(2,2))^2}]. \quad (1.15)$$

实现 C_{U_k} 的脉冲序列见图1.7(c)。

(c) 相位测量

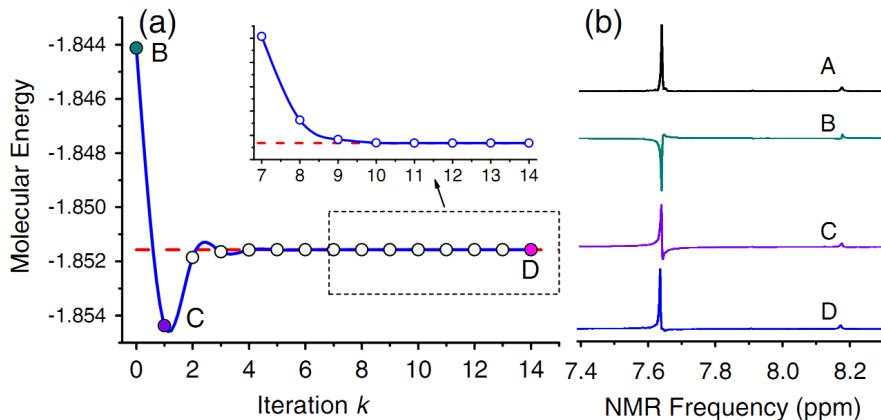


图 1.8 (a) 15 次迭代后测量得到的本征能量大小。圆圈为实验结果，蓝线则是对其拟合的曲线。红色的虚线表示理论值。(b) 实验上的 ^1H 谱。其中 (A) 表示的是初态 $|\Psi_{in}\rangle$ ，而 (B),(C) 和 (D) 则是在第 0, 1 以及 14 次迭代后的 NMR 谱线。从这些谱线上我们可以读出相对相位信息，而这些信息又会被用在下一次迭代中。

在每次迭代之后，我们都要测量相移，并根据迭代形式来调整下一次迭代的算子。NMR 中的四极探测可以直接作为相位探测，如果把初态相位作为基准，那么每次迭代的相对相位都可以直接在 NMR 谱线上读出（图1.8(b))）。同时，我们把每次迭代后读出的结果 ϕ'_k 用在下一次迭代中。在测量了所有的 15

个相位后，我们利用迭代的方法重构 ϕ 作为实验结果

$$\phi_i^{result} = \phi_{i+1}^{result}/\phi_{errbd} + \phi'_i, \quad (1.16)$$

ϕ_{i+1}^{result} 仅仅是是没有物理意义的中间值。最后我们得到的实验结果为 -1.851570929351124，而几次中间迭代后的结果参见图1.9。

	Iteration k	Binary value
ϕ_{exp}	0	<u>0.100</u> 100011101100101010000110010000011111110110
	2	<u>0.100100100</u> 111010111001011010011000101001001110
	5	<u>0.1001001001110000000</u> 011010011101101111011101001
	8	<u>0.100100100111000000010100001</u> 111010001000111110
	11	<u>0.100100100111000000010100001101111001101111001</u> 110000000
	14	<u>0.100100100111000000010100001101111001101010110</u>
		<u>0.100100100111000000010100001101111001101010110</u>
ϕ_{th}		

图 1.9 NMR 实验得到的实验值 ϕ_{exp} 与理论值 ϕ_{th} 的比较。带有下划线的数字为实验得到的结果，每次迭代得到 3 个比特的精度。最终，在 15 次迭代后，我们得到了 45 比特的精度。

随着要模拟的分子尺度的增大，甚至达到经典计算机无法处理的水平，上面提到的实验方案还适不适合呢？我们认为目前的困难主要有两点，只要克服了这两点，就很有希望实现这个目标。第一点是如何有效的拆解分子哈密顿量的演化算子，这在 Lanyon 等人文章的补充材料^[21] 中进行了详细讨论。他们发现对要模拟的任意分子，逻辑门的数量大概为 N^5 ，其中 N 是基组函数的数目，也是所需的 qubit 数目。另外一点是 ASP 的复杂度问题。现在数值模拟的结果已经达到了 128 个 qubit^[45]，且为多项式的时间复杂度。因此，当必要的硬件及技术困难克服后，量子模拟式可以实现中间尺度的分子的基态能级计算的。

本节的工作已发表在 Phys. Rev. Lett. 104, 030502 (2010)^[31] 上。

1.3 动态化学反应的模拟

“没有实验室，自然科学就将枯萎。科学家一旦离开实验室，就变成了战场上缴了械的战士。”

——巴斯德

1.3.1 化学反应模拟的理论方案

在讨论了静态的分子能级模拟后，接下来我们关注量子化学中的第二个重要任务，也就是化学反应动力学的模拟。在量子化学中，理解并分析化学反应的机制是一个非常基础的问题。就像之前讨论的，利用经典计算机模拟量子动力学的话随着系统增大需要指数的资源^[46]。而在模拟动力学过程中，由于卷入其中的原子和分子更多，所以它比静态模型的模拟更加复杂。为了解决这个问题，2008 年 Kassal 等人提出了一个指数复杂度的量子算法^[24]。该方案利用了一次量子化方法，直接模拟电子与核之间的相互作用演化，而没有采用 Born-Oppenheimer 近似。当反应涉及到的原子数目大于 4 时，采用量子计算的该方案是比经典计算更加有效的。同时，该方案引入了辅助 qubit 来降低拆解幺正算子的复杂度，当然这涉及了很多的数学计算。辅助 qubit 的数目与重构波函数的 qubit 数目相同，而数值分析也表明该方案是多项式复杂度的，见图 1.10。

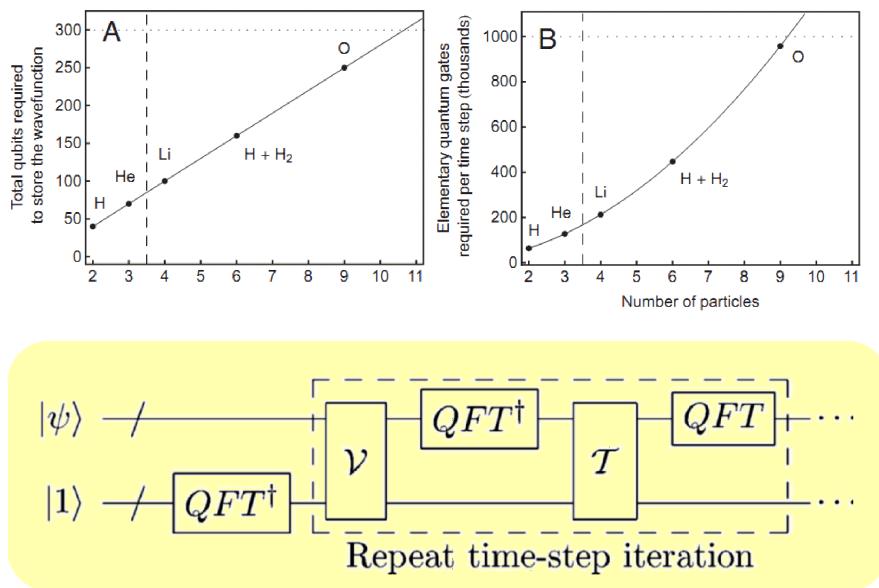


图 1.10 随着粒子数的增多，所需的用来存储波函数的 qubit 数目是线性增加的，而所需的逻辑门数目是多项式增加的。下图为模拟化学反应动力学的网络图。

简化起见，我们考虑不含时的哈密顿量，即只依赖于位置的势场。写成公式的话就是

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (1.17)$$

其中 $\hat{T} = \hat{p}^2/2m$ 与 $\hat{V} = V(\hat{x})$ 分别是动能和势能算子。一般来说，我们用

Trotter 公式来分解这个算子

$$U(t + \delta t, t) \approx e^{-iV\delta t/2} e^{-iE(t+\delta t/2)\delta t/2} e^{-iT\delta t} e^{-iE(t+\delta t/2)\delta t/2} e^{-iV\delta t/2}. \quad (1.18)$$

主要到动能算子 $e^{-i\hat{T}\delta t}$ 与势能算子 $e^{-i\hat{V}\delta t}$ 分别在动量和位置空间中是对角的，我们可以通过量子傅里叶变换来实现两者之间的转换，即

$$|\psi(t + \delta t)\rangle = \hat{U}(\delta t)|\psi(t)\rangle \approx \text{QFT}e^{-i\hat{T}\delta t}\text{QFT}^\dagger e^{-i\hat{V}\delta t}|\psi(t)\rangle. \quad (1.19)$$

无论怎么对动能和势能算子转换，都不会影响最后的结果。最后，我们对以上的步骤进行迭代，就可以使得系统从初态 $|\psi(t_0)\rangle$ 演化到 $|\psi(t_f)\rangle$ 。

除了上述的 DQS 实现化学反应模拟的方案，AQS 也可以用来完成一些化学反应的模拟工作。在半导体量子点^[47] 中，耦合的量子点可以被认为是“模拟分子”，我们可以通过改变一些电学参数来实现模拟不同的反应。而在波导上的冷原子系统^[48]，我们可以通过极冷原子的运动或者弱相互作用的 BEC，来模拟三体的线性化学反应。

1.3.2 NMR 实验模拟的异构反应模型

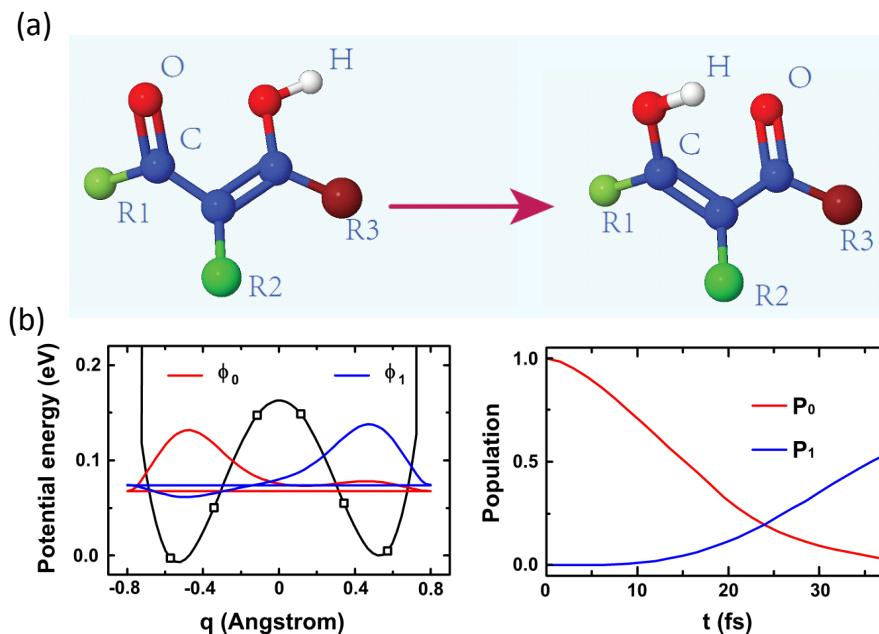


图 1.11 (a) 实验上模拟的异构反应。(b) 左边：势能曲线，红线为基态，蓝线为第一激发态。势场中的参数是依照文献^[49] 取的， $V^* = 0.00625 E_h$ ， $\Delta = 0.000257 E_h$ ， $q_0 = 1 a_0$ 。右边：基态(反应态， P_0) 和第一激发态(产物态， P_1) 随时间的比例分布。

在实验上，我们考虑的是激光诱导的异构反应模型^[49]，见图1.11(a)。该

反应的好处是一维的，而且自由度只有 1。从反应图来看，这只是非对称的 malonaldehydes 上的氢原子转移。在引入外加诱导激光场后，该系统的哈密顿量而已写为

$$H(t) = T + V + E(t), \quad (1.20)$$

其中 $E(t) = -\mu\varepsilon(t)$ 为外加激光场与分子间的相互作用哈密顿量， $\mu = eq$ 是偶极矩算符， $\varepsilon(t)$ 为外加驱动电场， $T = p^2/2m$ 是动能算符，而

$$V = \frac{\Delta}{2q_0}(q - q_0) + \frac{V^\ddagger - \Delta/2}{q_0^4}(q - q_0)^2(q + q_0)^2 \quad (1.21)$$

是一个双势阱的势场（图1.12(a))。在势场的表达形式中， V^\ddagger 为势垒高度， Δ 表示两个势阱的非对称参数， $\pm q_0$ 则给出了势阱最低点所处的位置。

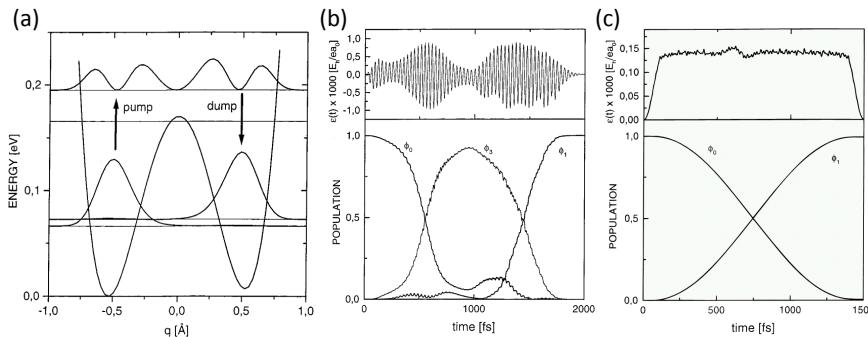


图 1.12 (a) 异构反应中的双势阱势场形式。利用红外泵浦激光，反应态中的氢原子可以跳过势垒，并转移到产物态上。(b) 利用振荡形式的外加激光场产生的反应过程。可以看到，除了反应态 $|\phi_0\rangle$ 和产物态 $|\phi_1\rangle$ ，第三激发态也在反应过程中出现了。(c) 利用近似梯度的外加激光场，可以看到整个反应中只有反应态 $|\phi_0\rangle$ 和产物态 $|\phi_1\rangle$ ，这是因为和传统的“跳过势垒”的方法不同，这里是直接利用量子隧穿效应穿过势垒的，类似于现实生活中的地铁。

首先我们利用 Trotter 公式给出 t 到 $t + \delta t$ 时间内的演化算子 $U(t + \delta t, t)$

$$U(t + \delta t, t) \approx e^{-iV\delta t/2} e^{-iE(t+\delta t/2)\delta t/2} e^{-iT\delta t} e^{-iE(t+\delta t/2)\delta t/2} e^{-iV\delta t/2}. \quad (1.22)$$

其中算子 $e^{-iT\delta t/\hbar}$ 在动量表象中是对角化的，而其他所有算子在位置空间中也都是对角化的。如果我们利用 QFT，就可以在两个表象之间进行变换。同时，为了给出整个动力学过程的即时状态，我们把反应过程分成了 25 个小步，每一步的时间为 $\delta t = 1.5\text{fs}$ ，因此总的演化时间为 $t_f = 37.5\text{fs}$ 。对于外加的含时电场，

我们选择了一个梯形的形式，类似图1.12(c)，其具体的函数形式为

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} \varepsilon_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{2s_1}\right); & 0 \leq t \leq s_1 \\ \varepsilon_0; & s_1 < t < s_2 \\ \varepsilon_0 \sin^2\left[\frac{\pi(t_f-t)}{2(t_f-s_2)}\right]; & s_2 \leq t \leq t_f \end{cases} \quad (1.23)$$

在该函数形式中， $s_1 = 5\text{fs}$ 且 $s_2 = 32.5\text{fs}$ 。

在 $t = 0$ 时，反应态为哈密顿量 $T + V$ 的基态 $|\phi_0\rangle$ ，也就是限制在势场中左边势阱的状态。产物态则为哈密顿量 $T + V$ 的第一激发态 $|\phi_1\rangle$ ，主要限制在右边的势阱中。同时，定义反应系统随时间变化的波函数为 $|\psi(t)\rangle$ 。

经过以上分析，我们已经有了系统的哈密顿量，初始的反应态，最后的产物态，以及拆解演化算子的方法，那么下一步就是把含时波函数 $|\psi(t)\rangle$ 与算子 T , V , $E(t)$ 编码到 qubit 形式。我们利用 $N = 2^n$ 个离散的位置基矢来表征这些算子的形式，比如波函数就可以编码为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{q=0}^{2^n-1} m_q(t) |q\rangle = m_0(t) |0\cdots 00\rangle + \dots + m_{2^n-1}(t) |1\cdots 11\rangle. \quad (1.24)$$

在实验中，我们用了 $n = 3$ 个 qubit 进行了 8 个点的离散化过程。编码后的 T , V 和 q 为对角矩阵的形式。图1.11(b) 给出了 8 个点离散化的形式，我们发现这个 8 维的 Hilbert 空间非常接近于理论上精确计算的结果 (64 个离散的点)。同时，两个势阱中概率分布的不平衡性也得到了体现，比如在右边的势阱中测量得到第一激发态的概率为 80%。

1.3.3 NMR 实验过程

实验上我们选择的样品为 3 qubit Diethyl-fluoromalonate，其中的三个原子核 ^{19}F , ^{13}C , 和 ^1H 被用作 3 个 qubit。该样品的结构图见图1.13(a)，三个 qubit 被椭圆标记出。该系统的哈密顿量为

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{j=1}^3 2\pi\nu_j I_z^j + \sum_{j<k=1}^3 2\pi J_{jk} I_z^j I_z^k, \quad (1.25)$$

其中 ν_j 是第 j 个自旋的共振频率， J_{jk} 则是第 j 和 k 个自旋的偶极耦合常数。所有的实验都是在室温下 Bruker Avance 400 MHz 的谱仪上完成的。

整个实验和大多数的量子计算实验一样，依然分为三个部分：

- 初态制备。在这个部分我们要制备出哈密顿量 $T + V$ 的基态 $|\phi_0\rangle$ 作为反

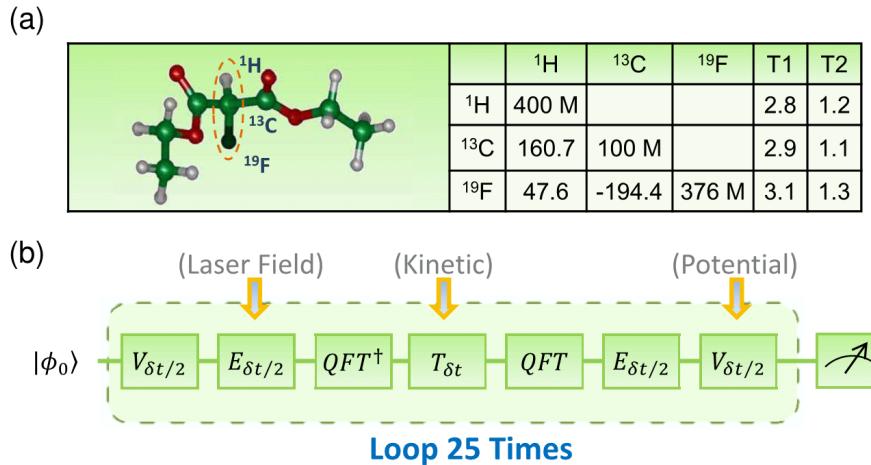


图 1.13 (a) Diethyl-fluoromalonate 的分子结构以及系统参数。椭圆标记的 ¹⁹F, ¹³C, 和 ¹H 核自旋被用作 3 个 qubit, 而表中则给出了 3 个原子核的 Larmor 频率, J 耦合常数以及弛豫时间。(b) 模拟异构动力学反应的逻辑网络图, 初态为 $|\phi_0\rangle$ 。整个过程被分为了 25 个循环, 每一步的算子 $T_{\delta t}$, $V_{\delta t}$ 以及 $E_{\delta t/2}$ 都是对角形式的。

应态。

- 动力学演化。我们要执行精确的系统演化以模拟连续的化学反应动力学过程。
- 交叠度测量。对于实验上分的 25 步, 我们要在每一步后测出此时反应态和产物态的比率。在第 j 个循环 $t_j \equiv j\delta t$ 后, 我们要测量两个交叠度 $C(|\psi(t_j)\rangle, |\phi_0\rangle) = |\langle\phi_0|\psi(t_j)\rangle|^2$ 和 $C(|\psi(t_j)\rangle, |\phi_1\rangle) = |\langle\phi_1|\psi(t_j)\rangle|^2$, 这也就是即时的反应物和产物的比例。通过这个数值, 我们可以绘制出反应物转化为产物的曲线。

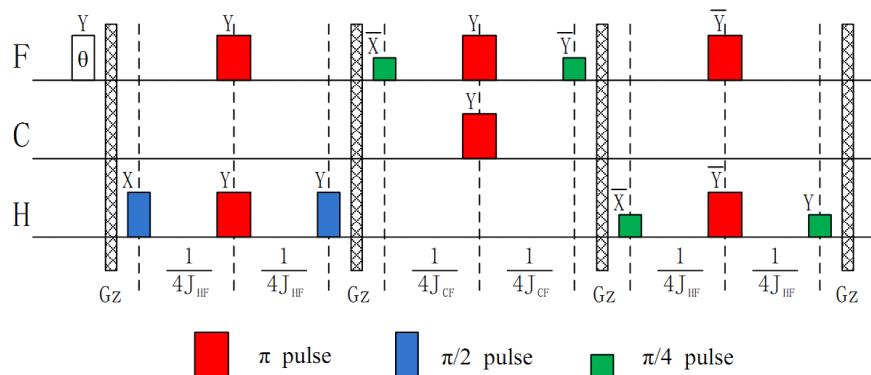


图 1.14 实验上制备 PPS 的脉冲序列。初始的旋转角度为 $\theta = 0.64\pi$, 且 $X(\bar{X})$ 分别代表绕 $\hat{x}(-\hat{x}, \hat{y}, -\hat{y})$ 轴的旋转。 G_z 则是用来消除由单比特旋转和自由演化带来的相干项。自由演化时间 $\frac{1}{4J_{HF}}$ 和 $\frac{1}{4J_{CF}}$ 分别为 5.252 ms 及 1.286 ms。

(a) 初态制备

在制备基态 $|\phi_0\rangle$ 之前, 我们首先要从热平衡态初态制备 PPS。在该样品

中，热平衡态的形式为

$$\rho_{ther} = \sum_{i=1}^3 \gamma_i I_z^i, \quad (1.26)$$

其中 γ_i 是核自旋的旋磁比。特别地， $\gamma_H = 4$ 且 $\gamma_F = 3.7$ ，这会影响到我们利用空间平均法制备 PPS 时第一个单比特旋转的角度。而我们要制备的 PPS 形式为

$$\rho_{000} = \frac{1-\epsilon}{8} \mathbb{I} + \epsilon |000\rangle\langle 000|, \quad (1.27)$$

$\epsilon \approx 10^{-5}$ 是系统的极化度， \mathbb{I} 是 8×8 的单位阵。单位阵当然对我们的 NMR 实验没有影响，因此可以忽略掉。

从热平衡态出发制备 PPS 的脉冲序列参见图1.14，其中 G_z 表示 \hat{z} 方向的梯度场，用来摧毁由单比特旋转及自由演化带来的相干项。在得到 PPS 后，我们施加一个 GRAPE 脉冲来得到初态 $|\phi_0\rangle$ ，其脉宽为 10 ms，且保真度高于 0.995。为了衡量我们实验上得到的初态精度，我们进行了一个完整的密度矩阵重构。目标密度矩阵 ρ_{target} 与实验得到的密度矩阵 ρ_{exp} 之间的保真度大小为

$$\begin{aligned} F(\rho_{target}, \rho_{exp}) &\equiv \text{Tr}(\rho_{target}\rho_{exp}) / \sqrt{(\text{Tr}(\rho_{target}^2)\text{Tr}(\rho_{exp}^2))} \\ &\approx 0.95. \end{aligned} \quad (1.28)$$

关于两个密度矩阵之间的细节比较可以参考图1.15。

(b) 动力学演化

整个反应过程被划分为 25 个相等的时间间隔，每一个时间间隔为 δt 。对于第 m 个时间间隔来说，其幺正算子为

$$U_m \approx V_{\delta t/2} E_{\delta t/2}(t_m) U_{QFT} T_{\delta t} U_{QFT}^\dagger E_{\delta t/2}(t_m) V_{\delta t/2}, \quad (1.29)$$

U_{QFT} 表示 QFT 操作算符，其他操作算符的定义则为 $V_{\delta t/2} \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}V\frac{\delta t}{2}}$ ， $T_{\delta t} \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}T\delta t}$ ， $E_{\delta t/2}(t_m) \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon(t_{m-1}+\delta t/2)eq\frac{\delta t}{2}}$ 。所有的 V ， T 和 q 都是各自对角表象中的形式。

在进行了 8 个点的势能函数曲线离散化之后，我们得到的 $V_{\frac{\delta t}{2}}$ ， $T_{\delta t}$ 和 q 的

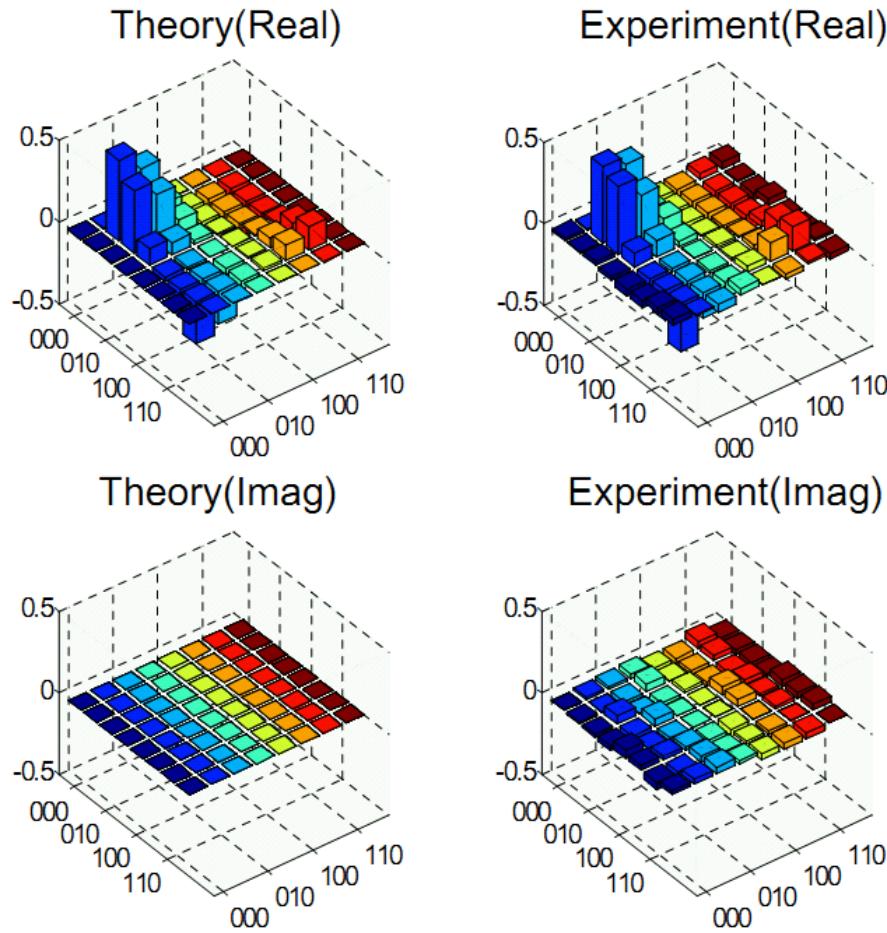


图 1.15 实验上得到的初态 $|\phi_0\rangle$ 对应的密度矩阵与理论密度矩阵之间的比较。理论上的结果是基于 8 个点的离散计算出来的。这里同时给出了密度矩阵的实部和虚部。

对角元为

$$\begin{aligned}
 V_{diag} = & (293.78, -0.10, 1.85, 5.41, \\
 & 5.46, 2.02, 0.18, 305.44) \times 10^{-3}; \\
 T_{diag} = & (0, 0.91, 3.63, 8.16, \\
 & 14.51, 8.16, 3.63, -0.91) \times 10^{-3}; \\
 q_{diag} = & (-1.51, -1.08, -0.65, -0.22, \\
 & 0.22, 0.65, 1.08, 1.51).
 \end{aligned} \tag{1.30}$$

为了实现 $E_{\frac{st}{2}}$ 算子，我们还需要对含时的外加电场进行离散化。由于反应过程被分为了 25 步，我们也把外加电场利用 25 个点离散

$$\varepsilon(t) = [0.05, 0.42, 0.85, 1, \dots, 1, 0.85, 0.42, 0.05] \times 10^{-3}. \tag{1.31}$$

从上面的分解形式看， U_m 中的每个操作都可以通过设计的射频脉冲序列来实现，而 QFT 的拆解方式可以参见图1.16。虽然可以这么做，这种拆解势必需求非常长的逻辑门操作时间及非常复杂的脉冲序列。据计算，整个序列的演化时间超过两秒，已经超过了系统的退相干时间。这种实现途径必然会累加大量的实验误差，并产生严重的退相干效应。为了克服这个问题，我们在实验上选择了 GRAPE 脉冲来精确实现所需的幺正演化。

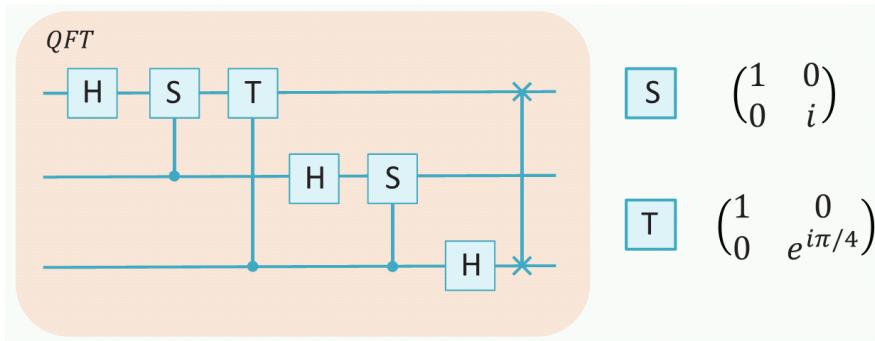


图 1.16 执行 QFT 的网络图。H 是一个 Hadamard 操作，S, T 则是如右边所示的相位门操作。实点表示的是控制相位门。可以看出，这个序列已经比较复杂。

对于演化算子

$$U(t_j, 0) = \prod_{m=1}^j U_m, \quad (1.32)$$

我们利用一个 GRAPE 脉冲把它们整体打包。由于实验上一共分了 25 步，我们一共需要 25 个 GRAPE 脉冲，每一个的保真度都高于 0.99。计算得到的所有 GRAPE 脉冲的脉宽都在 10ms 到 15ms 之间。作为一个示例，图1.17给出了一个实现 $t = 0$ 到 $t_7 = 7\delta t$ 之间的演化的 GRAPE 脉冲，该脉冲同样也包含了初态制备的操作算子以及后面要提到的读出用算子 R 。这个脉冲被分为了 750 小片，且保真度高于 0.99。

(c) 交叠度测量

为了衡量化学反应过程模拟的好坏，我们有必要时时监控当前的反应物及产物的比率。为了实现这个目的，我们在 25 步中每一步 $t_m = m\delta t$ 都要测量两个交叠度 $C(|\psi(t_m)\rangle, |\phi_0\rangle)$ 和 $C(|\psi(t_m)\rangle, |\phi_1\rangle)$ 。一般来说，我们需要在每一个时间点上都进行完整的量子态重构，但这样做的复杂度非常高，而且会产生很多的多余信息。下面介绍我们在测量中用到的简化的对角化方法。

不失一般性，考虑如何测量交叠度 $C(|\psi_7\rangle, |\phi_0\rangle)$

$$C(|\psi_7\rangle, |\phi_0\rangle) = |\langle \phi_0 | \psi_7 \rangle|^2 = \text{Tr}[\rho(t_7)\rho_0], \quad (1.33)$$

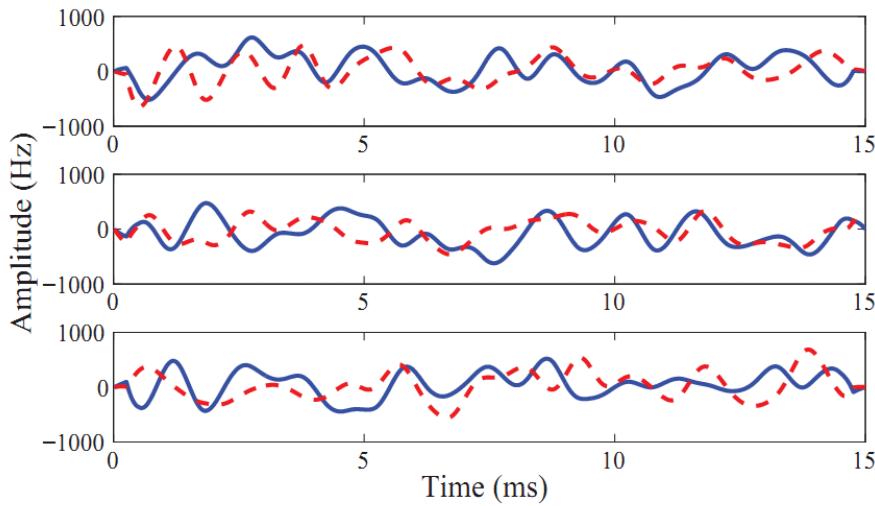


图 1.17 化学反应中从 $t = 0$ 到 $t_7 = 7\delta t$ 之间演化算子的 GRAPE 脉冲。从上到下分别表征的是加在 F 通道, C 通道及 H 通道上的含时射频脉冲。蓝色的实线和红色的虚线分别表示 \hat{x} 方向以及 \hat{y} 方向的脉冲能量。

其中 $\rho(t_7) = |\psi(t_7)\langle\psi(t_7)|$ 且 $\rho_0 = |\phi_0\rangle\langle\phi_0|$ 。假设 R 是一个算子, 且能够使 ρ_0 对角化 $\rho'_0 = R\rho_0R^\dagger$ 。那么

$$\text{Tr}[\rho(t_7)\rho_0] = \text{Tr}[R\rho(t_7)R^\dagger R\rho_0 R^\dagger] = \text{Tr}[\rho'(t_7)\rho'_0], \quad (1.34)$$

$\rho'(t_7) = R\rho(t_7)R^\dagger$ 。明显可以看出, 只有 $\rho'(t_7)$ 的对角项会对计算 $\text{Tr}[\rho'(t_7)\rho'_0]$ 的结果产生贡献。现在我们只需要测量 $\rho'(t_7)$ 的对角项, 也就是布居度就可以了。当然, 一般来说 R 的形式是无规则的, 也很难拆解, 但利用 GRAPE 脉冲就可以轻松解决这个问题。

在执行了图1.17所示的 GRAPE 脉冲后, 相应的三个用来读出当前密度矩阵布居度的 NMR 谱线如图1.18显示。比如, 对于图1.18(c) 所示的 ^{13}C 的观测, 从左到右的四条峰分别对应 $P(5) - P(7)$, $P(6) - P(8)$, $P(1) - P(3)$ 及 $P(2) - P(4)$, $P(i)$ 则是 $\rho'(t_7)$ 第 i 个布居度的值。实验上, 这四条峰的积分强度 (与 PPS 的信号强度比较) 分别为 -0.098 , -0.482 , -0.089 和 -0.071 , 而对应的理论值为 -0.047 , -0.501 , -0.114 和 -0.041 。可以看出, 实验结果和理论是比较接近的。同时, 结合 ^{19}F 和 ^1H 的谱图以及归一化条件 $\sum_{i=1}^8 P(i) = 1$, 我们可以求解所有的 8 个布居度, 也可以计算得到 $C(|\psi(t_m)\rangle, |\phi_1\rangle)$ 。对于第 7 次循环来说, 理论和实验的交叠度大小分别为 0.535 和 0.529, 其他情况的交叠度计算可以类似得到。

至于要把 ^1H 和 ^{19}F 通道的信号通过 SWAP 门转移到 ^{13}C 上, 是因为我们的样品是未标记的。在样品中, 大概只有 1% 的分子中包含 ^{13}C 的核自旋, 也

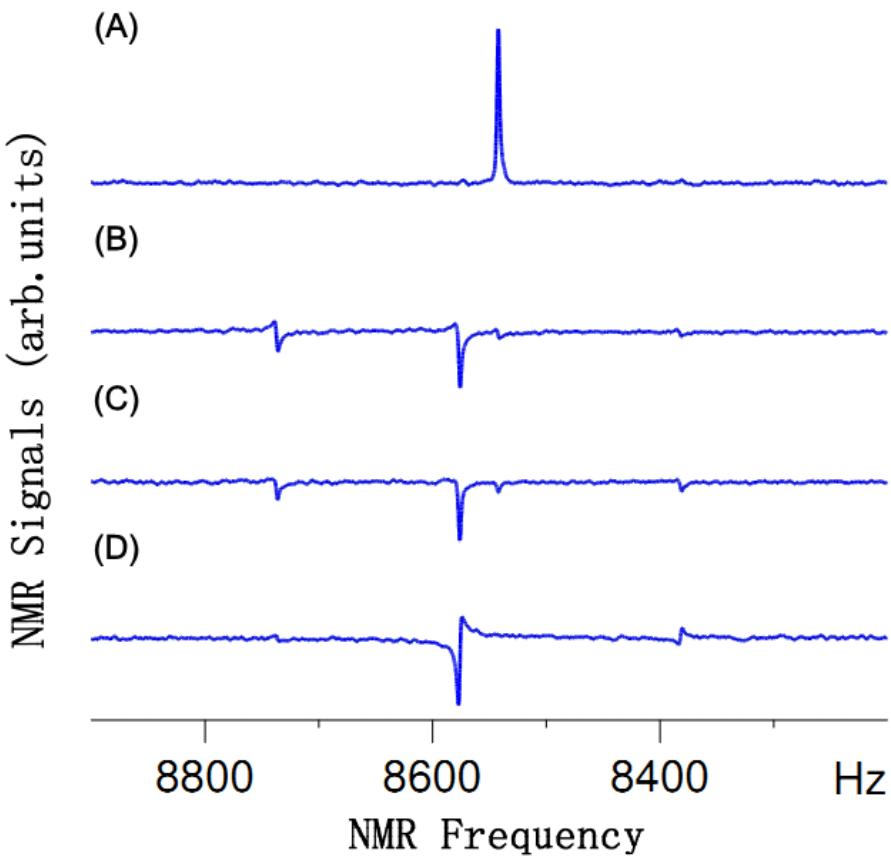


图 1.18 施加了图1.17所示的 GRAPE 脉冲后，用来测量当前密度矩阵布居度的 NMR 谱图。(a) 在 PPS $|000\rangle$ 后加 $R_y(\pi/2)$ 观测脉冲后的谱图，用作后面积分的基准。(b)-(d) 在 ^{19}F , ^{13}C 以及 ^1H 上执行了 GRAPE 脉冲以及相应的 $R_y(\pi/2)$ 脉冲后的谱线。注意所有的谱线都是通过 SWAP 门转移到 ^{13}C 通道上进行观测的。每一条谱线的积分强度会给出 $\rho'(t_7)$ 中两个布居度之差的值。

就是有 NMR 信号。如果不加 SWAP 门的话， ^1H 和 ^{19}F 核自旋的信号将被大量的含 ^{12}C 同位素的分子支配。

当然，以上的过程只是简化读出的过程。为了度量理论和实验的差别，我们对 $t = t_f$ 时的末态密度矩阵进行了完整的量子态重构(图1.19(b))。由于我们计算出的 GRAPE 脉冲保真度已经高于 0.995，因此实验密度矩阵 $\rho_{\text{exp}}(t_f)$ 与理论结果 $\rho_{\text{theory}}(t_f)$ 非常接近。它们之间的保真度为 $F[\rho_{\text{theory}}(t_f), \rho_{\text{exp}}(t_f)] = 0.957$ 。图1.19(c) 则给出了实验上得到的反应物和产物的即时比例，可以看到反应物比例是随着时间的增加逐渐减少的，而产物的比例是逐渐增加的，并最终达到 77% 的大小。至此，我们可以说已经完成了该异构反应的量子模拟。

由于我们选择了高精度的 GRAPE 脉冲来完成这个实验，而且总的实验时间也仅仅为 30ms 左右，因此系统的退相干影响是非常小的。理论和实验结果之间的微小差别可以归结于 GRAPE 脉冲的不完美性，射频场以及静磁场的不均匀性等。

本节的工作已发表在 Phys. Rev. Lett. 107, 020501 (2010)^[32] 上。同时，由于我们在量子化学模拟领域完成的这些实验工作，我们还接受到了包括 Phys. Chem. Chem. Phys. Perspective 以及 Phil. Trans. R. Soc. A 等杂志的综述性文章的约稿邀请。目前，这些邀稿文章已经在投，其中后者已被接收^[50]，后者仅需简单修改即可发表^[51]。

1.4 小结

在本章中，我们从理论和实验两方面回顾了量子化学模拟的重要进展。和动辄需要上千个 qubit 来展示量子计算优越性的量子算法不同，量子模拟被证明仅需 30 到 100 个 qubit 就可以实现这一目标。虽然今日的量子计算实验技术距离这个要求还有一段距离，目前确实已经有了演示性的实验工作了，分别在静态分子能级模拟^[21,31] 和动态化学反应模拟^[32] 上。这些实验证明量子模拟将是未来研究量子化学问题的一个强有力的工具，而以后的应用会更加广泛。

对当前的实验水平来说，接下来的工作主要集中在两个方面：模拟更大更复杂的分子能级以及模拟更复杂的化学反应。

在分子能级模拟方面，既然最简单也最重要的氢分子已经完成了，下一个纳入考虑的应该是水分子。在原始的理论方案中^[38]，如果利用最简单的 STO-3G 基组函数展开，模拟水分子需要 8 个 qubit，这在一些系统比如 NMR 中已经是可以实现的。紧接着，一个得到分子能谱的量子算法又被提出^[52]。作为示例，利用 cc-pVDZ 基组函数展开来模拟水分子基态和第一激发态能级被证明需要 14 个 qubit。最近又表明，如果我们选择在 STO-3G 基组函数展开，并只是获得水分子能谱而非基态能量的话，6 个 qubit 就足够了^[53]。可见，模拟水分子在近期内非常可能实验实现的。

在动力学反应模拟方面，下一步是将系统势能扩展到二维上。如果我们用 16×16 个网格来离散化这个势场的话，则需要 8 个 qubit，而这在很近的未来也是可行的。当然，8 个 qubit 后我们利用 Trotter 公式将得到几千个逻辑门操作，这时候就需要借助于 GRAPE 脉冲等精确操控技术的力量了。当然，除了基于逻辑网络的量子计算，我们也可能会选择拓扑量子计算^[54] 或者单向量子计算^[55,56] 等模型来实现超越一维的化学反应模拟。

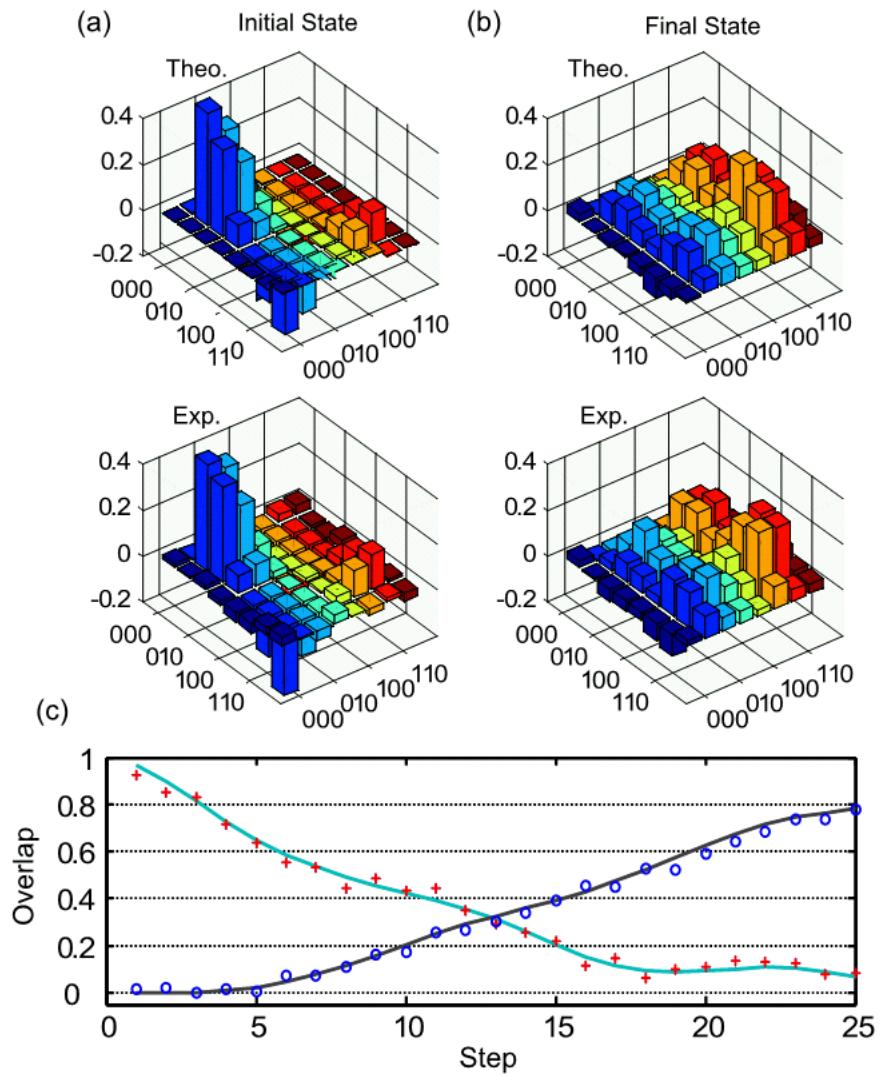


图 1.19 (a),(b) 反应中的初态以及末态密度矩阵的实验重构结果和理论结果比较。上栏显示的是理论结果，下栏则为实验结果。(c) 即时测量的 25 步中每步结束后反应物和产物的比率。红色的加号表示的是当前反应物比例 $C(|\psi(t_j)\rangle, |\phi_0\rangle)$ ，而蓝色的圆圈则是当前的产物比例 $C(|\psi(t_j)\rangle, |\phi_1\rangle)$ 。可以看出，生成物和产物的变化都和理论曲线符合的很好，也表征我们成功模拟了该化学反应。

参考文献

- [1] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen. Molecular electronic structure theory. Wiley, 2000.
- [2] R. P. Feynman. There is plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23:22, 1959.
- [3] A. Perdomo-Ortiz M. H. Yung I. Kassal, J. D. Whitfield and A. Aspuru-Guzik. Simulating chemistry using quantum computers. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 62:185, 2011.
- [4] M. Head-Gordon and E. Artacho. Chemistry on the computer. *Phys. Today*, 61:58, 2008.
- [5] A. Szabo and N. S. Ostlund. Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory. McGrawHill, New York, 1989.
- [6] R. G. Parr and W. T. Yang. Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46:701, 1995.
- [7] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr. Density functional theory of electronic structure. *J. Phys. Chem.*, 100:12974, 1996.
- [8] J. R. Chelikowsky et al. Pseudopotentials on grids: Application to the electronic, optical, and vibrational properties of silicon nanocrystals. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 6:1247, 2009.
- [9] S. Goedecker. Linear scaling electronic structure methods. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1085, 1999.
- [10] L. Hung and E. A. Carter. Accurate simulations of metals at the mesoscale: Explicit treatment of 1 million atoms with quantum mechanics. *Chem. Phys. Lett.*, 475:163, 2009.
- [11] A. Dreuw and M. Head-Gordon. Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states: The zincbacteriochlorin- bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:4007, 2004.
- [12] B. G. Levine and T. J. Martinez. Isomerization through conical intersections. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 58:613, 2007.
- [13] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X. G. Wen. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 78:17, 2006.
- [14] A. J. Cohen, P. Mori-Sanchez, and W. T. Yang. Insights into current limitations of density functional theory. *Science*, 321:792, 2008.
- [15] H. Rabitz et al. Whither the future of controlling quantum phenomena? *Science*, 288:824, 2000.
- [16] W. S. Warren, H. Rabitz, and M. Dahleh. Coherent control of quantum dynamics: The dream is alive. *Science*, 259:1581, 1993.
- [17] S. A. Rice and M. Zhao. Optical control of molecular dynamics. John Wiley, New York, 2000.

- [18] M. Shapiro and P. Brumer. Principles of the quantum control of molecular processes. John Wiley, New York, 2003.
- [19] D. Wang. A full dimensional, nine-degree-of-freedom, time-dependent quantum dynamics study for the h₂+c₂h reaction. *J. Chem. Phys.*, 204:201105, 2006.
- [20] H. D. Meyer and G. A. Worth. Quantum molecular dynamics: Propagating wavepackets and density operators using the multi-conguration time-dependent hartree (mctdh) method. *Theor. Chem. Acc.*, 109:251, 2003.
- [21] B. P. Lanyon et al. Towards quantum chemistry on a quantum computer. *Nature Chem.*, 2:106, 2010.
- [22] C. Zalka. Efficient simulation of quantum systems by quantum computers. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 454:313, 1998.
- [23] S. Wiesner. Simulations of many-body quantum systems by a quantum computer. arXiv, pages quant-ph/9603028, 1996.
- [24] P. J. Love M. Mohseni I. Kassal, S. P. Jordan and A. Aspuru-Guzik. Polynomial-time quantum algorithm for the simulation of chemical dynamics. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 105:18681, 2008.
- [25] D. Berry, G. Ahokas, R. Cleve, and B. Sanders. Efficient quantum algorithms for simulating sparse hamiltonians. *Comm. Math. Phys.*, 270:359, 2007.
- [26] N. Hatano and M. Suzuki. Finding exponential product formulas of higher orders. *Lecture Notes in Physics*, 679:37, 2005.
- [27] D. S. Abrams and S. Lloyd. Quantum algorithm providing exponential speed increase for finding eigenvalues and eigenvectors. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5162, 1999.
- [28] A. Kitaev. Quantum measurements and the abelian stabilizer problem. arXiv, pages quant-ph/9511026, 1995.
- [29] H. Wang, L. A. Wu, Y. X. Liu, and F. Nori. Measurement-based quantum phase estimation algorithm for finding eigenvalues of non-unitary matrices. *Phys. Rev. A*, 82:062303, 2010.
- [30] L. F. Wei and F. Nori. Quantum phase estimation algorithms with delays: effects of dynamical phases. *J. Phys. A*, 37:4607, 2004.
- [31] X. H. Peng P. F. Wang S. F. Wu J. F. Du, N. Y. Xu and D. W. Lu. Nmr implementation of a molecular hydrogen quantum simulation with adiabatic state preparation. *Phys. Rev. Lett.*, 104: 030502, 2010.
- [32] R. X. Xu H. W. Chen J. B. Gong X. H. Peng D. W. Lu, N. Y. Xu and J. F. Du. Simulation of chemical isomerization reaction dynamics on a nmr quantum simulator. *Phys. Rev. Lett.*, 107: 020501, 2011.
- [33] S. P. Jordan. Fast quantum algorithm for numerical gradient estimation. *Phys. Rev. Lett.*, 95: 050501, 2005.

- [34] R. Somma, G. Ortiz, E. Knill, and J. Gubernatis. Quantum simulations of physics problems. *Int. J. Quantum Inf.*, 1:189, 2003.
- [35] B. Terhal and D. DiVincenzo. Fast quantum algorithm for numerical gradient estimation. *Phys. Rev. A*, 61:022301, 2000.
- [36] G. Ortiz et al. Quantum algorithms for fermionic simulations. *Phys. Rev. A*, 64:022319, 2001.
- [37] Z. K. Li, M. H. Yung, H. W. Chen, D. W. Lu, J. D. Whitfield, X. H. Peng, A. Aspuru-Guzik, and J. F. Du. Solving quantum ground-state problems with nuclear magnetic resonance. *Scientific Reports.*, 1:88, 2011.
- [38] P. J. Love A. Aspuru-Guzik, A. D. Dutoi and M. Head-Gordon. Simulated quantum computation of molecular energies. *Science*, 309:1704, 2005.
- [39] A. Messiah. *Quantum mechanics*. New York, 1976.
- [40] T. Kato. On the adiabatic theorem of quantum mechanics. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 5:435, 1950.
- [41] P. Kok, W. J. Munro, K. Nemoto, T. C. Ralph, J. P. Dowling, and G. J. Milburn. Linear optical quantum computing with photonic qubits. *Rev. Mod. Phys.*, 79:135, 2007.
- [42] J. F. Du, P. Zou, M. J. Shi, L. C. Kwek, J. W. Pan, C. H. Oh, A. Ekert, D. K. L. Oi, and M. Ericsson. Observation of geometric phases for mixed states using nmr interferometry. *Phys. Rev. Lett.*, 91:100403, 2005.
- [43] X. H. Peng, X.W. Zhu, D. Suter, J. F. Du, M. L. Liu, and K. L. Gao. Quantification of complementarity in multiqubit systems. *Phys. Rev. A*, 72:052109, 2005.
- [44] H. W. Chen, M. G. Hu, J. L. Chen, and J. F. Du. Observation of geometric phases for three-level systems using nmr interferometry. *Phys. Rev. A*, 80:054101, 2009.
- [45] A. P. Young, S. Knysh, and V. N. Smelyanskiy. Size dependence of the minimum excitation gap in the quantum adiabatic algorithm. *Phys. Rev. Lett.*, 101:170503, 2005.
- [46] H. Wang, S. Ashhab, and F. Nori. Quantum algorithm for simulating the dynamics of an open quantum system. *Phys. Rev. A*, 83:062317, 2011.
- [47] L. Mourokh A. Smirnov, S. Savelev and F. Nori. Modelling chemical reactions using semiconductor quantum dots. *Euro. Phys. Lett.*, 80:67008, 2007.
- [48] D. Guaery-Odelin E. Torrontegui, A. Ruschhaupt and J. G. Muga. Quantum simulation of a triatomic chemical reaction with ultracold atoms on a waveguide. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 44:195302, 2011.
- [49] N. Doslic, O. Kuhn, J. Manz, and K. Sundermann. The hydrogen-subway-a tunneling approach to intramolecular hydrogen transfer reactions controlled by ultrashort laser pulses. *J. Phys. Chem. A*, 102:9645, 1998.

- [50] D.W. Lu, N. Y. Xu, B. R. Xu, Z. K. Li, H. W. Chen, X. H. Peng, R. X. Xu, and J. F. Du. Experimental study of the quantum simulation towards quantum chemistry with an nmr simulator. Invited by Phil. Trans. R. Soc. A, accepted, 2012.
- [51] D.W. Lu, B. R. Xu, N. Y. Xu, Z. K. Li, H. W. Chen, X. H. Peng, R. X. Xu, and J. F. Du. Quantum chemistry simulation on quantum computers: Theories and experiments. Invited by Phys. Chem. Chem. Phys. Perspective, submitted, 2011.
- [52] H. Wang, S. Kais, A. Aspuru-Guzik, and M. R. Hoffmann. Quantum algorithm for obtaining the energy spectrum of molecular systems. Phys. Chem. Chem. Phys., 10:5388, 2008.
- [53] H. Wang, S. Ashhab, and F. Nori. Quantum algorithm for obtaining the energy spectrum of a physical system. arXiv, pages quant-ph/1108.5902v1, 2011.
- [54] C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern, M. Freedman, and S. D. Sarma. Non-abelian anyons and topological quantum computation. Rev. Mod. Phys., 80:1083, 2008.
- [55] R. Raussendorf and H. J. Briegel. A one-way quantum computer. Phys. Rev. Lett., 86:5188, 2001.
- [56] C. Y. Ju, J. Zhu, X. H. Peng, B. Chong, X. Y. Zhou, and J. F. Du. A one-way quantum computer. Phys. Rev. A, 81:012322, 2010.
- [57] R. Landauer. Irreversibility and heat generation in the computing process. IBM J. Res. Dev., 5: 183, 1961.
- [58] Y. Lecerf. Machines de turing reversibles. Comptes Rendus, 257:2597, 1963.
- [59] C. H. Bennett. Logical reversibility of computation. IBM J. Res. Dev., 17:525, 1973.
- [60] P. Benioff. The computer as a physical system: Amicroscopic quantum mechanical hamiltonian model of computers as represented by turing machines. J. Stat. Phys., 22:563, 1980.
- [61] R. P. Feynman. Simulating physics with computers. Int. J. Theor. Phys., 21:467, 1982.
- [62] R. P. Feynman. Quantum mechanical computers. Optics News, 2:11, 1985.
- [63] D. Deutsch. Quantum theory, the church-turing principle and the universal quantum computer. Proc. R. Soc. Lond. A, 400:97, 1985.
- [64] P. W. Shor. Algorithms for quantum computation: discrete logarithms and factoring. In Proceedings, 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science, IEEE Press, Los Alamitos, CA:124, 1994.
- [65] M. Hilbert and P. Lopez. The world's technological capacity to store, communicate and computer information. Science, 332:60, 2011.
- [66] D. Deutsch. Quantum computational networks. Proc. R. Soc. London A, 425:73, 1985.
- [67] D. P. DiVincenzo. Two-bit gates are universal for quantum computation. Phys. Rev. A, 51:1015, 1995.

- [68] S. Lloyd. Almost any quantum logic gate is universal. *Phys. Rev. Lett.*, 75:346, 1995.
- [69] A. Barenco D. Deutsch and A. Ekert. Universality in quantum computation. *Proc. R. Soc. London A*, 449:669, 1995.
- [70] D. Dieks. Communication by epr devices. *Phys. Lett. A*, 92:271, 1982.
- [71] W. K. Wootters and W. H. Zurek. A single quantum cannot be cloned. *Nature*, 299:802, 1982.
- [72] M. A. Nielsen and I. L. Chuang. Quantum computation and quantum information. Cambridge University Press, Cambridge, England, 2000.
- [73] A. Steane. Quantum computing. *Rep. Prog. Phys.*, 61:117, 1998.
- [74] J. Preskill. Lecture notes on quantum information and computation. available at <http://theory.caltech.edu/people/preskill/>, 1998.
- [75] C. H. Bennett and D. P. DiVincenzo. Quantum information and computation. *Nature*, 404:247, 2000.
- [76] G. Casati G. Benenti and G. Strini. Principles of quantum computation and information. World scientific publishing Co. Pte. Ltd., 2004.
- [77] S. Gildert T. Lanting F. Hamze N. Dickson R. Harris A. J. Berkley J. Johansson P. Bunyk E. M. Chapple C. Enderud J. P. Hilton K. Karimi E. Ladizinsky N. Ladizinsky T. Oh I. Perminov C. Rich M. C. Thom E. Tolkacheva C. J. S. Truncik S. Uchaikin J. Wang B. Wilson M. W. Johnson, M. H. S. Amin and G. Rose. Quantum annealing with manufactured spins. *Nature*, 473:194, 2011.
- [78]
- [79] D. A. Lidar A. Mizel and M. Mitchell. Simple proof of equivalence between adiabatic quantum computation and the circuit model. *Phys. Rev. Lett.*, 99:070502, 2007.
- [80] R. Laflamme E. Knill and G. J. Milburn. A scheme for efficient quantum computation with linear optics. *Nature*, 409:46, 2001.
- [81] J. C. F. Matthews A. Politi and J. L. O'Brien. Shor's quantum factoring algorithm on a photonic chip. *Science*, 325:1221, 2009.
- [82] J. L. O'Brien. Optical quantum computing. *Science*, 318:1567, 2007.
- [83] A. Migdal and J. Dowling. Single-photon detectors, applications, and measurement. *J. Mod. Opt.*, 51, 2004.
- [84] R. H. Hadfield. Single-photon detectors for optical quantum information applications. *Nature Photon*, 3:696, 2009.
- [85] B. Sanders P. Grangier and J. Vuckovic. Focus on single photons on demand. *New J. Phys.*, 6, 2004.

- [86] A. J. Shields. Semiconductor quantum light sources. *Nature Photon*, 1:215, 2007.
- [87] A. Stefanov J. C. F. Matthews, A. Politi and J. L. O'Brien. Manipulation of multiphoton entanglement in waveguide quantum circuits. *Nature Photon*, 3:346, 2009.
- [88] J. I. Cirac and P. Zoller. Quantum computations with cold trapped ions. *Phys. Rev. Lett.*, 74: 4091, 1995.
- [89] D. J. Wineland et al. Experimental issues in coherent quantum-state manipulation of trapped atomic ions. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 103:259, 1998.
- [90] J. I. Cirac and P. Zoller. A scalable quantum computer with ions in an array microtraps. *Nature*, 404:579, 2001.
- [91] D. Wineland and R. Blatt. Entangled states of trapped atomic ions. *Nature*, 453:1008, 2009.
- [92] T. Monz et al. 14-qubit entanglement: Creation and coherence. *Phys. Rev. Lett.*, 106:130506, 2011.
- [93] O. Morsch and M. Oberthaler. Dynamics of bose-einstein condensates in optical lattices. *Rev. Mod. Phys.*, 78:179, 2006.
- [94] X. Li K. D. Nelson and D. S. Weiss. Imaging single atoms in a three-dimensional array. *Nature Phys.*, 3:556, 2007.
- [95] P. Witz et al. Experimental demonstration of single-site addressability in a two-dimensional optical lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 103:080404, 2009.
- [96] Y. R. P. Sortais A. Fuhrmanek, R. Bourgain and A. Browaeys. Free-space lossless state detection of a single trapped atom. *Phys. Rev. Lett.*, 106:133003, 2011.
- [97] M. J. Gibbons et al. Nondestructive fluorescence state detection of single neutral atom qubits. *Phys. Rev. Lett.*, 106:133002, 2011.
- [98] J. F. Sherson et al. Single-atom-resolved fluorescence imaging of an atomic mott insulator. *Nature*, 467:68, 2010.
- [99] S. Ashhab I. Buluta and F. Nori. Natural and artificial atoms for quantum computation. *Rep. Prog. Phys.*, 74:104401, 2011.
- [100] J. Clarke and F. K. Wilhelm. Superconducting quantum bits. *Nature*, 453:1031, 2008.
- [101] J. Q. You and F. Nori. Superconducting circuits and quantum information. *Phys. Today*, 58:42, 2005.
- [102] J. Q. You and F. Nori. Atomic physics and quantum optics using superconducting circuits. *Nature*, 474:589, 2011.
- [103] M. Hofheinz et al. Synthesizing arbitrary quantum states in a superconducting resonator. *Nature*, 459:546, 2009.

- [104] L. DiCarlo et al. Demonstration of two-qubit algorithms with a superconducting quantum processor. *Nature*, 460:240, 2009.
- [105] M. Neeley et al. Generation of three-qubit entangled states using superconducting phase qubits. *Nature*, 467:570, 2010.
- [106] L. DiCarlo et al. Preparation and measurement of three-qubit entanglement in a superconducting circuit. *Nature*, 467:574, 2010.
- [107] G. Sun et al. Tunable quantum beam splitters for coherent manipulation of a solid-state tripartite qubit system. *Nature Commun.*, 1:51, 2010.
- [108] T. D. Ladd et al. Quantum computers. *Nature*, 464:45, 2010.
- [109] J. J. L. Morton et al. Solid-state quantum memory using the ^{31}p nuclear spin. *Nature*, 455:1085, 2008.
- [110] D. Hanneke et al. Realization of a programmable two-qubit quantum processor. *Nature Phys.*, 6:13, 2010.
- [111] R. Hanson et al. Spins in few-electron quantum dots. *Rev. Mod. Phys.*, 79:1217, 2007.
- [112] D. M. V. Guredev et al. Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond. *Science*, 316:1312, 2007.
- [113] K. C. Nowack et al. Coherent control of a single electron spin with electric fields. *Science*, 318:1430, 2007.
- [114] M. H. Mikkelsen et al. Optically detected coherent spin dynamics of a single electron in a quantum dot. *Nature Phys.*, 3:770, 2007.
- [115] X. Xu et al. Coherent optical spectroscopy of a strongly driven quantum dot. *Science*, 317:929, 2007.
- [116] B. D. Gerardot et al. Optical pumping of a single hole spin in a quantum dot. *Nature*, 451:441, 2008.
- [117] F. H. L. Koppens et al. Driven coherent oscillations of a single electron spin in a quantum dot. *Nature*, 442:766, 2006.
- [118] J. Berezovsky et al. Picosecond coherent optical manipulation of a single electron spin in a quantum dot. *Science*, 320:349, 2008.
- [119] F. Jelezko et al. Observation of coherent oscillation of a single nuclear spin and realization of a two-qubit conditional quantum gate. *Phys. Rev. Lett.*, 93:130501, 2004.
- [120] J. R. Petta et al. Coherent manipulation of coupled electron spins in semiconductor quantum dots. *Science*, 309:2180, 2005.

- [121] P. Neumann et al. Multipartite entanglement among single spins in diamond. *Science*, 320:1326, 2008.
- [122] A. F. Fahmy D. G. Cory and T. F. Havel. Ensemble quantum computing by nmr- spectroscopy. *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 94:1634, 1997.
- [123] N. A. Gershenfeld and I. L. Chuang. Bulk spin resonance quantum computation. *Science*, 275: 350, 1997.
- [124] C. Negrevergne et al. Benchmarking quantum control methods on a 12-qubit system. *Phys. Rev. Lett.*, 96:170501, 2006.
- [125] L. M. K. Vandersypen et al. Experimental realization of shorj's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance. *Nature*, 414:883, 2001.
- [126] R. Laflamme et al. Introduction to nmr quantum information processing. *arXiv: 0207172 v1*, 2002.
- [127] S. Lloyd. Universal quantum simulators. *Science*, 273:1073, 1996.
- [128] J. T. Gluekert D. Porras A. Friedenauer, H. Schmitz and T. Schaez. Simulating a quantum magnet with trapped ions. *Nature Phys.*, 4:757, 2008.
- [129] T. Esslinger T. W. Haesch M. Greiner, O. Mandel and I. Bloch. Quantum phase transition from a superfluid to a mott insulator in a gas of ultracold atoms. *Nature*, 415:39, 2002.
- [130] F. Zaehringer E. Solano R. Blatt R. Gerritsma, G. Kirchmair and C. F. Roos. Quantum simulation of the dirac equation. *Nature*, 463:68, 2010.
- [131] I. Buluta and F. Nori. Quantum simulators. *Science*, 326:108, 2009.
- [132] W. J. Munro K. L. Brown and V. M. Kendon. Using quantum computers for quantum simulation. *Entropy*, 12:2268, 2010.
- [133] D. Abrams and S. Lloyd. Simulation of many-body fermi systems on a universal quantum computer. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2586, 1997.
- [134] G. Ortiz et al. Simulating fermions on a quantum computer. *Comp. Phys. Comm.*, 146:302, 2001.
- [135] S. Ashhab H. Wang and F. Nori. Efficient quantum algorithm for preparing molecular-system-like states on a quantum computer. *Phys. Rev. A*, 79:042335, 2009.
- [136] I. Clark K. Brown and I. Chuang. Limitations of quantum simulation examined by simualting a pairing hamiltonian using nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. Lett*, 97:050504, 2006.
- [137] C. Clark et al. Resource requirements for fault-tolerant quantum simualtion: the transverse ising model ground state. *Phys. Rev. A*, 79:062314, 2009.
- [138] M. Paris G. Dj-Ariano and M. Sacchi. Quantum tomography. *Advances in Imaging and Electron Physics*, 128:205, 2003.

-
- [139] R. Somma et al. Quantum simulations of physical problems. *Phys. Rev. A*, 65:042323, 2002.
 - [140] J. Howell and J. Yeaze. Linear optics simulation of the quantum bakers map. *Phys. Rev. A*, 61:012304, 2000.
 - [141] Y. Weinstein et al. Experimental implementation of the quantum bakers map. *Phys. Rev. Lett.*, 89:157902, 2002.
 - [142] A. Bermudez et al. Exact mapping of the 2+1 dirac oscillator onto the jaynes-cummings model: ion-trap experimental proposal. *Phys. Rev. A*, 76:041801, 2007.
 - [143] L. Lamata et al. Dirac equation and quantum relativistic effects in a single trapped ion. *Phys. Rev. Lett.*, 98:253005, 2007.
 - [144] J. Dowling P. Alsing and G. Milburn. Ion trap simulations of quantum fields in an expanding universe. *Phys. Rev. Lett.*, 94:220401, 2005.
 - [145] C. Lu et al. Demonstrating anyonic fractional statistics with a six-qubit quantum simulator. *Phys. Rev. Lett.*, 102:030502, 2009.
 - [146] J. You et al. Quantum emulation of a spin system with topologically protected ground states using superconducting quantum circuits. *Phys. Rev. Lett.*, 81:014505, 2010.
 - [147] K. Kim et al. Quantum simulation of frustrated ising spins with trapped ions. *Nature*, 465:590, 2010.
 - [148] D. Porras and J .I. Cirac. Quantum manipulation of trapped ions in two dimensional coulomb crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 96:250501, 2006.
 - [149] C. H. Tseng et al. Quantum simulation with natural decoherence. *Phys. Rev. A*, 62:032309, 2000.
 - [150] S. Fernandez-Vidal F. M. Cucchietti and J. P. Paz. Universal decoherence induced by an environmental quantum phase transition. *Phys. Rev. A*, 75:032337, 2007.
 - [151] J. F. Zhang. Direct observation of quantum criticality in ising spin chains. *Phys. Rev. A*, 79:012305, 2009.
 - [152] G. Strini. Error sensitivity of a quantum simulator. i. a first example. *Fortsch. Phys.*, 50:171, 2002.
 - [153] S. Montangero. Dynamically localized systems: exponential sensitivity of entanglement and efficient quantum simulations. *Phys. Rev. A*, 70:032311, 2004.
 - [154] M. J. Bremne W. Dur and H. J. Briegel. Quantum simulation of interacting high-dimensional systems: the influence of noise. *Phys. Rev. A*, 78:052325, 2008.
 - [155] U. R. Fischer and R. Schutzhold. Quantum simulation of cosmic inflation in two-component bose-einstein condensates. *Phys. Rev. A*, 70:063615, 2004.

- [156] J. Dalibard I. Bloch and W. Zwerger. Many-body physics with ultracold gas. *Rev. Mod. Phys.*, 80:885, 2008.
- [157] M. Lewenstein et al. Ultracold atomic gases in optical lattices: mimicking condensed matter physics and beyond. *Advances in Physics*, 56:243, 2007.
- [158] D. Jaksch and P. Zoller. The cold atom hubbard toolbox. *Annals of Physics*, 315:52, 2005.
- [159] B. Paredes et al. Tonks-girardeau gas of ultracold atoms in an optical lattice. *Nature*, 429:277, 2004.
- [160] M. Zwierlein et al. Vortices and superfluidity in a strongly interacting fermi gas. *Nature*, 435:1047, 2005.
- [161] T. Schulte et al. Routes towards anderson-like localization of bose-einstein condensates in disordered optical lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 95:170411, 2005.
- [162] L. Fallani et al. Ultracold atoms in a disordered crystal of light: towards a bose glass. *Phys. Rev. Lett.*, 98:130404, 2007.
- [163] M. Lewenstein. Atomic and molecular physics: Polar molecules in topological order. *Nature Phys.*, 2:309, 2006.
- [164] G. K. Brennen A. Micheli and P. Zoller. A tool-box for lattice-spin models with polar molecules. *Nature Phys.*, 2:341, 2006.
- [165] G. Pupillo M. Ortner, A. Micheli and P. Zoller. Quantum simulations of extended hubbard models with dipolar crystals. *New J. Phys.*, 11:055045, 2009.
- [166] B. Capogrosso-Sansone et al. Quantum phases of cold polar molecules in 2d optical lattices. *Phys. Rev. Lett.*
- [167] H. P. Buchler L. Pollet, J. D. Picon and M. Troyer. Supersolid phase with cold polar molecules on a triangular lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 104:125302, 2010.
- [168] H. P. Buchler G. Pupillo, A. Micheli and P. Zoller. Condensed matter physics with cold polar molecules. arXiv:0805.1896.
- [169] W. Itano B. King D. Leibfried C. Myatt D. Wineland, C. Monroe and C. Wood. Trapped-ion quantum simulator. *Phys. Scripta.*, T76:147, 1998.
- [170] D. Leibfried et al. Trapped-ion quantum simulator: experimental application to nonlinear interferometers. *Phys. Rev. Lett.*, 89:247901, 2002.
- [171] D. Hanneke et al. Realisation of a programmable two-qubit quantum processor. *Nature Phys.*, 6:13, 2009.
- [172] D. Porras X. L. Deng and J. I. Cirac. Quantum phases of interacting phonons in ion traps. *Phys. Rev. A*, 77:033403, 2008.

- [173] J. Pillo and S. Maniscalco. Driven harmonic oscillator as a quantum simulator for open systems. *Phys. Rev. A*, 74:032303, 2006.
- [174] T. F. Havel R. Laflamme S. Somaroo, C. H. Tseng and D. G. Cory. Quantum simulation on a quantum computer. *Phys. Rev. Lett.*, 82:5381, 1999.
- [175] C. H. Tseng et al. Quantum simulation of a three-body-interaction hamiltonian on an nmr quantum computer. *Phys. Rev. A*, 61:012302, 2000.
- [176] C. H. Tseng et al. Quantum simulation with natural decoherence. *Phys. Rev. A*, 62:032309, 2000.
- [177] C. Negrevergne et al. Liquid-state nmr simulations of quantum many-body problems. *Phys. Rev. A*, 66:022317, 2005.
- [178] J. F. Du X. H. Peng and D. Suter. Quantum phase transition of ground-state entanglement in a heisenberg spin chain simulated in an nmr quantum computer. *Phys. Rev. A*, 71:012307, 2005.
- [179] N. Rajendran J. F. Zhang, X. H. Peng and D. Suter. *Phys. Rev. Lett.*
- [180] F. Xu X. Yang, A. M. Wang and J. F. Du. Experimental simulation of a pairing hamiltonian on an nmr quantum computer. *Chem. Phys. Lett.*, 422:20, 2006.
- [181] R. Hanson and D. D. Awschalom. Coherent manipulation of single spins in semiconductors. *Nature*, 453:1043, 2008.
- [182] T. Byrnes et al. Quantum simulation of fermi-hubbard models in semiconductor quantum-dot arrays. *Phys. Rev. B*, 78:075320, 2008.
- [183] E. Manousakis. A quantum-dot array as model for copper-oxide superconductors: a dedicated quantum simulator for the many-fermion problem. *J. Low. Temp. Phys.*, 126:1501, 2002.
- [184] A. van Oudenaarden and J. E. Mooij. One-dimensional mott insulator formed by quantum vortices in josephson junction arrays. *Phys. Rev. Lett.*, 76:4947, 1996.
- [185] J. You et al. Quantum emulation of a spin system with topologically protected ground states using superconducting quantum circuits. *Phys. Rev. B*, 81:014505, 2010.
- [186] E. Solano J. J. Garcia-Ripoll and M. A. Martin-Delgado. Quantum simulation of anderson and kondo lattices with superconducting circuits. *Phys. Rev. B*, 77:024522, 2008.
- [187] A. Rakhmanov et al. Quantum metamaterials: electromagnetic waves in a josephson qubit line. *Phys. Rev. B*, 77:144507, 2008.
- [188] F. Nori. Atomic physics with a circuit. *Nature Phys.*, 4:589, 2008.
- [189] M. A. Cazalilla A. F. Ho and T. Giamarchi. Quantum simulation of the hubbard model: The attractive route. *Phys. Rev. A*, 79:033620, 2009.
- [190] D. Porras and J. I. Cirac. Effective quantum spin systems with trapped ions. *Phys. Rev. Lett.*, 92:207901, 2004.

- [191] M. A. Martin-Delgado J. J. Garcia-Ripoll and J. I. Cirac. Implementation of spin hamiltonians in optical lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 93:250405, 2004.
- [192] S. Ashhab D. Tsokomos and F. Nori. Using superconducting circuits to engineer exotic lattice systems. *Phys. Rev. A*, 82:052311, 2010.
- [193] C. P. Master G. Roumpos and Y. Yamamoto. Quantum simulation of spin ordering with nuclear spins in a solid-state lattice. *Phys. Rev. B*, 75:094415, 2007.
- [194] D. Porras A. Bermudez, M.A. Martin-Delgado. Localization of phonons in ion traps with controlled quantum disorder. *New J. Phys.*, 12:123016, 2010.
- [195] F. Yamaguchi and Y. Yamamoto. Quantum simulation of the t-j model. *Superlattices and Microstructures*, 32:343, 2002.
- [196] M. Byrd L. A. Wu and D. Lidar. Polynomial-time simulation of pairing models on a quantum computer. *Phys. Rev. Lett.*, 89:057904, 2002.
- [197] K. Y. Bliokh et al. Unusual resonators: plasmonics, metamaterials, and random media. *Rev. Mod. Phys.*, 80:1201, 2008.
- [198] A. Kitaev. Fault-tolerant quantum computation by anyons. *Ann. Phys.*, 303:2, 2003.
- [199] R. Raussendorf Y. J. Han and L. M. Duan. Scheme for demonstration of fractional statistics of anyons in an exactly solvable model. *Phys. Rev. Lett.*, 98:150404, 2007.
- [200] M. Aguado et al. Creation, manipulation, and detection of abelian and non-abelian anyons in optical lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 101:260501, 2008.
- [201] B. M. Boghosian and W. Taylor. Simulating quantum mechanics on a quantum computer. *Physica D*, 120:30, 1998.
- [202] T. M. Rusin and W. Zawadzki. Zitterbewegung of relativistic electrons in a magnetic field and its simulation by trapped ions. *Phys. Rev. D*, 82:125031, 2010.
- [203] R. Keil A. Tunnermann S. Nolte S. Longhi F. Dreisow, M. Heinrich and A. Szameit. Classical simulation of relativistic zitterbewegung in photonic lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 105:143902, 2010.
- [204] T. Byrnes and Y. Yamamoto. Simulating lattice gauge theories on a quantum computer. *Phys. Rev. A*, 73:022328, 2006.
- [205] H. P. Büchler et al. Atomic quantum simulator for lattice gauge theories and ring exchange models. *Phys. Rev. Lett.*, 95:040402, 2005.
- [206] T. Senthil S. Tewari, V. Scarola and S. D. Sarma. Emergence of artificial photons in an optical lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 97:200401, 2006.
- [207] F. L. Semiao and M. Paternostro. Quantum circuits for spin and flavor degrees of freedom of quarks forming nucleons. *Quantum Information Processing*, 11:67, 2012.

- [208] R. Schutzhold and S. Mostame. Quantum simulator for the o(3) nonlinear sigma model. *JETP Letters*, 82:279, 2005.
- [209] R. Schutzhold et al. Analogue of cosmological particle creation in an ion trap. *Phys. Rev. Lett.*, 99:201301, 2007.
- [210] S. Olson N. Menicucci and G. Milburn. Simulating quantum effects of cosmological expansion using a static ion trap. *New J. Phys.*, 12:095019, 2010.
- [211] N. Szpak and R. Schutzhold. Quantum simulator for the schwinger effect with atoms in bi-chromatic optical lattices. *Phys. Rev. A*, 84:050101(R), 2011.
- [212] S. Giovanazzi. Hawking radiation in sonic black holes. *Phys. Rev. Lett.*, 94:061302, 2005.
- [213] S. Fagnocchi B. Horstmann, B. Reznik and J. I. Cirac. Hawking radiation from an acoustic black hole on an ion ring. *Phys. Rev. Lett.*, 104:250403, 2010.
- [214] D. Lidar and H. Wang. Calculating the thermal rate constant with exponential speedup on a quantum computer. *Phys. Rev. E*, 59:2429, 1999.
- [215] J. Piilo and S. Maniscalco. Driven harmonic oscillator as a quantum simulator for open systems. *Phys. Rev. A*, 74:032303, 2006.
- [216] D. Bacon et al. Universal simulation of markovian quantum dynamics. *Phys. Rev. A*, 64:062302, 2001.
- [217] B. Levi and B. Georgeot. Quantum computation of a complex system: the kicked harper model. *Phys. Rev. E*, 70:056218, 2004.
- [218] G. Benenti and G. Strini. Quantum simulation of the single-particle schroedinger equation. *Am. J. Phys.*, 76:657, 2008.
- [219] P. Hanggi and F. Marchesoni. Artificial brownian motors: Controlling transport on the nanoscale. *Rev. Mod. Phys.*, 81:387, 2009.
- [220] F. Marchesoni P. Hanggi and F. Nori. Brownian motors. *Annalen der Physik*, 14:51, 2005.
- [221] F. Nori K. Maruyama and V. Vedral. Physics of maxwell's demon and information. *Rev. Mod. Phys.*, 81:1, 2009.
- [222] J.D. Whitfield J. Fitzsimons A. Aspuru-Guzik J.D. Biamonte, V. Bergholm. Adiabatic quantum simulators. *AIP Advances*, 1:022126, 2011.
- [223] Qipc-strategic report on current status, visions and goals for research in europe, version 1.5. 2008.
- [224] S. Millman I.I. Rabi, J.R. Zacharias and P. Kusch. A new method of measuring nuclear magnetic moment. *Phys. Rev.*, 53:318, 1938.
- [225] A. Filler. The history, development and impact of computed imaging in neurological diagnosis and neurosurgery: Ct, mri, and dti. *Nature Precedings*, 2009.

- [226] U. Haeberlen and J. Waugh. Coherent averaging effects in magnetic resonance. *Phys. Rev.*, 175: 453, 1968.
- [227] C. Griesinger O. Sorensen R. Bruschweiler, J. Madsen and R. Ernst. Two-dimensional nmr-spectroscopy with soft pulses. *J. Magn. Reson.*, 73:380, 1987.
- [228] F. Bloch and A. Siegert. Magnetic resonance for nonrotating fields. *Phys. Rev.*, 57:522, 1940.
- [229] A. Redfield. On the theory of relaxation processes. *IBM J. Res. Dev.*, 1:19, 1957.
- [230] J. Jeener. Superoperators in magnetic resonance. *Adv. Magn. Reson.*, 10:1, 1982.
- [231] T. Frenkiel J. Keeler C. J. Bauer, R. Freeman and A. J. Shaka. Gaussian pulses. *J. Magn. Reson.*, 58:442, 1984.
- [232] W. Warren. Effects of arbitrary laser or nmr pulse shapes on population inversion and coherence. *J. Chem. Phys.*, 81:5437, 1984.
- [233] H. Geen and R. Freeman. Band-selective radiofrequency pulses. *J. Magn. Reson.*, 93:93, 1991.
- [234] D. Abramovich and S. Vega. Derivation of broadband and narrowband excitation pulses using the floquet formalism. *J. Magn. Reson.*, 105:30, 1993.
- [235] V. Ermakov A. Khitrin and B. Fung. Information storage using a cluster of dipolar-coupled spins. *Chem. Phys. Lett.*, 360:161, 2002.
- [236] J. Todd A. Gilchrist A. Harrow-D. Mortimer M. Nielsen M. Bremner, C. Dawson and T. Osborne. Practical scheme for quantum computation with any two-qubit entangling gate. *Phys. Rev. Lett.*, 89:247902, 2002.
- [237] J. Jones and E. Knill. Efficient refocussing of one spin and two spin interactions for nmr quantum computation. *J. Magn. Reson.*, 141:322, 1999.
- [238] F. Yamaguchi D. W. Leung, I. L. Chuang and Y. Yamamoto. Efficient implementation of coupled logic gates for quantum computation. *Phys. Rev. A*, 61:042310, 2000.
- [239] R. Carbo N. Linden, H. Barjat and R. Freeman. Pulse sequences for nmr quantum computers: how to manipulate nuclear spins while freezing the motion of coupled neighbours. *Chem. Phys. Lett.*, 305:28, 1999.
- [240] N. Boulant G. Teklemariam-T. F. Havel E. M. Fortunato, M. A. Pravia and D. G. Cory. Design of strongly modulating pulses to implement precise effective hamiltonians for quantum information processing. *J. Chem. Phys.*, 116:7599, 1999.
- [241] J. Yang M. A. Pravia N. Boulant, K. Edmonds and D. G. Cory. Experimental demonstration of an entanglement swapping operation and improved control in nmr quantum-information processing. *Phys. Rev. A*, 68:032305, 2003.
- [242] J. Emerson N. Boulant-M. Saraceno S. Lloyd Y. S. Weinstein, T. F. Havel and D. G. Cory. Quantum process tomography of the quantum fourier transform. *J. Chem. Phys.*, 121:6117, 2004.

- [243] J.A. Nelder and R. Mead. A simplex method for function minimization. *Comput. J.*, 7:308, 1965.
- [244] S. Reich and A. J. Vega. Skin depth measurement in thin metal films by pulse nuclear magnetic resonance nutation technique. *J. Appl. Phys.*, 58:2759, 1985.
- [245] C. Kehlet T. Schulte-Herbruggen N. Khaneja, T. Reiss and S. J. Glaser. Optimal control of coupled spin dynamics: design of nmr pulse sequences by gradient ascent algorithms. *J. Magn. Reson.*, 172:296, 2005.
- [246] J. C. Boileau-R. Laflamme C. A. Ryan, M. Laforest. Experimental implementation of a discrete-time quantum random walk on an nmr quantum-information processor. *Phys. Rev. A*, 72:062317, 2005.
- [247] P. Schlottmann M. D. Bird, J. E. Crow. The national high magnetic field laboratory: condensed matter science in continuous magnetic fields. *J. Low Temp. Phys.*, 133:203, 2003.
- [248] I. Chuang E. Knill and R. La?amme. Effective pure states for bulk quantum computation. *Phys. Rev. A*, 57:3348, 1998.
- [249] R. Martinez E. Knill, R. La?amme and C. H. Tseng. An algorithmic benchmark for quantum information processing. *Nature*, 404:368, 2000.
- [250] M. H. Sherwood L. M. K. Vandersypen, C. S. Yannoni and I. L. Chuang. Realization of effective pure states for bulk quantum computation. *Phys. Rev. Lett.*, 83:3085, 1999.
- [251] A. Pines D. Suter and M. Mehring. Indirect phase detection of nmr spinor transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 57:242, 1986.
- [252] M. D. Price D. G. Cory and T. F. Havel. Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An experimentally accessible paradigm for quantum computing. *Physica D*, 120:82, 1998.
- [253] R. Freeman. Spin choreography. Oxford Univ. Press, 1998.
- [254] D. I. Hoult and R. E. Richards. The signal-to-noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment. *J. Magn. Reson.*, 24:71, 1976.
- [255] X. L. Zhou-D. W. Leung I. L. Chuang, L. M. K. Vandersypen and S. Lloyd. Experimental realization of a quantum algorithm. *Nature*, 393:143, 1998.
- [256] N. Gershenfeld I. L. Chuang and M. Kubinec. Experimental implementation of fast quantum searching. *Phys. Rev. Lett.*, 80:3408, 1998.
- [257] M. Kubinec I. L. Chuang, N. Gershenfeld and D. W. Leung. Bulk quantum computation with nuclear magnetic resonance: theory and experiment. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 454:447, 1998.
- [258] E. Knill L. Viola and S. Lloyd. Dynamical decoupling of open quantum systems. *Phys. Rev. Lett.*, 82:2417, 1999.
- [259] G. Bodenhausen R. R. Ernst and A.Wokaun. Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions. Oxford University Press, 1987.

- [260] N. Gershenfeld and I. L. Chuang. Quantum computing with molecules. *Scientific American*, June, 1998.
- [261] D. G. Cory E. M. Fortunato-T. Havel C. Miquel R. Martinez C. Negrevergne G. Ortiz M. A. Pravia Y. Sharf S. Sinha R. Somma R. Laflamme, E. Knill and L. Viola. Introduction to nmr quantum information processing. arXiv, 0207172, 2002.
- [262] L. M. K. Vandersypen and I. L. Chuang. Nmr techniques for quantum control and computation. *Rev. Mod. Phys.*, 76:1037, 2005.
- [263] J. A. Jones. Quantum computing with nmr. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 59:91, 2010.
- [264] A. Ghosh R. Das N. Suryaprakash M.H. Levitt K. V. Ramanathan T. S. Mahesh, N. Sinha and A.Kumar. Quantum information processing by nmr using strongly coupled spins. *Current Science*, 85:932, 2003.
- [265] N. Suryaprakash. Liquid crystals as solvents in nmr spectroscopy: current developments in structure determination. *Current Organic Chemistry*, 4:85, 2000.
- [266] R.Br⁻¹schweiler Z. L. Madi and R. R. Ernst. One- and two-dimensional ensemble quantum computing in spin liouville space. *J. Chem. Phys.*, 109:10603, 1998.
- [267] B. Fung. Use of pairs of pseudopure states for nmr quantum computing. *Phys. Rev. A*, 63:022304, 2001.
- [268] B. Fung. Pairs of pseudopure states for 4- and 5-qubit nuclear magnetic resonance systems. *J. Chem. Phys.*, 115:8044, 2001.
- [269] B. M. Fung and V. L. Ermakov. A simple method for the preparation of pseudopure states in nuclear magnetic resonance quantum information processing. *J. Chem. Phys.*, 121:8410, 2004.
- [270] N. Y. Xu G. Qin X. Y. Zhou D. Suter X. H. Peng, Z. Y. Liao and J. F. Du. Quantum adiabatic algorithm for factorization and its experimental implementation. *Phys. Rev. Lett.*, 101:220405, 2008.
- [271] J. C. F. Matthews A. Politi and J. L. O'Brien. Shor's quantum factoring algorithm on a photonic chip. *Science*, 35:1221, 2009.
- [272] D. W. Lu X. Y. Zhou X. H. Peng N. Y. Xu, J. Zhu and J. F. Du. Quantum factorization of 143 on a dipolar-coupling nuclear magnetic resonance system. *Phys. Rev. Lett.*, 108:130501, 2012.
- [273] S. Gutmann J. Lapan A. Lundgren E. Farhi, J. Goldstone and D. Preda. A quantum adiabatic evolution algorithm applied to random instances of an np-complete problem. *Science*, 292:472, 2001.
- [274] R. Schutzhold and G. Schaller. Adiabatic quantum algorithms as quantum phase transitions: First versus second order. *Phys. Rev. A*, 74:060304, 2006.
- [275] G. Schaller and R. Schutzhold. The role of symmetries in adiabatic quantum algorithms. *Quantum Inf. Comput.*, 10:0109, 2010.

- [276] T. Hogg G. Breyta M. Steffen, W. van Dam and I. Chuang. Experimental implementation of an adiabatic quantum optimization algorithm. *Phys. Rev. Lett.*, 90:067903, 2003.
- [277] R. Das A. Patel A. Mitra, A. Ghosh and A. Kumar. Experimental implementation of local adiabatic evolution algorithms by an nmr quantum information processor. *J. Magn. Reson.*, 177: 285, 2005.
- [278] P. Zou X. H. Peng Y. H. Yu S. M. Zhang Q. Chen D. W. Lu, J. Zhu and J. F. Du. Experimental implementation of a quantum random-walk search algorithm using strongly dipolar coupled spins. *Phys. Rev. A*, 81:022308, 2010.
- [279] J. Kempe U. Vazirani D. Aharonov, A. Ambainis. Quantum walks on graphs. *Proceedings of 33rd ACM Symposium on Theory of Computation (STOC)*, page 50, 2001.
- [280] J. Kempe. Quantum random walks - an introductory overview. *Contemp. Phys.*, 44:307, 2003.
- [281] A. Ambainis. Quantum walks and their algorithmic applications. *Int. J. Quantum Inf.*, 1:507, 2003.
- [282] E. Deotto E. Farhi S. Gutmann A. M. Childs, R. Cleve and D. A. Spielman. Exponential algorithmic speedup by quantum walk. *Proc. 35th ACM Symposium on Theory of Computing*, 1:59, 2003.
- [283] L. J. Schulman A. M. Childs and U. V. Vazirani. Quantum algorithms for hidden nonlinear structures. *Proc. 48th IEEE Symposium on Foundations of Computer Science*, 395, 2007.
- [284] A. Ambainis. Quantum walk algorithm for element distinctness. *SIAM J. Comput.*, 37:210, 2007.
- [285] M. Santha F. Magniez and M. Szegedy. Quantum algorithms for the triangle problem. *Proc. 16th ACM-SIAM Symposium on Discrete Algorithms*, page 1109, 2005.
- [286] J. Goldstone E. Farhi and S. Gutmann. A quantum algorithm for the hamiltonian nand tree. *Theory of Computing*, 4:169, 2008.
- [287] J. Kempe N. Shenvi and K. Whaley. Quantum random-walk search algorithm. *Phys. Rev. A*, 67: 052307, 2003.
- [288] A. Einstein. On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular kinetic theory of heat. *Phys.*, 17:549, 1905.
- [289] V. Kendon and O. Maloyer. Optimal computation with noisy quantum walks. *Theoretical Computer Science*, 394:187, 2008.
- [290] A. Nayak A. Vishwanath A. Ambainis, E. Bach and J. Watrous. One-dimensional quantum walks. In *Proc. 33th STOC*, 60, 2001.
- [291] E. Farhi and S. Gutmann. Quantum computation and decision trees. *Phys. Rev. A*, 58:915, 1998.
- [292] L. Grover. Quantum mechanics helps in searching for a needle in a haystack. *Phys. Rev. Lett.*, 79:325, 1997.

- [293] A. Tulsi. Faster quantum-walk algorithm for the two-dimensional spatial search. Phys. Rev. A, 78:012310, 2008.
- [294] E. Feldman D. Reitzner, M. Hillery and V. Buzek. Quantum searches on highly symmetric graphs. Phys. Rev. A, 79:012323, 2009.
- [295] R. Srikanth C. M. Chandrashekhar and R. Laflamme. Optimizing the discrete time quantum walk using a $\text{su}(2)$ coin. Phys. Rev. A, 77:032326, 2008.
- [296] T. Kiss V. Potocek, A. Gabris and I. Jex. Optimized quantum random-walk search algorithms on the hypercube. Phys. Rev. A, 79:012325, 2009.
- [297] B. C. Travaglione and G. J. Milburn. Implementing the quantum random walk. Phys. Rev. A, 65:032310, 2002.
- [298] X. Xu M. Shi J. Wu X. Zhou J. Du, H. Li and R. Han. Experimental implementation of the quantum random-walk algorithm. Phys. Rev. A, 67:042316, 2003.
- [299] J. C. Boileau C. A. Ryan, M. Laforest and R. La?amme. Experimental implementation of a discrete-time quantum random walk on an nmr quantum-information processor. Phys. Rev. A, 72:062317, 2005.
- [300] C. M. Chandrashekhar. Implementing the one-dimensional quantum (hadamard) walk using a bose-einstein condensate. Phys. Rev. A, 74:032307, 2006.