

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias

Grado de Física

Trabajo Fin de Grado

Aplicación de algoritmos cuánticos
variacionales a la resolución numérica de la
ecuación de Schrödinger para sistemas de uno
y varios cuerpos

Código del TFG: **FS24-074-IAN**

Tipo de TFG: **Trabajo teórico-práctico**

Autor: Daniel Pérez García



06/06/2025

Índice general

Índice general	1
Índice de figuras	2
Resumen. Palabras clave	3
Abstract. Keywords	4
1. Introducción	5
2. Objetivos	7
3. Desarrollo	8
3.1. Fundamentos de Computación Cuántica	8
3.1.1. El modelo de cúbit	8
3.1.2. El espacio de estados de un sistema de múltiples cúbits	10
3.1.3. El circuito cuántico	11
3.1.4. Puertas cuánticas utilizadas en este trabajo	11
3.2. Algoritmo <i>Variational Quantum Eigensolver</i>	15
3.2.1. Preparación del estado y <i>ansatz</i>	15
3.2.2. Función de Coste	17
3.2.3. Optimización Clásica	18
3.2.4. Obtención de estados excitados	21
3.3. Osciladores cuánticos	23
3.3.1. Oscilador armónico simple tridimensional	23
3.3.2. Oscilador anarmónico unidimensional	24
3.4. Química cuántica	25
3.4.1. Segunda cuantización	26
3.4.2. Transformación de Jordan-Wigner	30
3.4.3. <i>Ansatz</i> UCCSD para la molécula de H_2	32
3.5. Resultados y discusión	32
3.5.1. Oscilador armónico tridimensional	33
3.5.2. Oscilador anarmónico unidimensional	35
3.5.3. Molécula de hidrógeno	36
Conclusiones	41
Conclusions	42
Bibliografía	43

Índice de figuras

3.1.	Representación en la esfera de Bloch de un cúbit. Cualquier cúbit $ \psi\rangle$ puede describirse mediante dos ángulos θ y φ , con $0 \leq \theta \leq \pi$ y $0 \leq \varphi < 2\pi$. El estado general es $ \psi\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) 0\rangle + e^{i\varphi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) 1\rangle$	9
3.2.	Notación gráfica de un circuito cuántico que muestra una secuencia de transformaciones sobre varios cúbits. Las transformaciones simples de un solo cúbit, etiquetadas como H , $X := \sigma_X$ y $Z := \sigma_Z$, se representan mediante cajas conectadas, mientras que las puertas CNOT actúan sobre pares específicos de cúbits ($q[0]$ - $q[1]$ y $q[2]$ - $q[3]$). El procesamiento avanza de izquierda a derecha y cada línea horizontal representa un cúbit.	14
3.3.	Ilustración de un paso del algoritmo COBYLA a partir de un <i>simplex</i> inicial (en gris). Tras ajustar un plano al <i>simplex</i> inicial, el método avanza siguiendo la pendiente estimada para formar un nuevo <i>simplex</i> (en rojo). La región de confianza se muestra como un círculo azul sólido. Una región de confianza más pequeña, que podría usarse en etapas posteriores de la optimización, se ilustra con el círculo azul discontinuo (aunque para este paso en particular probablemente no se contraería la región de confianza).	21
3.4.	Esquema del algoritmo <i>Variational Quantum Eigensolver</i>	23
3.5.	Ejemplo de circuito EfficientSU(2) empleado como ansatz en la simulación del oscilador armónico tridimensional y el oscilador anarmónico unidimensional.	34
3.6.	Evolución de la energía estimada por el algoritmo VQE a lo largo de las iteraciones para el OAS tridimensional empleando el método clásico de optimización COBYLA.	34
3.7.	Evolución de la energía estimada por el algoritmo VQE a lo largo de las iteraciones para el oscilador anarmónico unidimensional empleando el método clásico de optimización COBYLA.	36
3.8.	Histograma de medidas del estado fundamental de la molécula de H_2 a 0.74 \AA . Se observa una clara dominancia del estado $ 0101\rangle$, consistente con la solución del método de Hartree-Fock.	38
3.9.	Histograma de medidas del estado fundamental de la molécula de H_2 a 2.5 \AA . Se observa una superposición de los estados base $ 0101\rangle$ y $ 1010\rangle$, evidenciando una mayor correlación electrónica.	39
3.10.	Comparación entre la energía molecular total obtenida mediante VQE (en rojo) y diagonalización exacta (en azul) en función de la distancia internuclear.	40

Resumen

El algoritmo Variational Quantum Eigensolver (VQE) se ha consolidado como una de las propuestas más prometedoras para la simulación de sistemas cuánticos en la era NISQ (Noisy Intermediate-Scale Quantum). En este trabajo se estudia la aplicación del VQE al cálculo de energías de estado fundamental en distintos sistemas físicos, desde modelos sencillos como osciladores armónicos y anarmónicos, hasta la molécula de hidrógeno. Se exploran aspectos fundamentales de la computación cuántica, así como las principales componentes del algoritmo: preparación del estado, diseño del ansatz, definición de la función de coste y estrategias de optimización. Además, se implementan simulaciones en plataformas clásicas que permiten evaluar el rendimiento del algoritmo en distintos escenarios. Los resultados obtenidos muestran la capacidad del VQE para aproximar energías con alta precisión, destacando su potencial como herramienta para la simulación cuántica de sistemas químicos y físicos.

Palabras clave: computación cuántica; VQE; química cuántica; simulación molecular

Abstract

The Variational Quantum Eigensolver (VQE) algorithm has emerged as one of the most promising approaches for simulating quantum systems in the NISQ (Noisy Intermediate-Scale Quantum) era. This work explores the application of VQE to the computation of ground-state energies in various physical systems, ranging from simple models such as harmonic and anharmonic oscillators to more complex molecular systems. Fundamental aspects of quantum computing are reviewed, along with the main components of the algorithm: state preparation, ansatz design, cost function definition, and classical optimization strategies. Additionally, simulations are implemented on classical platforms to evaluate the algorithm's performance under different scenarios. The results demonstrate VQE's ability to approximate energies with high precision, highlighting its potential as a tool for the quantum simulation of chemical and physical systems.

Keywords: quantum computing; VQE; quantum chemistry; molecular simulation

Introducción

Desde sus inicios, la computación ha servido como una herramienta fundamental para ampliar las fronteras del conocimiento en física, química, biología y otras ciencias. Sin embargo, cuando se trata de modelar fenómenos intrínsecamente cuánticos, los ordenadores clásicos se enfrentan a una barrera fundamental: el crecimiento exponencial del espacio de estados. Tal como ya señalaba Dirac en 1929, aunque las leyes de la mecánica cuántica permiten en principio describir cualquier sistema químico, su aplicación exacta conduce a ecuaciones “demasiado complejas para ser resolubles” [1].

La computación cuántica, propuesta originalmente por Feynman como respuesta a esta limitación [2], surge como un nuevo paradigma computacional que emplea las leyes de la mecánica cuántica para realizar cálculos. Esta tecnología no solo representa una convergencia entre física, matemáticas e informática, sino que abre nuevas vías para abordar problemas computacionales intratables con métodos clásicos [3]. Ejemplos paradigmáticos son los algoritmos de Shor para factorización entera [4] y de Grover para búsqueda en bases de datos no estructuradas [5], que demuestran ventajas computacionales claras en contextos concretos.

Uno de los dominios donde se espera un impacto especialmente significativo es la química computacional. Determinar las propiedades electrónicas de moléculas requiere resolver la ecuación de Schrödinger, una tarea cuya complejidad crece exponencialmente con el número de partículas del sistema [6]. Este problema, conocido como el *electronic structure problem*, es central en química teórica, ya que permite inferir tasas de reacción, estructuras moleculares estables y propiedades espectroscópicas. Así, una solución eficiente del mismo podría revolucionar el diseño racional de nuevos materiales y fármacos [7].

El principal obstáculo para abordar este problema desde una perspectiva cuántica es la falta de hardware maduro. Los computadores cuánticos actuales se encuentran en lo que Preskill denominó la era *NISQ* (Noisy Intermediate-Scale Quantum) [8], caracterizada por dispositivos con un número limitado de cúbits y alta sensibilidad al ruido tanto interno como externo [9]. Estas limitaciones imponen restricciones severas al tamaño de los sistemas simulables y a la fidelidad de los resultados. En consecuencia, uno de los objetivos actuales más relevantes en computación cuántica es el desarrollo de algoritmos que sean compactos en recursos (en número de cúbits y puertas) y robustos frente al ruido.

En este contexto, el algoritmo *Variational Quantum Eigensolver* (VQE) [10] se ha consolidado como una de las propuestas más prometedoras. A diferencia de otros algoritmos como Quantum Phase Estimation (QPE), que requieren una evolución cuántica coherente

prolongada [11], VQE emplea un enfoque híbrido que combina circuitos cuánticos parametrizados con optimización clásica. Esta arquitectura lo hace especialmente adecuado para la era NISQ, ya que reduce los requisitos de coherencia cuántica y permite obtener aproximaciones del estado fundamental de Hamiltonianos relevantes en química y física de materiales.

Además, existen estrategias adicionales que pueden mejorar la eficiencia de VQE. Un algoritmo que utilice menos cúbits y puertas será menos vulnerable al ruido y podrá simular sistemas más grandes, siempre que mantenga una expresividad suficiente. Por ello, encontrar representaciones de datos eficientes y estrategias de optimización adecuadas resulta esencial para maximizar el potencial de los dispositivos actuales [12].

En este trabajo se explora la aplicación del algoritmo VQE a la estimación de energías en sistemas cuánticos, comenzando con casos más sencillos como osciladores armónicos y anarmónicos, para posteriormente abordar un sistema molecular simple: la molécula de hidrógeno, en el que se estudia cómo varía la energía del estado fundamental en función de la distancia internuclear.

El documento se estructura del siguiente modo: tras una sección de objetivos, se introducen los fundamentos necesarios de computación cuántica (sección 3.1), incluyendo el modelo de cúbit, el concepto de circuito cuántico y las puertas empleadas a lo largo del trabajo. A continuación, se detalla el algoritmo VQE (sección 3.2), con apartados dedicados al diseño del *ansatz*, la función de coste, el proceso de optimización clásico y la obtención de estados excitados. Luego se presentan los sistemas estudiados: osciladores cuánticos (sección 3.3) y sistemas moleculares en el contexto de la química cuántica (sección 3.4), donde se presentan los fundamentos teóricos, incluyendo el formalismo de la segunda cuantización, la transformación de Jordan-Wigner y el *ansatz* UCCSD. Finalmente, se discuten los resultados obtenidos para cada sistema: oscilador armónico tridimensional, oscilador anarmónico y la molécula de hidrógeno (sección 3.5). Todo el código desarrollado se encuentra disponible en un repositorio público de [GitHub](#), lo que permite reproducir y extender los experimentos realizados.

Este enfoque permite aprovechar de forma efectiva las capacidades actuales del hardware cuántico y se alinea con la tendencia de emplear algoritmos híbridos y adaptativos para superar las limitaciones de la era NISQ, con vistas a lograr simulaciones moleculares prácticas en dispositivos cuánticos.

Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivo general explorar la aplicabilidad del algoritmo *Variational Quantum Eigensolver* (VQE) para la estimación de energías de estado fundamental en distintos sistemas físicos y moleculares, analizando su viabilidad en la era de los dispositivos cuánticos ruidosos y de escala intermedia (NISQ).

A partir de este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Comprender los fundamentos teóricos de la computación cuántica relevantes para el desarrollo e implementación de algoritmos híbridos, incluyendo el modelo de cúbit, el espacio de Hilbert asociado a un sistema de varias partículas, el formalismo de circuitos cuánticos y las puertas utilizadas en este trabajo.
- Estudiar en profundidad la estructura y funcionamiento del algoritmo VQE, incluyendo el diseño de estados iniciales mediante *ansatz* parametrizables, la construcción de funciones de coste basadas en el valor esperado de la energía, y el uso de optimizadores clásicos para minimizar dicha función.
- Implementar el VQE en entornos de simulación clásicos, aplicándolo a sistemas físicos modelo (como el oscilador armónico tridimensional y el oscilador anarmónico unidimensional) con el fin de ilustrar su funcionamiento en contextos controlados, analizar la convergencia del algoritmo y establecer una base comparativa antes de abordar sistemas moleculares más complejos.
- Aplicar el VQE a un sistema molecular sencillo (la molécula de hidrógeno H_2), utilizando representaciones eficientes de Hamiltonianos electrónicos mediante el formalismo de segunda cuantización, mapeos como Jordan-Wigner y el *ansatz* UCCSD, analizando su rendimiento comparado con los valores obtenidos por métodos clásicos.
- Desarrollar e integrar todo el código necesario para llevar a cabo las simulaciones de forma reproducible, publicando el repositorio correspondiente en GitHub con documentación y estructura modular para su reutilización y extensión.

Desarrollo

A continuación se desarrollan los fundamentos teóricos y técnicos necesarios para la implementación del algoritmo VQE, así como su aplicación a distintos sistemas físicos. Se parte de una introducción general a la computación cuántica, para después presentar en detalle el funcionamiento del VQE y los sistemas concretos sobre los que se ha aplicado. Esta base permitirá contextualizar los resultados obtenidos en simulaciones posteriores.

3.1. FUNDAMENTOS DE COMPUTACIÓN CUÁNTICA

En esta sección se presentan los conceptos fundamentales que sustentan la computación cuántica, comenzando por la noción de cúbit.

3.1.1. EL MODELO DE CÚBIT De la misma forma que la unidad mínima de información y elemento fundamental en computación clásica es el bit, en computación cuántica la unidad mínima de información, e igualmente fundamental, es el bit cuántico o *cúbit* [3].

Los valores clásicos del bit 0 y 1 se codifican como los estados distinguibles $|0\rangle$ y $|1\rangle$. Esta codificación permite una comparación directa entre bits y cúbits: los bits pueden tomar solo dos valores, 0 y 1, mientras que los cúbits pueden encontrarse no solo en los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$, sino también en cualquier superposición de ambos.

Fijando la base estándar, también denominada *base computacional*, como $\{|0\rangle, |1\rangle\}$, los vectores de la base se pueden expresar:

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

y de esta forma, una combinación lineal genérica $|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$, donde a y b son números complejos tales que $|a|^2 + |b|^2 = 1$, se representa como:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Cualquier sistema cuántico que pueda modelarse mediante un espacio vectorial complejo de dimensión 2 puede tratarse como un cúbit. Estos sistemas se denominan *sistemas cuánticos de dos niveles*, y pueden ser, por ejemplo, la polarización de un fotón, el espín de un electrón, el estado fundamental y un estado excitado de un átomo, etc.

La *esfera de Bloch* es una representación geométrica del espacio de Hilbert complejo bidimensional correspondiente al estado de un cúbit [13]. Esta representación, ampliamente utilizada en computación cuántica, permite visualizar, manipular y comprender de manera intuitiva los estados cuánticos de sistemas de dos niveles.

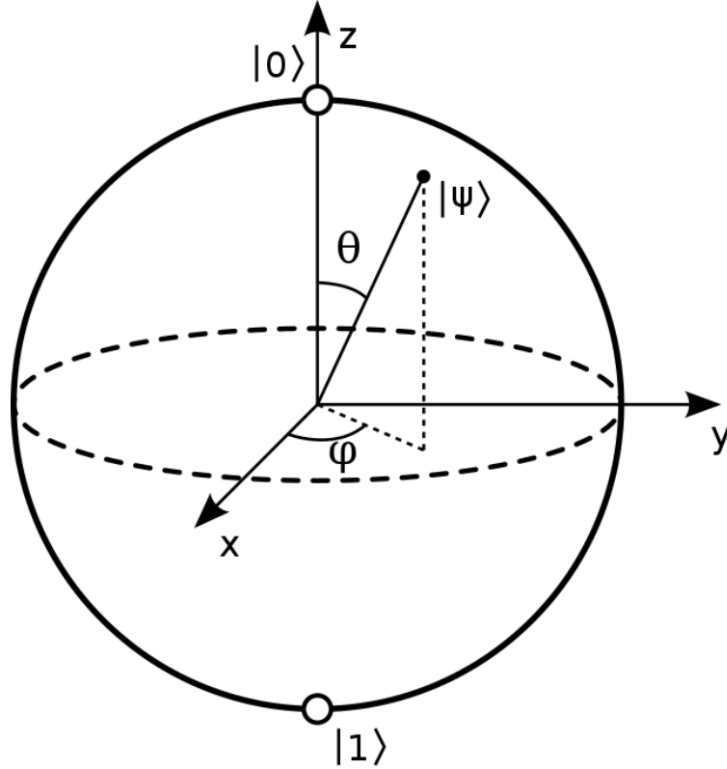


Figura 3.1: Representación en la esfera de Bloch de un cúbit. Cualquier cúbit $|\psi\rangle$ puede describirse mediante dos ángulos θ y φ , con $0 \leq \theta \leq \pi$ y $0 \leq \varphi < 2\pi$. El estado general es $|\psi\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|0\rangle + e^{i\varphi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|1\rangle$.

Fuente: Adaptado de [13]

Cada punto de la superficie de la esfera de Bloch (Figura 3.1) representa un *estado puro*, es decir, un vector de estado normalizado que describe completamente un sistema cuántico sin incertidumbre estadística.

Un estado cuántico genérico de un cúbit puede definirse, por tanto, mediante dos ángulos θ y φ característicos, y los elementos de la base a través de la ecuación 3.3:

$$|\psi\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|0\rangle + e^{i\varphi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|1\rangle, \quad (3.3)$$

donde $\theta \in [0, \pi]$ y $\varphi \in [0, 2\pi)$.

A partir de la expresión anterior, se concluye que es posible transformar un estado cuántico en otro mediante rotaciones sobre la superficie de la esfera. La forma general de

estas rotaciones está dada por la ecuación 3.4, que representa la matriz de rotación en la esfera de Bloch.

$$\hat{R}(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\varphi} \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\varphi} & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

3.1.2. EL ESPACIO DE ESTADOS DE UN SISTEMA DE MÚLTIPLES CÚBITS A diferencia de los sistemas clásicos, el espacio de estados de un sistema cuántico crece exponencialmente con el número de partículas. De esta forma, cuando codificamos información en estados cuánticos de un sistema de n partículas, hay muchos más estados disponibles que cuando se usan estados clásicos. Esta propiedad, que permite generar enormes espacios de estados con un número de componentes físicos mucho menor, es una de las claves del potencial de la computación cuántica [3].

Sea \mathcal{H}_i el espacio de Hilbert asociado al cúbit i , con base $\{|0\rangle_i, |1\rangle_i\}$ para $0 \leq i < n$. El espacio de estados del sistema completo se describe por el producto tensorial:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{n-1} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_0, \quad (3.5)$$

La base computacional del sistema está formada por los vectores:

$$\{|0\rangle_{n-1} \cdots |0\rangle_0, |0\rangle_{n-1} \cdots |1\rangle_0, \dots, |1\rangle_{n-1} \cdots |1\rangle_0\}, \quad (3.6)$$

aunque en la práctica es habitual omitir los subíndices, puesto que la posición de cada cúbit en la cadena permite deducir a qué subsistema corresponde:

$$\{|000 \dots 00\rangle, |000 \dots 01\rangle, |00 \dots 10\rangle, \dots, |111 \dots 10\rangle, |111 \dots 11\rangle\}. \quad (3.7)$$

Dado que cada cúbit adicional duplica la dimensión del espacio vectorial, el espacio de estados de un sistema de n cúbits tiene dimensión compleja 2^n . No obstante, al describir un estado cuántico debemos tener en cuenta que el vector de estado debe estar normalizado, y que su fase global no tiene consecuencias observables (es decir, los estados $|\psi\rangle$ y $e^{i\varphi}|\psi\rangle$ son indistinguibles). Como resultado, un estado en el espacio de Hilbert de n cúbits queda completamente determinado por $2 \cdot 2^n - 2$ parámetros reales independientes.

En un sistema clásico compuesto, el estado global puede determinarse completamente especificando el estado de cada uno de sus subsistemas. En cambio, en mecánica cuántica, esta propiedad deja de cumplirse en general: existen estados del sistema compuesto que no pueden describirse en términos de los estados de sus componentes, es decir, no pueden descomponerse como producto tensorial de los estados de sus partes. Estos estados se conocen como *estados entrelazados*, y constituyen una de las características más distintivas y fundamentales de la teoría cuántica.

Más formalmente, un estado $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ se dice *separable* si puede escribirse como

$$|\psi\rangle = |\psi_{n-1}\rangle \otimes \cdots \otimes |\psi_1\rangle \otimes |\psi_0\rangle, \quad \text{con } |\psi_i\rangle \in \mathcal{H}_i. \quad (3.8)$$

De lo contrario, el estado se considera *entrelazado* con respecto a esa descomposición. Es importante señalar que la mayoría de los estados en el espacio total \mathcal{H} no son separables. Esto se debe a que, como vimos anteriormente, el estado de un cúbit puede caracterizarse mediante dos parámetros reales. Por tanto, un producto tensorial de n estados individuales de un solo cúbit queda determinado por un número de parámetros del orden de $2n$. Sin embargo, el espacio de estados completo tiene dimensión exponencial, lo que implica que la gran mayoría de los estados de n cúbits no pueden expresarse como combinación de estados separados de un solo cúbit.

3.1.3. EL CIRCUITO CUÁNTICO El procesamiento de la información cuántica se realiza mediante la evolución dinámica del sistema. La unidad mínima de procesamiento es el *circuito cuántico*, compuesto por un conjunto de cúbits (un *registro cuántico*) y una serie de transformaciones aplicadas sobre ellos. Dichas transformaciones deben estar descritas por operadores *unitarios*, como exige la mecánica cuántica para la evolución de sistemas cerrados [14].

Un operador U se dice *unitario* si cumple:

$$U^\dagger U = U U^\dagger = I, \quad (3.9)$$

es decir, si su inverso coincide con su adjunto: $U^{-1} = U^\dagger$.

Esta propiedad asegura que el operador U conserva el producto interno entre estados. Para cualquier par de estados $|\psi\rangle$ y $|\phi\rangle$, se cumple:

$$\langle\phi|U^\dagger U|\psi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle. \quad (3.10)$$

La conservación del producto interno garantiza la consistencia probabilística de la teoría debido a la conservación de la norma de los vectores de estado, y es la razón por la cual la evolución dinámica de un sistema cuántico debe representarse mediante operadores unitarios.

El producto de dos operadores unitarios $U_1 U_2$ es también un operador unitario. Así, cualquier secuencia de transformaciones cuánticas equivale a una transformación unitaria U aplicada al sistema. Sin embargo, una combinación lineal de operadores unitarios no es, en general, unitaria. Aunque la unitariedad garantiza que la transformación respete los principios de la mecánica cuántica, no implica que sea físicamente realizable de manera eficiente. De hecho, la mayoría de los operadores unitarios no pueden implementarse eficientemente [15].

Una consecuencia fundamental de la unitariedad es que toda transformación cuántica es reversible. Esto significa que la información de salida es igual a la de entrada, de modo que el estado inicial del sistema puede recuperarse a partir del estado final aplicando el operador unitario inverso $U^{-1} = U^\dagger$. Esta reversibilidad es crucial tanto para el diseño de algoritmos cuánticos como para la corrección cuántica de errores, y constituye una diferencia esencial respecto a la computación clásica, que en general es irreversible y conlleva, por tanto una pérdida de información y de energía [16].

Cabe destacar que el proceso de medición no es unitario: es irreversible, colapsa la función de onda y transforma el estado cuántico en un estado clásico. Por lo tanto, en el modelo de circuitos cuánticos, el proceso de cómputo se realiza mediante una secuencia de transformaciones unitarias, y la medición se reserva para el final, cuando se extraen los resultados.

3.1.4. PUERTAS CUÁNTICAS UTILIZADAS EN ESTE TRABAJO Se llama *puerta cuántica* a cualquier transformación unitaria que actúe sobre un número reducido de cúbits. Dichas puertas cuánticas son abstracciones matemáticas útiles para describir algoritmos, pero no siempre tienen una contrapartida física directa. A diferencia del caso clásico, no deben tomarse literalmente ni su representación ni su nombre. En algunas arquitecturas, como los procesadores basados en fotones [17], las puertas pueden ser implementaciones físicas directas. En otros casos, como en trampas de iones [18] o circuitos superconductores [19], los cúbits son entidades estacionarias y las puertas se implementan mediante pulsos láser o microondas.

En este trabajo se emplean diversas puertas cuánticas fundamentales para la implementación del algoritmo *Variational Quantum Eigensolver* (VQE). Estas puertas permi-

ten construir circuitos parametrizables que se adaptan mediante optimización clásica con el objetivo de aproximar el estado fundamental de un Hamiltoniano dado. A continuación, se describen las puertas más relevantes utilizadas en este contexto:

Puertas de Pauli

El conjunto de puertas de Pauli está formado por las matrices σ_x , σ_y y σ_z , que generan rotaciones de π en la esfera de Bloch alrededor de los ejes x , y y z , respectivamente. Sus representaciones matriciales son:

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (3.11)$$

Alternativamente, estas puertas pueden expresarse en términos de operadores bras y kets como:

$$\sigma_x = |1\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle 1|, \quad (3.12)$$

$$\sigma_y = i|1\rangle\langle 0| - i|0\rangle\langle 1|, \quad (3.13)$$

$$\sigma_z = |0\rangle\langle 0| - |1\rangle\langle 1|. \quad (3.14)$$

Estas puertas actúan como operadores fundamentales sobre un solo cúbit:

- σ_x (Pauli-X) corresponde a la operación clásica NOT, ya que intercambia los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$ manteniendo la fase relativa entre los mismos.
- σ_z (Pauli-Z) deja invariante el estado $|0\rangle$ y cambia el signo del estado $|1\rangle$, alterando así la fase relativa de las superposiciones en la base computacional.
- σ_y (Pauli-Y) combina ambas transformaciones: negación y cambio de fase ($\sigma_Y = i\sigma_X\sigma_Z$)

Estas puertas no solo se usan como bloques básicos para construir operadores de mayor complejidad, sino también en la descomposición del Hamiltoniano en términos de productos de operadores de Pauli tal y como veremos, lo cual es fundamental en el VQE.

Puertas de rotación arbitraria

Las puertas $R_x(\theta)$, $R_y(\theta)$ y $R_z(\theta)$ permiten realizar rotaciones arbitrarias en la esfera de Bloch alrededor de los respectivos ejes cartesianos. Se definen mediante las siguientes expresiones:

$$R_x(\theta) = e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_x}, \quad R_y(\theta) = e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_y}, \quad R_z(\theta) = e^{-i\frac{\theta}{2}\sigma_z}. \quad (3.15)$$

Estas puertas son esenciales en algoritmos variacionales porque introducen parámetros continuos θ que pueden ser optimizados durante el entrenamiento del circuito. Así, permiten explorar de forma eficiente el espacio de estados accesibles mediante combinaciones de rotaciones y compuertas de dos cúbits.

Puerta de Hadamard

La puerta de Hadamard (H) es una transformación unitaria que genera superposición entre los estados base. Su expresión matricial en la base computacional es:

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}. \quad (3.16)$$

Su acción sobre los estados base es:

$$H|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) = |+\rangle, \quad H|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) = |-\rangle. \quad (3.17)$$

En términos de operadores bras y kets, la puerta de Hadamard puede escribirse como:

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle 1| - |1\rangle\langle 1|). \quad (3.18)$$

Esta puerta es Hermítica ($H^\dagger = H$) y su propia inversa, de modo que $H^2 = I$. Se utiliza frecuentemente como paso inicial para crear estados en superposición que puedan evolucionar mediante puertas parametrizadas y explorar distintas regiones del espacio de Hilbert.

Cabe destacar que, todas las puertas lógicas cuánticas de un cúbit pueden entenderse como matrices unitarias para ángulos particulares de la matriz genérica de rotación sobre la esfera de Bloch dada en la ecuación 3.4.

Puerta CNOT (Controlled-NOT)

La puerta CNOT es una puerta de dos cúbits que aplica la operación NOT al cúbit objetivo si el cúbit de control se encuentra en el estado $|1\rangle$. En notación matricial, sobre la base computacional $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$, se representa como:

$$\text{CNOT} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.19)$$

También puede escribirse como:

$$\text{CNOT} = I \otimes |0\rangle\langle 0| + \sigma_x \otimes |1\rangle\langle 1|. \quad (3.20)$$

Esto significa que si el cúbit de control está en $|0\rangle$, se aplica la identidad sobre el objetivo, y si está en $|1\rangle$, se aplica la puerta Pauli-X. Por tanto, su efecto sobre los elementos de la base computacional, tomando $q[0]$ como cúbit de control y $q[1]$ como cúbit objetivo:

$$\begin{aligned} \text{CNOT}|00\rangle &= |00\rangle, & \text{CNOT}|01\rangle &= |11\rangle, \\ \text{CNOT}|10\rangle &= |10\rangle, & \text{CNOT}|11\rangle &= |01\rangle. \end{aligned} \quad (3.21)$$

La compuerta CNOT es fundamental en computación cuántica, ya que permite implementar correlaciones no clásicas entre cúbits. Al igual que el resto de puertas es unitaria, y además satisface $\text{CNOT}^2 = I$, lo que significa que puede utilizarse tanto para generar como para deshacer entrelazamiento. Más adelante se verá su uso en circuitos parametrizados conocidos como *ansatz*, donde se alternan capas de compuertas de un solo cúbit con compuertas de dos cúbits como la CNOT.

Como ejemplo básico de generación de entrelazamiento, consideremos un sistema de dos cúbits inicialmente en el estado $|00\rangle$. Al aplicar una puerta Hadamard H al primer cúbit $q[0]$, el estado del sistema pasa a ser

$$H_0 |00\rangle = (I \otimes H) |00\rangle = |0\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle), \quad (3.22)$$

A continuación, al aplicar una puerta CNOT con el primer cúbit como control y el segundo como objetivo, el estado final se transforma en el entrelazado

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle), \quad (3.23)$$

que es uno de los estados de Bell [20] fundamentales en la teoría de la información cuántica.

La notación de circuitos cuánticos, ilustrada en la Figura 3.2, se emplea habitualmente para representar visualmente la secuencia de operaciones aplicadas a los cúbits y facilitar el análisis de algoritmos cuánticos. Las transformaciones se representan gráficamente mediante cajas debidamente etiquetadas que se conectan para formar circuitos más complejos; cada línea horizontal corresponde a un cúbit y el procesamiento procede de izquierda a derecha. Las puertas etiquetadas como H , $X := \sigma_X$ y $Z := \sigma_Z$ corresponden a transformaciones de un solo cúbit, mientras que las dos restantes corresponden a puertas CNOT que actúan sobre dos cúbits: una de ellas sobre los cúbits $q[0]$ y $q[1]$, y la otra sobre los cúbits $q[2]$ y $q[3]$.

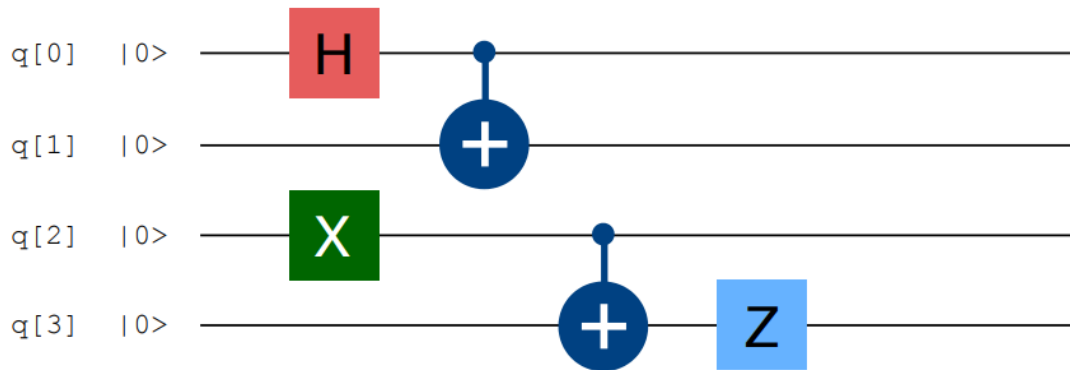


Figura 3.2: Notación gráfica de un circuito cuántico que muestra una secuencia de transformaciones sobre varios cúbits. Las transformaciones simples de un solo cúbit, etiquetadas como H , $X := \sigma_X$ y $Z := \sigma_Z$, se representan mediante cajas conectadas, mientras que las puertas CNOT actúan sobre pares específicos de cúbits ($q[0]$ - $q[1]$ y $q[2]$ - $q[3]$). El procesamiento avanza de izquierda a derecha y cada línea horizontal representa un cúbit.

Fuente: elaboración propia.

3.2. ALGORITMO VARIATIONAL QUANTUM EIGENSOLVER

El *Variational Quantum Eigensolver* (VQE) [10] es un algoritmo híbrido cuántico-clásico diseñado para encontrar la energía fundamental de un sistema cuántico representado por un Hamiltoniano \hat{H} . Se basa en el *principio variacional*, que establece que para cualquier estado cuántico normalizado $|\psi(\boldsymbol{\theta})\rangle$, la energía esperada siempre es mayor o igual a la energía fundamental E_0 del Hamiltoniano \hat{H} [21]. Es decir:

$$E(\boldsymbol{\theta}) = \langle \psi(\boldsymbol{\theta}) | \hat{H} | \psi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \geq E_0. \quad (3.24)$$

El objetivo del VQE es encontrar los parámetros óptimos $\boldsymbol{\theta}^*$ que minimicen esta función, de modo que el estado $|\psi(\boldsymbol{\theta}^*)\rangle$ aproxime el estado fundamental del sistema.

El algoritmo consta de varias etapas, cada una de las cuales serán detalladas a lo largo de la sección:

- En primer lugar, se aplicará un circuito cuántico parametrizado sobre el estado inicial del sistema, el cual está diseñado para generar una familia de estados candidatos que aproximen el estado fundamental del sistema físico bajo estudio.
- El estado resultante se utilizará para evaluar una función de coste, que generalmente representa el valor medio de la energía del sistema, y cuya estimación se obtiene a partir de medidas en el ordenador cuántico.
- Por último, un optimizador ajustará los parámetros del circuito de forma iterativa con el objetivo de minimizar dicha función, repitiendo el proceso hasta alcanzar una solución aproximada.

La naturaleza híbrida del VQE se debe, por tanto, a que las funciones de coste se evalúan mediante recursos cuánticos y se optimizan a través de recursos clásicos.

3.2.1. PREPARACIÓN DEL ESTADO Y ANSATZ Los algoritmos variacionales comienzan con la inicialización del ordenador cuántico en el estado por defecto $|0\rangle^{\otimes n} := |000\dots 0\rangle$ perteneciente a la base computacional (esto es, la base en la que el operador $Z^{\otimes n} := \sigma_Z \otimes \sigma_Z \dots \otimes \sigma_Z$ es diagonal). Este estado es entonces transformado en un estado (no parametrizado) más representativo del sistema físico bajo estudio, conocido como *estado de referencia* $|\rho\rangle$. Dicha transformación se implementa mediante la aplicación de un operador unitario U_R tal que:

$$U_R|0\rangle^{\otimes n} = |\rho\rangle. \quad (3.25)$$

La elección del estado de referencia influye en la eficiencia del algoritmo y en su capacidad para aproximar correctamente el estado fundamental, aunque su impacto puede variar según el sistema. En algunos casos, el estado por defecto puede ser suficiente, mientras que en otros resulta conveniente preparar un estado más adaptado a las características del problema, ya sea mediante aproximaciones analíticas, heurísticas, o incluso como resultado de una ejecución previa del propio VQE.

A continuación, se aplica una *forma variacional* $U_V(\boldsymbol{\theta})$, compuesta por puertas cuánticas parametrizadas, que transforma el estado de referencia en el estado objetivo:

$$U_V(\boldsymbol{\theta})|\rho\rangle = |\psi(\boldsymbol{\theta})\rangle. \quad (3.26)$$

Este circuito variacional define el espacio de búsqueda del algoritmo, y su estructura modular permite una exploración eficiente del mismo mediante la optimización de los parámetros $\boldsymbol{\theta} = (\theta_0, \dots, \theta_{k-1})$. Llamamos *ansatz* a la combinación de un operador de referencia y una forma variacional. Es decir, definimos el operador *ansatz* como:

$$U_A(\boldsymbol{\theta}) := U_V(\boldsymbol{\theta})U_R, \quad (3.27)$$

de modo que el estado final generado por el circuito cuántico es:

$$|\psi(\boldsymbol{\theta})\rangle = U_A(\boldsymbol{\theta})|0\rangle^{\otimes n} = U_V(\boldsymbol{\theta})|\rho\rangle. \quad (3.28)$$

En el núcleo de los algoritmos variacionales está la idea de explorar un subconjunto del espacio de estados cuánticos a través de un mapeo entre parámetros reales y vectores de estado. Sin embargo, este enfoque se enfrenta a una limitación fundamental: la dimensión exponencial del espacio de Hilbert. Para un sistema de n cúbits, dicho espacio tiene dimensión 2^n , y representar un estado puro arbitrario requeriría del orden de $D \sim 2^{n+1}$ parámetros (puesto que $\boldsymbol{\theta} \in \mathbb{R}^n$). Por tanto, explorar el espacio completo resulta intratable computacionalmente. Este fenómeno se conoce como la *maldición de la dimensionalidad* [22].

Para abordar este problema, se diseñan *ansatz* truncados, es decir, circuitos con una estructura restringida que limitan la exploración a una subregión relevante del espacio de estados. Aunque esta aproximación acelera la optimización y reduce la profundidad del circuito (lo cual es favorable en presencia de ruido), también implica una pérdida de generalidad, ya que el estado fundamental exacto podría quedar fuera del espacio accesible.

Este diseño restringido introduce un compromiso inherente entre precisión y eficiencia: un *ansatz* más expresivo (con mayor número de parámetros y profundidad) puede representar mejor el estado buscado, pero a costa de un mayor tiempo de ejecución y una mayor sensibilidad al ruido. Por el contrario, un *ansatz* más simple puede ser más robusto y rápido, pero con menor capacidad para capturar la complejidad del sistema físico.

El diseño óptimo del *ansatz* (es decir, su estructura, conectividad y número de parámetros) sigue siendo un tema de investigación activa en la comunidad de computación cuántica.

Hardware-efficient ansatz

El desarrollo del *Hardware-Efficient Ansatz* (HEA) surgió como una propuesta para parametrizar los estados de prueba en el algoritmo *Variational Quantum Eigensolver* (VQE) mediante puertas cuánticas adaptadas directamente al hardware en el que se ejecuta el experimento [23]. A diferencia de los *ansatz* construidos a partir de modelos químicos o físicos particulares, como el *Unitary Coupled Cluster* (UCC) [10], el HEA fue diseñado con el objetivo de ser fácilmente implementable en dispositivos cuánticos actuales, aprovechando su conjunto nativo de puertas.

Aunque existen múltiples variantes del HEA, todas comparten una estructura general común: bloques repetitivos compuestos por rotaciones de un solo cúbit parametrizadas y capas de puertas de entrelazamiento. Formalmente, un estado generado por un HEA puede escribirse como [24]:

$$|\psi(\boldsymbol{\theta})\rangle = \left[\prod_{i=1}^d U_{\text{rota}}(\boldsymbol{\theta}_i) \cdot U_{\text{ent}} \right] \cdot U_{\text{rota}}(\boldsymbol{\theta}_{d+1})|\rho\rangle \quad (3.29)$$

donde

$$U_{\text{rota}}(\boldsymbol{\theta}_i) = \prod_{q,p \in \{X,Y,\sigma_Z\}} R_p^q(\theta^p q_i) \quad (3.30)$$

representa un conjunto de rotaciones de un solo cúbit, con q denotando el índice de dicho cúbit y p el eje de rotación en la base de Pauli. El operador U_{ent} representa las puertas de entrelazamiento, cuya naturaleza también depende del hardware específico utilizado.

Una de las principales virtudes del HEA es su adaptabilidad: permite construir circuitos altamente expresivos utilizando únicamente las puertas nativas del dispositivo. Esta característica ha contribuido a su amplia adopción en experimentos de pequeña escala y en pruebas de concepto para nuevos algoritmos variacionales [25]

A pesar de su popularidad y simplicidad de implementación, el *Hardware-Efficient Ansatz* presenta limitaciones que condicionan su aplicabilidad en ciertos contextos. Una de las principales es su ineficiencia para cubrir el espacio de Hilbert de manera efectiva. En muchos casos, representar con precisión el estado fundamental de un sistema cuántico puede requerir una profundidad de circuito muy elevada, incluso exponencial en el peor de los escenarios, lo que incrementa significativamente el coste en recursos cuánticos.

No obstante, el HEA sigue siendo una herramienta útil y versátil. Su diseño lo hace especialmente adecuado para dispositivos actuales con recursos limitados y conectividad restringida. Por este motivo, a pesar de sus limitaciones en escalabilidad y precisión para problemas complejos, continúa siendo una opción razonable en enfoques prácticos y exploratorios.

En comparación, *ansatz* más expresivos como el UCC suelen ofrecer representaciones más precisas del sistema físico, pero a costa de una mayor complejidad en su implementación. Estos enfoques no consideran las restricciones de conectividad del hardware, y la implementación de cada término requiere un número considerable de compuertas CNOT, lo que los hace menos eficientes en dispositivos cuánticos actuales.

3.2.2. FUNCIÓN DE COSTE En los algoritmos cuánticos variacionales, el objetivo es encontrar el mínimo de una función de coste $C(\boldsymbol{\theta})$ definida como el valor esperado de un observable \hat{H} sobre un estado variacional $|\psi(\boldsymbol{\theta})\rangle$ generado por un circuito parametrizado:

$$\min_{(\boldsymbol{\theta})} C(\boldsymbol{\theta}) = \min_{(\boldsymbol{\theta})} \langle \psi(\boldsymbol{\theta}) | \hat{H} | \psi(\boldsymbol{\theta}) \rangle \quad (3.31)$$

Aunque \hat{H} suele representar el Hamiltoniano del sistema, esta formulación es general y permite optimizar otros observables físicos (como la posición o el momento), e incluso funciones de coste no físicas, como en problemas de optimización o aprendizaje automático cuántico.

Para estimar el valor mínimo de $C(\boldsymbol{\theta})$, se hace uso de la propiedad de que el conjunto de productos tensoriales de matrices de Pauli

$$\{\sigma_{k_{n-1}} \otimes \cdots \otimes \sigma_{k_0} \mid \sigma_i \in \{I, X, Y, Z\}\} \quad (3.32)$$

forma una base ortonormal del espacio de operadores hermíticos $2^n \times 2^n$ que actúan sobre un sistema de n cúbits [26].

Como consecuencia, cualquier operador hermítico \hat{H} puede expresarse de manera única como una combinación lineal de cadenas de Pauli (*Pauli strings*):

$$\hat{H} = \sum_{k=0}^{4^n-1} w_k \hat{P}_k, \quad (3.33)$$

donde \hat{P}_k denota un operador de Pauli tensorizado y $w_k \in \mathbb{R}$ sus coeficientes asociados.

La forma en la que obtendremos el observable \hat{H} como combinación lineal de cadenas de Pauli dependerá del problema concreto y se analizará con profundidad en las secciones 3.3 y 3.4.

Gracias a la linealidad, el valor esperado de \hat{H} se calcula entonces como:

$$\langle \hat{H} \rangle_\psi = \sum_{k=0}^{4^n-1} w_k \langle \psi(\boldsymbol{\theta}) | \hat{P}_k | \psi(\boldsymbol{\theta}) \rangle. \quad (3.34)$$

donde cada valor esperado $\langle \hat{P}_k \rangle$ se estima a partir de sus valores propios λ_{kj} y de la probabilidad asociada a los mismos de la forma:

$$\langle \hat{P}_k \rangle = \sum_j p_{kj} \lambda_{kj}. \quad (3.35)$$

A pesar de que no conocemos de antemano los autovalores ni los autovectores del Hamiltoniano \hat{H} , sí podemos manipular fácilmente los operadores \hat{P}_k que lo componen. Esto se debe a que, al ser productos tensoriales de matrices de Pauli, sus autovalores se obtienen como el producto de los autovalores de cada operador de Pauli individual, y sus autovectores como el producto tensorial de los autovectores correspondientes. Esta propiedad permite implementar de forma eficiente la medición de cada término \hat{P}_k del Hamiltoniano.

Para estimar experimentalmente el valor esperado de cada \hat{P}_k , se ejecuta el circuito que prepara el estado $|\psi(\boldsymbol{\theta})\rangle$, seguido de una transformación unitaria V_k que diagonaliza \hat{P}_k . Esta transformación convierte la base en la que \hat{P}_k es diagonal (su base de autovectores) en la base computacional estándar, permitiendo realizar mediciones directamente en esta última.

Las probabilidades p_{kj} se estiman como frecuencias relativas del resultado de la medición (en la base de autovectores del operador \hat{P}_k) tras ejecutar múltiples veces el circuito con los mismos parámetros $\boldsymbol{\theta}$.

Cabe destacar que, para cualquier operador hermítico, siempre existe una transformación unitaria para pasar de la base de autovectores de dicho operador a la base computacional y viceversa. No obstante, esta transformación puede ser muy difícil de implementar. Una ventaja fundamental de trabajar con operadores de Pauli es que, dado un producto tensorial de los mismos, siempre existe una transformación de base sencilla (un producto tensorial de puertas de un solo cúbit, como H , R_x , R_y) que permite pasar de la base de autovectores de \hat{P}_k a la base computacional y viceversa. Este hecho permite implementar estas mediciones de forma eficiente en hardware cuántico actual [27].

Finalmente, al combinar todos los términos \hat{P}_k con sus respectivos coeficientes w_k , se obtiene una estimación del valor esperado total del Hamiltoniano:

$$\langle \hat{H} \rangle_\psi = \sum_{k=0}^{4^n-1} w_k \sum_j p_{kj} \lambda_{kj}. \quad (3.36)$$

Este método es práctico cuando la descomposición de \hat{H} es dispersa, es decir, cuando el número de coeficientes w_k distintos de cero crece a lo sumo polinomialmente con n . Dicha condición se cumple en muchos problemas físicos relevantes, como la estimación del estado fundamental de sistemas moleculares [11].

3.2.3. OPTIMIZACIÓN CLÁSICA El optimizador clásico ajusta los parámetros $\boldsymbol{\theta}$ para minimizar la función de coste $C(\boldsymbol{\theta})$ en un bucle variacional. Utiliza evaluaciones de dicha

función para seleccionar el siguiente conjunto de parámetros y repite el proceso hasta alcanzar un estado estable.

Existen distintos tipos de optimizadores según su estrategia de búsqueda:

- **Optimizadores locales:** buscan un mínimo de la función de coste partiendo de un punto inicial θ_0 y se desplazan iterativamente hacia nuevas regiones según la información recogida localmente. Suelen converger rápidamente, pero son muy sensibles al punto de partida y pueden quedar atrapados en mínimos locales, ignorando otros estados potencialmente más óptimos.
- **Optimizadores globales:** exploran múltiples regiones del dominio de la función de coste, evaluando simultáneamente distintos conjuntos de parámetros en cada iteración. Esto los hace menos susceptibles a mínimos locales y más independientes del punto inicial, aunque con un coste computacional mayor y tiempos de convergencia más largos.

En la práctica, se pueden combinar ambos enfoques: comenzar con una optimización global para identificar buenas regiones del espacio de parámetros y luego refinar la búsqueda con un optimizador local.

Los optimizadores también pueden clasificarse según el uso o no del gradiente de la función de coste:

- **Optimizadores basados en gradientes:** actualizan los parámetros en la dirección de máximo descenso, según la expresión

$$\theta_{n+1} = \theta_n - \eta \nabla C(\theta_n), \quad (3.37)$$

donde η es la tasa de aprendizaje o *learning rate*. Estos métodos resultan particularmente eficaces cuando la función de coste es diferenciable y presenta un paisaje suave, con pocos mínimos locales pronunciados. Sin embargo, no garantizan la convergencia al mínimo global y su rendimiento puede verse afectado significativamente en presencia de ruido.

- **Optimizadores libres de gradiente** (*gradient-free optimizers*): no requieren información sobre el gradiente y resultan útiles en escenarios donde su estimación es difícil, está contaminada por ruido o resulta computacionalmente costosa. Son más robustos a la hora de escapar de mínimos locales y encontrar óptimos globales, aunque tienden a requerir más evaluaciones de la función de coste y son menos eficientes en espacios de alta dimensión.

Un fenómeno central que motiva el uso de optimizadores libres de gradiente es el de los *barren plateaus* [28]. Estas son regiones del paisaje de la función de coste en las que el gradiente se vuelve exponencialmente pequeño con el tamaño del sistema, lo que dificulta el uso de métodos que dependen del gradiente.

No obstante, los barren plateaus también afectan (aunque de forma diferente) a optimizadores libres de gradiente [29]. Esto se debe a que estos métodos dependen de muestrear valores de la función de coste en distintos puntos del espacio de parámetros; si la varianza en el paisaje es demasiado pequeña, resulta igualmente imposible avanzar de forma efectiva en la optimización. Este fenómeno ha sido ampliamente documentado en algoritmos variacionales, y constituye una de las principales limitaciones para su escalabilidad.

Optimizador COBYLA

El algoritmo COBYLA (*Constrained Optimization BY Linear Approximations*) [30] es un método de optimización sin derivadas diseñado para resolver problemas con restricciones no lineales, tanto de igualdad como de desigualdad. Constituye una herramienta especialmente útil en contextos donde la función objetivo no es diferenciable, o su evaluación es costosa y ruidosa, como ocurre en muchos algoritmos cuánticos variacionales.

COBYLA se basa en la construcción de aproximaciones lineales locales tanto de la función objetivo como de las restricciones. Para ello, mantiene en cada iteración un conjunto de puntos $m + 1$ puntos (donde m es el número de parámetros) conocido como *simplex*. Estos puntos definen un hiperplano local que aproxima la pendiente de la función coste en esa región.

El algoritmo evalúa qué punto del *simplex* tiene el mayor valor de la función objetivo, y lo reemplaza por un nuevo punto obtenido al avanzar desde el punto con menor coste en la dirección determinada por el modelo lineal. Este avance se realiza dentro de una *región de confianza* (*trust region*), cuyo tamaño se reduce si se detecta que el algoritmo ha dejado de progresar, lo que permite una convergencia más precisa. Esta estrategia evita la necesidad de calcular derivadas explícitas o numéricas, lo que lo convierte en un método robusto frente a funciones no suaves o ruidosas.

Uno de los puntos fuertes de COBYLA es su aplicabilidad en escenarios donde las evaluaciones de la función son costosas [31], como en algoritmos tipo VQE, donde cada evaluación de la función de coste implica múltiples ejecuciones de un circuito cuántico.

Una iteración de este método se muestra en la Figura 3.3.

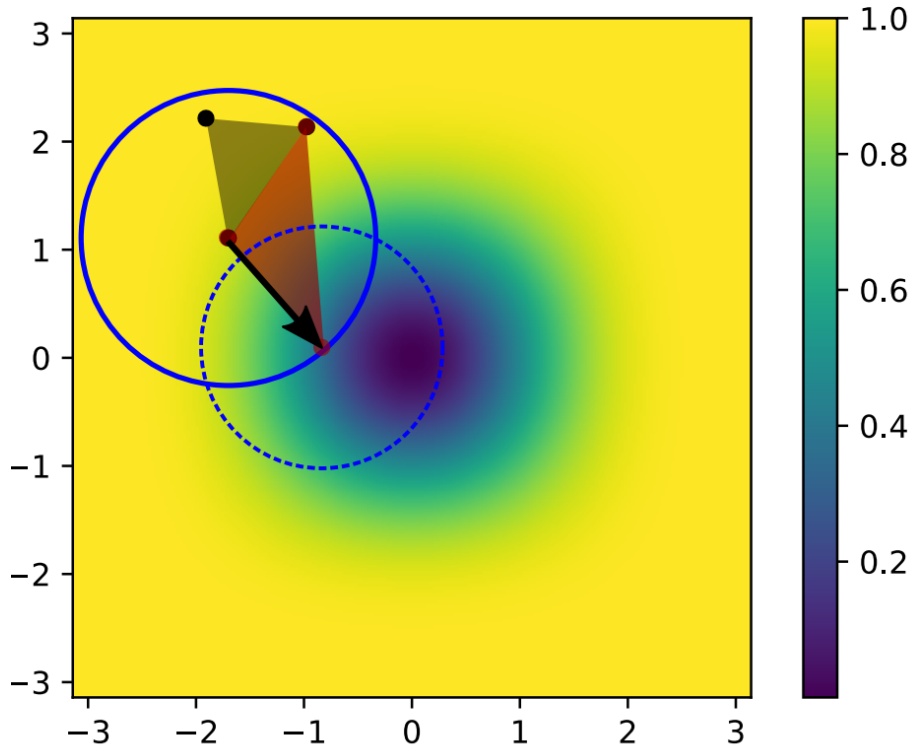


Figura 3.3: Ilustración de un paso del algoritmo COBYLA a partir de un *simplex* inicial (en gris). Tras ajustar un plano al *simplex* inicial, el método avanza siguiendo la pendiente estimada para formar un nuevo *simplex* (en rojo). La región de confianza se muestra como un círculo azul sólido. Una región de confianza más pequeña, que podría usarse en etapas posteriores de la optimización, se ilustra con el círculo azul discontinuo (aunque para este paso en particular probablemente no se contraería la región de confianza).

Fuente: Adaptado de [29]

3.2.4. OBTENCIÓN DE ESTADOS EXCITADOS Aunque el algoritmo VQE está diseñado para encontrar el estado fundamental de un Hamiltoniano H , puede extenderse de forma natural a la obtención de estados excitados mediante el método conocido como *Variational Quantum Deflation* (VQD) [32]. Este enfoque iterativo permite estimar los primeros k autovalores $\{\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_{k-1}\}$ del operador hermítico H .

El método parte del supuesto de que se ha obtenido una aproximación $|\psi_0\rangle = U_A(\boldsymbol{\theta})|0\rangle$ del estado fundamental $|\lambda_0\rangle$ del Hamiltoniano H mediante VQE, con energía asociada λ_0 . Para acceder al primer estado excitado, se construye un nuevo Hamiltoniano modificado:

$$H' = H + C |\psi_0\rangle \langle \psi_0|, \quad (3.38)$$

donde $C \in \mathbb{R}^+$ es un parámetro positivo que penaliza la superposición con el estado fundamental.

Nótese que $|\psi_0\rangle \langle \psi_0|$ es un operador hermítico, por lo que H' conserva esta propiedad. El valor esperado de H' sobre un estado genérico $|\psi\rangle$ es:

$$\langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle + C |\langle \psi_0 | \psi \rangle|^2. \quad (3.39)$$

Este término de penalización cuantifica el solapamiento entre $|\psi\rangle$ y el estado fundamental $|\psi_0\rangle$, introduciendo una barrera energética proporcional a dicho solapamiento. En

el caso extremo $|\psi\rangle = |\psi_0\rangle$, la penalización es máxima (igual a C), mientras que si los estados son ortogonales, el término desaparece.

Formalmente, sea $\{|\lambda_j\rangle\}$ una base ortonormal de autovectores de H , con

$$\lambda_0 \leq \lambda_1 \leq \dots \leq \lambda_{N-1}, \quad (3.40)$$

y supongamos $|\psi_0\rangle = |\lambda_0\rangle$. Se puede demostrar que $|\lambda_j\rangle$ también son autovectores de H' , y que:

$$H' |\lambda_0\rangle = (\lambda_0 + C) |\lambda_0\rangle, \quad (3.41)$$

$$H' |\lambda_j\rangle = \lambda_j |\lambda_j\rangle \quad \text{para } j \neq 0. \quad (3.42)$$

Así, si se elige $C > \lambda_1 - \lambda_0$, el nuevo estado fundamental de H' será $|\lambda_1\rangle$, el primer estado excitado de H . Aplicando nuevamente VQE sobre H' , puede encontrarse este nuevo autovalor λ_1 y su correspondiente autovector.

Este procedimiento puede iterarse sucesivamente. Tras hallar $|\lambda_1\rangle$, se construye un segundo Hamiltoniano deflactado:

$$H'' = H' + C' |\lambda_1\rangle \langle \lambda_1|, \quad (3.43)$$

donde C' es otra constante positiva elegida adecuadamente para asegurar que $|\lambda_0\rangle$ y $|\lambda_1\rangle$ no vuelvan a ser estados fundamentales del nuevo Hamiltoniano. Esta estrategia continúa hasta obtener el número deseado de estados excitados, generalizando así el alcance del algoritmo VQE.

Una cuestión clave para la implementación práctica de VQD es la estimación del término de solapamiento $|\langle \psi_0 | \psi(\boldsymbol{\theta}) \rangle|^2$, dado que $|\psi_0\rangle$ no está explícitamente disponible (es conocido sólo a través de los parámetros $\boldsymbol{\theta}_0$ del ansatz variacional). Sin embargo, este solapamiento puede estimarse experimentalmente utilizando la identidad:

$$|\langle \psi_0 | \psi(\boldsymbol{\theta}) \rangle|^2 = \left| \langle 0 | U_A^\dagger(\boldsymbol{\theta}_0) U_A(\boldsymbol{\theta}) | 0 \rangle \right|^2. \quad (3.44)$$

Este valor corresponde a la probabilidad de medir el estado $|0\rangle$ tras aplicar la secuencia unitaria $U_A^\dagger(\boldsymbol{\theta}_0) U_A(\boldsymbol{\theta})$ sobre $|0\rangle$. En la práctica, esto puede implementarse preparando el estado $U_A(\boldsymbol{\theta}) |0\rangle$, seguido por la aplicación de la inversa del circuito correspondiente a $U_A(\boldsymbol{\theta}_0)$, y midiendo la frecuencia del resultado $|0\rangle$ en la base computacional.

La construcción del circuito de $U_A^\dagger(\boldsymbol{\theta}_0)$ es directa: basta con invertir el orden de las compuertas del circuito $U_A(\boldsymbol{\theta}_0)$ y tomar la inversa de cada compuerta individual, lo cual es posible gracias a la unitariedad de las operaciones cuánticas.

Finalmente, una representación esquemática del *Variational Quantum Eigensolver* se muestra en la Figura 3.4, donde se ilustran sus componentes principales: la preparación del estado cuántico, el proceso de medición y suma de los términos del Hamiltoniano, y el bucle de retroalimentación con el optimizador clásico, que ajusta los parámetros del *ansatz* para aproximar el estado fundamental del sistema.

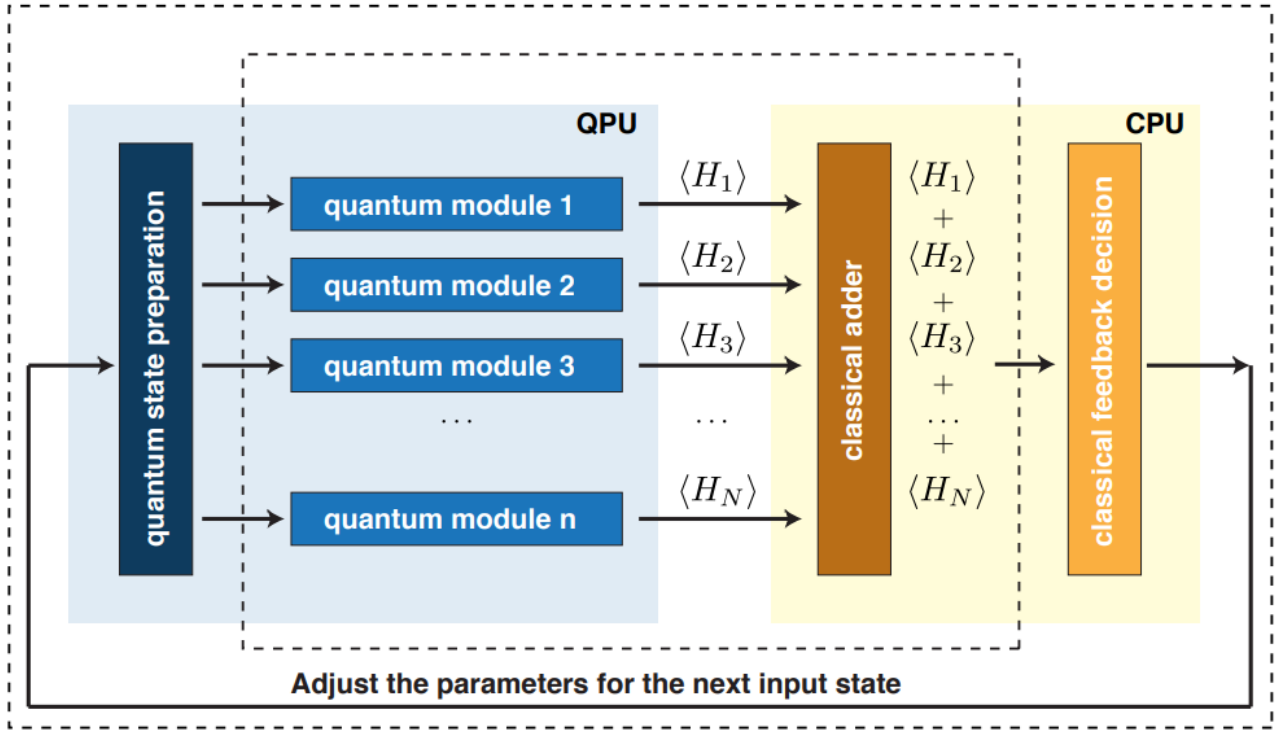


Figura 3.4: Esquema del algoritmo *Variational Quantum Eigensolver*

Fuente: Adaptado de [10]

3.3. OSCILADORES CUÁNTICOS

En esta sección se presentan el oscilador armónico cuántico en tres dimensiones y el oscilador anarmónico unidimensional, describiendo sus Hamiltonianos en un formalismo apropiado para aplicar algoritmos cuánticos variacionales.

3.3.1. OSCILADOR ARMÓNICO SIMPLE TRIDIMENSIONAL El oscilador armónico es uno de los sistemas más fundamentales en mecánica cuántica, ya que posee soluciones analíticas exactas y una estructura espectral sencilla. En tres dimensiones, el Hamiltoniano del oscilador armónico isotrópico (en unidades naturales $\hbar = m = \omega = 1$) está dado por:

$$H = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{p_i^2}{2} + \frac{1}{2} x_i^2 \right) \quad (3.45)$$

Introduciendo los operadores de aniquilación y creación, definidos como:

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_i + ip_i), \quad a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_i - ip_i) \quad (3.46)$$

el Hamiltoniano puede reescribirse como [33]:

$$H = \sum_{i=1}^3 \left(a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.47)$$

donde los operadores a_i, a_i^\dagger obedecen las relaciones de conmutación bosónica:

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad (3.48)$$

y cada uno describe un grado de libertad espacial (x, y, z). El espectro energético del sistema es:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right), \quad n_i \in \mathbb{N}_0 \quad (3.49)$$

El estado fundamental ($n_x = n_y = n_z = 0$) tiene una energía mínima de:

$$E_0 = \frac{3}{2} \quad (3.50)$$

mientras que los niveles excitados presentan degeneraciones crecientes.

3.3.2. OSCILADOR ANARMÓNICO UNIDIMENSIONAL El oscilador anarmónico introduce una desviación del comportamiento estrictamente parabólico del potencial armónico. En este caso, el potencial se modifica añadiendo un término λx^4 , lo que genera una estructura espectral más rica y no analítica. El Hamiltoniano en unidades naturales $\hbar = m = \omega = 1$:

$$H = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}x^2 + \lambda x^4 \quad (3.51)$$

Este sistema no tiene soluciones exactas analíticas para $\lambda \neq 0$, por lo que requiere métodos aproximados como teoría de perturbaciones o técnicas variacionales para estimar sus niveles de energía.

En términos de operadores de creación y aniquilación, definidos como:

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger), \quad p = \frac{i}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a), \quad (3.52)$$

el Hamiltoniano puede escribirse como [21]:

$$H = a^\dagger a + \frac{1}{2} + \frac{\lambda}{4}(a + a^\dagger)^4 \quad (3.53)$$

Aquí, el término armónico ha sido expresado como:

$$\frac{p^2}{2} + \frac{1}{2}x^2 = a^\dagger a + \frac{1}{2} \quad (3.54)$$

y el término anarmónico se obtiene desarrollando:

$$x^4 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger) \right)^4 = \frac{1}{4}(a + a^\dagger)^4 \quad (3.55)$$

Por tanto, el Hamiltoniano completo del oscilador anarmónico unidimensional en términos de operadores bosónicos es:

$$H = a^\dagger a + \frac{1}{2} + \frac{\lambda}{4}(a + a^\dagger)^4 \quad (3.56)$$

Para valores pequeños de λ , el sistema puede tratarse como una perturbación del oscilador armónico, lo cual facilita el análisis con recursos computacionales moderados.

La inclusión de este sistema permite evaluar la capacidad del algoritmo VQE para aproximar estados fundamentales en sistemas no exactamente solubles.

3.4. QUÍMICA CUÁNTICA

En esta sección se presentan los fundamentos teóricos de la física molecular que constituyen el principal ámbito de aplicación del algoritmo VQE.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo proporciona la descripción fundamental de los sistemas moleculares en el régimen no relativista [34]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.57)$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano molecular, ψ la función de onda total del sistema y E la energía del estado correspondiente.

El Hamiltoniano completo de una molécula está compuesto por términos que describen la energía cinética de los electrones y de los núcleos, así como las interacciones coulombianas entre todas las partículas cargadas (atracción electrón-núcleo, repulsión electrón-electrón y repulsión núcleo-núcleo). La expresión, empleando unidades atómicas:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^K \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.58)$$

Donde:

- N es el número total de electrones;
- K es el número total de núcleos;
- Z_A es la carga nuclear del núcleo A ;
- M_A es la masa del núcleo A ;
- \mathbf{r}_i y \mathbf{R}_A son las posiciones de los electrones y núcleos, respectivamente;
- $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ es la distancia entre el electrón i y el núcleo A ;
- $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia entre los electrones i y j ;
- $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ es la distancia entre los núcleos A y B .

Para simplificar el problema, hacemos uso de la *aproximación de Born-Oppenheimer* [35], que se basa en la diferencia de masas entre electrones y núcleos. Consideramos los núcleos fijos en el espacio durante el movimiento electrónico, lo que nos permite despreciar su energía cinética. Además, la repulsión núcleo-núcleo se convierte en un término constante (un *energy shift*) que puede excluirse del tratamiento electrónico:

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.59)$$

Con esto, el Hamiltoniano se reduce a una forma dependiente solo de los electrones, dando lugar a un problema de muchos cuerpos interactuantes. Aunque este problema sigue siendo exponencialmente difícil de resolver exactamente, su reducción es crucial para abordar la estructura electrónica molecular.

3.4.1. SEGUNDA CUANTIZACIÓN En la formulación estándar de la mecánica cuántica (primera cuantización), los estados del sistema se representan mediante funciones de onda y los observables mediante operadores que actúan sobre dichas funciones. Esta descripción, sin embargo, se vuelve compleja cuando se consideran sistemas con número variable de partículas o cuando se requiere una descripción algebraica más compacta de operadores y estados.

La *segunda cuantización* ofrece una alternativa más estructurada y algebraica. En este formalismo, las funciones de onda también son expresadas en términos de operadores, más concretamente, *operadores de creación y aniquilación* que actúan sobre el vacío ($|0, 0, \dots, 0\rangle$) y generan estados ocupacionales en una base de *spin-orbitales* [6].

La antisimetría de la función de onda electrónica, requisito impuesto por el *principio de exclusión de Pauli* [36], se incorpora de manera natural mediante la estructura algebraica de estos operadores. Así, no es necesario imponer condiciones adicionales sobre la simetría de los estados.

Este formalismo permite representar de forma compacta y eficiente problemas de muchos cuerpos, facilitando su tratamiento computacional y su posterior transformación a circuitos cuánticos.

Espacio de Fock

En el contexto de la computación cuántica, nos interesa cómo mapear el Hamiltoniano de la ecuación 3.59 sobre un conjunto de cúbits, es decir, cómo representar tanto los estados electrónicos como las operaciones del Hamiltoniano en un sistema físico implementable en hardware cuántico. Este paso será fundamental para aplicar algoritmos cuánticos variacionales en problemas de estructura molecular.

En los procesadores cuánticos actuales, los cúbits son distinguibles. Es decir, si tomamos el cúbit 1 y el cúbit 2, un posible estado sería:

$$|\psi\rangle = |x_1\rangle_1 |x_2\rangle_2 \quad (3.60)$$

donde el subíndice indica a qué cúbit se refiere cada estado. Sin embargo, esto no es aplicable a sistemas de electrones, dado que son fermiones y, por lo tanto, indistinguibles entre sí. En consecuencia, su función de onda total debe ser antisimétrica bajo el intercambio de partículas. Por ejemplo, para dos electrones, un estado permitido sería:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|x_1\rangle_1 |x_2\rangle_2 - |x_2\rangle_1 |x_1\rangle_2) \quad (3.61)$$

La antisimetría implica que si intercambiamos las etiquetas de las partículas, el signo de la función de onda se invierte. Este principio está en la base del comportamiento de los fermiones y está directamente relacionado con el *principio de exclusión de Pauli*: dos fermiones no pueden ocupar simultáneamente el mismo estado cuántico.

Una manera sistemática de construir funciones de onda antisimétricas para N electrones es mediante los *determinantes de Slater* [37]. Supongamos que $\{\phi_P(\mathbf{x})\}$ es un conjunto de M orbitales espín-espaciales ortonormales, donde \mathbf{x} representa tanto las coordenadas espaciales como el espín del electrón. Un determinante de Slater normalizado para N electrones podría escribirse como:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{P_1}(\mathbf{x}_1) & \phi_{P_2}(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_{P_N}(\mathbf{x}_1) \\ \phi_{P_1}(\mathbf{x}_2) & \phi_{P_2}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_{P_N}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{P_1}(\mathbf{x}_N) & \phi_{P_2}(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_{P_N}(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.62)$$

El determinante garantiza la antisimetría de la función de onda: si se intercambian dos filas (es decir, dos partículas), el signo del determinante cambia.

No obstante, esta notación se vuelve rápidamente pesada al aumentar el número de electrones. Por ello, adoptamos una notación más compacta introduciendo el operador de antisimetrización \mathcal{A} , que actúa sobre productos de orbitales para generar automáticamente la función de onda antisimétrica:

$$|\psi\rangle = \mathcal{A} |\phi_{P_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{P_2}(\mathbf{x}_2) \dots \phi_{P_N}(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (3.63)$$

Para una descripción aún más eficiente y algebraica, introducimos el *espacio de Fock* [38], que permite representar cualquier determinante de Slater de forma más compacta.

En este formalismo, un estado se especifica mediante una cadena de bits $|k_1, k_2, \dots, k_M\rangle$, donde cada $k_p \in \{0, 1\}$ indica si el orbital ϕ_P está vacío ($k_p = 0$), u ocupado ($k_p = 1$), y por tanto, presente en el determinante. Este vector, conocido como *vector de número de ocupación*, se denota:

$$|\mathbf{k}\rangle = |k_1, k_2, \dots, k_M\rangle \quad (3.64)$$

Cada vector de ocupación representa un determinante de Slater con orbitales en orden canónico. Aunque los vectores de ocupación no contienen información espacial explícita, constituyen una base ortonormal en un espacio vectorial abstracto.

Este espacio de Fock puede descomponerse como una suma directa de subespacios $F(M, N)$:

$$F(M) = F(M, 0) \oplus F(M, 1) \oplus \dots \oplus F(M, M) \quad (3.65)$$

donde $F(M, N)$ contiene todos los vectores de número de ocupación obtenidos al distribuir N electrones entre los M orbitales espín-espaciales, es decir, todos los vectores de número de ocupación para los que la suma del número de ocupación es N :

$$\sum_{p=1}^M k_p = N \quad (3.66)$$

El subespacio $F(M, 0)$ contiene un único vector: el vacío

$$|\text{vac}\rangle = |0, 0, \dots, 0\rangle \quad (3.67)$$

Por otro lado, el subespacio $F(M, N)$ tiene dimensión $\binom{M}{N}$, correspondiente al número de formas de distribuir N electrones entre M orbitales.

Aquí es donde emerge una conexión profunda: el número total de estados posibles en el espacio de Fock con M orbitales es 2^M , exactamente igual que el número de estados de un sistema de M cúbits. Esto sugiere que existe una correspondencia natural entre los estados del sistema fermiónico (representados en la base de ocupación) y los estados de un sistema de cúbits. Esta intuición será clave para el mapeo entre fermiones y cúbits, que exploraremos a continuación.

Operadores de creación y aniquilación

En la segunda cuantización, todos los estados se construyen a partir de un conjunto elemental de operadores de creación y aniquilación.

El *operador de creación* a_i^\dagger actúa sobre un vector de número de ocupación aumentando la ocupación del orbital i siempre que este no esté ocupado, es decir:

$$a_i^\dagger |k_1, k_2, \dots, k_i, \dots, k_M\rangle = (1 - k_i) (-1)^{\sum_{j<i} k_j} |k_1, k_2, \dots, k_i + 1, \dots, k_M\rangle, \quad (3.68)$$

mientras que el *operador de aniquilación* a_i disminuye la ocupación del orbital i si éste está ocupado:

$$a_i |k_1, k_2, \dots, k_i, \dots, k_M\rangle = k_i (-1)^{\sum_{j<i} k_j} |k_1, k_2, \dots, k_i - 1, \dots, k_M\rangle. \quad (3.69)$$

Aquí, los números de ocupación k_i sólo pueden tomar los valores 0 o 1, debido al principio de exclusión de Pauli, que impide la presencia de más de un electrón en el mismo orbital. Por eso, en la definición del operador de creación aparece el factor $1 - k_i$ para evitar crear un electrón donde ya hay uno, y en el operador de aniquilación aparece k_i para impedir aniquilar un electrón inexistente.

Los factores de fase $(-1)^{\sum_{j<i} k_j}$ son necesarios para preservar la propiedad de antisimetría de las funciones de onda fermiónicas, reflejadas en los determinantes de Slater. Estas fases aseguran que al intercambiar dos partículas se cambie el signo del estado, manteniendo la naturaleza antisimétrica de los fermiones.

De la definición de estos operadores, pueden derivarse las relaciones de anticonmutación fundamentales:

$$\{a_i, a_j^\dagger\} = a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}, \quad (3.70)$$

$$\{a_i, a_j\} = \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0. \quad (3.71)$$

Estas relaciones son cruciales para el tratamiento algebraico de sistemas fermiónicos, y representan un reto importante a la hora de mapear estos operadores en una representación basada en cúbits.

Además, cualquier operador que actúe en el espacio de Fock puede expresarse como una combinación lineal de productos de operadores de creación y aniquilación [6]. En particular, el Hamiltoniano molecular puede representarse como un operador que actúa sobre este espacio, y construirse a partir de dichas combinaciones, lo que facilita su manipulación y simulación en el formalismo de segunda cuantización.

Hamiltoniano en segunda cuantización

Los valores esperados de un observable deben ser independientes de la representación utilizada. Por lo tanto, los operadores en segunda cuantización deben definirse de manera que sus elementos de matriz entre vectores de número de ocupación coincidan con los elementos de matriz entre determinantes de Slater de los operadores en primera cuantización.

Operadores de un cuerpo: En primera cuantización, un operador de un cuerpo que actúa sobre N electrones se escribe como:

$$\hat{f}^c = \sum_{i=1}^N f^c(\mathbf{x}_i) \quad (3.72)$$

Este tipo de operadores solo tiene elementos de matriz no nulos entre determinantes de Slater que difieren, como mucho, en un solo orbital espín. Por tanto, su forma en segunda cuantización es:

$$\hat{f} = \sum_{PQ} f_{PQ} a_P^\dagger a_Q \quad (3.73)$$

donde los coeficientes f_{PQ} se definen como:

$$f_{PQ} = \int \phi_P^*(\mathbf{x}) \hat{f}^c \phi_Q(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.74)$$

Esta elección garantiza que los elementos de matriz en segunda cuantización coincidan con los obtenidos mediante las reglas de Slater-Condon [39] en primera cuantización.

Operadores de dos cuerpos: Los operadores de dos cuerpos, como el operador de repulsión electrónica, tienen en primera cuantización la forma:

$$\hat{g}^c = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g^c(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \quad (3.75)$$

Estos operadores tienen elementos de matriz no nulos entre determinantes de Slater que contienen al menos dos electrones y difieren en la ocupación de, como mucho, dos pares de orbitales espín.

La representación en segunda cuantización de un operador de dos cuerpos es:

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{PQRS} g_{PQRS} a_P^\dagger a_R^\dagger a_S a_Q \quad (3.76)$$

El orden de los operadores asegura que el operador aniquile los estados con menos de dos electrones. El factor $\frac{1}{2}$ es una convención que evita la doble contabilidad.

Los coeficientes g_{PQRS} se obtienen imponiendo que los elementos de matriz coincidan con los de primera cuantización:

$$g_{PQRS} = \int \int \phi_P^*(\mathbf{x}_1) \phi_R^*(\mathbf{x}_2) g^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \phi_Q(\mathbf{x}_1) \phi_S(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (3.77)$$

Con estas definiciones, los operadores en segunda cuantización reproducen fielmente los resultados físicos obtenidos en primera cuantización.

Hamiltoniano: Combinando los resultados anteriores, podemos escribir la representación completa del Hamiltoniano en segunda cuantización, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer y en ausencia de campos externos. En unidades atómicas, el Hamiltoniano molecular no relativista y libre de espín es [6]:

$$\hat{H} = \sum_{PQ} h_{PQ} a_P^\dagger a_Q + \frac{1}{2} \sum_{PQRS} g_{PQRS} a_P^\dagger a_R^\dagger a_S a_Q + h_{\text{nuc}}, \quad (3.78)$$

donde los coeficientes se definen como

$$h_{PQ} = \int \phi_P^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_Q(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (3.79)$$

$$g_{PQRS} = \iint \phi_P^*(\mathbf{x}_1) \phi_R^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_Q(\mathbf{x}_1) \phi_S(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (3.80)$$

$$h_{\text{nuc}} = \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.81)$$

En estas expresiones, Z_A denota la carga del núcleo A ; \mathbf{r} y \mathbf{R}_A son las coordenadas electrón-núcleo correspondientes; $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \chi)$ agrupa las coordenadas espaciales y de espín; y los operadores a_P^\dagger y a_Q crean y aniquilan electrones en los orbitales espín-espaciales ϕ_P y ϕ_Q , respectivamente.

El término h_{nuc} representa la energía de repulsión núcleo-núcleo y sólo añade un desplazamiento escalar a la energía total. Las integrales a uno y dos cuerpos (h_{PQ} y g_{PQRS}) capturan, respectivamente, la energía cinética y la atracción electrón-núcleo, así como la repulsión electrón-electrón. Estas integrales deben ser computadas clásicamente y de forma eficiente para poder obtener una descripción completa del Hamiltoniano molecular. En estas expresiones, los orbitales ϕ_P corresponden a las funciones de onda de partícula única (espín-espaciales), es decir, a los orbitales fermiónicos introducidos anteriormente.

El Hamiltoniano contiene operadores de un cuerpo y de dos cuerpos. Se denominan así porque el primero implica la creación y aniquilación de un electrón (del orbital Q al orbital P), mientras que el segundo implica interacciones entre pares de electrones. El operador de un cuerpo por sí solo daría lugar a un problema computacionalmente fácil (resoluble en tiempo lineal respecto al número de partículas). Sin embargo, es el término de dos cuerpos el que introduce la complejidad real: describe la correlación entre electrones, y es el responsable de que el problema sea difícil de simular en general.

La forma del Hamiltoniano en la ecuación (3.78) puede interpretarse de la siguiente manera: aplicado sobre un estado electrónico, genera una combinación lineal del estado original con estados que difieren por excitaciones simples y dobles. Cada posible excitación viene ponderada por los «amplitudes» h_{PQ} o g_{PQRS} , que cuantifican la probabilidad de ocurrencia y se obtienen, respectivamente, de las integrales (3.79) y (3.80) [6].

3.4.2. TRANSFORMACIÓN DE JORDAN-WIGNER En el contexto de simulaciones cuánticas de sistemas fermiónicos, es necesario mapear operadores y estados del sistema físico (descrito por orbitales) al espacio de Hilbert de cúbits. Esto se puede lograr gracias a que, tal y como hemos comentado, el espacio de Fock de un sistema con M orbitales tiene dimensión 2^M , al igual que el espacio de Hilbert de M cúbits. Este paralelismo permite establecer un isomorfismo entre ambos espacios.

Para realizar este mapeo, se requieren dos ingredientes fundamentales:

1. Un mapeo entre los vectores de número de ocupación $|\mathbf{k}\rangle$ y los estados de los cúbits.
2. Una reconstrucción de la acción de los operadores de creación y aniquilación fermiónicos en términos de operadores sobre cúbits, preservando las relaciones de anticomutación.

El primer paso es directo: podemos identificar los determinantes de Slater con cadenas de bits que codifican la ocupación de los orbitales, donde el estado $|1\rangle$ indica que el orbital está ocupado y $|0\rangle$ que está vacío. Por ejemplo, el estado de Fock $|1, 0, 1, 0, 0, 1\rangle$

(tres electrones en seis orbitales) se representa en el sistema cuántico como el estado de seis cúbits $|101001\rangle$, donde los cúbits 1, 2 y 4 se encuentran en $|0\rangle$ y los cúbits 0, 3 y 5 se encuentran en $|1\rangle$.

El segundo paso, el mapeo de los operadores, es más complejo. Consideremos primero un único orbital. En ese caso, los operadores de creación y aniquilación fermiónicos a^\dagger y a actúan como:

$$a^\dagger|0\rangle = |1\rangle, \quad a^\dagger|1\rangle = 0, \quad (3.82)$$

$$a|0\rangle = 0, \quad a|1\rangle = |0\rangle. \quad (3.83)$$

Esta acción coincide exactamente con la de los operadores de subida y bajada, definidos como

$$\sigma_\pm = \frac{1}{2}(\sigma_X \pm i\sigma_Y). \quad (3.84)$$

los cuales también pueden expresarse ¹:

$$\sigma_+ = |0\rangle\langle 1|, \quad \sigma_- = |1\rangle\langle 0|, \quad (3.85)$$

Por tanto, podemos identificar:

$$a^\dagger \longrightarrow \sigma_-, \quad a \longrightarrow \sigma_+. \quad (3.86)$$

Sin embargo, cuando consideramos múltiples orbitales, la acción de los operadores de creación y aniquilación no se limita a un único cúbit. Como se observa en la ecuación (3.68), al aplicar el operador a_i^\dagger sobre un estado de Fock, aparece un signo $(-1)^{\sum_{j<i} k_j}$ que depende del número de partículas presentes en los orbitales anteriores. Esta fase surge al intercambiar fermiones y refleja la estructura antisimétrica del estado total.

Para preservar correctamente dicha fase en el espacio de cúbits, la *transformación de Jordan-Wigner* [40] introduce una cadena de operadores σ_Z que actúan sobre todos los cúbits precedentes, de modo que:

$$a_i^\dagger \longmapsto \left(\prod_{j<i} \sigma_Z^j \right) \sigma_-^i, \quad a_i \longmapsto \left(\prod_{j<i} \sigma_Z^j \right) \sigma_+^i, \quad (3.87)$$

La cadena de operadores $\prod_{j<i} \sigma_Z^j$ introduce la fase, garantizando que se conserven las relaciones de anticomutación. Esta construcción se basa en que los operadores σ_Z actúan diagonalmente en la base computacional de la forma: $\sigma_Z|0\rangle = |0\rangle$ y $\sigma_Z|1\rangle = -|1\rangle$, lo que permite contabilizar la paridad del número de orbitales ocupados a la izquierda del sitio i .

Esta construcción asegura que el álgebra característico de un sistema fermiónico dado por las ecuaciones 3.70 y 3.71 queda correctamente implementada en el sistema de cúbits.

Nótese que el producto $\prod_{j<i} \sigma_Z^j$ debe entenderse como un operador que actúa sobre los cúbits anteriores a i , embebido en el espacio total mediante productos tensoriales con identidades. Dado que los operadores involucrados actúan sobre cúbits distintos, conmutan entre sí y su producto puede escribirse de forma compacta como un producto ordinario.

¹La notación de σ_+ y σ_- puede resultar confusa, ya que por ejemplo σ_+ aplicado a $|1\rangle$ da $|0\rangle$ y no al revés. Esto se debe a que estos operadores están definidos en la base de espín $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, donde $\sigma_+|-\rangle = |+\rangle$, siguiendo la convención estándar de operadores de espín, que es distinta a la convención empleada en computación cuántica.

Además de la transformación de Jordan-Wigner, existen otros mapeos empleados para representar operadores fermiónicos en sistemas de cúbits, como la *transformación de Bravyi-Kitaev* [41] y la *transformación de paridad* [42]. Cada uno de estos mapeos presenta ventajas específicas en cuanto a la reducción del número de operadores y la eficiencia computacional. Sin embargo, en este trabajo se ha elegido la transformación de Jordan-Wigner debido a su simplicidad conceptual y su amplia utilización en la literatura de química cuántica computacional.

3.4.3. ANSATZ UCCSD PARA LA MOLÉCULA DE H₂ Un enfoque destacado para construir *ansatz* en química cuántica es el uso del método *Unitary Coupled Cluster* (UCC), una extensión unitaria del método *Coupled Cluster* (CC) clásico, difícilmente tratable en ordenadores clásicos debido a la no conmutatividad entre los operadores de excitación. Su formulación es especialmente adecuada para algoritmos híbridos como el VQE, ya que permite definir una familia de funciones de prueba variacionales unitarias [11].

El operador UCC se define como:

$$U(\vec{\theta}) = e^{T-T^\dagger}, \quad (3.88)$$

donde T es el operador de excitación y T^\dagger su conjugado hermítico. En la aproximación más común, se trunca a excitaciones simples y dobles, lo que da lugar al llamado *ansatz* UCCSD:

$$T = T_1 + T_2, \quad (3.89)$$

$$T_1 = \sum_{i \in \text{virt}} \sum_{\alpha \in \text{occ}} t_{i\alpha} a_i^\dagger a_\alpha, \quad T_2 = \sum_{i,j \in \text{virt}} \sum_{\alpha,\beta \in \text{occ}} t_{ij\alpha\beta} a_i^\dagger a_j^\dagger a_\beta a_\alpha, \quad (3.90)$$

donde los índices “occ” y “virt” corresponden a orbitales ocupados y desocupados del estado de referencia, típicamente el estado Hartree-Fock.

Para el caso concreto de la molécula de hidrógeno en una base mínima (por ejemplo, STO-3G [43]), el número de excitaciones posibles se reduce drásticamente. Solo existen dos posibles excitaciones simples y una doble que conservan el espín total S_z . Estas dan lugar al operador:

$$U = e^{\theta_{02}(a_2^\dagger a_0 - a_0^\dagger a_2) + \theta_{13}(a_3^\dagger a_1 - a_1^\dagger a_3) + \theta_{0123}(a_3^\dagger a_2^\dagger a_1 a_0 - a_0^\dagger a_1^\dagger a_2 a_3)}. \quad (3.91)$$

Este operador unitario genera el estado del sistema a partir del estado Hartree-Fock y depende de parámetros variacionales θ_{ij} y θ_{ijkl} , que se optimizan mediante el algoritmo VQE. En la práctica, la implementación de U en un circuito cuántico requiere aproximaciones adicionales, como el uso de técnicas de factorización y codificación de fermiones, las cuales quedan fuera del alcance del presente trabajo.

Cabe destacar que el *ansatz* UCCSD retiene muchas ventajas del método CC clásico, como la correcta escalabilidad extensiva de la energía, pero con la ventaja adicional de ser un operador unitario, lo que garantiza una convergencia variacional en el contexto del VQE [11].

3.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de las distintas simulaciones llevadas a cabo, en las que se ha aplicado el algoritmo VQE a tres sistemas representativos:

el oscilador armónico tridimensional, el oscilador anarmónico unidimensional en el régimen de pequeñas perturbaciones, y la molécula de hidrógeno H_2 para distintas distancias internucleares. Se comenzará con el estudio de los dos primeros modelos, más sencillos desde el punto de vista computacional, que permiten ilustrar los aspectos fundamentales del funcionamiento del algoritmo. A continuación, se abordará el caso más complejo de la molécula de hidrógeno, en el que se analizan los resultados obtenidos mediante las técnicas de química cuántica previamente descritas. Todas las simulaciones han sido implementadas con la librería `Qiskit`, que proporciona las herramientas necesarias para el tratamiento de sistemas cuánticos desde el formalismo de la segunda cuantización hasta su simulación sobre circuitos cuánticos discretos.

El código de elaboración propia se encuentra en un repositorio público de [GitHub](#).

3.5.1. OSCILADOR ARMÓNICO TRIDIMENSIONAL Para el estudio del oscilador armónico tridimensional (OAS 3D), se ha optado por una representación truncada del sistema utilizando tres cúbits, lo que equivale a trabajar en un espacio de Hilbert de dimensión $2^3 = 8$. Esta elección se justifica porque el espectro del oscilador armónico es infinito, pero en la práctica, los primeros niveles de energía son los más relevantes para describir el estado fundamental y los primeros estados excitados, que son los de mayor interés físico. Utilizar tres cúbits permite representar los primeros ocho niveles de energía del sistema (en total, combinaciones de los estados fundamentales y excitados en las tres dimensiones espaciales), lo que proporciona una aproximación razonable del sistema físico manteniendo una complejidad computacional manejable.

El Hamiltoniano utilizado, cuya forma se detalla en la ecuación 3.47, ha sido construido en forma matricial a partir de operadores bosónicos truncados:

$$a^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{7} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.92)$$

$$a = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{7} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.93)$$

Posteriormente, se ha expresado como combinación lineal de operadores de Pauli utilizando la librería `qiskit_quantum_info`, que implementa un algoritmo basado en descomposición tensorizada eficiente [44], obteniéndose:

$$\hat{H} = 3 III - 0.5 IIZ - 0.5 IZI - 0.5 ZII \quad (3.94)$$

Para la preparación del estado, se emplea un *ansatz* del tipo Hardware-Efficient conocido como *EfficientSU(2)*, ilustrado en la Figura 3.5. Este circuito está compuesto por

capas alternas de compuertas rotacionales y de entrelazamiento, y cuenta con 12 parámetros variacionales que serán optimizados en el proceso.

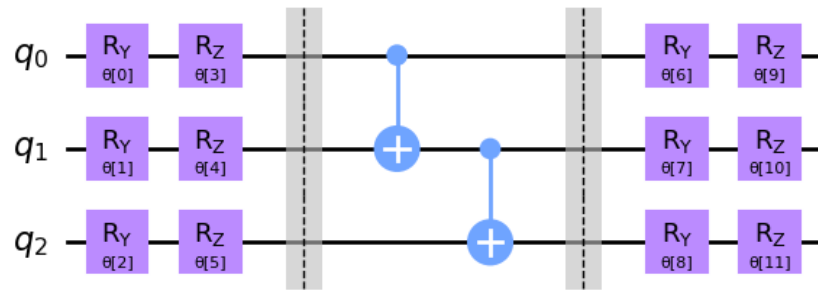


Figura 3.5: Ejemplo de circuito **EfficientSU(2)** empleado como ansatz en la simulación del oscilador armónico tridimensional y el oscilador anarmónico unidimensional.

Fuente: Elaboración propia

La optimización se ha llevado a cabo mediante el algoritmo COBYLA, con el objetivo de minimizar el valor esperado de la energía.

El valor mínimo de energía obtenido mediante el algoritmo VQE ha sido de 1.500 (en unidades naturales), en excelente concordancia con el valor exacto para el estado fundamental del sistema, que puede obtenerse por diagonalización directa del Hamiltoniano. La evolución de la energía a lo largo de las iteraciones del algoritmo se muestra en la Figura 3.6:

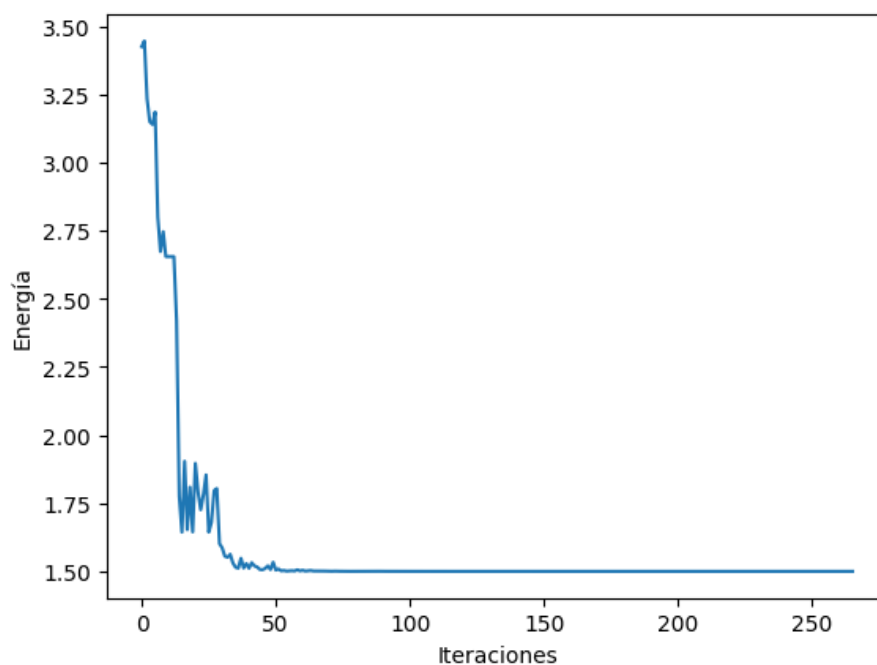


Figura 3.6: Evolución de la energía estimada por el algoritmo VQE a lo largo de las iteraciones para el OAS tridimensional empleando el método clásico de optimización COBYLA.

Fuente: Elaboración propia

Los parámetros óptimos hallados tras el proceso de optimización fueron:

$$\begin{aligned} & [2.36 \times 10^{-5}, 6.2832, 2.6939, 3.5001, \\ & 3.8719, 3.1418, 6.2832, -1.06 \times 10^{-5}, \\ & 2.6939, 6.1027, 0.1296, 4.0103] \end{aligned} \quad (3.95)$$

Una vez sustituidos estos valores en el *ansatz* correspondiente, el estado fundamental obtenido es naturalmente $|000\rangle$, consistente con la ocupación del nivel más bajo en los tres modos del oscilador.

Al aplicar la extensión del VQE para obtener estados excitados (véase la subsección 3.2.4), también se logra una alta exactitud en los niveles de energía superiores, como se evidencia en los resultados obtenidos para los dos primeros niveles excitados: 2.50034 y 3.5004, correspondientes a los valores teóricos $\frac{5}{2}$ y $\frac{7}{2}$, respectivamente, obviando la degeneración presente en cada nivel.

3.5.2. OSCILADOR ANARMÓNICO UNIDIMENSIONAL Al igual que en el caso del oscilador armónico tridimensional, se trunca el espacio de Hilbert utilizando 3 cúbits, lo que permite trabajar con una base computacional de dimensión $2^3 = 8$. Este recorte limita el número de niveles del sistema, haciendo viable su simulación con recursos cuánticos actuales.

A partir de este truncamiento, se definen los operadores de creación a^\dagger y destrucción a en la base de número correspondiente. Las matrices asociadas a estos operadores son idénticas a las del OAS tridimensional de la ecuaciones 3.93 y 3.92 respectivamente.

Con estos operadores, se construye el Hamiltoniano anarmónico siguiendo la ecuación 3.56 y considerando un régimen de pequeñas perturbaciones ($\lambda = 0,1$). La representación matricial resultante se expresa como una combinación lineal de operadores de Pauli utilizando la librería `qiskit_quantum_info`, que permite descomponer el Hamiltoniano en forma adecuada para la simulación cuántica [44], obteniéndose:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & 6.275 III - 0.5 IIZ + 1.68832796 IXI - 0.07602491 IXZ \\ & - 1.25 IZI - 0.45 IZZ + 0.39881156 XII - 0.10040349 XIZ \\ & + 0.80622419 XXI - 0.2000064 XXZ - 0.20064368 XZI + 0.0247101 XZZ \\ & + 0.80622419 YYI - 0.2000064 YYZ - 3.45 ZII - 0.3 ZIZ \\ & - 1.27607573 ZXI - 0.12409529 ZXZ - 0.35 ZZI + 0.6 ZZZ \end{aligned} \quad (3.96)$$

Para este sistema se reutiliza el mismo *ansatz* *EfficientSU(2)* empleado en el caso del oscilador armónico tridimensional, cuya estructura se muestra en la Figura 3.5. Este circuito incluye 12 parámetros variacionales que son optimizados durante el proceso.

La optimización del funcional de energía se realiza mediante el método COBYLA, alcanzando un valor mínimo de energía de aproximadamente 0,560 (en unidades naturales), en excelente acuerdo con la energía obtenida por diagonalización directa del Hamiltoniano 3.96, que resulta ser 0,5591. Los parámetros óptimos hallados durante el proceso de minimización son:

$$\begin{aligned} & [3.1411, 3.1192, 7.2478, 5.8232, \\ & 3.7984, 6.3082, 3.1411, 0.1450, \\ & 5.3200, 0.3373, 2.7717, 2.2528] \end{aligned} \quad (3.97)$$

La evolución del proceso de optimización se muestra en la Figura 3.7, donde se observa la convergencia hacia el mínimo.

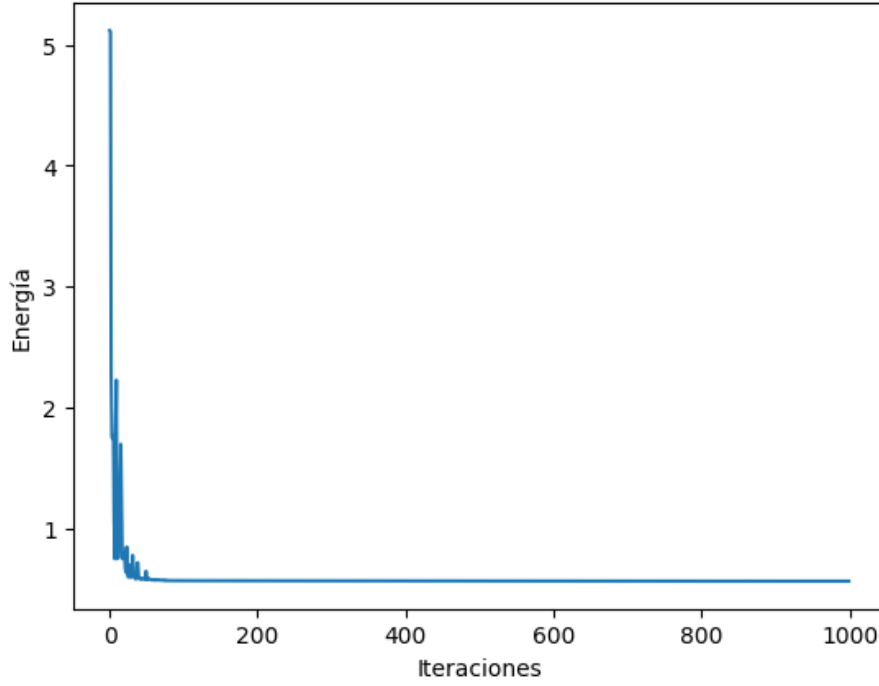


Figura 3.7: Evolución de la energía estimada por el algoritmo VQE a lo largo de las iteraciones para el oscilador anarmónico unidimensional empleando el método clásico de optimización COBYLA.

Fuente: Elaboración propia

Finalmente, al sustituir los parámetros optimizados en el *ansatz*, se obtiene un estado cuántico cuya única componente dominante corresponde al estado base $|000\rangle$, como es esperable para un sistema en su estado fundamental en el régimen de perturbaciones débiles.

3.5.3. MOLÉCULA DE HIDRÓGENO Comenzamos estudiando el caso de la molécula de hidrógeno, tomando como punto inicial la separación de equilibrio $R = 0.74 \text{ \AA}$, correspondiente al mínimo de energía potencial del sistema.

Para ello, se construye el Hamiltoniano electrónico molecular en segunda cuantización mediante la clase `PySCFDriver` de `qiskit_nature`, que permite obtener los integrales de uno y dos cuerpos, definidos en las ecuaciones (3.79) y (3.80), respectivamente. El cálculo se realiza de forma clásica empleando una base STO-3G, un tipo de base minimalista que aproxima orbitales tipo Slater (funciones exponenciales) mediante funciones gaussianas, lo que permite una evaluación eficiente de las integrales electrónicas [43].

En esta base, cada orbital atómico se expresa como combinación lineal de funciones gaussianas contraídas:

$$\phi_P(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{P\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (3.98)$$

donde cada función gaussiana contraída tiene la forma

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 d_i N_i e^{-\alpha_i |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|^2}. \quad (3.99)$$

Así, una integral electrónica de dos cuerpos, por ejemplo g_{0110} , se define como

$$g_{0110} = \iint \phi_0^*(\mathbf{r}_1) \phi_1^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_0(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.100)$$

que al sustituir la expansión en gaussianas se evalúa analíticamente mediante técnicas específicas para integrales gaussianas.

Una vez obtenido el Hamiltoniano en términos de operadores de creación y aniquilación fermiónicos, se lleva a cabo el mapeo Jordan-Wigner descrito en la ecuación (3.87), el cual traduce los operadores fermiónicos en productos tensoriales de matrices de Pauli sobre cúbits. Dado que la molécula de hidrógeno en esta configuración cuenta con cuatro orbitales de espín (dos espaciales multiplicados por los dos posibles valores de espín), el Hamiltoniano mapeado actúa sobre un sistema de cuatro cúbits (uno para cada orbital). Tras este proceso, el Hamiltoniano resultante puede expresarse como la siguiente combinación lineal de productos tensoriales de matrices de Pauli:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -0.75526998 \text{IIII} + 0.05264858 \text{IIIZ} + 0.02551388 \text{IIZI} + 0.05264858 \text{IZII} \\ & + 0.02551388 \text{ZIII} + 0.05272626 \text{IIZZ} + 0.12142002 \text{IZIZ} + 0.12327878 \text{ZIIZ} \\ & + 0.07055251 \text{YYYY} + 0.07055251 \text{XXYY} + 0.07055251 \text{YYXX} + 0.07055251 \text{XXXX} \\ & + 0.12327878 \text{IZZI} + 0.12551495 \text{ZIZI} + 0.05272626 \text{ZZII} \end{aligned} \quad (3.101)$$

El estado inicial utilizado para construir el *ansatz* es un estado de *Hartree-Fock*. En la notación de número de ocupación, y para el caso de la molécula de hidrógeno en la base STO-3G, este estado se denota como $|0101\rangle$, indicando la ocupación de los dos orbitales de energía más baja con electrones de espín opuesto. Como *ansatz* se emplea el *Unitary Coupled Cluster* con excitaciones simples y dobles (UCCSD), ya descrito en la subsección 3.4.3. En este caso, el circuito resultante depende de tres parámetros variacionales inicializados en cero. La representación explícita del circuito cuántico, que involucra rotaciones en los ejes X y Z de la esfera de Bloch, puertas Hadamard y puertas CNOT puede consultarse en el propio repositorio[45].

Aplicando el algoritmo VQE con este *ansatz* y empleando el optimizador clásico COBYLA, se obtiene una energía electrónica mínima de aproximadamente -1.85 Ha, que corresponde, de manera consistente, al valor del funcional de energía cuando los parámetros son nulos. Sumando la energía de repulsión nuclear h_{nuc} (ver ecuación 3.78), se obtiene una energía total cercana a -1.137 Ha, muy próxima al valor exacto conocido para la molécula en su estado fundamental.

El estado cuántico resultante puede escribirse como una superposición lineal en la base computacional. Para los parámetros optimizados (todos nulos), se tiene:

$$|\psi_0\rangle = 0.9937 |0101\rangle - 2.9 \times 10^{-5} |0110\rangle - 3.1 \times 10^{-5} |1001\rangle - 0.1124 |1010\rangle \quad (3.102)$$

La gran fidelidad con el estado de Hartree-Fock es esperable en el punto de equilibrio estable correspondiente al mínimo del potencial, y se confirma al observar la distribución de probabilidad tras 1024 mediciones en la base computacional (Figura 3.8).

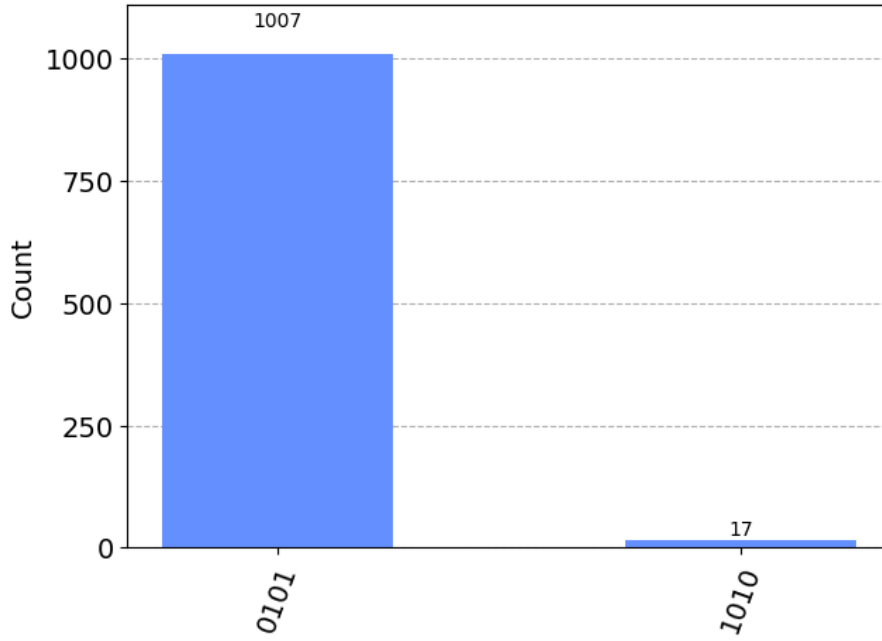


Figura 3.8: Histograma de medidas del estado fundamental de la molécula de H_2 a 0.74 \AA . Se observa una clara dominancia del estado $|0101\rangle$, consistente con la solución del método de Hartree-Fock.

Fuente: Elaboración propia

Al aumentar la distancia internuclear a $R = 2.5 \text{ \AA}$, el sistema se encuentra en un régimen de disociación, en el que la descripción mediante un único vector de estado de ocupación pierde precisión y el estado fundamental se convierte en una superposición de elementos de la base. Esto se debe a que los electrones tienden a localizarse en núcleos distintos, generando correlaciones electrónicas que no son capturadas por un único determinante de Slater.

Repitiendo el procedimiento con VQE, se obtiene una energía electrónica de -1.1477 Ha , y una energía total (incluyendo la repulsión nuclear) de -0.9361 Ha , para un conjunto de parámetros optimizados $[0.0091, -0.0091, -0.6902]$. El estado correspondiente se expresa como:

$$|\psi_0\rangle = 0.7710 |0101\rangle - 0.0091 |0110\rangle + 0.0091 |1001\rangle - 0.6367 |1010\rangle \quad (3.103)$$

Este estado refleja una mayor complejidad estructural, con una mayor participación del estado $|1010\rangle$, representando correlaciones electrónicas significativas. El histograma asociado (Figura 3.9) ilustra esta distribución.

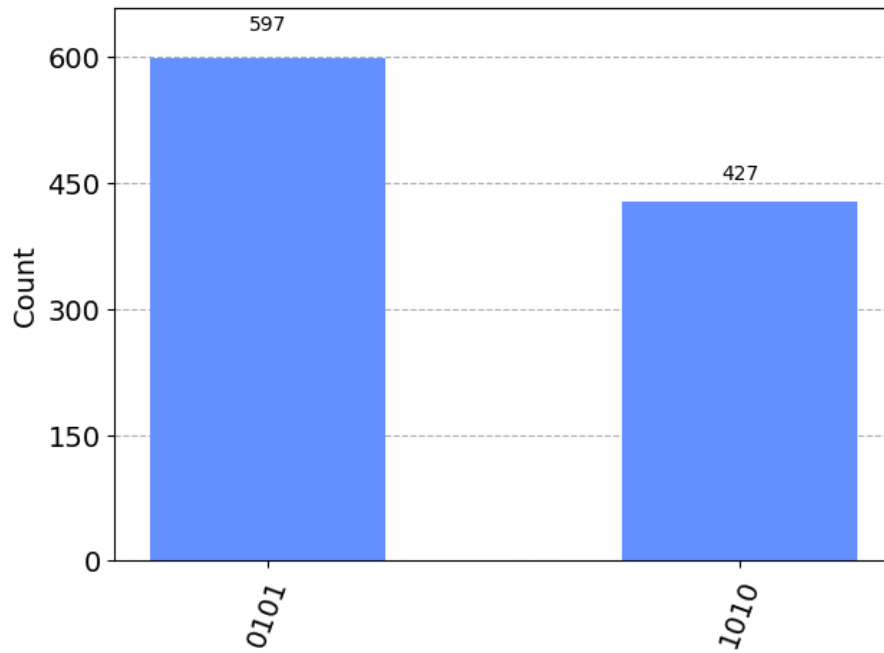


Figura 3.9: Histograma de medidas del estado fundamental de la molécula de H_2 a 2.5 \AA . Se observa una superposición de los estados base $|0101\rangle$ y $|1010\rangle$, evidenciando una mayor correlación electrónica.

Fuente: Elaboración propia

Por último, es posible analizar el comportamiento de la energía total de la molécula como función de la distancia internuclear, aplicando el algoritmo VQE en un rango de valores entre 0.25 \AA y 2.5 \AA . Dado que el Hamiltoniano mapeado es una matriz $2^4 \times 2^4 = 16 \times 16$, se puede obtener también la energía exacta mediante diagonalización directa al ser factible computacionalmente. La Figura 3.10 muestra una comparación entre ambas metodologías, destacando la buena concordancia del VQE con la solución exacta a lo largo de la curva.

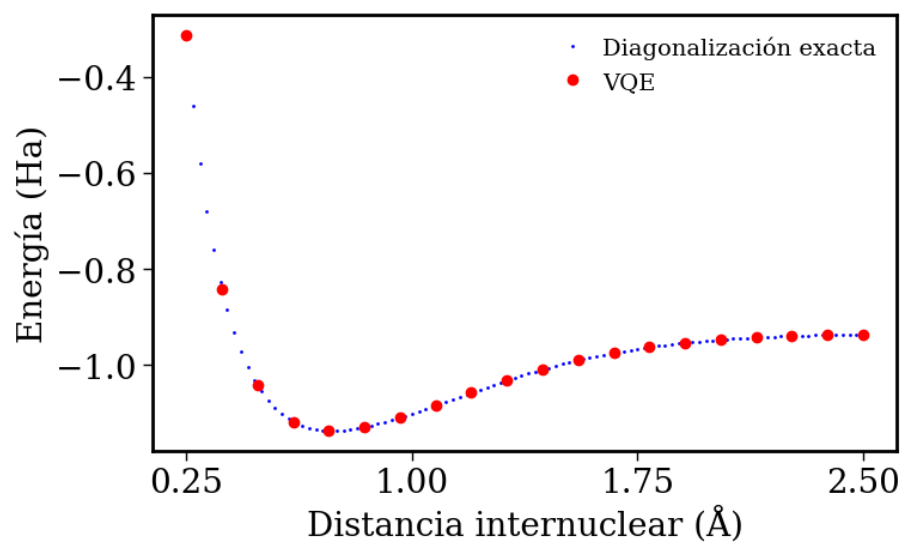


Figura 3.10: Comparación entre la energía molecular total obtenida mediante VQE (en rojo) y diagonalización exacta (en azul) en función de la distancia internuclear.

Fuente: Elaboración propia

Conclusiones

En este trabajo se ha explorado la aplicación del algoritmo *Variational Quantum Eigensolver* (VQE) al cálculo de energías de estado fundamental en sistemas físicos y moleculares, en el contexto de la computación cuántica de la era NISQ. A través de una revisión teórica y una implementación práctica, se han abordado los componentes esenciales del algoritmo, incluyendo la preparación del estado cuántico mediante el *ansatz*, la definición de la función de coste y el empleo de técnicas de optimización clásica.

En primer lugar, se ha validado la metodología implementada mediante su aplicación a sistemas modelo, como el oscilador armónico tridimensional y el oscilador anarmónico unidimensional. Para estos sistemas, se ha utilizado un *Hardware Efficient Ansatz*.

Posteriormente, se ha aplicado el VQE a un sistema molecular simple: la molécula de hidrógeno. Para ello, se ha representado el Hamiltoniano molecular en términos de operadores de creación y aniquilación mediante el formalismo de la segunda cuantización, y se ha llevado a cabo el mapeo a operadores de Pauli a través de la transformación de Jordan-Wigner. El *ansatz* UCCSD ha sido empleado como propuesta de estado variacional, permitiendo obtener una estimación de la energía del estado fundamental con buena concordancia respecto a los valores exactos calculados por métodos clásicos.

Los resultados obtenidos muestran que el VQE es capaz de reproducir con precisión las energías de los sistemas estudiados en entornos simulados, confirmando su potencial como herramienta para la simulación cuántica de sistemas físicos y químicos.

En comparación con los métodos clásicos de química computacional, el VQE se posiciona como una herramienta híbrida con un balance interesante entre eficiencia y precisión. Técnicas clásicas como Hartree-Fock y DFT permiten simular sistemas grandes con bajo coste computacional, aunque presentan limitaciones en sistemas con fuerte correlación electrónica. Por su parte, métodos exactos o de alta precisión como Full Configuration Interaction, Coupled Cluster o Quantum Monte Carlo ofrecen resultados muy precisos, pero su costo crece exponencialmente con el tamaño del sistema, siendo prohibitivos para sistemas medianos o grandes. El VQE, al aprovechar las capacidades emergentes del hardware cuántico, ofrece un camino prometedor para abordar sistemas moleculares de complejidad intermedia que resultan inaccesibles para muchos métodos clásicos, abriendo nuevas posibilidades para la simulación química avanzada conforme mejoren tanto el hardware como los algoritmos.

En conjunto, este trabajo demuestra que, a pesar de las limitaciones del hardware cuántico actual, los algoritmos híbridos como VQE ofrecen una vía prometedora para abordar problemas relevantes en física y química computacional. Las simulaciones realizadas permiten sentar las bases para futuras extensiones, tanto hacia sistemas moleculares más complejos como hacia la implementación en hardware cuántico real, y subrayan la importancia de seguir desarrollando estrategias que mejoren la eficiencia y robustez del algoritmo.

Conclusions

In this work, the application of the *Variational Quantum Eigensolver* (VQE) algorithm to the calculation of ground state energies in physical and molecular systems within the context of NISQ-era quantum computing has been explored. Through a theoretical review and practical implementation, the essential components of the algorithm have been addressed, including quantum state preparation via the *ansatz*, the definition of the cost function, and the use of classical optimization techniques.

First, the implemented methodology was validated by applying it to model systems, such as the three-dimensional harmonic oscillator and the one-dimensional anharmonic oscillator. For these systems, a *Hardware Efficient Ansatz* was employed.

Subsequently, the VQE was applied to a simple molecular system: the hydrogen molecule. For this purpose, the molecular Hamiltonian was represented in terms of creation and annihilation operators using the second quantization formalism, and the mapping to Pauli operators was carried out via the Jordan-Wigner transformation. The UCCSD *ansatz* was employed as the variational state proposal, allowing for an estimation of the ground state energy with good agreement compared to exact values calculated by classical methods.

The obtained results show that the VQE is capable of accurately reproducing the energies of the studied systems in simulated environments, confirming its potential as a tool for quantum simulation of physical and chemical systems.

Compared to classical computational chemistry methods, the VQE stands as a hybrid tool with an interesting balance between efficiency and accuracy. Classical techniques such as Hartree-Fock and DFT allow simulation of large systems with low computational cost, although they present limitations in systems with strong electronic correlation. On the other hand, exact or high-precision methods such as Full Configuration Interaction, Coupled Cluster, or Quantum Monte Carlo offer very precise results but their cost grows exponentially with system size, making them prohibitive for medium or large systems. The VQE, by leveraging emerging quantum hardware capabilities, offers a promising path to tackle molecular systems of intermediate complexity that are inaccessible to many classical methods, opening new possibilities for advanced chemical simulation as both hardware and algorithms improve.

Overall, this work demonstrates that, despite current quantum hardware limitations, hybrid algorithms such as VQE provide a promising approach to address relevant problems in physics and computational chemistry. The performed simulations lay the groundwork for future extensions, both towards more complex molecular systems and implementation on real quantum hardware, and highlight the importance of continuing to develop strategies that improve the algorithm's efficiency and robustness.

Bibliografía

- [1] Dirac, P. A. M. (1929). Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. *Proceedings of the Royal Society A*, **123**(792), 714-733.
- [2] Feynman, R. P. (1982). Simulating physics with computers. *International Journal of Theoretical Physics*, **21**(6), 467-488.
- [3] Nielsen, M. A., & Chuang, I. L. (2011). *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press.
- [4] Shor, P. W. (1999). Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer. *SIAM Journal on Computing*, **26**(5), 1484-1509.
- [5] Grover, L. K. (1996). A fast quantum mechanical algorithm for database search. In *Proceedings of the 28th Annual ACM Symposium on Theory of Computing (STOC)*, 212-219.
- [6] Helgaker, T., Jørgensen, P., & Olsen, J. (2012). *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley.
- [7] Cao, Y., Romero, J., Olson, J. P., Degroote, M., Johnson, P. D., Kieferová, M., ... & Aspuru-Guzik, A. (2018). Quantum Chemistry in the Age of Quantum Computing. *Chemical Reviews*, **119**(19), 10856-10915.
- [8] Preskill, J. (2018). Quantum Computing in the NISQ era and beyond. *Quantum*, **2**, 79.
- [9] Bharti, K., Cervera-Lierta, A., Kyaw, T. H., Haug, T., Alperin-Lea, S., Anand, A., ... & Aspuru-Guzik, A. (2022). Noisy Intermediate-Scale Quantum Algorithms. *Reviews of Modern Physics*, **94**(1), 015004.
- [10] Peruzzo, A., McClean, J., Shadbolt, P., Yung, M.-H., Zhou, X.-Q., Love, P. J., Aspuru-Guzik, A., & O'Brien, J. L. (2014). A variational eigenvalue solver on a quantum processor. *Nature Communications*, **5**, 4213.
- [11] McArdle, S., Endo, S., Aspuru-Guzik, A., Benjamin, S. C., & Yuan, X. (2020). Quantum computational chemistry. *Reviews of Modern Physics*, **92**(1), 015003.
- [12] Pérez-Salinas, A., Cervera-Lierta, A., Gil-Fuster, E., & Latorre, J. I. (2020). Data re-uploading for a universal quantum classifier. *Quantum*, **4**, 226.
- [13] Wilde, M. M. *Quantum Information Theory*, 2nd ed., Cambridge University Press, 2017.

- [14] Ballentine, L. E. *Quantum Mechanics: A Modern Development*, Prentice Hall, 1998.
- [15] Aaronson, S. *Quantum Computing Since Democritus*, Cambridge University Press, 2013.
- [16] Landauer, R. (1961). Irreversibility and Heat Generation in the Computing Process. *IBM Journal of Research and Development*, **5**(3), 183–191.
- [17] O’Brien, J.L. Optical quantum computing. *Science*, **318**(5856), 1567–1570, 2007.
- [18] Blatt, R., Wineland, D. Entangled states of trapped atomic ions. *Nature*, **453**, 1008–1015, 2008.
- [19] Devoret, M.H., Schoelkopf, R.J. Superconducting circuits for quantum information: An outlook. *Science*, **339**(6124), 1169–1174, 2013.
- [20] Bell, J. S. (1964). On the Einstein Podolsky Rosen paradox. *Physics Physique Fizika*, **1**(3), 195–200.
- [21] Griffiths, D.J., Schroeter, D.F. *Introduction to Quantum Mechanics*, Third Ed., Cambridge University Press, 2018.
- [22] Cerezo, M., Larocca, M., García-Martín, D., Diaz, N. L., Braccia, P., Fontana, E., Rudolph, M. S., Bermejo, P., Ijaz, A., Thanasilp, S., et al. (2023). Does provable absence of barren plateaus imply classical simulability? Or, why we need to rethink variational quantum computing. *arXiv preprint* arXiv:2312.09121.
- [23] Kandala, A., Mezzacapo, A., Temme, K., Takita, M., Brink, M., Chow, J. M., Gambetta, J. M. (2017). Hardware-efficient variational quantum eigensolver for small molecules and quantum magnets. *Nature*, **549**(7671), 242–246. doi:10.1038/nature23879.
- [24] Tilly, J., Chen, H., Cao, S., Picozzi, D., Setia, K., Li, Y., Grant, E., Wossnig, L., Rungger, I., Booth, G. H., & Tennyson, J. (2023). The Variational Quantum Eigensolver: a review of methods and best practices. *Physics Reports*, 986, 1–128.
- [25] Mitarai, K., Yan, T., & Fujii, K. (2019). Generalization of the output of a variational quantum eigensolver by parameter interpolation with a low-depth ansatz. *Physical Review Applied*, 11(4), 044087.
- [26] Preskill, J. (2018). *Lecture Notes for Physics 229: Quantum Information and Computation*. California Institute of Technology.
- [27] Combarro, E. F., & González-Castillo, S. (2023). *A Practical Guide to Quantum Machine Learning and Quantum Optimization: Hands-on Approach to Modern Quantum Algorithms*. Packt Publishing. ISBN 978-1-80461-383-2.
- [28] McClean, J. R., Boixo, S., Smelyanskiy, V. N., Babbush, R., Neven, H. (2018). Barren plateaus in quantum neural network training landscapes. *Nature Communications*, **9**, 4812.
- [29] Arrasmith, A., Cerezo, M., Czarnik, P., Cincio, L., Coles, P. J. (2021). Effect of barren plateaus on gradient-free optimization. *Quantum*, **5**, 558.

- [30] Powell, M. J. D. (1994). A direct search optimization method that models the objective and constraint functions by linear interpolation. In *Advances in Optimization and Numerical Analysis* (pp. 51–67). Springer.
- [31] Powell, M. J. D. (2009). A view of algorithms for optimization without derivatives. Cambridge University Technical Report DAMTP 2009/NA03.
- [32] Higgott, O., Wang, D., and Brierley, S. (2019). Variational Quantum Computation of Excited States. *Quantum*, **3**, 156.
- [33] Schwabl, F. *Advanced Quantum Mechanics*, Third Ed., Springer, 2005. Translated by Roginald Hilton and Angela Lahee.
- [34] Szabo, A., Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
- [35] Born, M., Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, *389*(20), 457–484.
- [36] Pauli, W. (1925). Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, *Zeitschrift für Physik*, **31**, 765–783.
- [37] Slater, J. C. (1929). *The Theory of Complex Spectra*, *Physical Review*, **34**(10), 1293–1322.
- [38] Fock, V. (1932). Konfigurationsraum und zweite Quantelung, *Zeitschrift für Physik*, **75**, 622–647.
- [39] Condon, E. U., Shortley, G. H. *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1967.
- [40] Jordan, P., Wigner, E. (1928). Über das Paulische Äquivalenzverbot, *Zeitschrift für Physik*, **47**, 631–651.
- [41] Bravyi, S., Kitaev, A. (2002). *Fermionic quantum computation*, *Annals of Physics*, **298**(1), 210–226.
- [42] Seeley, J. T., Richard, M. J., Love, P. J. (2012). *The Bravyi-Kitaev transformation for quantum computation of electronic structure*, *The Journal of Chemical Physics*, **137**(22), 224109.
- [43] Hehre, W. J., Stewart, R. F., Pople, J. A. (1969). Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, **51**(6), 2657–2664.
- [44] Hantzko, L., Binkowski, L., Gupta, S. (2024). Tensorized Pauli decomposition algorithm. *Physica Scripta*, **99**(8), 085128.
- [45] Pérez García, D. *Aplicación de algoritmos cuánticos variacionales a la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger para sistemas de uno y varios cuerpos*, GitHub repository, 2025. <https://github.com/dperezgcia/VQE-OneMultiBody-SchrodingerEq>