



Universidad Internacional de La Rioja (UNIR)

Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología

Grado en Física

Más allá de H_2 : VQE en Química Cuántica

Trabajo de fin de estudio presentado por:	Jorge Luis Hopkins Sayegh
Director/a/es:	Francisco Costa Cano
Fecha:	2026-07-10

A mi esposa Marta y a mi hijo Liam, que han aguantado este proceso con más paciencia que yo. Y a mi perro Cachito, que nunca me preguntó cuánto me faltaba para terminar

Resumen

El cálculo de energías del estado fundamental escala exponencialmente con el número de electrones, lo que motiva el VQE (Variational Quantum Eigensolver), un algoritmo híbrido cuántico-clásico. Se evalúa el VQE en H_2 , LiH, H_2O y N_2 (4–12 cúbits) bajo simulación ideal, ruidosa y con extrapolación a ruido cero (ZNE), comparando los ansätze TwoLocal, EfficientSU2 y UCCSD con los optimizadores COBYLA, SLSQP y SPSA. Con evaluaciones exactas, SLSQP es el optimizador HEA más preciso y alcanza la precisión química en LiH (0.0011 Ha), pero diverge bajo ruido de disparo, donde solo SPSA converge de forma robusta. UCCSD reproduce la energía exacta del espacio activo en H_2 y LiH. Con ZNE, TwoLocal+SPSA llega a 0.002 Ha en LiH. En N_2 , el HEA captura la mayor parte de la correlación del triple enlace pero no la precisión química. El factor limitante es la elección del optimizador, no la fidelidad estimada del circuito.

Palabras clave: Computación cuántica, Variational quantum eigensolver, Simulación molecular cuántica, dispositivos NISQ.

Abstract

Computing molecular ground-state energies scales exponentially with electron count, motivating VQE (Variational Quantum Eigensolver), a hybrid quantum-classical algorithm. This work evaluates VQE on H_2 , LiH, H_2O and N_2 (4–12 qubits) under ideal, noisy and zero-noise-extrapolation (ZNE) scenarios, comparing the TwoLocal, EfficientSU2 and UCCSD ansätze with the COBYLA, SLSQP and SPSA optimizers. With exact evaluations, SLSQP is the most accurate HEA optimizer and reaches chemical accuracy for LiH (0.0011 Ha), but diverges under shot noise, where only SPSA converges robustly. UCCSD reproduces the exact active-space energy for H_2 and LiH. With ZNE, TwoLocal+SPSA reaches 0.002 Ha for LiH. For N_2 , the HEA captures most of the triple bond's correlation but not chemical accuracy. The limiting factor is optimizer choice, not the circuit's estimated fidelity.

Keywords: Quantum computing, Variational Quantum Eigensolver, Computational quantum chemistry, Electronic correlation, Quantum error mitigation, NISQ devices.

Índice de contenidos

1. Introducción	1
2. Fundamentos	5
2.1. Introducción a la Computación Cuántica basada en Puertas	5
2.1.1. El espacio de Hilbert y los postulados de la mecánica cuántica	5
2.1.2. El qubit: unidad de información cuántica	7
2.1.3. La esfera de Bloch	8
2.1.4. Sistemas de múltiples qubits	10
2.1.5. Medición cuántica y valores esperados	11
2.1.6. Puertas cuánticas	12
2.1.7. Puertas de un qubit	12
2.1.8. Puertas de dos qubits y entrelazamiento	13
2.1.9. Universalidad	13
2.1.10. Circuitos cuánticos	13
2.1.11. Ruido y decoherencia en dispositivos reales	15
2.1.12. Otros paradigmas de computación cuántica	15
2.2. Introducción a la Química Cuántica	16
2.2.1. El problema de muchos cuerpos en sistemas moleculares	16
2.2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	17
2.2.3. Antisimetría y determinantes de Slater	18
2.2.4. El método de Hartree-Fock	19
2.2.5. El operador de Fock y las ecuaciones HF	20
2.2.6. Ecuaciones de Roothaan-Hall y conjuntos de base	22
2.3. Mapeo del Hamiltoniano a cúbits	24

2.3.1.	Segunda cuantización del Hamiltoniano electrónico	24
2.3.2.	Transformación de Jordan-Wigner	26
2.3.3.	Transformación de Bravyi-Kitaev	27
2.3.4.	Descomposición en cadenas de Pauli y cálculo de valores esperados . .	28
2.4.	El algoritmo VQE	29
2.4.1.	Fundamento variacional	29
2.4.2.	El ciclo de optimización cuántico-clásico	30
2.4.3.	Estimación de valores esperados mediante medición	32
2.4.4.	Optimizadores clásicos	32
2.4.5.	COBYLA	32
2.4.6.	Regla de desplazamiento de parámetros	33
2.4.7.	SPSA	33
2.4.8.	Adam	34
2.4.9.	SLSQP	35
2.5.	El ansatz variacional	35
2.5.1.	Unitary Coupled Cluster (UCC y UCCSD)	36
2.5.2.	Ansatz eficiente en hardware	37
2.5.3.	Métodos avanzados: k-UpCCGSD y ADAPT-VQE	38
2.5.4.	k-UpCCGSD	38
2.5.5.	ADAPT-VQE	38
3.	Metodología	40
3.1.	Sistemas moleculares	40
3.2.	Diseño experimental	42
3.2.1.	Ansätze variacionales	44
3.2.2.	Optimizadores	44
3.3.	Escenarios de simulación	44
3.3.1.	Simulación ideal	45
3.3.2.	Simulación ruidosa	45
3.3.3.	Simulación con mitigación de errores	45
3.4.	Análisis de viabilidad en hardware real	46
3.5.	Métricas de evaluación	47

4. Resultados	49
4.1. Simulación ideal	49
4.1.1. Patrón de rendimiento de los optimizadores	50
4.1.2. El ansatz UCCSD en simulación ideal	51
4.1.3. Escalabilidad del error con la complejidad molecular	53
4.2. Simulación con ruido y mitigación ZNE	54
4.2.1. SLSQP bajo ruido de disparo	55
4.2.2. SPSA bajo ruido	56
4.2.3. Efectividad de la extrapolación a ruido cero (ZNE)	57
4.3. N ₂ : la frontera del paradigma NISQ	58
4.4. Análisis de viabilidad en hardware cuántico real	60
5. Discusión	62
5.1. El optimizador como factor determinante	62
5.2. Expresividad de los ansätze y el efecto de la correlación electrónica	63
5.3. Valor de la mitigación de errores ZNE	65
5.4. El dilema NISQ y las perspectivas del VQE	66
6. Conclusiones	68
6.1. Limitaciones del estudio	70
6.2. Trabajo futuro	71
Referencias	72
A Repositorio de código	78
B Entorno de ejecución y especificaciones del hardware	78
C Resultados completos de todas las simulaciones	80
D Uso de inteligencia artificial generativa	81

1. Introducción

El cálculo de estados fundamentales de sistemas moleculares constituye un problema central en física y química cuántica, ya que permite acceder a propiedades electrónicas fundamentales de la materia. El conocimiento de la energía del estado fundamental y de la función de onda asociada permite describir la estructura electrónica de las moléculas y predecir propiedades químicas relevantes. Sin embargo, la resolución exacta de este tipo de sistemas mediante métodos clásicos presenta importantes dificultades computacionales. Métodos tradicionales de estructura electrónica, como la diagonalización completa o la configuración-interacción completa, requieren representar el estado del sistema en un espacio de Hilbert (Nielsen & Chuang, 2010) cuyo tamaño crece exponencialmente con el número de orbitales y electrones considerados, lo que limita su aplicabilidad práctica a moléculas muy pequeñas (Helgaker et al., 2013; Szabo & Ostlund, 2012).

Ante estas limitaciones, la computación cuántica ha sido propuesta como una posible alternativa para describir sistemas en los que múltiples electrones interactúan entre sí de forma correlacionada, haciendo impracticable la resolución exacta con recursos clásicos. La idea fundamental es que un sistema cuántico controlado puede representar de forma natural el estado de otro sistema cuántico, evitando en parte el crecimiento exponencial asociado a las representaciones clásicas. En este contexto, diversos algoritmos cuánticos han sido propuestos para el cálculo de energías electrónicas de sistemas moleculares. Entre ellos, los algoritmos variacionales híbridos han adquirido un papel destacado debido a su compatibilidad con los dispositivos cuánticos actuales, que están caracterizados por un número limitado de cúbits y por la presencia de ruido, es decir, errores que se originan en la interacción involuntaria de los cúbits con su entorno físico y en la imperfección inevitable de las operaciones de control (Preskill, 2018).

Uno de los algoritmos más estudiados dentro de esta familia es el VQE (de las siglas en inglés, Variational Quantum Eigensolver). En términos generales, el VQE combina un circuito cuántico cuya configuración se ajusta de forma iterativa con un optimizador que se ejecuta en un ordenador clásico. El ordenador clásico propone sucesivos ajustes al circuito buscando la configuración que produzca la menor energía para el sistema estudiado, mientras que el procesador cuántico se limita a ejecutar el circuito y medir el resultado. Este reparto de tareas hace que el circuito cuántico necesario sea más sencillo que el requerido por algoritmos cuánticos exactos, lo que permite ejecutar el algoritmo en los dispositivos cuánticos disponibles en la actualidad, denominados NISQ (de las siglas en inglés, Noisy Intermediate-Scale Quantum, es decir, cuánticos ruidosos de escala intermedia) (McClean et al., 2016; Peruzzo et al., 2014).

Las primeras demostraciones experimentales del algoritmo VQE se han centrado principalmente en sistemas moleculares muy simples, especialmente en la molécula de hidrógeno. Este sistema resulta especialmente adecuado como prueba de concepto debido a su reducido número de grados de libertad y al pequeño número de cúbits necesarios para su representación. Diversos trabajos han demostrado la viabilidad del algoritmo en este contexto, tanto mediante simulaciones como mediante implementaciones en hardware cuántico real (Kandala et al., 2017; Peruzzo et al., 2014). Sin embargo, el caso de la molécula de hidrógeno resulta excesivamente simple para evaluar de forma realista el comportamiento del algoritmo cuando aumenta la complejidad del sistema.

A medida que se incrementa el tamaño del sistema molecular, comienzan a aparecer dificultades adicionales asociadas al uso de algoritmos variacionales. Entre ellas destacan el aumento del número de cúbits necesarios para representar el sistema, el incremento del número de operaciones cuánticas que deben ejecutarse de forma secuencial, y la mayor complejidad de los procesos de optimización clásica. El número de operaciones secuenciales, que se denomina profundidad del circuito, es un factor crítico porque cada operación en hardware cuántico real introduce una pequeña probabilidad de error: cuantas más operaciones encadenadas contiene el circuito, más se acumulan esos errores y menos fiables son los resultados. Además, diversos trabajos recientes han mostrado que los algoritmos variacionales pueden presentar problemas estructurales cuando se incrementa el

número de parámetros del circuito. En particular, se ha observado la aparición de paisajes de optimización planos, conocidos como barren plateaus, que dificultan el entrenamiento eficiente de estos algoritmos y limitan su escalabilidad práctica (Cerezo et al., 2021; Holmes et al., 2022; McClean et al., 2018; Ortiz Marrero et al., 2021).

En este contexto, el estudio de sistemas moleculares ligeramente más complejos que el caso estándar de H₂ adquiere especial relevancia. Estos sistemas permiten analizar de forma controlada cómo evolucionan las dificultades prácticas del algoritmo al aumentar el tamaño del problema. Diversos trabajos han explorado esta dirección aplicando VQE a moléculas de mayor tamaño o desarrollando estrategias para mejorar la representación de la función de onda y la eficiencia de los cálculos (Barkoutsos et al., 2018; Cao et al., 2019). Sin embargo, todavía resulta necesario realizar estudios sistemáticos que analicen de forma comparativa distintos aspectos del algoritmo en sistemas moleculares pequeños pero más representativos.

El presente trabajo se enmarca en esta línea de investigación y tiene como objetivo estudiar la aplicación del algoritmo VQE a moléculas ligeramente más complejas que el caso de la molécula de hidrógeno, por ejemplo, LiH y H₂O. El objetivo principal no es desarrollar un nuevo algoritmo, sino analizar desde una perspectiva física y computacional cómo aumentan las dificultades prácticas del VQE al incrementar modestamente el tamaño del sistema molecular. Para ello se examinarán aspectos como el número de cúbits necesarios para representar el sistema, la profundidad de los circuitos cuánticos, el comportamiento de distintos ansätze variacionales (del alemán Ansatz, forma de prueba propuesta para la solución; en física designa cualquier expresión matemática asumida como punto de partida para aproximar la solución exacta) y optimizadores clásicos, así como la precisión de los resultados obtenidos en comparación con soluciones de referencia calculadas mediante métodos clásicos.

Con el fin de evaluar de forma crítica estas cuestiones, se realizará una comparación entre distintos escenarios de ejecución. En particular, se considerarán simulaciones ideales sin ruido y simulaciones que incorporan modelos de ruido realistas basados en dispositivos cuánticos actuales. Este enfoque permitirá analizar hasta qué punto las limitaciones experimentales actuales, como la decoherencia, los errores de compuerta o el número limitado

de mediciones, afectan a la capacidad de los algoritmos variacionales para describir sistemas físicos reales (Kandala et al., 2019; Preskill, 2018).

2. Fundamentos

2.1. Introducción a la Computación Cuántica basada en Puertas

La computación cuántica nació de la observación de Richard Feynman en 1982 de que simular sistemas cuánticos en computadores clásicos es exponencialmente costoso: la descripción de N partículas de dos niveles requiere 2^N amplitudes complejas, mientras que el sistema físico «computa» su propia evolución de forma natural (Feynman, 1982). Esta idea fue formalizada por David Deutsch en 1985, quien propuso el primer modelo universal de computación cuántica, el circuito cuántico, y demostró que existían tareas para las que una máquina cuántica podía ser estrictamente más eficiente que cualquier máquina clásica (Deutsch, 1985). Desde entonces, el descubrimiento de algoritmos cuánticos con ventaja asintótica demostrable, como el de factorización de Shor (Shor, 1994) y el de búsqueda de Grover (Grover, 1996), ha consolidado la computación cuántica como un paradigma de cómputo independiente y prometedor. Para describir formalmente este paradigma es necesario establecer el marco matemático y físico que lo sustenta, cuyo punto de partida son los postulados de la mecánica cuántica.

2.1.1. El espacio de Hilbert y los postulados de la mecánica cuántica

El formalismo de la mecánica cuántica requiere una estructura algebraica que soporte la superposición de estados y permita extraer predicciones probabilísticas. Esa estructura es el espacio de Hilbert.

Un espacio de Hilbert $\mathcal{H}$ es un espacio vectorial complejo dotado de un producto interior $\langle \cdot | \cdot \rangle : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$, lineal en el segundo argumento y conjugado-lineal en el primero, que

es completo respecto a la norma que induce: $\|v\| = \sqrt{\langle v | v \rangle}$ (Nielsen & Chuang, 2010). De forma intuitiva, puede entenderse como una generalización de los espacios vectoriales usados en álgebra lineal, donde los vectores representan estados cuánticos y el producto interior permite medir relaciones entre ellos, como similitud, amplitudes y probabilidades de medición. En dimensión finita la completitud se satisface automáticamente, de modo que el espacio de estados es simplemente $\mathbb{C}^n$ para algún entero n . El producto interior es el objeto matemático que, en última instancia, conecta la estructura vectorial del formalismo con las probabilidades observables en un experimento.

Los postulados de la mecánica cuántica establecen exactamente qué objetos matemáticos de $\mathcal{H}$ corresponden a qué realidades físicas. Dependiendo de la fuente, estos postulados se agrupan de manera distinta; la formulación que sigue recoge cinco (Shankar, 2012):

1. Espacio de estados: A cada sistema cuántico se le asocia un espacio de Hilbert $\mathcal{H}$. El estado del sistema en un instante dado queda completamente descrito por un vector unitario $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, denominado vector de estado o ket en la notación de Dirac.
2. Observables: Toda magnitud física medible se representa por un operador hermítico $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ sobre $\mathcal{H}$. Sus autovalores son siempre reales y constituyen los únicos resultados posibles de una medición de dicha magnitud.
3. Evolución: La evolución temporal de un sistema cuántico cerrado (aislado del entorno) está gobernada por la ecuación de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (1)$$

donde $\hat{H}$ es el operador hamiltoniano. La solución formal, $|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle$ con $U(t) = e^{\{-i\hat{H}t/\hbar\}}$, es una transformación unitaria: $UU^\dagger = \hat{I}$.

4. Medición: Al medir el observable $\hat{A}$ en el estado $|\psi\rangle$, el resultado es el autovalor a con probabilidad $p_a = \langle \psi | \Pi_a | \psi \rangle$, donde Π_a es el proyector sobre el subespacio propio asociado a a . Tras la medición, el estado colapsa a $\Pi_a |\psi\rangle / \sqrt{p_a}$. Esta relación entre el producto interior y las probabilidades recibe el nombre de regla de Born.

5. Sistemas compuestos: El espacio de Hilbert de un sistema formado por dos subsistemas A y B es el producto tensorial $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$. Un estado que no puede escribirse como $|\varphi\rangle_A \otimes |\chi\rangle_B$ se denomina estado entrelazado.

De estos postulados se desprende una restricción central para la computación cuántica: toda operación lógica útil debe ocurrir en un sistema cerrado. El tercer postulado garantiza que un sistema aislado evoluciona de forma unitaria y, por tanto, reversible. Si el sistema interactúa con el entorno deja de ser cerrado y su evolución deja de ser unitaria: la información cuántica se disipa en grados de libertad externos inaccesibles, un fenómeno conocido como decoherencia. Las puertas cuánticas que se estudian más adelante son precisamente operadores unitarios; su carácter reversible no es una elección de diseño sino una consecuencia directa del tercer postulado.

2.1.2. El qubit: unidad de información cuántica

El bit clásico puede encontrarse en uno de dos estados distinguibles, representados convencionalmente como 0 o 1. El qubit (del inglés quantum bit) es su análogo cuántico: un sistema de dos niveles cuyo espacio de estados es el espacio de Hilbert complejo bidimensional $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$ (Nielsen & Chuang, 2010).

Al medir un qubit, el aparato registra uno de dos resultados distinguibles, que se etiquetan convencionalmente 0 y 1. Los estados del qubit que producen uno de esos resultados con probabilidad 1 son los autoestados del observable de medición. Dado que todo operador hermítico tiene autoestados mutuamente ortogonales y normalizables, estos dos estados forman una base ortonormal de $\mathcal{H}$ que se denomina base computacional. Se denotan $|0\rangle$ y $|1\rangle$, con representación vectorial

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

A diferencia del bit clásico, el primer postulado de la mecánica cuántica (espacio de estados) permite que un qubit se encuentre en cualquier combinación lineal normalizada de estos estados base: al ser $\mathcal{H}$ un espacio vectorial, toda superposición de estados válidos es también un estado válido (Nielsen & Chuang, 2010):

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1. \quad (3)$$

Los coeficientes α y β se denominan amplitudes de probabilidad. Al medir el qubit en la base computacional, el resultado es 0 con probabilidad $|\alpha|^2$ y 1 con probabilidad $|\beta|^2$. La superposición no implica que el qubit sea simultáneamente 0 y 1; más bien, antes de la medición el estado no tiene un valor definido en esa base. Este carácter probabilístico es intrínseco al formalismo, no una consecuencia de ignorancia clásica.

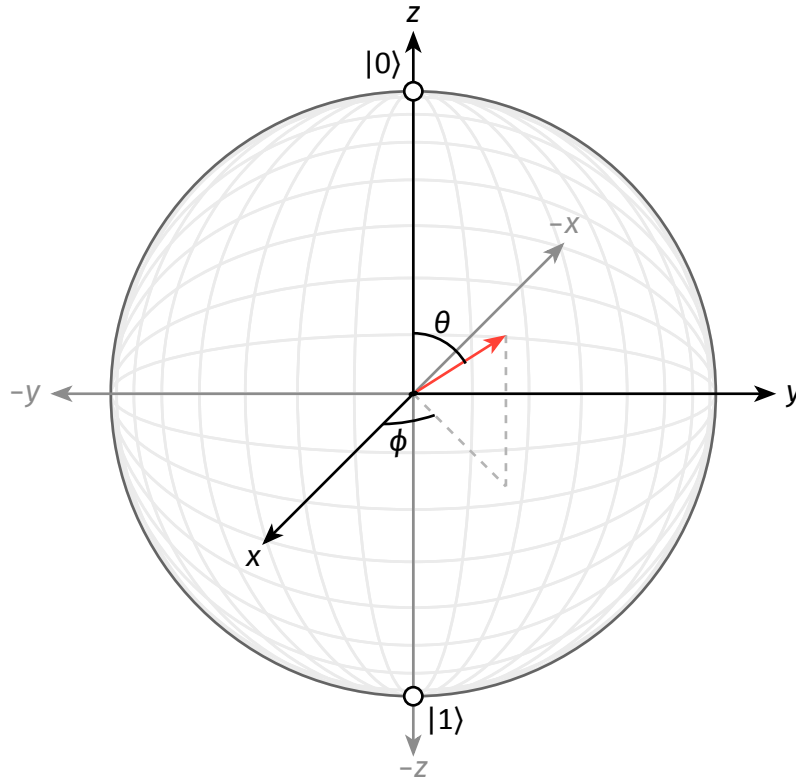
2.1.3. La esfera de Bloch

Una representación geométrica de los estados puros de un qubit es la esfera de Bloch. Como la fase global de $|\psi\rangle$ es físicamente irrelevante, podemos escribir sin pérdida de generalidad (Nielsen & Chuang, 2010):

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle, \quad \theta \in [0, \pi], \quad \varphi \in [0, 2\pi), \quad (4)$$

lo que define un punto en la superficie de una esfera unitaria mediante los ángulos polar θ y azimutal φ . El ángulo θ determina las probabilidades de medida: $\cos^2(\theta/2)$ para el resultado 0 y $\sin^2(\theta/2)$ para el resultado 1. El ángulo φ codifica la fase relativa entre los dos términos de la superposición. La Figura 1 muestra la correspondencia geométrica: el vector rojo representa un estado general con valores arbitrarios de θ y φ .

Figura 1. Esfera de Bloch. Cada estado puro de un qubit corresponde a un punto en la superficie de la esfera unitaria. Los polos norte y sur representan los estados de la base computacional. El vector rojo muestra un estado general parametrizado por los ángulos polar y azimutal descritos en el texto.



Fuente: Elaboración propia.

Los polos norte y sur corresponden a $|0\rangle$ y $|1\rangle$ respectivamente. Los seis puntos de intersección de la esfera con los ejes cartesianos tienen especial relevancia: $|\pm\rangle = (|0\rangle \pm |1\rangle)/\sqrt{2}$ sobre el eje X y $|\pm i\rangle = (|0\rangle \pm i|1\rangle)/\sqrt{2}$ sobre el eje Y son los autoestados de los operadores de Pauli $\hat{X}$ e $\hat{Y}$.

La esfera de Bloch es útil para visualizar la acción de puertas de un qubit como rotaciones: una puerta $R_{\hat{n}}(\alpha)$ de ángulo α alrededor de un eje $\hat{n}$ rota el vector de Bloch un ángulo α en torno a dicho eje.

La esfera de Bloch también permite representar estados mixtos, es decir, situaciones en las que el qubit ha interactuado con un entorno y ya no puede describirse mediante un vector de estado puro. Un estado mixto es una mezcla estadística incoherente de estados puros: $\rho = \sum_k p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k|$, con $p_k \geq 0$ y $\sum_k p_k = 1$. La diferencia con una superposición

cuántica es fundamental: en un estado puro las amplitudes tienen fase relativa definida y pueden interferir; en un estado mixto esa información de fase se ha perdido irreversiblemente hacia el entorno (Nielsen & Chuang, 2010).

Geométricamente, cada estado mixto se corresponde con un punto en el interior de la esfera. El vector de Bloch $r = (\text{tr}(\rho\hat{X}), \text{tr}(\rho\hat{Y}), \text{tr}(\rho\hat{Z}))$ tiene norma $\|r\| = 1$ para estados puros y $\|r\| < 1$ para estados mixtos. El caso extremo es el estado completamente mezclado $\rho = \hat{I}/2$, que corresponde al origen y representa la máxima ignorancia sobre el estado del qubit.

Esta representación tiene utilidad directa en computación cuántica: la decoherencia, producida por la interacción inevitable del qubit con su entorno, se manifiesta como un encogimiento del vector de Bloch hacia el centro. Cuantificar en qué medida un qubit real se aleja de la superficie de la esfera permite caracterizar la calidad del dispositivo y el impacto del ruido sobre el cómputo.

2.1.4. Sistemas de múltiples qubits

Cuando se trabaja con n qubits, el espacio de Hilbert total es el producto tensorial de los espacios individuales:

$$\mathcal{H}_n = \underbrace{\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2 \otimes \dots \otimes \mathbb{C}^2}_{n \text{ factores}} = \mathbb{C}^{2^n}. \quad (5)$$

La base computacional de $\mathcal{H}_n$ tiene 2^n vectores, etiquetados por cadenas binarias de longitud n : $\{|x\rangle\}_{x=0}^{2^n-1}$, donde la notación $|x\rangle$ con x en decimal es una abreviatura de $|b_{\{n-1\}} \dots b_1 b_0\rangle$ siendo b_j los bits de x . Un estado general de n qubits es

$$|\psi\rangle = \sum_{x=0}^{2^n-1} \alpha_x |x\rangle, \quad \sum_x |\alpha_x|^2 = 1, \quad (6)$$

con 2^n amplitudes complejas. Este crecimiento exponencial del espacio de estados con el número de qubits es la fuente de la potencia, y también de la dificultad de simulación clásica, de la computación cuántica (Nielsen & Chuang, 2010).

Un estado de dos qubits se dice separable (o producto) si puede escribirse como $|\psi\rangle = |\varphi\rangle_A \otimes |\chi\rangle_B$, con $|\varphi\rangle_A \in \mathcal{H}_A$ y $|\chi\rangle_B \in \mathcal{H}_B$ perteneciendo cada uno a su propio espacio de

Hilbert; en caso contrario se dice entrelazado. El entrelazamiento cuántico es un recurso sin análogo clásico que subyace a la ventaja de muchos algoritmos cuánticos (Preskill, 2018). El ejemplo paradigmático son los cuatro estados de Bell (Nielsen & Chuang, 2010):

$$|\Phi^\pm\rangle = \frac{|00\rangle \pm |11\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |\Psi^\pm\rangle = \frac{|01\rangle \pm |10\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (7)$$

que forman una base ortonormal de $\mathcal{H}_2$ y no pueden escribirse como producto de estados de qubit individuales.

El entrelazamiento tiene una realidad física concreta: dos partículas que han interactuado y se han entrelazado quedan correlacionadas de forma permanente aunque después se separen a cualquier distancia. El estado $|\Phi^+\rangle$ describe dos qubits que ya no poseen propiedades individuales bien definidas en la base computacional; el sistema solo puede describirse como un todo. Al medir el primer qubit y obtener 0, el estado del segundo qubit colapsa instantáneamente a $|0\rangle$, con independencia de la separación física entre ambos. Si el resultado hubiera sido 1, el segundo habría colapsado a $|1\rangle$. En ninguno de los dos casos el segundo qubit tenía un valor definido antes de la medición: la correlación no proviene de información oculta preexistente, sino de la estructura no local del estado cuántico compartido.

Esta propiedad implica que medir uno de los dos qubits proporciona información inmediata sobre el otro. El entrelazamiento actúa, por tanto, como un canal de correlaciones sin análogo clásico, y es uno de los recursos fundamentales que distinguen la computación cuántica de la clásica (Preskill, 2018).

2.1.5. Medición cuántica y valores esperados

La medición proyectiva en la base computacional es el proceso por el cual se extrae información clásica de un estado cuántico. Formalmente, cada observable $\hat{O}$ hermítico tiene una descomposición espectral $\hat{O} = \sum_\lambda \lambda \Pi_\lambda$, donde Π_λ son los proyectores sobre los subespacios propios de autovalor λ . Al medir $\hat{O}$ sobre $|\psi\rangle$, el resultado λ se obtiene con probabilidad $p_\lambda = \langle \psi | \Pi_\lambda | \psi \rangle$ y el estado colapsa a $\Pi_\lambda |\psi\rangle / \sqrt{p_\lambda}$ (Nielsen & Chuang, 2010).

El valor esperado del observable en el estado $|\psi\rangle$ es

$$\langle \hat{O} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_\lambda \lambda p_\lambda. \quad (8)$$

En la práctica, un observable de un qubit se descompone en suma de matrices de Pauli $\hat{o}_j \in \{\hat{I}, \hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}\}$, cuyo valor esperado se estima repitiendo la preparación del estado y la medición un número suficiente de veces. El error estadístico en la estimación de $\langle \hat{O} \rangle$ escala como $\sigma_O / \sqrt{N_{\text{shots}}}$, donde $\sigma_O^2 = \langle \hat{O}^2 \rangle - \langle \hat{O} \rangle^2$ y N_{shots} es el número de repeticiones (disparos).

2.1.6. Puertas cuánticas

La evolución de un sistema cuántico aislado es unitaria: el estado evoluciona según $|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle$ con $UU^\dagger = I$. Las puertas cuánticas son matrices unitarias de dimensión $2^k \times 2^k$ que actúan sobre k qubits. A diferencia de las puertas lógicas clásicas irreversibles (como la AND o la OR), las puertas cuánticas son siempre reversibles: $U^{-1} = U^\dagger$ (Nielsen & Chuang, 2010).

2.1.7. Puertas de un qubit

Las puertas fundamentales de un qubit son las matrices de Pauli:

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{Y} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{Z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

$\hat{X}$ es el análogo cuántico de la NOT clásica: $\hat{X}|0\rangle = |1\rangle$, $\hat{X}|1\rangle = |0\rangle$. $\hat{Z}$ invierte la fase del estado $|1\rangle$ sin alterar las probabilidades de medida en la base computacional.

La puerta de Hadamard crea superposiciones uniformes a partir de estados base:

$$\hat{H}_{\text{Had}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{H}_{\text{Had}}|0\rangle = |+\rangle, \quad \hat{H}_{\text{Had}}|1\rangle = |-\rangle. \quad (10)$$

Para cada eje de Pauli $P \in \{X, Y, Z\}$, la rotación de ángulo θ alrededor de dicho eje es:

$$R_P(\theta) = e^{-i\theta\hat{P}/2} = \cos\frac{\theta}{2}\hat{I} - i\sin\frac{\theta}{2}\hat{P}. \quad (11)$$

En la esfera de Bloch, $R_{P(\theta)}$ rota el vector de estado un ángulo θ en torno al eje $\hat{P}$ (Nielsen & Chuang, 2010).

2.1.8. Puertas de dos qubits y entrelazamiento

Las puertas de un qubit no pueden generar entrelazamiento: un estado producto bajo su acción sigue siendo producto. Se necesitan puertas que acoplen qubits distintos.

La puerta CNOT (Controlled-NOT) aplica $\hat{X}$ sobre el qubit objetivo si y solo si el qubit control está en el estado $|1\rangle$:

$$\text{CNOT} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

en la base ordenada $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$. Aplicar CNOT a $|+\rangle \otimes |0\rangle = (|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2} \otimes |0\rangle$ produce el estado de Bell $|\Phi^+\rangle = (|00\rangle + |11\rangle)/\sqrt{2}$, creando entrelazamiento a partir de un estado producto (Nielsen & Chuang, 2010).

La puerta CZ (Controlled-Z) aplica $\hat{Z}$ al qubit objetivo cuando el control es $|1\rangle$:

$$\text{CZ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (13)$$

CZ es simétrica respecto a los dos qubits.

2.1.9. Universalidad

Un conjunto de puertas $\mathcal{G}$ es universal si cualquier operación unitaria en $\mathcal{H}_n$ puede aproximarse con precisión arbitraria mediante un circuito compuesto únicamente por puertas de $\mathcal{G}$. Existen varios conjuntos universales; uno de los más utilizados es $\{R_Y, R_Z, \text{CNOT}\}$ (Nielsen & Chuang, 2010). En la práctica, los dispositivos cuánticos superconductores implementan conjuntos nativos específicos, por ejemplo, $\{\sqrt{X}, R_Z, \text{CZ}\}$ en los procesadores de IBM, y el compilador transpila cualquier circuito arbitrario a puertas nativas (Krantz et al., 2019).

2.1.10. Circuitos cuánticos

Un circuito cuántico es una secuencia ordenada de puertas aplicadas a un registro de n qubits, convencionalmente representada con el tiempo fluyendo de izquierda a derecha.

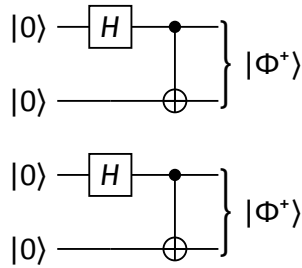
Formalmente, un circuito de L capas de puertas unitarias $U_1, U_2, \dots, U_L$ implementa la operación unitaria total

$$U = U_L \dots U_2 U_1, \quad (14)$$

que transforma el estado inicial $|\psi_0\rangle$ (habitualmente $|0\rangle^{\otimes n}$) en el estado final $|\psi\rangle = U|\psi_0\rangle$, seguido de una o más mediciones en la base computacional (Krantz et al., 2019).

La profundidad de un circuito es el número de capas de puertas que no pueden ejecutarse en paralelo (es decir, la longitud del camino más largo en el grafo de dependencias). La anchura es el número de qubits. Anchura y profundidad son independientes: un circuito puede ser ancho y poco profundo, o estrecho y profundo. La Figura 2 ilustra esta distinción: cuatro qubits (anchura 4) pero solo dos capas de puertas (profundidad 2), porque las dos puertas H y los dos CNOT se ejecutan en paralelo sobre pares disjuntos de qubits.

Figura 2. Preparación simultánea de dos pares de Bell independientes. Las puertas H sobre los qubits 0 y 2 se ejecutan en paralelo (capa 1); los dos CNOT sobre los pares (0,1) y (2,3) también se ejecutan en paralelo (capa 2). El circuito tiene anchura $n = 4$ y profundidad $d = 2$: el tiempo de ejecución equivale al de un único par de Bell, aunque se produzcan dos pares entrelazados.



Fuente: Elaboración propia.

La profundidad es la medida más relevante del coste temporal en hardware real, pues el tiempo de ejecución debe mantenerse por debajo del tiempo de coherencia del dispositivo. El número de puertas de dos qubits es otro indicador crítico, ya que estas puertas son en general más ruidosas y lentas que las de un qubit (Krantz et al., 2019).

2.1.11. Ruido y decoherencia en dispositivos reales

Los qubits físicos están inevitablemente acoplados al entorno. Este acoplamiento provoca dos fenómenos principales (Krantz et al., 2019):

- **Relajación (T_1):** El qubit decae del estado $|1\rangle$ al estado de equilibrio $|0\rangle$ en una escala de tiempo característica T_1 (tiempo de relajación de energía).
- **Desfase (T_2):** Las fases relativas entre $|0\rangle$ y $|1\rangle$ se degradan en una escala de tiempo $T_2 \leq 2T_1$ (tiempo de coherencia transversal), destruyendo la superposición sin intercambiar energía.

Además, las puertas físicas introducen errores de puerta con tasas típicas del orden de 10^{-3} por puerta de un qubit y 10^{-2} por puerta de dos qubits en los mejores dispositivos actuales de la era NISQ (Preskill, 2018). Estos errores acumulativos limitan la profundidad efectiva de los circuitos ejecutables.

2.1.12. Otros paradigmas de computación cuántica

El modelo de circuito cuántico no es el único paradigma de computación cuántica.

Computación cuántica adiabática Se basa en el teorema adiabático: si un sistema cuántico comienza en el estado fundamental de un Hamiltoniano inicial $\hat{H}_0$ sencillo y el Hamiltoniano evoluciona suficientemente despacio hacia un Hamiltoniano problema $\hat{H}_p$, el sistema permanecerá en el estado fundamental de $\hat{H}_p$ al final del proceso (Farhi et al., 2000). La «suficientemente despacio» está determinada por la brecha espectral mínima entre el estado fundamental y el primer estado excitado a lo largo de la trayectoria.

Quantum Annealing (Recocido cuántico) Es una implementación heurística del paradigma adiabático que explota el efecto túnel cuántico para escapar de mínimos locales en energy landscapes (paisajes de energía) complejos (Kadowaki & Nishimori, 1998). A diferencia de la computación adiabática estricta, el recocido cuántico no requiere que la evolución sea perfectamente adiabática. Empresas como D-Wave han construido procesadores de recocido cuántico con miles de qubits especializados en problemas

de optimización combinatoria, aunque la ventaja cuántica demostrable frente a métodos clásicos sigue siendo objeto de debate.

En este trabajo se utiliza exclusivamente el modelo de circuito cuántico, que es el paradigma sobre el que se definen los algoritmos variacionales como el VQE y el que soportan los simuladores y dispositivos de IBM utilizados en las simulaciones.

2.2. Introducción a la Química Cuántica

2.2.1. El problema de muchos cuerpos en sistemas moleculares

Una molécula puede describirse como un sistema cuántico compuesto por N electrones y M núcleos que interaccionan entre sí mediante la fuerza de Coulomb. En ausencia de campos externos, el Hamiltoniano completo del sistema en unidades atómicas ($\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) es (Helgaker et al., 2013):

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2}_{\hat{T}_N} + \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}}}_{\hat{V}_{eN}} + \underbrace{\sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{I<J}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{V}_{NN}} \quad (15)$$

donde M_I y Z_I son la masa (en unidades de la masa del electrón) y el número atómico del núcleo I ; ∇_I^2 y ∇_i^2 son los operadores laplacianos sobre las coordenadas del núcleo I y el electrón i ; y

$$r_{ij} = |r_i - r_j|, \quad r_{iI} = |r_i - R_I|, \quad R_{IJ} = |R_I - R_J| \quad (16)$$

son las distancias interelectrónica, electrón-núcleo e internuclear, respectivamente. Los cinco términos corresponden a la energía cinética nuclear $\hat{T}_N$, la energía cinética electrónica $\hat{T}_e$, la atracción electrón-núcleo $\hat{V}_{eN}$, la repulsión interelectrónica $\hat{V}_{ee}$ y la repulsión internuclear $\hat{V}_{NN}$.

La resolución exacta de la ecuación de Schrödinger estacionaria,

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R), \quad (17)$$

es computacionalmente intratable para sistemas con más de unos pocos átomos. El espacio de Hilbert del sistema crece combinatoriamente con el número de partículas: para N electrones distribuidos en K orbitales espaciales (es decir, $2K$ espín-orbitales ya que cada orbital admite dos estados de espín), la dimensión del espacio de estados accesibles es $\binom{2K}{N}$. Para una molécula como el agua con una base de tamaño moderado, esta dimensión supera fácilmente 10^{10} , haciendo que la diagonalización exacta sea completamente prohibitiva (Helgaker et al., 2013). Para hacer el problema abordable es necesario introducir aproximaciones bien fundamentadas; la primera y más importante de ellas explota la diferencia de escalas de tiempo entre el movimiento nuclear y el electrónico.

2.2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La primera simplificación fundamental es la aproximación de Born-Oppenheimer (BO), introducida por Max Born y J. Robert Oppenheimer en 1927 (Born & Oppenheimer, 1927). Esta aproximación se basa en la gran diferencia de masas entre núcleos y electrones: la masa del protón es $m_p/m_e \approx 1836$ veces mayor que la del electrón, por lo que los núcleos se mueven varios órdenes de magnitud más lentamente. Desde el punto de vista del movimiento electrónico, los núcleos pueden considerarse prácticamente estáticos.

Formalmente, se propone una separación ansatz de la función de onda total:

$$\Psi(r, R) \approx \Phi_{\text{elec}}(r; R) \chi_{\text{nuc}}(R), \quad (18)$$

donde $\Phi_{\text{elec}}(r; R)$ es la función de onda electrónica que depende paramétricamente de las posiciones nucleares R , no dinámicamente, y $\chi_{\text{nuc}}(R)$ describe el movimiento nuclear. Al sustituir este ansatz en la ecuación de Schrödinger completa y despreciar los términos de acoplamiento no-adiabático $\langle \Phi_{\text{elec}} | \nabla_I | \Phi_{\text{elec}} \rangle$ (que son pequeños en proporción a m_e/M_I), se obtiene la ecuación de Schrödinger electrónica:

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}}(r; R) = E_{\text{elec}}(R) \Phi_{\text{elec}}(r; R), \quad (19)$$

con el Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_{\text{elec}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^M \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + V_{NN}(R). \quad (20)$$

El término de repulsión internuclear $V_{NN}(R) = \sum_{I < J} Z_I Z_J / R_{IJ}$ es una constante para una geometría nuclear fija y solo desplaza el origen de energías; suele incluirse en $\hat{H}_{\text{elec}}$ por conveniencia. La energía total del sistema para una geometría R dada es entonces

$$E_{\text{total}}(R) = E_{\text{elec}}(R) + V_{NN}(R). \quad (21)$$

La función $E_{\text{total}}(R)$ define la superficie de energía potencial (PES), que rige el movimiento nuclear y determina geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales, caminos de reacción y propiedades espectroscópicas (Szabo & Ostlund, 2012). Con el Hamiltoniano electrónico así definido, el siguiente reto es construir un espacio de funciones de onda que respete la naturaleza cuántica de los electrones antes de poder plantear cualquier método de resolución aproximado.

2.2.3. Antisimetría y determinantes de Slater

Antes de abordar métodos aproximados para resolver $\hat{H}_{\text{elec}}$, es necesario incorporar la naturaleza fermiónica de los electrones. El principio de antisimetría (consecuencia del principio de exclusión de Pauli) establece que la función de onda electrónica debe ser antisimétrica bajo el intercambio de las coordenadas espín-espaciales de cualquier par de electrones:

$$\Phi_{\text{elec}}(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi_{\text{elec}}(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N), \quad (22)$$

donde $x_i = (r_i, \sigma_i)$ agrupa las coordenadas espaciales y de espín del electrón i . Dos electrones con el mismo conjunto de números cuánticos tienen $x_i = x_j$, y la antisimetría implica $\Phi = -\Phi = 0$, reproduciendo el principio de exclusión de Pauli: no puede haber dos electrones en el mismo estado cuántico.

La herramienta canónica para construir funciones de onda antisimétricas son los determinantes de Slater (Slater, 1929). Dado un conjunto de N espín-orbitales ortonormales $\{\chi_{k(x)}\}_{k=1}^N$, productos de un orbital espacial $\psi_{k(r)}$ por una función de espín $\alpha(\sigma)$ o $\beta(\sigma)$, el determinante de Slater asociado es:

$$\Phi_{SD}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{pmatrix}. \quad (23)$$

El prefactor $1/\sqrt{N!}$ garantiza la normalización. La antisimetría se satisface automáticamente porque el intercambio de dos electrones equivale a intercambiar dos filas del determinante, lo que invierte su signo. Si dos electrones ocupan el mismo espín-orbital (dos columnas iguales), el determinante se anula.

Para una base de $2K$ espín-orbitales, la función de onda de interacción de configuraciones completa (FCI) se expresa como superposición de todos los determinantes posibles:

$$\Phi_{FCI} = c_0 \Phi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \Phi_a^r + \sum_{a<b, r<s} c_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \dots \quad (24)$$

donde Φ_0 es el determinante de referencia, y los demás términos representan excitaciones sencillas, dobles, etc., de orbitales ocupados ($a, b, \dots$) a orbitales virtuales ($r, s, \dots$). La dimensión del espacio FCI, $\binom{2K}{N}$, crece factorialmente con el tamaño del sistema y solo es abordable para moléculas muy pequeñas (Helgaker et al., 2013). El determinante de Slater es, por tanto, el bloque de construcción fundamental de toda la química cuántica computacional: sobre él se levanta el método más básico de resolución del problema electrónico, el método de Hartree-Fock.

2.2.4. El método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock (HF) aproxima la función de onda exacta por un único determinante de Slater Φ_{SD} y determina los espín-orbitales que minimizan la energía total. Desde un punto de vista físico, esto equivale a asumir que cada electrón se mueve en un potencial efectivo promedio generado por los demás electrones, en lugar de considerar todas las interacciones instantáneas entre ellos (Szabo & Ostlund, 2012). Por el principio variacional, la energía de cualquier función de prueba normalizada es siempre mayor o igual que la energía del estado fundamental exacto:

$$E_{\text{HF}} = \min_{\{\chi_k\}} \langle \Phi_{\text{SD}} | \hat{H}_{\text{elec}} | \Phi_{\text{SD}} \rangle \geq E_0. \quad (25)$$

Usando las reglas de Slater-Condon para evaluar elementos de matriz entre determinantes, la energía HF se expresa en términos de integrales de uno y dos electrones (Szabo & Ostlund, 2012):

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{\text{NN}}, \quad (26)$$

donde:

$$\begin{aligned} h_{ii} &= \int \chi_i^*(\mathbf{x}) \hat{h}(\mathbf{x}) \chi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \\ J_{ij} &= \iint \frac{|\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \\ K_{ij} &= \iint \frac{\chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned} \quad (27)$$

con $\hat{h}(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_l Z_l/r_l$ el hamiltoniano monoeléctrico. La integral de Coulomb J_{ij} representa la repulsión electrostática clásica entre la densidad de carga de los electrones i y j . La integral de intercambio K_{ij} no tiene análogo clásico y es consecuencia directa de la antisimetría de la función de onda. Es importante resaltar que $K_{ij} \geq 0$, lo que implica que el intercambio estabiliza el sistema. La minimización de esta energía respecto a los espín-orbitales conduce a un sistema de ecuaciones de autovalores cuya formulación precisa requiere introducir el operador central del método: el operador de Fock.

2.2.5. El operador de Fock y las ecuaciones HF

La condición de mínimo variacional, obtenida imponiendo que la variación de E_{HF} sea nula bajo variaciones unitarias de los espín-orbitales sujetas a la restricción de ortonormalidad, conduce a las ecuaciones de Hartree-Fock (Szabo & Ostlund, 2012):

$$\hat{F}(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_1), \quad (28)$$

donde $\hat{F}$ es el operador de Fock:

$$\hat{F}(x_1) = \hat{h}(x_1) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_{j(x_1)} - \hat{K}_{j(x_1)}]. \quad (29)$$

Los operadores de Coulomb e intercambio actúan sobre un espín-orbital χ_i como

$$\begin{aligned} \hat{J}_{j(x_1)}\chi_{i(x_1)} &= \left[\int \frac{|\chi_{j(x_2)}|^2}{r_{12}} dx_2 \right] \chi_{i(x_1)}, \\ \hat{K}_{j(x_1)}\chi_{i(x_1)} &= \left[\int \frac{\chi_j^*(x_2)\chi_{i(x_2)}}{r_{12}} dx_2 \right] \chi_{j(x_1)}. \end{aligned} \quad (30)$$

Las ecuaciones HF son no lineales ya que el operador de Fock $\hat{F}$ depende de los propios espín-orbitales ocupados $\{\chi_j\}$ a través de los operadores $\hat{J}_j$ y $\hat{K}_j$. Por ello deben resolverse iterativamente mediante el método del campo autoconsistente (SCF) (Szabo & Ostlund, 2012):

1. Se elige una suposición inicial de los orbitales (habitualmente, orbitales de un hamiltoniano de núcleo $\hat{h}$).
2. Se construye el operador de Fock con los orbitales actuales.
3. Se diagonaliza $\hat{F}$ para obtener nuevos orbitales y energías orbitales $\{\chi_j^{\text{nuevo}}, \varepsilon_j\}$.
4. Se repiten los pasos 2 y 3 hasta que la energía y los orbitales convergen por debajo de un umbral predefinido.

La energía ε_i de los orbitales tiene una interpretación física a través del teorema de Koopmans: $-\varepsilon_i$ aproxima la energía de ionización (o la afinidad electrónica, para orbitales virtuales) del orbital i , despreciando la relajación orbital tras la ionización (Szabo & Ostlund, 2012).

Una segunda propiedad relevante del estado de Hartree-Fock es el teorema de Brillouin: los elementos de matriz del hamiltoniano entre el determinante HF y cualquier determinante monoexcitado $|\Phi_i^a\rangle$ (un electrón promovido de un orbital ocupado i a uno virtual a) se anulan, $\langle \text{HF} | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = 0$, como consecuencia de que el estado HF es estacionario frente a rotaciones orbitales ocupado-virtual (Helgaker et al., 2013; Szabo & Ostlund, 2012). Las monoexcitaciones no acoplan por tanto en primer orden con la referencia, y su contribución a la correlación electrónica aparece únicamente a través de las excitaciones dobles.

Las ecuaciones HF proporcionan los espín-orbitales óptimos en principio, pero para resolverlas numéricamente es imprescindible discretizar el problema, esto es, representar los orbitales moleculares en una base finita de funciones conocidas.

2.2.6. Ecuaciones de Roothaan-Hall y conjuntos de base

En la práctica, los orbitales moleculares se expanden en un conjunto finito de K funciones de base $\{\varphi_{\mu(r)}\}$ centradas en los núcleos (expansión LCAO, linear combination of atomic orbitals):

$$\psi_{i(r)} = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \varphi_{\mu(r)}. \quad (31)$$

Sustituyendo en las ecuaciones de HF se obtienen las ecuaciones de Roothaan-Hall (Roothaan, 1951) en forma matricial:

$$FC = SC\varepsilon, \quad (32)$$

donde:

- F es la *matriz de Fock* con elementos $F_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \hat{F} | \varphi_{\nu} \rangle$,
- C es la matriz $K \times K$ de coeficientes LCAO,
- S es la matriz de solapamiento con $S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle$,
- $\varepsilon = \text{diag}(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_K)$ es la matriz de energías orbitales.

Esta ecuación generalizada de valores propios se transforma en un problema de autovalores estándar mediante la ortonormalización de la base (descomposición de Löwdin): $F'C' = C'\varepsilon$, con $F' = S^{-\frac{1}{2}}FS^{-\frac{1}{2}}$ (Szabo & Ostlund, 2012).

Los conjuntos de base más utilizados son las funciones gaussianas (GTO, Gaussian-type orbitals), cuya eficiencia en el cálculo de integrales de cuatro centros supera ampliamente a las funciones de tipo Slater (STO). El conjunto de base mínima STO-3G (Hehre et al., 1969) aproxima cada orbital atómico de tipo Slater mediante una contracción de tres gaussianas primitivas:

$$\varphi_{\mu}^{\text{STO-3G}}(r) = \sum_{k=1}^3 d_{\mu k} G(r - A; \alpha_{\mu k}), \quad (33)$$

donde $G(r; \alpha) = (2\alpha/\pi)^{\frac{3}{4}} \exp(-\alpha |r|^2)$ es una gaussiana primitiva y los coeficientes de contracción $d_{\mu k}$ y exponentes $\alpha_{\mu k}$ están optimizados para reproducir las funciones de onda atómicas HF. Aunque STO-3G es el conjunto mínimo y menos preciso, es computacionalmente eficiente y se utiliza habitualmente en simulaciones exploratorias o como punto de partida para cálculos más elaborados (Jensen, 2017). Con esto queda completamente especificado el método HF: a partir de una geometría molecular y una elección de base, las ecuaciones de Roothaan-Hall se resuelven iterativamente mediante el procedimiento SCF. Sin embargo, la solución obtenida describe solo parcialmente la física del sistema, lo que lleva a preguntarse hasta qué punto el determinante de Slater es una aproximación suficiente.

Entre los métodos post-Hartree-Fock, el de referencia en este trabajo es la Interacción de Configuraciones Completa (FCI, de las siglas en inglés, Full Configuration Interaction), que expande la función de onda como combinación lineal de todos los determinantes de Slater posibles dentro de la base elegida. Su energía es la solución exacta del hamiltoniano electrónico en esa base y se usa como referencia para cuantificar el error de los métodos aproximados (Szabo & Ostlund, 2012).

La energía de correlación se clasifica habitualmente en dos componentes. La correlación dinámica surge de la repulsión de corto alcance entre electrones y puede recuperarse perturbativamente (por ejemplo, con MP2 o CCSD). La correlación estática o multiconfiguracional aparece cuando el estado fundamental no puede describirse adecuadamente con un único determinante de Slater, sino que requiere varios determinantes con pesos comparables. Esto es característico de moléculas con enlaces múltiples, estados excitados o geometrías de disociación (Helgaker et al., 2013).

Para gestionar el coste computacional del FCI manteniendo la capacidad de describir correlación estática, se utiliza el espacio activo completo (CAS, de las siglas en inglés, Complete Active Space) (Roos et al., 1980). La notación $\text{CAS}(N_e, N_{\text{orb}})$ indica que se realiza un FCI exacto sobre N_e electrones distribuidos en N_{orb} orbitales activos, congelando el resto. En este trabajo se emplean espacios activos de entre 2 y 12 orbitales según la molécula (Roos et al., 1980).

2.3. Mapeo del Hamiltoniano a cúbits

El Hamiltoniano electrónico obtenido a través de la aproximación de Born-Oppenheimer, junto con los métodos de estructura electrónica descritos en la sección anterior, proporciona una descripción precisa del sistema molecular. Sin embargo, para poder ejecutar cálculos de estructura electrónica en un computador cuántico es necesario reformular ese Hamiltoniano en un lenguaje compatible con los grados de libertad de los cúbits. Este proceso requiere dos pasos conceptualmente distintos: primero, reescribir el Hamiltoniano en el formalismo de la segunda cuantización, que trabaja explícitamente con el espacio de Fock de los electrones; y segundo, mapear los operadores fermiónicos resultantes a operadores de Pauli que actúan sobre cúbits.

2.3.1. Segunda cuantización del Hamiltoniano electrónico

En la formulación de primera cuantización vista anteriormente, la función de onda electrónica es un objeto antisimétrico de $3N$ coordenadas continuas cuya antisimetría hay que imponer explícitamente. La segunda cuantización ofrece una representación alternativa en la que la antisimetría queda codificada en el álgebra de los propios operadores, lo que simplifica enormemente la construcción de la teoría y su implementación computacional (Helgaker et al., 2013).

El punto de partida es el espacio de Fock $\mathcal{F}$, definido como la suma directa de espacios de Hilbert con número de partículas variable:

$$\mathcal{F} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \dots \quad (34)$$

donde $\mathcal{H}_n$ es el espacio antisimétrico de n electrones. Una base conveniente es la base de número de ocupación: dado un conjunto ordenado de $2K$ espín-orbitales $\{\chi_p\}_{p=1}^{2K}$, cada estado base se etiqueta por un vector de ocupaciones $n = (n_1, n_2, \dots, n_{2K})$ con $n_p \in \{0, 1\}$:

$$|n\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_{2K}\rangle, \quad n_p \in \{0, 1\}. \quad (35)$$

Sobre este espacio se definen los operadores de creación $a_p^\dagger$ y aniquilación a_p , que respectivamente añaden o eliminan un electrón en el espín-orbital χ_p :

$$\begin{aligned} a_p^\dagger |n_1, \dots, 0_p, \dots\rangle &= (-1)^{S_p} |n_1, \dots, 1_p, \dots\rangle, \\ a_p |n_1, \dots, 1_p, \dots\rangle &= (-1)^{S_p} |n_1, \dots, 0_p, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (36)$$

donde $S_p = \sum_{q < p} n_q$ es la fase de Jordan-Wigner, que cuenta el número de espín-orbitales ocupados con índice inferior a p y garantiza la antisimetría mediante el signo $(-1)^{S_p}$. Si el espín-orbital destino ya está ocupado ($n_p = 1$) para $a_p^\dagger$, o vacío ($n_p = 0$) para a_p , el resultado es el estado nulo. Estas definiciones imponen las relaciones de anticonmutación canónicas (CAR):

$$\begin{aligned} \{a_p, a_q^\dagger\} &\equiv a_p a_q^\dagger + a_q^\dagger a_p = \delta_{pq}, \\ \{a_p, a_q\} &= \{a_p^\dagger, a_q^\dagger\} = 0, \end{aligned} \quad (37)$$

de las cuales se puede deducir que $a_p^2 = (a_p^\dagger)^2 = 0$, expresión algebraica del principio de exclusión de Pauli. El operador de número de ocupación del orbital p es $\hat{n}_p = a_p^\dagger a_p$, con autovalores 0 y 1.

Mediante la teoría de cambio de representación, el Hamiltoniano electrónico puede reescribirse en segunda cuantización como (Szabo & Ostlund, 2012):

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \sum_{p,q} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} g_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_r a_s + V_{NN}, \quad (38)$$

donde las integrales de un electrón h_{pq} y de dos electrones g_{pqrs} (en notación de químico) son exactamente las que aparecen en el método de HF:

$$\begin{aligned} h_{pq} &= \int \chi_p^*(x) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_l \frac{Z_l}{r_l} \right] \chi_q(x) dx, \\ g_{pqrs} &= \int \int \frac{\chi_p^*(x_1) \chi_q^*(x_2) \chi_r(x_2) \chi_s(x_1)}{r_{12}} dx_1 dx_2. \end{aligned} \quad (39)$$

Nótese que los índices en g_{pqrs} respetan el ordenamiento $a_p^\dagger a_q^\dagger a_r a_s$ (dos creaciones seguidas de dos aniquilaciones), lo que garantiza la antisimetría del término de dos cuerpos. Este Hamiltoniano es exactamente equivalente al Hamiltoniano de primera cuantización dentro del espacio de Fock generado por la base $\{\chi_p\}$ (Cao et al., 2019).

Una vez obtenida esta representación, las integrales h_{pq} y g_{pqrs} se calculan clásicamente, por ejemplo, mediante un cálculo Hartree-Fock preliminar con PySCF, y el resultado es una descripción compacta del Hamiltoniano como un operador algebraico sobre el espacio de Fock. El siguiente paso es traducir los operadores fermiónicos $a_p^\dagger$ y a_p en operadores que puedan implementarse sobre los cúbits de un computador cuántico.

2.3.2. Transformación de Jordan-Wigner

La dificultad fundamental a la hora de mapear operadores fermiónicos a operadores sobre cúbits es la discrepancia entre las álgebras subyacentes: los operadores de Pauli X , Y , Z de un cúbit conmutan cuando actúan sobre cúbits distintos, mientras que los operadores fermiónicos anticonmutan. Una solución, propuesta por Pascual Jordan y Eugene Wigner en 1928 (Jordan & Wigner, 1928), es codificar la fase no-local $(-1)^{\sum_{p=0}^{p-1} n_p}$ explícitamente mediante una cadena de operadores Z sobre los qubits de menor índice.

Identificando el p -ésimo espín-orbital con el p -ésimo cúbit (de modo que $n_p = 0$ corresponde a $|0\rangle$ y $n_p = 1$ a $|1\rangle$), la transformación de Jordan-Wigner (JW) define:

$$\begin{aligned} a_p^\dagger &\mapsto \left(Z_0 \otimes Z_1 \otimes \dots \otimes Z_{p-1} \right) \otimes \frac{X_p - iY_p}{2}, \\ a_p &\mapsto \left(Z_0 \otimes Z_1 \otimes \dots \otimes Z_{p-1} \right) \otimes \frac{X_p + iY_p}{2}, \end{aligned} \quad (40)$$

donde los operadores de Pauli X_p , Y_p , Z_p actúan sobre el p -ésimo cúbit y la identidad I actúa sobre todos los demás. El operador de número adopta la forma especialmente simple:

$$\hat{n}_p = a_p^\dagger a_p \mapsto \frac{I - Z_p}{2}, \quad (41)$$

cuyo espectro $\{0, 1\}$ coincide con los autovalores del operador de número fermiónico. Se puede verificar que la transformación JW preserva las relaciones de anticonmutación canónicas (CAR): para cualquier par $p \neq q$,

$$\{a_p^{JW}, (a_q^\dagger)^{JW}\} = \delta_{pq} \cdot I^{\otimes n}, \quad \{a_p^{JW}, a_q^{JW}\} = 0, \quad (42)$$

donde $I^{\otimes n}$ es el operador identidad sobre los n cúbits (Cao et al., 2019).

Sustituyendo las expresiones JW en el Hamiltoniano de segunda cuantización se obtiene, tras álgebra directa, una suma de productos tensoriales de matrices de Pauli (cadenas de Pauli). El coste de la transformación JW es que cada operador $a_p^\dagger$ o a_p genera una cadena de Pauli de longitud $O(p)$: en el peor caso, el número de términos de Pauli en el Hamiltoniano crece como $O(N^4)$ y la longitud máxima de las cadenas es $O(N)$, lo que puede resultar costoso para sistemas grandes (McArdle et al., 2020).

2.3.3. Transformación de Bravyi-Kitaev

La transformación de Bravyi-Kitaev (BK) (Bravyi & Kitaev, 2002), desarrollada posteriormente con el objetivo de reducir la longitud de las cadenas de Pauli, utiliza una codificación diferente de los números de ocupación. En lugar de almacenar directamente las ocupaciones n_p en los cúbits (como hace JW), BK emplea una estructura de árbol binario que almacena simultáneamente información sobre ocupaciones individuales y sumas parciales de paridades.

De forma esquemática, en la transformación BK se distinguen tres conjuntos de cúbits para cada espín-orbital p (Seeley et al., 2012):

- Conjunto de actualización $U(p)$: cúbits que deben actualizarse al crear o aniquilar un electrón en el orbital p ; tiene tamaño $O(\log N)$.
- Conjunto de paridad $P(p)$: cúbits que almacenan la paridad del número de electrones en determinados rangos; también $O(\log N)$.
- Conjunto de ocupación $R(p)$: cúbits que registran ocupaciones individuales para garantizar las relaciones de anticonmutación; de tamaño $O(\log N)$.

La longitud de las cadenas de Pauli generadas por BK escala como $O(\log N)$ en lugar del $O(N)$ de JW, lo que puede reducir significativamente el número de puertas necesarias para implementar el Hamiltoniano en un circuito cuántico. Como contrapartida, el significado físico de los estados en la base BK es menos intuitivo que en la base de número de ocupación de JW.

En la práctica, para sistemas pequeños como los estudiados en este trabajo (H₂, LiH), la diferencia entre JW y BK es marginal, y la transformación de Jordan-Wigner se prefiere

por su simplicidad conceptual. Para sistemas más grandes, la reducción de profundidad de circuito ofrecida por BK puede ser determinante.

2.3.4. Descomposición en cadenas de Pauli y cálculo de valores esperados

Independientemente de la transformación empleada (JW o BK), el resultado final es un Hamiltoniano expresado como una combinación lineal de cadenas de Pauli $\hat{P}_k \in \{I, X, Y, Z\}^{\otimes n}$:

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^M c_k \hat{P}_k, \quad c_k \in \mathbb{R}, \quad (43)$$

donde n es el número de cúbits, M es el número de términos no nulos y los coeficientes c_k son reales porque $\hat{H}$ es hermítico. En principio, el número máximo de cadenas de Pauli distintas sobre n cúbits es 4^n (debido a los cuatro operadores posibles), pero en la práctica la estructura dispersa del Hamiltoniano molecular hace que el número de términos no nulos crezca como $O(N^4)$ con el número de orbitales N (Cao et al., 2019).

Esta descomposición es fundamental porque cada cadena de Pauli $\hat{P}_k$ es un operador medible directamente en un circuito cuántico. El valor esperado del Hamiltoniano se calcula mediante linealidad:

$$\langle \hat{H} \rangle_\psi = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{k=1}^M c_k \langle \Psi | \hat{P}_k | \Psi \rangle = \sum_{k=1}^M c_k \langle \hat{P}_k \rangle. \quad (44)$$

Para medir $\langle \hat{P}_k \rangle$ experimentalmente se rota el estado $|\Psi\rangle$ al base de autovectores de $\hat{P}_k$ mediante puertas de un cúbit: una puerta de Hadamard H para los factores X_j , y una rotación $S^\dagger H$ para los factores Y_j ; los factores Z_j e I_j no requieren rotación (Nielsen & Chuang, 2010). Tras estas rotaciones, se mide en la base computacional y se registra el resultado $m_j \in \{0, 1\}$ de cada cúbit. El valor esperado de la cadena se estima como:

$$\langle \hat{P}_k \rangle \approx \frac{1}{S} \sum_{s=1}^S \prod_{j: P_k^{(j)} \neq I} (-1)^{m_j^{(s)}}, \quad (45)$$

donde S es el número de muestras (disparos) y $P_k^{(j)}$ denota el factor de Pauli en el cúbit j . Dado que cada medición devuelve ± 1 , la varianza de cada estimador está acotada por $\frac{1}{S}$, y el error estadístico en la energía total satisface:

$$\text{Var}[\langle \hat{H} \rangle] \leq \frac{1}{S} \sum_{k=1}^M c_k^2. \quad (46)$$

Para alcanzar una precisión ε en la estimación de la energía se necesitan al menos $S \sim \frac{\sum_k c_k^2}{\varepsilon^2}$ mediciones, lo que implica que el coste de medición escala con la norma del Hamiltoniano y con el inverso cuadrado de la precisión requerida (McArdle et al., 2020). Con el Hamiltoniano expresado de esta forma, todos los ingredientes están en su lugar para formular el algoritmo de resolución propiamente dicho.

2.4. El algoritmo VQE

El Variational Quantum Eigensolver (VQE), propuesto originalmente por Peruzzo et al. en 2014 (Peruzzo et al., 2014), es un algoritmo híbrido cuántico-clásico diseñado para estimar la energía del estado fundamental de un Hamiltoniano dado. Su idea central es combinar la capacidad de los dispositivos cuánticos para preparar y medir estados cuánticos entrelazados con la eficiencia de los optimizadores clásicos para ajustar parámetros continuos. El Hamiltoniano expresado como $\sum_k c_k \hat{P}_k$ proporciona la función objetivo que el VQE minimiza.

2.4.1. Fundamento variacional

El VQE se sustenta sobre el principio variacional de la mecánica cuántica: para cualquier estado normalizado $|\Psi\rangle$ y cualquier Hamiltoniano $\hat{H}$ con energía del estado fundamental E_0 ,

$$E(\theta) \equiv \langle \Psi(\theta) | \hat{H} | \Psi(\theta) \rangle \geq E_0, \quad (47)$$

con igualdad si y solo si $|\Psi(\theta)\rangle$ es el estado fundamental de $\hat{H}$. Aquí $\theta = (\theta_1, \dots, \theta_d) \in \mathbb{R}^d$ es un vector de parámetros continuos que controlan el estado preparado por el circuito cuántico (el ansatz). El problema de encontrar la energía del estado fundamental se convierte así en el problema de optimización continua:

$$\theta^* = \arg \min_{\theta \in \mathbb{R}^d} E(\theta). \quad (48)$$

Dado que $E(\theta)$ es una suma de valores esperados de operadores de Pauli (todos medibles en el hardware cuántico), la evaluación de la función objetivo requiere solo mediciones

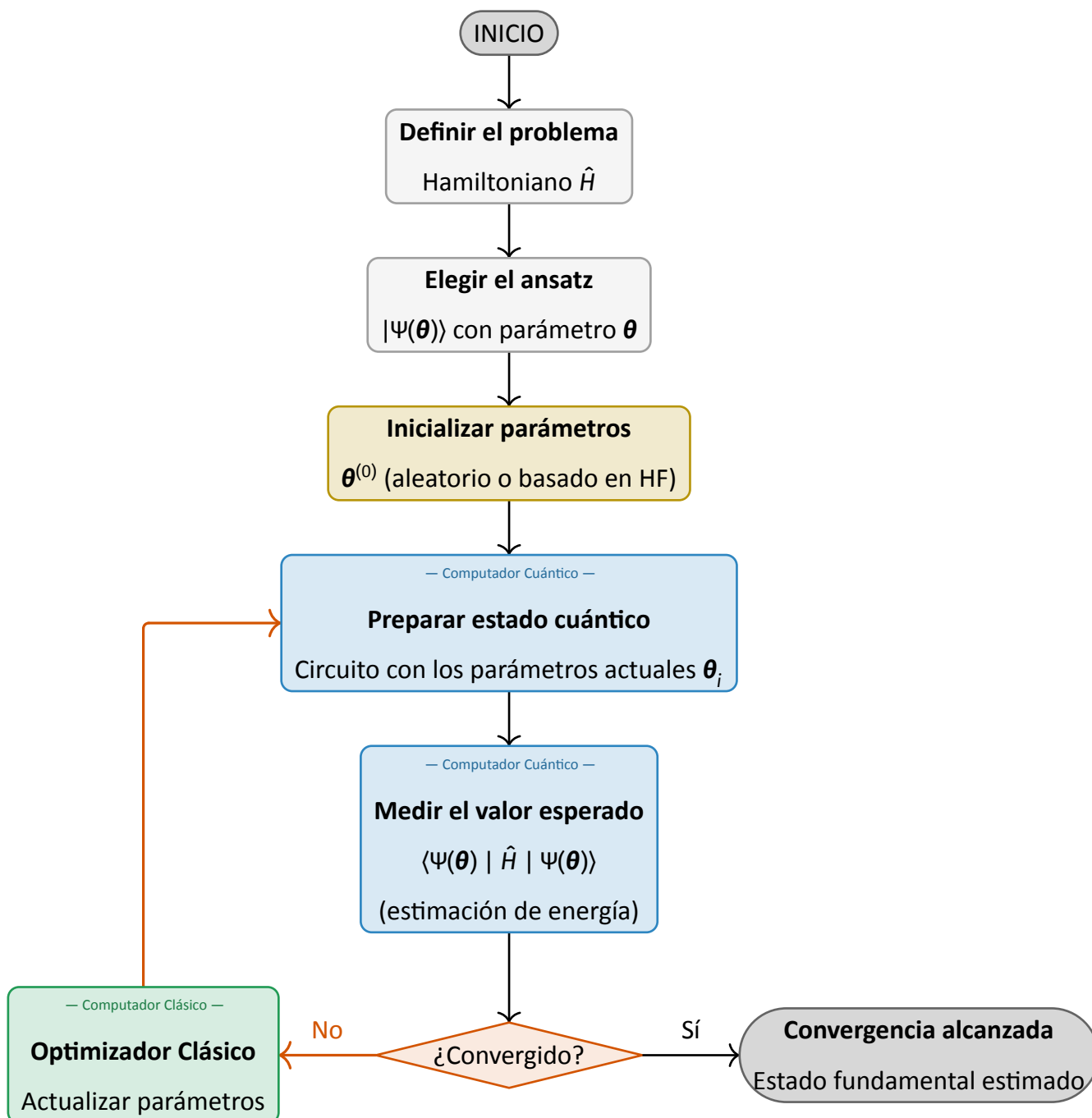
cuánticas. La optimización propiamente dicha, sin embargo, se lleva a cabo mediante un algoritmo clásico que actualiza iterativamente θ en respuesta a las evaluaciones de E (Peruzzo et al., 2014).

2.4.2. El ciclo de optimización cuántico-clásico

El algoritmo VQE opera mediante un bucle iterativo que alterna computación cuántica y clásica (véase Figura 3):

1. Inicialización: Se elige un punto inicial $\theta^{(0)}$, habitualmente cercano a los parámetros del estado de Hartree-Fock, y se selecciona el ansatz $U(\theta)$.
2. Preparación del estado: El procesador cuántico prepara el estado ansatz $|\Psi(\theta^{(k)})\rangle = U(\theta^{(k)}) |0\rangle^{\otimes n}$, donde $|0\rangle^{\otimes n}$ es el estado base del registro de cúbits y $U(\theta)$ es el circuito cuántico parametrizado.
3. Estimación de la energía: Se miden los valores esperados $\langle \hat{P}_j \rangle$ de cada cadena de Pauli del Hamiltoniano, y se estima la energía $E(\theta^{(k)}) = \sum_j c_j \langle \hat{P}_j \rangle$ mediante S repeticiones del circuito para cada término.
4. Actualización clásica: El optimizador clásico evalúa $E(\theta^{(k)})$ (y eventualmente su gradiente $\nabla_{\theta} E$) y propone un nuevo conjunto de parámetros $\theta^{(k+1)}$.
5. Criterio de convergencia: Se repiten los pasos 2–4 hasta que $|E(\theta^{(k+1)}) - E(\theta^{(k)})| < \varepsilon$ o hasta que el gradiente $\|\nabla E\| < \varepsilon$ para un umbral ε predefinido.

Figura 3. Ciclo de optimización del VQE. El procesador cuántico prepara el estado ansatz y estima $\langle \hat{H} \rangle$; el optimizador clásico actualiza θ hasta alcanzar la convergencia.



Fuente: Elaboración Propia.

La energía obtenida en la convergencia, $E^* = E(\theta^*)$, es una cota superior a la energía del estado fundamental. La calidad de la aproximación depende de la flexibilidad del ansatz para representar el estado fundamental, como se discute en la sección siguiente.

2.4.3. Estimación de valores esperados mediante medición

La estimación de $\langle \hat{H} \rangle$ a partir de mediciones finitas introduce necesariamente errores estadísticos que deben gestionarse cuidadosamente. Para un Hamiltoniano con M términos de Pauli y coeficientes c_k , la varianza del estimador de la energía cuando se destinan S_k disparos al término k -ésimo es:

$$\text{Var}[\langle \hat{H} \rangle] = \sum_{k=1}^M \frac{c_k^2}{S_k} (1 - \langle \hat{P}_k \rangle^2). \quad (49)$$

Dado que $|\langle \hat{P}_k \rangle| \leq 1$, la varianza está acotada por $\sum_k \frac{c_k^2}{S_k}$. La distribución óptima del presupuesto total de disparos $S = \sum_k S_k$ que minimiza la varianza asigna (McClean et al., 2016):

$$S_k \propto |c_k|, \quad (50)$$

lo que concentra los disparos en los términos con mayor coeficiente. Con esta estrategia, el número total de disparos necesario para una precisión ϵ escala como $S \sim \frac{(\sum_k |c_k|)^2}{\epsilon^2}$, conocido como el costo de medición del Hamiltoniano.

En dispositivos reales, además del error estadístico hay que considerar el ruido del hardware: errores en las puertas cuánticas, decoherencia durante el circuito y errores de lectura. Estos errores sistemáticos pueden sesgar la estimación de E y son una limitación fundamental de los dispositivos actuales de la era NISQ (Cao et al., 2019).

2.4.4. Optimizadores clásicos

La eficiencia y robustez del VQE depende en gran medida de la elección del optimizador clásico. Dado que la función objetivo $E(\theta)$ se evalúa mediante mediciones cuánticas ruidosas, los optimizadores deben ser capaces de tolerar ruido estocástico en la función objetivo y, en muchos casos, no pueden acceder a gradientes exactos de manera directa. A continuación se describen los métodos más relevantes.

2.4.5. COBYLA

El método COBYLA (Constrained Optimization By Linear Approximation) (Powell, 1994) es un algoritmo libre de gradiente que construye iterativamente modelos lineales de la

función objetivo y las restricciones a partir de evaluaciones de la función en un politopo simplex de $d + 1$ puntos. En cada iteración se resuelve un subproblema de programación lineal para determinar el siguiente punto de evaluación. COBYLA no requiere evaluaciones del gradiente, lo que lo hace adecuado para funciones objetivo ruidosas como las obtenidas mediante mediciones cuánticas con un número finito de disparos. Su principal limitación es el escalado con el número de parámetros: el número de evaluaciones de la función objetivo crece como $O(d^2)$ por iteración (Powell, 1994).

2.4.6. Regla de desplazamiento de parámetros

Cuando el circuito cuántico está compuesto por puertas de la forma $U_{k(\theta_k)} = \exp(-i\theta_k \hat{P}_k/2)$, donde $\hat{P}_k$ es una cadena de Pauli con autovalores ± 1 , el gradiente de la energía puede calcularse exactamente en hardware cuántico mediante la regla de desplazamiento de parámetros (Mitarai et al., 2018; Schuld et al., 2019):

$$\frac{\partial E}{\partial \theta_k} = \frac{1}{2} \left[E\left(\dots, \theta_k + \frac{\pi}{2}, \dots\right) - E\left(\dots, \theta_k - \frac{\pi}{2}, \dots\right) \right]. \quad (51)$$

Esta identidad, que no es una aproximación de diferencias finitas sino un resultado exacto derivado del espectro de $\hat{P}_k$, requiere solo dos evaluaciones del circuito por parámetro. Dado que cada evaluación implica S disparos, el costo total del gradiente es $2d \cdot S$ disparos por iteración. La regla de desplazamiento de parámetros convierte VQE en un algoritmo de gradiente propiamente dicho, y es la base de las variantes más eficientes de VQE (McArdle et al., 2020).

2.4.7. SPSA

El método SPSA (Simultaneous Perturbation Stochastic Approximation) (Spall, 1992) estima el gradiente de la función objetivo perturbando todos los parámetros simultáneamente en una dirección aleatoria, en lugar de perturbar uno a la vez. En la iteración k -ésima se genera un vector aleatorio $\Delta_k \in \{-1, +1\}^d$ con componentes independientes de Bernoulli y se construye el estimador del gradiente:

$$\hat{g}_{k(\theta^{(k)})} = \frac{E(\theta^{(k)} + c_k \Delta_k) - E(\theta^{(k)} - c_k \Delta_k)}{2c_k} \Delta_k^{\circ-1}, \quad (52)$$

donde $\Delta_k^{\circ-1}$ denota la inversión componente a componente y c_k es una secuencia de tamaños de perturbación decrecientes. La actualización de parámetros es $\theta^{(k+1)} = \theta^{(k)} - a_k \hat{g}_k$, donde a_k es el tamaño de paso. El coste por iteración es de solo dos evaluaciones de la función objetivo independientemente de la dimensión d , lo que hace a SPSA muy eficiente para problemas con muchos parámetros (Cao et al., 2019).

2.4.8. Adam

El optimizador Adam (Adaptive Moment Estimation) (Kingma & Ba, 2014) combina el momentum (primeros momentos del gradiente) con la normalización por los segundos momentos para adaptar el tamaño de paso de forma independiente para cada parámetro. Dado el gradiente (o su estimación) $g^{(t)}$ en la iteración t :

$$\begin{aligned} m^{(t)} &= \beta_1 m^{(t-1)} + (1 - \beta_1) g^{(t)}, \\ v^{(t)} &= \beta_2 v^{(t-1)} + (1 - \beta_2) g^{(t)} \circ g^{(t)}, \\ \hat{m}^{(t)} &= \frac{m^{(t)}}{1 - \beta_1^t}, \quad \hat{v}^{(t)} = \frac{v^{(t)}}{1 - \beta_2^t}, \\ \theta^{(t+1)} &= \theta^{(t)} - \frac{\alpha}{\sqrt{\hat{v}^{(t)}} + \eta} \circ \hat{m}^{(t)}, \end{aligned} \quad (53)$$

donde $\circ$ denota el producto de Hadamard (componente a componente), $\beta_1 \approx 0.9$ y $\beta_2 \approx 0.999$ son los factores de decaimiento del momento, α es la tasa de aprendizaje global y η es un término de estabilidad numérica. Las correcciones de sesgo $\hat{m}$ y $\hat{v}$ compensan la inicialización en cero de los momentos. Adam muestra una convergencia robusta ante gradientes ruidosos y es ampliamente utilizado en implementaciones de VQE con la regla de desplazamiento de parámetros (Romero et al., 2019). No obstante, la comparación experimental de este trabajo se limita a COBYLA, SLSQP y SPSA (véase la metodología); Adam se describe aquí por su relevancia en la literatura de VQE, pero no forma parte del conjunto de optimizadores evaluados.

La elección práctica del optimizador depende del régimen de trabajo: COBYLA es preferible cuando el número de parámetros es pequeño ($d \lesssim 50$) y el ruido es moderado; la regla de desplazamiento con Adam es más eficiente para circuitos de profundidad media con muchos parámetros; SPSA escala favorablemente a circuitos muy profundos donde el costo de calcular el gradiente exacto es prohibitivo. En cualquier caso, la calidad del resultado que alcanza el optimizador está limitada desde el principio por la capacidad del ansatz de representar el estado fundamental del sistema, lo que justifica dedicar atención especial al diseño del circuito parametrizado.

2.4.9. SLSQP

SLSQP (de las siglas en inglés, Sequential Least Squares Programming) es un optimizador con gradiente que, en cada iteración, construye una aproximación cuadrática local de la función objetivo y avanza hacia el mínimo de esa aproximación. A diferencia de COBYLA, que usa un modelo lineal, SLSQP aprovecha la información del gradiente para converger más rápido cuando el paisaje de optimización es suave y convexo (Kraft, 1988).

En el contexto del VQE, el gradiente se calcula mediante la regla de desplazamiento de parámetros, que proporciona valores exactos en ausencia de ruido. En condiciones ruidosas, sin embargo, los valores de gradiente están contaminados por fluctuaciones estadísticas, lo que hace que SLSQP siga direcciones incorrectas y diverja. Por esta razón, SLSQP es adecuado para simulación ideal pero no para escenarios con ruido de muestreo (Nocedal & Wright, 2006).

2.5. El ansatz variacional

El estado $|\Psi(\theta)\rangle$ preparado por el circuito cuántico parametrizado recibe el nombre de ansatz variacional. Su papel en el VQE es análogo al del determinante de Slater en Hartree-Fock, es decir, define una familia de estados cuánticos parametrizada por θ dentro de la cual se busca el estado que minimiza la energía. La calidad del resultado final depende directamente de si el verdadero estado fundamental cae dentro de (o cerca de) esta familia, lo que convierte el diseño del ansatz en una de las decisiones más importantes de toda la simulación (Romero et al., 2019).

Un buen ansatz debe satisfacer tres criterios en tensión mutua: (i) expresividad, entendida aquí en sentido práctico como la aptitud del ansatz para aproximar el estado fundamental del sistema concreto; (ii) entrenabilidad, evitando que el paisaje de optimización presente mesetas o mínimos locales profundos (Holmes et al., 2022); y (iii) eficiencia de hardware, manteniendo la profundidad del circuito compatible con el tiempo de coherencia del dispositivo. A continuación se describen los ansatz más relevantes en la literatura de VQE para química cuántica (Kandala et al., 2017).

2.5.1. Unitary Coupled Cluster (UCC y UCCSD)

El ansatz más directamente motivado por la teoría de estructura electrónica es el Unitary Coupled Cluster (UCC), que es la versión unitaria del operador de Coupled Cluster clásico (Romero et al., 2019). Partiendo del determinante de Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$, cuya preparación en el registro de cúbits es sencilla y exacta mediante puertas de NOT seleccionadas (McArdle et al., 2020), el ansatz UCC define:

$$|\Psi_{\text{UCC}}(t)\rangle = e^{\hat{T}(t)-\hat{T}^\dagger(t)} |\Phi_0\rangle, \quad (54)$$

donde $\hat{T}(t) = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots$ es el operador de cluster truncado. La exponencial unitaria $e^{\hat{T}-\hat{T}^\dagger}$ garantiza que el estado resultante sea siempre normalizado y que el proceso de optimización opere sobre la variedad unitaria. En la variante más común, UCCSD (UCC con excitaciones simples y dobles), el operador de cluster incluye:

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 &= \sum_{i \in \text{occ}} \sum_{a \in \text{virt}} t_i^a a_a^\dagger a_i, \\ \hat{T}_2 &= \frac{1}{4} \sum_{i,j \in \text{occ}} \sum_{a,b \in \text{virt}} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i, \end{aligned} \quad (55)$$

donde los índices i, j recorren los orbitales ocupados y a, b los virtuales (desocupados) en el estado de referencia HF, y t_i^a, t_{ij}^{ab} son las amplitudes de excitación, que juegan el papel de los parámetros θ .

A diferencia del Coupled Cluster clásico, el operador exponencial en UCCSD es unitario, lo que elimina el problema de no-hermiticidad del CC clásico. Para ejecutarlo en un computador cuántico, cada excitación individual $\tau_\mu - \tau_\mu^\dagger$ del operador de cluster se traduce,

mediante la transformación de Jordan-Wigner, en cadenas de Pauli que se implementan como secuencias de puertas CNOT y rotaciones de un cúbit. El circuito resultante es una aproximación del operador exponencial ideal, parametrizada por las amplitudes de excitación.

El número de parámetros del ansatz UCCSD crece como $O(N^2M^2)$, donde N es el número de orbitales ocupados y M el de virtuales (o $O(n^4)$ con el número total de espín-orbitales n). Esto lo hace impracticable para sistemas grandes en hardware real, pero es un excelente punto de referencia para sistemas pequeños, donde la profundidad del circuito es manejable (Romero et al., 2019).

2.5.2. Ansatz eficiente en hardware

Como alternativa a los ansatz químicamente motivados, los *ansatz eficientes en hardware* (HEA, *hardware-efficient ansatz*), propuestos por Kandala et al. (Kandala et al., 2017), diseñan el circuito parametrizado directamente de acuerdo con la topología de conexiones disponibles en el dispositivo físico, sin imponer estructura química a priori. El esquema más habitual consiste en repetir L veces una capa de rotaciones de un cúbit seguida de una capa de puertas de entrelazamiento:

$$U_{\text{HEA}}(\theta) = [U_{\text{ent}} U_{\text{rot}}(\theta_L)] \dots [U_{\text{ent}} U_{\text{rot}}(\theta_1)] U_{\text{rot}}(\theta_0), \quad (56)$$

donde $U_{\text{rot}}(\theta_l) = \bigotimes_{j=1}^n R_Y(\theta_{j,l})$ aplica rotaciones $R_{Y(\theta)} = \exp(-i\theta Y/2)$ a cada cúbit, y U_{ent} es una capa de puertas CZ o CX que entrelaza qubits adyacentes (o según la topología del dispositivo).

La expresividad de un HEA aumenta con el número de capas L : con L suficientemente grande puede aproximar cualquier estado cuántico. Sin embargo, un problema fundamental de los HEA profundos es la aparición de mesetas áridas (*barren plateaus*) (McClean et al., 2018): el gradiente de la energía respecto a los parámetros se concentra exponencialmente cerca de cero para circuitos aleatorios profundos,

$$\text{Var}[\partial_{\theta_k} E] = O(2^{-n}), \quad (57)$$

lo que hace que el paisaje de optimización sea prácticamente plano y que los optimizadores basados en gradiente converjan extremadamente lento. La aparición de mesetas áridas es uno de los principales retos del VQE en la era NISQ y limita en la práctica la profundidad de los HEA utilizables (Romero et al., 2019).

2.5.3. Métodos avanzados: k-UpCCGSD y ADAPT-VQE

Con el objetivo de combinar la expresividad motivada por la química del UCC con la eficiencia de hardware de los HEA, se han propuesto varios ansatz intermedios.

2.5.4. k-UpCCGSD

El ansatz k-UpCCGSD (k Unitary Pair Coupled Cluster with Generalized Singles and Doubles) (Lee et al., 2018) generaliza el UCCSD de dos maneras clave. Primero, elimina la restricción de que las excitaciones dobles conserven la estructura de pares de electrones correlacionados: en lugar de excitar cualquier par (i, j) de orbitales ocupados a cualquier par (a, b) de virtuales, las excitaciones de GCCSD incluyen todas las combinaciones $(p, q) \rightarrow (r, s)$ sin restricción de ocupación. Segundo, aplica k repeticiones del operador de cluster generalizado:

$$|\Psi_{k\text{-UpCCGSD}}(t)\rangle = \prod_{n=1}^k e^{\hat{T}^{(n)} - \hat{T}^{\dagger(n)}} |\Phi_0\rangle, \quad (58)$$

donde cada $\hat{T}^{((n))}$ tiene su propio conjunto de amplitudes. La ventaja es que k-UpCCGSD alcanza la misma precisión que UCCSD con una profundidad de circuito menor (y en algunos casos supera a UCCSD con el mismo número de parámetros), lo que lo hace más adecuado para dispositivos con tiempos de coherencia limitados (Lee et al., 2018).

2.5.5. ADAPT-VQE

El ADAPT-VQE (Grimsley et al., 2019) propone una estrategia radicalmente diferente: en lugar de fijar el circuito ansatz antes de la optimización, lo construye adaptativamente durante el proceso, seleccionando en cada iteración el operador que más reduce la energía.

El algoritmo mantiene un banco de operadores $\{\hat{A}_\mu\}$ (en la práctica, todos los operadores de excitación $\tau_\mu - \tau_\mu^\dagger$ del UCC completo, tras la transformación JW) y procede así:

1. Inicializar $|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle$ (estado HF).
2. Calcular el gradiente de la energía respecto a la adición de cada operador del banco:
 $|\partial E / \partial \theta_\mu| = |\langle \Psi | [\hat{H}, \hat{A}_\mu] | \Psi \rangle|$.
3. Seleccionar el operador $\hat{A}_{\mu^*}$ con mayor gradiente y añadirlo al circuito: $|\Psi\rangle \rightarrow e^{\theta_{\mu^*} \hat{A}_{\mu^*}} |\Psi\rangle$.
4. Reoptimizar todos los parámetros del circuito hasta la convergencia.
5. Repetir desde el paso 2 hasta que el gradiente máximo caiga por debajo de un umbral.

La principal virtud de ADAPT-VQE es que crece el circuito solo donde es necesario, evitando parámetros redundantes y reduciendo la profundidad del circuito respecto al UCCSD completo. En la práctica, ADAPT-VQE puede alcanzar la precisión química (errores en la energía menores a 1 kcal/mol $\approx 1.6 \times 10^{-3}$ Hartree) con circuitos significativamente más cortos que UCCSD, a costa de un mayor número de evaluaciones del gradiente en las fases de selección (Grimsley et al., 2019).

3. Metodología

El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento del algoritmo VQE aplicado a sistemas moleculares de complejidad creciente, comparando distintas combinaciones de ansatz, optimizador y condiciones de simulación. Para ello se ha desarrollado un pipeline de experimentación sistemático: a partir de la especificación de cada molécula, el pipeline construye el Hamiltoniano de qubits, instancia el ansatz y el optimizador seleccionados, ejecuta el bucle VQE bajo el escenario elegido y registra un conjunto de métricas de rendimiento. Las dimensiones de variación del experimento (molécula, escenario de simulación, ansatz y optimizador) se especifican en archivos de configuración independientes del código, de modo que el mismo pipeline ejecuta cualquier subconjunto de combinaciones sin modificar el código fuente.

Toda la implementación utiliza Qiskit (Qiskit contributors, 2023) y Qiskit Nature (Qiskit Nature contributors, 2022), que proporcionan los bloques necesarios para construir Hamiltonianos moleculares, diseñar circuitos parametrizados y evaluar valores esperados. Los cálculos de estructura electrónica preliminares (resolución del sistema Roothaan-Hall, integrales de uno y dos electrones) se realizan con PySCF (Sun et al., 2018).

3.1. Sistemas moleculares

Se estudian cuatro sistemas moleculares que forman una escalera deliberada de complejidad cuántica. Para cada molécula se construye el Hamiltoniano de qubits siguiendo el mismo procedimiento: el driver de PySCF realiza el cálculo Hartree-Fock de referencia con la base STO-3G y obtiene las integrales de uno y dos electrones; el `ActiveSpaceTransformer` de Qiskit Nature restringe el problema al espacio activo especificado en electrones y orbita-

les espaciales; y el `JordanWignerMapper` convierte el Hamiltoniano fermiónico de segunda cuantización en una suma de cadenas de Pauli sobre qubits. El número de términos de Pauli que aparece en Tabla 1 es el número de operadores no nulos en el Hamiltoniano de qubits resultante, calculado directamente a partir del objeto `SparsePauliOp` de Qiskit. La energía de referencia exacta se obtiene por diagonalización completa de ese mismo operador mediante `NumPyMinimumEigensolver`; la dimensión máxima del espacio de Hilbert es $2^{12} = 4096$ para N₂ (o $\binom{12}{6} = 924$ si se restringe al sector de número de partículas correcto), lo que hace el cálculo trivial en tiempo clásico. Todos los valores de la tabla son resultados propios de este trabajo, reproducibles con el script `hamiltonian_summary.py` del pipeline.

Tabla 1. *Sistemas moleculares del experimento y parámetros de su espacio activo. Los qubits resultan de aplicar Jordan-Wigner sobre $2N_{\text{orb}}$ espín-orbitales activos. Los términos de Pauli son los operadores no nulos del Hamiltoniano de qubits calculado con PySCF + ActiveSpaceTransformer + JordanWignerMapper (base STO-3G, geometrías de equilibrio estándar).*

Molécula	Geometría (Å)	e ⁻ activos	Orb. activos	Qubits	Términos Pauli
H ₂	r(H–H) = 0.735	2	2	4	15
LiH	r(Li–H) = 1.596	2	3	6	62
H ₂ O	r(O–H) = 0.958; ∠ = 104.5°	4	4	8	105
N ₂	r(N–N) = 1.098	6	6	12	383

Fuente: Elaboración propia.

La selección responde a una lógica de gradiente de dificultad cuántica. H₂ actúa como referencia canónica presente en toda la literatura VQE: con 4 cúbits y 15 términos de Pauli (Tabla 1), el algoritmo converge sin dificultad y sus resultados son perfectamente predecibles (Kandala et al., 2017; Peruzzo et al., 2014). LiH añade dos cúbits y eleva el Hamiltoniano a 62 términos de Pauli, representando el primer escalón más allá del caso trivial (Barkoutsos et al., 2018; Kandala et al., 2017).

H₂O añade dos cúbits respecto a LiH y eleva el Hamiltoniano a 105 términos de Pauli (Tabla 1). Su mayor número de electrones de valencia y un espacio activo más amplio agrandan tanto el número de términos de Pauli como la dimensión del paisaje de optimización, planteando un problema variacional más exigente para los ansätze (Cao et al., 2019;

McArdle et al., 2020). El espacio activo CAS(4e,4orb) incluye los cuatro electrones de la capa de valencia del enlace O-H y sus correspondientes cuatro orbitales moleculares.

N₂ constituye la molécula genuinamente compleja del estudio. Su Hamiltoniano CAS(6e,6orb) contiene 383 términos de Pauli sobre 12 cúbits, más del doble que H₂O (Tabla 1). La fuerte correlación electrónica del triple enlace convierte a N₂ en un sistema habitual para la evaluación de ansätze UCC en computación cuántica (Lee et al., 2018), y a esta escala la tensión entre expresividad y viabilidad hardware se hace especialmente patente: los ansätze químicamente motivados requieren circuitos demasiado profundos para dispositivos NISQ actuales, mientras que los ansätze superficiales eficientes en hardware pueden carecer de expresividad suficiente para capturar dicha correlación. El espacio activo CAS(6e,6orb) incluye los seis electrones de los orbitales ligantes y antiligantes del triple enlace, produciendo 12 cúbits bajo la transformación de Jordan-Wigner.

La elección de la transformación de Jordan-Wigner frente a Bravyi-Kitaev está motivada por la consistencia de la comparación a lo largo de toda la serie: con $n \leq 12$ cúbits la reducción de profundidad de circuito ofrecida por BK es marginal, y la correspondencia directa entre cúbits y espín-orbitales facilita la interpretación física de los resultados.

3.2. Diseño experimental

Los experimentos se estructuran como el producto cartesiano de cuatro dimensiones: molécula, escenario de simulación, ansatz y optimizador. Para cada combinación válida se ejecuta una corrida VQE completa y se registran las métricas descritas al final de esta sección.

El diseño aplica exclusiones en dos niveles. Las exclusiones globales reflejan incompatibilidades algorítmicas independientes del tamaño de la molécula:

- UCCSD no se evalúa en escenarios con ruido. Su profundidad de circuito crece como $O(N^4)$ con el número de orbitales, haciendo a esa simulación repetida computacionalmente prohibitiva para las moléculas estudiadas más allá de H₂. La exclusión responde al coste de la simulación clásica, no a una limitación intrínseca del ansatz.

- UCCSD se evalúa únicamente con el optimizador SLSQP (regla de desplazamiento de parámetros). No se combina con optimizadores libres de gradiente o estocásticos por coste y por el alcance acotado de este trabajo; la comparación de optimizadores se realiza sobre los ansätze HEA.
- SPSA se evalúa también en simulación ideal (además de en los modos ruidoso y mitigado) para las cuatro moléculas, de modo que la comparación de optimizadores en modo ideal (COBYLA, SLSQP y SPSA) queda completa.
- COBYLA se reserva para simulación ideal, donde el presupuesto de evaluaciones por iteración es bajo y las evaluaciones son exactas.
- N₂+UCCSD se excluye del modo ideal por el coste de simulación del circuito. La profundidad de UCCSD crece como $O(N^4)$ con el número de orbitales del espacio activo: el ansatz de N₂ CAS(6e,6orb), con $n = 117$ amplitudes de excitación, se descompone en un circuito de profundidad del orden de 10^3 sobre 12 cúbits. Simular repetidamente un circuito tan profundo en cada paso de la optimización basada en gradiente supera los recursos disponibles. H₂O+UCCSD queda excluido por la misma razón: aunque su espacio activo CAS(4e,4orb) es menor ($n = 26$ amplitudes), el circuito alcanza ya una profundidad del orden de 10^2 , muy superior a la de los ansätze HEA empleados (véase el pie de la tabla de resultados ideales).

Las exclusiones por molécula se aplican a H₂O y N₂ en los modos ruidoso y mitigado, donde se excluye el optimizador SLSQP. La regla de desplazamiento de parámetros requiere $2p$ (dos por cada uno de los p parámetros), a las que SLSQP añade una evaluación de la función objetivo en el punto actual, lo que da $2p + 1$ evaluaciones por iteración. Para los ansätze de 40-80 parámetros de estas moléculas, el coste de cada iteración supera al de SPSA en dos órdenes de magnitud. Adicionalmente, los resultados obtenidos para H₂ y LiH (que sí incluyen SLSQP en modos ruidosos) demuestran que este optimizador falla sistemáticamente bajo ruido de disparo independientemente del tamaño del sistema, por lo que no se pierde información relevante al excluirlo de las moléculas más grandes.

Para garantizar la reproducibilidad, todos los experimentos comparten una semilla aleatoria fija aplicada tanto a NumPy como al registro interno de Qiskit Algorithms.

3.2.1. Ansätze variacionales

Se evalúan tres ansätze. Los dos primeros son ansätze eficientes en hardware (HEA) con parámetro de profundidad reps ajustable por molécula, ambos con conectividad lineal entre cúbits adyacentes para maximizar la compatibilidad con topologías reales de dispositivos superconductores. TwoLocal RY+CNOT intercala capas de rotaciones R_Y con puertas CNOT en cadena lineal. EfficientSU2 añade rotaciones R_Z a cada capa de un qubit, ampliando así los grados de libertad rotacionales por cúbit respecto a TwoLocal. El tercer ansatz, UCCSD, parte del estado de Hartree-Fock y aplica el operador exponencial unitario de excitaciones simples y dobles; por su mayor profundidad de circuito, se evalúa únicamente en simulación ideal.

El número de parámetros crece con el tamaño de la molécula y con el valor de reps. Para EfficientSU2 con conectividad lineal, el número de parámetros es $2n_q(\text{reps} + 1)$, donde n_q es el número de cúbits. En N₂ con reps= 3 esto equivale a $2 \times 12 \times 4 = 96$ parámetros.

3.2.2. Optimizadores

Se emplean tres optimizadores clásicos. COBYLA, libre de gradiente, se utiliza exclusivamente en simulación ideal, donde las evaluaciones son exactas y el coste por iteración es independiente del número de parámetros. SLSQP, basado en gradiente calculado mediante la regla de desplazamiento de parámetros, se utiliza en los tres escenarios para H₂ y LiH, y únicamente en simulación ideal para H₂O y N₂. SPSA, que estima el gradiente con solo dos evaluaciones del circuito por iteración independientemente del número de parámetros, se utiliza en los escenarios ruidoso y mitigado para todas las moléculas, y adicionalmente en simulación ideal para las cuatro moléculas, completando la comparación de optimizadores en ese escenario.

3.3. Escenarios de simulación

Las corridas VQE se realizan bajo tres escenarios que permiten separar el rendimiento intrínseco del algoritmo del impacto del ruido cuántico y de las técnicas de mitigación.

3.3.1. Simulación ideal

Se emplea el `StatevectorEstimator` de Qiskit, que calcula el valor esperado del Hamiltoniano de forma exacta a partir del vector de estado completo, sin muestreo ni ruido. Este escenario establece el límite de rendimiento alcanzable por cada combinación de ansatz y optimizador: cualquier discrepancia con la energía FCI es atribuible exclusivamente a limitaciones de expresividad del ansatz o a convergencia incompleta del optimizador. Para corridas detenidas por el límite de iteraciones (MAXITER), el valor reportado es una cota superior del error de convergencia, no el suelo variacional real de la combinación.

3.3.2. Simulación ruidosa

El `StatevectorEstimator` se sustituye por un `AerEstimator` con un modelo de ruido despolarizante sintético de parámetros fijos para garantizar la reproducibilidad:

- Error despolarizante en puertas de un qubit: 1×10^{-3}
- Error despolarizante en puertas de dos qubits: 5×10^{-3}
- Probabilidad de error de lectura: 1% por qubit

Se emplean 8 192 disparos por evaluación del valor esperado. La comparación con el escenario ideal cuantifica la degradación en precisión causada por el ruido en ausencia de mitigación.

3.3.3. Simulación con mitigación de errores

El escenario mitigado parte del mismo modelo de ruido anterior y añade extrapolación a ruido cero (Zero-Noise Extrapolation, ZNE) (Li & Benjamin, 2017; Temme et al., 2017), que estima la energía en ausencia de ruido sin necesidad de un simulador perfecto:

1. Amplificación del ruido: las probabilidades de error del modelo de ruido se escalan por un factor λ , obteniendo un simulador con λ veces el nivel de ruido base. Se evalúan tres niveles $\lambda \in \{1, 2, 3\}$, obteniendo una estimación de energía $E(\lambda)$ en cada uno.
2. Extrapolación a ruido cero: con los tres puntos $(\lambda, E(\lambda))$ se ajusta un polinomio lineal $E(\lambda) = a + b\lambda$ y se evalúa en $\lambda = 0$, obteniendo la estimación extrapolada $E_{\text{ZNE}} = a$.

La ZNE incrementa el número total de disparos en un factor aproximado de tres respecto al escenario ruidoso sin mitigación.

3.4. Análisis de viabilidad en hardware real

Además de las simulaciones numéricas, se realiza un análisis cuantitativo de la viabilidad de cada configuración ansatz-molécula en hardware cuántico superconductor real. Este análisis no requiere acceso a ningún dispositivo físico, pero proporciona predicciones cuantitativas basadas en especificaciones publicadas de dispositivos IBM Q.

El procedimiento parte del circuito ansatz construido con los parámetros óptimos θ^* obtenidos al final de la simulación ideal. Para combinaciones excluidas del modo ideal (H₂O+UCCSD), el conteo de puertas de dos cúbits se obtiene del circuito sin optimizar: la estructura del circuito UCCSD es independiente de los valores de los parámetros y su número de puertas CX no varía con θ^* . Ese circuito se transpila al conjunto de puertas nativas de un backend de referencia de IBM Q mediante la función `transpile()` de Qiskit con nivel de optimización máximo. La transpilación adapta el circuito a la topología de conectividad real del dispositivo. Cuando la conectividad que asume el ansatz no coincide con la topología física del dispositivo, el compilador inserta puertas de intercambio (SWAP) para acercar los cúbits que deben interactuar; cada SWAP se descompone en tres puertas CX, de modo que la transpilación aumenta el número efectivo de puertas de dos cúbits y, con él, la degradación por ruido (Li et al., 2019). Sobre el circuito transpilado se miden el número total de puertas de dos cúbits n_{2Q} y la profundidad d del circuito.

La fidelidad estimada del circuito se calcula como

$$F_{\text{est}} = (1 - p_{\text{CX}})^{n_{2Q}}, \quad (59)$$

donde $p_{\text{CX}} \approx 3 \times 10^{-3}$ es la tasa de error por puerta CX típica de los dispositivos IBM Q de la era NISQ (Krantz et al., 2019). Esta expresión ignora errores de decoherencia (que agravan aún más el resultado para circuitos profundos) y proporciona por tanto una cota optimista.

Se define como umbral de viabilidad $F_{\text{est}} > 1\%$: por debajo de este valor, la salida del circuito queda dominada por ruido y cualquier estimación de la energía carece de significado

físico. Este análisis permite clasificar cada configuración como viable, marginal o inviable en hardware real, y conecta directamente los resultados de las simulaciones numéricas con las limitaciones del paradigma NISQ.

En particular, este análisis permite examinar cuantitativamente la tensión central del VQE en dispositivos NISQ: los ansätze químicamente motivados, más expresivos, generan circuitos profundos cuya fidelidad estimada decae, mientras que los ansätze superficiales ejecutables con alta fidelidad pueden carecer de expresividad suficiente. El procedimiento delimita así el alcance práctico del VQE en la era NISQ sin requerir acceso directo al hardware.

3.5. Métricas de evaluación

Para cada corrida VQE se registran las siguientes métricas:

Error en la energía $|E_{\text{VQE}} - E_{\text{FCI}}|$ en hartrees. Se considera que un resultado alcanza la precisión química si el error es inferior a 1.6×10^{-3} Ha (≈ 1 kcal/mol).

Curva de convergencia secuencia de energías registradas en cada evaluación de la función objetivo a lo largo de la optimización. Permite visualizar la velocidad de convergencia y detectar estancamientos o mínimos locales.

Número de evaluaciones total de evaluaciones de la función objetivo realizadas durante la optimización. No debe confundirse con el número de pasos del optimizador, que es lo que acota el parámetro MAXITER (fijado en 150 en todos los experimentos): cada paso del optimizador requiere una o varias evaluaciones de la función objetivo según el método (una en COBYLA, las $2p + 1$ de un paso de gradiente en SLSQP, o dos por iteración más una calibración inicial en SPSA), de modo que el número de evaluaciones puede superar con creces el número de pasos. A modo de ejemplo ilustrativo (solo para fijar la diferencia): un optimizador que ejecuta $n = 10$ pasos, cada uno de los cuales requiere $x = 17$ evaluaciones, realiza $n \times x = 170$ evaluaciones en total, muy por encima de sus 10 pasos.

Disparos totales número acumulado de ejecuciones individuales del circuito («disparos») durante toda la optimización. Cada evaluación de la función objetivo requiere muchos

disparos (8 192 en los escenarios ruidoso y mitigado) para estimar los valores esperados por muestreo. La jerarquía es, por tanto, anidada: cada paso engloba varias evaluaciones, y cada evaluación, miles de disparos. Solo aplica a los escenarios con muestreo; en simulación ideal el valor esperado se calcula de forma exacta, sin disparos. Siguiendo el ejemplo anterior, esas 170 evaluaciones no consumen disparos en modo ideal (cálculo exacto), mientras que en modo ruidoso cada una requiere 8 192, elevando el total a más de un millón.

Puertas de dos cúbits (n_{2Q}) número de puertas de dos cúbits en el circuito transpilado al backend de referencia; en este trabajo, siempre puertas CX; la puerta nativa de dos cúbits considerada en el modelo de fidelidad. Métrica principal del análisis de viabilidad hardware; permite calcular la fidelidad estimada F_{est} y clasificar cada configuración según su ejecutabilidad en hardware real.

A través de estas métricas se analiza cómo varían la precisión y el coste computacional con el tamaño del sistema molecular, el tipo de ansatz, el optimizador y el nivel de ruido, con el objetivo de identificar qué combinaciones alcanzan la precisión química dentro de los recursos disponibles y de determinar cuáles son factibles en hardware cuántico real.

4. Resultados

Los resultados se presentan siguiendo la misma escalera de complejidad molecular introducida en la metodología: H₂, LiH, H₂O y N₂. Para cada molécula se recogen las métricas del conjunto completo de corridas VQE ejecutadas durante este trabajo, organizadas en tres bloques: simulación ideal, simulación con ruido (modo ruidoso) y simulación con mitigación de errores (modo mitigado con ZNE). La energía de referencia es en todos los casos la energía FCI del espacio activo, calculada por diagonalización exacta.

La ejecución del VQE sobre un simulador clásico tiene un valor metodológico claro: permite caracterizar el algoritmo en condiciones controladas, sin el ruido impredecible del hardware cuántico real. Esto facilita separar el error de optimización, el error de expresividad del ansatz y el error de ruido de decoherencia en contribuciones independientes, algo imposible de hacer de forma limpia en un dispositivo físico. El simulador es, en este sentido, el banco de pruebas imprescindible que permite diseñar y validar los circuitos y optimizadores antes de ejecutarlos en hardware real, y que produce los límites de rendimiento ideal contra los que medir cualquier implementación futura.

4.1. Simulación ideal

La simulación ideal, ejecutada con un estimador de vector de estado exacto que evalúa la energía sin ruido estadístico, proporciona el límite superior de rendimiento alcanzable: es el escenario en que el circuito cuántico opera exactamente según su descripción matemática. Reproducir este comportamiento en hardware real es el objetivo a largo plazo; ejecutarlo en simulador clásico permite cuantificar el error puro de optimización y de expresividad, sin contaminar el análisis con ruido de hardware.

La Tabla 2 recoge el error en energía $|E_{\text{VQE}} - E_{\text{FCI}}|$ para cada combinación de ansatz y optimizador en el escenario ideal (vector de estado exacto, sin ruido ni muestreo). COBYLA y SPSA agotan en todos los casos el límite de 150 iteraciones del optimizador; SLSQP y UCCSD convergen por criterio interno antes de ese límite.

Tabla 2. Error en energía $|E_{\text{VQE}} - E_{\text{FCI}}|$ (Ha) en modo ideal (vector de estado exacto, sin muestreo ni ruido) para todas las combinaciones de ansatz y optimizador. Los valores más pequeños indican mayor precisión; en negrita, el mejor resultado por molécula. Todas las corridas COBYLA y SPSA agotaron el límite de 150 iteraciones del optimizador (MAXITER 150); las corridas SLSQP y UCCSD alcanzaron el criterio interno de convergencia. En simulación ideal, donde la regla de desplazamiento de parámetros proporciona gradientes exactos, SLSQP alcanza precisión química ($< 1.6 \times 10^{-3}$ Ha) en H₂ y LiH (en H₂ solo con EfficientSU2), y se aproxima a ella en H₂O con ambos HEA, mientras que COBYLA y SPSA se mantienen por encima de ese umbral en todas las moléculas y muy por encima en las mayores. UCCSD reproduce la energía FCI con error inferior a 10^{-7} Ha. H₂O+UCCSD y N₂+UCCSD se excluyen por el coste de simulación del circuito.

Molécula	TwoLocal COBYLA	EfficientSU2 COBYLA	TwoLocal SLSQP	EfficientSU2 SLSQP	UCCSD SLSQP	TwoLocal SPSA	EfficientSU2 SPSA	E_{FCI} (Ha)
H ₂	0.0207	0.0055	0.0203	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$5.8 \cdot 10^{-11}$	0.0204	0.0203	-1.8573
LiH	0.0065	0.0476	0.0011	0.0011	$4.4 \cdot 10^{-8}$	0.0298	0.1298	-1.0599
H ₂ O	0.4068	0.5817	0.0074	0.0073	—	0.1680	0.1268	-6.1632
N ₂	1.5592	1.4509	0.1208	0.3530	—	1.0938	1.7915	-11.4021

Fuente: Elaboración propia.

4.1.1. Patrón de rendimiento de los optimizadores

En el escenario ideal, con evaluaciones exactas de la energía, SLSQP es el optimizador más preciso para los ansätze eficientes en hardware. El gradiente calculado por la regla de desplazamiento de parámetros es exacto en ausencia de ruido, lo que permite a SLSQP converger a mínimos de alta calidad: TwoLocal+SLSQP obtiene 0.020 Ha en H₂, 0.0011 Ha en LiH (dentro de la precisión química), 0.0074 Ha en H₂O y 0.121 Ha en N₂. EfficientSU2+SLSQP da resultados equivalentes o mejores en las moléculas pequeñas (3.5×10^{-7} Ha en H₂, prácticamente exacto) y comparables en LiH y H₂O.

COBYLA, libre de gradiente, es competitivo en las moléculas pequeñas (0.021 Ha en H₂ y 0.0065 Ha en LiH con TwoLocal, del mismo orden que SLSQP) pero se degrada de forma abrupta al crecer el sistema: 0.41 Ha en H₂O y 1.56 Ha en N₂ con TwoLocal, uno a dos órdenes de magnitud peor que SLSQP. La ventaja del gradiente exacto sobre el método libre de derivadas se hace así más marcada cuanto mayor es el sistema.

SPSA en modo ideal queda sistemáticamente por detrás de SLSQP (0.030 Ha en LiH, 0.168 Ha en H₂O y 1.09 Ha en N₂ con TwoLocal). Su estimador del gradiente por perturbación aleatoria está diseñado para funciones objetivo ruidosas y no aprovecha la información exacta disponible en simulación ideal, donde el gradiente puede calcularse sin error; su ventaja aparecerá en el escenario ruidoso.

El coste de SLSQP es mayor por iteración: cada paso de gradiente requiere del orden de $2p + 1$ evaluaciones del circuito, donde p es el número de parámetros del ansatz (entre 8 en TwoLocal+H₂ y 96 en EfficientSU2+N₂). En consecuencia, SLSQP consume entre cientos y miles de evaluaciones (706 en LiH+TwoLocal, hasta 10 380 en N₂+EfficientSU2) frente a las 150 de COBYLA o las 351 de SPSA. En modo ideal, donde cada evaluación es exacta y barata en el simulador, ese coste se compensa con creces por la calidad del mínimo alcanzado. Esta ventaja, sin embargo, es específica de las evaluaciones exactas: como se verá en el escenario ruidoso, el mismo gradiente calculado sobre evaluaciones con ruido de disparo hace que SLSQP falle, y la ventaja pasa a SPSA.

4.1.2. El ansatz UCCSD en simulación ideal

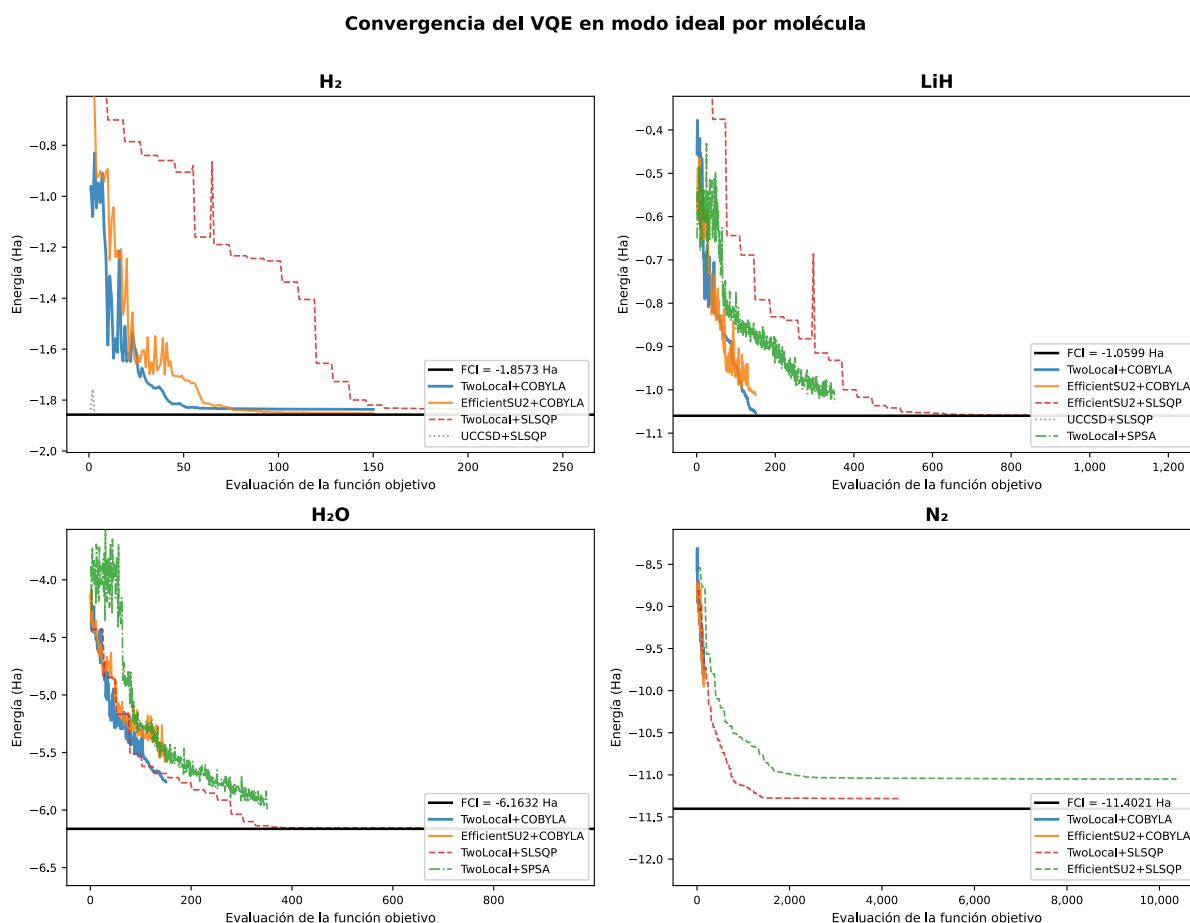
El ansatz UCCSD exige dos decisiones de configuración específicas que no son necesarias para los HEA. La primera es inicializar los parámetros en $\theta = 0$: a ese valor, el operador unitario UCC se reduce a la identidad y el estado del circuito es exactamente $|HF\rangle$, el punto de referencia sobre el que se construyen las excitaciones. La segunda es proporcionar un estimador de gradiente analítico mediante la regla de desplazamiento de parámetros. Conviene en este caso porque las excitaciones simples tienen gradiente de primer orden nulo en el punto de partida HF (teorema de Brillouin): un gradiente exacto capta la contribución de esas excitaciones a través de su acoplamiento de orden superior, mientras que

una aproximación por diferencias finitas parte de una señal de primer orden nula y progresa con dificultad desde HF.

Con esta configuración, UCCSD+SLSQP converge de forma rápida y estable, y reproduce la energía FCI del espacio activo con error inferior a 10^{-7} Ha: en H₂ alcanza 5.8×10^{-11} Ha en 4 iteraciones y en LiH 4.4×10^{-8} Ha en 5 iteraciones, muy por debajo de la precisión química. Para H₂O CAS(4e,4orb), el ansatz UCCSD tiene $n = 26$ amplitudes, pero la profundidad del circuito (del orden de 10^2 sobre 8 cúbits, con crecimiento $O(N^4)$) hace desproporcionadamente costosa su simulación repetida a lo largo de la optimización, por lo que la combinación queda excluida.

UCCSD es el ansatz más preciso para H₂ y LiH, alcanzando la energía exacta del espacio activo. Confirma que la motivación química del ansatz se materializa cuando el optimizador dispone de un gradiente fiable y de la inicialización desde el estado de Hartree-Fock.

Figura 4. Curvas de convergencia del VQE en modo ideal para H₂, LiH, H₂O y N₂. La línea continua negra indica la energía FCI de referencia. Para LiH y H₂O se incluye además la curva TwoLocal+SPSA (línea punteada verde). Las curvas SLSQP se submuestran para moléculas con miles de evaluaciones.



Fuente: Elaboración propia.

4.1.3. Escalabilidad del error con la complejidad molecular

La Tabla 2 muestra que el error mínimo alcanzable en modo ideal tiende a aumentar con la dificultad del sistema, aunque no de forma monótona entre los sistemas pequeños, y que la elección del optimizador condiciona fuertemente ese error. Con SLSQP, el optimizador HEA más preciso en este escenario, la progresión del error de TwoLocal es:

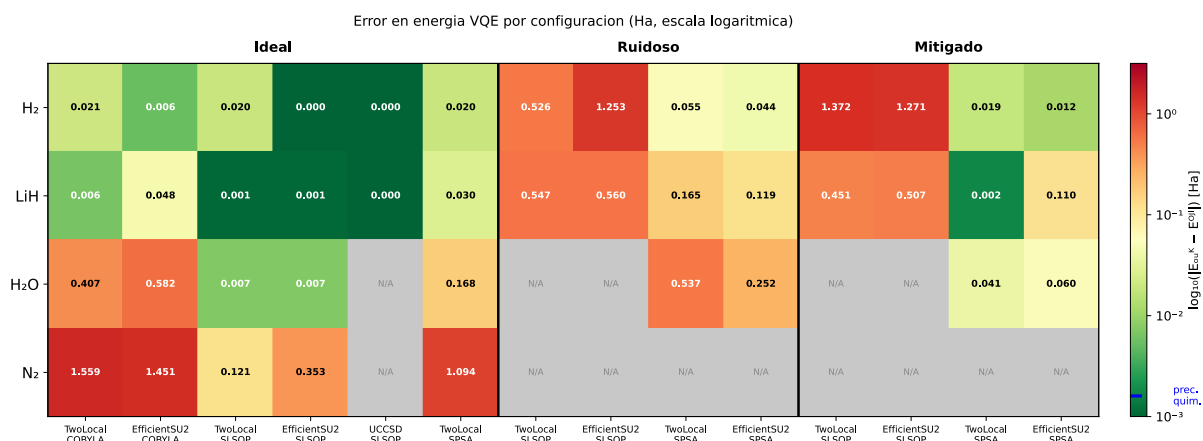
$$0.020 \text{ (H}_2\text{)} \rightarrow 0.0011 \text{ (LiH)} \rightarrow 0.0074 \text{ (H}_2\text{O)} \rightarrow 0.121 \text{ (N}_2\text{)} \quad (60)$$

en unidades de hartree. Los tres primeros sistemas se mantienen en la precisión química (LiH) o cerca de ella (H₂ y H₂O), sin una tendencia creciente clara entre ellos; solo el salto

a N₂ (de 0.0074 a 0.121 Ha, un factor ~ 16) despegas a esta molécula como la más difícil de la serie. Este salto es real, pero mucho menor que el que sugiere un optimizador libre de gradiente: con TwoLocal+COBYLA la progresión es 0.021 → 0.0065 → 0.41 → 1.56 Ha, de modo que buena parte de la aparente incapacidad de los HEA para N₂ proviene del optimizador y no del ansatz.

Aun así, N₂ conserva el mayor error de la serie incluso en su mejor configuración. El triple enlace de nitrógeno en el espacio activo CAS(6e,6orb) introduce correlación de tipo multi-configuracional que un HEA de conectividad lineal y pocas capas captura solo parcialmente: la mejor combinación, TwoLocal+SLSQP, recupera la mayor parte de la energía pero se queda en 0.121 Ha, casi dos órdenes de magnitud por encima de la precisión química. El heatmap de la Figura 5 resume este panorama completo con resolución de configuración.

Figura 5. Mapa de calor del error en energía $|E_{\text{VQE}} - E_{\text{FCI}}|$ (escala logarítmica) para todas las combinaciones ejecutadas. El eje vertical corresponde a las cuatro moléculas; los grupos de columnas distinguen los tres modos de simulación. Las celdas grises indican combinaciones excluidas por diseño experimental. Los valores más oscuros (verde) corresponden a mayor precisión. En el modo mitigado se muestra el error de la energía extrapolada ZNE cuando está disponible.



Fuente: Elaboración propia.

4.2. Simulación con ruido y mitigación ZNE

La Tabla 3 recoge los resultados de los modos ruidoso y mitigado para H₂, LiH y H₂O. N₂ se excluye de la simulación con ruido por la inviabilidad computacional de ejecutar simula-

ciones de 12 cúbits con 8 192 disparos por evaluación en los recursos disponibles, tal como se justificó en el diseño experimental.

En el modo ruidoso, únicamente el optimizador SPSA produce resultados significativos. SLSQP falla en todos los casos: bajo ruido de disparo su gradiente queda contaminado por la varianza estadística y el método no converge, deteniéndose en energías cercanas o superiores a la de Hartree-Fock, es decir, sin recuperar la energía de correlación que el VQE busca capturar por debajo de ese nivel. COBYLA, en cambio, no se evaluó bajo ruido: el diseño asigna un optimizador por escenario para contener el coste agregado del experimento, no por una incapacidad de COBYLA para tolerar ruido. SPSA es, por tanto, el único optimizador que produce corridas ruidosas aprovechables, y en consecuencia el único sobre el que se aplica la extrapolación ZNE en el modo mitigado.

Tabla 3. Error en energía (Ha) en los modos ruidoso y mitigado (ZNE). Para el modo mitigado se muestra el error de la energía extrapolada $|E_{\text{ZNE}} - E_{\text{FCI}}|$. En negrita, los mejores resultados por molécula tras la mitigación. El único resultado cercano a la precisión química (1.6×10^{-3} Ha) es LiH+TwoLocal+SPSA+ZNE (0.00187 Ha). Todas las corridas SPSA agotaron el límite de 150 iteraciones (pasos de actualización de parámetros), lo que equivale a 351 evaluaciones de la energía: 2 por paso ($150 \times 2 = 300$), más 50 de calibración inicial del tamaño de paso que realiza Qiskit ($25 \text{ pasos} \times 2$) 1 una evaluación de del punto de partida.

Mol.	TwoL.+SPSA ruidoso	EffSU2+SPSA ruidoso	TwoL.+SPSA ZNE	EffSU2+SPSA ZNE	E_{FCI} (Ha)
H ₂	0.0549	0.0438	0.0188	0.0120	-1.8573
LiH	0.1648	0.1193	0.00187	0.1099	-1.0599
H ₂ O	0.5367	0.2525	0.0409	0.0597	-6.1632

Fuente: Elaboración propia.

4.2.1. SLSQP bajo ruido de disparo

SLSQP se degrada de forma marcada en presencia de ruido de muestreo. Para H₂, TwoLocal+SLSQP en modo ruidoso registra 723 evaluaciones del circuito y produce un error de 0.526 Ha, más de un orden de magnitud mayor que la energía de correlación total que el VQE busca recuperar en este sistema (~ 0.020 Ha), lo que confirma que el resultado carece de valor cuantitativo. EfficientSU2+SLSQP se detiene aún antes, tras solo 17 evaluaciones

con un error de 1.253 Ha; como un solo paso de gradiente completo para ese ansatz requeriría $2 \times 16 + 1 = 33$ evaluaciones, el optimizador da por convergido el cálculo antes de completar su primer paso, lo que apunta a un criterio de parada mal calibrado para este nivel de ruido más que a una convergencia real.

La causa de fondo es la misma en ambos casos. SLSQP decide en qué dirección avanzar a partir del gradiente, que la regla de desplazamiento de parámetros estima como la diferencia entre dos evaluaciones de la energía. Con 8 192 disparos por evaluación, cada energía tiene una incertidumbre estadística del orden de $\sigma_E \sim 10^{-2}$ – 10^{-1} Ha, comparable o mayor que el propio gradiente en buena parte del paisaje. La diferencia entre las dos evaluaciones queda entonces dominada por el ruido y no por la señal: SLSQP recibe direcciones de avance esencialmente aleatorias y no converge.

4.2.2. SPSA bajo ruido

SPSA está diseñado precisamente para este escenario: al perturbar todos los parámetros simultáneamente en una dirección aleatoria, su estimador del gradiente requiere solo dos evaluaciones del circuito por iteración con independencia de la dimensión del espacio de parámetros, y tolera el ruido de muestreo. La convergencia es más lenta y ruidosa que en el caso determinista, pero el optimizador no se estanca en direcciones espurias como SLSQP.

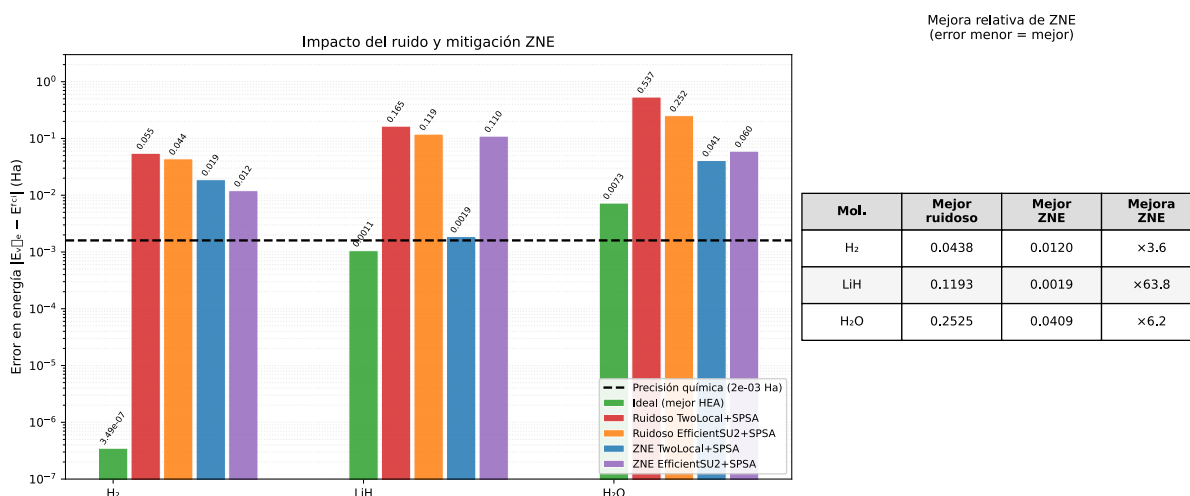
Al disponer del control SPSA ideal para ambos ansätze, la degradación por ruido puede medirse comparando cada configuración consigo misma. En H₂ el error de EfficientSU2+SPSA pasa de 0.0203 Ha (ideal) a 0.0438 Ha (ruidoso), un factor ~ 2 ; con TwoLocal, de 0.0204 a 0.0549 Ha (factor ~ 2.7). En LiH, TwoLocal+SPSA se degrada de 0.0298 a 0.1648 Ha (factor ~ 5.5). En H₂O, EfficientSU2+SPSA pasa de 0.1268 a 0.2525 Ha (factor ~ 2) y TwoLocal+SPSA de 0.1680 a 0.5367 Ha (factor ~ 3.2). La degradación es apreciable pero no catastrófica: a diferencia de SLSQP, el optimizador sigue convergiendo a estados físicamente razonables.

Un caso se aparta de este patrón: EfficientSU2+SPSA en LiH obtiene 0.1193 Ha bajo ruido, ligeramente por debajo de su propio resultado ideal (0.1298 Ha). Dado que ambas corridas agotaron el límite de iteraciones sin converger, la diferencia no refleja una mejora real por el ruido, sino que ninguno de los dos alcanzó el mínimo variacional del ansatz; la exploración estocástica bajo ruido pudo recorrer una región marginalmente mejor.

4.2.3. Efectividad de la extrapolación a ruido cero (ZNE)

La Figura 6 y la Tabla 3 muestran que la ZNE mejora de forma consistente los resultados de SPSA en las tres moléculas disponibles.

Figura 6. Comparativa de error en energía (escala logarítmica) entre el mejor resultado ideal (mejor HEA), el ruidoso (SPSA) y el mitigado ZNE (SPSA+ZNE). La línea discontinua indica el umbral de precisión química (1.6×10^{-3} Ha). La tabla interna muestra la mejora relativa introducida por la ZNE sobre el mejor resultado ruidoso.



Fuente: Elaboración propia.

La mejora más notable es la de LiH+TwoLocal+SPSA: el error cae de 0.165 Ha en el modo ruidoso a 0.00187 Ha tras la extrapolación ZNE, una reducción de un factor ~ 88 respecto al ruidoso del mismo ansatz (o ~ 64 respecto al mejor resultado ruidoso, EfficientSU2, como recoge la tabla de la Figura 6). Este resultado se sitúa a solo el 17 % por encima del umbral de precisión química (0.0016 Ha), siendo el único caso en modo mitigado que se aproxima a dicho umbral. El suelo variacional de TwoLocal para LiH, medido en modo ideal con SLSQP (0.0011 Ha), proporciona el contexto para interpretarlo: la energía mitigada (0.00187 Ha) queda justo por encima de ese suelo, de modo que la ZNE produjo una energía compatible con el mínimo genuino del ansatz, sin indicios de sobre-corrección por debajo de él. La pequeña diferencia (0.0011 frente a 0.0019 Ha) es consistente con la incertidumbre de la extrapolación lineal en este régimen.

Por contraste, la misma extrapolación ZNE sobre EfficientSU2+SPSA para LiH produce una mejora mucho menor (de 0.119 a 0.110 Ha, factor ~ 1.1). La diferencia entre los dos ansätze

no radica en su capacidad expresiva intrínseca sino en el punto del paisaje al que SPSA converge: TwoLocal+SPSA parece hallar una región donde la dependencia energía-ruido es más compatible con la extrapolación lineal de ZNE, mientras que EfficientSU2+SPSA converge a una región donde resulta menos efectiva. Esta interpretación es consistente con lo observado, aunque su verificación directa requeriría analizar los perfiles $E(\lambda)$ individuales de cada combinación. En cualquier caso, pone de manifiesto que la eficacia de la ZNE no es una propiedad del ansatz aislado, sino de la combinación de ansatz, optimizador y punto de convergencia.

Para H₂O, la ZNE mejora ambas configuraciones de forma sustancial: TwoLocal+SPSA pasa de 0.537 a 0.041 Ha (factor ~ 13) y EfficientSU2+SPSA de 0.2525 a 0.060 Ha (factor ~ 4.2). Se produce además una inversión del ranking respecto al modo ruidoso: TwoLocal+ZNE (0.041 Ha) supera a EfficientSU2+ZNE (0.060 Ha) pese a partir de un resultado ruidoso peor. Esto podría explicarse por el mismo mecanismo: la región a la que converge TwoLocal+SPSA en H₂O sería más favorable para la extrapolación lineal, si bien confirmarlo exigiría el mismo análisis de los perfiles $E(\lambda)$.

En H₂, donde el error ruidoso de partida ya es pequeño (0.044–0.055 Ha), la ZNE aporta una mejora más modesta (factores 2.9 y 3.6 para TwoLocal y EfficientSU2), coherente con que su ganancia es mayor cuanto más lejos del umbral se encuentra el resultado ruidoso.

4.3. N₂: la frontera del paradigma NISQ

N₂ ocupa un lugar especial en este estudio como representante de un sistema genuinamente difícil. La Tabla 4 recoge los resultados completos de la simulación ideal.

Tabla 4. Resultados del VQE para N₂ CAS(6e,6orb) en simulación ideal, ordenados por error creciente. Con gradiente exacto, TwoLocal+SLSQP recupera la mayor parte de la energía (error 0.121 Ha, un 1.1 % de $|E_{\text{FCI}}|$), muy por debajo de los optimizadores libres de gradiente y estocásticos (COBYLA y SPSA, por encima de 1 Ha), aunque sin alcanzar la precisión química. UCCSD se excluye por el coste de simulación del circuito (véase metodología).

Ansatz + Optimizador	Energía VQE (Ha)	E_{FCI} (Ha)	Error (Ha)	Error (%FCI)
TwoLocal + SLSQP	-11.2813	-11.4021	0.121	1.1%

Ansatz + Optimizador	Energía VQE (Ha)	E_{FCI} (Ha)	Error (Ha)	Error (%FCI)
EfficientSU2 + SLSQP	-11.0491	-11.4021	0.353	3.1%
TwoLocal + SPSA (MAXITER)	-10.3082	-11.4021	1.094	9.6%
TwoLocal + COBYLA (MAXITER)	-9.8428	-11.4021	1.559	13.7%
EfficientSU2 + COBYLA (MAXITER)	-9.9511	-11.4021	1.451	12.7%
EfficientSU2 + SPSA (MAXITER)	-9.6106	-11.4021	1.791	15.7%
UCCSD + SLSQP	—	—	—	excluido

Fuente: Elaboración propia.

El mejor resultado es TwoLocal+SLSQP, con un error de 0.121 Ha (1.1 % de $|E_{\text{FCI}}|$). Con gradiente exacto, el HEA de conectividad lineal recupera la mayor parte de la energía del estado fundamental de N₂, muy por encima de lo que sugieren los optimizadores libres de gradiente. No obstante, ni siquiera SLSQP alcanza la precisión química: se queda en un error de 0.121 Ha, un 1.1 % de la energía total. Con el optimizador adecuado, el HEA recupera casi toda la energía del estado fundamental de N₂, pero ese pequeño residuo marca su límite: un circuito de pocas capas no llega a describir del todo la compleja estructura electrónica del triple enlace. La barrera es, por tanto, una cuestión de grado, no una incapacidad del ansatz para abordar el sistema.

COBYLA y SPSA rinden claramente peor que SLSQP en N₂: TwoLocal+COBYLA se detiene en 1.56 Ha y TwoLocal+SPSA en 1.09 Ha, ambos tras agotar el límite de iteraciones. Ninguno aprovecha el gradiente exacto disponible en el simulador; COBYLA, además, escala mal con la dimensión del problema (48–96 parámetros, 383 términos de Pauli), y SPSA no alcanza a converger en 150 iteraciones sobre ese número de parámetros. La brecha entre SLSQP (0.121 Ha) y COBYLA (1.56 Ha), un factor 13 con el mismo ansatz, indica que en N₂ el optimizador pesa tanto o más que la elección del ansatz.

La exclusión de N₂ del experimento ruidoso responde al coste de la simulación clásica: cada evaluación requiere 8 192 ejecuciones del circuito de 12 cúbits, y el número de evaluaciones a lo largo de la optimización eleva el coste total por encima de los recursos disponibles. Se trata de un límite del simulador clásico, no de una medida directa de la viabilidad en hardware cuántico real, donde los factores limitantes serían el ruido, la conectividad y la profundidad del circuito; esa viabilidad se analiza por separado en la sección siguiente.

4.4. Análisis de viabilidad en hardware cuántico real

El análisis de viabilidad hardware evalúa si cada configuración ansatz-molécula podría ejecutarse con fidelidad suficiente en un dispositivo cuántico superconductor real de la era NISQ. Se utiliza el modelo descrito en la metodología: la fidelidad estimada $F_{\text{est}} = (1 - p_{\text{CX}})^{n_{2Q}}$ con $p_{\text{CX}} = 3 \times 10^{-3}$ y el umbral de viabilidad $F_{\text{est}} > 1\%$. El umbral $F_{\text{est}} > 1\%$ marca la condición mínima para que la salida del circuito contenga señal por encima del ruido; no debe confundirse con un criterio de utilidad práctica, que exige fidelidades muy superiores para estimar energías con significado cuantitativo. Una configuración puede así superar el umbral mínimo y ser, aun así, inservible en la práctica, como ocurre con UCCSD en H₂O y N₂.

La Tabla 5 sintetiza las métricas de circuito para los ansätze evaluados en este trabajo. Para los ansätze HEA con conectividad lineal, el número de puertas de dos cúbits del circuito abstracto es $n_{2Q} = (n_q - 1) \times \text{reps}$, donde n_q es el número de cúbits y reps el parámetro de profundidad.

Tabla 5. Métricas de viabilidad hardware para cada configuración. n_{2Q} : número de puertas de dos cúbits en el circuito abstracto. $F_{\text{est}} = (0.997)^{n_{2Q}}$: fidelidad estimada con tasa de error por puerta $p_{\text{CX}} = 3 \times 10^{-3}$ (era NISQ, IBM Q). Los valores n_{2Q} de UCCSD son estimaciones del circuito abstracto (número de excitadores bajo la transformación de Jordan-Wigner); el circuito transpilado a puertas nativas es considerablemente mayor (para H₂O, 1400 CX frente a los 150 abstractos), por lo que las fidelidades de UCCSD son cotas optimistas. El umbral de viabilidad $F_{\text{est}} > 1\%$ se supera en el conteo abstracto en todos los casos, aunque la degradación real de UCCSD sería mucho más severa.

Molécula	Ansatz	n_q	reps	n_{2Q}	F_{est} (%)
H ₂	TwoLocal / EffSU2	4	1	3	99.1
LiH	TwoLocal / EffSU2	6	2	10	97.0
H ₂ O	TwoLocal / EffSU2	8	2	14	95.9
N ₂	TwoLocal / EffSU2	12	3	33	90.6
H ₂	UCCSD	4	—	≈ 8	97.6
LiH	UCCSD	6	—	≈ 30	91.4
H ₂ O	UCCSD	8	—	≈ 150	63.7

Fuente: Elaboración propia.

Los resultados de la Tabla 5 revelan que, para los sistemas estudiados, la fidelidad de los circuitos HEA no es el factor limitante: todos los *ansätze* eficientes en hardware evaluados presentan fidelidades estimadas superiores al 90 % en el conteo abstracto de puertas, muy por encima del umbral de viabilidad del 1 %. La transpilación con puertas SWAP para adaptar la conectividad lineal a topologías reales reduciría este valor, siendo N_2 (90.6 %) el caso más vulnerable por partir de la fidelidad más baja de la serie HEA. Lo que limita la precisión de los HEA en modo ideal no es, por tanto, su fidelidad, sino la combinación de dos factores: la elección del optimizador (con evaluaciones exactas, SLSQP alcanza la precisión química en LiH y se aproxima en H_2O , mientras que COBYLA y SPSA quedan lejos para las moléculas mayores) y, para N_2 , el residuo de expresividad de un circuito superficial, que impide llegar a la precisión química incluso con el mejor optimizador.

Para UCCSD, la situación es distinta. En H_2 y LiH, la fidelidad estimada sigue siendo alta (97.6 % y 91.4 % respectivamente), pero a medida que crece el sistema el número de puertas CX aumenta rápidamente. Para H_2O CAS(4e,4orb), el circuito UCCSD abstracto contiene aproximadamente 150 excitadores, lo que daría una fidelidad del 63.7 %; sin embargo, transpilado a la conectividad de un dispositivo real el circuito supera las 1400 puertas CX, lo que rebajaría su fidelidad estimada hasta el entorno del umbral de viabilidad del 1 %. El conteo abstracto es, por tanto, una cota muy optimista, y la degradación real es bastante más severa que la que refleja la tabla. Para N_2 CAS(6e,6orb), UCCSD habría requerido entre 300 y 500 puertas CX ya en el conteo abstracto, con fidelidad estimada entre el 22 % y el 41 %, lo que convierte su ejecución en hardware real en inviable incluso antes de considerar los errores de decoherencia o el sobrecoste de transpilación.

El dilema fundamental del VQE en dispositivos NISQ queda así delimitado: los *ansätze* lo bastante expresivos para describir la correlación del triple enlace (UCCSD o circuitos más profundos) generan circuitos cuya fidelidad resulta demasiado baja para una ejecución útil en hardware real; los *ansätze* lo bastante superficiales para ejecutarse con fidelidad razonable (HEA con pocas capas) capturan la mayor parte de la energía cuando se optimizan con un gradiente exacto, pero se quedan por encima de la precisión química para los sistemas más correlacionados como N_2 .

5. Discusión

Los resultados presentados permiten extraer conclusiones sobre cuatro ejes de análisis: el comportamiento de los optimizadores, la expresividad de los ansätze, el valor de las técnicas de mitigación de errores y la viabilidad global del VQE para sistemas de complejidad creciente.

5.1. El optimizador como factor determinante

El papel del optimizador es uno de los resultados más relevantes del experimento, y su lectura correcta exige distinguir el régimen de evaluación. En modo ideal, con evaluaciones exactas de la energía, el orden de rendimiento es el que cabe esperar para un problema pequeño y bien definido: SLSQP, que explota información de gradiente, es el más preciso; COBYLA, libre de gradiente, le sigue en las moléculas pequeñas pero se degrada al crecer el sistema; y SPSA, diseñado para objetivos estocásticos, es el menos eficiente porque desaprovecha la exactitud de las evaluaciones. Para LiH, SLSQP alcanza la precisión química (0.0011 Ha) con ambos HEA, frente a los 0.0065 Ha de COBYLA y los 0.030 Ha de SPSA; para H₂O y N₂ la brecha se ensancha (H₂O: 0.007 Ha con SLSQP frente a 0.41 Ha con COBYLA; N₂: 0.12 Ha frente a 1.56 Ha).

El comportamiento de SLSQP se entiende a partir del paisaje variacional de los HEA. Las rotaciones R_Y y R_Z que componen estos circuitos hacen que la energía sea una función periódica de cada parámetro, con múltiples mínimos locales cuya dificultad de optimización tiende a aumentar con la profundidad del circuito y el tamaño del sistema (Cerezo et al., 2021). Un gradiente exacto permite a SLSQP converger de forma fiable hacia mínimos de alta calidad, a costa de $2p + 1$ evaluaciones por paso (p el número de parámetros); en el

simulador exacto ese coste (de cientos a miles de evaluaciones) es asumible y se traduce en la mayor precisión de la serie. COBYLA, que ajusta un modelo lineal sobre un simplex de $d + 1$ puntos sin derivadas, empeora de forma marcada al crecer el sistema, con una exploración que se detiene en mínimos de baja calidad para H₂O y N₂. SPSA, con un estimador de gradiente de una sola dirección aleatoria, converge más lentamente y sin aprovechar la exactitud disponible.

El hallazgo más interesante es que este orden se invierte al pasar al modo ruidoso. La ventaja de SLSQP depende por completo de la exactitud del gradiente: bajo ruido de disparo, la varianza estadística de cada evaluación de energía contamina las diferencias que lo estiman, el optimizador sigue direcciones espurias y deja de converger (véase la sección de resultados ruidosos). SPSA, en cambio, está diseñado precisamente para objetivos ruidosos: su estimador por perturbación simultánea necesita solo dos evaluaciones por iteración y tolera la varianza estadística, de modo que converge de forma estable donde SLSQP falla. Así, el mejor optimizador en modo ideal (SLSQP) es el peor bajo ruido, y el más robusto bajo ruido (SPSA) es el menos preciso cuando las evaluaciones son exactas.

La conclusión práctica es que el optimizador debe elegirse en función del régimen de evaluación, no en abstracto: con evaluaciones exactas o de bajo ruido, un método de gradiente como SLSQP es preferible; con ruido de disparo apreciable, un método estocástico como SPSA es la única opción viable de las evaluadas. Esta dependencia del escenario es tan determinante para el resultado final como el propio diseño del *ansatz*.

5.2. Expresividad de los *ansätze* y el efecto de la correlación electrónica

Entendemos aquí la expresividad de un *ansatz* en el sentido práctico introducido en Fundamentos: su capacidad de aproximar el estado fundamental del sistema concreto, no una cobertura formal del espacio de Hilbert. La progresión de errores a lo largo de la escalera molecular H₂ → LiH → H₂O → N₂ evidencia dos regímenes cualitativamente distintos cuando se emplea el mejor optimizador disponible (SLSQP en modo ideal). En los primeros tres eslabones los HEA describen bien el estado fundamental: el error de TwoLocal+SLSQP es de 0.020 Ha en H₂, 0.0011 Ha en LiH (precisión química) y 0.0074 Ha en H₂O, todos cerca de la referencia FCI. En N₂ el error salta a 0.121 Ha, casi dos órdenes de magnitud

por encima de la precisión química: el mismo ansatz, con el mismo optimizador, captura la mayor parte de la energía pero no llega a describir por completo la correlación del triple enlace.

Esta diferencia no se debe al incremento de cúbits (de 8 a 12) ni al de parámetros: el salto de error entre H₂O y N₂ es mucho más abrupto que la escalada progresiva de H₂ a H₂O, pese a que el aumento relativo de cúbits es comparable. N₂ en el espacio activo CAS(6e,6orb) presenta correlación estática de tipo multiconfiguracional, asociada a los seis electrones del triple enlace que se distribuyen en los orbitales ligantes y antiligantes con amplitudes comparables. Esta correlación requiere una función de onda que sea superposición de múltiples determinantes de Slater con coeficientes del mismo orden de magnitud, un estado que un HEA con tres capas de entrelazamiento lineal captura solo parcialmente (Lee et al., 2018). El límite de N₂ es, por tanto, el residuo de expresividad de un circuito superficial, no una barrera absoluta: un ansatz más profundo o químicamente motivado (UCCSD, k-UpCCGSD), o más capas de entrelazamiento, reduciría ese residuo a costa de mayor profundidad de circuito.

Entre TwoLocal y EfficientSU2 no hay un ganador consistente en modo ideal: con SLSQP, EfficientSU2 iguala o mejora a TwoLocal en las moléculas pequeñas (H₂ y LiH), mientras que TwoLocal es mejor en N₂ (0.121 frente a 0.353 Ha); con COBYLA el orden también se alterna según la molécula. Una posible explicación es que la expresividad adicional de EfficientSU2, con un bloque de rotación más rico por qubit ($R_Y + R_Z$ frente a solo R_Y), amplía el espacio de parámetros sin traducirse en una mejora sistemática, lo que dificultaría la optimización; verificar esta hipótesis exigiría comparar directamente la dificultad de convergencia de ambos ansätze.

En el modo ruidoso el balance cambia: EfficientSU2+SPSA supera a TwoLocal+SPSA en LiH (0.119 vs 0.165 Ha) y H₂O (0.2525 vs 0.537 Ha). La explicación plausible es que el paisaje variacional más rico de EfficientSU2, al ofrecer más direcciones independientes de descenso, beneficia a SPSA, que explora el espacio con perturbaciones aleatorias. La elección del par (ansatz, optimizador) debe considerarse conjuntamente en función del escenario de ejecución.

5.3. Valor de la mitigación de errores ZNE

Los resultados del modo mitigado muestran que la ZNE aporta un valor real en escenarios donde el circuito converge de forma robusta con SPSA. La mejora sobre el resultado ruidoso oscila entre un factor apenas apreciable (~ 1.1) y ~ 88 según la combinación, con el resultado extremo de LiH+TwoLocal+SPSA+ZNE (0.00187 Ha) que se sitúa a 17 % por encima del umbral de precisión química. Este resultado es coherente con el suelo variacional de TwoLocal en modo ideal: con SLSQP, TwoLocal alcanza 0.0011 Ha para LiH, de modo que el ansatz puede representar estados a esa distancia del FCI y la ZNE produjo una energía compatible con un mínimo genuino, no un artefacto de extrapolación.

La ZNE no funciona igualmente bien en todos los casos. Su efectividad depende de que la relación entre la energía medida y el factor de escala del ruido sea aproximadamente lineal en el rango $\lambda \in \{1, 2, 3\}$ utilizado. Esta linealidad es más probable cuando el punto de convergencia del circuito se encuentra relativamente cerca del mínimo global (el ruido actúa como una perturbación pequeña sobre un estado físicamente relevante) y cuando el tipo de ruido es homogéneo (el modelo despolarizante usado en este trabajo cumple esta condición exactamente).

Cuando SLSQP converge a un mínimo local de baja calidad, la ZNE empeora sistemáticamente el resultado: el error extrapolado es mayor que el error directo. El circuito en ese punto representa un estado sin significado físico para el Hamiltoniano estudiado, y el ruido adicional de los circuitos amplificados no se extrapola de forma lineal hacia la solución exacta. Este comportamiento sugiere, en el contexto de este experimento, que la ZNE actúa como amplificador de señal: si el punto de convergencia es un mínimo de baja calidad, amplifica el error en lugar de reducirlo.

Desde una perspectiva práctica, la ZNE tiene valor para el VQE solo cuando: (i) el optimizador converge a una región del paisaje cercana al mínimo global (o al menos a un mínimo de buena calidad), y (ii) el ruido tiene un efecto suficientemente lineal en esa región. En este experimento, la combinación SPSA+ZNE cumple ambas condiciones para H₂, LiH y H₂O.

5.4. El dilema NISQ y las perspectivas del VQE

Los resultados de este trabajo sitúan el VQE con simulación clásica en un contexto bien definido. Con el optimizador adecuado (SLSQP con gradiente exacto), los ansätze HEA alcanzan la precisión química en LiH y se aproximan a ella en H₂O (0.007 Ha), y el ansatz químicamente motivado UCCSD reproduce la energía del espacio activo con error inferior a 10^{-7} Ha en H₂ y LiH. La precisión química es, por tanto, alcanzable en modo ideal para los sistemas de hasta 8 qubits estudiados; la dificultad reaparece bajo ruido de disparo y para el sistema más correlacionado (N₂). Cabe insistir en que la ejecución clásica tiene un valor intrínseco e independiente del hardware cuántico: los simuladores son la única herramienta que permite comparar las variantes del algoritmo en igualdad de condiciones, depurar circuitos y establecer referencias numéricas fiables antes de escalar a hardware real, donde el ruido hace imposible aislar los efectos individuales. UCCSD converge en muy pocas iteraciones en H₂ y LiH, confirmando que un ansatz motivado por la química tiene la expresividad necesaria para moléculas pequeñas cuando se combina con un gradiente analítico y la inicialización desde el estado de Hartree-Fock.

Para N₂, el diagnóstico es más matizado: un HEA superficial optimizado con SLSQP recupera la mayor parte de la energía (0.121 Ha) pero no la precisión química, y un ansatz químicamente motivado como UCCSD, que en principio tiene mayor capacidad para capturar la correlación multiconfiguracional del triple enlace, generaría en este sistema un circuito inviable en hardware real por profundidad excesiva por lo que no se evaluó en N₂ precisamente por ese coste, por lo que esta expectativa queda sin verificar en este trabajo. Este dilema (expresividad suficiente frente a viabilidad hardware) no es un artefacto del diseño experimental sino una consecuencia directa de la escala de los problemas moleculares en el paradigma NISQ (Cerezo et al., 2021; Preskill, 2018).

Los caminos actualmente explorados para superar este dilema incluyen: (i) ansätze adaptativos como ADAPT-VQE, que crece el circuito solo donde el gradiente lo justifica, logrando precisión química con circuitos más cortos que UCCSD (Grimsley et al., 2019); (ii) técnicas de corrección de errores de mayor alcance que ZNE, como la mitigación probabilística de errores (Temme et al., 2017) o la corrección cuántica de errores (QEC); y (iii) el uso de hardware cuántico de nueva generación con tasas de error por puerta inferiores a 10^{-3} ,

que ampliaría el rango de circuitos viables. El presente trabajo delimita cuantitativamente el punto de partida desde el que estas mejoras deben actuar.

6. Conclusiones

Este trabajo ha estudiado de forma sistemática el comportamiento del algoritmo VQE aplicado a una escalera de complejidad molecular creciente (H₂, LiH, H₂O y N₂) bajo tres escenarios de simulación: ideal, ruidoso y mitigado con ZNE. Los resultados permiten articular una imagen coherente sobre el estado actual del VQE en el paradigma NISQ y delimitar con precisión sus capacidades y limitaciones para cada familia de decisiones de diseño.

La conclusión más relevante sobre el papel del optimizador es que su rendimiento depende del régimen de evaluación. En simulación ideal, con evaluaciones exactas, SLSQP (gradiente) es el optimizador HEA más preciso: alcanza la precisión química en LiH (0.0011 Ha con ambos HEA) y se aproxima a ella en H₂O (0.007 Ha), mientras que COBYLA se degrada al crecer el sistema (0.41 Ha en H₂O) y SPSA, diseñado para objetivos estocásticos, es el menos preciso cuando las evaluaciones son exactas. Este orden se invierte bajo ruido de disparo: la varianza estadística destruye la señal del gradiente y SLSQP deja de converger, de modo que solo SPSA converge de forma robusta en el escenario ruidoso. El mejor optimizador en modo ideal es, por tanto, el peor bajo ruido, y viceversa; la elección debe hacerse en función del régimen de evaluación y no en abstracto.

El ansatz UCCSD, con inicialización en $\theta = 0$ (estado de Hartree-Fock) y gradiente por desplazamiento de parámetros, reproduce la energía del espacio activo con error inferior a 10^{-7} Ha para H₂ y LiH (errores de 5.8×10^{-11} y 4.4×10^{-8} Ha) en muy pocas iteraciones, por debajo de todos los HEA. Esto confirma que un ansatz motivado por la química tiene la expresividad necesaria para estas moléculas. La contrapartida es que la profundidad del circuito UCCSD crece como $O(N^4)$ con el número de orbitales, haciendo su simulación repetida durante la optimización inviable para H₂O y N₂ en modo ideal. La elección del esquema de estimación

de gradiente es relevante: como las excitaciones simples tienen gradiente de primer orden nulo en HF (teorema de Brillouin), un gradiente exacto por desplazamiento de parámetros es preferible a las diferencias finitas para progresar desde el estado de referencia.

La extrapolación a ruido cero demuestra ser una técnica de mitigación efectiva, pero su valor es condicional a la calidad del punto de convergencia. Cuando SPSA converge a una región del paisaje donde la relación energía-ruido es aproximadamente lineal, la ZNE produce mejoras sustanciales: desde un factor ~ 3 (H₂) hasta un factor ~ 88 (LiH, TwoLocal). El resultado más notable es LiH+TwoLocal+SPSA+ZNE, con un error de 0.00187 Ha, a tan solo 17 % por encima del umbral de precisión química, coherente con el suelo variacional de TwoLocal para LiH en modo ideal (0.0011 Ha con SLSQP). En cambio, cuando el punto de convergencia bajo ruido es un mínimo de baja calidad, la ZNE amplifica el error en lugar de reducirlo: actúa entonces como amplificador de señal, no como mecanismo de corrección.

La escala de dificultad entre moléculas no es uniforme. Con la mejor configuración disponible en modo ideal, los errores mínimos son 5.8×10^{-11} Ha (H₂, UCCSD), 4.4×10^{-8} Ha (LiH, UCCSD), 0.0073 Ha (H₂O, EfficientSU2+SLSQP) y 0.121 Ha (N₂, TwoLocal+SLSQP). UCCSD reproduce la energía del espacio activo con error inferior a 10^{-7} Ha; para H₂O, UCCSD es intratable por la profundidad del circuito y SLSQP sobre un HEA ofrece el mejor resultado (0.007 Ha, cerca de la precisión química). El mayor error corresponde a N₂: su triple enlace en el espacio activo CAS(6e,6orb) requiere una superposición multiconfiguracional que un HEA con tres capas de entrelazamiento lineal captura solo parcialmente, aunque con SLSQP recupera la mayor parte de la energía (0.121 Ha, frente a más de 1 Ha con COBYLA o SPSA). Combinado con ZNE, TwoLocal+SPSA+ZNE en LiH alcanza 0.00187 Ha, el mejor resultado en modo mitigado.

Desde el punto de vista de la viabilidad en hardware cuántico real, los circuitos HEA presentan fidelidades estimadas entre el 90.6 % y el 99.1 % según el modelo $F = (1 - p_{\text{CX}})^{n_{2Q}}$ con $p_{\text{CX}} = 3 \times 10^{-3}$. Este modelo usa el número abstracto de puertas CX del circuito sin transpilación, subestimando el coste real en dispositivos con conectividad limitada; las fidelidades reales serán inferiores una vez se contabilicen las puertas SWAP de enrutamiento. Bajo esta cautela, la fidelidad de los HEA no es el factor limitante para los sistemas estudiados: lo que limita la precisión es la elección del optimizador y, para N₂, el residuo de expresividad

de un circuito superficial. Para UCCSD la situación es distinta: la fidelidad estimada cae al 64 % para H₂O y se sitúa entre el 22 % y el 41 % para N₂ según el número de puertas CX necesarias, haciendo inviable su ejecución útil en dispositivos NISQ. Esto condensa el dilema central del VQE en el paradigma actual: los ansätze suficientemente expresivos para alcanzar la precisión química en sistemas fuertemente correlacionados generan circuitos inviables en hardware real, mientras que los ansätze superficiales ejecutables con alta fidelidad se quedan por encima de la precisión química para esos sistemas.

6.1. Limitaciones del estudio

Los resultados de este trabajo deben interpretarse dentro de las condiciones específicas bajo las que se obtuvieron. En primer lugar, todas las simulaciones son clásicas: no se ha ejecutado ningún circuito en hardware cuántico real, por lo que los análisis de viabilidad hardware se basan en un modelo de ruido simplificado (depolarizante uniforme) que no captura efectos presentes en dispositivos reales. La ZNE implementada escala las probabilidades de error del modelo de ruido directamente, lo que es distinto del plegado físico o digital de puertas, aunque conceptualmente relacionado con él como estrategia de ampliación de ruido para extrapolación a ruido cero (Giurgica-Tiron et al., 2020). Por ello, su efectividad en hardware real puede diferir.

En segundo lugar, el espacio de hiperparámetros explorado es limitado por diseño. El número de capas (reps) se fijó por molécula siguiendo criterios empíricos; una búsqueda sistemática de reps, del número de disparos o de `maxiter` podría alterar las conclusiones cuantitativas, especialmente para N₂ donde la convergencia está lejos. La semilla aleatoria fija favorece la reproducibilidad pero limita la generalización del comportamiento de convergencia a otras inicializaciones.

En tercer lugar, el estudio cubre solo dos familias de ansätze HEA (TwoLocal y EfficientSU2) con conectividad lineal y un único ansatz motivado químicamente (UCCSD). Ansätze como ADAPT-VQE, k-UpCCGSD o circuitos con conectividad de grafo arbitraria quedan fuera del análisis, así como técnicas de inicialización informada. Finalmente, los sistemas estudiados constituyen un conjunto reducido de moléculas benchmark de hasta 12 cúbits; cualquier extrapolación a moléculas mayores debe hacerse con cautela.

6.2. Trabajo futuro

Los resultados de este trabajo apuntan a varias líneas de extensión natural. La más inmediata es la validación en hardware cuántico real. Ejecutar los experimentos de H_2 y LiH con circuitos HEA en un dispositivo IBM Quantum permitiría contrastar las predicciones de fidelidad del modelo simplificado con el comportamiento real y evaluar la efectividad de la ZNE sobre ruido no depolarizante.

Desde el punto de vista algorítmico, un candidato natural para superar el dilema expresividad-viabilidad es ADAPT-VQE (Grimsley et al., 2019), que construye el ansatz de forma adaptativa añadiendo solo los excitadores que contribuyen al descenso de energía, obteniendo circuitos más cortos que UCCSD con precisión comparable. Aplicar ADAPT-VQE a los mismos sistemas estudiados aquí, con los mismos optimizadores y bajo las mismas condiciones de ruido, proporcionaría una comparación directa cuantitativa. En la misma línea, el ansatz k-UpCCGSD (Lee et al., 2018) ofrece un compromiso sistemático entre expresividad química y coste de circuito, por lo que podría ser especialmente relevante para sistemas con correlación fuerte como N_2 .

La interacción entre ansatz y optimizador observada en este trabajo (la ventaja de EfficientSU2 sobre TwoLocal se invierte entre modo ideal y ruidoso) sugiere que la elección óptima del par (ansatz, optimizador) depende del escenario de ejecución de una manera no obvia a priori. Un estudio sistemático que incorpore optimizadores adicionales, especialmente aquellos diseñados para circuitos cuánticos parametrizados, podría cambiar las conclusiones sobre qué ansatz es preferible bajo ruido.

Finalmente, el análisis de mitigación de errores podría extenderse más allá de la ZNE lineal. La mitigación probabilística de errores (PEM/PEC) (Temme et al., 2017), que requiere una caracterización completa del canal de ruido pero permite extrapolación exacta en principio, y la corrección de errores de simetría (Sagastizabal et al., 2019), que aprovecha las simetrías del Hamiltoniano para proyectar los resultados sobre el subespacio físico correcto, son candidatos directos para aplicar a los mismos circuitos y comparar su eficacia con la ZNE ya caracterizada.

Referencias

- Anthropic. (2025). *Claude (versión Opus 4) [Modelo de lenguaje de gran escala]*. <https://claude.ai/>
- Barkoutsos, P. K., Gonthier, J. F., Sokolov, I., Moll, N., Salis, G., Fuhrer, A., Ganzhorn, M., Egger, D. J., Troyer, M., Mezzacapo, A., & others. (2018). Quantum algorithms for electronic structure calculations: Particle-hole Hamiltonian and optimized wave-function expansions. *Physical Review A*, 98(2), 22322.
- Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20), 457-484.
- Bravyi, S. B., & Kitaev, A. Y. (2002). Fermionic quantum computation. *Annals of Physics*, 298(1), 210-226. <https://doi.org/10.1006/aphy.2002.6254>
- Cao, Y., Romero, J., Olson, J. P., Degroote, M., Johnson, P. D., Kieferová, M., Kivlichan, I. D., Menke, T., Peropadre, B., Sawaya, N. P., & others. (2019). Quantum chemistry in the age of quantum computing. *Chemical reviews*, 119(19), 10856-10915.
- Cerezo, M., Arrasmith, A., Babbush, R., Benjamin, S. C., Endo, S., Fujii, K., McClean, J. R., Mitarai, K., Yuan, X., Cincio, L., & others. (2021). Variational quantum algorithms. *Nature Reviews Physics*, 3(9), 625-644.
- Deutsch, D. (1985). Quantum theory, the Church–Turing principle and the universal quantum computer. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 400(1818), 97-117. <https://doi.org/10.1098/rspa.1985.0070>

- Farhi, E., Goldstone, J., Gutmann, S., & Sipser, M. (2000). Quantum computation by adiabatic evolution. *arXiv preprint quant-ph/0001106*. <https://arxiv.org/abs/quant-ph/0001106>
- Feynman, R. P. (1982). Simulating physics with computers. *International Journal of Theoretical Physics*, 21(6–7), 467-488. <https://doi.org/10.1007/BF02650179>
- Giurgica-Tiron, T., Hindy, Y., LaRose, R., Mari, A., & Zeng, W. J. (2020). Digital zero noise extrapolation for quantum error mitigation. *2020 IEEE international conference on quantum computing and engineering (QCE)*, 306-316.
- Grimsley, H. R., Economou, S. E., Barnes, E., & Mayhall, N. J. (2019). An adaptive variational algorithm for exact molecular simulations on a quantum computer. *Nature communications*, 10(1), 3007.
- Grover, L. K. (1996). A fast quantum mechanical algorithm for database search. *Proceedings of the 28th Annual ACM Symposium on Theory of Computing (STOC)*, 212-219. <https://doi.org/10.1145/237814.237866>
- 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.
- Helgaker, T., Jorgensen, P., & Olsen, J. (2013). *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons.
- Holmes, Z., Sharma, K., Cerezo, M., & Coles, P. J. (2022). Connecting ansatz expressibility to gradient magnitudes and barren plateaus. *PRX quantum*, 3(1), 10313.
- Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons.
- Jordan, P., & Wigner, E. P. (1928). Über das Paulische Äquivalenzverbot. *Zeitschrift für Physik*, 47(9–10), 631-651. <https://doi.org/10.1007/BF01331938>
- Kadowaki, T., & Nishimori, H. (1998). Quantum annealing in the transverse Ising model. *Physical Review E*, 58(5), 5355-5363. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.5355>

- 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.
- Kandala, A., Temme, K., Córcoles, A. D., Mezzacapo, A., Chow, J. M., & Gambetta, J. M. (2019). Error mitigation extends the computational reach of a noisy quantum processor. *Nature*, 567(7749), 491-495.
- Kingma, D. P., & Ba, J. (2014). *Adam: A method for stochastic optimization*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1412.6980>
- Kraft, D. (1988). *A software package for sequential quadratic programming* (technical report No. DFVLR-FB 88-28).
- Krantz, P., Kjaergaard, M., Yan, F., Orlando, T. P., Gustavsson, S., & Oliver, W. D. (2019). A quantum engineer's guide to superconducting qubits. *Applied Physics Reviews*, 6(2), 21318. <https://doi.org/10.1063/1.5089550>
- Lee, J., Huggins, W. J., Head-Gordon, M., & Whaley, K. B. (2018). Generalized unitary coupled cluster wave functions for quantum computation. *Journal of chemical theory and computation*, 15(1), 311-324.
- Li, G., Ding, Y., & Xie, Y. (2019). Tackling the qubit mapping problem for NISQ-era quantum devices. *Proceedings of the twenty-fourth international conference on architectural support for programming languages and operating systems*, 1001-1014.
- Li, Y., & Benjamin, S. C. (2017). Efficient variational quantum simulator incorporating active error minimisation. *Physical Review X*, 7(2), 21050. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.021050>
- McArdle, S., Endo, S., Aspuru-Guzik, A., Benjamin, S. C., & Yuan, X. (2020). Quantum computational chemistry. *Reviews of Modern Physics*, 92(1), 15003.
- McClean, J. R., Boixo, S., Smelyanskiy, V. N., Babbush, R., & Neven, H. (2018). Barren plateaus in quantum neural network training landscapes. *Nature communications*, 9(1), 4812.

- McClean, J. R., Romero, J., Babbush, R., & Aspuru-Guzik, A. (2016). The theory of variational hybrid quantum-classical algorithms. *New Journal of Physics*, 18(2), 23023.
- Mitarai, K., Negoro, M., Kitagawa, M., & Fujii, K. (2018). Quantum circuit learning. *Physical Review A*, 98(3), 32309. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.98.032309>
- Nielsen, M. A., & Chuang, I. L. (2010). *Quantum computation and quantum information*. Cambridge university press.
- Nocedal, J., & Wright, S. J. (2006). *Numerical Optimization* (2nd ed.). Springer.
- OpenAI. (2025). *ChatGPT (versión GPT-4o) [Modelo de lenguaje de gran escala]*. <https://chat.openai.com/>
- Ortiz Marrero, C., Kieferová, M., & Wiebe, N. (2021). Entanglement-induced barren plateaus. *PRX quantum*, 2(4), 40316.
- 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 photonic quantum processor. *Nature communications*, 5(1), 4213.
- Powell, M. J. D. (1994). A direct search optimization method that models the objective and constraint functions by linear interpolation. En S. Gomez & J.-P. Hennart (eds.), *Advances in Optimization and Numerical Analysis: Advances in Optimization and Numerical Analysis* (pp. 51-67). Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-015-8330-5_4
- Preskill, J. (2018). Quantum computing in the NISQ era and beyond. *Quantum*, 2, 79. <https://doi.org/10.22331/q-2018-08-06-79>
- Qiskit contributors. (2023). *Qiskit: An Open-source Framework for Quantum Computing*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.2573505>
- Qiskit Nature contributors. (2022). *Qiskit Nature*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6945224>
- Romero, J., Babbush, R., McClean, J. R., Hempel, C., Love, P. J., & Aspuru-Guzik, A. (2019). Strategies for quantum computing molecular energies using the unitary coupled cluster ansatz. *Quantum Science and Technology*, 4(1), 14008.

- Roos, B. O., Taylor, P. R., & Siegbahn, P. E. M. (1980). A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chemical Physics*, 48, 157-173. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)80045-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)80045-0)
- Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, 23(2), 69.
- Sagastizabal, R., Bonet-Monroig, X., Singh, M., Rol, M. A., Bultink, C., Fu, X., Price, C., Ostroukh, V., Muthusubramanian, N., Bruno, A., & others. (2019). Experimental error mitigation via symmetry verification in a variational quantum eigensolver. *Physical Review A*, 100(1), 10302.
- Schuld, M., Bergholm, V., Gogolin, C., Izaac, J., & Killoran, N. (2019). Evaluating analytic gradients on quantum hardware. *Physical Review A*, 99(3), 32331. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.99.032331>
- 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. <https://doi.org/10.1063/1.4768229>
- Shankar, R. (2012). *Principles of quantum mechanics*. Springer Science & Business Media.
- Shor, P. W. (1994). Algorithms for quantum computation: discrete logarithms and factoring. *Proceedings of the 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science (FOCS)*, 124-134. <https://doi.org/10.1109/SFCS.1994.365700>
- Slater, J. C. (1929). The theory of complex spectra. *Physical review*, 34(10), 1293.
- Spall, J. C. (1992). Multivariate stochastic approximation using a simultaneous perturbation gradient approximation. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 37(3), 332-341. <https://doi.org/10.1109/9.119632>
- Sun, Q., Berkelbach, T. C., Blunt, N. S., Booth, G. H., Guo, S., Li, Z., Liu, J., McClain, J. D., Sayfutyarova, E. R., Sharma, S., Wouters, S., & Chan, G. K.-L. (2018). PySCF: the Python-based simulations of chemistry framework. *WIREs Computational Molecular Science*, 8(1), e1340. <https://doi.org/10.1002/wcms.1340>

Szabo, A., & Ostlund, N. S. (2012). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation.

Temme, K., Bravyi, S., & Gambetta, J. M. (2017). Error mitigation for short-depth quantum circuits. *Physical Review Letters*, 119(18), 180509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.180509>

Anejo A: Repositorio de código

El código fuente completo de este trabajo (el pipeline de simulación, los módulos de construcción de Hamiltonianos y ansätze, la definición de los optimizadores, los scripts de análisis y de generación de figuras, y los ficheros de resultados) se publica de forma abierta para garantizar la reproducibilidad de todos los experimentos descritos en la memoria. El repositorio está disponible en:

github.com/jorgehopkins/unir-tfg-quantum-simulation

Anejo B: Entorno de ejecución y especificaciones del hardware

Todas las simulaciones descritas en esta memoria se ejecutaron en un único equipo portátil, dentro de un entorno Linux virtualizado mediante WSL2 (Windows Subsystem for Linux 2) sobre Windows 11. Conviene distinguir dos niveles de recursos, ya que WSL2 ejecuta las cargas dentro de una máquina virtual ligera: los recursos que el sistema Linux percibe (memoria y núcleos) no corresponden al hardware físico completo del equipo, sino a los

que Windows asigna a dicha máquina virtual, configurables en el fichero `.wslconfig`. Por transparencia y para facilitar la reproducibilidad se documentan ambos niveles.

Tabla 6. *Recursos de cómputo del equipo físico frente a los asignados a la máquina virtual de WSL2. El procesador es un Intel Core i7-1165G7 (11.^a generación, arquitectura Tiger Lake) con 4 núcleos físicos y 8 hilos. WSL2 expone los 8 hilos lógicos, pero limita la memoria a una fracción de la RAM física del equipo.*

Recurso	Equipo físico	Asignado a WSL2
Procesador	Intel Core i7-1165G7 @ 2.80 GHz	el mismo
Núcleos físicos / hilos	4 / 8	8 hilos lógicos
Memoria RAM	16 GB	8 GB (7.6 GiB) + 2 GB de swap

Fuente: Elaboración propia.

El cálculo variacional se apoya exclusivamente en la CPU a través del simulador de vector de estado de Qiskit Aer. La Tabla 7 recoge la pila de software con las versiones exactas empleadas, de modo que el entorno pueda reproducirse de forma idéntica.

Tabla 7. *Pila de software del entorno de ejecución. Las simulaciones se ejecutaron sobre el intérprete de Python 3.11 del entorno virtual del proyecto, independiente del Python del sistema.*

Componente	Versión / detalle
Equipo	Acer Aspire A515-56G
Sistema operativo anfitrión	Windows 11
Virtualización	WSL2 (Windows Subsystem for Linux 2)
Sistema operativo invitado	Ubuntu 22.04.3 LTS (Jammy Jellyfish)
Kernel	6.18.33.2-microsoft-standard-WSL2
Almacenamiento (WSL2)	disco virtual VHDX dinámico, 1007 GB
Python	3.11.11 (entorno virtual del proyecto)
Qiskit	0.45.3
Qiskit Aer	0.13.3
Qiskit Algorithms	0.2.2
Qiskit Nature	0.6.2
PySCF	2.11.0
NumPy / SciPy	1.26.4 / 1.17.0

Fuente: Elaboración propia.

Anejo C: Resultados completos de todas las simulaciones

La siguiente tabla recoge la totalidad de las ejecuciones VQE realizadas en este trabajo: cada combinación de molécula, escenario (ideal, ruidoso y mitigado con ZNE), ansatz y optimizador, con la energía obtenida, el error respecto a la energía exacta del espacio activo, el error tras la extrapolación a ruido cero (solo aplicable al escenario mitigado), el número de iteraciones del optimizador, el tiempo de cálculo y si la ejecución alcanzó el criterio interno de convergencia. Los datos de esta tabla son la base de los análisis y las figuras del capítulo de resultados.

Tabla 8. Resultados de todas las simulaciones VQE. Modo: Ideal (vector de estado exacto), Ruidoso (modelo de ruido, 8192 disparos por evaluación) y Mitigado (ruidoso con extrapolación a ruido cero, ZNE). Error es $|E_{\text{VQE}} - E_{\text{FCI}}|$ y Error ZNE el error de la energía extrapolada (solo en modo mitigado). La precisión química corresponde a un error inferior a $1.6 \cdot 10^{-3}$ Ha. Conv. indica si el optimizador alcanzó su criterio interno de convergencia antes del límite de iteraciones.

Mol.	Modo	Ansatz	Optim.	E_{VQE} (Ha)	Error (Ha)	Error ZNE (Ha)	Iter.	Tiempo (s)	Conv.
H ₂	Ideal	TwoLocal	COBYLA	-1.8365	0.0207	—	150	0.50	No
H ₂	Ideal	TwoLocal	SLSQP	-1.8370	0.0203	—	254	0.35	Sí
H ₂	Ideal	TwoLocal	SPSA	-1.8368	0.0204	—	351	0.24	No
H ₂	Ideal	EffSU2	COBYLA	-1.8518	0.0055	—	150	0.51	No
H ₂	Ideal	EffSU2	SLSQP	-1.8573	$3.5 \cdot 10^{-7}$	—	409	0.61	Sí
H ₂	Ideal	EffSU2	SPSA	-1.8369	0.0203	—	351	0.26	No
H ₂	Ideal	UCCSD	SLSQP	-1.8573	$5.8 \cdot 10^{-11}$	—	4	0.18	Sí
H ₂	Ruidoso	TwoLocal	SLSQP	-1.3310	0.5263	—	723	63.76	No
H ₂	Ruidoso	TwoLocal	SPSA	-1.8024	0.0549	—	351	26.06	No
H ₂	Ruidoso	EffSU2	SLSQP	-0.6042	1.2531	—	17	1.42	Sí
H ₂	Ruidoso	EffSU2	SPSA	-1.8135	0.0438	—	351	25.80	No
H ₂	Mitigado	TwoLocal	SLSQP	-0.5014	1.3559	1.3717	723	54.18	No
H ₂	Mitigado	TwoLocal	SPSA	-1.8016	0.0556	0.0188	351	25.10	No
H ₂	Mitigado	EffSU2	SLSQP	-0.5942	1.2630	1.2713	44	3.51	Sí
H ₂	Mitigado	EffSU2	SPSA	-1.8056	0.0517	0.0120	351	26.09	No
LiH	Ideal	TwoLocal	COBYLA	-1.0534	0.0065	—	150	0.56	No
LiH	Ideal	TwoLocal	SLSQP	-1.0588	0.0011	—	706	1.21	Sí
LiH	Ideal	TwoLocal	SPSA	-1.0301	0.0298	—	351	0.42	No
LiH	Ideal	EffSU2	COBYLA	-1.0123	0.0476	—	150	0.58	No
LiH	Ideal	EffSU2	SLSQP	-1.0588	0.0011	—	1222	4.06	Sí
LiH	Ideal	EffSU2	SPSA	-0.9301	0.1298	—	351	0.44	No
LiH	Ideal	UCCSD	SLSQP	-1.0599	$4.4 \cdot 10^{-8}$	—	5	2.36	Sí
LiH	Ruidoso	TwoLocal	SLSQP	-0.5132	0.5467	—	2147	941.95	No
LiH	Ruidoso	TwoLocal	SPSA	-0.8951	0.1648	—	351	154.27	No
LiH	Ruidoso	EffSU2	SLSQP	-0.4995	0.5603	—	37	17.30	Sí
LiH	Ruidoso	EffSU2	SPSA	-0.9406	0.1193	—	351	200.64	No
LiH	Mitigado	TwoLocal	SLSQP	-0.6108	0.4491	0.4510	2263	1240.43	No
LiH	Mitigado	TwoLocal	SPSA	-1.0355	0.0243	0.0019	351	209.80	No
LiH	Mitigado	EffSU2	SLSQP	-0.5425	0.5174	0.5073	84	56.67	Sí

Mol.	Modo	Ansatz	Optim.	E _{VQE} (Ha)	Error (Ha)	Error ZNE (Ha)	Iter.	Tiempo (s)	Conv.
LiH	Mitigado	EffSU2	SPSA	-0.9266	0.1332	0.1099	351	216.02	No
H ₂ O	Ideal	TwoLocal	COBYLA	-5.7564	0.4068	—	150	0.66	No
H ₂ O	Ideal	TwoLocal	SLSQP	-6.1557	0.0074	—	952	2.13	Sí
H ₂ O	Ideal	TwoLocal	SPSA	-5.9952	0.1680	—	351	0.43	No
H ₂ O	Ideal	EffSU2	COBYLA	-5.5815	0.5817	—	150	0.70	No
H ₂ O	Ideal	EffSU2	SLSQP	-6.1559	0.0073	—	1176	4.07	Sí
H ₂ O	Ideal	EffSU2	SPSA	-6.0364	0.1268	—	351	0.52	No
H ₂ O	Ruidoso	TwoLocal	SPSA	-5.6265	0.5367	—	351	441.42	No
H ₂ O	Ruidoso	EffSU2	SPSA	-5.9107	0.2525	—	351	422.93	No
H ₂ O	Mitigado	TwoLocal	SPSA	-6.0441	0.1190	0.0409	351	403.49	No
H ₂ O	Mitigado	EffSU2	SPSA	-5.9971	0.1661	0.0597	351	407.95	No
N ₂	Ideal	TwoLocal	COBYLA	-9.8428	1.5592	—	150	2.46	No
N ₂	Ideal	TwoLocal	SLSQP	-11.2813	0.1208	—	4368	74.26	Sí
N ₂	Ideal	TwoLocal	SPSA	-10.3082	1.0938	—	351	5.38	No
N ₂	Ideal	EffSU2	COBYLA	-9.9511	1.4509	—	150	5.89	No
N ₂	Ideal	EffSU2	SLSQP	-11.0491	0.3530	—	10380	183.48	Sí
N ₂	Ideal	EffSU2	SPSA	-9.6106	1.7915	—	351	5.11	No

Fuente: Elaboración propia.

Anejo D: Uso de inteligencia artificial generativa

En línea con las buenas prácticas de transparencia académica, se declara el uso de herramientas de inteligencia artificial generativa durante la elaboración de esta memoria. En concreto, se emplearon ChatGPT, de OpenAI (OpenAI, 2025), y Claude, de Anthropic (Anthropic, 2025), como apoyo en dos ámbitos. Por un lado, en la **redacción** de la memoria: revisión de estilo y ortografía, reformulación de párrafos para mejorar la claridad y la cohesión, y sugerencias sobre la organización del texto. Por otro, en el **desarrollo del código**: asistencia en la depuración, la refactorización y la documentación, así como sugerencias puntuales de implementación en Python y Qiskit.

El uso de estas herramientas se limitó a los apoyos descritos. La formulación del problema, el diseño experimental y de la arquitectura del software, la ejecución de las simulaciones, el análisis de los resultados y las conclusiones son trabajo propio del autor. Todo el código desarrollado con esta asistencia ha sido revisado, comprendido y probado por el autor, y todos los datos numéricos, las figuras y las afirmaciones técnicas han sido verificados por él, que asume la plena responsabilidad sobre el contenido final del trabajo.