

# Cálculo de energia eletrônica molecular via *Variational Quantum Eigensolver* (VQE)

DOI:

Hellen Ferreira da Silva<sup>a\*</sup>

The Variational Quantum Eigensolver (VQE) is a hybrid quantum–classical algorithm proposed for estimating electronic energies on noisy intermediate-scale quantum devices. In this work, a theoretical discussion of the VQE applied to chemistry is presented, covering its variational formulation, the second-quantized representation of the electronic Hamiltonian, the mapping to qubits, and the use of ansätze inspired by electronic structure methods. The aim is to contextualize the VQE within modern quantum chemistry and discuss its potential and limitations.

O *Variational Quantum Eigensolver* (VQE) é um algoritmo híbrido quântico-clássico proposto para o cálculo de energias eletrônicas em dispositivos quânticos ruidosos de curto prazo. Neste trabalho, apresenta-se uma discussão teórica do VQE aplicado à química, abordando sua formulação variacional, a representação do Hamiltoniano eletrônico em segunda quantização, o mapeamento para *qubits* e o uso de *ansatz* inspirados em métodos de estrutura eletrônica. O objetivo é contextualizar o VQE no panorama atual da química quântica e discutir suas potencialidades e limitações.

<sup>a</sup>Universidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

\*E-mail: hellenferreiradf@gmail.com

**Palavras-chave:** VQE; computação quântica; *qubits*; *ansatz*; NISQ.

Recebido em 11 de janeiro de 2026,

Aprovado em 28 de janeiro de 2026,

Publicado em 03 de fevereiro de 2026.

## Introdução

A determinação precisa da energia eletrônica de moléculas é um dos problemas centrais da química quântica.<sup>1</sup> Métodos clássicos baseados na mecânica quântica permitem descrever essas propriedades, mas rapidamente se tornam computacionalmente custosos à medida que o tamanho do sistema cresce.<sup>2</sup> Nesse contexto, a computação quântica surge como uma alternativa promissora. Entre os algoritmos propostos para aplicações no curto prazo, o *Variational Quantum Eigensolver* (VQE) destaca-se por ser um método híbrido quântico-clássico adequado às limitações atuais do hardware quântico.<sup>1</sup>

A mecânica quântica constitui um dos pilares fundamentais da ciência moderna. Desde o estabelecimento de seus fundamentos teóricos nas primeiras décadas do século XX, com contribuições decisivas de Planck, Einstein, Bohr, Schrödinger, Heisenberg e Dirac, essa teoria revolucionou a compreensão da matéria em escala microscópica.<sup>3</sup> O período de 1925–1926, marcado pela formulação da mecânica matricial e da equação de Schrödinger, é frequentemente considerado o nascimento formal da mecânica quântica. Assim, o ano de 2025 representa simbolicamente o centenário dessa teoria, cujo impacto científico e tecnológico permanece profundo e crescente.<sup>4</sup>

Na química, a mecânica quântica forneceu a base conceitual para a descrição microscópica da estrutura da matéria. A partir dela, tornou-se possível compreender a natureza das ligações químicas, interpretar espectros moleculares, descrever superfícies de energia potencial e prever propriedades termodinâmicas e cinéticas de sistemas moleculares. A química quântica, enquanto área consolidada, tem como objetivo central resolver, ainda que aproximadamente, a equação de Schrödinger associada a sistemas de muitos elétrons, permitindo a obtenção de propriedades químicas a partir de primeiros princípios (*ab initio*).<sup>1</sup>

O ponto de partida formal desses estudos é a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano do sistema,  $\Psi$  é a função de onda eletrônica e  $E$  representa a energia associada ao estado considerado. Apesar de sua forma compacta, a solução dessa equação para sistemas moleculares reais é desafiadora. A presença do termo de repulsão elétron–elétron

acopla o movimento de todas as partículas fazendo com que a dimensão do espaço de Hilbert, cresça exponencialmente com o número de elétrons e orbitais considerados.<sup>1</sup>

Ao longo das últimas décadas, diversos métodos computacionais clássicos foram desenvolvidos para contornar esse problema, incluindo o método de Hartree–Fock, a teoria do funcional da densidade (DFT) e métodos pós-Hartree–Fock, como interação de configurações (CI), teoria de perturbação de Møller–Plesset (MP2) e Coupled Cluster. Embora esses métodos tenham alcançado grande sucesso, apresentam limitações importantes. Destacam-se, em especial, as dificuldades no tratamento de sistemas fortemente correlacionados e na obtenção simultânea de alta precisão e escalabilidade computacional.<sup>5</sup>

Nesse contexto, a computação quântica surge como uma possível alternativa para o problema da estrutura eletrônica. A ideia de utilizar sistemas quânticos controláveis para simular outros sistemas quânticos foi idealizada de forma pioneira por Feynman, que observou que a simulação eficiente de sistemas quânticos é, em geral, inviável em computadores clássicos. Em princípio, computadores quânticos podem representar estados quânticos complexos de forma exponencialmente mais eficiente, explorando superposição e emaranhamento.

Os dispositivos quânticos atualmente disponíveis, no entanto, ainda são limitados em número de *qubits*, profundidade de circuitos e fidelidade das operações. Esses dispositivos são conhecidos como computadores NISQ (*Noisy Intermediate-Scale Quantum*). Nesse regime, algoritmos quânticos tradicionais tornam-se impraticáveis, devido aos erros causados por ruído e interferência. Como alternativa, algoritmos variacionais híbridos foram propostos, combinando medições em hardware quântico com rotinas de otimização clássicas.<sup>1</sup>

Entre esses algoritmos, o *Variational Quantum Eigensolver* (VQE) destaca-se como uma das abordagens mais promissoras para aplicações em química quântica no curto e médio prazo. Baseado no princípio variacional da mecânica quântica, o VQE permite estimar a energia do estado fundamental de Hamiltonianos moleculares utilizando circuitos quânticos relativamente rasos, tornando-o mais compatível com as limitações dos dispositivos atuais, já que utilizando os dispositivos quânticos em somente uma parte do cálculo, os erros são mitigados.<sup>6</sup>

## Metodologia

Para o desenvolvimento deste artigo, realizou-se uma busca bibliográfica específica nos periódicos Google Acadêmico, Periódicos CAPES, PubMed, SciELO, Wiley Online Library e ACS Publications acessadas por meio do acesso gratuito concedido a estudantes da Universidade de Brasília (UnB) pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), através da Comunidade Acadêmica Federada (CAFe). Utilizaram-se as palavras-chave “Computação Quântica”, “Química”, “Química Quântica”, “VQE” e “NISQ”. Por se tratar de uma área em ascensão, com grandes evoluções em curtos períodos de tempo, foram considerados, para as aplicações, artigos publicados entre 2024 e 2026, a fim de obter as informações mais recentes sobre o tema.

## Resultados e discussão

No âmbito da química quântica, a determinação da energia eletrônica de uma molécula constitui um problema central, pois dela derivam propriedades estruturais, espectroscópicas e reativas. Partindo da equação de Schrödinger para um sistema molecular composto por núcleos e elétrons, é comum empregar a aproximação de Born–Oppenheimer, na qual se explora a diferença de massas entre núcleos e elétrons para separar os movimentos nuclear e eletrônico.<sup>1</sup>

Sob essa aproximação, as posições nucleares são consideradas fixas, e o problema reduz-se à resolução da equação de Schrödinger eletrônica,

$$\hat{H}_e \Psi_e(r_1, \dots, r_{N_e}) = E_e \Psi_e(r_1, \dots, r_{N_e}) \quad (2)$$

em que  $N_e$  é o número de elétrons e  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano eletrônico, dado por

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} + V_{NN} \quad (3)$$

Aqui,  $Z_A$  e  $R_A$  representam, respectivamente, a carga e a posição do núcleo A, enquanto  $V_{NN}$  corresponde à

repulsão núcleo-núcleo, que é constante devido a aproximação Born-Oppenheimer.<sup>1</sup>

O principal desafio desse problema reside no termo de repulsão elétron-elétron, que introduz correlação entre todos os elétrons do sistema.<sup>7</sup> Como consequência, a função de onda eletrônica depende simultaneamente das coordenadas de todos os elétrons, e a dimensão do espaço de Hilbert cresce exponencialmente com o número de orbitais considerados. Esse crescimento exponencial torna inviável a obtenção de soluções exatas para sistemas moleculares de tamanho moderado ou grande em computadores clássicos.<sup>8</sup>

Métodos aproximados clássicos, como Hartree-Fock, tratam a correlação eletrônica de forma média, enquanto métodos pós-Hartree-Fock incorporam correções sistemáticas ao custo de maior esforço computacional.<sup>9</sup> Ainda assim, a escalabilidade desses métodos permanece um obstáculo fundamental, motivando a busca por novas abordagens computacionais.

### Computação quântica

A computação quântica baseia-se nos princípios da mecânica quântica para o processamento de informação. A unidade fundamental de informação é o *qubit*, que pode ser descrito como uma superposição linear de dois estados base,

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad (4)$$

Com  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ , sistemas de múltiplos *qubits* podem exibir emaranhamento, permitindo correlações quânticas que não possuem análogo clássico.<sup>10</sup>

A relevância da computação quântica para a química foi reconhecida desde os trabalhos pioneiros de Feynman, que observou que a simulação eficiente de sistemas quânticos é, em geral, inviável em computadores clássicos. Em princípio, um computador quântico pode representar estados quânticos complexos de forma natural, evitando a explosão exponencial de recursos observada em simulações clássicas.<sup>1</sup>

Entretanto, os dispositivos quânticos atualmente disponíveis pertencem à chamada era NISQ (*Noisy Intermediate-Scale Quantum*), caracterizada por um número

limitado de *qubits* e pela presença significativa de ruído.<sup>11</sup> Nesse regime, algoritmos quânticos profundos e tolerantes a falhas ainda não são realizáveis experimentalmente, o que motivou o desenvolvimento de algoritmos híbridos quântico-clássicos.

### Formulação teórica do VQE

O *Variational Quantum Eigensolver (VQE)* é um algoritmo híbrido que explora o princípio variacional da mecânica quântica. De acordo com esse princípio, para qualquer estado quântico normalizado  $|\psi(\theta)\rangle$ , o valor esperado da energia satisfaz a desigualdade

$$E\langle\psi(\theta)|\hat{H}|\psi(\theta)\rangle = E(\theta) \geq E_0 \quad (5)$$

onde  $E_0$  é a energia exata do estado fundamental do Hamiltoniano.<sup>1</sup>

No VQE, escolhe-se uma família parametrizada de estados quânticos, denominada *ansatz*, que depende de um conjunto de parâmetros reais  $\theta$ . O problema da estrutura eletrônica é então reformulado como um problema de otimização variacional

$$E_0 \approx \min_{\theta} \langle\psi(\theta)\rangle \quad (6)$$

A avaliação do valor esperado da energia é realizada em um computador quântico, enquanto a minimização em relação aos parâmetros  $\theta$  é conduzida por um algoritmo clássico. Esse ciclo quântico-clássico é repetido iterativamente até a convergência da energia.<sup>1,2,6</sup>

Para sistemas moleculares, o Hamiltoniano eletrônico é expresso em segunda quantização,

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} h_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r + h_0 \quad (7)$$

em que  $a_p^\dagger$  e  $a_p$  são operadores de criação e aniquilação fermiônicos, e os coeficientes  $h_{pq}$  e  $h_{pqrs}$  correspondem às integrais eletrônicas sobre a base escolhida.<sup>1</sup>

Esses operadores são então mapeados para operadores que atuam sobre *qubits* por meio de transformações como Jordan–Wigner ou Bravyi–Kitaev, resultando em um Hamiltoniano da forma

$$\hat{H} = \sum_k c_k \hat{P}_k \quad (8)$$

em que  $\hat{P}_k$  são produtos de matrizes de Pauli. Cada termo pode ser medido separadamente no computador quântico, permitindo a reconstrução do valor esperado da energia total.

Para a aplicação do VQE a sistemas moleculares, o Hamiltoniano eletrônico, formulado em segunda quantização, deve ser convertido em uma forma compatível com a implementação em hardware quântico. O Hamiltoniano geral é escrito como

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} h_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r + h_0 \quad (7)$$

onde os índices p, q, r, s referem-se a spin-orbitais, e os coeficientes  $h_{pq}$  e  $h_{pqrs}$  são obtidos a partir de integrais de um e dois elétrons sobre uma base finita.<sup>1,2,6</sup>

Os operadores fermiônicos  $a_p^\dagger$  e  $a_p$  obedecem às relações de anticomutação,

$$\{a_p, a_q^\dagger\} = \delta_{pq}, \{a_p, a_q\} = 0 \quad (9)$$

o que exige um mapeamento adequado para operadores que atuem sobre *qubits*. Entre os esquemas mais utilizados estão as transformações de Jordan–Wigner e Bravyi–Kitaev.<sup>1</sup>

No mapeamento de Jordan–Wigner, cada operador fermiônico é associado a uma cadeia de operadores de Pauli,

$$a_p^\dagger = \left( \prod_{j < p} \hat{Z}_j \right) \frac{\hat{X}_p - i\hat{Y}_p}{2}, a_p = \left( \prod_{j < p} \hat{Z}_j \right) \frac{\hat{X}_p + i\hat{Y}_p}{2} \quad (10)$$

Após o mapeamento, o Hamiltoniano assume a forma

$$\hat{H} = \sum_k c_k \hat{P}_k \quad (8)$$

em que  $\hat{P}_k$  são produtos tensoriais de matrizes de Pauli  $\{I, X, Y, Z\}$  e  $c_k$  são coeficientes reais. Essa decomposição permite que o valor esperado da energia seja obtido como a soma dos valores esperados de cada termo individual.<sup>1</sup>

A escolha do *ansatz* é um dos aspectos mais críticos do VQE, pois determina a qualidade da aproximação ao estado fundamental e a complexidade do circuito quântico. Em aplicações químicas, um dos *ansätze* mais estudados é o *Unitary Coupled Cluster* (UCC), que estabelece uma conexão direta com métodos clássicos de estrutura eletrônica.<sup>12,15</sup>

No formalismo UCC, o estado variacional é construído a partir do estado de Hartree–Fock  $|\psi_{HF}\rangle$  como

$$|\psi(\theta)\rangle = e^{\hat{T}(\theta) - \hat{T}^\dagger(\theta)} |\psi_{HF}\rangle \quad (11)$$

onde  $\hat{T}$  é o operador de excitação, definido como

$$\hat{T} = \sum_{i,a} \theta_i^a a_a^\dagger a_i + \sum_{i < j, a < b} \theta_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i + \dots \quad (12)$$

Aqui, os índices i, j referem-se a orbitais ocupados, enquanto a, b correspondem a orbitais virtuais. Na prática, o operador é truncado em excitações simples e duplas, originando o *ansatz* UCCSD.<sup>3,12</sup>

A natureza unitária do operador exponencial garante a preservação da normalização da função de onda, mas introduz desafios computacionais, pois a implementação direta da exponencial requer a decomposição em circuitos quânticos por meio de fórmulas como a expansão de Trotter–Suzuki. O número de termos cresce rapidamente com o tamanho do sistema, impondo limitações práticas em dispositivos NISQ.<sup>11</sup>

A otimização dos parâmetros  $\theta$  é realizada classicamente, com base nas energias medidas no computador quântico. Diversos algoritmos de otimização podem ser empregados, incluindo métodos baseados em gradiente, métodos sem derivadas e algoritmos estocásticos.<sup>1,2</sup>

Um desafio importante do VQE está associado à paisagem de otimização, que pode apresentar regiões planas conhecidas como *barren plateaus*, nas quais o gradiente da função custo se torna exponencialmente pequeno com o número de *qubits*.<sup>2</sup> Além disso, o ruído experimental afeta diretamente a precisão das medições, aumentando a variância estatística e dificultando a convergência do algoritmo.<sup>1</sup>

Outro aspecto crítico é o custo de medições. Como o Hamiltoniano é decomposto em um grande número de termos de Pauli, a estimativa precisa da energia total pode exigir um número elevado de execuções do circuito quântico, o que impacta a viabilidade prática do método.<sup>1</sup>

Apesar dessas limitações, o VQE permanece como uma das abordagens mais promissoras para a química quântica em dispositivos NISQ, servindo também como plataforma para o desenvolvimento de técnicas de mitigação de erros e novos *ansatz* variacionais.

## Conclusões

O *Variational Quantum Eigensolver* representa um marco importante na interface entre química quântica e computação quântica. Fundamentado no princípio variacional da mecânica quântica, o VQE permite reformular o problema da estrutura eletrônica como uma tarefa de otimização híbrida quântico-clássica, compatível com as limitações do hardware quântico atual.

Embora ainda não exista uma demonstração clara de vantagem quântica para sistemas quimicamente relevantes, os avanços recentes em *ansatz*, estratégias de otimização e mitigação de erros indicam um caminho promissor para aplicações futuras. No contexto do centenário da mecânica quântica, o desenvolvimento de algoritmos como o VQE ilustra como conceitos formulados há um século continuam a inspirar novas abordagens para problemas fundamentais da química.

À medida que dispositivos quânticos mais robustos e escaláveis se tornem disponíveis, espera-se que o VQE e seus sucessores desempenhem um papel crescente na modelagem de sistemas moleculares complexos, ampliando as fronteiras da química computacional.

## Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de observações são de Hellen Ferreira da Silva.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

## Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

## Referências

- 1 A. Peruzzo, J. McClean, J. L. O'Brien, A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor, *Nature Communications*, **5**, 2014.
- 2 J. R. McClean, J. Romero, R. Babbush, A. Aspuru-Guzik, The theory of variational hybrid quantum-classical algorithms, *New Journal of Physics*, **18**, 2016.
- 3 Y. Cao, J. Romero, A. Aspuru-Guzik, Quantum chemistry in the age of quantum computing, *Chemical Reviews*, **119**, 2019.
- 4 R. Babbush, J. R. McClean, D. Wecker, A. Aspuru-Guzik, N. Wiebe, Chemical basis of

- Trotter–Suzuki errors in quantum chemistry simulation, *Physical Review A*, **91**, 2015.
- 5 P. J. J. O’Malley et al., Scalable quantum simulation of molecular energies, *Physical Review*, **6**, 2016.
  - 6 J. I. Colless et al., Computation of molecular spectra on a quantum processor with an error-resilient algorithm, *Physical Review*, **8**, 2018.
  - 7 N. Moll, P. Barkoutsos, M. Ganzhorn, et al., Quantum optimization using variational algorithms on near-term quantum devices, *Quantum Science and Technology*, **3**, 2018.
  - 8 J. Preskill, Quantum computing in the NISQ era and beyond, *Quantum*, **2**, 2018.
  - 9 J. Romero, R. Babbush, A. Aspuru-Guzik, Strategies for quantum computing molecular energies using the unitary coupled cluster ansatz, *Quantum Science and Technology*, **4**, 2019.
  - 10 S. McArdle, S. Endo, A. Aspuru-Guzik, S. C. Benjamin, X. Yuan, Quantum computational chemistry, *Reviews of Modern Physics*, **92**, 2020.
  - 11 A. Kandala et al., Hardware-efficient variational quantum eigensolver for small molecules and quantum magnets, *Nature*, **549**, 2017.
  - 12 T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, Molecular Electronic-Structure Theory, Wiley, Chichester, 2000.
  - 13 I. M. Georgescu, S. Ashhab, F. Nori, Quantum simulation, *Reviews of Modern Physics*, **86**, 2014.
  - 14 R. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, *Dover Publications*, 1996.
  - 15 D. A. Mazziotti, Quantum chemistry: a physical chemistry perspective, *Chemical Reviews*, **112**, 2012.