

Symulacje chemicznych układów kwantowych z wykorzystaniem komputerów kwantowych – przegląd algorytmów i ich eksperymentalna weryfikacja

STRESZCZENIE

Symulacje komputerowe wykorzystujące coraz większe moce obliczeniowe i techniki uczenia maszynowego pozwalają obecnie na zaawansowane modelowanie molekularne, symulacje dynamiki molekularnej oraz badania interakcji międzycząsteczkowych. Ze względu jednak na złożoność systemów biologicznych i procesów chemicznych na poziomie molekularnym ich dokładne odwzorowanie z wykorzystaniem klasycznych modeli i technik komputerowych napotyka od wielu lat szereg istotnych ograniczeń. Nowym i obiecującym kierunkiem rozwoju nauk obliczeniowych oraz ich potencjalnych zastosowań w biochemii są komputery kwantowe oraz ich integracja z klasycznymi, wysokowydajnymi systemami superkomputerowymi. Artykuł jest odpowiedzią na rosnące zainteresowanie wykorzystaniem dostępnych komputerów kwantowych w przykładowych zastosowaniach aplikacyjnych. W artykule staramy się przybliżyć podstawowe zagadnienia związane z opracowaniem algorytmów i symulacji kwantowych związanych z zagadnieniami na styku chemii kwantowej oraz biochemii. Ponadto artykuł przybliża podstawowe zasady tworzenia symulacji wykorzystujących obecny stan zaawansowania i rozwoju komputerów kwantowych w erze *Noisy Intermediate-Scale Quantum* (NISQ). W artykule przedstawiono również wyniki eksperymentalne algorytmu klasyczno-kwantowego *Variational Quantum Eigensolver* (VQE) dla przykładowych cząsteczek H_2 i CH^+ . Pomimo wielu niedoskonałości obecnie dostępnych komputerów kwantowych, analizowany algorytm VQE okazał się skuteczny w przybliżeniu stanu podstawowego cząsteczek, wykorzystując minimalną bazę funkcyjną.

WPROWADZENIE

Nauki obliczeniowe i ich zastosowania w biochemii stanowią potężne narzędzie, które umożliwia badanie skomplikowanych procesów biologicznych na poziomie molekularnym za pomocą technik komputerowych. Charakterystyka strukturalna i funkcjonalna biomolekuł prowadzona jest z wykorzystaniem różnych podejść zarówno opartych o klasyczną fizykę, mechanikę molekularną, jak i mechanikę kwantową. Modele i symulacje komputerowe pozwalają obecnie na m.in. modelowanie molekularne i tworzenie trójwymiarowych modeli białek oraz interakcji i oddziaływań międzycząsteczkowych, umożliwiając tym samym zrozumienie ich licznych złożonych funkcji biologicznych. Od wielu lat z powodzeniem wykorzystuje się również symulacje komputerowe w badaniach dynamiki molekularnej w celu szczegółowego poznania procesów biochemicznych i reakcji enzymatycznych, czy też odkrywania nowych związków chemicznych i wiązań z różnymi białkami. Wykorzystanie symulacji komputerowych w biochemii nie tylko wspomaga procesy odkrywania i umożliwia lepiej zrozumieć fundamentalne mechanizmy funkcjonowania natury, ale także umożliwia i przyspiesza wypracowanie nowych oraz praktycznych zastosowań, od projektowania nowych leków i terapii leczniczych stosowanych w medycynie, aż po tworzenie nowych, zoptymalizowanych enzymów i ich zastosowań w przemyśle biotechnologicznym, czy ochronie środowiska.

Jednakże nauki obliczeniowe stosowane w biochemii napotykają na istotne wyzwania i ograniczenia. Złożoność systemów biologicznych sprawia, że nawet najnowocześniejsze superkomputery mają trudności w dokładnym modelowaniu i analizie wszystkich oddziaływań. Ta złożoność wpływa na złożoność obliczeniową symulacji komputerowych w skali molekularnej, a nawet istotnie ją potęgują. Z drugiej strony, złożone kwantowe efekty odgrywają coraz większą rolę w badaniach molekularnych i biofizycznych, a tym samym pozwalają na lepsze zrozumienie złożonych reakcji chemicznych oraz procesów zachodzących w mikroskali opisywanych przez prawa mechaniki kwantowej. Dobrym przykładem może być fundamentalny dla natury chemiczny proces fotosyntezy wykorzystujący kwantowe zjawiska do efektywnego przekazywania energii między cząsteczkami, czy też wpływ efektów kwantowych na interakcje między cząsteczkami oraz stabilność struktur białek i kwasów nukleinowych.

mgr Konrad Wojciechowski,
dr hab. Krzysztof Kurowski✉,
dr Cezary Mazurek

Poznańskie Centrum Superkomputerowo-Sieciowe, Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, Poznań

https://doi.org/10.18388/pb.2021_536

✉autor korespondujący: krzysztof.kurowski@man.poznan.pl

Słowa kluczowe: algorytmy kwantowe, obliczenia kwantowe, symulacje kwantowe, VQE, chemia kwantowa

Wykaz skrótów: AS – aktywna przestrzeń (ang. *Active Space*); FCI metoda pełnego oddziaływania konfiguracji (ang. *Full Configuration Interaction*); LCU – kombinacja liniowa operatorów unitarnych (ang. *Linear Combination of Unitaries*); NISQ – *Noisy Intermediate Scale Quantum*; QPE – kwantowa estymacja fazy (ang. *Quantum Phase Estimation*); QSP kwantowe przetwarzanie sygnałów (ang. *Quantum Signal Processing*); VQE – *Variational Quantum Eigensolver*

Zaawansowane analizy zjawisk i procesów biochemicznych na poziomie atomowym i molekularnym doprowadziły naukowców już w latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia do stwierdzenia, iż stosowanie klasycznych modeli i symulacji komputerowych ma szereg istotnych ograniczeń. Richard Feynman wykazał, że w praktyce musimy w takich klasycznych symulacjach komputerowych stosować szereg przybliżeń, uproszczeń oraz ograniczeń, które z kolei ograniczają nam dokładność obliczeń, z jaką dany model odpowiada badanej rzeczywistości w skali, gdzie mamy do czynienia z efektami kwantowymi [1]. Konieczne jest zastosowanie w klasycznych symulacjach komputerowych licznych aproksymacji redukujących złożoność obliczeń, które często nie przynoszą pożądanej dokładności w przypadku silnie skorelowanych lub większych układów, a same modele i symulacje komputerowe muszą być odpowiednio dostosowane do badanego układu molekularnego nawet przy wykorzystaniu największych superkomputerów. Aby zmierzyć się z nietrywialnym problemem złożoności obliczeniowej, Feynman zaproponował ideę budowy symulatora kwantowego oraz wykorzystania jego kwantowej natury do symulacji kwantowych zamiast klasycznych obliczeń komputerowych. Tak narodził się pomysł budowy komputera kwantowego.

Zbudowanie kwantowego komputera zdolnego zasymulować w sposób dokładny dowolny układ kwantowy miałoby oczywiście przełomowe znaczenie dla biologii, chemii i fizyki. Ze względu na znaczący postęp rozwoju technologii kwantowych, w tym wykorzystywanych do budowy pierwszych układów kwantowych stosowanych w obliczeniach i symulacjach kwantowych, jesteśmy obecnie w tzw. erze NISQ (ang. *Noisy Intermediate-Scale Quantum*) [2]. To etap dynamicznego rozwoju oraz demonstracji pierwszych uniwersalnych i programowalnych komputerów kwantowych, które nie są jeszcze wystarczająco silne obliczeniowo i stabilne, aby osiągnąć swoją pełną moc i dokładność obliczeń kwantowych, ale pozwalają już dziś na przeprowadzenie referencyjnych eksperymentów obliczeniowych i symulacji kwantowych. Samo zagadnienie użyteczności obliczeń kwantowych w biologii i biochemii jest coraz częściej podejmowane w literaturze, np. w [3-5]. W artykule staramy się przedstawić aktualny stan zaawansowania wraz z ogólnym przeglądem wybranych algorytmów kwantowych i klasyczno-kwantowych oraz metod symulacji kwantowych z wykorzystaniem dostępnych komputerów kwantowych NISQ, które udostępniane są dla naukowców w ramach infrastruktury Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego afiliowanego przy Instytucie Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk (ICHB PAN). Dodatkowo, w artykule opisujemy kluczowe założenia teoretyczne oraz zasady niezbędne do przygotowania podstawowych symulacji chemicznych z wykorzystaniem komputerów kwantowych NISQ. Artykuł obejmuje również część eksperymentalną i analizy wyników przeprowadzonych dla prostych układów chemicznych z wykorzystaniem komputerów kwantowych w odniesieniu do wcześniejszych symulacji i obliczeń komputerowych z wykorzystaniem klasycznych superkomputerów [6].

Wśród algorytmów kwantowych symulujących układy kwantowe, omówione zostaną w kolejnych sekcjach wybrane podejścia wyznaczające ich dynamikę, a także przeznaczone do obliczania stanów podstawowych. Warto zaznaczyć, że istnieją także metody pozwalające na analizę otwartych układów kwantowych, badanie właściwości w skończonej temperaturze oraz rozwiązywanie równań różniczkowych cząstkowych, ale ich prezentacja i omówienie znacznie wykracza poza podstawowy przegląd zagadnień prezentowany w tym artykule.

Od początków rozwoju obliczeń kwantowych, wyznaczanie dynamiki zadanych operatorów Hamiltona stanowi jeden z najbardziej obiecujących obszarów, w którym zakłada się uzyskanie teoretycznej przewagi obliczeniowej nad klasycznymi symulacjami komputerowymi. Algorytmem kwantowym umożliwiającym przybliżoną ewolucję stanu poświęcono w ostatnich latach bardzo dużo uwagi, a niektóre rozwiązania zyskały już ugruntowaną pozycję w środowisku naukowym i literaturze [7,8].

TROTTERYZACJA

Algorytm symulacji dynamiki hamiltonianu będący historycznie pierwszym i najprostszym, a jednocześnie sprzyjającym wczesnemu wykorzystaniu symulacji kwantowych w praktyce, jest trotteryzacja [9]. Podejście to koncepcyjnie opiera się na rozłożeniu złożonej ewolucji układu na mniejsze, łatwiejsze od strony implementacyjnej części. Dla operatora ewolucji $e^{-i\hat{H}t}$, t jest czasem ewolucji, a operator \hat{H} jest operatorem Hamiltona wyrażonym za pomocą sumy $\hat{H} = \sum_k \hat{H}_k$ operatorów działających lokalnie na dany układ kwantowy, co oznacza, że każdy pojedynczy operator działa na stałą liczbę kubitów.

Warto w tym miejscu zaznaczyć, iż kubit jest najmniejszą i niepodzielną jednostką informacji kwantowej oraz elementarnym składnikiem komputera kwantowego wykorzystywanym przez algorytmy kwantowe. Kubit jest kwantowomechanicznym układem opisanym dwuwymiarową przestrzenią Hilberta i różni się od klasycznego bitu tym, że może znajdować się w dowolnej superpozycji dwóch stanów 0 i 1. Tym samym, kubity mogą istnieć w znacznie większej liczbie stanów kwantowych niż standardowe bity, a komputery kwantowe wykorzystując odpowiednio zjawiska kwantowe, w szczególności superpozycję stanów kwantowych oraz splątanie kwantowe, mogą przynajmniej teoretycznie przetwarzać i przechowywać znacznie więcej informacji. W tych założeniach, uogólniając, upatruje się możliwość osiągnięcia przewagi kwantowej komputerów kwantowych nad klasycznymi symulacjami komputerowymi w perspektywie najbliższej dekady.

Podobnie jak w przypadku klasycznych symulacji komputerowych, ewolucja układu kwantowego odpowiadająca procesowi obliczeniowemu dla danego algorytmu kwantowego przebiega w małych dyskretnych krokach. Przybliżenie pierwszego rzędu ma postać:

$$\left(\prod_{k=1}^m e^{-i\hat{H}_k \frac{t}{n}}\right)^n = e^{-i\hat{H}t} + O\left(\frac{m^2 t^2}{n}\right).$$

Błąd tego przybliżenia $O\left(\frac{m^2 t^2}{n}\right)$ dla hamiltonianu złożonego z m składników, maleje więc dla dużych wartości n (liczba kroków Trotteryzacji) lub małego czasu t . Przybliżenia wyższych rzędów w ogólności wiążą się z większymi trudnościami w implementacji, ale w niektórych konkretnych zastosowaniach mogą dostarczyć korzystniejsze skalowanie lub dokładność wyników. Podejście to zostało także rozszerzone z lokalnych operatorów Hamiltona na bardziej ogólne operatory rzadkie [10].

ALGORYTM LCU

Alternatywne podejście do symulacji operatora ewolucji polega na wyrażaniu go za pomocą sumy operatorów unitarnych [11, 12]. Operacje wykonywane na komputerze kwantowym są zawsze operacjami unitarnymi, a więc posługiwanie się nimi do opisanie dynamiki tworzy możliwość bezpośredniej implementacji. W ogólnym przypadku suma operatorów unitarnych nie jest sama w sobie operatorem unitarnym, a więc algorytm LCU (ang. *Linear Combination of Unitaries*) korzysta z kodowania blokowego, w którym operator Hamiltona \hat{H} zapisany jest najczęściej jako kombinacja liniowa operatorów unitarnych, $\hat{H} = \sum_k c_k U_k$, gdzie c_k jest dodatnim rzeczywistym współczynnikiem. Pierwszą konieczną procedurą jest wykonanie operacji unitarnej R na rejestrze kubitów pomocniczych w następujący sposób:

$$R|0\rangle = \sum_k \sqrt{\frac{c_k}{\lambda}} |k\rangle,$$

gdzie λ jest stałą normalizującą $\lambda = \sum_k |c_k|$, a $|0\rangle$ jest skrótowym oznaczeniem stanu 0 na wielu kubitach. Druga operacja zdefiniowana jest jako operator wyboru Q działający w następujący sposób:

$$Q|k\rangle|\psi\rangle = |k\rangle U_k |\psi\rangle.$$

Operator Q jest operacją kontrolowaną przez rejestr kubitów pomocniczych $|k\rangle$, która stosownie transformuje stan $|\psi\rangle$ za pomocą operatora U_k .

Obie przedstawione operacje są wykorzystywane do skonstruowania obwodu pozwalającego w efekcie na transformację stanu wejściowego $|\psi\rangle$ przez operator \hat{H} (z dokładnością co do normalizacji):

$$\langle 0|R^\dagger \cdot Q \cdot R|0\rangle|\psi\rangle = \frac{\hat{H}}{\lambda} |\psi\rangle$$

Otrzymany obwód kwantowy $U(\hat{H}) = R^\dagger \cdot Q \cdot R$ po zapisaniu w formie macierzy przyjmuje postać:

$$U(\hat{H}) = \begin{bmatrix} \hat{H} & \\ & \cdot \end{bmatrix},$$

co pokazuje, w jaki sposób operator \hat{H} zostaje zakodowany blokowo wewnątrz większego operatora unitarnego.

Algorytm LCU jest więc niezwykle wszechstronny, ponieważ pozwala na umieszczenie w obwodzie kwantowym dowolnego operatora i wykorzystanie go do przekształcenia przygotowanego stanu kwantowego. Wiąże się to jednak z koniecznością stosowania kosztownych obliczeniowo operacji i użycia większej liczby kubitów, a więc metoda ta wymaga do działania komputera kwantowego odpornego na błędy (ang. *fault tolerant*).

ALGORYTM QSP

Algorytm QSP (ang. *Quantum Signal Processing*) to kwantowy algorytm symulacji dynamiki hamiltonianu wywodzący się z metody *Quantum Walk*, którego złożoność mierzona jest w liczbie zapytań wyroczni, która koduje konkretny operator Hamiltona. Dla najlepszej opracowanej metody zwanej kubityzacją (ang. *qubitization*) liczba zapytań wyroczni jest asymptotycznie optymalna [13]. Ta zaleta wiąże się jednak z koniecznością wykorzystania dodatkowych kubitów pomocniczych do skonstruowania obwodu implementującego kwantową wyrocznię, co znacząco utrudnia wykorzystanie QSP na komputerach kwantowych zarówno obecnie w erze NISQ, jak i w najbliższej przyszłości na niewielkich komputerach kwantowych, ale dysponującymi już logicznymi kubitami odpornymi na błędy i szumy.

ALGORYTM QPE

Inną wyjątkowo istotną dziedziną kwantowych symulacji są obliczenia mające na celu wyznaczenie przybliżonych niskich stanów energetycznych badanego układu, w szczególności stanów podstawowych. Kwantowa złożoność obliczeniowa tego problemu należy do klasy QMA-trudnych [14], a więc w najgorszych przypadkach jest on nierozwiązywalny w akceptowalnym czasie. Niemniej znaczenie tego zagadnienia w praktycznych zastosowaniach motywuje wciąż do poszukiwania rozwiązań mogących przynieść przewagę obliczeniową w konkretnych interesujących przypadkach.

Algorytmem kwantowym oferującym największe teoretyczne możliwości uzyskania takiej przewagi jest algorytm QPE (ang. *Quantum Phase Estimation*) [15], przeznaczony dla komputerów kwantowych odpornych na błędy. Jest to procedura wykorzystywana w wielu bardziej złożonych algorytmach kwantowych, takich jak np. algorytm faktoryzacji Shora. QPE pozwala na estymację wartości fazy odpowiadającej wartości własnej danego operatora unitarnego, a ponieważ moduł wartości własnych takich operatorów zawsze jest równy 1, działanie algorytmu można również rozumieć jako wyznaczanie samej wartości własnej.

Dysponując operatorem Hamiltona \hat{H} , opisującym np. strukturę elektronową cząsteczki chemicznej w formie lokalnych składników, możemy zdefiniować operator unitarny $U = e^{i\hat{H}}$, który ma te same stany własne co \hat{H} , a war-

tość własna λ przyjmuje dla U postać $e^{i\lambda}$. Mając dostęp do stanu podstawowego $|\psi_0\rangle$ operatora U , możemy zapisać:

$$U|\psi_0\rangle = e^{i\lambda}|\psi_0\rangle$$

Problem wyznaczenia energii stanu podstawowego operatora \hat{H} , czyli wartości własnej λ jest więc równoważny znalezieniu fazy własnej (ang. *eigenphase*) operatora U . Przygotowanie prawdziwego stanu podstawowego operatora \hat{H} jest zadaniem trudnym, więc w praktyce stosuje się początkowy stan odniesienia, mający z nim stosownie duży stopień „pokrycia”, np. stan Hartree-Focka [16].

ALGORYTM VQE

Algorytmem klasyczno-kwantowym, który zyskał w ostatnich latach z pewnością największą popularność jest algorytm VQE (ang. *Variational Quantum Eigensolver*) [17]. Podobnie jak w przypadku QPE, w symulacjach kwantowych wykorzystywany jest do wyznaczania energii stanu podstawowego. Kluczową cechą wyróżniającą ten algorytm na tle pozostałych wymienionych w artykule, jest jego przystosowanie do implementacji na dostępnych aktualnie sprzętowych architekturach komputerów kwantowych. Podejście VQE wykorzystuje obwody kwantowe o niewielkiej głębokości, a więc takie, które można wykonać, nie przekraczając maksymalnego czasu dekoherencji fizycznych, niedoskonałych kubitów obecnie dostępnych w komputerach kwantowych NISQ. Głównym założeniem tego algorytmu jest wielokrotne przygotowywanie na komputerze kwantowym sparametryzowanej funkcji falowej, a następnie, w drodze pomiaru zdefiniowanego operatorem Hamiltona, obliczenie energii otrzymanego stanu. Klasyczne metody optymalizacji nadzorują cały proces, dostarczając parametrów mających doprowadzić do wyznaczenia minimum energii. Niskie zapotrzebowanie algorytmu VQE na kwantowe zasoby wiąże się jednak z kilkoma wadami, z których najbardziej istotne to trudność dokładnego zmierzenia wspomnianej energii oraz efektywnego i niezawodnego przeprowadzenia procesu optymalizacji parametrów [18].

METODY PODPRZESTRZENI KWANTOWYCH

Algorytmy korzystające z podprzestrzeni kwantowych zyskują coraz większą popularność ze względu na to, że przy obwodach kwantowych o umiarkowanie większej głębokości niż VQE, możliwe jest uzyskanie zbieżności zbliżonej do QPE [19]. Głównym założeniem tego typu metod jest skonstruowanie n -wymiarowej wariacyjnej podprzestrzeni wielowymiarowej przestrzeni Hilberta za pomocą zbioru stanów bazowych $\{|\mathbf{v}_\alpha\rangle\}_{\alpha=0}^{n-1}$, a następnie zrzutowanie na tę podprzestrzeń równania Schrödingera niezależnego od czasu. Warto zaznaczyć, że złożoność otrzymanego obwodu kwantowego zależy od obranej bazy.

Stany własne $|\psi_\mu^{(n)}\rangle$ operatora Hamiltona \hat{H} są przybliżane przez kombinacje liniowe stanów bazowych, $|\psi_\mu^{(n)}\rangle = \sum_\alpha C_{\alpha\mu} |\mathbf{v}_\alpha\rangle$, gdzie μ indeksuje stany własne

tworzące wielowymiarową przestrzeń Hilberta. Współczynniki $C_{\alpha\mu}$ tworzące macierz C otrzymywane są przez obliczenie na komputerze kwantowym elementów macierzy $S_{\alpha\beta} = \langle \mathbf{v}_\alpha | \mathbf{v}_\beta \rangle$ i $H_{\alpha\beta} = \langle \mathbf{v}_\alpha | \hat{H} | \mathbf{v}_\beta \rangle$, skonstruowanie na podstawie otrzymanych wartości pełnych macierzy nakładania S (ang. *overlap matrix*) i macierzy hamiltonianu H oraz rozwiązanie metodą klasyczną uogólnionego równania wartości własnej $HC = SC\tilde{E}^{(n)}$, gdzie $\tilde{E}^{(n)}$ jest wartością własną związaną z n -tym stanem własnym. Finalnie wynikiem są pary przybliżonych wartości i stanów własnych analizowanego operatora Hamiltona $\left\{ \tilde{E}_\mu^{(n)}, |\psi_\mu^{(n)}\rangle \right\}_\mu$.

Zaletą algorytmów kwantowych opartych na podprzestrzeniach kwantowych względem algorytmu VQE jest to, że nie wymagają one nieliniowej optymalizacji parametrów. Ponadto brak iteracyjnej pętli optymalizacji sprawia, że wszystkie obwody mogą zostać przesłane na komputer kwantowy jednocześnie, co prowadzi do możliwości zrównoleglenia obliczeń na wielu procesorach kwantowych lub nawet w obrębie wielu kubitów na pojedynczym procesorze kwantowym.

EKSPERYMENTY OBLICZENIOWE

Obserwujemy obecnie ciągle i dynamiczny rozwój architektur komputerów kwantowych wykorzystujących do przetwarzania i przechowywania informacji oraz poprawnego działania różne technologie, takie jak m.in.: nadprzewodzące kubity [20], pułapki jonowe [21,22], fotony [23,24], czy neutralne atomy [25,26]. Każda z tych technologii ma obecnie swoje mocne i słabsze strony oraz potencjalne trudności związane ze skalowaniem systemów. Dlatego też wciąż nie jest wiadome, czy któraś z nich zyska ostatecznie zdecydowaną przewagę, czy też różne podejścia znajdą zastosowanie w innych obszarach.

Aktualna era rozwoju komputerów kwantowych określana jako era NISQ charakteryzuje się jednostkami dysponującymi do 1000 niedoskonałych kubitów. Najnowsze osiągnięcia dowodzą jednak, że powoli stajemy się świadkami tzw. „drugiej rewolucji kwantowej” i przełomowych postępów technologicznych, w której budowane są prototypy komputerów kwantowych o liczbie kubitów przekraczających barierę 1000 [27,28], a także demonstrowane są obliczenia korzystające z korekcji błędów [26]. Producenci komputerów kwantowych liczą na możliwość ich praktycznego wykorzystania przed osiągnięciem pełnej odporności na błędy, ale wyraźnie kierują też swoje działania w kierunku praktycznych realizacji korekcji błędów. Warto zaznaczyć, że komputery kwantowe najprawdopodobniej przyjmą w najbliższej przyszłości rolę akceleratora wspierającego klasyczne systemy superkomputerowe w konkretnych wymagających obliczeniowo zadaniach [29]. Integracja klasycznych i kwantowych komputerów od strony technologicznej jest zadaniem nietrywialnym oraz stanowi obecnie przedmiot wielu przedsięwzięć strategicznych i projektów badawczych na całym świecie.

Spośród opisanych w sekcji *Algorytmy* metod symulacji kwantowych, tylko niektóre mogą być z powodzeniem zaimplementowane na niedoskonałym, dostępnym aktualnie komputerze kwantowym. Dla symulowania dynamiki hamiltonowskiej najszerzej stosowana jest trotteryzacja. Tego typu algorytm, w połączeniu z zaawansowanymi metodami mitygacji błędów został wykorzystany w demonstracji pierwszych symulacji ukazujących użyteczność obliczeń kwantowych w zestawieniu z metodami klasycznymi [30]. W przypadku obliczania stanu podstawowego największą popularność w przykładowych implementacjach i eksperymentach obliczeniowych zyskał algorytm VQE, ze względu na relatywnie małe wymagania sprzętowe. W celu przedstawienia sposobu działania tego algorytmu omówione zostaną jego teoretyczne podstawy, a także szczegóły przykładowej implementacji na rzeczywistym komputerze kwantowym wraz z analizą wyników eksperymentalnych.

VQE - SZCZEGÓŁOWE ZAŁOŻENIA I IMPLEMENTACJA

Próba rozwiązania dowolnego problemu z dziedziny chemii kwantowej z wykorzystaniem dostępnego komputera kwantowego wymaga w przypadku algorytmów wariacyjnych wykonania kilku niezbędnych kroków: (1) przekształcenie operatora Hamiltona opisującego strukturę elektronową \hat{H}_{el} do postaci operatora H działającego na kubitach (dla odróżnienia zapisywanego bez dodatkowego akcentu nad symbolem), (2) przygotowanie odpowiednich próbnich funkcji falowych (ang. *trial wavefunction*) za pomocą obwodu kwantowego i (3) opracowanie metody optymalizacji, która pozwoli wyznaczyć stan podstawowy. W kroku (1) najczęściej stosuje się drugą kwantyzację, przede wszystkim ze względu na uniknięcie konieczności kosztownej dyskretyzacji przestrzeni obecnej w formalizmie pierwszej kwantyzacji:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{p,q} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} h_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_r a_s,$$

gdzie a_p^\dagger i a_p operatorami kreacji i anihilacji elektronu na orbitalu p , a h_{pq} i h_{pqrs} są całkami jedno- i dwuelektronowymi obliczanymi klasycznie.

VQE jest w istocie hybrydowym algorytmem kwantowo-klasycznym, gdzie stany kwantowe przygotowywane są na komputerze kwantowym, a optymalizacja parametrów wariacyjnych odbywa się klasycznie, zgodnie z założeniami metody wariacyjnej [18]. Przy operatorze Hamiltona \hat{H}_{el} oraz próbnej funkcji falowej $\psi(\vec{\theta})$ zależnej od wektora parametrów $\vec{\theta}$, energia stanu podstawowego związana z tym operatorem jest ograniczona z góry przez:

$$E \leq \frac{\langle \psi(\vec{\theta}) | \hat{H}_{el} | \psi(\vec{\theta}) \rangle}{\langle \psi(\vec{\theta}) | \psi(\vec{\theta}) \rangle},$$

co przy założeniu normalizacji stanów kwantowych, a więc $\langle \psi(\vec{\theta}) | \psi(\vec{\theta}) \rangle = 1$, daje:

$$E \leq \langle \psi(\vec{\theta}) | \hat{H}_{el} | \psi(\vec{\theta}) \rangle.$$

Algorytm VQE w swoich kolejnych krokach poszukuje więc parametrów $\vec{\theta}$, które wyznaczają minimum wartości oczekiwanej operatora \hat{H}_{el} .

Wyznaczenie wartości oczekiwanej operatora \hat{H}_{el} wymaga wyrażenia go w formie operatora działającego na kubitach, podczas gdy w formalizmie drugiej kwantyzacji stosuje się operatory kreacji i anihilacji a^\dagger i a . Hamiltonian dla nierozróżnialnych fermionów musi więc zostać przekształcony do postaci operatora dla rozróżnialnych kubitów. Dokonuje się tego, stosując jedno ze znanych przekształceń, np. Jordana-Wignera lub Bravyi-Kitaeva. W wyniku takiego przekształcenia otrzymany hamiltonian przyjmuje postać sumy iloczynów tensorowych operatorów Pauliego:

$$H = \sum_j \alpha_j P_j = \sum_j \alpha_j \otimes_i \sigma_i^j$$

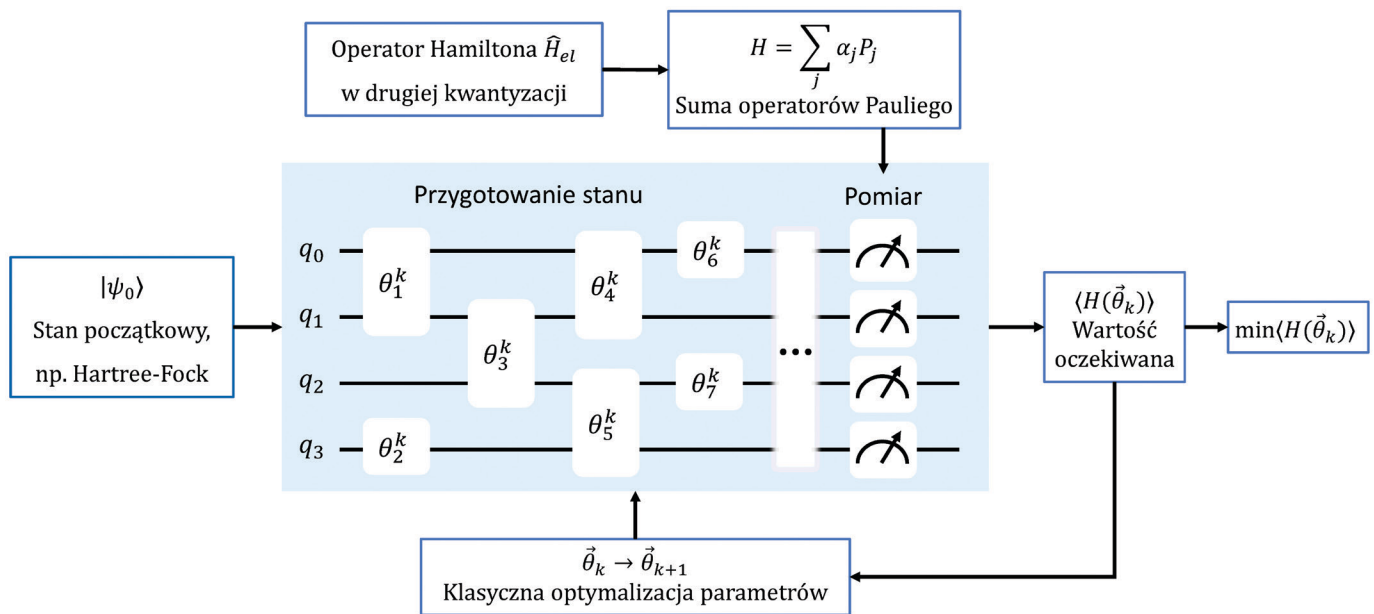
gdzie α_j jest stałym współczynnikiem rzeczywistym, a σ_i^j jest operatorem Pauliego ($\sigma^j \in \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, I$) działającym na i -ty kubit. W połączeniu z wyrażeniem opisującym energię wyznaczaną przez komputer kwantowy otrzymujemy następujący wzór opisujący zwięźle zadanie wykonywane przez algorytm VQE oraz ukazujący jego hybrydową naturę:

$$E(\vec{\theta}) = \sum_j \alpha_j \langle \psi(\vec{\theta}) | \otimes_i \sigma_i^j | \psi(\vec{\theta}) \rangle.$$

Każdy ze składników obejmujących wartość oczekiwaną obliczany jest na komputerze kwantowym, a następnie zostaje pomnożony przez współczynniki α_j oraz zsumowany przez komputer klasyczny w celu obliczenia całkowitej energii $E(\vec{\theta})$ przygotowanego stanu $|\psi(\vec{\theta})\rangle$. Przebieg kolejnych kroków algorytmów przedstawiono schematycznie na Ryc. 1.

Jedną z zasadniczych kwestii przy pracy z VQE jest dobranie odpowiedniego obwodu kwantowego składającego się z wielu kubitów. W implementacjach demonstrujących możliwości dostępnych komputerów kwantowych często stosowane są obwody korzystające z bramek wspieranych natywnie przez dany komputer kwantowy, a więc łatwe w fizycznej realizacji [31]. Takie rozwiązanie prowadzi jednak do braku możliwości interpretowania ewolucji stanu kwantowego na bazie wiedzy chemicznej. W związku z tym, w przeprowadzonych eksperymentach obliczeniowych skupiono się na obwodach mających bezpośrednie oparcie w klasycznych metodach obliczeniowych znanych z chemii kwantowej oraz gwarantujących aktualnie większą dokładność wyników.

Najczęściej stosowanym podejściem wywodzącym się z chemii kwantowej jest metoda UCCSD (ang. *Unitary Coupled Cluster with Singles and Doubles*), która jest wersją unitarną klasycznej metody CCSD i obejmuje pojedyncze i po-



Rycina 1. Ogólny schemat działania hybrydowego algorytmu kwantowo-klasycznego VQE.

dwójne wzbudzenia elektronów [32]. Jako stan początkowy $|\psi_0\rangle$ wykorzystywany jest w tym przypadku najczęściej stan Hartree-Focka, który podlega następnie ewolucji za pomocą operatora unitarnego $U = e^{\hat{T}-\hat{T}^\dagger}$:

$$|\psi(\vec{\theta})\rangle = e^{\hat{T}-\hat{T}^\dagger} |\psi_0\rangle$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 = \sum_{i \in \text{virt}, \alpha \in \text{occ}} t_i^\alpha \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_\alpha + \sum_{i, j \in \text{virt}, \alpha, \beta \in \text{occ}} t_{ij}^{\alpha\beta} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_\beta \hat{a}_\alpha$$

gdzie t_i^α i $t_{ij}^{\alpha\beta}$ są amplitudami klastrów podlegającymi optymalizacji wariacyjnej, a *occ* i *virt* oznaczają odpowiednio zajęte i wirtualne (nieobsadzone) orbitale.

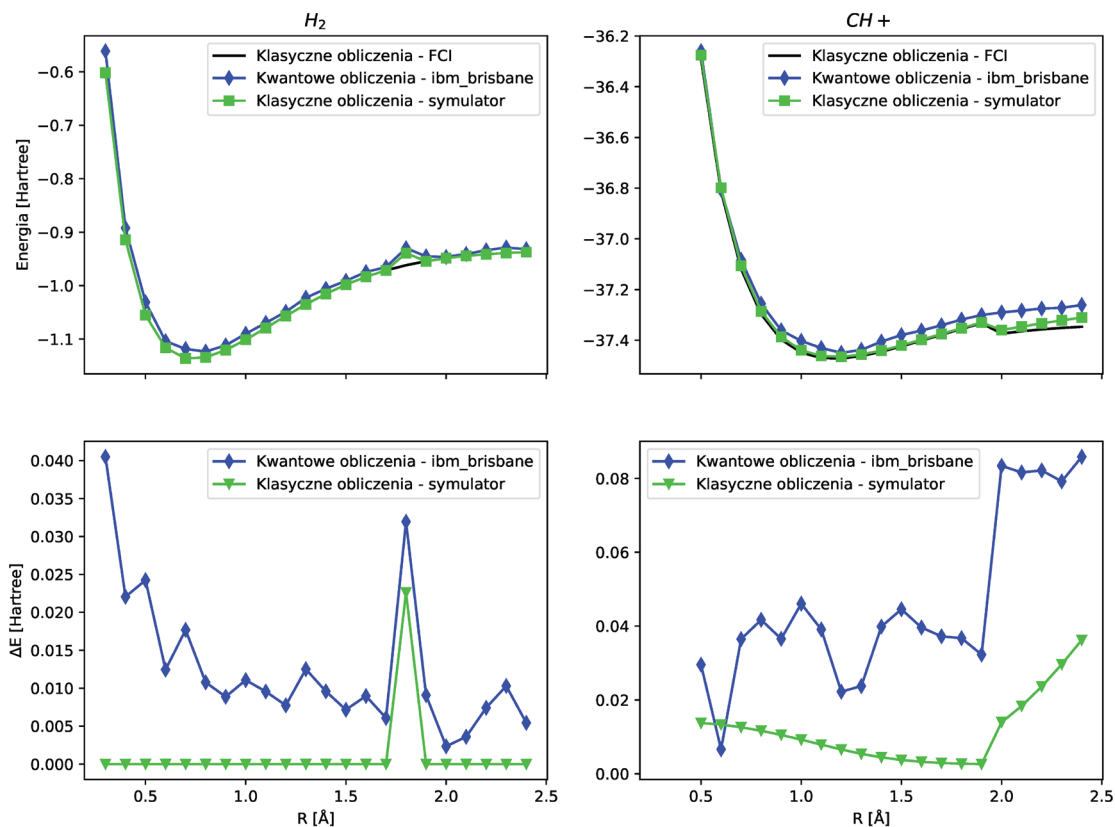
WYNIKI EKSPERYMENTÓW OBLICZENIOWYCH

W ramach przeprowadzonych eksperymentów z algorytmem VQE wykonano obliczenia dla cząsteczki H_2 oraz 6-elektronowej cząsteczki CH^+ (kation *metylidenium*) rozwiązanej już wcześniej jako benchmark dla klasycznego systemu superkomputerowego [6]. Podczas gdy w klasycznych obliczeniach wykorzystujących zaawansowane architektury sprzętowe możliwe jest modelowanie takich cząsteczek za pomocą tysięcy funkcji bazowych, dostępne komputery kwantowe ograniczają tę liczbę do zaledwie kilku funkcji. Na tym etapie trudno jest eksperymentalnie porównywać klasyczne i kwantowe paradygmaty obliczeń. Niemniej warto eksperymentalnie wykazać stan zaawansowania i możliwości obliczeń kwantowych w odniesieniu zarówno do dynamicznego rozwoju komputerów kwantowych, jak i rozwoju klasycznych systemów superkomputerowych.

W związku ze wspomnianymi ograniczeniami, w przeprowadzonych eksperymentach posłużono się minimalną

bazą funkcyjną STO-3G. Dla cząsteczki H_2 , po wykonaniu wspomnianych przekształceń, np. Jordana-Wignera oraz wykorzystaniu symetrii w operatorze Hamiltona [33], otrzymany operator działa na 2 kubitach, a co za tym idzie, obwód kwantowy jest niewielki. Większym wyzwaniem jest cząsteczka CH^+ , która modelowana jest na 10 kubitach oraz obwodzie kwantowym przekraczającym możliwości dostępnych maszyn kwantowych. Ansatz UCCSD daje wysoką dokładność obliczeń dzięki swojemu bezpośredniemu związkowi z chemiczną strukturą operatora Hamiltona, lecz jego sporą wadą jest generowanie bardzo głębokich obwodów kwantowych z dużą liczbą parametrów do optymalizacji, co mocno ogranicza jego wykorzystanie w praktyce na komputerach kwantowych obciążonych szumem.

W celu przeprowadzenia obliczeń dla cząsteczki CH^+ posłużono się dwoma technikami redukującymi złożoność problemu rozwiązywanego na komputerze kwantowym. Po pierwsze, wykorzystano redukcję aktywnej przestrzeni do 2 elektronów i 3 orbitali (skrótowo AS(2,3)), co skutkuje zredukowaniem szerokości obwodu kwantowego do 4 kubitów. Obliczenia w aktywnej przestrzeni prowadzone są za pomocą VQE, natomiast pozostałe orbitale – zajęte i wirtualne, traktowane są obliczeniami klasycznymi. Następnie, aby zmniejszyć także głębokość obwodu kwantowego, posłużono się metodą ADAPT-VQE [34], która opiera się na iteracyjnym budowaniu obwodu na podstawie zadanego zbioru operatorów ewolucji. Przyjmując jako punkt wyjściowy operatory wzbudzeń orbitalnych otrzymane z metody UCCSD, metoda ADAPT-VQE posłużyła do wskazania operatora, który jest związany z największym gradientem wartości oczekiwanej. W tym konkretnym przypadku jest to jeden z operatorów podwójnego wzbudzenia. Pozostałe operatory nie są implementowane, co prowadzi oczywiście do pogorszenia teoretycznej jakości oraz ekspresywności otrzymanego obwodu, ale pozwala jednocześnie znaczą-



Rycina 2. Powierzchnie energii potencjalnej obliczone metodą klasyczną i kwantową. Wykresy w pierwszym rzędzie przedstawiają powierzchnie energii potencjalnej (ang. *Potential Energy Surface*), cząsteczek H_2 i CH^+ . Drugi rząd wykresów przedstawia zależność różnicy obliczeń z użyciem VQE i dokładnych obliczeń FCI ($\Delta E = E_{VQE} - E_{FCI}$) od odległości międzyatomowej (R). Czarny wykres przedstawia dokładne wartości energii obliczone metodą FCI, zielonym kolorem oznaczono wyniki otrzymane metodą VQE na symulatorze idealnego komputera kwantowego, a niebieska linia odpowiada wynikom uzyskanym na rzeczywistym komputerze kwantowym *ibm_brisbane*.

co zredukować liczbę koniecznych do wykonania operacji kwantowych.

Odpowiednio przygotowane operatory posłużyły jako wejście do algorytmu VQE uruchomionego za pomocą pakietu oprogramowania *Qiskit* i *Qiskit Nature*. W pierwszej kolejności obliczono dokładną energię aktywnej przestrzeni klasyczną i dokładną metodą FCI (ang. *Full Configuration Interaction*) [35]. FCI, czyli metoda pełnego oddziaływania konfiguracji uwzględnia wszystkie wzbudzenia elektronów z orbitali zajętych na orbitale wirtualne i jest równoważna z wyznaczeniem dokładnych wartości własnych hamiltonianu elektronowego. Złożoność tej metody jest zależna od silni liczby elektronów i orbitali, w związku z czym może być stosowana wyłącznie dla niewielkich układów, do kilkunastu elektronów. Następnie wykonano obliczenia na symulatorze idealnego komputera kwantowego z wykorzystaniem komputerów klasycznych, a na koniec te same obwody kwantowe zostały uruchomione na rzeczywistym komputerze kwantowym IBM *Quantum ibm_brisbane*. Dodatkowo, dla ograniczenia wpływu szumów na jakość wyników posłużono się metodą mitygacji błędów znaną jako *Twirled Readout Error eXtinction* (TREX)[36] dostępną w ramach środowiska obliczeniowego *Qiskit Runtime*. Wyniki końcowe symulacji i obliczeń kwantowych zostały przedstawione na Ryc. 2.

PODSUMOWANIE

W artykule dokonano ogólnego przeglądu aktualnego stanu wiedzy na temat algorytmów kwantowych, które służą do symulowania kwantowych układów oraz odgrywających kluczową rolę w analizie cząsteczek chemicznych i potencjalnych zastosowaniach komputerów w chemii i biochemii. Wybrane i przedstawione algorytmy kwantowe scharakteryzowano, uwzględniając ich wymagania dotyczące aktualnie dostępnych zasobów komputerów kwantowych, w szczególności z uwzględnieniem konieczności stosowania kosztownej korekcji błędów podczas obliczeń. W przypadku aktualnie dostępnych, ale jeszcze mocno funkcjonalnie ograniczonych komputerów kwantowych ery NISQ, największą popularność zyskał algorytm VQE, który został poddany w artykule bardziej szczegółowej analizie teoretycznej i eksperymentalnej.

Ponadto omówione zostały niezbędne transformacje i zależności wykorzystane do przeprowadzenia eksperymentów obliczeniowych z wykorzystaniem rzeczywistych komputerów kwantowych. W zaprezentowanych eksperymentach obliczeniowych wykorzystano komputer kwantowy *ibm_brisbane* i zbadano wydajność algorytmu VQE na przykładzie dwóch cząsteczek: H_2 oraz CH^+ . W przypadku cząsteczki H_2 wyniki otrzymane na symulatorze komputera kwantowego pokazują bardzo wysoką zgodność z dokładnymi wartościami otrzymanymi metodą FCI. W oblicze-

niach dla cząsteczki CH⁺ większy błąd obliczeń na symulatorze rzędu 20 mHartree wynika z zastosowanej procedury redukującej głębokość obwodu kwantowego opartej na metodzie ADAPT-VQE. Przeprowadzone eksperymenty obliczeniowe wspierane stosownie mitygacją błędów, dowodzą zgodności otrzymanych wyników z wynikami obliczeń na symulatorze wykorzystującym klasyczne zasoby komputerowe. Zidentyfikowana różnica wynika przede wszystkim z błędów generowanych przez komputer kwantowy wykorzystany w przeprowadzonych eksperymentach i jest przedmiotem dalszych pogłębianych badań oraz analiz.

PIŚMIENNICTWO

1. Feynman, RP (1982) Simulating physics with computers. *International journal of theoretical physics* 21(6/7): 467–488
2. Preskill J (2018) Quantum Computing in the NISQ era and beyond. *Quantum* 2: 79
3. Cheng HP, Deumens E, Freericks JK, Li C, Sanders BA (2020) Application of Quantum Computing to Biochemical Systems: A Look to the Future. *Front Chemistry* 8: 587143
4. Emani PS, Warrell J, Anticevic A, Bekiranov S, Gandal M, McConnell MJ, Sapir G, Aspuru-Guzik A, Baker JT, Bastiani M, Murray JD, Sotiropoulos SN, Taylor J, Senthil G, Lehner T, Gerstein MB, Harrow AW (2021) Quantum computing at the frontiers of biological sciences. *Nat Meth* 18(7): 701–709
5. Baiardi A, Christandl M, Reiher M (2023) Quantum Computing for Molecular Biology. *ChemBioChem* 24(13): e202300120
6. Kopta P, Kulczewski M, Kurowski K, Piontek T, Gepner P, Puchalski M, Komasa J (2011) Parallel application benchmarks and performance evaluation of the Intel Xeon 7500 family processors. *Procedia Computer Science* 4. Proceedings of the International Conference on Computational Science ICCS 2011: 372–381
7. Childs AM, Maslov D, Nam Y, Ross NJ, Su Y (2018) Toward the first quantum simulation with quantum speedup. *Proc Nat Acad Sci* 115(38): 9456–9461
8. Cao Y, Romero J, Olson JP, Degroote M, Johnson PD, Kieferová M, Kivlichan ID, Menke T, Peropadre B, Sawaya NPD, Sim S, Veis L, Aspuru-Guzik A (2019) Quantum Chemistry in the Age of Quantum Computing. *Chem Rev* 119(19): 10856–10915
9. Lloyd S (1996) Universal Quantum Simulators. *Science* 273.5278: 1073–1078
10. Aharonov D, Ta-Shma A (2003) Adiabatic Quantum State Generation and Statistical Zero Knowledge. In Proceedings of the Thirty-Fifth Annual ACM Symposium on Theory of Computing: 20–29
11. Childs AM, Wiebe N (2012) Hamiltonian simulation using linear combinations of unitary operations. *Quantum Info. Comput* 12(11–12): 901–924
12. Chakraborty S (2024) Implementing any Linear Combination of Unitaries on Intermediate-term Quantum Computers. arXiv: 2302.13555 [quant-ph]
13. Low GH, Chuang IL (2019) Hamiltonian Simulation by Qubitization. *Quantum* 3: 163
14. Kempe J, Kitaev AY, Regev O (2006) The Complexity of the Local Hamiltonian Problem. *SIAM Journal on Computing* 35(5): 1070–1097
15. Kitaev AY (1995) Quantum measurements and the Abelian Stabilizer Problem. *Electron. Colloquium Comput. Complex* TR96: 003
16. Mande NS i Wolf R de (2023) Tight Bounds for Quantum Phase Estimation and Related Problems. 31st Annual European Symposium on Algorithms (ESA 2023). Leibniz International Proceedings in Informatics (LIPIcs) 274: 81:1–81:16
17. Peruzzo A, McClean J, Shadbolt P, Yunh MH, Zhou XQ, Love PJ, Aspuru-Guzik A, O'Brien JL (2014) A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor. *Nat Commun* 5: 4213
18. Fedorov DA, Peng B, Govind N, Alexeev Y (2021) VQE Method: A Short Survey and Recent Developments. *Mater Theory* 6: 2
19. Motta M, Kirby W, Liepuoniute I, Sung KJ, Cohn J, Mezzacapo A, Klymko K, Nguyen N, Yoshioka N, Rice JE (2023) Subspace methods for electronic structure simulations on quantum computers. *Electron Struct* 6: 013001
20. Bravyi S, Dial O, Gambetta JM, Gil D, Nazario Z (2022) The future of quantum computing with superconducting qubits. *J Appl Phys* 132(16): 160902
21. Moses SA, Baldwin CH, Allman MS, Ancona R, Ascarrunz L, et al. (2023) A Race-Track Trapped-Ion Quantum Processor. *Phys Rev X* 13(4): 041052
22. Pogorelov I, Feldker T, Marciniak CD, Postler L, Jacob G, Krieglsteiner O, Podlesnic V, Meth M, Negnevitsky V, Stadler M, Höfer B, Wächter C, Lakhmanskiiy K, Blatt R, Schindler P, Monz T (2021) Compact Ion-Trap Quantum Computing Demonstrator. *PRX Quantum* 2 (2): 020343
23. Bradler K, Wallner H (2021) Certain properties and applications of shallow bosonic circuits. arXiv: 2112.09766 [quant-ph]
24. Pelucchi E, Fagas G, Aharonovich I, Englund D, Figueroa E, Gong Q, Hannes H, Liu J, Lu CY, Matsuda N, Pan JW, Schreck F, Sciarino F, Silberhorn C, Wang J, Jöns KD (2022) The potential and global outlook of integrated photonics for quantum technologies. *Nat Rev Phys* 4(3): 194–208
25. Henriët L, Beguin L, Signoles A, Lahaye T, Browaeys A, Raymond GO, Jurczak C (2020) Quantum computing with neutral atoms. *Quantum* 4: 327
26. Bluvstein D, Evered SJ, Geim AA, Li SH, Zhou H, et al. (2024) Logical quantum processor based on reconfigurable atom arrays. *Nature* 626(7997): 58–65
27. (Paź. 2023). url: <https://atom-computing.com/quantum-startup-atom-computing-first-to-exceed-1000-qubits>
28. (Grud. 2023). url: <https://www.ibm.com/quantum/blog/quantum-roadmap-2033>
29. Alexeev Y, Alexeev Y, Amsler M, Baity P, Barroca MA, et al. (2023) Quantum-centric Supercomputing for Materials Science: A Perspective on Challenges and Future Directions. arXiv: 2312.09733 [quant-ph]
30. Kim Y, Eddins A, Anad S, Wei KX, Berg E van den, Rosenblatt S, Nayfeh H, Wu Y, Zaletel M, Temme K, Kandala A (2023) Evidence for the utility of quantum computing before fault tolerance. *Nature* 618(7965): 500–505.
31. Kandala A, Mezzacapo A, Temme K, Takita M, Brink M, Chow JM, Gambetta JM (2017) Hardware-efficient variational quantum eigensolver for small molecules and quantum magnets. *Nature* 549(7671): 242–246
32. Anand A, Schleich P, Alperin-Lea S, Jensen PWK, Sim S, Díaz-Tinoco M, Kottman JS, Degroote M, Izmaylov AF, Aspuru-Guzik A (2022) A quantum computing view on unitary coupled cluster theory. *Chem Soc Rev* 51(5): 1659–1684
33. Bravyi S, Gambetta JM, Mezzacapo A, Temme K (2017) Tapering off qubits to simulate fermionic Hamiltonians. arXiv: 1701.08213 [quant-ph]
34. Grimsley HR, Economou, Barnes E, Mayhall NJ (2019) An adaptive variational algorithm for exact molecular simulations on a quantum computer. *Nat Commun* 10(1): 3007
35. Szabo A, Ostlund NS (1996) *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, New York
36. Berg E van den, Mineev ZK, Temme K (2022) Model-free readout-error mitigation for quantum expectation values. *Phys Rev A* 105(3): 032620

Chemical simulations of quantum systems using quantum computers – review of algorithms and their experimental verification

Konrad Wojciechowski, Krzysztof Kurowski✉, Cezary Mazurek

Poznan Supercomputing and Networking Center, Institute of Bioorganic Chemistry Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland

✉corresponding author: krzysztof.kurowski@man.poznan.pl

Keywords: quantum algorithms, quantum computing, quantum simulation, VQE, quantum chemistry

ABSTRACT

Computer simulations using ever-increasing computing power and machine learning techniques allow advanced molecular modelling, molecular dynamics simulations and studies of intermolecular interactions. However, due to the complexity of biological systems and chemical processes at the molecular level, their accurate representation using classical computer models and techniques has faced a number of significant limitations for many years. A new and promising direction for the development of computational science and its potential applications in biochemistry is quantum computing and its integration with classical high-performance supercomputing systems. This article responds to the growing interest in the use of available quantum computers in exemplary applications. In this paper, we aim to provide an overview of the basic notions involved in the development of quantum algorithms and simulations related to issues at the interface of quantum chemistry and biochemistry. In addition, the article introduces the basic principles of performing simulations using the state-of-the-art quantum computers in the era of *Noisy Intermediate-Scale Quantum* (NISQ). Experimental results of the classical-quantum algorithm *Variational Quantum Eigensolver* (VQE) for example molecules H_2 and CH^+ are also presented. Despite the many shortcomings of currently available quantum computers, the analysed VQE algorithm proved to be effective in approximating the ground state of molecules using a minimal functional basis.

