

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

**Computazione quantistica per la Chimica: calcolo di energie e momenti
di dipolo con l'algoritmo *Variational Quantum Eigensolver***

Relatore: Stefano Corni

Laureando: Peter Ayodele Zanella (2000302)

Anno accademico: 2022/2023

Indice

1-Introduzione.....	2
1.1-Nascita della computazione quantistica.....	2
1.2-Qubit.....	2
1.3-Quantum gate.....	4
1.4-Interesse per la chimica.....	6
2-Metodi.....	8
2.1-Noisy Intermediate-Scale Quantum gate-based computer.....	8
2.2-Variational Quantum Algorithms.....	9
2.3-L'algoritmo Variational Quantum Eigensolver.....	10
2.3.1-Preparazione dello stato.....	13
2.3.2-Calcolo dell'energia.....	15
2.3.3-Ottimizzazione classica.....	16
2.4-Mapping.....	17
3-Catione triidrogeno.....	18
3.1-Implementazione.....	18
3.2-Risultati.....	21
4-Conclusioni.....	25
5-Bibliografia e sitografia.....	27
6-Ringraziamenti.....	29

1-Introduzione

1.1-Nascita della computazione quantistica

Negli ultimi decenni le scienze computazionali hanno avuto un ruolo sempre più importante nella ricerca e con importanti conseguenze nella quotidianità, tant'è che è considerata il "terzo approccio" ^[1] insieme alla teoria e all'esperimento per la razionalizzazione dei fenomeni fisici. Più recente è invece la computazione quantistica, che, come vedremo, è completamente diversa da quella classica sia concettualmente che a livello pratico. Essa nasce negli anni Ottanta, con Manin ^[2] e Feynman ^[3] che propongono indipendentemente l'utilizzo di sistemi quantistici per effettuare calcoli, come possibile soluzione allo *scaling* esponenziale delle simulazioni quantistiche nei computer classici. Contemporaneamente, Benioff ^[4] sviluppa un modello teorico di computer quantistico che obbedisce alle leggi della meccanica quantistica, definendone l'operatore l'hamiltoniano. Nel 1984 Deutsch ^[5] spiega come un computer quantistico possa, in linea di principio, non solo simulare un arbitrario sistema fisico, ma anche risolvere problemi computazionali in maniere più efficiente rispetto a un computer classico. Negli anni successivi vengono sviluppati i primi algoritmi quantistici, come l'algoritmo di Shor ^[6], che dato un numero intero ne trova i divisori primi ma con *scaling* polinomiale anziché esponenziale ^[7]. Nel seguito, verranno illustrati gli elementi di base della computazione quantistica e l'interesse per l'ambito chimico.

1.2-Qubit

L'unità fondamentale di un computer quantistico non è più il *bit*, ma il *quantum bit* o *qubit* in breve, ed è un sistema fisico il cui stato si può scrivere come

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

in cui α e β sono numeri complessi. Per convenzione i vettori di base valgono

$$|0\rangle \equiv \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad e \quad |1\rangle \equiv \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Gli autostati $|0\rangle$ e $|1\rangle$ costituiscono una base ortonormale di uno spazio vettoriale bidimensionale. Effettuando una misura su un *qubit* la funzione d'onda collassa in uno dei due autostati, la probabilità che il risultato della misura porti il sistema in $|0\rangle$ o $|1\rangle$ dipende dai coefficienti α e β , in particolare:

$$Prob_{|0\rangle} = |\alpha|^2 \quad e \quad Prob_{|1\rangle} = |\beta|^2 \quad (3)$$

Chiaramente, dato che la misura sul *qubit* può dare come risultato 0 o 1, deve valere la seguente relazione:

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (4)$$

Da un punto di vista geometrico l'equazione precedente equivale a imporre la normalizzazione della funzione d'onda.

Partendo dalle equazioni (1) e (4) si dimostra che $|\psi\rangle$ si può scrivere come

$$|\psi\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|0\rangle + e^{i\varphi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|1\rangle \quad (5)$$

dove θ e φ sono numeri reali, è stato ommesso un fattore di fase globale perché non ha effetti osservabili. Quindi, i coefficienti della combinazione lineare sono legati a due angoli e definiscono univocamente un punto sulla cosiddetta sfera di Bloch.

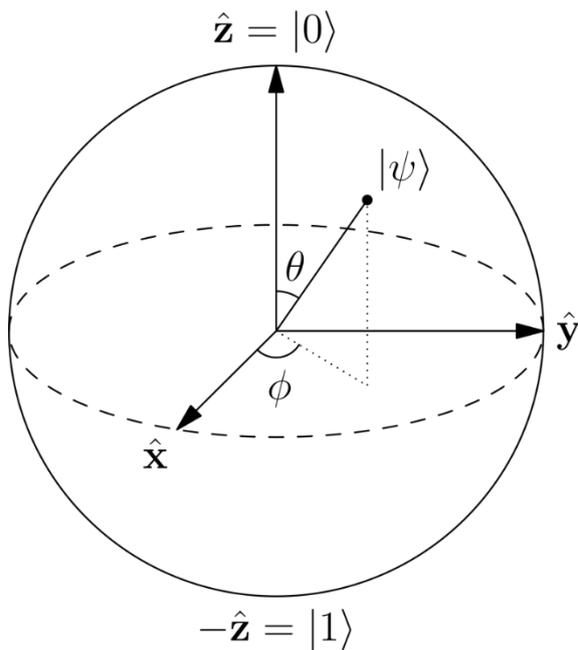


Figura 1: rappresentazione di un *qubit* tramite la sfera di Bloch.

In un computer quantistico dotato di N *qubit*, lo spazio di Hilbert complessivo è il prodotto tensoriale dello spazio dei singoli *qubit*:

$$\begin{aligned} &|0\rangle \otimes |0\rangle \otimes \dots \otimes |0\rangle \\ &|0\rangle \otimes |0\rangle \otimes \dots \otimes |1\rangle \end{aligned}$$

$$\dots \\ |1\rangle \otimes |1\rangle \otimes \dots \otimes |1\rangle$$

e la funzione d'onda è data dalla combinazione lineare dei 2^N autostati possibili, in forma compatta

$$|\Psi\rangle = \sum_{i_1 \dots i_N} c_{i_1 \dots i_N} |i_1 \dots i_N\rangle \quad (6)$$

con i che può valere 0 o 1, quindi il *ket* è una stringa con solo questi due valori possibili. Anche qui in analogia all'equazione (4), la somma del modulo quadro di tutti i coefficienti è pari a uno. Da notare come non ci sia alcun vincolo nei coefficienti, e ciò significa che non necessariamente essi possono essere scritti come prodotto degli α e β dei singoli *qubit*: questo fenomeno prende il nome di *entanglement*. Gli stati non *entangled* sono solo $2N$, lo stesso *scaling* dei computer classici.

Se $N=500$, il numero di elementi del set di base è più grande della stima degli atomi presenti nell'Universo! ^[8] Ad oggi non sarebbe possibile immagazzinare tutti questi numeri in un computer classico per l'enorme memoria richiesta, tuttavia, si vuole trarre vantaggio da questa potenza computazionale.

1.3-Quantum gate

Le informazioni contenute in un computer sono manipolate da porte logiche, che nel caso di un computer quantistico si chiamano *quantum gate*. A differenza di quelle classiche, sono operatori lineari e unitari; in una rappresentazione algebrica si tratta di matrici di dimensione $2^N \times 2^N$, dove N è il numero di *qubit* sui quali agisce la porta ^[9]. In pratica però agiscono solo su uno o due *qubit*; quindi, sono rispettivamente matrici 2×2 o 4×4 (nello spazio dei *qubit* su cui il *gate* agisce). Alcune porte classiche come XOR e NAND non esistono nel mondo quantistico perché sono non invertibili, cioè, dato un output, non è possibile determinare gli input iniziali. In una porta quantistica invece non c'è questa perdita di informazione e infatti l'inverso di una matrice unitaria esiste, ed è sempre una matrice unitaria.

Si può dimostrare ^[8] che qualsiasi operatore unitario che agisce su un singolo *qubit*, è scrivibile come prodotto della porta quantistica fase e delle matrici di rotazione (o matrici di Pauli). In generale, ogni operazione unitaria sui *qubit* è riducibile all'applicazione successiva di particolari *gate* appartenenti a set di *gate* universali. Tra i principali esiste quello che

comprende le matrici di Pauli X, Y, Z (o $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$) e la porta CNOT; oppure quello con la porta di Hadamard, fase, CNOT e $\pi/8$.

È da far presente però che questa riduzione di un operatore U unitario generico in porte quantistiche elementari non è così semplice: lo *scaling* di questa operazione è esponenziale rispetto al numero di *qubit* del sistema.

Operator	Gate(s)	Matrix
Pauli-X (X)	 \oplus	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
Pauli-Y (Y)		$\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$
Pauli-Z (Z)		$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$
Hadamard (H)		$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$
Phase (S, P)		$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix}$
$\pi/8$ (T)		$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{bmatrix}$
Controlled Not (CNOT, CX)		$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$

Figura 2: porte logiche quantistiche con le relative rappresentazioni grafiche. Le linee rappresentano i *qubit*.

Come riportato nella figura 2 il *gate* CNOT, a differenza degli altri, agisce su due *qubit*. Il cerchio pieno corrisponde al *qubit* di controllo mentre quello sottostante è il *qubit target*. Se il *qubit* di controllo è settato a $|1\rangle$, allora il *target* viene invertito, altrimenti il *target* rimane invariato. In pratica applicare un *gate* a un *qubit* significa effettuare il prodotto matrice vettore, il risultato sarà un vettore che in generale cambia le componenti nella sfera di Bloch. Ad esempio, applicando la porta NOT (detta porta X per motivi storici) all'equazione (1)

$$|\psi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|0\rangle \quad (7)$$

si ottiene una rotazione di π radianti attorno all'asse x.

In un computer quantistico i programmi sono detti circuiti quantistici, ovvero un insieme ordinato cronologicamente di gate quantistici e operazioni di misura applicato ai *qubit*. Per convenzione, si parte da uno stato in cui tutti i *qubit* sono inizializzati a 0.

1.4-Interesse per la chimica

L'arrivo dei computer e dei metodi numerici per il calcolo di proprietà molecolari hanno completamente rivoluzionato la Chimica, un progresso di entità paragonabile è auspicabile con l'avvento della computazione quantistica.

Il computer quantistico può aiutare nei problemi di chimica quantistica in cui si necessita una rappresentazione esplicita della funzione d'onda, sia per un'accuratezza maggiore nel calcolo di un'osservabile, sia per l'alto grado di entanglement presente nel sistema ^[10]. In questi casi, la crescita esponenziale delle dimensioni della funzione d'onda rende problematica la sua manipolazione in un computer classico. Inoltre, già per molecole relativamente grandi è proibitivo mantenere in memoria la funzione d'onda complessiva.

L'obiettivo principale della chimica quantistica è la risoluzione dell'equazione di Schrödinger non dipendente dal tempo, che in unità atomiche è

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \right] \Psi_{\text{mol}} = E \Psi_{\text{mol}} \quad (8)$$

per una molecola con N elettroni e M nuclei.

Tra le parentesi quadre c'è l'hamiltoniano; da sinistra a destra i termini di energia cinetica elettronica, quella nucleare, il potenziale coulombiano elettrone-nucleo, elettrone-elettrone e nucleo-nucleo. Il modo più comune per risolvere l'equazione (8) è innanzitutto applicare l'approssimazione di Born-Oppenheimer (che assume il moto degli elettroni veloce rispetto a quello dei nuclei), in modo da non considerare l'energia cinetica nucleare e quella repulsivo tra i nuclei diventa una costante; quindi, la funzione d'onda che si trova è quella elettronica. Si espandono le Ψ rispetto a un set di base di funzioni note e la soluzione numerica è iterativa perché si approssima l'interazione elettrone-elettrone come l'interazione di ogni elettrone che risente di un campo medio generato da tutti gli altri. È questo il metodo di Hartree-Fock, in cui la funzione d'onda totale viene antisimmetrizzata in un determinante di Slater. Nei metodi post-HF, detti "correlati" perché recuperano

correlazione elettronica ovvero l'interazione tra gli elettroni, l'espansione di Ψ avviene anche rispetto a più determinanti, nel Full CI ad esempio sono tutti inclusi.

Nei metodi perturbativi vengono considerate tutti i tipi di correzioni alla funzione d'onda dato un ordine della perturbazione (2, 3, ecc.); nel *Coupled Cluster* (CC) invece sono incluse tutte le correzioni di un tipo con ordine infinito ^[11]. Applicando l'esponenziale dell'operatore di *cluster* T alla funzione HF

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^T |HF\rangle \quad (9)$$

si generano tutti i possibili determinanti di Slater. L'algoritmo risolutivo effettua diverse approssimazioni affinché sia trattabile in un computer classico. Si considera T come un puro operatore di eccitazione e questo rende il problema non hermitiano (principio variazionale non più valido!), di conseguenza diventa necessario restringere lo spazio di Hilbert ad un particolare sottospazio; inoltre, l'operatore viene troncato. È possibile rendere il problema variazionale, però in un computer classico è fattibile solo per piccoli sistemi. Una formulazione alternativa del CC, l'UCC (*Unitary Coupled Cluster*), si presta particolarmente bene all'implementazione in un computer quantistico dato che si rende unitario l'operatore di *cluster*.

Il metodo QMC (*Quantum Monte Carlo*) si basa sulla stima stocastica dell'energia di una funzione d'onda di prova:

$$E_T = \frac{\int d\mathbf{r}^{3N} \Psi_T(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \Psi_T^*(\mathbf{r})}{\int d\mathbf{r}^{3N} \Psi_T(\mathbf{r}) \Psi_T^*(\mathbf{r})} \quad (10)$$

I vettori posizione sono generati in modo casuale dalla norma della funzione d'onda, secondo l'algoritmo Metropolis. Dopo essere arrivati a convergenza nella (10) con un campione statisticamente rilevante, i parametri di Ψ_T vengono aggiornati; il tutto si ripete fino a che si arriva all'accuratezza desiderata. Nel Monte Carlo in un computer classico i numeri sono pseudo-randomici, di fatto sono numeri deterministici; in un computer quantistico invece è semplice implementarlo con una "*physically based randomness*" ^[12]. Un altro punto a sfavore del computer classico è che per le simulazioni MC ci sono problemi di segno se le particelle sono fermioni come gli elettroni.

Con i metodi ED (*Exact Diagonalization*) si ottiene la funzione d'onda e l'energia esatta, dato un set di base. A differenza del QMC che ci arriva per estrapolazione, l'ED effettua il calcolo diagonalizzando esattamente l'hamiltoniano senza errori statistici. È un calcolo molto

pesante dal punto di vista computazionale, dato che bisogna calcolare i coefficienti di tutti i determinanti di Slater rilevanti ed è fattibile solo per piccole molecole; equivale infatti al Full CI. Abrams e Lloyd hanno descritto un algoritmo quantistico che implementa l'ED in maniera efficiente: lo *scaling* è polinomiale anziché esponenziale come nei computer classici ^[13].

Esistono numerose altre applicazioni della computazione quantistica alla chimica, come nella QMD (*Quantum Molecular Dynamics*), nei metodi *Tensor Network* e per tutti i metodi in cui si è interessati all'evoluzione temporale della funzione d'onda. In conclusione, la chimica quantistica appare come un ambito in cui i computer quantistici possono essere applicati vantaggiosamente a diversi approcci. Per quanto riguarda la loro implementazione, tra i possibili candidati ci sono i *qubit* a superconduttori, ioni intrappolati, fotoni e spin nucleare in molecole.

2-Metodi

2.1-*Noisy Intermediate-Scale Quantum gate-based computer*

I computer quantistici si dividono principalmente in tre categorie ^[14]: *analog quantum computer*, *fully error-corrected gate-based quantum computer* e NISQ (*Noisy Intermediate-Scale Quantum gate-based computer*). Nei primi i *qubit* vengono manipolati coerentemente cambiando i valori analogici dell'hamiltoniano del sistema di controllo, senza l'utilizzo di *gate*. Tali computer sono ingegnerizzati per implementare un hamiltoniano mappabile a quello del sistema di interesse. La seconda tipologia opera sui *qubit* con *gate* ed implementa un *quantum error correction* per eliminare il rumore dovuto ad esempio dall'accoppiamento dei *qubit* tra loro o con l'ambiente, al momento non esistono. Negli ultimi, infine, non è presente un completo sistema di correzione, per questo il "rumorosi" nel nome. Il rumore quantistico comprende:

- decoerenza, il risultato della naturale interazione tra sistema e ambiente;
- errori nell'implementazione dei *gate*;
- errori di misura anche dovuti al fatto che una misura su un *qubit* può perturbare gli altri.

Nei computer classici sistemi di correzione non sono necessari perché utilizzano un enorme numero di elettroni, quindi, un errore dovuto ad un elettrone non provoca danni, in un computer quantistico invece un *qubit* corrisponde a una o poche particelle a seconda di com'è implementato; un altro motivo è che sono digitali: dopo ogni step si correggono al

valore più vicino tra 0 o 1. I *qubit* di un algoritmo di controllo quantistico sono chiamati “*logical qubit*”, mentre quelli del sistema sono i “*physical qubit*”, e si stima che il loro rapporto deve essere di circa 1:10 000, anche se dipende fortemente dall’implementazione del computer quantistico [15]. Purtroppo, ad oggi almeno, ci si deve accontentare dei NISQ, che rappresentano la miglior soluzione a breve termine considerando l’attuale tecnologia. Essi hanno meno di 1000 *qubit*, troppo pochi per implementare algoritmi di *error correction*, per cui sono utilizzabili solo circuiti *shallow* (poco profondi) per evitare eccessive propagazioni degli errori. In molti algoritmi quantistici di cui si è certi della maggior efficienza rispetto ai classici, come quello di Shor, si presuppone un funzionamento in un computer quantistico dotato di *error correction*; questo però non esclude a priori che anche con i NISQ non possano esserci vantaggi.

2.2-Variational Quantum Algorithms

Diversi problemi di interesse chimico si riconducono al calcolo degli autovalori di una matrice, come ad esempio l’equazione (8). Una stima dell’energia e della funzione d’onda dello stato fondamentale di un sistema chimico si trovano spesso utilizzando il principio variazionale: si calcola il rapporto di Rayleigh-Ritz (autovalore) data una funzione di *guess* iniziale, e lo si minimizza trovando i migliori valori possibili per tali parametri, ottenendo quindi anche un’espressione per l’autovettore. I *Variational Quantum Algorithms* sono degli algoritmi progettati per questo tipo di calcolo e funzionano sui NISQ. Lo stato quantistico dipende da dei parametri settati da un computer classico, l’approccio infatti non è puramente quantistico perché il classico ci lavora insieme per rendere l’algoritmo complessivo il più efficiente possibile. In particolare, l’algoritmo quantistico applica vari *gate* a uno stato di input iniziale fornito da un computer classico trasformandolo; poi, effettua la misura del valore d’aspettazione dell’energia che viene mandato al computer classico: qui è dove avviene l’ottimizzazione dei parametri. Sempre tramite l’algoritmo classico si valuta se iterare e quindi mandare un nuovo input al computer quantistico, oppure no. Per questo motivo sono definiti algoritmi ibridi, un esempio è il *Variational Quantum Eigensolver* (VQE).

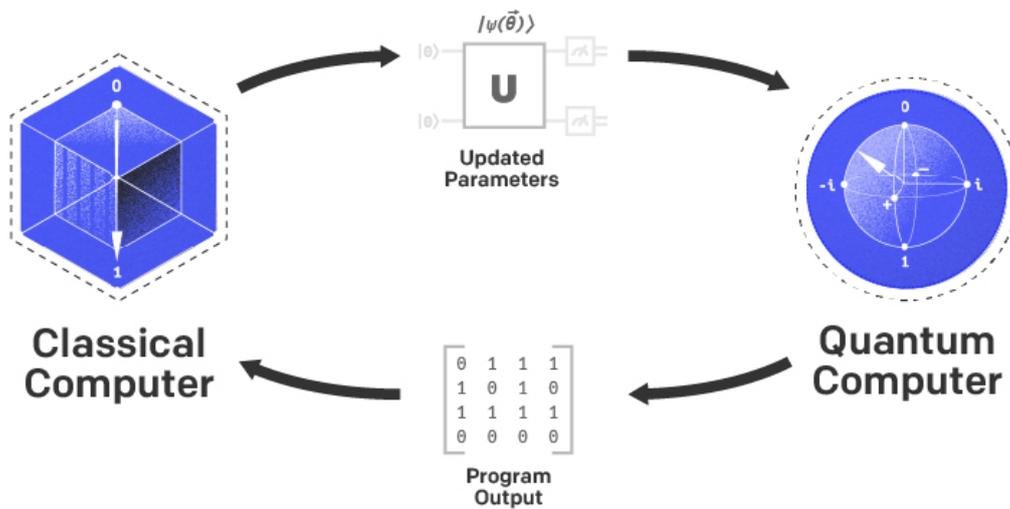


Figura 3: schema di un algoritmo HQC (*Hybrid Quantum-Classical*).

2.3-L'algoritmo *Variational Quantum Eigensolver*

Nel 2013 Peruzzo et al. [16], con la VQE, hanno presentato un approccio alternativo in un NISQ calcolando l'energia della molecola di HeH^+ . I vantaggi sono una velocità maggiore rispetto all'esatta diagonalizzazione (ED) e una riduzione significativa del tempo di acquisizione, necessario per diminuire gli effetti del rumore.

Da qui in avanti N è il numero di spin-orbitali e M il numero di elettroni. Ogni orbitale molecolare si ottiene come combinazione lineare di funzioni di un set di base $|i\rangle$

$$|\Psi(\mathbf{r})\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i |i\rangle \quad (11)$$

Le funzioni del set sono in linea di principio infinite, anche se in pratica si usano espansioni troncate: combinandone linearmente $N/2$ si ottengono altrettanti orbitali molecolari, ciascuno va moltiplicato per la parte di spin $|\alpha\rangle$ o $|\beta\rangle$, e si ottengono N spin-orbitali. In prima quantizzazione la funzione d'onda fermionica è una combinazione lineare di determinanti di Slater, ovvero funzioni antisimmetrizzate (anche qui c'è troncamento, si considerano solo i più importanti). Secondo il formalismo della seconda quantizzazione, la funzione complessiva è una combinazione lineare degli stati di occupazione $|i_1 i_2 \dots i_N\rangle$, i_j è il numero di occupazione e indica il numero di particelle che occupa il j -esimo spin-orbitale. Siccome

gli elettroni sono fermioni, per il principio di esclusione di Pauli, i_j può valere solo 0 (spin-orbitale vuoto) o 1 (spin-orbitale pieno) e chiaramente

$$\sum_j i_j = M \quad (12)$$

È facile convincersi che l'uso della seconda quantizzazione è più comodo nella computazione quantistica soprattutto per i fermioni, dato che i numeri di occupazione corrispondono proprio agli autostati di un *qubit*. Inoltre, conviene anche da un punto di vista pratico se $N \gg M$: in prima quantizzazione servono $M \log_2 N$ *qubit* per rappresentare la funzione d'onda mentre solo N nella seconda [17]. L'hamiltoniano elettronico in seconda quantizzazione diventa

$$H = \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} h_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_r a_s \quad (13)$$

dove a_j^\dagger e a_j sono gli operatori di creazione e distruzione, rispettivamente aggiungono e rimuovono un elettrone dallo spin-orbitale j -esimo; obbediscono alle relazioni di anticommutazione fermioniche

$$\{a_i, a_j^\dagger\} = a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij} \quad (14)$$

$$\{a_i, a_j\} = \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0 \quad (15)$$

L'antisimmetria della funzione d'onda non è contenuta nella funzione stessa come in prima quantizzazione, ma negli operatori che si applicano.

I pesi degli operatori sono gli integrali monoelettronici e bielettronici

$$h_{pq} = \int d\mathbf{x} \phi_p^*(\mathbf{x}) \left[\frac{\nabla_r^2}{2} - \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} \right] \phi_q(\mathbf{x}) \quad (16)$$

$$h_{pqrs} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{\phi_p^*(\mathbf{x}_1) \phi_q^*(\mathbf{x}_2) \phi_r(\mathbf{x}_2) \phi_s(\mathbf{x}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (17)$$

dove \mathbf{x} indica la coordinata spaziale e di spin (\mathbf{r}, ω) , vengono risolti da un computer classico. Il passo successivo è trasformare ogni operatore nella (13) in una combinazione lineare del prodotto tensoriale delle tre matrici di Pauli X, Y e Z e la matrice unità I:

$$H_{k-local} = \sum_i c_i \sigma_{i,1} \sigma_{i,2} \dots \sigma_{i,k} \quad (18)$$

“*k*-local” perché ogni termine dell’hamiltoniano agisce su massimo *k* qubit, σ_{ij} è il *j*-esimo operatore dell’*i*-esimo termine. Questa operazione si chiama *mapping* e verrà approfondita in seguito.

L’algoritmo VQE è un’applicazione del principio variazionale in cui sia la funzione *ansatz* (di prova) sia la stima dell’energia sono implementati nella parte quantistica del NISQ. In particolare, il calcolo dell’energia è effettuato con una tecnica detta *Hamiltonian averaging*, che aumenta il tempo necessario a perdere coerenza a discapito di una minore capacità di *sampling*, questo rende la VQE un ottimo candidato per la simulazione dei sistemi allo stato fondamentale nel breve termine.

L’algoritmo si divide in quattro parti:

- 1) Preparazione dello stato: si prepara uno stato quantistico parametrizzato a partire da uno iniziale calcolato da un computer classico, applicando a quest’ultimo un operatore unitario che dipende da dei parametri.

$$|\Psi(\vec{\theta})\rangle = U(\vec{\theta})|\Psi_0\rangle \quad (19)$$

- 2) Calcolo dell’energia: con l’*Hamiltonian averaging* si trova il valore d’aspettazione

$$E(\vec{\theta}) = \langle \Psi(\vec{\theta}) | H | \Psi(\vec{\theta}) \rangle \quad (20)$$

- 3) Ottimizzazione classica: con un’ottimizzazione non lineare si aggiornano i parametri $\vec{\theta}$ nella parte classica
- 4) Ripetizione dei due step precedenti fino al raggiungimento di una convergenza prestabilita.

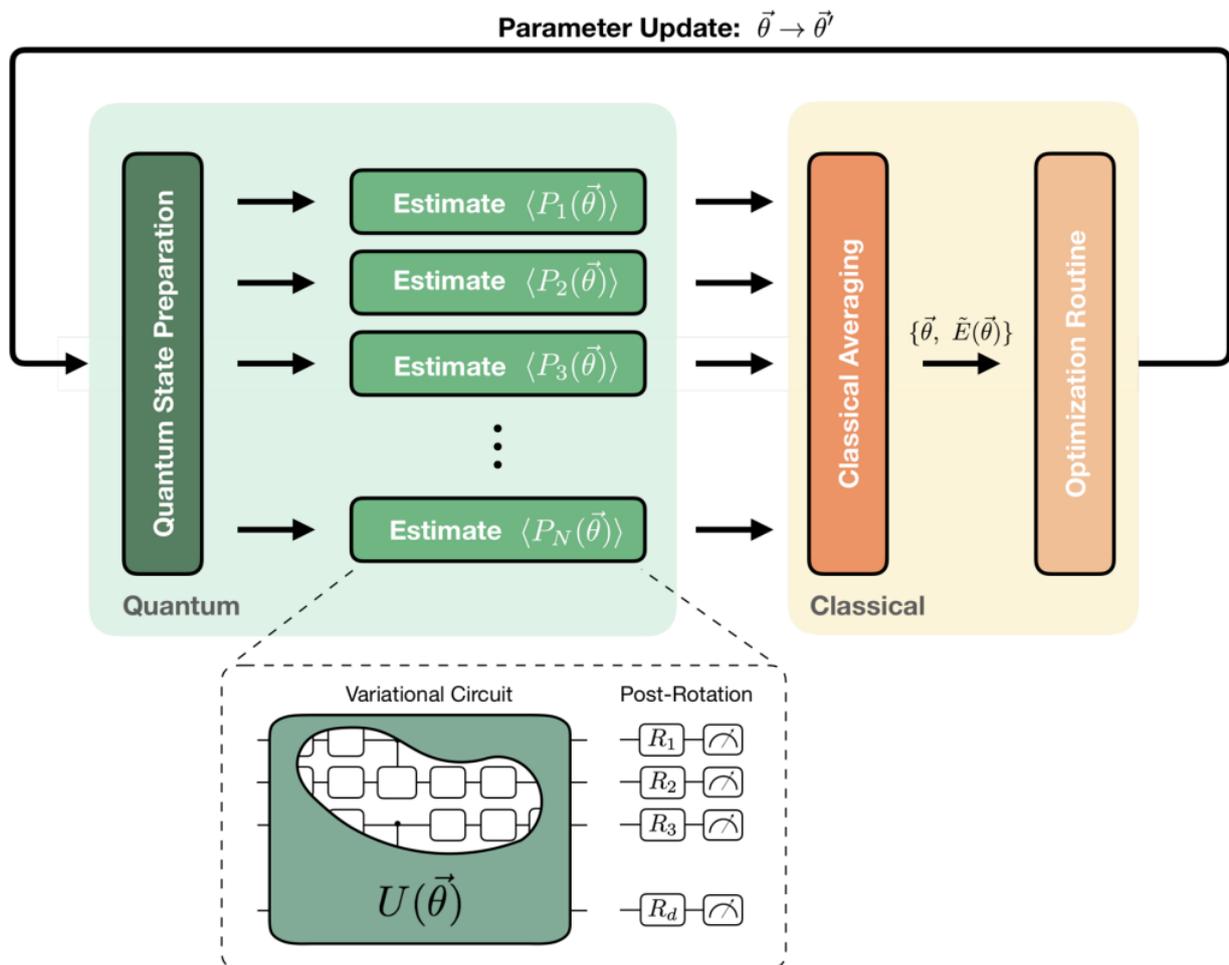


Figura 4: schema dell'algoritmo VQE. Dopo la preparazione dello stato parametrizzato vengono applicate rotazioni R_i ai *qubit* che dipendono dall'hamiltoniano, poi avviene la misura dei valori di aspettazione dei termini di Pauli $\langle P_i(\vec{\theta}) \rangle$. A questo punto, il computer classico calcola $E(\vec{\theta})$ e infine ottimizza i parametri.

2.3.1-Preparazione dello stato

Nella VQE è possibile scegliere la funzione di prova iniziale, il che rende l'algoritmo molto flessibile da questo punto di vista. Di conseguenza, la qualità del risultato dipende fortemente dagli autovalori e autovettori della prova stessa, in particolare dall'ottimizzazione classica. McClean et al. ^[18] hanno dimostrato che per *guess* iniziali randomici la probabilità che il gradiente sia diverso da zero è esponenzialmente piccola e dipende dal numero di *qubit*. Trovare una componente del gradiente prefissando un'accuratezza desiderata ε , scala come $O\left(\frac{1}{\varepsilon^\alpha}\right)$ con un parametro α che è un numero piccolo, mentre in un'implementazione classica scala come $O\left(\log\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)\right)$. Il fatto che il gradiente risulti nullo

implica che l'ottimizzazione classica porti ad una lenta convergenza, da un punto di vista geometrico significa concentrare le misure dello spazio multidimensionale in una piccola porzione dello stesso; di conseguenza il valore di un osservabile oscilla rispetto al valor medio di quel particolare sottospazio e il risultato può differire molto dal risultato complessivo.

Un'altra caratteristica fondamentale dell'*ansatz* è che deve essere facilmente implementabile e con un circuito poco profondo. Gli *ansatz* si dividono in *physically motivated ansatz* (PMA), tutte quelle funzioni che si ottengono dai metodi che approssimano in maniera controllabile l'esatta funzione d'onda; e *hardware heuristic ansatz* (HHA), metodi con circuiti parametrizzati che comprendono operazioni elementari del computer quantistico, come rotazioni dei singoli *qubit* ed *entanglement*, che non hanno un significato chiaro in termini della funzione d'onda molecolare.

Un esempio di PMA è l'UCC, che come già accennato nel capitolo 1.4, è più adatto all'implementazione in un computer quantistico dato che utilizza operatori unitari [16]. Nell'equazione (9), l'operatore di cluster è espanso in serie come somma di operatori in cui ciascuno è responsabile di un'eccitazione di ordine i

$$T = \sum_{i=1}^{\eta} T_i \quad (21)$$

dove η è il numero massimo di eccitazione possibile. In seconda quantizzazione i primi due, ad esempio, valgono

$$T_1 = \sum_{\substack{i \in occ \\ a \in virt}} t_a^i a_a^\dagger a_i \quad (22)$$

$$T_2 = \sum_{\substack{i > j \in occ \\ a > b \in virt}} t_{ab}^{ij} a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j \quad (23)$$

dove gli indici i e j sono riferiti a spin-orbitali occupati mentre a e b a quelli virtuali. L'equazione (9) diventa

$$|\Psi_{UCC}\rangle = e^{T-T^\dagger} |HF\rangle \quad (24)$$

in cui l'operatore T è sostituito con l'operatore $T - T^\dagger$, antihermitiano per costruzione. Si effettua una trasformazione di similitudine nell'equazione di Schrödinger

$$e^{-(T-T^\dagger)} H e^{T-T^\dagger} |HF\rangle = E_{UCC} |HF\rangle \quad (25)$$

per risolverla. Nell'UCCSD, cioè *Unitary Coupled Cluster Single Double* perché si considerano fino alle doppie eccitazioni, i coefficienti t corrispondono proprio ai parametri dell'*ansatz*.

Un altro tipo di parametrizzazione, questa volta HHA, è l'LDCA (*Low Depth Circuit Ansatz*) in cui, a partire dal determinante di Slater di Hartree-Fock, viene applicato un operatore di rotazione \mathcal{U} . Si tratta di una matrice $2^N \times 2^N$ che può essere decomposta tramite decomposizione QR in una sequenza di matrici di rotazione di Givens. La matrice di Givens ha un blocco

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (26)$$

in cui i due coseni sono nella diagonale principale, gli altri elementi della stessa sono unitari; per $i \neq j$ gli elementi valgono zero eccetto i due seni. Dato lo spazio 2^N -dimensionale, G effettua una rotazione di un sottospazio bidimensionale, accoppiando due stati che differiscono di una determinata eccitazione e generando una loro combinazione lineare [19]. Con l'applicazione di tutte le matrici G si ottiene una combinazione lineare dei determinanti di Slater interessati; i parametri da ottimizzare sono gli angoli θ delle varie matrici di Givens. Il principale vantaggio dell'LDCA è che la profondità del circuito scala linearmente con il numero di *qubit*, rendendolo implementabile nei NISQ; inoltre è applicabile anche a sistemi in cui M non è costante.

2.3.2-Calcolo dell'energia

Dopo aver preparato lo stato parametrizzato iniziale, si risolve l'equazione (20) data una precisione ε , il cui limite superiore è l'accuratezza chimica e vale 1 kcal/mol. Le velocità di reazione, ad esempio, sono molto sensibili alle variazioni di energia: una differenza di 1.4 kcal/mol nell'energia libera di attivazione genera un risultato che differisce di un ordine di grandezza in termini di velocità [10]. L'*Hamiltonian averaging* fu proposto con la prima VQE, si basa sul fatto che il prodotto tensoriale degli operatori di Pauli costituisce uno spazio vettoriale per un operatore hermitiano. L'hamiltoniano, che è hermitiano, può essere scritto come

$$H = \sum_{i_1 \alpha_1} h_{\alpha_1}^{i_1} \sigma_{\alpha_1}^{i_1} + \sum_{i_1 \alpha_1 i_2 \alpha_2} h_{\alpha_1 \alpha_2}^{i_1 i_2} \sigma_{\alpha_1}^{i_1} \sigma_{\alpha_2}^{i_2} + \dots \quad (27)$$

e per linearità il valore d'aspettazione diventa

$$\langle H \rangle = \sum_{i_1 \alpha_1} h_{\alpha_1}^{i_1} \langle \sigma_{\alpha_1}^{i_1} \rangle + \sum_{i_1 \alpha_1 i_2 \alpha_2} h_{\alpha_1 \alpha_2}^{i_1 i_2} \langle \sigma_{\alpha_1 \alpha_2}^{i_1 i_2} \rangle + \dots \quad (28)$$

dove $\sigma_{\alpha_1 \alpha_2 \dots}^{i_1 i_2 \dots}$ rappresenta un prodotto di matrici di Pauli, i_j e α_j indicano rispettivamente il tipo di matrice di Pauli e il *qubit* sul quale si opera. Il valore d'aspettazione si ottiene quindi facendo una somma pesata delle misure degli operatori di Pauli. Nell'*Hamiltonian averaging* non tutti i termini possono essere misurati contemporaneamente; servono infatti $O\left(\frac{P}{\varepsilon^2}\right)$ cicli, con P numero dei termini della decomposizione di Pauli nell'hamiltoniano ^[10]. In generale $H = \sum_i^M h_i O_i = H_i$, dove h_i rappresenta il set di coefficienti dell'hamiltoniano e O_i il set di operatori di Pauli. Assumendo che ogni termine sia misurato in modo indipendente, il numero di preparazioni dello stato e misura n_m , dipende dalla precisione scelta ^[20]:

$$n_m \approx \sum_i \frac{|h_i|^2}{\varepsilon^2} \quad (29)$$

dove gli h_i sono i coefficienti pesati dell'hamiltoniano.

2.3.3-Ottimizzazione classica

L'ultimo *step* della VQE è l'aggiornamento dei parametri $\vec{\theta}$ basato su algoritmi numerici di ottimizzazione, come già detto non è lineare; inoltre, la funzione da ottimizzare dipende dall'*ansatz* iniziale. In generale uno stato quantistico richiede una parametrizzazione esponenziale, gli stati che hanno significato fisico però non hanno questo comportamento perché occupano uno spazio infinitesimale dello spazio di Hilbert ^[21], perciò è fondamentale un buon *guess* iniziale. Esistono numerosi metodi di ottimizzazione non lineare, ad esempio nella prima VQE ^[16], è stato utilizzato il metodo del semplice di Nelder-Mead per la sua robustezza rispetto al metodo *gradient descent*. McClean et al. ^[22] hanno studiato la molecola di idrogeno con quattro diversi metodi di ottimizzazione ed è emerso che l'algoritmo LGO, compreso nel *software* TOMLAB, è superiore perché richiede meno *step* a parità di accuratezza. Tale algoritmo trova la soluzione più vicina al minimo globale anche in presenza di diversi minimi locali, l'unica assunzione è che la funzione sia differenziabile. Successivamente Romero et al. ^[23] hanno dimostrato su un sistema di quattro idrogeni che gli algoritmi che non si basano sul gradiente, detti *gradient free* come TOMLAB/LGO, convergono con difficoltà per l'alto numero di parametri richiesti nella VQE; indipendentemente Guerreschi e Smelyanskiy ^[24] hanno proposto un circuito quantistico che

calcola il gradiente analiticamente. In questo modo si evita di avere il *bias* nella stima del gradiente presente nel metodo delle differenze finite e sono richieste meno misure a parità di accuratezza. Oltre alla scelta del *guess* iniziale e il gran numero di parametri, le cause principali che rendono difficile la convergenza sono: il rumore nell'implementazione sperimentale della VQE nei NISQ, che provoca fluttuazioni della proprietà misurata; ed errori stocastici dovuti al fatto che il numero di misure è finito. Nei NISQ è più conveniente l'utilizzo di algoritmi *gradient free* perché sono più stabili alle fluttuazioni, a discapito della loro applicazione a sistemi piccoli, che sono dotati di un minor numero di parametri. Per quanto riguarda gli errori legati alla valutazione dell'energia e del suo gradiente rispetto ai parametri, sono state proposte tecniche di *error mitigation*, in cui si assume che i contributi di rumore del primo ordine rispetto al valore d'aspettazione possano essere rimossi con l'introduzione di un rumore controllato nel circuito. I valori di aspettazione vengono quindi stimati a diversi rumori controllati e per estrapolazione si ottiene il valore con rumore nullo ^[10].

2.4-Mapping

Con il *mapping* si instaura un'analogia tra gli operatori di creazione e di distruzione dell'equazione (13) e lo stato del computer quantistico, in modo che si sia una corrispondenza biunivoca. Il più semplice *mapping* è quello di Jordan-Wigner, in cui lo stato di ogni *qubit* indica il numero di occupazione. Nello spazio dei *qubit*

$$\sigma^+|0\rangle = |1\rangle \quad \sigma^+|1\rangle = |0\rangle \quad (30)$$

$$\sigma^-|0\rangle = |0\rangle \quad \sigma^-|1\rangle = |0\rangle \quad (31)$$

sono operatori che agiscono in modo analogo agli operatori di creazione e distruzione. Tuttavia, è scorretto pensare che basti semplicemente una sostituzione nella (13) di a^\dagger e a con $\sigma^+ \left(= \frac{1}{2}(X + iY) \right)$ e $\sigma^- \left(= \frac{1}{2}(X - iY) \right)$, cioè con gli operatori scaletta di Pauli, per l'implementazione. Se così fosse, la (14) e la (15) non varrebbero più e di conseguenza la funzione d'onda non sarebbe antisimmetrizzata, violando il principio di esclusione di Pauli. Gli operatori di creazione e distruzione, infatti, agiscono sugli n *qubit* del computer quantistico in modo non triviale:

$$a_j^\dagger = I^{\otimes n-j-1} \otimes \sigma_j^+ \otimes Z^{\otimes j} \quad (32)$$

$$a_j = I^{\otimes n-j-1} \otimes \sigma_j^- \otimes Z^{\otimes j} \quad (33)$$

in cui si applica l'operatore unità a tutti i *qubit* del computer quantistico con $i > j$, quindi sia agli orbitali che vengono dopo j , sia ai *qubit* che non corrispondono a spin-orbitali (in generale, $n \geq N$). In forma più compatta (32) e (33) diventano

$$a_j^\dagger = \sigma_j^+ \otimes Z_{j-1}^\rightarrow = \frac{1}{2}(X_j \otimes Z_{j-1}^\rightarrow + iY_j \otimes Z_{j-1}^\rightarrow) \quad (34)$$

$$a_j = \sigma_j^- \otimes Z_{j-1}^\rightarrow = \frac{1}{2}(X_j \otimes Z_{j-1}^\rightarrow - iY_j \otimes Z_{j-1}^\rightarrow) \quad (35)$$

dove $Z_{j-1}^\rightarrow = Z_{j-1} \otimes Z_{j-2} \otimes \dots \otimes Z_1 \otimes Z_0$, sequenza di operatori che rende la funzione d'onda antisimmetrica: ha come autovalori ± 1 a seconda della parità della permutazione, per questo Z_{j-1}^\rightarrow è detto operatore di parità. Nel *mapping* di Jordan-Wigner l'informazione del numero di occupazione è immagazzinata localmente, mentre l'informazione riguardante la parità no. Esiste il *parity mapping* in cui, al contrario, è il *qubit* che contiene localmente l'informazione della parità. Un approccio più complicato è il *mapping* di Bravy-Kitaev, in cui entrambe le proprietà sono immagazzinate non localmente. Esso richiede $O(\log_2 N)$ operazioni; quindi, per N elevati è più conveniente rispetto a quello di Jordan-Wigner, inoltre se N è una potenza di due l'efficienza è massima [25].

Per concludere, in questo capitolo è stato presentato l'algoritmo quantistico *Variational Quantum Eigensolver*, metodo per il calcolo approssimato della funzione d'onda di stato fondamentale di un sistema chimico.

3-Catione triidrogeno

3.1-Implementazione

Ho utilizzato un programma scritto in Python che implementasse l'algoritmo VQE per il calcolo di energia e momento di dipolo elettrico. Gli integrali monoelettronici e bieletronici per il calcolo di tali proprietà sono stati risolti utilizzando il pacchetto *open source* Psi4. Con la libreria PennyLane è possibile costruire il circuito quantistico, eseguirlo e raccogliere le misure.

La molecola esaminata è il catione triidrogeno H_3^+ , che ha geometria di un triangolo equilatero con distanza tra gli atomi di idrogeno di circa 0.98 Å; ha tre modi normali di vibrazione, come mostrato in figura:

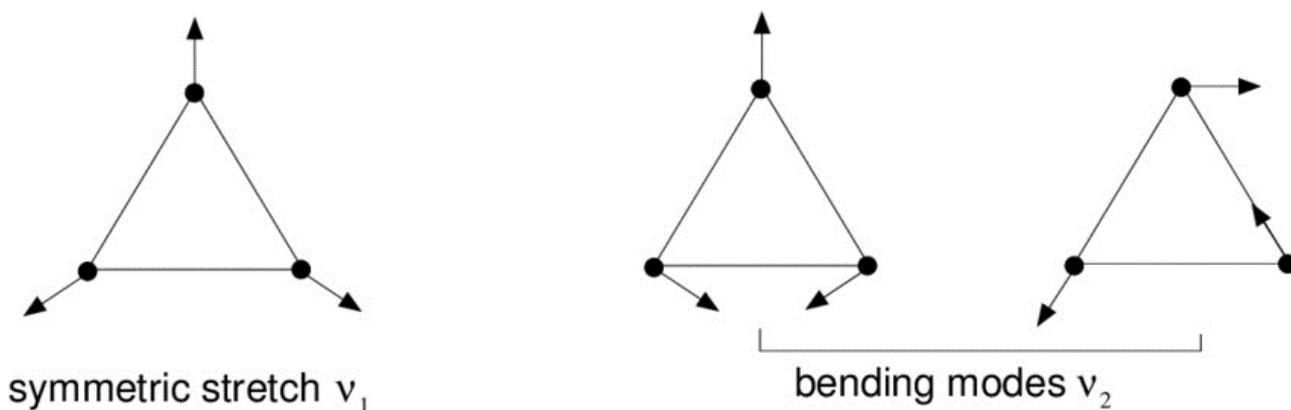


Figura 5: raffigurazione dei tre modi normali del catione triidrogeno. A sinistra il moto di *stretching*, detto anche “*breathing*”; a destra i due di *bending*, che sono degeneri.

Il programma mette a disposizione come parte del programma stesso le coordinate cartesiane relative alla geometria di equilibrio della molecola in un sistema di riferimento sul piano xy , in cui tutte le coordinate sono diverse da zero (eccetto quelle nell’asse z). Ho calcolato energia e momento di dipolo alla geometria di equilibrio ($dx = 0$) e a spostamenti lungo le coordinate normali di dx pari a $\pm 0.05 \text{ \AA}$, $\pm 0.10 \text{ \AA}$, $\pm 0.15 \text{ \AA}$ e $\pm 0.20 \text{ \AA}$. Per ognuno di questi spostamenti ho calcolato le coordinate dei tre idrogeni e le ho inserite al posto di quelle di partenza. Per semplificare i calcoli relativi ai dx , fin dall’inizio ho considerato un sistema di riferimento in cui i tre idrogeni sono sempre nel piano xy ma il primo è centrato sull’origine, il secondo giace nell’asse x , il terzo di conseguenza ha sia coordinate x che y non nulle. Dato che i due modi di *bending* sono degeneri, arbitrariamente ho effettuato i calcoli solo su quello di destra.

Il set di base utilizzato è lo STO-3G, quindi, ognuno dei tre orbitali $1s$ è approssimato da tre funzioni gaussiane; la funzione d’onda iniziale è stata calcolata con il metodo di Hartree-Fock. Gli spin-orbitali sono sei in tutto: i sei *qubit* corrispondenti vanno inizializzati allo stato vuoto $|000000\rangle$. Riempiendo gli spin-orbitali a più bassa energia con i due elettroni della molecola

$$a_1^\dagger a_2^\dagger |000000\rangle = |110000\rangle \quad (36)$$

si ottiene lo stato HF. Il *mapping* degli operatori di creazione e di distruzione implementato è quello di Jordan-Wigner.

Per includere la correlazione elettronica è necessario che la funzione d'onda non sia semplicemente quella HF, ma che abbia dei contributi dovuti agli stati che differiscono per singole e doppie eccitazioni, per farlo è stata utilizzata la parametrizzazione LDCA (vedi p. 15). Grazie all'alta simmetria del sistema, solo gli stati $|001100\rangle$ e $|000011\rangle$ hanno un contributo diverso da zero nella funzione d'onda di stato fondamentale, perciò l'operatore da applicare allo stato HF è scomponibile in due matrici di Givens:

$$G_1(\theta_1)G_2(\theta_2)|110000\rangle = a(\theta_1, \theta_2)|110000\rangle + b(\theta_1, \theta_2)|001100\rangle + c(\theta_1)|000011\rangle \quad (37)$$

In particolare, con l'applicazione di G_2 alla funzione HF si ottiene una combinazione lineare di $|110000\rangle$ e $|001100\rangle$; applicando G_1 alla precedente combinazione si ottiene lo stato che mescola tutti e tre gli stati. I parametri da cui dipende $|\Psi\rangle$ sono i due angoli θ , ottimizzati da un algoritmo di Pennylane che calcola il gradiente con il metodo delle differenze finite.

Il momento di dipolo elettronico vale

$$\langle \mu_e \rangle = \sum_{pq} \mu_{pq} \langle a_p^\dagger a_q \rangle \quad (38)$$

e richiede che vengano calcolati gli integrali monoelettronici

$$\mu_{pq} = \int d\mathbf{r} \phi_p^*(\mathbf{r}) [-e\alpha] \phi_q(\mathbf{r}) \quad (39)$$

dove α corrisponde alle coordinate x o y , lungo z l'integrale è nullo per simmetria per questo *basis set*. Al contributo elettronico va aggiunto poi quello nucleare, calcolato sommando i prodotti tra carica nucleare e posizione di ogni idrogeno.

Il valore d'aspettazione di un generico operatore O è calcolato come

$$\langle O \rangle = Tr\{\rho(\vec{\theta})O\} \quad (40)$$

cioè, come traccia del prodotto tra la matrice densità $\rho(\vec{\theta}) = |\Psi(\vec{\theta})\rangle\langle\Psi(\vec{\theta})|$ e la rappresentazione matriciale dell'operatore, entrambe dipendenti dalla base di orbitali scelta. Se $O \equiv \mu_x$, ad esempio, ogni elemento della matrice è il risultato dell'equazione (39) a cui va sommato il contributo nucleare lungo x .

3.2-Risultati

Tra gli output del programma ci sono l'energia e le componenti del vettore momento di dipolo calcolati con l'algoritmo *Variational Quantum Eigensolver*. È possibile visualizzare il circuito quantistico applicato allo stato già inizializzato:

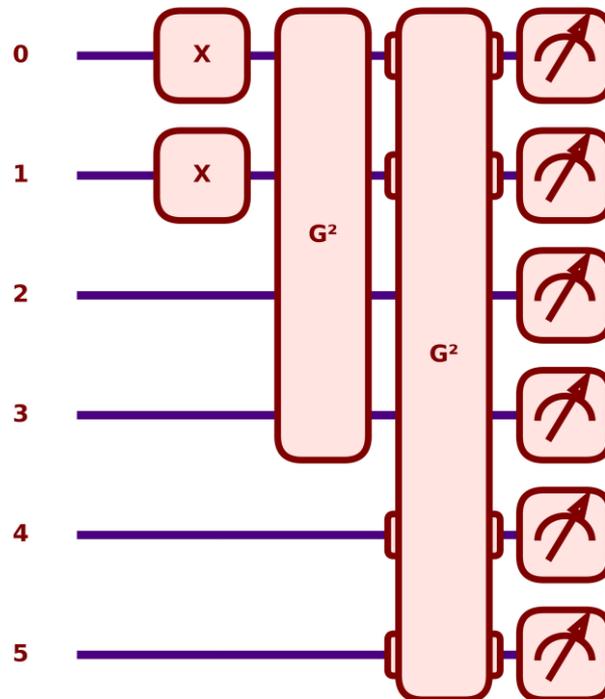


Figura 6: Immagine del circuito quantistico del sistema considerato. Alla fine, è presente il simbolo di misura del *qubit*.

Applicando il *gate* quantistico X ai primi due *qubit*, come mostrato nell'equazione (7), avviene una rotazione di π radianti attorno all'asse x della sfera di Bloch, generando lo stato $|110000\rangle$. L'operatore $G^{(2)}$ corrisponde alla matrice di Givens, che genera una combinazione lineare dello stato di partenza e di una doppia eccitazione elettronica:

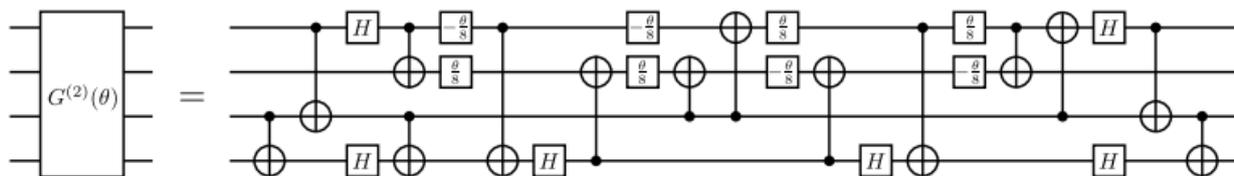


Figura 7: rappresentazione dell'operatore di doppia eccitazione $G^{(2)}$ in termini di *gate* universali. I *gate* $\pm \frac{\theta}{8}$ indicano le rotazioni Y di Pauli.

Per confrontare l'energia e il momento di dipolo calcolati con l'algoritmo VQE è stato implementato un riferimento corrispondente al metodo FullCI e al metodo Hartree-Fock.

Nei grafici seguenti il blu corrisponde ai risultati del VQE, l'arancione del FullCI e il grigio a quelli HF.

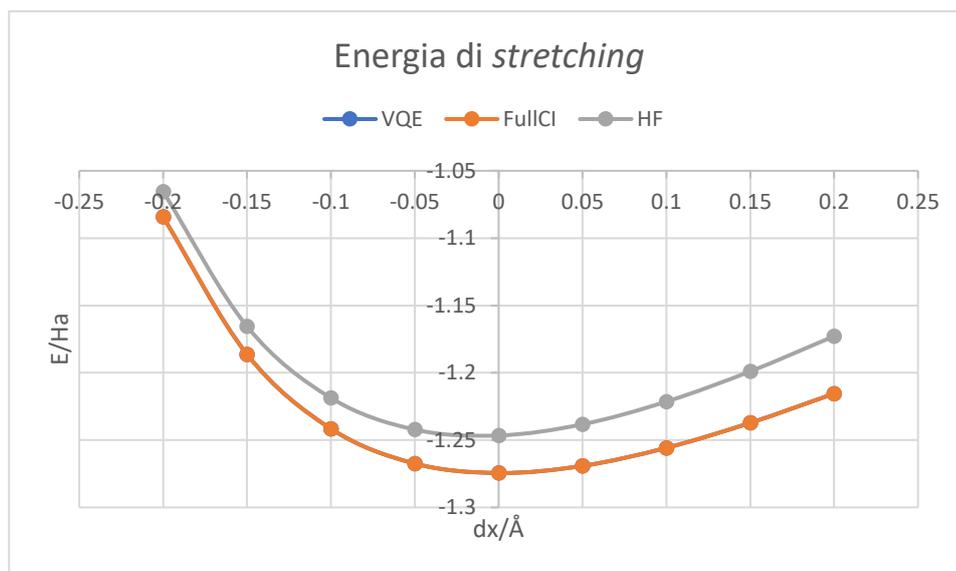


Figura 8: grafico dell'energia relativa al moto di *stretching* in funzione dello spostamento lungo la coordinata normale. La curva VQE è coperta da quella FullCI.

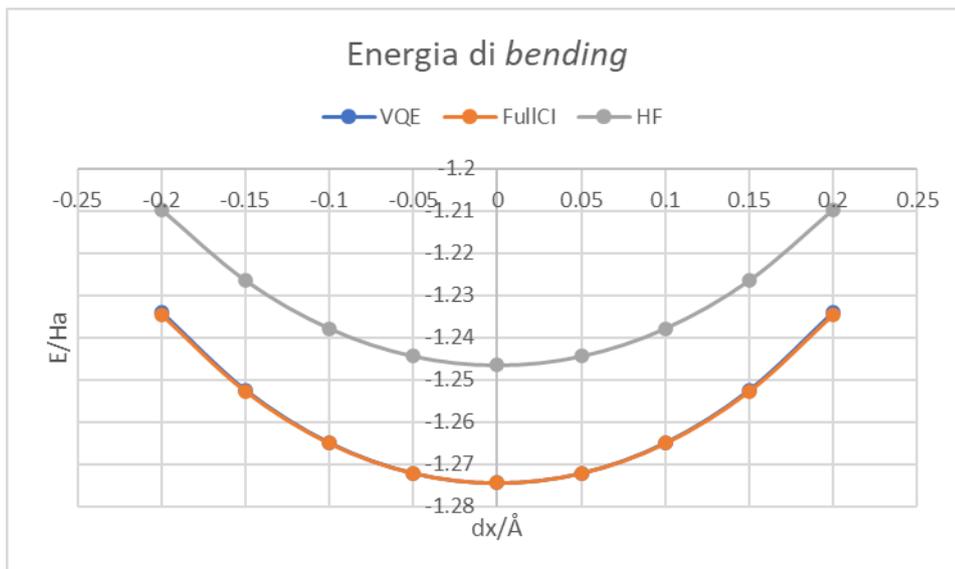


Figura 9: grafico dell'energia di bending in funzione dello spostamento dx , la curva VQE è coperta da quella FCI.

I cicli VQE effettuati per il calcolo dell'energia sono venti, già verso la quindicesima iterazione si osserva l'energia convergere. L'energia Hartree-Fock è più positiva delle altre due perché è un metodo che recupera solo la correlazione elettronica di Fermi, ovvero quella associata a elettroni aventi spin parallelo ed è conseguenza dell'approssimazione monodeterminantale della funzione d'onda. I grafici relativi alle energie VQE e FCI sono praticamente sovrapposti, infatti, l'algoritmo quantistico utilizzato ha accuratezza paragonabile a un metodo post-HF. Come ci si aspetta, entrambe le curve hanno un minimo per uno spostamento nullo lungo le rispettive coordinate normali, quella di *stretching* mima la tipica curva di dissociazione: comprimendo la molecola (dx negativi) la destabilizzazione cresce più velocemente rispetto all'allontanamento dei nuclei (dx positivi). La curva associata al *bending* invece è simmetrica.

L'output del momento di dipolo consiste nelle tre componenti del vettore, nei grafici seguenti viene riportato il modulo. I cicli effettuati sono quaranta perché la convergenza viene raggiunta più lentamente.

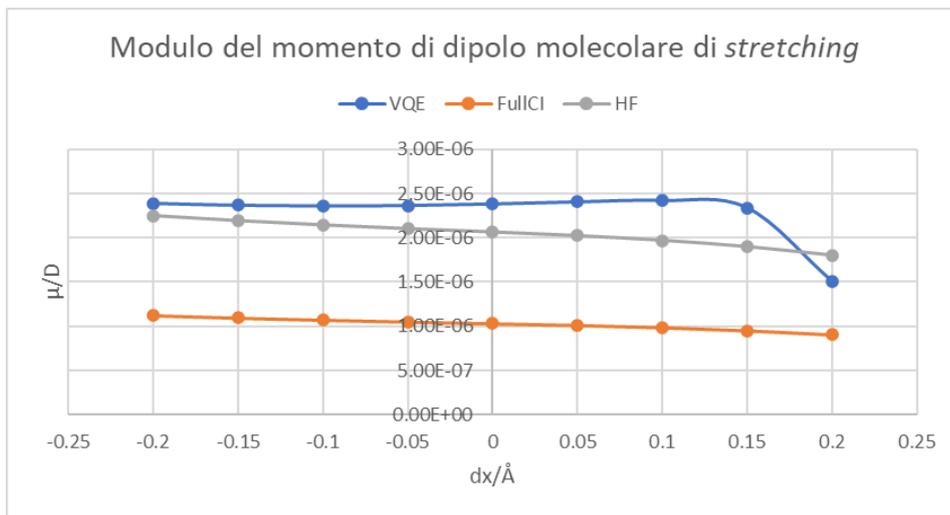


Figura 10: grafico del momento di dipolo del modo di *stretching* in funzione della coordinata normale.

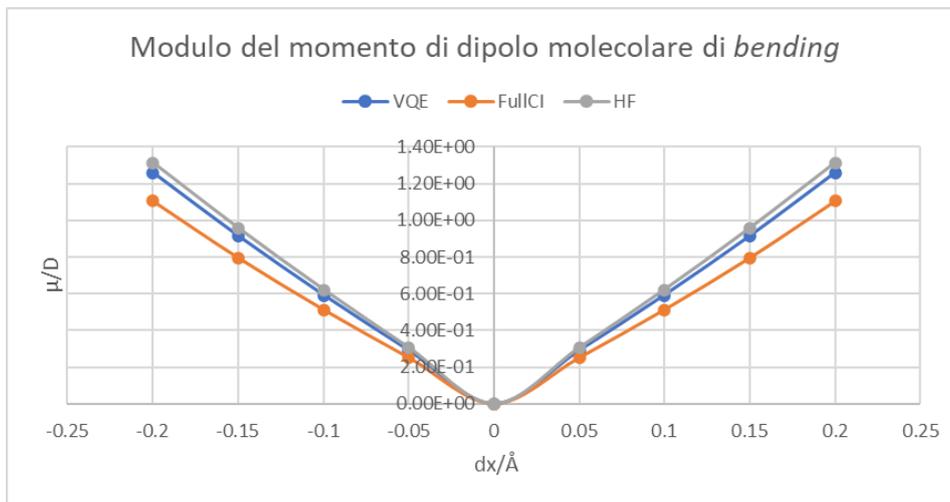


Figura 11: grafico del momento di dipolo di *bending* in funzione del dx .

Per verificare la correttezza dei valori di μ_{VQE} , sono stati calcolati in tre modi diversi: dal calcolo della matrice densità sia sulla base degli orbitali atomici, sia su quelli molecolari, e costruendo un oggetto di Pennylane che a partire dagli integrali trova il valore d'aspettazione. I metodi hanno portato ai medesimi risultati.

Nello *stretching* i valori del modulo del momento di dipolo sono piccolissimi perché anche se la molecola è carica, la simmetria del catione viene mantenuta: le distanze tra gli idrogeni variano ma la molecola rimane un triangolo equilatero, perciò tutte le componenti del momento di dipolo dovrebbero annullarsi per l'assenza di direzioni preferenziali; in pratica esse sono diverse da zero a causa di fluttuazioni. Inizialmente il momento di dipolo ottenuto tramite VQE, che è sovrastimato per ogni dx rispetto al riferimento FullCI, è simile a quello HF. Per spostamenti crescenti c'è un discostamento sempre maggiore dal valore Hartree-Fock perché il peso del determinante $|110000\rangle$ cala e diventano più importanti altre

configurazioni. Il calo improvviso della funzione a $dx = 0.20 \text{ \AA}$ è causato da fluttuazioni dovute alla velocità di convergenza dell'ottimizzatore. Nel *bending* il modulo del momento di dipolo è più grande di sei ordini di grandezza rispetto alla geometria di equilibrio per la perdita di simmetria durante le deformazioni. Il valore di μ_{VQE} è più simile al valore HF che a quello FCI, probabilmente a causa della minore simmetria del sistema. Con Psi4, infatti, è possibile verificare i contributi dei determinanti più importanti prendendo come riferimento il calcolo FCI. Per le geometrie di *bending* risulta che le singole eccitazioni hanno un contributo diverso da zero, nel circuito utilizzato e di conseguenza nella funzione d'onda VQE sono comprese solo due doppie eccitazioni. Nel calcolo dell'energia di *bending* invece, il contributo delle singole eccitazioni al valore dell'energia non è molto rilevante.

I parametri θ_1 e θ_2 relativi allo spostamento nullo lungo le coordinate normali, inizializzati a zero, dopo quaranta iterazioni valgono rispettivamente 0.192171 e 0.193064. È da far presente che nell'algoritmo utilizzato i valori d'aspettazione vengono calcolati con una conoscenza a priori dei coefficienti dei determinanti nella funzione d'onda, in un computer quantistico invece si otterrebbero facendo misure ripetute sui *qubit* perché, come detto nel capitolo 1.2, la probabilità di ottenere uno stato è pari al modulo quadro del coefficiente dello stesso. Di conseguenza, i calcoli che ho effettuato con il codice Python sono privi degli errori statistici dovuti alla ripetizione della misura.

4-Conclusioni

In sintesi, la computazione quantistica risulta promettente per varie applicazioni in chimica quantistica, soprattutto per il calcolo della funzione d'onda allo stato fondamentale. I NISQ rappresentano la migliore implementazione di un computer quantistico nel breve termine, considerando i limiti tecnologici nella gestione del rumore quantistico e nel numero di *qubit*. Gli algoritmi quantistici utili alla chimica sono metodi paragonabili ai metodi post-HF, con la differenza che viene considerato l'intero spazio di Hilbert 2^N -dimensionale per la stima di un osservabile e della funzione d'onda, quindi potenzialmente molto vantaggiosi. Il *Variational Quantum Eigensolver* è un algoritmo ibrido e applica il principio variazionale indipendente dal tempo per stimare proprietà chimico-fisiche di piccole molecole. Esso si divide in quattro parti: inizialmente si prepara uno stato parametrizzato a partire da una funzione d'onda semplice da preparare come quella Hartree-Fock, in cui i parametri dipendono dallo specifico metodo di parametrizzazione; poi c'è la stima dell'energia con la tecnica dell'*Hamiltonian averaging*; in un computer classico vengono ottimizzati i parametri;

infine, ripetere il secondo e terzo passaggio fino al raggiungimento di una predeterminata convergenza.

È difficile prevedere come evolverà la computazione quantistica nel lungo termine, in particolare se e quando i NISQ supereranno i computer classici. In futuro, gli algoritmi di *error correction* insieme all'avanzamento tecnologico consentiranno, oltre all'implementazione dei *fully error-corrected gate-based quantum computer*, anche il miglioramento di algoritmi quantistici variazionali come la VQE con, ad esempio, un miglioramento nella preparazione dell'*ansatz* ^[10].

5-Bibliografia e sitografia

- [1] Prabhu, P.; Zhang, Y.; Ghosh, S.; August, D. I.; Huang, J.; Beard, S.; Kim, H.; Oh, T.; Jablin, T. B.; Johnson, N. P.; Zoufaly, M.; Raman, A.; Liu, F.; Walker, D. *State of the Practice Reports* **2011**
- [2] Manin, Y. *Sovetskoye Radio: Moscow*, **1980**
- [3] Feynman, R. P. *Int. J. Theor. Phys.* **1982**, 21, 467–488
- [4] Benioff, P. J. *Stat. Phys.* **1980**, 22, 563-591
- [5] Deutsch, D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1985**, 400, 97–117
- [6] Shor, P. W. *Algorithmic Number Theory* **1994**, 289–289
- [7] <https://quantum-computing.ibm.com/composer/docs/iqx/guide/shors-algorithm>; accesso in rete il 30/07/2023
- [8] Nielsen, M. A.; Chuang, I. L. *Quantum Computation and Quantum Information*; Cambridge University Press: Cambridge, **2010**, pp.17, 174
- [9] Aharonov, D.; *Annual Reviews of Computational Physics* **1998**, 6, 279
- [10] Cao, Y.; Romero, J.; Olson, J. P.; Degroote, M.; Johnson, P. D.; Kieferová, M.; Kivlichan, I. D.; Menke, T.; Peropadre, B.; Sawaya, N. P. D.; Sim, S.; Veis, L.; Aspuru-Guzik, A. *Chem. Rev.*, **2019**, 119, 19, 10856-10915
- [11] Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*; WILEY: Chichester, **2017**, 157
- [12] Heinrich, S.; *Mathematics and Computers in Simulation*, **2003**, 62, 219-230
- [13] Abrams, D. S.; Lloyd, S. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 5162-5165
- [14] Grumbling, E.; Horowitz, M. *Quantum Computing: Progress and Prospects*; National Academies Press: Washington, **2019**, 52
- [15] Fowler, A. G.; Mariantoni, M. *Phys. Rev.* **2012**, 86, 032324
- [16] Peruzzo, A.; McClean, J.; Shadbolt, P.; Yung, M.-H.; Zhou, X.-Q.; Love, P. J.; Aspuru-Guzik, A.; O'Brien, J. L.; *Nat. Commun.* **2014**, 92, 4213
- [17] Abrams, D. S.; Lloyd, S. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 79, 2586-2589

- [18] McClean, J. R.; Boixo, S.; Smelyanskiy, V. N.; Babbush, R.; Neven, H. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4812
- [19] Arazzola, J. M.; Di Matteo, O.; Quesada, N.; Jahangiri, S.; Delgado, A.; Killoran, N. *Quantum* **2022**, *6*, 742
- [20] McArdle, S.; Endo, S.; Aspuru-Guzik, A.; Benjamin, S.; Yuan, X. *Rev. Mod. Phys.* **2020**, *92*, 15003
- [21] Poulin, D.; Qarry, A.; Somma, R.; Verstraete, F. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 170501
- [22] McClean, J. R.; Romero, J.; Babbush, R.; Aspuru-Guzik, A.; *New J. Phys.* **2016**, 18
- [23] Romero, J.; Babbush, R.; McClean, J.; Hempel, C.; Love, P.; Aspuru-Guzik, A. *Quantum Sci. Technol.* **2019**, 4
- [24] <https://arxiv.org/abs/1701.01450>; accesso in rete l'11/08/2023
- [25] Tranter, A.; Love, P. J.; Mintert, F.; Conveney, P. V. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 5617-5630

6-Ringraziamenti

Un sentito grazie al professor Corni per avermi fornito il materiale necessario e a Davide Castaldo, dottorando nel gruppo del professore, per avermi seguito e aiutato con le sue varie versioni del programma.