

Chimie quantique

Avec Pennylane

Maxime Dion

maxime.dion@usherbrooke.ca

Université de Sherbrooke

8 Mai 2025

Hamiltonien Moléculaire

Addition des énergies cinétiques et potentielles des électrons et des noyaux

$$\hat{H}_{\text{mol}} = - \sum_i^{n_e} \frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{\alpha}^{n_n} \frac{1}{2m'_{\alpha}} \hat{\nabla}_{\alpha}^2 - \sum_{i,\alpha}^{n_e, n_n} \frac{Z_{\alpha}}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{R}}_{\alpha}|} + \sum_{i,j > i}^{n_e, n_e} \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} + \sum_{\alpha, \beta > \alpha}^{n_n, n_n} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\hat{\mathbf{R}}_{\alpha} - \hat{\mathbf{R}}_{\beta}|}$$

On peut traiter les noyaux classiquement (Born-Oppenheimer). Le Hamiltonien des électrons s'exprime en seconde quantification

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \sum_{i,j}^{n_o} h_{ij}^{(1)} \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^{n_o} h_{ijkl}^{(2)} \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_j^{\dagger} \hat{a}_k \hat{a}_l$$

avec les intégrales sur les orbitales atomiques

$$h_{ij}^{(1)} = \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a^{n_n} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) \phi_j(\mathbf{r})$$

$$h_{ijkl}^{(2)} = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

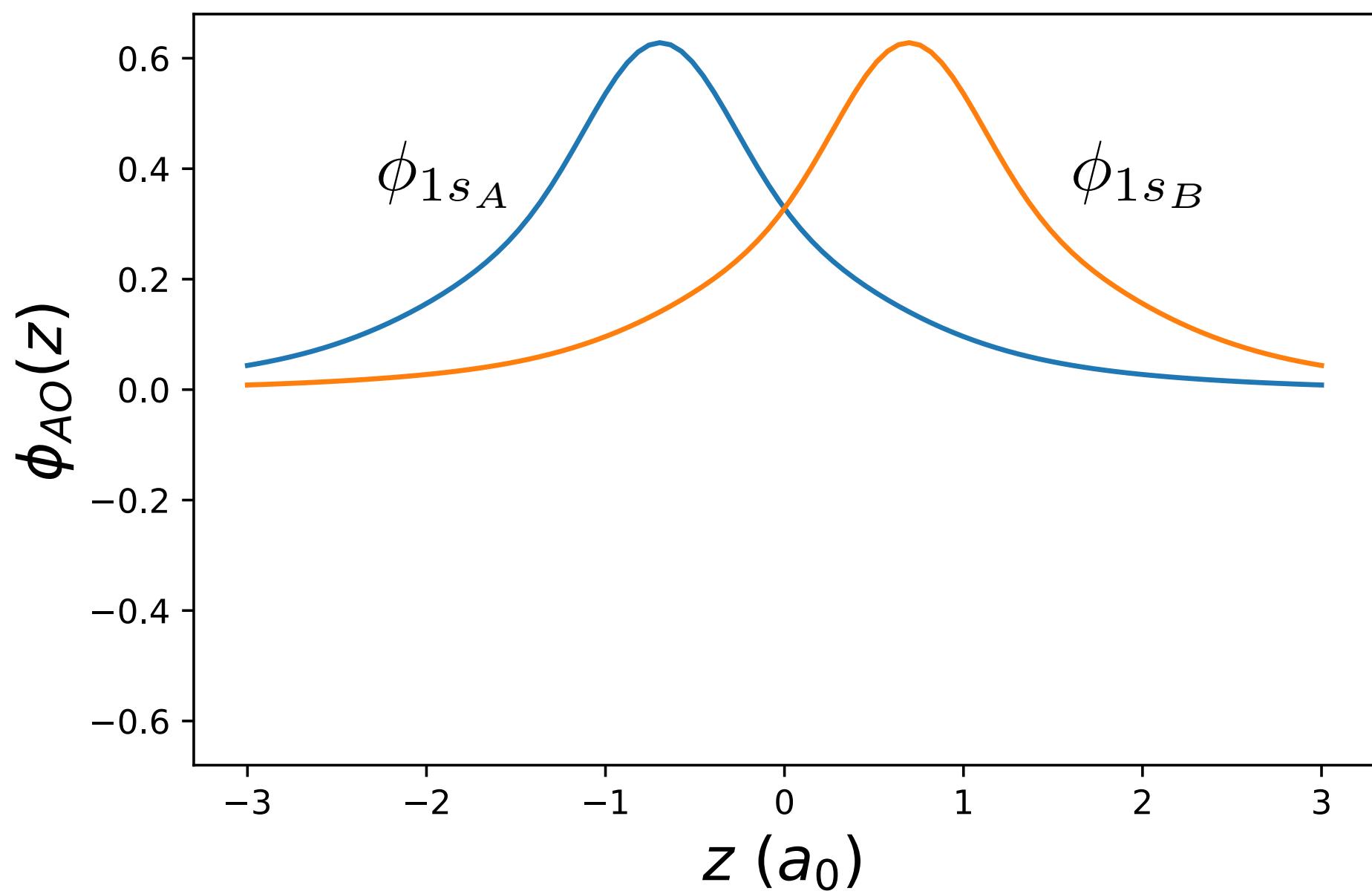
Hamiltonien Moléculaire

La base des orbitales atomiques

- Les **orbitales atomiques** ($1s$, $2s$, $2p$, ...) forment une **base**.
- Ce n'est **pas** une base **orthogonale**.

$$s_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \neq \delta_{ij}$$

- Les orbitales atomiques peuvent être représentées par des sommes de **Gaussiennes** (ex : STO-3g).
- Cela facilite le **calcul des intégrales**.



$$h_{ij}^{(1)} = \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \right) \phi_j(\mathbf{r})$$

$$h_{ijkl}^{(2)} = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Hamiltonien Moléculaire

La base des orbitales moléculaires

- Les **orbitales moléculaires** sont des **combinaisons linéaires** des orbitales atomiques.
- C'est une base **orthogonale**.

$$s_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$$

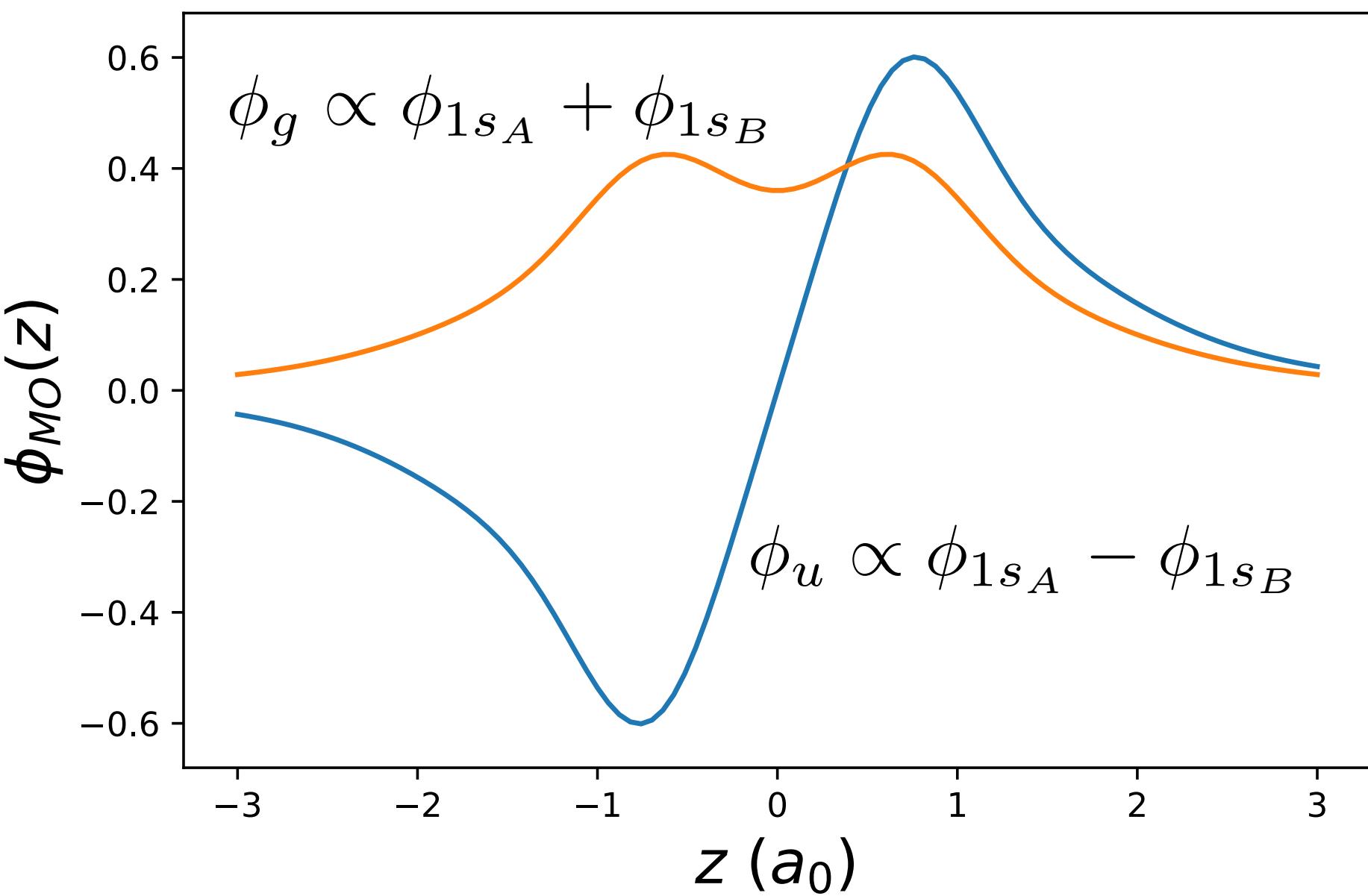
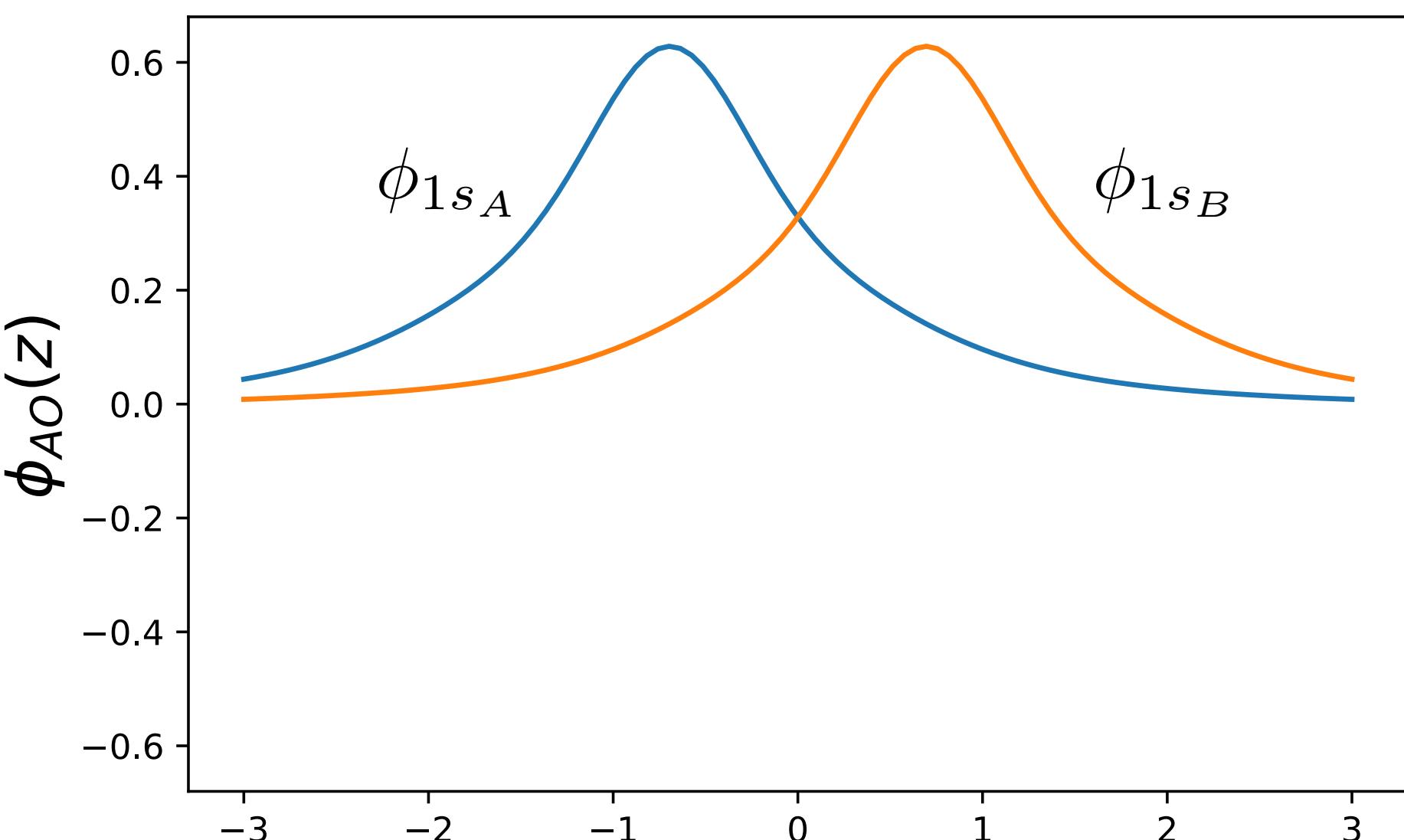
- On peut construire une **transformation linéaire** pour passer d'une base à l'autre.
- Cette transformation peut être appliquée aux intégrales.

$$\phi_i^{(MO)} = R_{ip} \phi_p^{(AO)}$$

$$h_{ij}^{(MO)} = R_{ip} R_{jq}^* h_{pq}^{(AO)}$$

$$s_{ij}^{(MO)} = R_{ip} R_{jq}^* s_{pq}^{(AO)} = \delta_{ij}$$

$$h_{ijkl}^{(MO)} = R_{ip} R_{jq} R_{kr}^* R_{ls}^* h_{pqrs}^{(AO)}$$



Hamiltonien Moléculaire

Seconde quantification

La fonction d'onde n'est rien d'autre que la **description** d'un **état quantique** dans la **base des positions**

$$\phi_g(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | g \rangle$$

$$\phi_u(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | u \rangle$$

Lorsqu'un électron **occupe** une orbitale moléculaire, il occupe un des états

$$|g\rangle, |u\rangle$$

On doit ajouter le degré de liberté de **spin**, de sorte qu'un électron peut occuper une des quatre **spin-orbitales** suivantes

$$|g, \uparrow\rangle, |u, \uparrow\rangle, |g, \downarrow\rangle, |u, \downarrow\rangle$$

Hamiltonien Moléculaire

Base d'occupation

Chaque spin-orbitale peut être occupée par un électron (ou inoccupée). La base des états d'**occupation** identifie si un état est **occupé ou non**.

$ g, \uparrow\rangle$		$ 0001\rangle$	
$ u, \uparrow\rangle$		$ 0010\rangle$	$ u_\downarrow, g_\downarrow, u_\uparrow, g_\uparrow\rangle$
$ g, \downarrow\rangle$		$ 0100\rangle$	$ f_3, f_2, f_1, f_0\rangle$
$ u, \downarrow\rangle$		$ 1000\rangle$	

Cela permet de décrire des états à plusieurs électrons.

$|0101\rangle$

Le nombre total d'état dans la base d'occupation pour H_2 est $2^4 = 16$.

Hamiltonien Moléculaire

Base d'occupation

Un état quantique général peut être une **superposition** de tous les états de base.
L'état quantique décrit **comment** les électrons occupent les différentes spin-orbitales.

$$|\psi\rangle = \sum_i \alpha_i |\phi_i\rangle$$

Vecteur d'état :

$$\begin{pmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \\ \alpha_5 \\ \alpha_6 \\ \alpha_7 \\ \alpha_8 \\ \alpha_9 \\ \alpha_{10} \\ \alpha_{11} \\ \alpha_{12} \\ \alpha_{13} \\ \alpha_{14} \\ \alpha_{15} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{0000} \\ \alpha_{0001} \\ \alpha_{0010} \\ \alpha_{0011} \\ \alpha_{0100} \\ \alpha_{0101} \\ \alpha_{0110} \\ \alpha_{0111} \\ \alpha_{1000} \\ \alpha_{1001} \\ \alpha_{1010} \\ \alpha_{1011} \\ \alpha_{1100} \\ \alpha_{1101} \\ \alpha_{1110} \\ \alpha_{1111} \end{pmatrix}$$

Base :

$ 0000\rangle$	$ 0\rangle$
$ 0001\rangle$	$ 1\rangle$
$ 0010\rangle$	$ 2\rangle$
$ 0011\rangle$	$ 3\rangle$
$ 0100\rangle$	$ 4\rangle$
$ 0101\rangle$	$ 5\rangle$
$ 0110\rangle$	$ 6\rangle$
$ 0111\rangle$	$ 7\rangle$
$ 1000\rangle$	$ 8\rangle$
$ 1001\rangle$	$ 9\rangle$
$ 1010\rangle$	$ 10\rangle$
$ 1011\rangle$	$ 11\rangle$
$ 1100\rangle$	$ 12\rangle$
$ 1101\rangle$	$ 13\rangle$
$ 1110\rangle$	$ 14\rangle$
$ 1111\rangle$	$ 15\rangle$

Et l'ordinateur quantique de tout ça?

Pour trouver l'**état fondamental** d'une molécule, on doit pouvoir **estimer l'énergie moyenne** pour un **état quantique donné**.

$$E_\psi = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

Pour pouvoir effectuer ce calcul sur un ordinateur quantique, on doit **traduire** (encoder, mapper) l'**Hamiltonien fermionique** en un **Hamiltonien de qubits**.

Mapping Fermions vers Qubits

un lien entre deux espaces

Encodage Jordan-Wigner

Encoder des états

L'encodage des états **fermioniques** vers les états de **qubits** est trivial.

$$|f_3 f_2 f_1 f_0\rangle \xrightarrow{\hspace{1cm}} |q_3 q_2 q_1 q_0\rangle$$

L'encodage **Jordan-Wigner** est direct. L'état de chaque **qubit** représente l'**occupation** d'une **spin-orbitale**.

$$f_i = q_i$$

Par exemple, les états à un électrons se traduisent comme ceci :

$$\begin{array}{ccc} |0001\rangle & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & |0001\rangle \\ |0010\rangle & & |0010\rangle \\ |0100\rangle & & |0100\rangle \\ |1000\rangle & & |1000\rangle \end{array}$$

Encodage Jordan-Wigner

Encoder des opérateurs

Les opérateurs de **création** et d'**annihilation** agissent sur les **états d'occupation fermioniques**

$$\hat{a}^\dagger \quad \hat{a}$$

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0$$

$$\{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0$$

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij}$$

Les **opérateurs de Pauli** agissent sur les **états des qubits**

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = |0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|$$

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|$$

$$\hat{Z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = |0\rangle\langle 0| - |1\rangle\langle 1|$$

$$\hat{Y} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = -i |0\rangle\langle 1| + i |1\rangle\langle 0|$$

On veut exprimer les uns en fonction des autres.

Encodage Jordan-Wigner

Encoder des opérateurs

Commençons par l'opérateur d'**annihilation** pour l'état f_0 (q_0).

$ f_3 f_2 f_1 f_0\rangle$ $\hat{a}_0 0001\rangle = 0000\rangle$ $\hat{a}_0 0000\rangle = 0$	$ q_3 q_2 q_1 q_0\rangle$ $\hat{X}_0 0001\rangle = 0000\rangle$ $\hat{X}_0 0000\rangle = 0001\rangle$? Non !
--	--

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|$$

$$i\hat{Y} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = |0\rangle\langle 1| - |1\rangle\langle 0|$$

$$\frac{X + i\hat{Y}}{2} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = |0\rangle\langle 1|$$

Encodage Jordan-Wigner

Encoder des opérateurs

Commençons par l'opérateur d'**annihilation** pour l'état f_0 (q_0).

$$\begin{array}{c|c} |f_3 f_2 f_1 f_0\rangle & |q_3 q_2 q_1 q_0\rangle \\ \hat{a}_0 |0001\rangle = |0000\rangle & |0\rangle\langle 1|_0 |0001\rangle = |0000\rangle \\ \hat{a}_0 |0000\rangle = 0 & |0\rangle\langle 1|_0 |0000\rangle = 0 \end{array}$$

Nous avons traduit notre premier **opérateur fermionique** en un **opérateur de qubit!**

$$\hat{a}_0 = \frac{1}{2} (\hat{X}_0 + i\hat{Y}_0)$$

Encodage Jordan-Wigner

Encoder des opérateurs

$$\frac{X + i\hat{Y}}{2} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = |0\rangle\langle 1|$$

Les opérateurs d'annihilation pour les états f_1 (q_1) et f_0 (q_0) doivent anti-commuter.

$ f_3 f_2 f_1 f_0\rangle$ $\hat{a}_1 0010\rangle = 0000\rangle$ $\hat{a}_1 0000\rangle = 0$ $\hat{a}_0 \hat{a}_1 = -\hat{a}_1 \hat{a}_0$	$ q_3 q_2 q_1 q_0\rangle$ $\hat{a}_1 = \frac{1}{2} (\hat{X}_1 + i\hat{Y}_1)$? Non ! $(\hat{X}_0 + i\hat{Y}_0)(\hat{X}_1 + i\hat{Y}_1) = (\hat{X}_1 + i\hat{Y}_1)(\hat{X}_0 + i\hat{Y}_0)$
--	--

Les opérateurs de Pauli **anti-commutent**.

$$\hat{X}\hat{Z} = -\hat{Z}\hat{X}$$

$$\hat{Y}\hat{Z} = -\hat{Z}\hat{Y}$$

Encodage Jordan-Wigner

Encoder des opérateurs

Les opérateurs d'**annihilation** pour les états f_1 (q_1) et f_0 (q_0) doivent anti-commuter.

$ f_3 f_2 f_1 f_0\rangle$ $\hat{a}_1 0010\rangle = 0000\rangle$ $\hat{a}_1 0000\rangle = 0$ $\hat{a}_0 \hat{a}_1 = -\hat{a}_1 \hat{a}_0$	$ q_3 q_2 q_1 q_0\rangle$ $\hat{a}_1 = \frac{1}{2} (\hat{X}_1 + i\hat{Y}_1) \hat{Z}_0$
--	---

Maintenant ils anti-commutent!

$$\begin{aligned}
 (\hat{X}_0 + i\hat{Y}_0)(\hat{X}_1 + i\hat{Y}_1)\hat{Z}_0 &= (\hat{X}_1 + i\hat{Y}_1)(\hat{X}_0 + i\hat{Y}_0)\hat{Z}_0 \\
 &= -(\hat{X}_1 + i\hat{Y}_1)\hat{Z}_0(\hat{X}_0 + i\hat{Y}_0)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{X}\hat{Z} &= -\hat{Z}\hat{X} \\
 \hat{Y}\hat{Z} &= -\hat{Z}\hat{Y}
 \end{aligned}$$

Encodage Jordan-Wigner

Encoder des opérateurs

Pour un système de 4 états, on généralise la construction des opérateurs **d'annihilation** afin qu'ils **anti-commutent** deux à deux.

$$\left. \begin{aligned} \hat{a}_0 &= \frac{1}{2} (\hat{X}_0 + i\hat{Y}_0) \\ \hat{a}_1 &= \frac{1}{2} (\hat{X}_1 + i\hat{Y}_1) \hat{Z}_0 \\ \hat{a}_2 &= \frac{1}{2} (\hat{X}_2 + i\hat{Y}_2) \hat{Z}_1 \hat{Z}_0 \\ \hat{a}_3 &= \frac{1}{2} (\hat{X}_3 + i\hat{Y}_3) \hat{Z}_2 \hat{Z}_1 \hat{Z}_0 \end{aligned} \right\} \quad \hat{a}_i = \frac{1}{2} (\hat{X}_i + i\hat{Y}_i) \bigotimes_{j < i} \hat{Z}_j$$

Encodage Jordan-Wigner

Encoder des opérateurs

Et des opérateurs de **créations**?

$$|f_3 f_2 f_1 f_0\rangle$$

$$\hat{a}_0^\dagger |0000\rangle = |0001\rangle$$

$$\hat{a}_0^\dagger |0001\rangle = 0$$

$$\{a_0, a_0^\dagger\} = \hat{I}_0$$

$$|q_3 q_2 q_1 q_0\rangle$$

$$|1\rangle\langle 0|_0 |0000\rangle = |0001\rangle$$

$$|1\rangle\langle 0|_0 |0001\rangle = 0$$

$$|0\rangle\langle 1|1\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 0|0\rangle\langle 1| = |0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| = \hat{I}$$

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|$$

$$i\hat{Y} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = |0\rangle\langle 1| - |1\rangle\langle 0|$$

$$\frac{X - i\hat{Y}}{2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = |1\rangle\langle 0|$$

Encodage Jordan-Wigner

Encoder des opérateurs

On peut résumer l'encodage **Jordan-Wigner** en une seule expression!

$$\left. \begin{array}{l} \hat{a}_0 = \frac{1}{2}(\hat{X}_0 + i\hat{Y}_0) \\ \hat{a}_1 = \frac{1}{2}(\hat{X}_1 + i\hat{Y}_1)\hat{Z}_0 \\ \hat{a}_2 = \frac{1}{2}(\hat{X}_2 + i\hat{Y}_2)\hat{Z}_1\hat{Z}_0 \\ \hat{a}_3 = \frac{1}{2}(\hat{X}_3 + i\hat{Y}_3)\hat{Z}_2\hat{Z}_1\hat{Z}_0 \end{array} \right\} \quad \hat{a}_i = \frac{1}{2}(\hat{X}_i + i\hat{Y}_i) \bigotimes_{j < i} \hat{Z}_j$$
$$\left. \begin{array}{l} \hat{a}_0^\dagger = \frac{1}{2}(\hat{X}_0 - i\hat{Y}_0) \\ \hat{a}_1^\dagger = \frac{1}{2}(\hat{X}_1 - i\hat{Y}_1)\hat{Z}_0 \\ \hat{a}_2^\dagger = \frac{1}{2}(\hat{X}_2 - i\hat{Y}_2)\hat{Z}_1\hat{Z}_0 \\ \hat{a}_3^\dagger = \frac{1}{2}(\hat{X}_3 - i\hat{Y}_3)\hat{Z}_2\hat{Z}_1\hat{Z}_0 \end{array} \right\} \quad \hat{a}_i^\dagger = \frac{1}{2}(\hat{X}_i - i\hat{Y}_i) \bigotimes_{j < i} \hat{Z}_j$$
$$\left. \begin{array}{l} \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0 \\ \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0 \\ \{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij} \end{array} \right.$$
$$\hat{a}_i^\mp = \frac{1}{2}(\hat{X}_i \pm i\hat{Y}_i) \bigotimes_{j < i} \hat{Z}_j$$

Encodage Jordan-Wigner

Encoder l'Hamiltonien

Nous avons traduit les opérateurs de **création et d'annihilation**. Nous devons maintenant traduire l'**Hamiltonien** au complet.

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \sum_{i,j}^{n_o} h_{ij}^{(1)} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^{n_o} h_{ijkl}^{(2)} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l$$

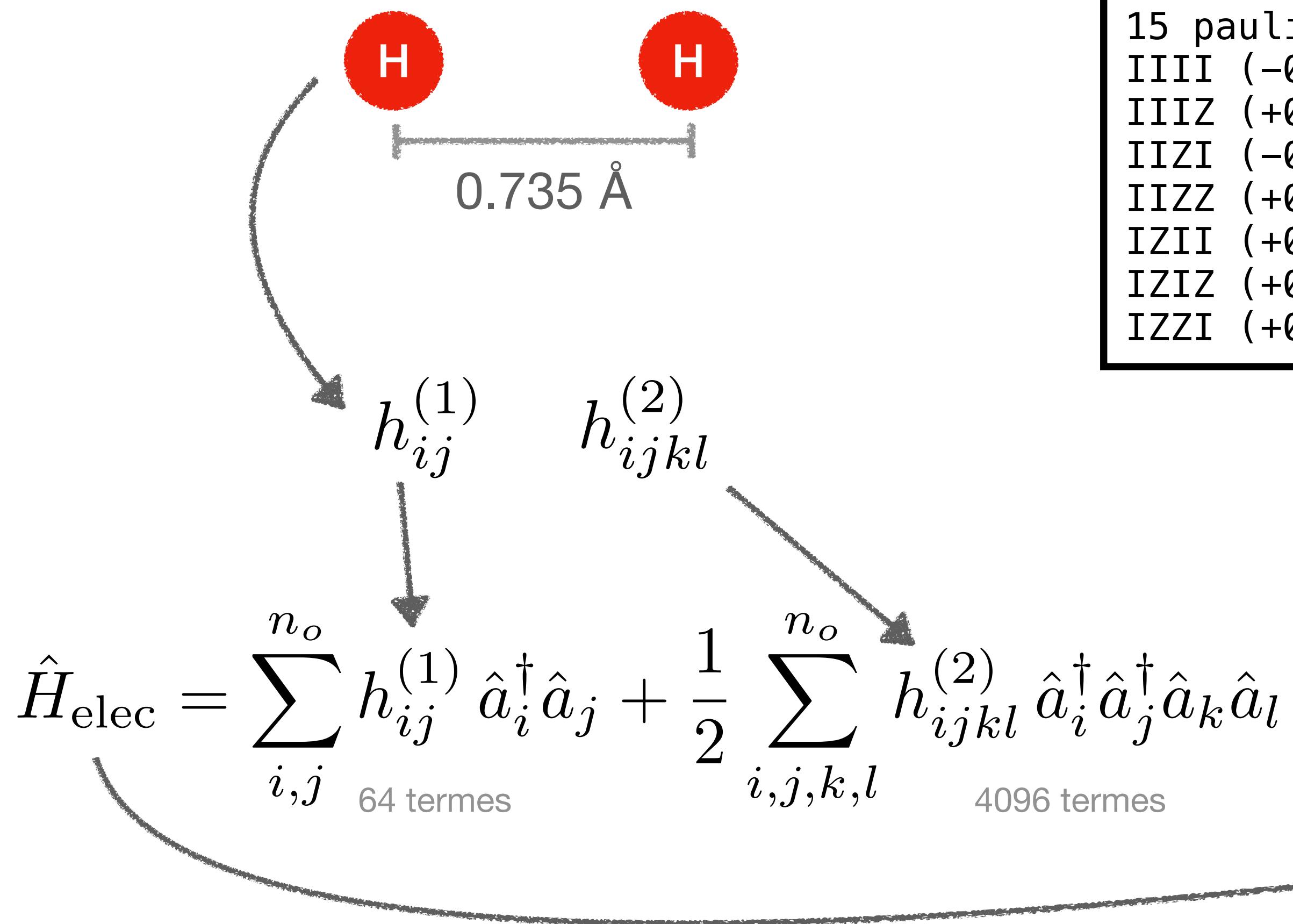
Par exemple, le terme $i=0, j=1$ génère 4 chaines de Pauli.

$$h_{01} \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_1 = h_{01} \frac{1}{2} (\hat{X}_0 - i\hat{Y}_0) \times \frac{1}{2} (\hat{X}_1 + i\hat{Y}_1) \hat{Z}_0$$

Il y aura un total de $64 + 4096$ chaines de Pauli dans l'Hamiltonien.

L'Hamiltonien pour H₂ avec Jordan-Wigner

Un résumé



15 pauli strings for 4 qubits	ZIII (-0.22575, +0.00000)
IIII (-0.81055, +0.00000)	ZIZZ (+0.16615, +0.00000)
IIIIZ (+0.17218, +0.00000)	ZIZI (+0.17464, +0.00000)
IIZI (-0.22575, +0.00000)	ZZII (+0.12091, +0.00000)
IIZZ (+0.12091, +0.00000)	XXXX (+0.04523, +0.00000)
IZII (+0.17218, +0.00000)	XXYY (+0.04523, +0.00000)
IZIZ (+0.16893, +0.00000)	YYXX (+0.04523, +0.00000)
IZZI (+0.16615, +0.00000)	YYYY (+0.04523, +0.00000)

The final simplified Hamiltonian is:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{4160} h_i \hat{P}_i$$

Et l'ordinateur quantique de tout ça?

Pour trouver l'**état fondamental** d'une molécule, on doit pouvoir **estimer l'énergie moyenne** pour un **état quantique donné**.

$$E_\psi = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_i h_i \langle \psi | \hat{P}_i | \psi \rangle$$

Afin de chercher l'**état fondamental**, on défini un **état variationnel** qui dépend d'un nombre limité de paramètres.

$$E(\theta) = \langle \psi(\theta) | \hat{H} | \psi(\theta) \rangle = \sum_i h_i \langle \psi(\theta) | \hat{P}_i | \psi(\theta) \rangle$$

Le **principe variationnel** stipule que

$$\langle \psi(\theta) | \hat{H} | \psi(\theta) \rangle \geq E_0$$

Et l'ordinateur quantique de tout ça?

L'**état fondamental** pourra être trouvé comme étant l'état qui minimise l'énergie

$$E_0 \sim \min_{\theta} E(\theta) = \min_{\theta} \sum_i h_i \langle \psi(\theta) | \hat{P}_i | \psi(\theta) \rangle$$

... en autant que l'état variationnel permet d'atteindre cet état!

Préparation d'état quantique

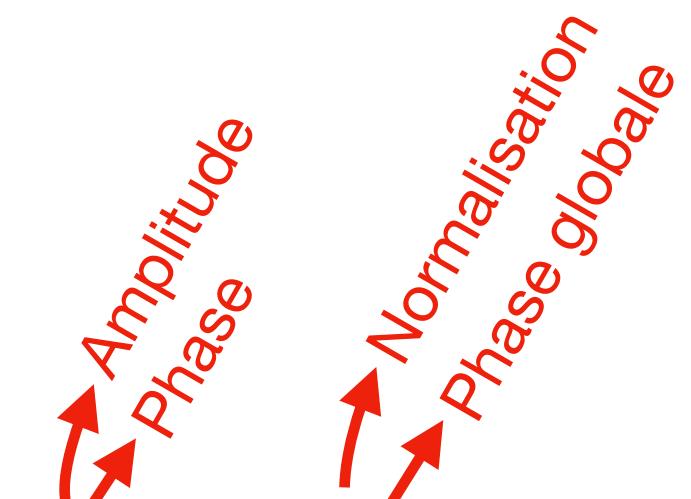
avec un circuit quantique

Préparation d'états quantiques

États paramétrés

Un état **variationnel** est une **combinaison linéaire** des N états de base avec des **coefficients** qui dépendent d'un ensemble de **paramètres**

$$|\psi(\theta)\rangle = \sum_{i=1}^N \alpha_i(\theta) |\phi_i\rangle$$



Il y a $2N - 2$ **degrés de libertés** dans le choix des coefficients. Si le nombre de paramètres est inférieur à ce nombre, l'espace à cherché sera plus petit.

**Un espace plus petit est plus facile à chercher,
pourvu qu'il contienne ce que l'on cherche!**

Préparation d'états quantiques

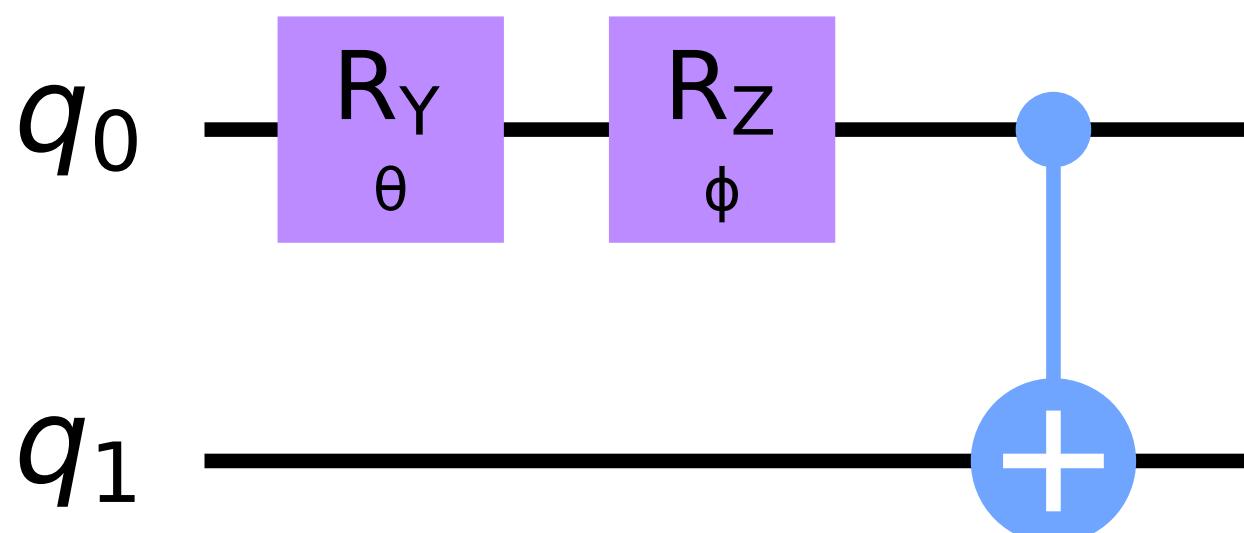
États paramétrés

État paramétré à deux qubits :

$$|\psi(\theta)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |00\rangle + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |11\rangle \quad \theta = \{\theta, \phi\}$$

$$\alpha_i(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta/2 \\ 0 \\ 0 \\ e^{i\phi} \sin \theta/2 \end{pmatrix}$$

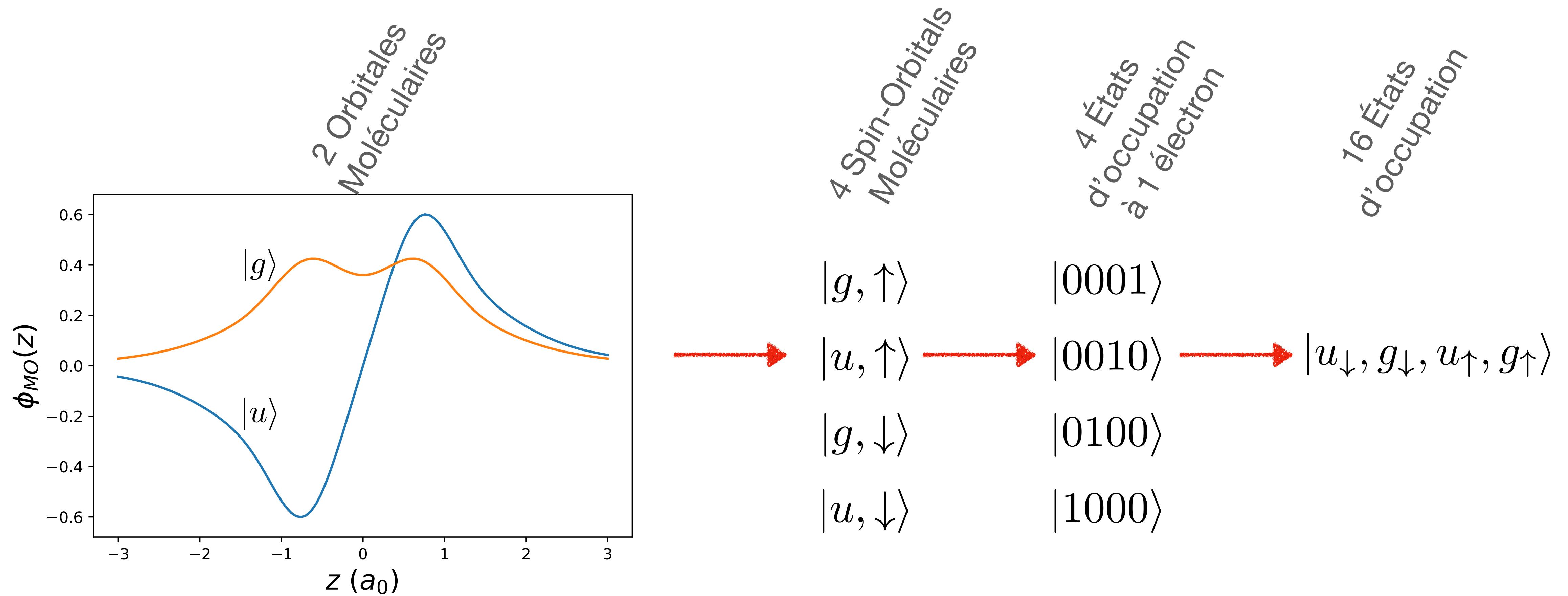
On peut préparer cet état avec ce **circuit quantique**



$$\begin{aligned} |\psi\rangle_{\text{step } 0} &= |00\rangle = |0\rangle \otimes |0\rangle \\ |\psi\rangle_{\text{step } 1} &= |0\rangle \otimes \left(\cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle \right) \\ &= \cos \frac{\theta}{2} |00\rangle + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |01\rangle \\ |\psi\rangle_{\text{step } 2} &= \cos \frac{\theta}{2} |00\rangle + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |11\rangle \end{aligned}$$

Préparation d'états quantiques

Pour la molécule H₂



Préparation d'états quantiques

Pour la molécule H₂

Pour un système de **4 qubits**, il y a $2^4 = 16$ états d'occupation.

$$|\phi_i\rangle = |\text{0000}\rangle, |\text{0001}\rangle, |\text{0010}\rangle, \dots, |\text{0011}\rangle, |\text{0101}\rangle, \dots, |\text{1111}\rangle$$

$\theta \rightarrow 2 \times 16 - 2 = 30$

Il n'y en a que 6 avec seulement **2 électrons**

$$|\phi_i\rangle = |\text{0011}\rangle, |\text{0101}\rangle, |\text{1001}\rangle, |\text{0110}\rangle, |\text{1010}\rangle, |\text{1100}\rangle$$

$\theta \rightarrow 2 \times 6 - 2 = 10$

... et 4 état avec **1 spin up et 1 spin down**.

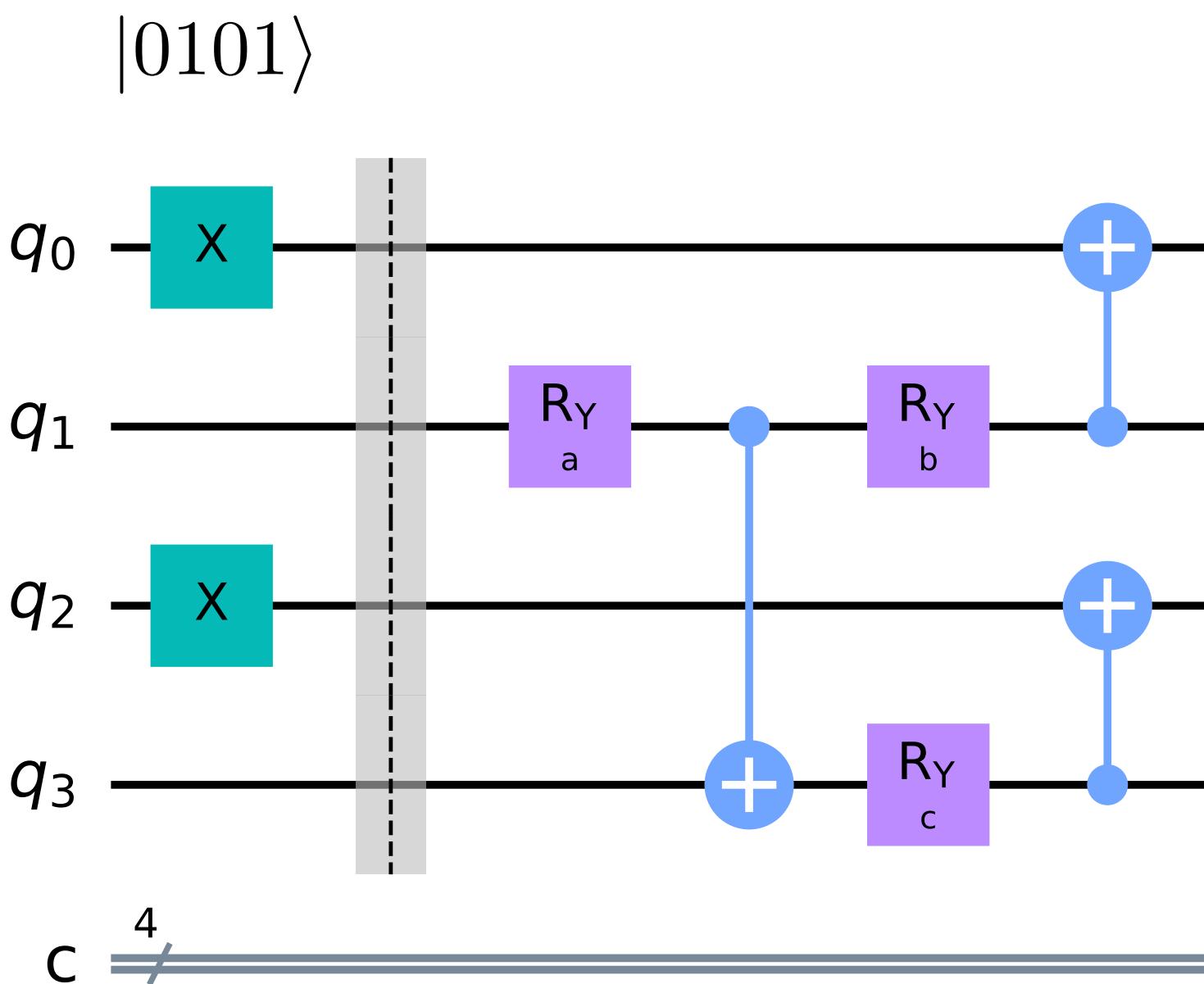
$$|\phi_i\rangle = |\text{0101}\rangle, |\text{1001}\rangle, |\text{0110}\rangle, |\text{1010}\rangle$$

$\theta \rightarrow 2 \times 4 - 2 = 6$

Préparation d'états quantiques

Pour la molécule H₂

On peut couvrir les états à **2 electrons** (1 spin up, 1 spin down) à **coefficients réels** avec le circuit suivant

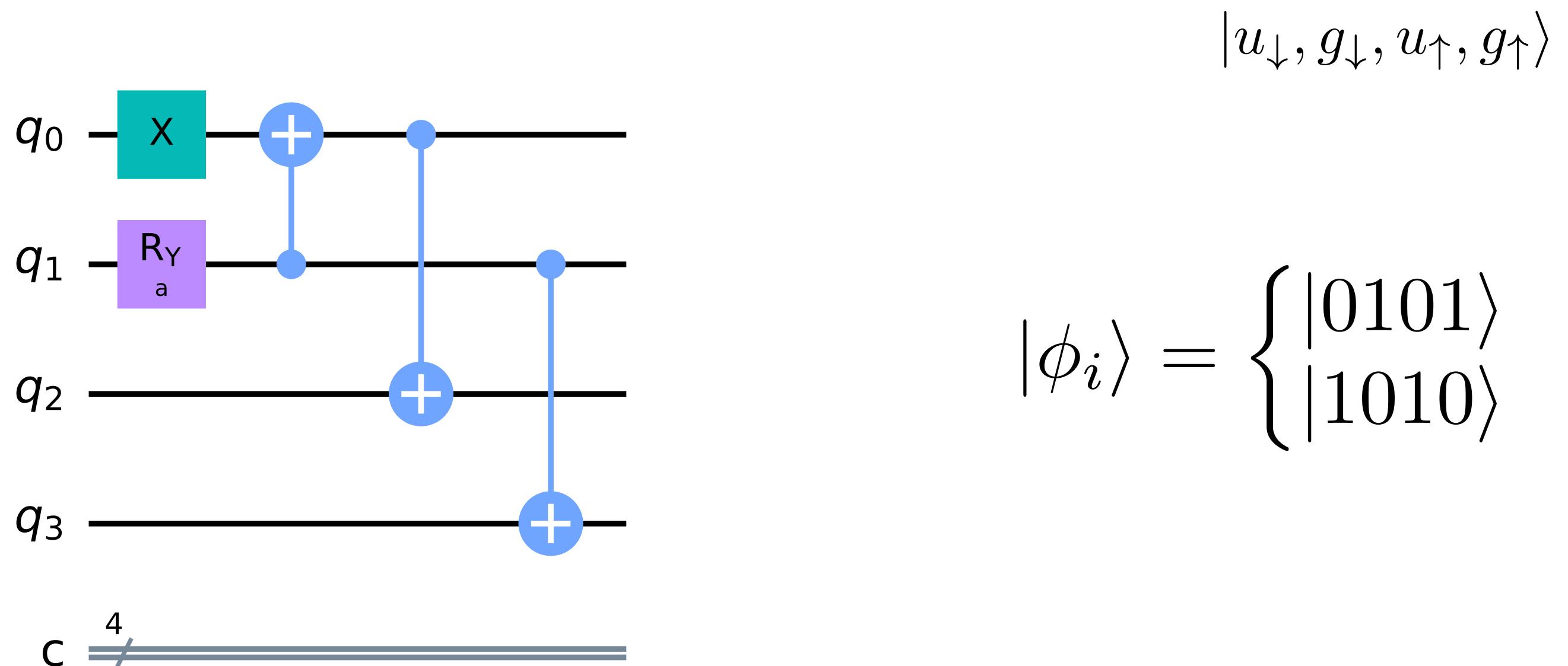


$$|\phi_i\rangle = \begin{cases} |0101\rangle \\ |1001\rangle \\ |0110\rangle \\ |1010\rangle \end{cases}$$

Préparation d'états quantiques

Pour la molécule H₂

Le circuit suivant prépare tous les états qui respectent les **symétries** de la molécule H₂.



Chimie quantique

avec pennylane

Ordre des orbitales

L'ordre des orbitales/qubits est différents dans pennylane

$$\begin{array}{ccc} |u_{\downarrow}, g_{\downarrow}, u_{\uparrow}, g_{\uparrow}\rangle & \xrightarrow{\hspace{10em}} & |u_{\downarrow}, u_{\uparrow}, g_{\downarrow}, g_{\uparrow}\rangle \\ |0101\rangle & & |0011\rangle \end{array}$$

Cela affecte aussi les opérateurs

$$\hat{I}\hat{Z}\hat{I}\hat{Z} \xrightarrow{\hspace{10em}} \hat{I}\hat{I}\hat{Z}\hat{Z}$$

Les modules nécessaires

```
import matplotlib.pyplot as plt  
import numpy as np  
import pennylane as qml
```

Obtenir l'Hamiltonien

Pennylane s'en occupe!

```
symbols = ["H", "H"]
distance = 1.35
coordinates = np.array([[0.0, 0.0, -distance / 2], [0.0, 0.0, distance / 2]])
molecule = qml.qchem.Molecule(symbols, coordinates)
hamiltonian, qubits = qml.qchem.molecular_hamiltonian(molecule)
```

État quantique et énergie

```
dev = qml.device("default.qubit", wires=qubits)

@qml.qnode(dev)
def h2_ansatz(angle, observable=qml.PauliZ(0)):

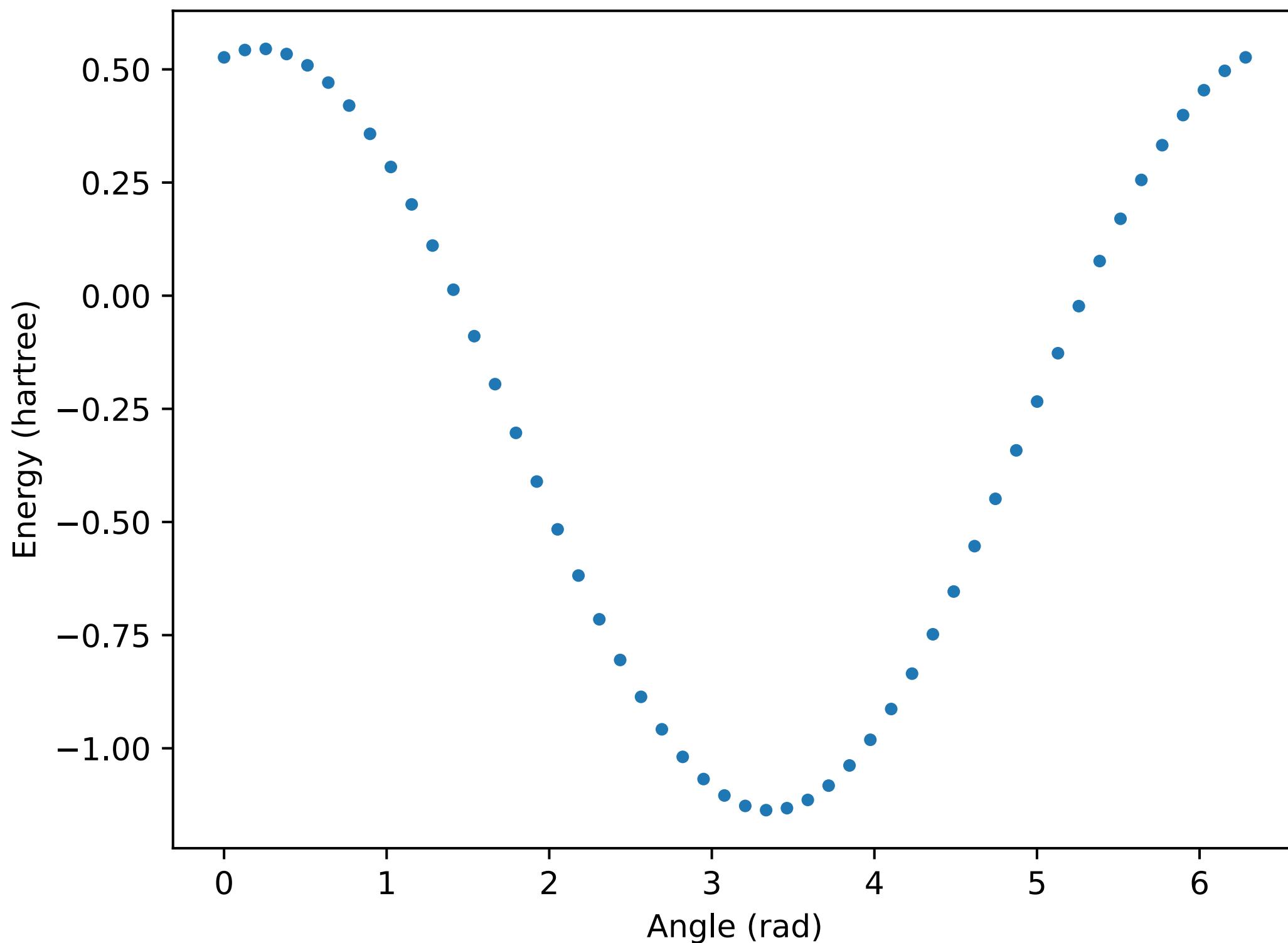
    ...

    return qml.expval(observable)
```

Minimiser l'énergie

```
angles = np.linspace(0, 2 * np.pi)
var_energies = h2_ansatz(angles, hamiltonian)

fig, ax = plt.subplots(1, 1)
ax.plot(angles, var_energies, ".")
ax.set_xlabel("Angle (rad)")
ax.set_ylabel("Energy (hartree)")
```

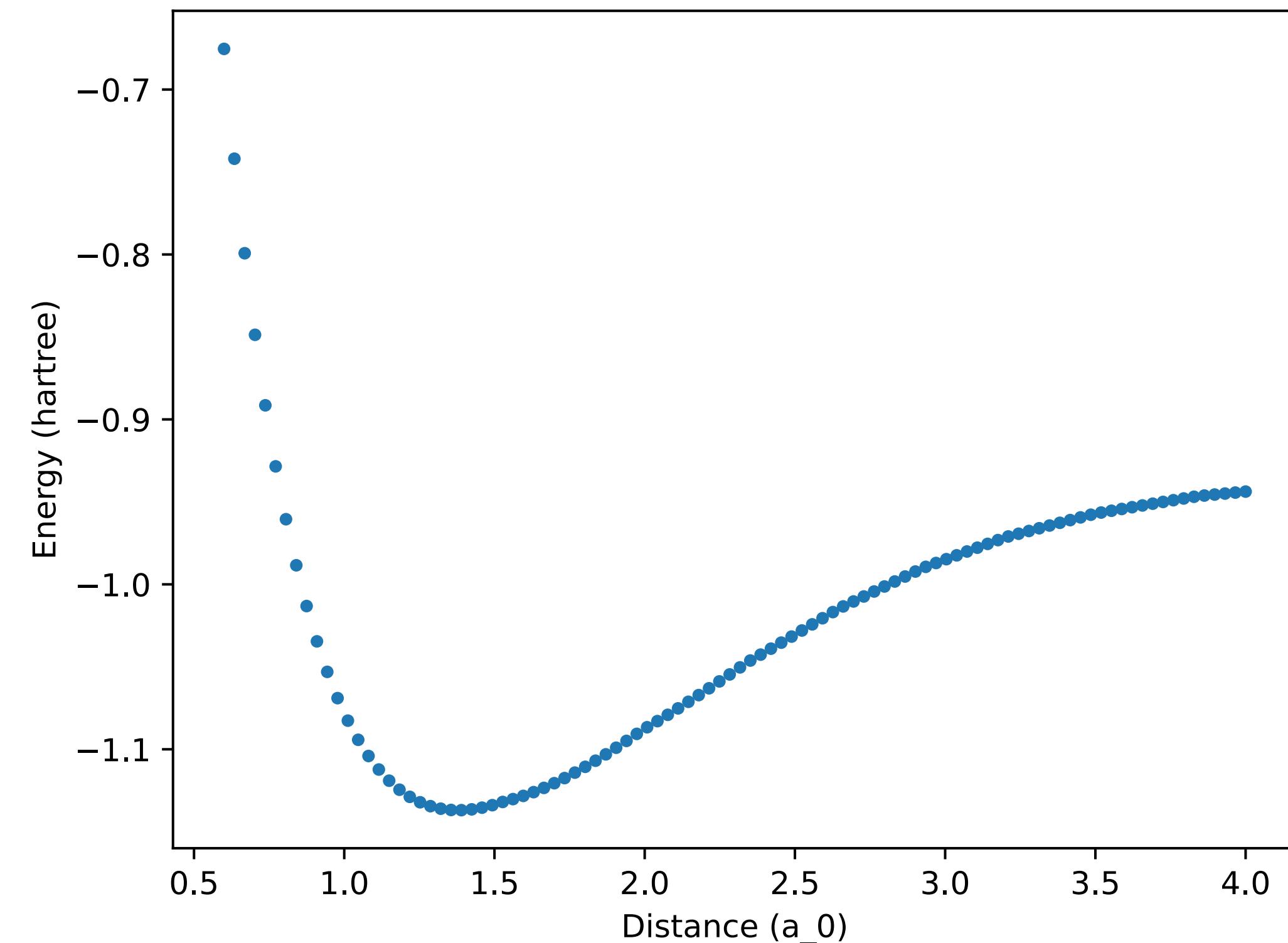


Courbe de dissociation

```
distances = np.linspace(0.6, 4, 100)
lowest_energies = np.zeros(distances.shape)

for i, distance in enumerate(distances):
    ...

fig, ax = plt.subplots(1, 1)
ax.plot(distances, lowest_energies, ".")
ax.set_xlabel("Distance (a_0)")
ax.set_ylabel("Energy (hartree)")
```



À vous de jouer !