

# 量子アニーリングを用いた分子の基底状態の探索

鴨下正彦

2021 年 10 月 7 日

書誌番号: arXiv:2009.10779 (2020)

Github link Quantum Chemistry with Annealers

主な参考文献: The Journal of Physical Chemistry B 122, 3384-3395 (2018)., arXiv:1901.04715 [physics.chem-ph] (2019)

## Using Quantum Annealers to Calculate Ground State Properties of Molecules

Justin Copenhaver,<sup>1</sup> Adam Wasserman,<sup>1,2,4</sup> and Birgit Wehefritz-Kaufmann<sup>1,3,4</sup>

<sup>1)</sup>Department of Physics and Astronomy, Purdue University

<sup>2)</sup>Department of Chemistry, Purdue University

<sup>3)</sup>Department of Mathematics, Purdue University

<sup>4)</sup>Purdue Quantum Science and Engineering Institute, Purdue University

Quantum annealers are an alternative approach to quantum computing which make use of the adiabatic theorem to efficiently find the ground state of a physically realizable Hamiltonian. Such devices are currently commercially available and have been successfully applied to several combinatorial and discrete optimization problems. However, the application of quantum annealers to problems in chemistry remains a relatively sparse area of research due to the difficulty in mapping molecular systems to the Ising model Hamiltonian. In this paper we review two different methods for finding the ground state of molecular Hamiltonians using Ising model-based quantum annealers. In addition, we compare the relative effectiveness of each method by calculating the binding energies, bond lengths, and bond angles of the  $\text{H}_3^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules and mapping their potential energy curves. We also assess the resource requirements of each method by determining the number of qubits and computation time required to simulate each molecule using various parameter values. While each of these methods is capable of accurately predicting the ground state properties of small molecules, we find that they are still outperformed by modern classical algorithms and that the scaling of the resource requirements remains a challenge.

本論文は、 $\text{H}_3^+$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の基底エネルギーを、イジングマシンを使って求め、精度を比較した論文である。

キーワード: イジングマシン, 量子コンピュータ, 量子化学計算

## 論文を読んだきっかけ

原子分子や量子化学計算といった少数多体の問題に量子計算を導入することで、今までは複雑で解くのが困難であった問題を解くことができようになるのではないかという可能性を感じている。学会や東工大の卓越のシンポジウムを通して量子アニーリングは1つの鍵になりうるのではないかと考え、それに関連したこの論文を読むことにした。

前回は、ゲート方式による量子コンピュータにより分子の基底状態を探索する論文を紹介したが、今回はそれとは異なる手法であるアニーリング方式によって基底状態を探索する論文である。

# 1 序論

## 1.1 前提知識 (論文には書いていないことも一部含む)

### 量子コンピュータとは

量子力学的な重ね合わせ状態にあるビット (Qubit) に対して演算処理を行うコンピュータを総称して量子コンピュータと呼ぶ。古典コンピュータよりも計算コスト低く計算することができるのではないかと予想されており、近年、アルゴリズム、実装が盛んに研究されている。物理や化学における少数多体の問題や、暗号理論など様々な応用が期待されている。

### 量子コンピュータの種類

大きく2つの方式がある。ゲート方式とアニーリング方式である。

ゲート方式は、Qubit に対してユニタリな演算処理を行うことで目的の解を得る方式である。ゲート方式はさらに使っている Qubit の数に応じて、NISQ 型 (Qubit 100 個程度以下) と誤り耐性型に分類される。現在は、NISQ デバイスのシミュレーション・実装が盛んに行われ一部商用化されている。ノイズがのったときに誤り訂正ができる誤り耐性型コンピュータの実現は数 10 年先だと言われている。

アニーリング方式は、組み合わせ最適化の問題をイジングモデルの基底エネルギーを求める問題に落とし込むことで、最適化を行う手法である。組み合わせ最適化問題とは、離散変数をとる多くの変数があるとき、それらの一価関数を最小化または最大化する問題である。イジングモデルは、イジングが考案した磁性を説明するためのモデル (式 (1.1), 1925 年) であるが、この基底エネルギーを求める問題は組み合わせ最適化問題の一例である。

$$\hat{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_{i=1}^N h_i \sigma_i \quad (1.1)$$

イジングモデルの基底エネルギーは量子力学的な揺らぎ (トンネル効果) を最小化するような状態を断熱定理を用いながら探索することで求めることができる [5,7] ことが知られており、D-Wave 社によって、数千の Qubit のイジングモデルを最適化する商用のデバイスが開発された。よって、もしも分子のハミルトニアンをイジングハミルトニアン (1.1) に変換することができれば、アニーリング方式で量子化学計算や物理の計算をすることができる。

### 量子誤り訂正 (参考, 論文とは関係ない)

誤り訂正とは、ビット列にノイズがのったときにそのノイズを取り除き正しいビット列を復元する操作のことである。誤り訂正の方法として、ビット列を冗長化し多数決をとることで正しいビット列を復元する方法がよく用いられる。これを量子回路で行ったものが量子誤り訂正である。

## 組み合わせ最適化の問題 (参考, 論文には書かれていない)

組み合わせ最適化の問題の例として, 巡回セールスマン問題やペイントショップ問題がある. 巡回セールスマン問題とは, 全ての点を最短経路で通る経路を探す問題のことである.

ペイントショップ問題, 東工大西森さんの発表スライドより引用

- 多種類の製品(ABCDEF)を, 各種類2つの色(赤と青)に塗り分ける.
- 色の交代はコストがかかるため, 交代回数を最小化する.
- 製品数が増えたり色の種類が増えたりすると, 難しい問題(NP困難)。

|   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |       |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|-------|
| A | D | E | B | A | F | C | B | C | D | E | F | 4 回交代 |
| A | D | E | B | A | F | C | B | C | D | E | F | 4 回交代 |
| A | D | E | B | A | F | C | B | C | D | E | F | 2 回交代 |

## イジングモデル (参考)

イジングが考案した磁性のモデル.

$$\hat{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_{i=1}^N h_i \sigma_i$$

双極子相互作用によるエネルギーが安定化・不安定化を, 隣接したスピン間だけに注目して足し合わせた. スピン上向きと下向きの数の比は, 統計力学的に定まる.

余談ではあるが, 磁性の相転移といった物理学的な意義や, 繰り込み群といった数学的な意義, 機械学習への応用といった意義があり, 近年でも関連した研究が行われている.

## 1.2 研究の背景

門脇, 西森 (東工大) により, 量子アニーリング手法が考案 ([5], 1998 年) されて以来, 量子アニーリングを用いた組み合わせ最適化や, デバイスの実装を行う試みが行われてきた. D-Wave 社は, イジングモデルの基底エネルギーを求めるデバイスを開発し量子アニーリングを実現した (2010 年).

量子化学計算の分野では, Xia ら ([3], 2018 年), Genin らによる量子ビットカップリング手法 ([4], 2019 年) によって, 分子の基底状態を求める問題をイジングモデルの基底エネルギーを求める問題に変換する方法を考えられてきた.

## 1.3 本論文の目的

Xia らの方法 (XBK 変換), Genin らによる方法 (QCC) を用いて,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  分子の基底エネルギーを計算を行い, 古典計算による量子化学計算と比較することで精度比較を行うことを目的とした.

## 2 計算手法

前回の雑紙会で、第二量子化ハミルトニアン:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \sum_{i,j} h_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l \quad (2.1)$$

where  $\hat{a}^\dagger$  : creation operator,  $\hat{a}$  : annihilation operator  
 $h_{ij}$  : one body integral,  $h_{ijkl}$  : two body integral

を Jordan-Wigner 変換や Bravyi-Kitaev 変換することでハミルトニアンをパウリ行列を用いて展開する方法を紹介した。ゲート方式では、パウリ行列を用いて展開したハミルトニアンをユニタリ行列に変換 ( $U = e^{i\hat{H}t}$ ) し適切なユニタリ演算を施すことで基底エネルギーを求めたが、XBK 変換や QCC ではパウリ行列を用いて展開したハミルトニアンをイジングハミルトニアンに変換し最適化を行うことで基底状態を求める。

よって、パウリ行列を用いて展開したハミルトニアンを最大で 2 つの  $\sigma_z$  の積の多項式 (2-local-hamiltonian) に変換する問題を考える。

### 2.1 XBK 変換

分子ハミルトニアンの対角化 ( $\sigma_z, I$  のみのテンソル積で表現) し、それをイジングマシンに使える形に変換 (2 体化) するプロセスに分かれる。

#### 2.1.1 分子ハミルトニアンの対角化

分子ハミルトニアンの固有状態を  $|\psi\rangle$  とする。ここで、

$$|\psi\rangle = \sum_i a_i |\phi_i\rangle \rightarrow |\Psi\rangle = \otimes_i \otimes_{j=1}^{b_i} |\phi_i\rangle \quad (2.2)$$

$$\text{where, } \sum_i b_i = r, \quad a_i \sim \frac{b_i}{\sqrt{\sum_m b_m^2}}$$

という変換を考える。ただし、 $|\Psi\rangle$  は  $rn$ Qubit 空間における状態である。

このとき、

$$\begin{cases} \langle\psi| I |\psi\rangle = \langle\Psi| \frac{1+\sigma_z^{ij}\sigma_z^{ik}}{2} |\Psi\rangle \\ \langle\psi| \sigma_x^i |\psi\rangle = \langle\Psi| \frac{1-\sigma_z^{ij}\sigma_z^{ik}}{2} |\Psi\rangle \\ \langle\psi| \sigma_y^i |\psi\rangle = \langle\Psi| i \frac{\sigma_z^{ik}-\sigma_z^{ij}}{2} |\Psi\rangle \\ \langle\psi| \sigma_z^i |\psi\rangle = \langle\Psi| \frac{\sigma_z^{ij}+\sigma_z^{ik}}{2} |\Psi\rangle \end{cases} \quad (2.3)$$

であることに気づく。ただし、 $rn$  個の Qubit 空間における  $i_j$  は  $(j-1)n + i$  個目の Qubit を表す。このことから、ある正の整数  $r$  を用意し、 $n$ Qubit の分子ハミルトニアンを以下の

変換を使えば  $rn$ Qubit の空間で分子ハミルトニアンを記述することができる。

$$\begin{cases} I \rightarrow \frac{1+\sigma_z^{ij}\sigma_z^{ik}}{2} \\ \sigma_x^i \rightarrow \frac{1-\sigma_z^{ij}\sigma_z^{ik}}{2} \\ \sigma_y^i \rightarrow i\frac{\sigma_z^{ik}-\sigma_z^{ij}}{2} \\ \sigma_z^i \rightarrow \frac{\sigma_z^{ij}+\sigma_z^{ik}}{2} \end{cases} \quad (2.4)$$

これにより、分子のハミルトニアンを  $I, \sigma_z$  のみで書くことができる。

$$\hat{H} = \sum_i A_i \sigma_z^i + \sum_{ij} A_{ij} \sigma_z^i \sigma_z^j + \sum_{ijk} A_{ijk} \sigma_z^i \sigma_z^j \sigma_z^k + \dots \quad (2.5)$$

### 2.1.2 2 体化

量子アニーリングマシンは、制約上、スピンの最大で 2 体相互作用のコスト関数 (ハミルトニアン) しか最小化することができない。そのため、3 体以上のスピンの相互作用を見かけ上 2 体になるように変換する必要がある。これは、補助ビットを用意し解きたいコスト関数に適切なペナルティ項を付け足すことで達成することができる。適切なペナルティ項の作り方についてまとめる。

#### 3 体相互作用の 2 体化

議論を簡略化のため、離散変数を  $z = \pm 1$  ではなく、 $q = 0, 1$  であるとする。 $q$  から  $z$  への変換は、 $z = 1 - 2q$  または  $q = \frac{1}{2}(1 - z)$  という関係式を使えば容易にできる。

$q_1 q_2 q_3$  を 2 体化することを考える。補助ビット  $q_4 \equiv q_2 q_3$  を用意して、 $q_1 q_2 q_3$  を  $q_1 q_4$  とすれば見かけ上 2 体相互作用として扱うことができる。ただし、 $q_2 q_3 = q_4$  を満たす必要がある。これは、 $q_1 q_2 q_3$  にペナルティ項  $H_p$  を加えればよい。ただし、

$$\begin{cases} \hat{H}_p = 0 & \text{for } q_2 q_3 = q_4 \\ \hat{H}_p > 0 & \text{for } q_2 q_3 \neq q_4 \end{cases} \quad (2.6)$$

である。そのようにすれば解くべき問題を変えずに  $H_p$  を 2 体化することができる。

以下に  $q_1 q_2 q_3$  を 2 体化する手順と結果の例を示す。

$$H \equiv q_1 q_2 q_3 + H_p \quad (2.7)$$

$$H_p = c_0 + c_1 q_2 + c_2 q_3 + c_3 q_4 + c_4 q_2 q_3 + c_5 q_3 q_4 + c_6 q_4 q_2 \quad (2.8)$$

$$H_p \equiv \begin{cases} c_0 = 0 & (q_2 = 0, q_3 = 0, q_4 = 0) \\ c_0 + c_1 = 0 & (q_2 = 1, q_3 = 0, q_4 = 0) \\ c_0 + c_2 = 0 & (q_2 = 0, q_3 = 1, q_4 = 0) \\ c_0 + c_1 + c_2 + c_4 > 0 & (q_2 = 1, q_3 = 1, q_4 = 0) \\ c_0 + c_4 > 0 & (q_2 = 0, q_3 = 0, q_4 = 1) \\ c_0 + c_1 + c_3 + c_6 > 0 & (q_2 = 1, q_3 = 0, q_4 = 1) \\ c_0 + c_2 + c_3 + c_5 > 0 & (q_2 = 0, q_3 = 1, q_4 = 1) \\ c_0 + c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 + c_6 = 0 & (q_2 = 1, q_3 = 1, q_4 = 1) \end{cases} \quad (2.9)$$

$$\therefore c_0 = 0, c_1 = 0, c_2 = 0, c_4 > 0, c_3 + c_5 > 0, c_3 + c_6 > 0, c_3 + c_4 + c_5 + c_6 = 0 \quad (2.10)$$

解の例として  $c_3 = 3, c_4 = 1, c_5 = -2, c_6 = -2$  がある． これをもとに  $H$  をかくと,

$$H = q_1 q_4 + (3q_4 + q_2 q_3 - 2q_3 q_4 - 2q_4 q_2) \quad (2.11)$$

となる．

一般の場合

例えば 4 体相互作用の場合,

$$\begin{aligned} q_1 q_2 q_3 q_4 \rightarrow & q_1 \{q_2 q_5 + (3q_5 + q_3 q_4 - 2q_4 q_5 - 2q_5 q_3)\} \\ & \rightarrow \dots \end{aligned} \quad (2.12)$$

最初の矢印で 4 体問題を 3 体問題に変換することができた． さらにこれを注意深く行うことで 2 体問題に落とし込むことができる．

イジングハミルトニアンを作るのは古典計算で行い， イジングハミルトニアンはアニーラーを用いて行う．

## 2.2 QCC

QCC は，パウリ行列で表されたハミルトニアンの基底エネルギーを求めるための手法である．

QCC の方法は，

1. 量子平均場 (QMF) 表現
2. CC 法による Ansatz の生成することで複数の Qubit 同士の相関の考慮する
3. 離散変数の導入
4. 2 体化を行い 2-local-hamiltonian を生成する

の 3 つの操作を順番に行うことで施行関数を求め， それを最小化することで最適化を行う手法である．

### 2.2.1 量子平均場 (QMF) 表現

QMF では求める状態を，

$$\begin{aligned} |\Omega\rangle &= \prod_{i=1}^{N_q} |\Omega_i\rangle, \\ \text{where, } |\Omega_i\rangle &\equiv \cos\left(\frac{\theta_i}{2}\right) |0\rangle + e^{i\phi_i} \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right) |1\rangle \end{aligned} \quad (2.13)$$

とおく． QMF 表現で基底状態のエネルギー  $E_{\text{QMF}}$  を求める問題は，

$$E_{\text{QMF}} = \min_{\Omega} \langle \Omega | \hat{H} | \Omega \rangle \quad (2.14)$$

のように表すことができる。ただし，パウリ行列の積の和で表された  $\hat{H}$  は分子のハミルトニアンであり，第二量子化ハミルトニアンを JW 変換や BK 変換によって得られるものである。

## 2.2.2 CC 法による Ansatz の生成

CC 法では，基底状態  $|\Psi\rangle$  が何らかの方法 (スレーター行列や配置間相互作用法など) で求めた状態  $|\Psi_0\rangle$  を用いて

$$|\Psi\rangle = e^T |\Psi_0\rangle \quad (2.15)$$

であると仮定 (Ansatz) し，エネルギーを最小化するようなクラスター演算子  $T$  を求めることで，基底状態  $|\Psi\rangle$  を求める手法である。

QCC では， $|\Psi_0\rangle$  を QMF 表現で求めた  $|\Omega\rangle$  とし，エンタングラー  $\hat{P}_k$  を用いた Ansatz を生成する。

$$|\Psi\rangle = U(\vec{\tau}) |\Omega\rangle \quad (2.16)$$

$$\text{where } U(\vec{\tau}) = \prod_{k=1}^{N_{\text{ent}}} \exp\left(-i \frac{\tau_k \hat{P}_k}{2}\right)$$

エンタングラー  $\hat{P}_k$  は複数のパウリ行列のテンソル積で，多粒子相関を考慮に入れることができる (と解釈される)。

結果として，QCC で基底状態のエネルギー  $E_{\text{QCC}}$  を求める問題は，

$$E_{\text{QCC}} = \min_{\Omega, \vec{\tau}} \left\langle \Omega \left| U^\dagger(\vec{\tau}) \hat{H} U(\vec{\tau}) \right| \Omega \right\rangle \quad (2.17)$$

という問題に帰着する。

$\left\langle \Omega \left| U^\dagger(\vec{\tau}) \hat{H} U(\vec{\tau}) \right| \Omega \right\rangle$  をパラメータを用いて表現することを考える。まず， $U^\dagger(\vec{\tau}) \hat{H} U(\vec{\tau})$  は次の漸化式から計算することができる。

$$H = H^{(0)} \quad (2.18)$$

$$H^{(k)} = \exp\left(-i \frac{\tau_k \hat{P}_k}{2}\right) H^{(k-1)} \exp\left(i \frac{\tau_k \hat{P}_k}{2}\right)$$

$$= H^{(k-1)} - i \frac{\sin \tau_k}{2} [H^{(k-1)}, \hat{P}_k] + \frac{1 - \cos \tau_k}{2} \hat{P}_k [H^{(k-1)}, \hat{P}_k] \quad (2.19)$$

よって  $U^\dagger(\vec{\tau}) \hat{H} U(\vec{\tau})$  はパウリ行列の多項式である。これを  $|\Omega\rangle$  で挟むと， $\left\langle \Omega \left| U^\dagger(\vec{\tau}) \hat{H} U(\vec{\tau}) \right| \Omega \right\rangle$  は次の 3 つの積分値の積でかけることがわかる。

$$\begin{cases} \langle \Omega | \sigma_x^i | \Omega \rangle = \sin \theta_i \cos \phi_i \\ \langle \Omega | \sigma_y^i | \Omega \rangle = \sin \theta_i \sin \phi_i \\ \langle \Omega | \sigma_z^i | \Omega \rangle = \cos \theta_i \end{cases} \quad (2.20)$$

つまり， $\left\langle \Omega \left| U^\dagger(\vec{\tau}) \hat{H} U(\vec{\tau}) \right| \Omega \right\rangle$  は  $\sin \theta_i, \cos \theta_i, \sin \phi_i, \cos \phi_i, \sin \tau_i, \cos \tau_i$  の積の和で書くことができる。これを何らかの方法で最小化できれば，基底エネルギーを求めることができる。

## 2.3 離散変数の導入

$\langle \Omega | U^\dagger(\vec{\tau}) \hat{H} U(\vec{\tau}) | \Omega \rangle$  は  $\sin \theta_i, \cos \theta_i, \sin \phi_i, \cos \phi_i, \sin \tau_i, \cos \tau_i$  の  $\theta_i, \phi_i, \tau_i$  の定義域と三角関数の対称性に注目し、離散変数を導入する。

$$\begin{cases} \sin \theta_i, \theta_i \in [0, \pi] \rightarrow \sin \theta_i, \theta_i \in [0, \frac{\pi}{2}] \\ \cos \theta_i, \theta_i \in [0, \pi] \rightarrow Z_i \cos \theta_i, \theta_i \in [0, \frac{\pi}{2}], Z_i \in \{-1, 1\} \\ \sin \phi_i, \phi_i \in [0, 2\pi] \rightarrow Q_i \sin \phi_i, \phi_i \in [0, \frac{\pi}{2}], Q_i \in \{-1, 1\} \\ \cos \phi_i, \phi_i \in [0, 2\pi] \rightarrow W_i \cos \phi_i, \phi_i \in [0, \frac{\pi}{2}], W_i \in \{-1, 1\} \\ \sin \tau_i, \tau_i \in [0, 2\pi] \rightarrow F_i \sin \tau_i, \tau_i \in [0, \frac{\pi}{2}], F_i \in \{-1, 1\} \\ \cos \tau_i, \tau_i \in [0, 2\pi] \rightarrow G_i \cos \tau_i, \tau_i \in [0, \frac{\pi}{2}], G_i \in \{-1, 1\} \end{cases} \quad (2.21)$$

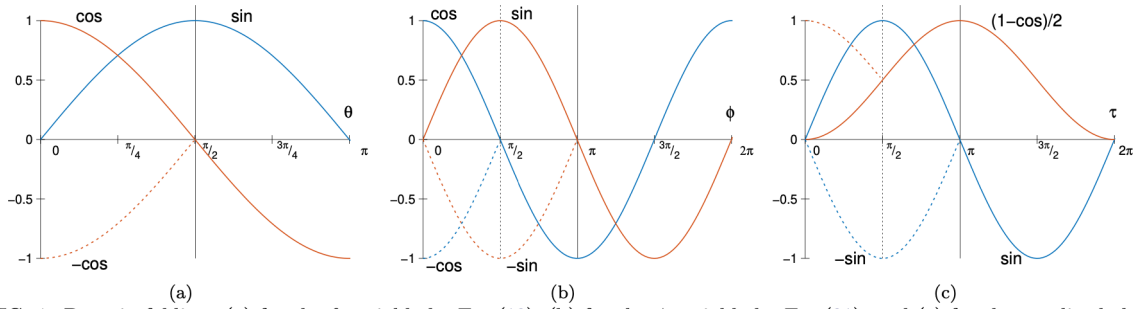


FIG. 1. Domain folding: (a) for the  $\theta$  variable by Eq. (18), (b) for the  $\phi$  variable by Eq. (21), and (c) for the amplitude by Eq. (25). New branches are dashed lines.

よって式 (2.17) に式 (2.20), 式 (2.21) を代入することで,  $\langle \Omega | U^\dagger(\vec{\tau}) \hat{H} U(\vec{\tau}) | \Omega \rangle$  は, 離散変数  $Z, Q, W, F, G$  と連続変数  $\theta_i, \phi_i, \tau_i$  を用いて書くことができ,

$$\begin{aligned} & \langle \Omega | U^\dagger(\vec{\tau}) \hat{H} U(\vec{\tau}) | \Omega \rangle \\ &= \sum_i A_i(\theta_i, \phi_i, \tau_i : h_{ij}, h_{ijkl}) \hat{z}_i + \sum_{i,j} B_{i,j}(\theta_i, \phi_i, \tau_i : h_{ij}, h_{ijkl}) \hat{z}_i \hat{z}_j \\ &+ \sum_{i,j,k} C_{i,j,k}(\theta_i, \phi_i, \tau_i : h_{ij}, h_{ijkl}) \hat{z}_i \hat{z}_j \hat{z}_k + \cdots \\ & \text{where } \hat{z}_i : \text{pauli z matrix} \end{aligned} \quad (2.22)$$

のようになる。

### 2.3.1 2 体化

XBK 変換のときと同様の手続きで 2 体化を行う。

離散変数をイジングマシンにより最適化し, 連続変数を古典計算により最適化することで得られたエネルギーが基底エネルギーであると考え, 古典計算による最適化は Python の sci.py などで紹介されているような方法を使えば実行することができる。



### 3 結果

XBK 変換による計算と QCC による計算の精度を知るために、 $\text{H}_3^+$  の結合エネルギー、結合長、 $\text{H}_2\text{O}$  の結合エネルギー、結合長、結合角を計算し、古典計算 (RHF 法, CASCI 法) と比較した。

#### 3.1 $\text{H}_3^+$

$\text{H}_3^+$  は、平衡核間距離が 0.9 Å で正三角形の構造をしていることが知られている。STO6g 基底で 6 つの全てのスピン軌道考慮し、対称性の議論により 4 Qubit (本来 6Qubit だが対称性の議論により 4Qubit に削減) を用いて分子のハミルトニアンを記述した。

#### XBK

$r = 4$  として合計 16Qubit のイジングハミルトニアンを生成した。

#### QCC

$N_{\text{ent}} = 4$  であるとして、 $\theta_i, \phi_i, \tau_i$  のいずれか 1 つの変数に注目して離散化を行った。結果として、合計 16Qubit のイジングハミルトニアンを生成した。

以下に結果を載せる。結合長を変えたときの、ポテンシャル曲線 (左)。左図から読み取れる結合長と結合エネルギー (右)。XBK 変換や QCC の方法で計算することで、古典的な量子化学計算と同様の精度を得ることができるとことが伺える。

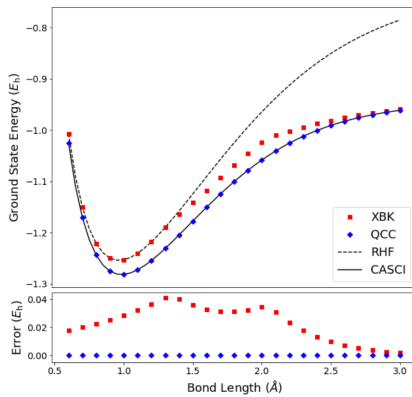


FIG. 1. Potential energy curve for  $\text{H}_3^+$  created by symmetrically varying the H-H bond lengths. The difference between the XBK and QCC energies and those calculated using the CASCI method are plotted below.

| Method | BE ( $E_h$ ) | BL (Å) |
|--------|--------------|--------|
| XBK    | 0.312        | 0.965  |
| QCC    | 0.339        | 0.984  |
| RHF    | 0.560        | 0.965  |
| CASCI  | 0.339        | 0.984  |

TABLE I. Binding energy and bond length of  $\text{H}_3^+$  calculated using various methods.

分子ハミルトニアンとイジングハミルトニアンの Qubit 数の関係 (左)。XBK 変換と QCC における Qubit 数と計算時間の関係。

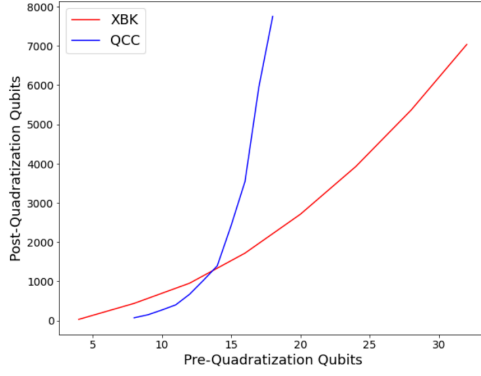


FIG. 2. Number of post-quadrization qubits required to run each method versus the number of pre-quadrization qubits for  $H_3^+$  with a bond length of 1.2 Å.

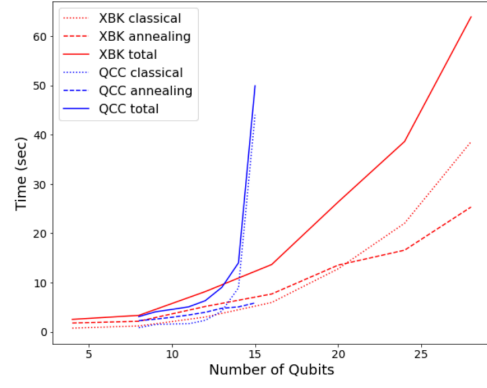


FIG. 3. Breakdown of the computation times of the XBK and QCC methods versus the number of pre-quadrization qubits for  $H_3^+$  with a bond length of 1.2 Å.

### 3.2 $H_2O$

計算上の制約により、6-31G 基底を用いて 8 つのスピン軌道と 4 つの電子で計算を行った。対称性の議論により、5Qubit を用いてハミルトニアンを記述することができる。

#### XBK

$r = 2$  として計算を行った。

#### QCC

$N_{ent} = 5$  であるとして計算を行った。 $\theta_i, \phi_i, \tau_i$  のいずれか 1 つの変数に注目して離散化を行った。

以下に結果を載せる。

結合長と結合角を変えていったときのポテンシャル曲線と、そこから読み取れる平衡核間距離、平衡結合角、結合エネルギー。

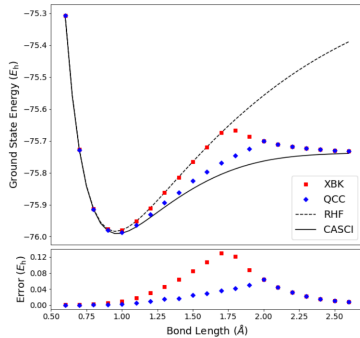


FIG. 4. Potential energy curve for  $H_2O$  created by symmetrically varying the O-H bond lengths with fixed bond angle of  $104.48^\circ$ . The difference between the XBK and QCC energies and those calculated using the CASCI method are plotted below.

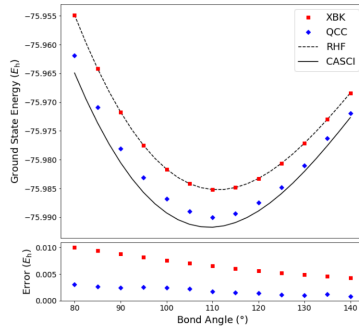


FIG. 5. Potential energy curve for  $H_2O$  created by varying the angle between the O-H bonds with fixed bond lengths of  $0.9578 \text{ Å}$ . The difference between the XBK and QCC energies and those calculated using the CASCI method are plotted below.

| Method | BE ( $E_h$ ) | BL (Å) | BA ( $^\circ$ ) |
|--------|--------------|--------|-----------------|
| XBK    | 0.257        | 0.954  | 111.2           |
| QCC    | 0.262        | 0.960  | 110.5           |
| RHF    | 0.602        | 0.954  | 111.2           |
| CASCI  | 0.265        | 0.968  | 109.4           |

TABLE II. Binding energy, bond length, and bond angle of  $H_2O$  calculated using various methods.

分子ハミルトニアンとイジングハミルトニアンの Qubit 数の関係 (左). XBK 変換と QCC

における Qubit 数と計算時間の関係.

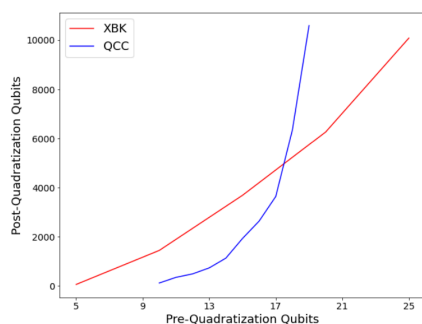


FIG. 6. Number of post-quadrization qubits required to run each method versus the number of pre-quadrization qubits for  $\text{H}_2\text{O}$  with a bond length of 1.6 Å.

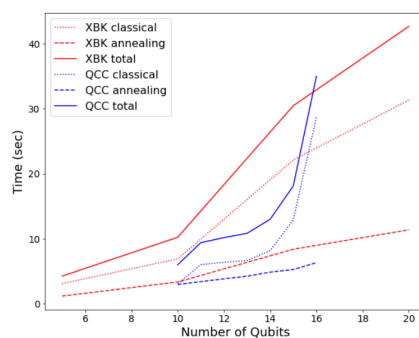


FIG. 7. Breakdown of the computation times of the XBK and QCC methods versus the number of pre-quadrization qubits for  $\text{H}_2\text{O}$  with a bond length of 1.6 Å.

## 4 結論

XBK 変換や QCC の方法により, 古典コンピュータと組み合わせた量子アニーリングの手法により, 小さい分子の基底エネルギーを計算することがわかった.

しかしながら, 計算時間は古典コンピュータよりもかかることがわかった. その理由として以下のようなことが考えられる.

1. 2-local-hamiltonian を生成する際に, 多くの Qubit を用いる必要があった. QCC は, XBK に比べ少ない Qubit で計算することができたが, 古典コンピュータを用いた連続変数の最適化に多くの時間を費やした.
2. 古典コンピュータの使用時に多くの時間を費やした.

分子ハミルトニアンに離散変数を導入する過程や, 2-local-hamiltonian の生成のときといったプロセスでより計算コストが低い計算手法を考えることが今後の求められる. また, イジングマシンは 2-local-hamiltonian しか計算することができないが,  $k$ -local-hamiltonian ( $k > 2$ ) でも計算できるようになれば計算コストが下げられると考えられる.

## 自分の考えたこと

散乱問題でも, 変分法的な考え方で断面積を計算している記述があった (詳細は Bransden and Joachain, chap12 を参照). パラメータを離散化する方法を考えれば, 散乱問題に対してもイジングマシンが使えるかもしれない.

## 疑問点

1. イジングマシンの最適化の原理的なこと
2. 対称性を用いて分子ハミルトニアンで使う Qubit を削減する方法
3. 2-local-hamiltonian しか計算できない原因

## 参考文献

- <sup>1</sup>J. D. Whitfield, J. Biamonte, and A. Aspuru-Guzik, "Simulation of electronic structure hamiltonians using quantum computers," *Molecular Physics* **109**, 735–750 (2011).
- <sup>2</sup>A. Peruzzo, J. R. McClean, P. Shadbolt, M.-H. Yung, X. Zhou, P. J. Love, A. Aspuru-Guzik, and J. L. O'Brien, "A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor," *Nature Communications* **5** (2014), 10.1038/ncomms5213.
- <sup>3</sup>R. Xia, T. Bian, and S. Kais, "Electronic structure calculations and the ising hamiltonian," *The Journal of Physical Chemistry B* **122**, 3384–3395 (2018).
- <sup>4</sup>S. N. Genin, I. G. Ryabinkin, and A. F. Izmaylov, "Quantum chemistry on quantum annealers," (2019), arXiv:1901.04715 [physics.chem-ph].
- <sup>5</sup>T. Kadowaki and H. Nishimori, "Quantum annealing in the transverse ising model," *Physical Review E* **58**, 5355–5363 (1998).
- <sup>6</sup>A. Das and B. K. Chakrabarti, "Colloquium: Quantum annealing and analog quantum computation," *Reviews of Modern Physics* **80**, 1061–1081 (2008).
- <sup>7</sup>D. de Falco and D. Tamascelli, "An introduction to quantum annealing," *RAIRO - Theoretical Informatics and Applications* **45**, 99–116 (2011).
- <sup>8</sup>V. Choi, "Minor-embedding in adiabatic quantum computation: I. the parameter setting problem," *Quantum Information Processing* **7**, 193–209 (2008).
- <sup>9</sup>M. Streif, F. Neukart, and M. Leib, "Solving quantum chemistry problems with a d-wave quantum annealer," (2019), arXiv:1811.05256 [quant-ph].
- <sup>10</sup>I. G. Ryabinkin, S. N. Genin, and A. F. Izmaylov, "Constrained variational quantum eigensolver: Quantum computer search engine in the fock space," *Journal of Chemical Theory and Computation* **15**, 249–255 (2019).
- <sup>11</sup>S. Bravyi and A. Y. Kitaev, "Fermionic quantum computation," *Annals of Physics* **298**, 210–226 (2002).
- <sup>12</sup>J. T. Seeley, M. Richard, and P. J. Love, "The bravyi-kitaev transformation for quantum computation of electronic structure," *The Journal of Chemical Physics* **137**, 224109 (2012).
- <sup>13</sup>A. Tranter, S. E. Sofia, J. Seeley, M. Kaicher, J. R. McClean, R. Babbush, P. V. Coveney, F. Mintert, F. K. Wilhelm, and P. J. Love, "The bravyi-kitaev transformation: Properties and applications," *International Journal of Quantum Chemistry* **115**, 1431–1441 (2015).
- <sup>14</sup>S. Bravyi, J. M. Gambetta, A. Mezzacapo, and K. Temme, "Tapering off qubits to simulate fermionic hamiltonians," (2017), arXiv:1701.08213 [quant-ph].
- <sup>15</sup>K. Setia, R. Chen, J. E. Rice, A. Mezzacapo, M. Pistoia, and J. Whitfield, "Reducing qubit requirements for quantum simulation using molecular point group symmetries," (2020), arXiv:1910.14644 [quant-ph].
- <sup>16</sup>M. Anthony, E. Borost, Y. Cramat, and A. Gruber, "Quadratic reformulations of nonlinear binary optimization problems," *Mathematical Programming* **162**, 115–144 (2017).
- <sup>17</sup>N. Dattani, "Quadratization in discrete optimization and quantum mechanics," (2019), arXiv:1901.04405 [quant-ph].
- <sup>18</sup>I. G. Ryabinkin, T.-C. Yen, S. N. Genin, and A. F. Izmaylov, "Qubit coupled cluster method: A systematic approach to quantum chemistry on a quantum computer," *Journal of Chemical Theory and Computation* **14**, 6317–6326 (2018).
- <sup>19</sup>P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed. (Oxford University Press, 2011).
- <sup>20</sup>Q. Sun, T. C. Berkelbach, N. S. Blunt, G. H. Booth, S. Guo, Z. Li, J. Liu, J. McClain, E. R. Sayfutyarova, S. Sharma, S. Wouters, and G. K.-L. Chan, "Pyscf: the python-based simulations of chemistry framework," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **8** (2018), 10.1002/WCMS.1340.
- <sup>21</sup>J. R. McClean, K. J. Sung, I. D. Kivlichan, Y. Cao, C. Dai, E. S. Fried, C. Gidney, B. Gimby, P. Gokhale, T. Häner, T. Hardikar, V. Havlíček, O. Higgott, C. Huang, J. Isaac, Z. Jiang, X. Liu, S. McArdle, M. Neeley, T. O'Brien, B. O'Gorman, I. Ozfidan, M. D. Radin, J. Romero, N. Rubin, N. P. D. Sawaya, K. Setia, S. Sim, D. S. Steiger, M. Steudtner, Q. Sun, W. Sun, D. Wang, F. Zhang, and R. Babbush, "Openfermion: The electronic structure package for quantum computers," (2017), arXiv:1710.07629 [quant-ph].
- <sup>22</sup>*D-Wave Ocean Software*, D-Wave Systems.
- <sup>23</sup>R. Babbush, P. J. Love, and A. Aspuru-Guzik, "Adiabatic quantum simulation of quantum chemistry," *Scientific Reports* **4**, 6603 (2015).
- <sup>24</sup>Y. Cao, R. Babbush, J. Biamonte, and S. Kais, "Hamiltonian gadgets with reduced resource requirements," *Physical Review A* **91**, 012315 (2015).
- <sup>25</sup>R. Xia and S. Kais, "Quantum machine learning for electronic structure calculations," *Nature Communications* **9** (2018), 10.1038/s41467-018-06598-z.
- <sup>26</sup>K. Choo, A. Mezzacapo, and G. Carleo, "Fermionic neural-network states for ab-initio electronic structure," *Nature Communications* **11** (2020), 10.1038/s41467-020-15724-9.
- <sup>27</sup>R. Barends, A. Shabani, L. Lamata, J. Kelly, A. Mezzacapo, U. L. Heras, R. Babbush, A. G. Fowler, B. Campbell, Y. Chen, Z. Chen, B. Chiaro, A. Dunsworth, E. Jeffrey, E. Lucero, A. Megrant, J. Y. Mutus, M. Neeley, C. Neill, P. J. J. O'Malley, C. Quintana, P. Roushan, D. Sank, A. Vainsencher, J. Wenner, T. C. White, E. Solano, H. Neven, and J. M. Martinis, "Digitized adiabatic quantum computing with a superconducting circuit," *Nature* **534**, 222–226 (2016).
- <sup>28</sup>W. Vinci and D. A. Lidar, "Non-stoquastic hamiltonians in quantum annealing via geometric phases," *npj Quantum Information* **3** (2017), 10.1038/s41534-017-0037-z.
- <sup>29</sup>I. Ozfidan, C. Deng, A. Y. Smirnov, T. Lanting, R. Harris, L. Swenson, J. Whittaker, F. Altomare, M. Babcock, C. Baron, A. Berkley, K. Boothby, H. Christiani, P. Bunyk, C. Enderud, B. Evert, M. Hager, A. Hajda, J. Hilton, S. Huang, E. Hoskinson, M. Johnson, K. Jooya, E. Ladizinsky, N. Ladizinsky, R. Li, A. MacDonald, D. Marsden, G. Marsden, T. Medina, R. Molavi, R. Neufeld, M. Nissen, M. Norouzzpour, T. Oh, I. Pavlov, I. Perminov, G. Poulin-Lamarre, M. Reis, T. Prescott, C. Rich, Y. Sato, G. Sterling, N. Tsai, M. Volkmann, W. Wilkinson, J. Yao, and M. H. Amin, "Demonstration of a nonstoquastic hamiltonian in coupled superconducting flux qubits," *Physical Review Applied* **13** (2020), 10.1103/PhysRevApplied.13.034037.
- <sup>30</sup>A. Ambainis and O. Regev, "An elementary proof of the quantum adiabatic theorem," (2006), arXiv:0411152v2 [quant-ph].
- <sup>31</sup>J. Biamonte and P. Love, "Realizable hamiltonians for universal adiabatic quantum computers," *Physical Review A* **78**, 012352 (2008).
- <sup>32</sup>M. Amin, "Searching for quantum speedup in quasistatic quantum annealers," *Physical Review A* **92**, 052323 (2015).
- <sup>33</sup>A. Cho, "Quantum or not, controversial computer yields no speedup," *Science* **344**, 1330–1331 (2014).
- <sup>34</sup>R. Byrd, P. Lu, J. Nocedal, and C. Zhu, "A limited memory algorithm for bound constrained optimization," *SIAM J. Sci. Comput.* **16**, 1190–1208 (1995).
- <sup>35</sup>E. K. Grant and T. S. Humble, "Adiabatic quantum computing and quantum annealing," (2020).