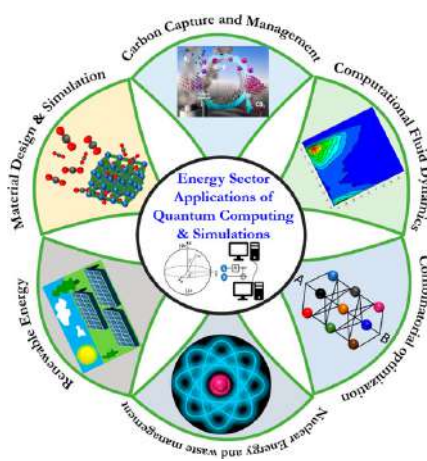


# CALCULS QUANTIQUES POUR LA CHIMIE QUANTIQUE

*PHY4268 - Master PNB*  
*Partie Théorique*

## EQUIPE PEDAGOGIQUE

Department of Physics  
Faculty of Science  
Université de Yaoundé I



# Table des matières

<b>Avant-propos</b>	<b>iv</b>
<b>1 Bases des calculs quantiques</b>	<b>3</b>
1.1 Notion de calculateur . . . . .	3
1.1.1 Définitions . . . . .	3
1.1.2 Étapes pour un calcul quantique . . . . .	4
1.2 Circuits quantiques . . . . .	5
1.2.1 Énergie - information - réversibilité . . . . .	5
1.2.2 Théorème de Margolus-Levitin . . . . .	6
1.2.3 Parallélisme quantique . . . . .	7
1.3 Portes single-qubit . . . . .	8
1.3.1 Portes rotations de la sphère de Bloch et de Pauli . . . . .	8
1.3.2 Porte de Walsh-Hadamard W . . . . .	9
1.3.3 Porte Phase-Shift . . . . .	11
1.4 Portes de contrôle et génération de l'intrication . . . . .	12
1.4.1 Porte Controlled-U ou CU . . . . .	13
1.4.2 Porte CNOT . . . . .	13
1.4.3 Génération des états de Bell . . . . .	16
1.4.4 Porte Controlled Phase-Shift . . . . .	16
1.4.5 Porte SWAP . . . . .	17
1.5 Portes quantiques universelles . . . . .	18
1.5.1 Z-Y décomposition des rotations . . . . .	18
1.5.2 Porte CV . . . . .	19
1.5.3 Porte de TOFFOLI . . . . .	20
1.5.4 Résumé . . . . .	21
<b>2 Simulations informatiques en chimie</b>	<b>23</b>
2.1 Modes d'extraction de l'information d'une molécule . . . . .	23
2.1.1 Investigations spectroscopiques . . . . .	23
2.1.2 Chimie des mécanismes réactionnels . . . . .	24
2.1.3 Synoptique de l'extraction de l'information d'une molécule . . . . .	24
2.1.4 Synoptique de l'extraction de l'information en théorie quantique . . . . .	24
2.1.5 Extraction en l'information calcul quantique . . . . .	25
2.1.6 Qu'est-ce qu'un simulateur quantique . . . . .	25
2.2 Calculateurs quantiques numériques . . . . .	27
2.2.1 Opérations et portes quantiques . . . . .	27
2.2.2 Universalité et limites des calculateurs quantiques numériques . . . . .	29
2.2.3 Complexité de calcul quantique . . . . .	29

<b>3</b>	<b>Quelques problèmes importants en chimie computationnelle</b>	<b>31</b>
3.1	Structure électronique des molécules . . . . .	31
3.1.1	Hamiltonien d'une molécule . . . . .	31
3.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	32
3.1.3	Première quantification . . . . .	32
3.1.4	Bases chimiques . . . . .	33
3.1.5	Seconde quantification . . . . .	37
3.1.6	Algorithmes classiques et problèmes ouverts . . . . .	40
3.2	Dynamique électronique . . . . .	42
3.3	Vibrations moléculaires . . . . .	43
3.4	Réactions chimiques . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Algorithmes quantiques pour la chimie</b>	<b>46</b>
4.1	Mises en correspondance avec les qubits . . . . .	46
4.1.1	Fermions en seconde quantification . . . . .	47
4.2	Simulation de la dynamique Hamiltonienne . . . . .	53
4.2.1	Algorithmes de la formule du produit de Trotter-Suzuki ou Trotterisation . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Simulation des états propres Hamiltoniens</b>	<b>56</b>
5.1	Algorithmes quantiques variationnels - VQA . . . . .	56
5.2	Variational Quantum Eigensolvers (VQE) . . . . .	57
5.2.1	Processeur quantique . . . . .	58
5.2.2	Processeur classique . . . . .	59
5.2.3	Méthode itérative d'optimisation classique . . . . .	59
5.3	Formes variationnelles ou <i>Ansätze</i> . . . . .	61
5.3.1	Propriétés d'un bon Ansatz . . . . .	61
5.3.2	ADAPT-VQE <i>Ansatz</i> . . . . .	64
5.4	Simulation quantique variationnelle (VQS) . . . . .	64

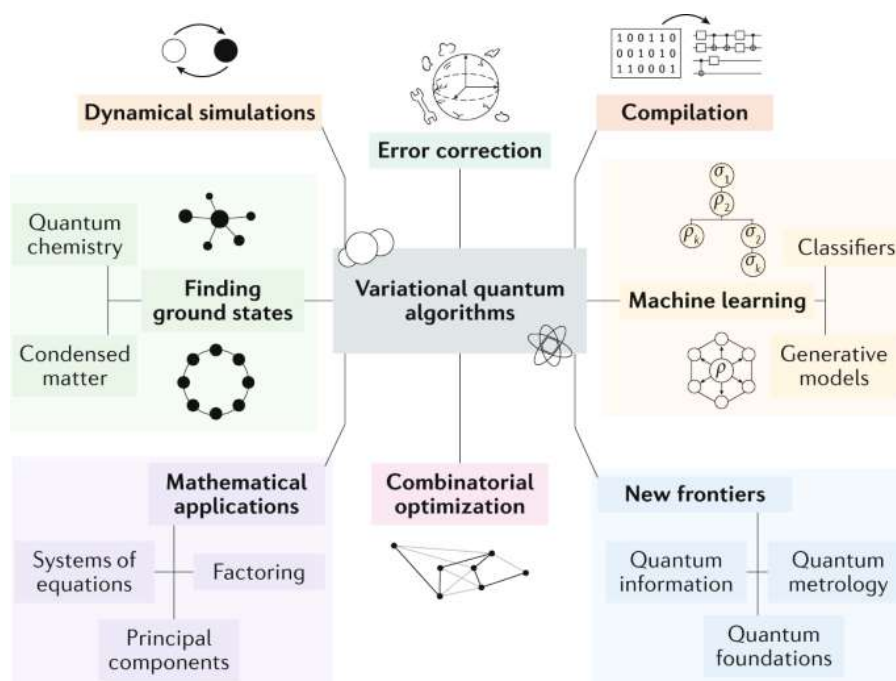
## **Avant-propos**

Les calculateurs quantiques numériques fournissent un cadre de calcul pour résoudre l'équation de Schrödinger pour une variété de systèmes à plusieurs particules. Les algorithmes de calcul quantique pour la simulation quantique de ces systèmes ont récemment connu une croissance remarquable, malgré les limites du matériel quantique existant, en particulier en tant qu'outil pour les calculs de structure électronique dans les molécules. Dans ce cours, nous fournissons une introduction aux algorithmes émergents pour la simulation de la dynamique Hamiltonienne et des états propres, en mettant l'accent sur leurs applications à la structure électronique dans les systèmes moléculaires. Les fondements théoriques et les détails de mise en œuvre de la méthode sont discutés, et leurs forces, limites et avancées récentes sont présentées.

## Introduction

Déterminer le comportement quantique de nombreuses particules en interaction, au moyen de calculs précis et prédictifs, est un problème conceptuel et technologique pertinent. Un domaine important du *problème à plusieurs corps* de la physique quantique est représenté par la chimie moléculaire qui, au cours des dernières décennies, a été abordée à l'aide de méthodes numériques, et conçue et mise en œuvre pour une variété de plates-formes de calculs<sup>1</sup>.

Plus récemment, les calculateurs quantiques numériques ont été proposés comme une approche alternative et complémentaire au calcul numérique des propriétés moléculaires<sup>2</sup> (voir la figure 0.0.1). La chimie moléculaire a été identifiée comme une application pour un ordinateur quantique numérique. En effet, un ordinateur quantique numérique peut servir de simulateur quantique d'une molécule, c'est-à-dire un système quantique contrôlable permettant d'étudier certaines propriétés d'une molécule. Notre intérêt porte en particulier sur la dynamique Hamiltonienne, car dans l'état actuel des connaissances, elle peut être simulée avec une échelle plus faible sur un ordinateur quantique numérique que sur un ordinateur conventionnel.



**Figure 0.0.1** — De nombreuses applications sont envisagées pour les algorithmes quantiques variationnels.

<sup>1</sup>T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory* (John Wiley & Sons, 2014).

<sup>2</sup>C. Outeiral, M. Strahm, J. Shi, G. M. Morris, S. C. Benjamin, and C. M. Deane. *The prospects of quantum computing in computational molecular biology*. WIREs Comput Mol Sci. 2021; 11 :e1481. <https://doi.org/10.1002/wcms.1481>

L'idée d'un simulateur quantique est conceptuellement intéressante et attrayante, et la fabrication, le contrôle et le fonctionnement des dispositifs quantiques est l'un des problèmes ouverts les plus remarquables de la physique. Ce cours a pour objectif de fournir les éléments de base nécessaires à la compréhension de la science de l'information quantique, de la complexité du calcul quantique, des algorithmes de simulation quantique et de la nature et des particularités des dispositifs quantiques pouvant permettre la résolution des problèmes en chimie moléculaire.

## Chapitre 1

### Bases des calculs quantiques

L'industrie et la recherche ont toujours besoin de davantage de puissance de calcul. Au milieu des années 2000, cette puissance qui doublait tous les 18 mois selon la loi de Moore, est menacée par la chaleur générée par les processeurs miniaturisés. Les constructeurs ont dû arrêter d'augmenter la fréquence d'horloge, c'est-à-dire la vitesse d'exécution des opérations et pour compenser, ont imaginé des processeurs avec plusieurs cœurs - deux, puis quatre, puis huit processeurs en un, pour répartir la charge de calcul. La loi de Moore avait eu chaud, mais elle tenait bon.

Deuxième soupir de soulagement au début de la décennie actuelle, lorsque le passage sous la barre des 20 nm, réputé ingérable, a finalement été rendu possible par deux nouvelles façons de construire les transistors pour mieux canaliser les électrons et diminuer les *courants de fuite*.

Mais la physique est têtue. Bientôt, il n'y aura plus rien à faire pour faire maigrir les transistors, la finesse de gravure des puces atteignant désormais 5 nm au mieux. La miniaturisation des puces de silicium, avec une maille cristalline de 0.3 nm, nous ferait basculer dans une dimension atomique, où les propriétés quantiques jusque-là constructives vont devenir destructives. D'où la notion de calculateur quantique.

Qu'est-ce qu'un calculateur quantique, ou comme on le dit abusivement, un ordinateur quantique ? C'est un dispositif physique qui utilise les propriétés quantiques de la matière que nous avons étudié dans les chapitres précédents, telle que la superposition et l'intrication, afin d'effectuer des opérations sur des données. Ce chapitre nous permettra d'acquérir les éléments de base d'un calculateur quantique à travers les notions de calculateur (section 1.1), de circuits quantiques (section 1.2), de portes logiques quantiques 1-qubit (section 1.3), de portes logiques quantiques 2-qubit (section 1.4), de portes logiques quantiques universelles (section 1.5).

## 1.1 Notion de calculateur

### 1.1.1 Définitions

Un état de  $n$  bits d'un calculateur classique ou **registre classique** de taille  $n$ , ne peut stocker, en instant donné, qu'un **seul entier**  $i \in [0, 2^n - 1]$  décrit en notation binaire par

$$i = i_{n-1}2^{n-1} + \dots + i_12^1 + i_02^0 = \sum_{m=0}^{n-1} i_m2^m, \quad i_m \in [0, 1]. \quad (1.1.1)$$

Ainsi, 3 bits physiques peuvent être préparés dans  $2^3 = 8$  configurations différentes, représentant les nombres

$$000 \equiv 0 \quad 001 \equiv 1 \quad 010 \equiv 2 \quad 011 \equiv 3 \quad 100 \equiv 4 \quad 101 \equiv 5 \quad 110 \equiv 6 \quad 111 \equiv 7. \quad (1.1.2)$$

### Définition 1.1.1 – Calculateur quantique.

Un **calculateur quantique** est une collection de  $n$  qubits qui représente un **registre quantique** de taille  $n$ . L'état de  $n$  qubits d'un calculateur quantique est

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_{i=0}^{2^n-1} c_i |i\rangle = \sum_{i_{n-1}=0}^1 \cdots \sum_{i_1=0}^1 \sum_{i_0=0}^1 c_{i_{n-1}, \dots, i_1, i_0} |i_{n-1}\rangle \otimes \cdots \otimes |i_1\rangle \otimes |i_0\rangle \\ &= \sum_{i_{n-1}, \dots, i_1, i_0=0}^1 c_{i_{n-1}, \dots, i_1, i_0} |i_{n-1} \cdots i_1 i_0\rangle \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

avec la contrainte (complétude)

$$\sum_{i=0}^{2^n-1} |c_i|^2 = 1. \quad (1.1.4)$$

Ainsi, en vertu du principe de superposition clairement visible dans l'Eq. (1.1.3), un registre quantique de  $n$  qubits peut être préparé non seulement dans l'état  $|i\rangle$  de la base de calcul, mais aussi dans une superposition d'états et donc stocker  $2^n$  nombres, qui augmente exponentiellement avec le nombre de qubits. Par conséquent, le principe de superposition offre de nouvelles possibilités de calculs comme le **parallélisme** qui permet le calcul en parallèle d'un grand nombre d'opérations.

Un état de  $n$  qubits d'un calculateur quantique est un vecteur d'état d'un espace de Hilbert de  $2^n$  dimensions, construit comme produit tensoriel de  $n$  espaces de Hilbert de 2 dimensions, une pour chaque qubit. En prenant en compte la relation de complétude (1.1.4) et le fait que l'état de tout système quantique n'est défini qu'à un facteur de phase global près sans signification physique, l'état d'un calculateur est déterminé par  $2(2^n - 1)$  paramètres indépendants. Par exemple, pour  $n = 2$ , un état générique de 2-qubits d'un calculateur quantique s'écrit

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= c_0|0\rangle + c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle \\ &= c_{0,0}|0\rangle|0\rangle + c_{0,1}|0\rangle|1\rangle + c_{1,0}|1\rangle|0\rangle + c_{1,1}|1\rangle|1\rangle \\ &= c_{00}|00\rangle + c_{01}|01\rangle + c_{10}|10\rangle + c_{11}|11\rangle \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

Dans la suite,  $i \in \{0, 1\}^n$ , i.e.,  $i$  est une chaîne binaire de taille  $n$ , implique que  $|i\rangle$  appartient à l'espace de Hilbert à  $2^n$  dimensions  $\mathcal{H}^{\otimes n}$ .

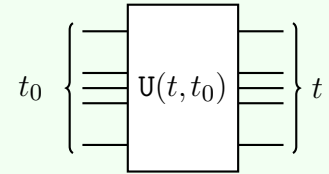
## 1.1.2 Étapes pour un calcul quantique

Pour effectuer un calcul quantique, il faut effectuer les trois étapes de base suivantes :



## Principe d'un calcul quantique

1. La **préparation** de  $n$  qubits dans l'état initial  $|\psi_i(t_0)\rangle$  (input state) au temps  $t_0$ . Le vecteur d'état initial est un vecteur de l'espace de Hilbert à  $2^n$  dimensions  $\mathcal{H}^{\otimes n}$ .
2. L'**implémentation** de la transformation unitaire désirée ou souhaitée  $U(t, t_0)$  qui agira sur l'état initial en évitant toute interaction avec l'environnement,  $|\psi_f(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi_i(t_0)\rangle$ .
3. La **mesure** à l'instant  $t$  sur les  $n$  qubits afin d'obtenir l'état final (ouput state).



Il est à noter que l'évolution unitaire  $U(t, t_0)$  est **réversible** : connaissant le vecteur d'état au temps  $t$ , on peut remonter à celui au temps  $t_0$  par  $U^{-1}(t, t_0) = U(t_0, t)$ .

Un calcul quantique est une évolution quantique.

## Remarque 1.1.1 – Calculateur quantique vs simulateur quantique.

*La différence entre un calculateur quantique universel et un simulateur quantique est qu'un simulateur quantique est construit pour étudier un problème physique en particulier ou spécifique alors qu'un calculateur quantique universel doit pouvoir résoudre n'importe quel problème. Un calculateur quantique nécessite un taux d'erreur plus faible qu'un simulateur quantique. La construction d'un calculateur quantique est plus difficile que celle d'un simulateur.*

## 1.2 Circuits quantiques

### 1.2.1 Énergie - information - réversibilité

L'information, malgré son caractère abstrait, est portée par un support physique. Il est donc intéressant de se demander *s'il est possible de calculer sans dissiper de l'énergie*.

## Principe 1.2.1 – Landauer

*Chaque fois qu'un bit d'information est effacé, son entropie augmente d'au moins  $k_B \ln 2$  et la quantité d'énergie dissipée dans l'environnement (ordinateur) vaut au moins  $k_B T \ln 2$ ,  $T$  étant la température absolue de l'environnement.*

La valeur  $k_B T \ln 2$  représente donc la limite inférieure théorique de l'énergie dissipée d'une porte logique irréversible. Cependant, malgré l'énorme réduction de l'énergie dissipée par porte logique tout au long des décennies passées du fait des progrès techniques, les ordinateurs actuels dissipent encore jusqu'à environ  $500 k_B T$  par bit effacé, en raison de la consommation de l'énergie électrique.

Puisque le principe de Landauer est lié à l'irréversibilité, il est légitime de se poser la question de savoir si les opérations logiques habituelles peuvent être conduites de façon réversible,

et donc sans dissipation de l'énergie, afin de transposer au calcul quantique des algorithmes classiques<sup>1</sup>.

En effet, toute fonction irréversible  $f : \{0,1\}^m \rightarrow \{0,1\}^n$  peut être transformée en fonction réversible en définissant une fonction

$$\tilde{f} : \{0,1\}^{m+n} \rightarrow \{0,1\}^{m+n} \quad (1.2.1)$$

telle que

$$\tilde{f}(x, y) = (x, y \oplus^n f(x)), \quad (1.2.2)$$

où  $\oplus^n$  est l'addition modulo  $2^n$ ,  $x$  représente  $m$  bits lors que  $y$  et  $f(x)$  représentent  $n$  bits. Puisque  $\tilde{f}$  transforme des entrées distinctes en sorties distinctes, elle est une fonction  $(m+n)$ -bits inversible. En vertu de  $f(x) \oplus f(x) = 0, \forall f(x)$ , on a

$$(x, y) \mapsto (x, y \oplus f(x)) \mapsto (x, (y \oplus f(x)) \oplus f(x)) = (x, y). \quad (1.2.3)$$

Il est donc possible de trouver une porte logique universelle.

Comme la porte NAND et l'opération COPY suffisent à construire tous les circuits logiques classiques, la transposition au calcul quantique des algorithmes classiques nécessite le remplacement de l'opérateur NAND par une opération réversible et de trouver l'équivalent de l'opérateur COPY sans entrer en conflit avec le théorème de non clonage quantique. La solution de ce problème est l'objet de la [section 1.5](#).

### 1.2.2 Théorème de Margolus-Levitin

Élaboré par Norman Margolus et Lev B. Levitin<sup>2</sup>, ce théorème impose une limite fondamentale au calcul quantique et qui concerne, à proprement parler, tous les moyens possibles par lesquels un calcul peut être effectué.

#### Théorème 1.2.1 – Théorème de Margolus-Levitin

*La vitesse ou le nombre d'opérations effectuées dans un temps donné, à laquelle toute machine ou tout autre procédé réalisable permettant de calculer, et utilisant une quantité d'énergie  $E$  donnée, ne peut pas être supérieur à  $6 \times 10^{33}$  opérations par seconde par joule d'énergie.*

Dit autrement, en utilisant un joule d'énergie, il serait possible à une machine de réaliser jusqu'à 6 millions de milliards de milliards de milliards d'opérations par seconde, mais sans pouvoir franchir cette limite.

D'une façon plus générale, considérant un bit d'information, tout système quantique a besoin, pour modifier l'état physique de ce bit, d'un temps dont la durée minimale est donnée par  $\frac{h}{4E}$  où  $E$  est l'énergie utilisée pour effectuer la modification.

Il apparaît,

<sup>1</sup>La plupart des portes logiques classiques, nous le savons, sont irréversibles car elles correspondent à un passage de 2 bits à 1 bit, et l'état final d'un bit ne permet pas de remonter à l'état initial de deux bits.

<sup>2</sup>Norman Margolus and Lev B. Levitin, *The maximum speed of dynamical evolution*, Physica **D 120**, p. 188–195, (1998); (arxiv :quant-ph/9710043)

- d'une part, que cette durée minimale est fonction de la quantité d'énergie minimale requise pour effectuer la modification d'un bit d'information ;
- et d'autre part, que dans un univers où n'existerait aucun phénomène quantique, cette limite n'existerait pas avec une valeur de  $h$  égale à 0. Par contre, les machines à calculer de cet univers seraient bien différentes de nos ordinateurs dont l'électronique fait appel aux phénomènes quantiques.

Le théorème de Margolus-Levitin, tout comme le principe de Landauer (voir Principe 1.2.1), constitue une limite fondamentale à la **loi de Koomey** selon laquelle le nombre de calculs, pour une quantité d'énergie dépensée donnée, double tous les 18 mois.

### 1.2.3 Parallélisme quantique

Dans la notation  $|x\rangle$ , où le nombre  $x$  est un des huit nombres (en binaire)

$$|000\rangle, |001\rangle, |010\rangle, |011\rangle, |100\rangle, |101\rangle, |110\rangle, |111\rangle, \quad (1.2.4)$$

un registre quantique de taille 3 peut stocker les entiers individuels comme 3 ou 7

$$|0\rangle \otimes |1\rangle \otimes |1\rangle \equiv |011\rangle \equiv |3\rangle, \quad |1\rangle \otimes |1\rangle \otimes |1\rangle \equiv |111\rangle \equiv |7\rangle, \quad (1.2.5)$$

mais, aussi les stocker simultanément. On parle alors de **parallélisme quantique**. En effet, si au lieu de prendre le premier single-qubit dans l'état  $|0\rangle$  ou  $|1\rangle$ , on le prend plutôt dans l'état superposé  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$ , alors

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \otimes |1\rangle \otimes |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|011\rangle + |111\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|3\rangle + |7\rangle). \quad (1.2.6)$$

On peut évidemment préparer ce registre de taille 3 dans une superposition d'état des huit entiers, en mettant chaque single-qubit de (1.2.5) dans l'état superposé  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$  :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^3}}(|000\rangle + |001\rangle + |010\rangle + |011\rangle + |100\rangle + |101\rangle + |110\rangle + |111\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^3}}(|0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle + |5\rangle + |6\rangle + |7\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2^3}} \sum_{x=0}^{2^3-1} |x\rangle \end{aligned} \quad (1.2.7)$$

Ces préparations, et toutes autres manipulations sur les qubits, doivent être effectués par des opérations unitaires et donc des portes réversibles. L'opération unitaire la plus générale est une transformation dans l'espace de Hilbert de dimension  $2^n$  des  $n$ -qubits,  $\mathcal{H}^{\otimes n}$ , et la porte logique la plus générale est une matrice  $2^n \times 2^n$  opérant dans  $\mathcal{H}^{\otimes n}$ .

On appellera

- **porte logique quantique**, un dispositif qui réalise une opération unitaire fixe sur un qubit donné, pendant une période de temps donnée ;
- **réseau ou circuit quantique**, un dispositif constitué de portes logiques quantiques dont les séquences de calculs sont synchronisées dans le temps.

- La **taille du circuit** est le nombre de portes logiques quantiques qu'il contient.
- La **largeur du circuit** est le nombre de fils qu'il contient.

Si  $f : \{0,1\}^n \mapsto \{0,1\}^m$  est calculable par un circuit réversible de  $p$  portes et de largeur  $w$  alors, il est calculable **proprement** par un circuit réversible de  $2p + m$  portes et de largeur  $w + m$ .

## 1.3 Portes single-qubit

Les opérations sur un single-qubit (1-qubit) sont décrites par des matrices unitaires  $2 \times 2$ . Les plus utilisées sont les matrices de Pauli,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , la porte de Walsh-Hadamard  $W$  et la porte Phase-Shift.

### 1.3.1 Portes rotations de la sphère de Bloch et de Pauli

Les rotations de la sphère de Bloch autour d'un axe arbitraire  $\hat{\mathbf{u}}$ , sont une classe importante de transformations unitaires :

$$R_{\hat{\mathbf{u}}}(\delta) = e^{-i\frac{\delta}{2}(\hat{\mathbf{u}} \cdot \boldsymbol{\sigma})} = \mathbb{I} \cos \frac{\delta}{2} - (\hat{\mathbf{u}} \cdot \boldsymbol{\sigma}) i \sin \frac{\delta}{2}. \quad (1.3.1)$$

$$|k\rangle \xrightarrow{R_{\hat{\mathbf{u}}}(\delta)} R_{\hat{\mathbf{u}}}(\delta)|k\rangle$$

Les **portes de Pauli**  $X_i$  sont des opérations de rotations d'angle  $\delta = \pi$  autour des axes  $0x_i$  au facteur de phase global près

$$X_i = e^{i\frac{\pi}{2}} R_{x_i}(\pi). \quad (1.3.2)$$

Les portes ou matrices de rotations vérifient les propriétés suivantes pour  $i, j \in \{1, 2, 3\}, i \neq j$  :

1. **Conjugué hermitien.** Puisque les  $X_j$  sont hermitiens

$$R_i^\dagger(\theta) = R_i(-\theta) = X_j R_i(\theta) X_j, \quad R_i(\theta) = X_j R_i^\dagger(\theta) X_j, \quad (1.3.3)$$

2. **Additivité.**

$$R_i(\theta_1) R_i(\theta_2) = R_i(\theta_1 + \theta_2). \quad (1.3.4)$$

3. **Racine n-ième ou racine de Pauli.**

$$\sqrt[n]{X_i} = e^{i\frac{\pi}{2n}} R_i\left(\frac{\pi}{n}\right), \quad \sqrt[n]{X_i}^\dagger = e^{-i\frac{\pi}{2n}} R_i^\dagger\left(\frac{\pi}{n}\right). \quad (1.3.5)$$

En vertu de (1.3.3),

$$\sqrt[n]{X_i} = e^{i\frac{\pi}{2n}} X_j R_i^\dagger\left(\frac{\pi}{n}\right) X_j = e^{i\frac{\pi}{n}} X_j \sqrt[n]{X_i}^\dagger X_j. \quad (1.3.6)$$

De la même façon, on a :

$$\sqrt[n]{X_i}^\dagger = e^{-i\frac{\pi}{n}} X_j \sqrt[n]{X_i} X_j. \quad (1.3.7)$$

Cette propriété permettra de supprimer le contrôle dans une porte CU (voir la [section 1.4](#)).

## 4. Translation.

$$\mathbf{X}_i = \eta_{ij} \mathbf{X}_j \eta_{ij}, \quad (1.3.8a)$$

avec les portes ou matrices de translation

$$\eta_{ij} = \eta_{ji} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{X}_i + \mathbf{X}_j) = e^{i\frac{\pi}{2}} \mathbf{R}_i\left(\frac{\pi}{2}\right) \mathbf{R}_j\left(\frac{\pi}{2}\right) \mathbf{R}_i\left(\frac{\pi}{2}\right), \quad \eta_{ii} = \mathbb{I}. \quad (1.3.8b)$$

1.3.2 Porte de Walsh-Hadamard  $\mathbf{W}$ **Définition 1.3.1 – Porte de Walsh-Hadamard  $\mathbf{W}$** 

La porte de Walsh-Hadamard définie par la matrice

$$\mathbf{W} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad (1.3.9)$$

permet de transformer les états de base  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$  en état superposés<sup>a</sup>,

$$\mathbf{W}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle), \quad \mathbf{W}|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle). \quad (1.3.10)$$

Sous forme compacte, pour  $k = \{0, 1\}$

$$\mathbf{W}|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}((-1)^k |k\rangle + |1-k\rangle). \quad (1.3.11)$$

$$|k\rangle \xrightarrow{\mathbf{W}} \frac{1}{\sqrt{2}}((-1)^k |k\rangle + |1-k\rangle)$$

On peut encore écrire

$$\mathbf{W}|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_y (-1)^{xy} |y\rangle, \quad x, y = \{0, 1\}. \quad (1.3.12)$$

<sup>a</sup>Se rappeler l'action du beam-splitter dans l'interféromètre de Mach-Zehnder.

La porte de Walsh-Hadamard est une opération de rotation d'angle  $\delta = \pi$  autour de l'axe  $\hat{\mathbf{u}}' = (\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}})$ . En effet,

$$\mathbf{W} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{X} + \mathbf{Z}) = e^{i\frac{\pi}{2}} \mathbf{R}_{\mathbf{u}'}(\pi). \quad (1.3.13)$$

Comme  $\mathbf{W}^2 = \mathbb{I}$ , la transformation inverse  $\mathbf{W}^{-1} = \mathbf{W}$ . La forme de la matrice (1.3.9) montre que  $\mathbf{W}$  est Hermitien.

**Remarque 1.3.1 – Porte  $\mathbf{W}$  et interférence quantique.**

L'application de la porte  $\mathbf{W}$  à un 1-qubit arbitraire  $|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$  est un exemple de l'**interférence quantique** qui se manifeste mathématiquement par l'addition des amplitudes de probabilités. En effet,

$$\mathbf{W}|\psi\rangle = \frac{\alpha + \beta}{2}|0\rangle + \frac{\alpha - \beta}{2}|1\rangle. \quad (1.3.14)$$

- La probabilité d'obtenir  $|0\rangle$  après une mesure a augmenté par **interférence constructive** :

$$\alpha \rightarrow \frac{\alpha + \beta}{2} \quad (1.3.15)$$

- La probabilité d'obtenir  $|1\rangle$  après une mesure a diminué par **interférence destructive** :

$$\alpha \rightarrow \frac{\alpha - \beta}{2} \quad (1.3.16)$$

Si par exemple  $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + (-1)^x|1\rangle)$ ,  $x \in \{0, 1\}$ ,

$$|\psi\rangle = \frac{1 + (-1)^x}{2}|0\rangle + \frac{1 - (-1)^x}{2}|1\rangle. \quad (1.3.17)$$

Pour  $x = 0$ , on a

$$\mathbf{W}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)\right) = |0\rangle. \quad (1.3.18)$$

Ainsi, par interférence constructive, la mesure de  $|0\rangle$  est certaine. Alors que par interférence destructive, on a aucune chance de trouver  $|1\rangle$  la mesure.

Le diagramme ci-dessous représente un circuit quantique de taille 3 qui affecte la transformation de Walsh-Hadamard à 3 single-qubits,  $\mathbf{W}^{\otimes 3}|0\rangle|0\rangle|0\rangle = \mathbf{W}|0\rangle \otimes \mathbf{W}|0\rangle \otimes \mathbf{W}|0\rangle$  :

$$|0\rangle^{\otimes 3} \left\{ \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{W}} \\ \boxed{\mathbf{W}} \\ \boxed{\mathbf{W}} \end{array} \right\} \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \right)^{\otimes 3} = \frac{1}{\sqrt{2^3}}(|0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle + |5\rangle + |6\rangle + |7\rangle)$$

Le résultat (*output*) est une superposition de tous les huit entiers, de 0 à 7. Si les 3 single-qubits sont initialement dans un autre état que  $|000\rangle$ , le résultat de leur transformation par Walsh-Hadamard est une superposition de tous les huit entiers, de 0 à 7, mais avec la moitié signée positivement. Par exemple,

$$\mathbf{W}^{\otimes 3}|101\rangle = \frac{1}{2^{3/2}}(|0\rangle - |1\rangle + |2\rangle - |3\rangle + |4\rangle - |5\rangle + |6\rangle - |7\rangle) \quad (1.3.19)$$

En général, si initialement, on a un registre de taille  $n$  dans un état  $y \in \{0, 1\}^n$ , alors

$$\mathbf{W}^{\otimes n}|y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{x=0}^{2^n-1} (-1)^{yx} |x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{x=0}^{2^n-1} e^{i\pi yx} |x\rangle, \quad (1.3.20)$$

où le produit de  $y = (y_0 y_{n-2} \cdots y_1 y_0)$  et de  $x = (x_{n-1} x_{n-2} \cdots x_1 x_0)$  est fait bit par bit,

$$yx = (y_0 x_{n-1} + y_{n-2} x_{n-2} + \cdots + y_1 x_1 + y_0 x_0). \quad (1.3.21)$$

Si l'on prend  $|0_m\rangle$  comme état initial du registre de résultats, alors

$$\mathbf{U}|x \otimes 0_m\rangle = |x \otimes f(x)\rangle. \quad (1.3.22)$$

Si on applique  $W$  sur le registre de données dans l'état  $|0_n\rangle$  avant  $U$ , le vecteur d'état dans l'état final sera par linéarité

$$|\psi_{fin}\rangle = U[(W|0_n\rangle) \otimes |0_m\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{x=0}^{2^n-1} |x\rangle \otimes f(x). \quad (1.3.23)$$

Ce vecteur contient en principe  $2^n$  valeurs de la fonction  $f(x)$  obtenu en une seule action de  $U$ . Par exemple, si  $n = 100$ , il contient  $\sim 30$  valeurs de  $f(x)$  : c'est le miracle du **parallélisme quantique**. Mais une mesure sur  $|\psi_{fin}\rangle$  ne donnera qu'une et une seule de ces valeurs. Cependant, on peut extraire des informations utiles sur des relations entre valeurs de  $f(x)$  pour un ensemble de valeurs de  $x$  différentes, mais bien sûr au prix de la perte de ces valeurs individuelles, alors qu'un ordinateur classique devrait évaluer  $f(x)$   $2^n$  fois pour obtenir la même information. *C'est là l'origine de l'accélération exponentielle d'un calcul quantique pour la résolution de certains problèmes.*

### 1.3.3 Porte Phase-Shift

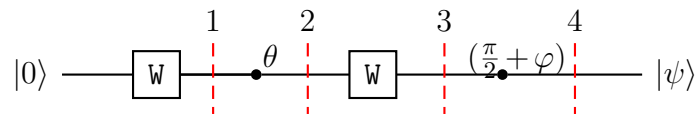
#### Définition 1.3.2 – Porte Phase-Shift

La porte *Phase-Shift* définie par

$$P(\delta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix}, \quad (1.3.24) \quad |k\rangle \xrightarrow{\delta} e^{ik\delta} |k\rangle$$

laisse inchangée l'état de base  $|0\rangle$  et change la phase globale de l'état  $|1\rangle$  en  $e^{i\delta}|1\rangle$ . C'est au facteur global  $e^{-i\delta/2}$  près l'expression donnée par (1.3.1). Se rappeler l'action d'une lame-retard dans l'interféromètre de Mach-Zehnder.

La porte  $W$  et la porte  $P(\delta)$  peuvent être combinées pour construire le circuit à 4 portes



qui génère, au facteur de phase globale  $e^{i\frac{\theta}{2}}$  près, le single-qubit générique

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle. \quad (1.3.25)$$

Ce circuit quantique s'écrit vectoriellement sous la forme

$$\underbrace{P\left(\frac{\pi}{2} + \varphi\right)}_4 \underbrace{W}_3 \underbrace{P(\theta)}_2 \underbrace{W|0\rangle}_1 = e^{i\frac{\theta}{2}} \left( \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle \right). \quad (1.3.26)$$

Il est à noter que le diagramme se lit de gauche à droite alors que le produit d'opérateurs se lit de droite à gauche.

La porte  $W$  et la porte  $P(\delta)$  suffisent pour construire **toute** opération unitaire sur un single-qubit.

Et d'une manière générale, ces deux portes peuvent être utilisées pour transformer l'état initial  $|0_1\rangle|0_2\rangle\ldots|0_n\rangle$  d'un registre de  $n$  qubits en n'importe quel état de type  $|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle\ldots|\psi_n\rangle$ , où  $|\psi_i\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ . Ce sont ces états  $n$ -qubits qu'on appelle **états produit tensoriel ou état séparables**.

Le [tableau 1.3.1](#) présente les portes unitaires single-qubit les plus usuelles.

Porte	Diagramme	Matrice dans $\{ 0\rangle,  1\rangle\}$
Pauli X	$ k\rangle \xrightarrow{\boxed{X}}  1-k\rangle$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
Pauli Y	$ k\rangle \xrightarrow{\boxed{Y}} i(-1)^k 1-k\rangle$	$\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$
Pauli Z	$ k\rangle \xrightarrow{\boxed{Z}} (-1)^k k\rangle$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
Walsh-Hadamard W	$ k\rangle \xrightarrow{\boxed{W}} \frac{1}{\sqrt{2}}[(-1)^k k\rangle +  1-k\rangle]$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$
Phase-Shift	$ k\rangle \xrightarrow{\delta} e^{ik\delta} k\rangle$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix}$
Phase	$ k\rangle \xrightarrow{\boxed{S}} (i)^k k\rangle$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$
$\frac{\pi}{8}$	$ k\rangle \xrightarrow{\boxed{T}} e^{ik\pi/4} k\rangle$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{pmatrix}$
square root NOT	$ k\rangle \xrightarrow{\boxed{\sqrt{X}}} \frac{1+i}{2}[ k\rangle - i 1-k\rangle]$	$\frac{1+i}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{pmatrix}$

**Tableau 1.3.1** – Représentation symbolique et matricielle des portes unitaires les plus usuelles<sup>3</sup>.

## 1.4 Portes de contrôle et génération de l'intrication

En général, un registre de largeur  $m > 1$  peut être préparé dans des **états intriqués ou non séparables**. On rappelle que, par exemple pour  $m = 2$ , l'état

$$\alpha|00\rangle + \beta|01\rangle = |0\rangle \otimes (\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle), \quad (1.4.1)$$

est séparable en  $|\psi_1\rangle = |0\rangle$  et  $|\psi_2\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ . Par contre, l'état

$$\alpha|00\rangle + \beta|11\rangle \neq |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle, \quad (1.4.2)$$

est intriqué ( $\alpha, \beta \neq 0$ ).

<sup>3</sup>On notera que  $T = P(\pi/4) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{pmatrix} = e^{i\pi/8} \begin{pmatrix} e^{-i\pi/8} & 0 \\ 0 & e^{i\pi/8} \end{pmatrix} = \sqrt[4]{Z}$  et que  $S = P(\pi/2) = T^2$ .



### 1.4.1 Porte Controlled-U ou CU

Afin d'intriquer au moins deux qubits, il nous faut étendre notre répertoire de portes logiques quantiques aux portes logiques 2-qubits qui réalise une dynamique conditionnelle. Ces portes sont des **portes de contrôle**  $U$  qui traduisent quantiquement `if ( x ) then y := Ux` par

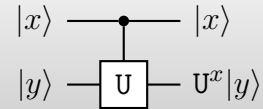
$$|x\rangle|y\rangle \mapsto |x\rangle U^x |y\rangle, \quad (1.4.3)$$

qui correspond, pour  $x, y \in \{0, 1\}$ , à

$$|0\rangle|0\rangle \rightarrow |0\rangle|0\rangle \quad |0\rangle|1\rangle \rightarrow |0\rangle|1\rangle \quad |1\rangle|0\rangle \rightarrow |1\rangle U|0\rangle \quad |1\rangle|1\rangle \rightarrow |1\rangle U|1\rangle \quad (1.4.4)$$

Usuellement, on l'appelle porte **Controlled-U** ou **CU** et on la représente sous formes de décomposition spectrale et matricielle, dans la base  $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$ , où  $\mathbb{I}$ ,  $\mathbb{O}$  et  $U$  sont des matrices  $2 \times 2$ , par

$$CU = |0\rangle\langle 0| \otimes \mathbb{I} + |1\rangle\langle 1| \otimes U = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & U \end{pmatrix} \quad (1.4.5)$$



Le premier bit  $|x\rangle$  agit comme **contrôle** et sa valeur reste inchangée à la sortie. Le second bit  $|y\rangle$  est appelé **cible**. Sur le diagramme, le contrôle est représenté le point noir.

Une porte CU applique

- la transformation identité  $\mathbb{I}$  au bit cible lorsque le bit de contrôle est dans l'état  $|0\rangle$  ;
- la transformation  $U$  au bit cible lorsque le bit de contrôle est dans l'état  $|1\rangle$ .

Puisque pour  $x \in \{0, 1\}$ ,  $U^{2x} = \mathbb{I}$  et les **opérateurs CU sont unitaires**.

Pour une transformation unitaire quelconque  $U: (x, y) \rightarrow (x, y \oplus f(x))$ , on a

$$|\psi\rangle = CU(\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle)|0\rangle = \alpha|0f(0)\rangle + \beta|1f(1)\rangle, \quad (1.4.6)$$

qui contient **à la fois** l'information sur  $f(0)$  et sur  $f(1)$ .

### 1.4.2 Porte CNOT

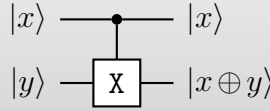
#### Définition 1.4.1 – Porte CNOT

*CNOT ou CX est la plus populaire des portes CU. Elle qui opère la transformation suivante*

$$CX = |0\rangle\langle 0| \otimes \mathbb{I} + |1\rangle\langle 1| \otimes X = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & X \end{pmatrix} = \left( \begin{array}{cc|cc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{array} \right), \quad (1.4.7)$$

*qui inverse le bit cible  $|y\rangle$  lorsque le bit de contrôle  $|x\rangle$  est dans l'état  $|1\rangle$ . Ceci se résume par*

$$\mathbf{CX}|x\rangle|y\rangle = |x\rangle|x \oplus y\rangle. \quad (1.4.8)$$



$x$	$y$	$x$	$x \oplus y$
0	0	0	0
0	1	0	1
1	0	1	1
1	1	1	0

On note sur la table de vérité que lorsque la cible est dans l'état  $|0\rangle$ , la porte  $\mathbf{CX}$  devient la porte  $\mathbf{COPY}$  (clonage de  $|x\rangle$ ) :

$$|x\rangle|0\rangle \mapsto |x\rangle|x\rangle, \quad x \in \{0, 1\}. \quad (1.4.9)$$

Par conséquent,

$$\mathbf{CX}(\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle)|0\rangle = \alpha|00\rangle + \beta|11\rangle, \quad (1.4.10)$$

qui est non factorisable pour  $\alpha, \beta \neq 0$ . **Donc, la porte  $\mathbf{CNOT}$  génère des états intriqués.**

### Théorème 1.4.1

Toute opération unitaire sur  $\mathcal{H}^{\otimes n}$  peut se décomposer en produit d'opérations unitaires single qubit (1-qubit) et de  $\mathbf{CNOT}$ .

#### 1.4.2.1 Notation abrégée des opérateurs dans un registre à n-qubits

Nous utiliserons une notation abrégée pour exprimer les opérateurs agissant sur un ou plusieurs qubits d'un registre à n-qubits.

- Si  $U$  agit sur  $\mathcal{H}^{\otimes n}$ , alors  $U_{[i]} = \mathbb{I}^{\otimes(i-1)} \otimes U \otimes \mathbb{I}^{\otimes(n-i)}$ .
- Si  $U$  agit sur  $\mathcal{H}^{\otimes 2} \otimes \mathcal{H}^{\otimes 2}$  alors  $U_{[i,j]}$  agit dans l'ordre sur les qubits  $i$  et  $j$  sans toucher les autres qubits.

Par exemple,

$$\mathbf{CX}_{[12]}|xy\rangle = \mathbf{CX}|xy\rangle = |x\rangle|x \oplus y\rangle, \quad \mathbf{CX}_{[21]}|xy\rangle = |x \oplus y\rangle|y\rangle. \quad (1.4.11)$$

Cette définition peut se généraliser à un nombre arbitraire de qubits.

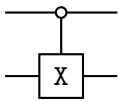
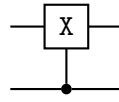
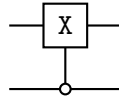
#### 1.4.2.2 $\mathbf{CNOT}$ généralisée

Il est possible de définir une porte  $\mathbf{CNOT}$  généralisée, dépendante du fait que

- le bit de contrôle est le premier ou le second qubit,
- ou encore que la porte agit trivialement<sup>4</sup> quand le bit de contrôle est  $|0\rangle$  ou  $|1\rangle$ .

Ainsi, les trois autres matrices  $\mathbf{CNOT}$ , leurs formes vectorielles, représentations symboliques et actions sont :

<sup>4</sup>L'action de la porte se réduit à l'identité.

$CX_{[12]}^- =  0\rangle\langle 0  \otimes X +  1\rangle\langle 1  \otimes \mathbb{I}$	$CX_{[21]} = X \otimes  1\rangle\langle 1  + \mathbb{I} \otimes  0\rangle\langle 0 $	$CX_{[21]}^- = \mathbb{I} \otimes  1\rangle\langle 1  + X \otimes  0\rangle\langle 0 $
$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
		
$CX_{[12]}^-$ inverse le 2e qubit lorsque le 1er est dans l'état $ 0\rangle$	$CX_{[21]}$ inverse le 1er qubit lorsque le 2e est dans l'état $ 1\rangle$	$CX_{[21]}^{-1}$ inverse le 1er qubit lorsque le 2e est dans l'état $ 0\rangle$

Il est à noter que le qubit de contrôle est symboliquement représenté par un cercle plein si le qubit cible est inversé lorsque le contrôle est  $|1\rangle$ , un cercle vide si le qubit cible est inversé lorsque le contrôle est  $|0\rangle$  (opération de contrôle négatif).

### 1.4.2.3 Quelques propriétés des portes CU généralisées

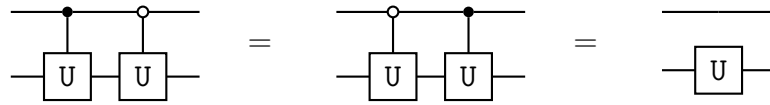
1. Les opérations contrôlées adjacentes avec le même contrôle conservent matricielle :



2. Les portes avec des polarités de contrôle opposées commute :

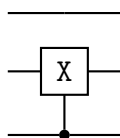


3. Si la même opération cible est contrôlée avec les deux polarités, l'opération cible n'a pas besoin d'être contrôlée :

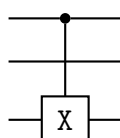


Les exemples ci-dessus montrent comment générer des représentations matricielles des portes CNOT implémentées dans QuTiP, dans leurs exigences minimales de qubit. Si les mêmes portes doivent être représentées dans un registre de qubit de taille N, l'argument optionnel de clé N peut être spécifié lors de l'appel de la fonction `qutip.gate`. Par exemple, pour générer la matrice de la porte CNOT pour un registre N=3 bits :

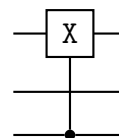
$CX_{[32]}(N=3)$



$CX_{[13]}(N=3)$

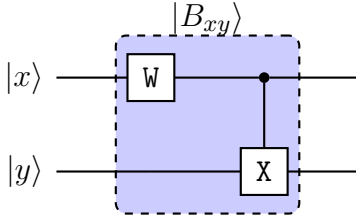


$CX_{[31]}(N=3)$



### 1.4.3 Génération des états de Bell

Le circuit suivant permet de générer les états intriqués de Bell



$$\begin{aligned} |B_{xy}\rangle &= \text{CX}(\text{W} \otimes \mathbb{I})|xy\rangle \quad x, y \in \{0, 1\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|0y\rangle + (-1)^x |1(1-y)\rangle) \end{aligned}$$

Ainsi,

$$|00\rangle \rightarrow |B_{00}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle) \quad |10\rangle \rightarrow |B_{10}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |11\rangle) \quad (1.4.12a)$$

$$|01\rangle \rightarrow |B_{01}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |10\rangle) \quad |11\rangle \rightarrow |B_{11}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle - |10\rangle) \quad (1.4.12b)$$

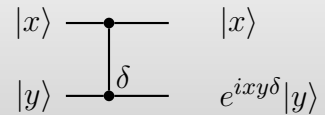
On note que cette transformation peut être inversée simplement en exécutant le circuit de la droite vers la gauche, puisque les portes CNOT et de Walsh-Hadamard sont inversibles. Par conséquent, tout état de la base de Bell est transformé en état factorisable. Et il est donc possible, via une mesure standard dans la base de calcul, d'établir laquelle des quatre états de base de Bell était présente au début.

### 1.4.4 Porte Controlled Phase-Shift

#### Définition 1.4.2 – Porte Controlled Phase-Shift

La deuxième porte CU usuelle est la porte *Controlled Phase-Shift* définie, dans la base  $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$ , par

$$\text{CPS}(\delta) = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & P(\delta) \end{pmatrix} = \left( \begin{array}{cc|cc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\delta} \end{array} \right) \quad (1.4.13)$$



Elle applique la phase globale  $e^{i\delta}$  lorsque le qubit de contrôle  $|y\rangle$  est dans l'état  $|1\rangle$ ,  $\text{CPS}|11\rangle = e^{i\delta}|11\rangle$ . La porte *Controlled Phase-Shift* n'a pas d'analogue classique.

#### Remarque 1.4.1

La porte CZ ou CSIGN est définie par  $\text{CPS}(\pi) = \text{CZ}$ , soit

$$\text{CZ} = |0\rangle\langle 0| \otimes \mathbb{I} + |1\rangle\langle 1| \otimes Z = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & Z \end{pmatrix}$$



Cette porte est importante en ce sens qu'elle est plus facile à implémenter que la porte CX.

Comme  $\mathbf{CZ}^{-1} = \mathbf{CZ}$ , l'action de  $\mathbf{CZ}$  ne dépend pas de quel qubit est la cible ou le contrôle. On a les relations de translation suivantes entre  $\mathbf{CX}$  et  $\mathbf{CZ}$

$$\mathbf{CZ} = (\mathbb{I} \otimes \mathbf{W})\mathbf{CX}(\mathbb{I} \otimes \mathbf{W}) \quad \mathbf{CX} = (\mathbb{I} \otimes \mathbf{W})\mathbf{CZ}(\mathbb{I} \otimes \mathbf{W}). \quad (1.4.14)$$

### 1.4.5 Porte SWAP

#### Définition 1.4.3 – Porte SWAP

La porte **SWAP** permute ou intervertit deux qubits et on la représente sous forme matricielle, dans la base  $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$ , par

$$\mathbf{SWAP} = \mathbf{CX}\mathbf{CX}_{[21]}\mathbf{CX} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{c} |x\rangle \text{---} \times \text{---} |y\rangle \\ |y\rangle \text{---} \times \text{---} |x\rangle \end{array} \equiv \begin{array}{c} |x\rangle \text{---} \boxed{\text{SWAP}} \text{---} |y\rangle \\ |y\rangle \text{---} \boxed{\text{SWAP}} \text{---} |x\rangle \end{array}$$

Par exemple, pour  $|\psi\rangle = (\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle)$  et  $|\phi\rangle = (\delta|0\rangle + \gamma|1\rangle)$  on a

$$\begin{aligned} \mathbf{CX}\mathbf{CX}_{[21]}\mathbf{CX}|\psi\rangle|\phi\rangle &= \mathbf{CX}\mathbf{CX}_{[21]}\mathbf{CX}(\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle)(\delta|0\rangle + \gamma|1\rangle) \\ &= \mathbf{CX}\mathbf{CX}_{[21]}(\alpha\delta|00\rangle + \alpha\gamma|01\rangle + \beta\delta|11\rangle + \beta\gamma|10\rangle) \\ &= \mathbf{CX}(\alpha\delta|00\rangle + \alpha\gamma|11\rangle + \beta\delta|01\rangle + \beta\gamma|10\rangle) \\ &= (\alpha\delta|00\rangle + \alpha\gamma|10\rangle + \beta\delta|01\rangle + \beta\gamma|11\rangle) \\ &= \delta|0\rangle(\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle) + \gamma|1\rangle(\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle) \\ &= |\phi\rangle|\psi\rangle \end{aligned} \quad (1.4.15)$$

Plus que la porte **SWAP**, c'est la porte  $\sqrt{\mathbf{SWAP}}$ , qui effectue la moitié des chemins de deux qubits swap (intersion), qui est intéressante. En effet, elle est universelle de sorte que n'importe quelle porte logique quantique peut être construite à partir de seulement la porte  $\sqrt{\mathbf{SWAP}}$  et des portes 1-qubit.

$$\sqrt{\mathbf{SWAP}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(1+i) & \frac{1}{2}(1-i) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(1-i) & \frac{1}{2}(1+i) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{c} |x\rangle \text{---} \boxed{\sqrt{\mathbf{SWAP}}} \text{---} |y\rangle \\ |y\rangle \text{---} \boxed{\sqrt{\mathbf{SWAP}}} \text{---} |x\rangle \end{array}$$

## 1.5 Portes quantiques universelles

L'intérêt de ces portes universelles est de faciliter l'intégration à partir de portes pré-caractérisées.

Nous savons déjà que n'importe quelle fonction peut être synthétisée à l'aide de :

- porte NAND, constantes 0 et 1 dans le cas classique,
- porte CNOT, portes single-qubit ( $W, P(\delta)$ ) dans le cas quantique. On dit que (CNOT,  $W, P(\delta)$ ) forme un ensemble *infini* de portes quantiques universelles.

Il existe cependant d'autres ensembles de portes quantiques universelles.

### 1.5.1 Z-Y décomposition des rotations

#### Théorème 1.5.1 – Z-Y décomposition des rotations

Pour tout opérateur unitaire  $U$  sur  $\mathcal{H}_2$ , il existe  $\alpha, \beta, \delta$  et  $\gamma$  tel que

$$U = e^{i\alpha} R_z(\beta) R_y(\gamma) R_z(\delta). \quad (1.5.1)$$

*Démonstration.* L'opérateur  $U \in \mathcal{H}_2$  est formé par quatre nombres complexes (8 nombres réels). Puisque  $UU^\dagger = \mathbb{I}$  quatre équations doivent être satisfaites. Il reste donc 4 variables libres. Pour que chacune des équations soit satisfaite, on doit avoir

$$\begin{aligned} U &= \begin{pmatrix} e^{i(\alpha-\beta/2-\delta/2)} \cos \frac{\gamma}{2} & -e^{i(\alpha-\beta/2+\delta/2)} \sin \frac{\gamma}{2} \\ e^{i(\alpha+\beta/2-\delta/2)} \sin \frac{\gamma}{2} & e^{i(\alpha+\beta/2+\delta/2)} \cos \frac{\gamma}{2} \end{pmatrix} \\ &= e^{i\alpha} \begin{pmatrix} e^{-i\beta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\beta/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\gamma}{2} & \sin \frac{\gamma}{2} \\ \sin \frac{\gamma}{2} & \cos \frac{\gamma}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\delta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\delta/2} \end{pmatrix} \\ &= e^{i\alpha} R_z(\beta) R_y(\gamma) R_z(\delta). \end{aligned} \quad (1.5.2)$$

□

#### Corollaire 1.5.1

Il existe  $A$ ,  $B$  et  $C$  sur  $\mathcal{H}_2$  unitaires avec  $ABC = \mathbb{I}$  et  $\alpha$  tel que :

$$U = e^{i\alpha} A B X B C. \quad (1.5.3)$$

*Démonstration.* En posant :

$$A = R_z(\beta) R_y\left(\frac{\gamma}{2}\right) \quad B = R_y\left(-\frac{\gamma}{2}\right) R_z\left(-\frac{\delta+\beta}{2}\right) \quad C = R_z\left(\frac{\delta-\beta}{2}\right), \quad (1.5.4)$$

on a

$$\begin{aligned} ABC &= R_z(\beta)R_y\left(\frac{\gamma}{2}\right)R_y\left(-\frac{\gamma}{2}\right)R_z\left(-\frac{\delta+\beta}{2}\right)R_z\left(\frac{\delta-\beta}{2}\right) \\ &= R_z(\beta)R_y(0)R_z\left(\frac{-\beta}{2} + \frac{-\beta}{2}\right) = R_z(0) = \mathbb{I}. \end{aligned} \quad (1.5.5)$$

Puisque  $XX = \mathbb{I}$ ,  $XR_y(\theta)X = R_y(-\theta)$  et  $XR_z(\theta)X = R_z(-\theta)$ , on a

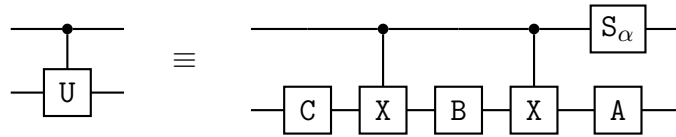
$$\begin{aligned} AXBXC &= AXR_y\left(-\frac{\gamma}{2}\right)R_z\left(-\frac{\delta+\beta}{2}\right)XC \\ &= AXR_y\left(-\frac{\gamma}{2}\right)XXR_z\left(-\frac{\delta+\beta}{2}\right)XC \\ &= AR_y\left(\frac{\gamma}{2}\right)R_z\left(\frac{\delta+\beta}{2}\right)C \\ &= R_z(\beta)R_y\left(\frac{\gamma}{2}\right)R_y\left(\frac{\gamma}{2}\right)R_z\left(\frac{\delta+\beta}{2}\right)R_z\left(\frac{\delta-\beta}{2}\right) \\ &= R_z(\beta)R_y(\gamma)R_z(\delta) \end{aligned} \quad (1.5.6)$$

et donc

$$e^{i\alpha}AXBXC = e^{i\alpha}R_z(\beta)R_z(\gamma)R_z(\delta) = U. \quad (1.5.7)$$

□

C'est ainsi que toute matrice  $2 \times 2$  unitaire  $U$ , telle que  $U = e^{i\alpha}R_z(\beta)R_z(\gamma)R_z(\delta)$ , peut être simulée par le circuit



On note que

$$U|0y\rangle = ABC|0y\rangle = \mathbb{I}|0y\rangle. \quad (1.5.8)$$

## 1.5.2 Porte CV

### Proposition 1.5.1 – Porte CV

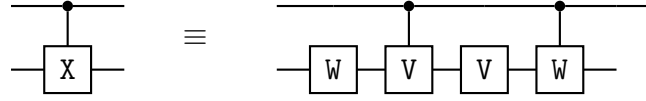
Toute porte quantique qui peut intriquer deux qubits peut être utilisée comme porte quantique universelle. Mathématiquement, un choix élégant consiste en une paire de portes de Walsh-Hadamard et des portes CV, où

$$V = \sqrt{X} = \frac{1-i}{2}(\mathbb{I} - iX) \text{ ou } V = S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \quad (1.5.9)$$

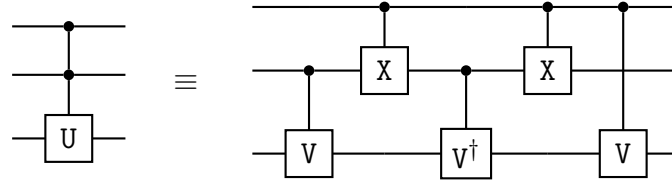
Ces deux portes forment un ensemble fini de portes quantiques universelles. Les circuits quantiques contenant alors un nombre fini des portes W et CV peuvent implémenter toute transformation unitaire sur  $n \geq 2$  qubits.

Lorsqu'on applique quatre fois **CV**, on obtient l'identité, ainsi trois applications consécutives de **CV** donne l'inverse de **CV** ou  $\text{CV}^\dagger$ .

On construit une porte **CNOT** à partir des portes **W** et **CV** de la manière suivante :



On montre que toute matrice  $2 \times 2$  unitaire  $U$ , telle que  $U = V^2$ , peut être simulée par le circuit



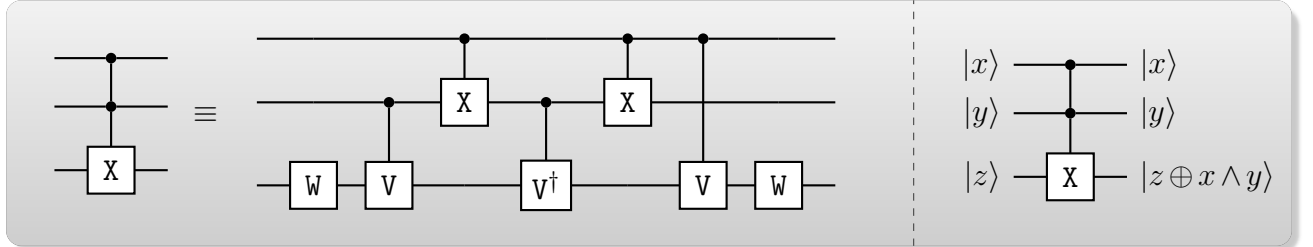
Construction de Sleator-Weinfurter

Il est à noter que

$$\text{CCU}|xyz\rangle = |xy\rangle U^{xy}|z\rangle. \quad (1.5.10)$$

### 1.5.3 Porte de TOFFOLI

Les portes **W** et **CV** permettent aussi de construire une porte fort utile, à trois bits d'entrée et de sortie, appelée de **TOFFOLI** ou porte **Controlled-Controlled-NOT** (**CCNOT**, **C<sup>2</sup>NOT**).



Cette porte, dont les deux bits de contrôle  $x$  et  $y$  restent inchangés alors que le bit cible  $z$  est inversé lorsque les deux bits de contrôle sont à 1, c'est-à-dire  $z' = z \oplus xy$ , est représentée par la table de vérité suivante :

N°	$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z \oplus x \wedge y$
1	0	0	0	0	0	0
2	0	0	1	0	0	1
3	0	1	0	0	1	0
4	0	1	1	0	1	1
5	1	0	0	1	0	0
6	1	0	1	1	0	1
7	1	1	0	1	1	1
8	1	1	1	1	1	0



La porte **CCNOT** nous donne la connectivité logique nécessaire à l'arithmétique.

- Lorsque le qubit cible  $|z\rangle$  est dans l'état  $|0\rangle$  (lignes 1, 3, 5, 7), la porte de **CCNOT** effectue l'opération **AND**

$$\text{CCNOT}|x\rangle|y\rangle|0\rangle = |x\rangle|y\rangle|x \wedge y\rangle. \quad (1.5.11)$$

- Lorsque le qubit cible  $|z\rangle$  est dans l'état  $|1\rangle$  (lignes 2, 4, 6, 7), la porte de **CCNOT** effectue l'opération **NAND**

$$\text{CCNOT}|x\rangle|y\rangle|1\rangle = |x\rangle|y\rangle|x \bar{\wedge} y\rangle. \quad (1.5.12)$$

- Lorsque le premier qubit de contrôle  $|x\rangle$  est dans l'état  $|1\rangle$  (lignes 5-8), la porte de **CCNOT** effectue l'opération **CNOT**

$$\text{CCNOT}|1\rangle|y\rangle|z\rangle = |1\rangle|y\rangle|z \oplus y\rangle. \quad (1.5.13)$$

- Lorsque le premier qubit de contrôle  $|x\rangle$  est dans l'état  $|1\rangle$  et le qubit cible  $|z\rangle$  est dans l'état  $|0\rangle$  (lignes 5 et 7), la porte de **CCNOT** effectue l'opération **COPY**

$$\text{CCNOT}|1\rangle|y\rangle|0\rangle = |1\rangle|y\rangle|y\rangle. \quad (1.5.14)$$

Ainsi donc, avec la porte de **CCNOT**, on peut reproduire de façon réversible tous les circuits logiques classiques.

La porte de **CCNOT** est une porte universelle pour toutes les opérations réversibles de la logique booléenne.

De ce qui précède, il apparaît que les portes logiques irréversibles comme **AND** et **OR** peuvent être transformées en portes réversibles. Cependant, le prix à payer est la production d'un bit ou de plusieurs **bits résiduels** qui ne peuvent être réutilisés pour le calcul. Ils sont plutôt utiles pour le stockage de l'information à des fins de réversibilité. Par exemple, lorsque dans la porte **CCNOT**  $z = 1$ , on a  $z' = x \bar{\wedge} y$  et deux bits résiduels,  $x' = x$  et  $y' = y$ . On peut penser que de l'énergie est nécessaire pour effacer ces résiduels et annuler l'effet avantageux de la réversibilité. Ce n'est point le cas puisque d'après Bennett, on peut effectuer le calcul ou l'opération voulue, imprimer le résultat et ensuite faire l'opération inverse, en utilisant à nouveau les portes logiques, afin de retrouver l'état initial du calculateur. Conséquemment, les bits résiduels reviennent à leur état initial sans dépense d'énergie.

## 1.5.4 Résumé

On retient que :

- Pour toute rotation  $U$  à un qubit, l'opération **CU** peut être décomposée en portes single-qubit et une porte **CNOT** ;
- La porte **CCNOT** peut être implémentée en utilisant les portes **CNOT** et de Walsh-Hadamard ;
- Toute porte  $C^k$ -U,  $k > 2$ , peut être décomposée en portes de **CCNOT** et en portes **CU** ;
- Une opération unitaire générique  $U^{(n)}$  agissant dans l'espace  $\mathcal{H}^{\otimes n}$  peut être décomposée au moyen des portes  $C^k$ -U.

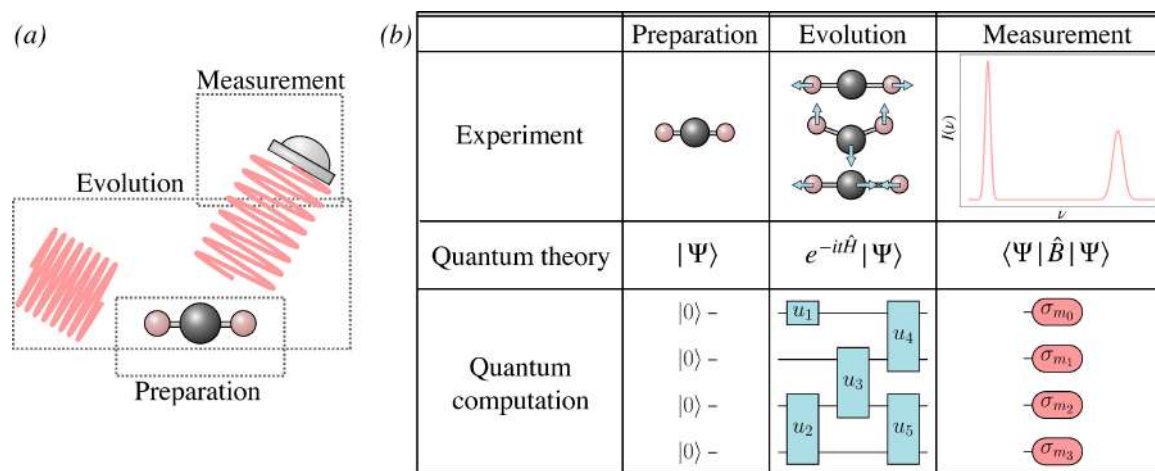
De façon réductrice, on peut dire qu'il suffit de savoir réaliser les rotations single-qubits et des **CNOT** pour fabriquer le calculateur quantique !

Mais pourquoi donc est-ce si difficile ? Parce que

- Il faut pouvoir agir sur chaque qubit séparément des autres ;
- Il faut pouvoir intriquer n'importe quelle paire de qubits ;
- Chaque opération doit être très précise ;
- Le calcul doit être effectué rapidement (*décohérence*).

## Chapitre 2

### Simulations informatiques en chimie



**Figure 2.0.1** – (a) Représentation schématique d’une expérience de spectroscopie infrarouge sur la molécule de dioxyde de carbone. (b) Phases analogues de l’expérience (rangée du haut), de la théorie quantique (rangée du milieu) et des simulations quantiques (rangée du bas).

## 2.1 Modes d’extraction de l’information d’une molécule

### 2.1.1 Investigations spectroscopiques

Notre compréhension des propriétés des systèmes moléculaires provient souvent d’expériences. Une classe importante d’expériences est représentée par les investigations spectroscopiques, esquissées sur la figure 2.0.1(a). Dans les investigations spectroscopiques, un rayonnement électromagnétique est appliqué à une molécule et la diffusion ou l’absorption du rayonnement est mesurée. Ces techniques expérimentales sondent différents aspects de la structure des molécules en observant leur réponse aux champs électromagnétiques appliqués. Par exemple,

- les rayonnements infrarouge et visible-ultraviolet sont utilisés pour sonder respectivement les excitations ro-vibrationnelles et électroniques ;
- la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire pour effectuer l’identification et les concentrations *in situ* des produits chimiques cibles dans des mélanges complexes ;
- l’optique linéaire et non linéaire pour sonder la polarisation des molécules en présence de champs électriques externes.

### 2.1.2 Chimie des mécanismes réactionnels

Les investigations spectroscopiques ne sont pas les seuls types d'expériences réalisées pour comprendre les systèmes moléculaires. Une autre classe importante d'expériences est représentée par les mesures de vitesse de réaction chimique, dans lesquelles des réactifs sont préparés dans des conditions expérimentales appropriées, et des indicateurs de compositions chimiques, tels que la conductivité électrique, sont mesurés en fonction du temps, pour révéler l'évolution de la quantité de réactifs dans le système. De tels processus chimiques peuvent être très compliqués à modéliser, car l'obtention de constantes de vitesse précises implique la description d'un équilibre délicat de phénomènes concurrents au niveau moléculaire. Celles-ci incluent la description des conformères dans le  $k_B T$  du conformère d'énergie la plus basse, les effets de la solvation, de la température et de la pression, pour n'en citer que quelques uns. Même dans l'**approximation de Born-Oppenheimer** (voir la sous-section 3.1.2) à zéro Kelvin, cela se traduit par un nombre potentiellement très élevé d'intermédiaires et de voies de réaction, comme dans les voies catalytiques et métaboliques.

### 2.1.3 Synoptique de l'extraction de l'information d'une molécule

Bien que les expériences diffèrent les unes des autres en raison d'un grand nombre d'aspects techniques d'une importance cruciale, un thème récurrent peut être reconnu, qui est représenté schématiquement sur la figure 2.0.1(a) et dans la première rangée de la figure 2.0.1(b) :

1. un échantillon chimique est préparé dans un état quantique approprié, souvent à l'équilibre thermique à une température finie  $k_B T$  ;
2. il est ensuite couplé à une sonde externe, comme un champ externe classique, ou un faisceau de particules quantiques incidentes, ou un changement dans un environnement chimique ou physique, où il évolue sous l'action d'une telle perturbation externe ;
3. et est ensuite mesuré.

### 2.1.4 Synoptique de l'extraction de l'information en théorie quantique

La structure esquissée dans la figure 2.0.1 se retrouve non seulement dans les expériences, mais aussi dans la théorie quantique :

1. une préparation initiale est décrite par des fonctions d'état ou des opérateurs statistiques dans un espace de Hilbert ;
2. le couplage à une sonde par une transformation unitaire ou une opération quantique générale ;
3. et une mesure finale par un opérateur Hermitien ou une mesure à valeur d'opérateur plus générale.

## 2.1.5 Extraction en l'information calcul quantique

La même structure informe les calculs quantiques, qui peuvent ainsi être utilisés pour simuler les propriétés d'un système quantique. La relation entre les phases d'une expérience, les postulats de la physique quantique et la structure d'un calcul quantique fournit un cadre de haut niveau utile pour reconnaître le but et les limites du calcul quantique.

*L'un des objectifs des simulations informatiques en chimie est d'expliquer et de prédire le résultat d'expériences menées en laboratoire.* Au cours des dernières décennies, la théorie de la structure électronique moléculaire s'est développée à un stade où les praticiens de la chimie computationnelle peuvent travailler aux côtés de collaborateurs expérimentaux pour interpréter les résultats expérimentaux et travailler en équipe pour concevoir de nouveaux systèmes moléculaires. Malgré ces progrès, la structure électronique des molécules et des matériaux présente encore de nombreux aspects mystérieux, et les développements méthodologiques vers une plus grande précision, un pouvoir prédictif et l'accès à des systèmes plus vastes sont à ce jour des activités de recherche très étudiées.

Dans les années 1980, les travaux fondateurs de plusieurs scientifiques ont conduit à la conception de dispositifs informatiques innovants, désormais appelés calculateurs quantiques numériques (ou universels). À ce stade, il convient de noter que le terme *classique* fait référence aux calculateurs conventionnels (et non quantiques). Cela n'implique en aucun cas que le *classique* est une époque révolue, et en fait, comme discuté dans le reste de ce Cours, le meilleur des calculs sera probablement basé sur une approche hybride, où les coprocesseurs classiques et quantiques sont utilisés en synergie.

## 2.1.6 Qu'est-ce qu'un simulateur quantique

Dans le contexte de la chimie, les calculateurs quantiques numériques sont utilisés comme simulateurs quantiques numériques.

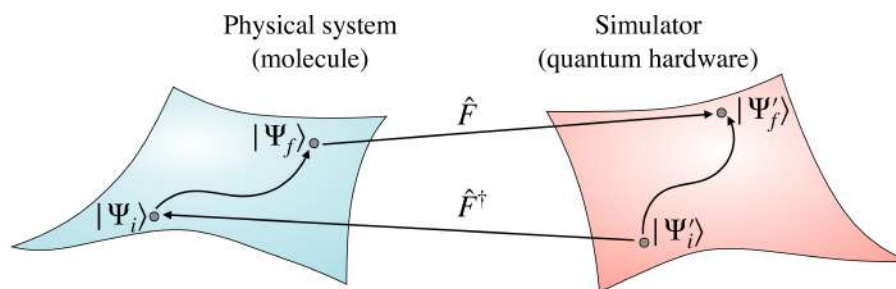
### Définition 2.1.1 – Simulateur quantique

Par le terme **simulateur quantique**, on désigne un système quantique contrôlable utilisé pour simuler le comportement d'un autre système quantique. Un **simulateur quantique numérique (ou universel)** est un simulateur quantique qui peut être programmé pour exécuter n'importe quelle transformation unitaire.

Le terme *simulateur* peut être source de confusion.

- La littérature de l'informatique quantique appelle un *calculateur classique* émulant le comportement d'un système quantique, un simulateur.
- En science de l'information quantique, le terme fait référence à un système quantique réel (par exemple, un circuit électrique avec des éléments supraconducteurs ou un réseau d'ions confinés et suspendus dans l'espace libre utilisant des champs électromagnétiques) permettant d'exécuter un algorithme et de simuler le comportement d'un autre système quantique (par exemple une molécule).

Nous utiliserons cette dernière définition dans ce Cours.



**Figure 2.1.1** — Représentation schématique d'un simulateur quantique. Une correspondance biunivoque  $F$  relie les états et opérations d'un système physique (gauche, variété bleu clair) avec les états et opérations d'un système quantique contrôlable (droite, variété rouge clair) qui sert de simulateur pour le comportement du système physique d'intérêt.

L'idée de base de la simulation quantique est représentée schématiquement sur la figure 2.1.1. Nous exigeons que les fonctions d'état dans l'espace de Hilbert du système étudié et le simulateur puissent être connectés par une correspondance biunivoque  $F$ . Le simulateur peut alors être initialisé dans un état  $|\Psi'_i\rangle$ , correspondant à une préparation initiale  $|\Psi_i\rangle$  du système étudié. Le simulateur peut être manipulé avec une opération quantique, telle qu'une transformation unitaire  $U$ , pour atteindre un état final  $|\Psi'_f\rangle$ , correspondant à un état  $|\Psi_f\rangle$  du système sous étude. La fonction d'état  $|\Psi'_f\rangle$  doit être mesurée, pour extraire des informations sur l'état  $|\Psi_f\rangle$ .

Il est important de souligner que tous les problèmes de calculs ne peuvent pas être accélérés sous un modèle de calculs basé sur des transformations unitaires et des mesures quantiques. Ainsi, il faut soigneusement identifier les domaines où l'utilisation des simulateurs quantiques peuvent être d'une réelle pertinence. Par exemple, l'hypothèse de la contrôlabilité des simulateurs quantiques est cruciale pour l'utilisation réelle de ces dispositifs afin de résoudre un problème de calcul. Les principaux facteurs affectant les performances du matériel quantique sont :

1. le nombre limité de qubits pouvant être utilisés pour un problème chimique donné ;
2. le nombre limité de qubits, la connectivité ;
3. les différents phénomènes de décohérence qui limitent le nombre d'opérations quantiques pouvant être réalisé.

De même, il faut souligner ici l'importance des étapes **de préparation, de transformation et de mesure**, car le succès d'une simulation quantique dépend de la capacité à effectuer efficacement certaines opérations sur le simulateur quantique, ainsi que pour en extraire des informations utiles. La difficulté inhérente aux problèmes de calculs est généralement formalisée en termes de ressources requises par différents modèles de calculs pour résoudre un problème donné. Pour les calculateurs quantiques numériques, une telle formalisation est réalisée par la théorie de la complexité computationnelle quantique, qui identifie la classe de problèmes auxquels s'attaque naturellement un simulateur quantique numérique. Cela nécessite à son tour d'introduire le modèle d'un calculateur quantique numérique et des opérations qui peuvent être exécuté dessus, ce qui est le but de la Section suivante.

## 2.2 Calculateurs quantiques numériques

Le concept de calculateur quantique peut être représenté par plusieurs modèles équivalents, chacun correspondant à une approche spécifique du problème d'exécution du calcul sur un dispositif basé sur la physique quantique. Ces modèles incluent les machines de Turing quantiques, les circuits quantiques paramétriques, les machines à marches aléatoires. Dans ce Cours, nous ne nous intéressons que ce qui est sans doute le modèle de calcul quantique le plus largement utilisé, le modèle de **circuits quantiques paramétriques**.

### Circuit quantique paramétré

Ce modèle est basé sur la notion de **qubit**, qui est un système physique dont les états sont décrits par des vecteurs unitaires dans un espace de Hilbert bidimensionnel  $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$ . Un système de  $n$  qubits, aussi appelé **registre** de  $n$ -qubits, a des états décrits par des vecteurs unitaires dans l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_n = \mathcal{H}^{\otimes n}$ . Une base orthonormée de l'espace de Hilbert  $\mathcal{H}_n$  est donnée par les vecteurs suivants, appelés **états de base de calcul**,

$$|z\rangle = \bigotimes_{\ell=0}^{n-1} |z_\ell\rangle = |z_{n-1} \dots z_0\rangle = |z\rangle, \quad \mathbf{z} \in \{0,1\}^n, \quad z = \sum_{\ell=0}^{n-1} z_\ell 2^\ell \in \{0 \dots 2^n - 1\}. \quad (2.2.1)$$

À partir d'un registre de  $n$ -qubits préparés dans l'état  $|0\rangle \in \mathcal{H}_n$ , un état générique  $n$ -qubit  $|\Psi\rangle$  peut être préparé en appliquant des transformations unitaires mono- et multi-qubit, ou **portes**. Des exemples de portes à un seul qubit et à deux qubits sont répertoriés dans le tableau 2.2.1.

### 2.2.1 Opérations et portes quantiques

Name	Symbol	Matrix	Name	Symbol	Matrix	Name	Symbol	Matrix
X rotation		$\begin{bmatrix} \cos(\theta) & -i \sin(\theta) \\ -i \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix}$	Y rotation		$\begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix}$	Z rotation		$\begin{bmatrix} e^{-i\theta} & 0 \\ 0 & e^{i\theta} \end{bmatrix}$
Pauli X		$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	Pauli Y		$\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$	Pauli Z		$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$
Hadamard		$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$	S gate		$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix}$	T gate		$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{bmatrix}$
Z measurement		$p(z) =  \langle z   \Psi \rangle ^2$	General measurement		$p(k) =  \langle \varphi_k   \Psi \rangle ^2$	Post-selection		$k = k_0$
CNOT		$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	Controlled-U		$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & u_{00} & 0 & u_{10} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & u_{10} & 0 & u_{11} \end{bmatrix}$	SWAP		$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Tableau 2.2.1 – Exemples de portes quantiques et d'éléments de circuit.

Dans le calcul quantique, un rôle particulièrement important est joué par les **opérateurs de Pauli**, définis comme

$$\sigma_{\mathbf{m}} = \sigma_{m_{n-1}} \otimes \dots \otimes \sigma_{m_0}, \quad \sigma_m \in \{\mathbb{I}, X, Y, Z\}, \quad (2.2.2)$$

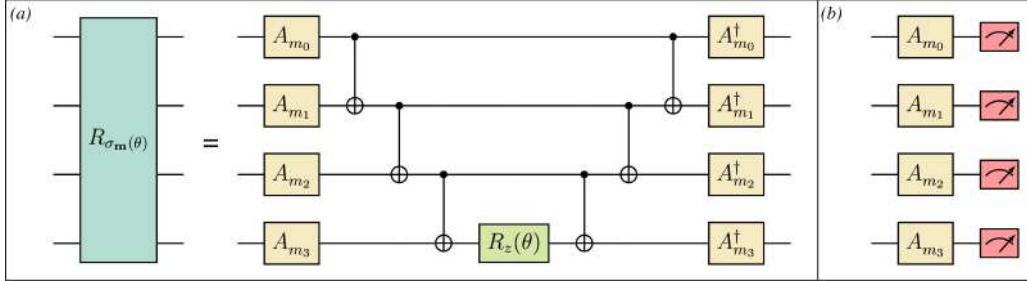
où les opérateurs de Pauli 1-qubit sont illustrés dans le tableau 2.2.1.

Les opérateurs de Pauli sont une base pour l'espace des opérateurs linéaires sur  $\mathcal{H}_n$ . Les exponentielles des opérateurs de Pauli peuvent être représentées comme des produits tensoriels

d'opérateurs  $Z$  (base de calculs conventionnelle),

$$R_{\sigma_{\mathbf{m}}}(\theta) = e^{-\frac{i\theta}{2}\sigma_{\mathbf{m}}} = \mathbf{V}^\dagger e^{-\frac{i\theta}{2}Z \otimes \dots \otimes Z} \mathbf{V}, \quad \mathbf{V} = \bigotimes_{\ell=0}^{n-1} A_{m_\ell}, \quad A_m^\dagger \sigma_m A_m = Z, \quad (2.2.3)$$

puis appliqué à un registre de qubits comme illustré sur la figure 2.2.1(a). Un tel circuit contient des échelles de portes **CNOT** qui calculent la parité totale dans le dernier qubit.



**Figure 2.2.1** – Circuits quantiques (a) pour appliquer l'exponentielle d'un opérateur de Pauli  $\otimes_{\ell=0}^3 \sigma_{m_\ell}$  et (b) pour mesurer sa valeur moyenne. Les portes à un seul qubit sont  $A_X = H$  ( $HXH = Z$ ),  $A_Y = HS$  ( $(HS)^\dagger Y (HS) = Z$ ) et  $A_Z = \mathbb{I}$  ( $\mathbb{I}Z\mathbb{I} = Z$ ).

#### Largeur et profondeur d'un circuit quantique

Deux paramètres, appelés respectivement **largeur** et **profondeur**, sont souvent utilisés pour caractériser le coût d'un circuit quantique.

- La largeur fait référence au nombre de qubits qui composent le circuit (sur la figure 2.2.1(a), largeur=4).
- La profondeur fait référence au nombre de couches de portes qui ne peuvent pas être exécutées en même temps (sur la figure 2.2.1(a), profondeur=9).

Bien que la largeur et la profondeur soient toutes deux des facteurs limitants dans l'exécution des algorithmes quantiques (une grande largeur correspond à de nombreux qubits et une grande profondeur à de nombreuses opérations en présence de décohérence), cette dernière est un goulot d'étranglement majeur des calculs sur les dispositifs à court terme (NISQ, Noisy intermediate-scale quantum). On utilise des techniques d'atténuation des erreurs pour augmenter la largeur et la profondeur des circuits qui peuvent être exécutés sur du matériel à court terme.

Les opérateurs de Pauli étant Hermitiens, elles peuvent donc être mesurées. Comme

$$\sigma_{\mathbf{m}} = \mathbf{V}^\dagger (Z \otimes \dots \otimes Z) \mathbf{V} = \sum_{\mathbf{z}} f(\mathbf{z}) \mathbf{V}^\dagger |\mathbf{z}\rangle \langle \mathbf{z}| \mathbf{V}, \quad f(\mathbf{z}) = \prod_{\ell=0}^{n-1} (-1)^{z_\ell}, \quad (2.2.4)$$

préparer un registre de qubits dans un état  $|\Psi\rangle$ , en appliquant la transformation  $\mathbf{V}$  et en mesurant tous les qubits dans la base de calculs comme le montre la figure 2.2.1(b) qui donne une collection d'échantillons, ou *shots*,  $\{\mathbf{z}_i\}_{i=1}^{n_s}$ , dont la valeur attendue  $\langle \Psi | \sigma_{\mathbf{m}} | \Psi \rangle$  peut être estimé comme  $\mu \pm \sigma$  avec  $\mu = n_s^{-1} \sum_i f(\mathbf{z}_i)$  et  $\sigma^2 = n_s^{-1} (1 - \mu^2)$ .

La présence d'incertitudes statistiques sur les résultats de mesure est un aspect basique, mais central du calcul quantique : les algorithmes quantiques doivent être compris et formulés en termes de variables aléatoires et de calculs stochastiques, et leurs résultats accompagnés d'incertitudes statistiques soigneusement estimées. Ces aspects ne peuvent être négligés dans la conception et la mise en œuvre d'algorithmes quantiques.



Dans la suite de ce Cours, nous appellerons mesures et transformations unitaires exécutées sur un calculateur quantique numérique des **opérations**, et utiliserons le terme **portes** pour désigner uniquement les transformations unitaires.

## 2.2.2 Universalité et limites des calculateurs quantiques numériques

### Définition 2.2.1 – Portes quantiques universelles

De manière informelle, un ensemble  $\mathcal{S}$  de portes quantiques est dit **universel** si toute transformation unitaire pouvant être appliquée sur un calculateur quantique peut être exprimée comme un produit d'un nombre fini de portes à partir de  $\mathcal{S}$ . Toute porte multi-qubit peut être exprimée comme un produit d'opérations à un 1-qubit et CNOT uniquement, et donc  $\mathcal{S}_1 = \{\text{portes à un seul qubit, CNOT}\}$  est un ensemble universel de portes quantiques.

Étant donné que les opérations à un seul qubit ont des paramètres continus (correspondant aux angles de rotation), l'ensemble  $\mathcal{S}_1$  n'est pas dénombrable. Cependant, l'ensemble dénombrable  $\mathcal{S}_2 = \{\text{H, S, T, CNOT}\}$  est un ensemble universel de portes quantiques.

L'ensemble  $\mathcal{C} = \{\text{H, S, CNOT}\}$  génère le **groupe de Clifford** de transformations unitaires, qui mappent les opérateurs de Pauli sur les opérateurs de Pauli. Un résultat théorique important<sup>1</sup> :

### Théorème 2.2.1 – Théorème de Gottesman-Knill

Les circuits quantiques n'utilisant que les éléments suivants peuvent être efficacement simulé sur un calculateur classique :

1. préparation de qubits dans des états de base de calculs,
2. application portes quantiques du groupe Clifford,
3. mesure d'un seul opérateur de Pauli dans la base de calculs.

Par conséquent, l'intrication qui peut être obtenue avec des circuits de portes Clifford seuls ne donne aucun avantage de calcul sur calculateurs classiques. L'avantage en termes de calculs est à rechercher dans les circuits contenant également des portes  $T$ .

## 2.2.3 Complexité de calcul quantique

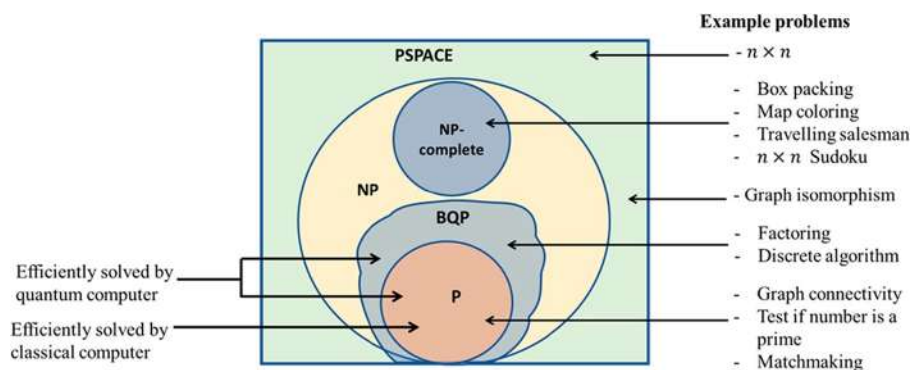
Résoudre un problème sur une plateforme de calculs nécessite de concevoir un algorithme, terme par lequel nous entendons l'application d'une séquence d'étapes mathématiques. L'exécution d'un algorithme nécessite une certaine quantité de ressources, typiquement comprises en termes d'espace (ou de mémoire) et de temps (ou d'opérations élémentaires).

La théorie de la complexité informatique regroupe les problèmes informatiques dans des classes de complexité définies par leur utilisation des ressources et relie ces classes l'un à l'autre.

<sup>1</sup>M. Nest, *Classical simulation of quantum computation, the Gottesman-Knill theorem, and slightly beyond*, Quant. Info. Comput **10**, 3 (2008).

## Complexité computationnelle quantique

La théorie de la complexité computationnelle quantique est une branche de la théorie de la complexité computationnelle qui, en gros, étudie la difficulté de résoudre des problèmes de calculs sur des calculateurs quantiques, formule des classes de complexité quantique et relie ces classes de complexité quantique à leurs homologues classiques.



**Figure 2.2.2** — Illustration de la classe de problèmes qui peuvent/ne peuvent pas être résolus par des ordinateurs classiques et quantiques. Les problèmes BQP sont classés comme plus difficiles que les problèmes P et peuvent être résolus efficacement par les ordinateurs quantiques.

Deux classes importantes de complexité quantique sont **BQP** (bounded error quantum polynomial time) et **QMA** (quantum Merlin Arthur).

- En gros, BQP comprend des problèmes qui peuvent être résolus avec des ressources d'espace et de temps polynomiaux sur un ordinateur quantique. Dans le contexte de la simulation quantique pour la chimie quantique, le problème BQP le plus important est la simulation de la dynamique Hamiltonienne (voir la [figure 2.2.2](#)).
- QMA comprend des problèmes où les solutions putatives peuvent être vérifiées, mais pas calculées en temps polynomial sur un ordinateur quantique. Produire une solution putative signifie exécuter un circuit quantique donnant accès à une fonction d'état  $\Psi$ , et vérifier une solution putative signifie exécuter un deuxième circuit quantique pour s'assurer que  $\Psi$  est bien une solution du problème d'intérêt. Dans le contexte de la simulation quantique pour la chimie quantique, le problème QMA le plus important est la simulation des états propres de l'Hamiltonien.

Les connaissances actuelles indiquent que les problèmes d'état fondamental et de dynamique Hamiltonienne sont, dans le pire des cas, exponentiellement coûteux sur un ordinateur classique. Le problème de la dynamique Hamiltonienne est donc une application pertinente pour les algorithmes quantiques, car il offre des opportunités théoriques pour de meilleures performances de calculs lorsqu'il est abordé sur un ordinateur quantique. Cependant, il y a un certain nombre de considérations pratiques à prendre en compte. Par exemple, les déclarations de la théorie de la complexité computationnelle font référence à des solutions exactes du problème à résoudre, et l'expérience indique que des méthodes approximatives peuvent fournir des résultats précis pour certains problèmes, ce qui nécessite une caractérisation systématique des algorithmes quantiques pour la chimie à la fois en termes de précision et de coût de calculs, à travers une variété de problèmes chimiques. De plus, le matériel quantique doit atteindre un niveau de contrôle et de prévisibilité compatible avec les simulations chimiques quantiques à grande échelle, ce qui est l'un des défis les plus importants auxquels sont confrontés la physique expérimentale et l'ingénierie.

## Chapitre 3

### Quelques problèmes importants en chimie computationnelle

Dans ce chapitre, nous passons brièvement en revue quelques problèmes étudiés en chimie computationnelle. Bien que leur description détaillée dépasse le cadre du présent Cours, nous tentons de mettre en évidence quelques défis techniques, à travers le prisme desquels les algorithmes quantiques présentés dans les prochains chapitres pourront être examinés.

## 3.1 Structure électronique des molécules

L'objectif principal de la structure électronique en chimie est de déterminer les états fondamentaux et faiblement excités d'un système d'électrons en interaction.

### 3.1.1 Hamiltonien d'une molécule

L'Hamiltonien d'une molécule constituée de noyaux  $N_n$  et d'électrons  $N$  est

$$H = T_e + T_n + U_{en} + U_{ee} + U_{nn}, \quad (3.1.1)$$

où

- $T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$  est l'énergie cinétique électronique ;
- $T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$  est l'énergie cinétique nucléaire ;
- $U_{en} = -\sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$  est la répulsion coulombienne entre les électrons et les noyaux ;
- $U_{ee} = +\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  est la répulsion coulombienne entre les électrons eux-mêmes ;
- $U_{nn} = +\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$  est la répulsion coulombienne entre les noyaux eux-mêmes.

$M_I$ ,  $\mathbf{R}_I$  et  $Z_I$  ( $I = 1, 2$ ) désignent la masse, la position et le numéro atomique du  $I$ -ème noyau, et  $\mathbf{r}_i$  est la position du  $i$ -ème électron. Par souci de concision, nous travaillons en unités atomiques, où l'unité de longueur est  $a_0 = 1$  Bohr ( $0.529167 \times 10^{-10}$  m), l'unité de masse est la masse électronique  $m_e$  et l'unité d'énergie est 1 Hartree ( $1 \text{ Hartree} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 27.2113 \text{ eV}$ ). Dénnotant  $M'_I = \frac{M_I}{m_e}$ , les différents termes de l'Hamiltonien moléculaire en unités atomiques s'écrit

$$\begin{aligned} T_e &= -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2}, & T_n &= -\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M'_I}, & U_{en} &= -\sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \\ U_{ee} &= +\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = +\sum_{i,j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \\ U_{nn} &= +\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = +\sum_{I,J>I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

### 3.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Nous nous intéressons principalement à la structure électronique de la molécule. Comme  $M' \sim 10^3$ , nous appliquons l'**approximation de Born-Oppenheimer**, en traitant les noyaux comme des charges ponctuelles classiques. En conséquence, le terme d'énergie cinétique nucléaire  $T_n$  est négligé,  $U_{nn}(\mathbf{R})$  est constant et l'Hamiltonien moléculaire est approché par un Hamiltonien électronique paramétré par  $\mathbf{R}$ ,

$$\begin{aligned} H(\mathbf{R}) &= U_{nn} + \underbrace{T_e + U_{en}(\mathbf{R})}_{\text{Opérateurs 1-électron}} + \underbrace{U_{ee}}_{\text{Opérateur 1-électron}} \\ &= U_{nn} + \underbrace{\sum_i h(i)}_{\text{Opérateur 1-électron}} + \underbrace{\sum_{i \neq j} v(i,j)}_{\text{Opérateur 1-électron}}. \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

$$H(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_i(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (3.1.4)$$

où  $\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  désigne l'un des états propres et  $E_i(\mathbf{R})$  correspond aux surfaces d'énergie potentielle moléculaire (PES, Potential energy surface), est nécessaire pour accéder aux propriétés moléculaires, y compris, mais sans s'y limiter,

- les différences d'énergie (par exemple, les potentiels d'ionisation, les affinités électroniques, les écarts singulet-triplet, les énergies de liaison, les énergies de déprotonation) ;
- les gradients d'énergie (par exemple, les forces et les polarisabilités indépendantes de la fréquence) et les propriétés électrostatiques (par exemple, les moments multipolaires et les potentiels électrostatiques moléculaires).

### 3.1.3 Première quantification

La première étape de toute simulation de structure électronique consiste à approximer l'Eq. (3.1.3) avec un Hamiltonien plus simple agissant sur un espace de Hilbert de dimension finie.

Ceci est généralement réalisé en tronquant l'espace de Hilbert d'un seul électron en un ensemble fini de fonctions de base orthonormées ou d'orbitales de spin-orbitales

$$\underset{\text{Spin-Orbitale}}{\phi(\mathbf{r})} = \underset{\text{Orbitale Atomique}}{\phi(r)} \cdot \underset{\text{Fonction de Spin}}{\sigma(\omega)}. \quad (3.1.5)$$

Des simulations de structure électronique basées sur formalisme de **première quantification** décrivent un système de  $N$  électrons dans  $M$  spin-orbitales utilisant la représentation de l'interaction de configuration (CI)

$$|\Psi\rangle = \sum_{i_1 < \dots < i_N}^M \psi_{i_1 \dots i_N} |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle, \quad (3.1.6)$$

où  $|\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle$  est le déterminant de Slater où les orbitales  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$  sont occupées.

### 3.1.4 Bases chimiques

Le choix d'un ensemble fini d'orbitales de spin  $\{\phi_p\}_{p=1}^M$  concilie deux préoccupations :

1. la nécessité de représenter les états et les opérateurs électroniques avec le moins d'orbitales possible ;
2. et la nécessité d'obtenir des résultats précis.

#### Définition 3.1.1 – Fonctions de base

Un ensemble de base est un ensemble de fonctions, appelées **fonctions de base**, telles que toute orbitale moléculaire électronique peut être approchée comme une **combinaison linéaire de ses orbitales atomiques (LCAO, Linear combination of atomic orbitals)**.

#### 3.1.4.1 Orbitales de type Slater

Bien que l'équation de Schrödinger puisse être résolue exactement pour les atomes à 1-électron, les orbitales obtenues deviennent trop rapidement diffuses pour décrire avec précision les atomes à plusieurs électrons, en particulier à proximité des noyaux. Une meilleure base peut être obtenue en considérant des fonctions paramétrées appelées orbitales de type Slater (STO, Slater-type orbitals),

$$R_n^{\text{STO}}(r) \propto (\zeta r)^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (3.1.7)$$

où  $n$  est le niveau d'énergie et  $\zeta$  est un paramètre d'ajustement. En utilisant différentes valeurs de  $\zeta$  pour chaque orbitale, on peut générer une bonne base<sup>1</sup>. Contrairement aux véritables orbitales atomiques, ces fonctions ne présentent pas de comportement oscillatoire. Par conséquent, des combinaisons linéaires de STO sont nécessaires pour approximer les véritables orbitales. Il est possible de n'introduire qu'une seule fonction de base pour chaque orbitale considérée dans la molécule, et de donner à chaque fonction de base une valeur  $\zeta$  différente. C'est ce qu'on

<sup>1</sup>rygve Helgaker, Poul Jorgensen and Jeppe Olsen, *Molecular Electronic- Structure Theory* (John Wiley Sons, New York) 2014.

appelle une représentation à zêta unique. Nous pouvons également introduire  $n$  fonctions de base (où  $n$  n'est pas le niveau d'énergie de l'orbitale, mais un nombre définissant le nombre de fonctions de base que nous souhaitons inclure), chacune avec une valeur  $\zeta$  différente, pour chaque orbitale. C'est ce qu'on appelle une représentation  $n - \zeta$ . L'introduction de fonctions de base supplémentaires de cette manière augmente la flexibilité radiale de la fonction d'état. Bien que les fonctions STO présentent de nombreuses caractéristiques souhaitables, elles rendent l'évaluation des intégrales à 2-électrons de l'Eq. (3.1.15) coûteuse en termes de calcul.

### 3.1.4.2 Orbitales de type Slater

Pour simplifier les intégrales à deux électrons, nous pouvons utiliser des fonctions de base Gaussiennes. Les fonctions de base Gaussiennes sont obtenues en considérant l'équation de Schrödinger avec un potentiel d'oscillateur harmonique tridimensionnel. La forme d'une orbitale de type Gaussien (GTO, Gaussian-type orbital) est donnée par

$$R_{n\ell}^{\text{GTO}}(r) \propto (\sqrt{\alpha_{n\ell}} r)^\ell e^{-\alpha_{n\ell} r^2}, \quad (3.1.8)$$

où  $\alpha_{n\ell}$  est un paramètre d'ajustement et  $\ell$  représente le nombre quantique du moment angulaire de l'orbitale.

En raison de la dépendance de  $r^2$  dans l'exposant, les GTO sont plus localisés que les STO. Par conséquent, les GTO n'approchent pas la distribution de la charge atomique aussi bien que les STO, et il en faut donc davantage pour décrire une orbitale donnée. Cependant, cette limitation est compensée par la facilité d'évaluation de l'intégrale. De plus, les inconvénients des GTO sont moins importants dans les calculs moléculaires.

Les ensembles de base les plus courants construisent des STO approximatives à partir de combinaisons linéaires de GTO. Ces STO approximatives sont utilisées comme fonctions de base pour nos orbitales atomiques. **Le nombre et le type d'orbitales définissent l'ensemble de base.** Il existe un compromis entre la précision obtenue et le nombre de fonctions de base utilisées. Le nombre d'orbitales considérées détermine le temps d'exécution et les besoins en mémoire des algorithmes de chimie classique. Dans le cas de la chimie quantique computationnelle, le nombre de fonctions de base détermine le nombre de qubits et d'opérations de porte nécessaires pour résoudre le problème.

### 3.1.4.3 STO- $n$ G et ensembles de base à valence fractionnée

Certaines des bases les plus simples sont les ensembles de base STO- $n$ G (Slater Type Orbital- $n$  Gaussians). Dans une base STO- $n$ G, chaque orbitale atomique est considérée comme une STO approximative. Les STO sont approximées à l'aide de  $n$  GTO. Les ensembles de base STO- $n$ G sont souvent appelés **ensembles de base minimaux**, car ils ne contiennent que les orbitales requises pour écrire l'état de Hartree-Fock (HF) et les orbitales d'énergie similaire. ***Les calculs utilisant des ensembles de base minimaux sont d'une précision limitée, ne donnant qu'une description qualitative du système.*** Il est important de noter que lorsqu'on effectue un calcul HF dans une base STO- $n$ G, on n'obtient pas l'énergie HF réelle<sup>2</sup>, car les ensembles de base STO- $n$ G ne font qu'approcher les orbitales HF réelles. Comme exemple d'ensemble de base STO- $n$ G, nous considérons le lithium, qui possède 3 électrons, dont 2 peuvent résider dans l'orbitale 1s, laissant 1 dans le deuxième niveau d'énergie. Nous incluons dans

<sup>2</sup>C'est-à-dire l'énergie obtenue en effectuant un calcul HF à l'aide d'une méthode basée sur une grille, sur une grille infiniment précise.

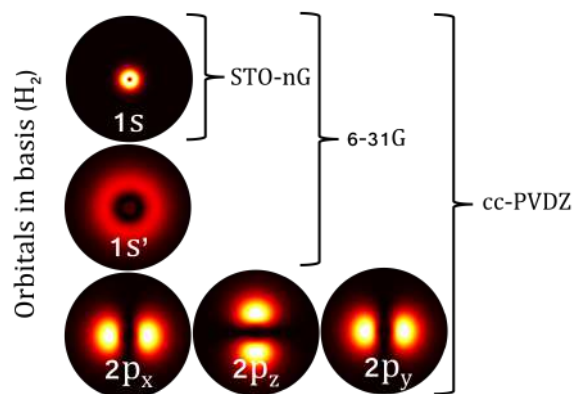
l'ensemble de base minimal les orbitales  $\{1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ . Nous incluons les orbitales  $2s$  et  $2p$  car elles sont du même niveau d'énergie.

Des ensembles de base plus précis peuvent être formés en ajoutant une flexibilité radiale accrue aux orbitales de valence (orbitales du niveau d'énergie le plus élevé occupé), en considérant une représentation double- $\zeta$  des orbitales de valence. Ceci peut être réalisé en utilisant des ensembles de base à valence divisée, tels que la base 6-31G. Ces ensembles de base peuvent être encore améliorés en ajoutant des orbitales supplémentaires avec des moments angulaires plus élevés, ce qui rend la partie angulaire de la fonction d'état plus flexible. Ces orbitales sont appelées *fonctions de polarisation*, car elles décrivent la polarisation de la charge atomique causée par la liaison (par exemple, la base 6-31G\*).

La petite taille de ces ensembles de base limite leur applicabilité aux calculs de faible précision, pour lesquels on n'a pas besoin l'aide de l'informatique quantique. Néanmoins, c'est important de discuter des ensembles de base ici, car ils ont été largement utilisés dans les petites démonstrations expérimentales possibles sur le matériel quantique d'aujourd'hui.

#### 3.1.4.4 Ensembles de base cohérents avec la corrélation

Une précision supplémentaire peut être obtenue en utilisant des ensembles de bases cc-PVnZ (valence polarisée cohérente par corrélation  $n - \zeta$ ). Celles-ci incluent des orbitales inoccupées ("virtuelles") supplémentaires pour récupérer l'énergie de corrélation. Les orbitales virtuelles sont générées à partir de calculs corrélés sur les atomes. Les orbitales centrales ont une représentation  $1 - \zeta$ , tandis que les orbitales de valence ont une représentation  $n - \zeta$ . Les orbitales virtuelles considérées sont des fonctions de polarisation, avec des moments cinétiques plus élevés que les orbitales de valence. Les fonctions de polarisation sont sélectionnées par la taille de leur contribution à l'énergie de corrélation.



**Figure 3.1.1** — Les orbitales incluses dans différents ensembles de base pour l'atome d'hydrogène. L'orbitale  $1s'$  est souvent écrite  $2s$ . Les graphiques montrent les distributions de probabilité radiales pour les véritables orbitales de l'hydrogène, que les orbitales de base reproduisent approximativement.

#### 3.1.4.5 Ensembles de base d'ondes planes

Bien que les ensembles de base susmentionnés aient une longue histoire d'utilisation en chimie computationnelle classique (et par conséquent, les premiers travaux en chimie computationnelle quantique), ils ne sont pas nécessairement des ensembles de base optimaux pour les calculs effectués sur des calculateurs quantiques. Bien que ces ensembles de base aboutissent à une description précise du système avec relativement peu de fonctions de base, ils conduisent



également à des Hamiltoniens contenant jusqu'à  $\mathcal{O}(M^4)$  termes. Comme le nombre de termes dans l'Hamiltonien joue un rôle clé dans le coût de certains algorithmes de chimie quantique, il est donc intéressant de se demander s'il existe des ensembles de bases plus utiles pour la chimie computationnelle quantique. Deux exemples de telles bases sont les ensembles de bases doubles à ondes planes et à ondes planes introduits pour l'informatique quantique par Babbush et collaborateurs<sup>3</sup>. Les fonctions de base d'onde plane,  $\phi_\nu(r)$ , sont données par

$$\phi_\nu = \sqrt{\frac{1}{V}} \exp\left(\frac{i\omega r}{L}\right), \quad (3.1.9)$$

pour une onde plane de vecteur d'onde correspondant à l'harmonique  $\omega$  de la cellule de calcul de longueur  $L$  et de volume  $V$ . La base duale d'onde plane est obtenue en prenant la transformée de Fourier discrète des états de base d'onde plane, donc comme une approximation lisse d'une grille. Ces ensembles de base diagonalisent respectivement les opérateurs cinétique et potentiel. Cela réduit le nombre de termes Hamiltoniens de  $\mathcal{O}(M^4)$  à  $\mathcal{O}(M^3)$  dans la base d'onde plane, et  $\mathcal{O}(M^2)$  dans la base duale des ondes planes. Cela conduit à son tour à une réduction de la mise à l'échelle asymptotique des algorithmes de chimie quantique pour trouver l'énergie de l'état fondamental des molécules et des systèmes à l'état solide. Ces ensembles de base d'ondes planes sont bien adaptés aux systèmes périodiques et ont une longue histoire d'utilisation dans les calculs classiques de la théorie fonctionnelle de la densité. Cependant, pour décrire des systèmes moléculaires, il faut environ 10 à 100 fois plus de fonctions de base d'ondes planes que de GTO.

### 3.1.4.6 Exemple d'illustration

Pour rendre les correspondances plus claires, nous examinons comment une fonction d'état sera représentée pour un système quantique fictif. On considère les orbitales de spin  $|A_\uparrow\rangle, |A_\downarrow\rangle, |B_\uparrow\rangle, |B_\downarrow\rangle$ . Nous sommes libres de définir arbitrairement l'état Hartree-Fock de notre système fictif et de choisir les deux électrons dans l'orbitale  $|A\rangle$ . Nous sommes intéressés par la fonction d'état lorsque la composante  $z$  du spin est nulle.

Labellisons chaque orbitale ainsi qu'il suit :

$$|A_\uparrow\rangle = |00\rangle = |\mathbf{0}\rangle, \quad |A_\downarrow\rangle = |01\rangle = |\mathbf{1}\rangle, \quad |B_\uparrow\rangle = |10\rangle = |\mathbf{2}\rangle, \quad |B_\downarrow\rangle = |11\rangle = |\mathbf{3}\rangle. \quad (3.1.10)$$

L'état de Hartree-Fock possède les deux électrons dans les orbitales  $|A\rangle$ . Un état HF incorrectement symétrisé serait donc  $|A_\uparrow\rangle_1 |A_\downarrow\rangle_2 = |\mathbf{0}\rangle_1 |\mathbf{1}\rangle_2$ , où les indices indiquent l'électron décrit par chaque orbitale. La fonction d'état HF correctement antisymétrisée serait

$$|\Psi_{\text{HF}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\mathbf{0}\rangle_1 |\mathbf{1}\rangle_2 - |\mathbf{1}\rangle_1 |\mathbf{0}\rangle_2). \quad (3.1.11)$$

Si nous considérons maintenant les excitations au-dessus de l'état HF, alors une fonction d'état générale avec  $s_z = 0$  qui a été correctement antisymétrisée est donnée par

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle = & \frac{\alpha}{\sqrt{2}}(|\mathbf{0}\rangle_1 |\mathbf{1}\rangle_2 - |\mathbf{1}\rangle_1 |\mathbf{0}\rangle_2) + \frac{\beta}{\sqrt{2}}(|\mathbf{2}\rangle_1 |\mathbf{3}\rangle_2 - |\mathbf{3}\rangle_1 |\mathbf{2}\rangle_2) \\ & + \frac{\gamma}{\sqrt{2}}(|\mathbf{0}\rangle_1 |\mathbf{3}\rangle_2 - |\mathbf{3}\rangle_1 |\mathbf{0}\rangle_2) + \frac{\delta}{\sqrt{2}}(|\mathbf{1}\rangle_1 |\mathbf{2}\rangle_2 - |\mathbf{2}\rangle_1 |\mathbf{1}\rangle_2). \end{aligned} \quad (3.1.12)$$

---

<sup>3</sup>Ryan Babbush, Nathan Wiebe, Jarrod McClean, James McClain, Hartmut Neven, and Garnet Kin-Lic Chan, *Low-Depth Quantum Simulation of Materials* Phys. Rev. X **8**, 011044, 2018.



Comme nous avons  $N = 2$  électrons et  $M = 4$  spin-orbitales, nous pouvons voir que nous avons seulement besoin de  $N \log_2(M) = 2 \times \log_2(4) = 4$  qubits pour stocker la fonction d'état.

L'Hamiltonien peut être obtenu en le projetant sur les fonctions de base 1-corps

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha, \beta=0}^{M-1} h_{\alpha\beta} |\phi_\alpha\rangle_i \langle \phi_\beta|_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta}^{M-1} h_{\alpha\beta\gamma\delta} |\phi_\alpha\rangle_i |\phi_\beta\rangle_j \langle \phi_\gamma|_j \langle \phi_\delta|_i, \quad (3.1.13)$$

où

$$\begin{aligned} h_{pq} &= \langle \phi_p | \left( -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{I=1}^2 \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|} \right) | \phi_q \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \left( -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{I=1}^2 \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|} \right) \phi_q(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

représente les termes d'énergie cinétique des électrons et leur interaction coulombienne avec les noyaux. Ces termes sont appelés **intégrales à 1-électron** parce que tous ces termes n'impliquent que des électrons uniques ;

$$\begin{aligned} h_{pqrs} &= \langle \phi_p \phi_q | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_r \phi_s \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_p^*(\mathbf{r}_2) \phi_q^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_r(\mathbf{r}_1) \phi_s(\mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

est dû à la répulsion de Coulomb électron-électron (terme d'échange) et sont appelés **intégrales à 2-électrons**.

Par exemple, si nous désignons les termes de la première somme de l'Eq. (3.1.13) par  $H_{\phi_\alpha \phi_\beta}^i$ , et que nous considérons notre système modèle avec des spin-orbitales  $\phi_\alpha = \{|A_\uparrow\rangle, |A_\downarrow\rangle, |B_\uparrow\rangle, |B_\downarrow\rangle\}$ , alors le terme  $H_{A_\uparrow B_\uparrow}^1$  (qui agit sur l'électron 1) est donné par

$$\begin{aligned} h_{A_\uparrow B_\uparrow} |B_\uparrow\rangle_{e_1} \langle A_\uparrow|_{e_1} &= h_{A_\uparrow B_\uparrow} |10\rangle_{e_1} \langle 00|_{e_1} \\ &= h_{A_\uparrow B_\uparrow} (|1\rangle_{q_3} \langle 0|_{q_3}) \otimes (|0\rangle_{q_2} \langle 0|_{q_2}) \\ &= h_{A_\uparrow B_\uparrow} \left( \frac{1}{2} (\mathbf{X}_{q_3} - i\mathbf{Y}_{q_3}) \right) \otimes \left( \frac{1}{2} (\mathbb{I}_{q_2} - \mathbf{Z}_{q_2}) \right) \\ &= \frac{h_{A_\uparrow B_\uparrow}}{4} (\mathbf{X}_{q_3} \mathbb{I}_{q_2} - i\mathbf{Y}_{q_3} \mathbb{I}_{q_2} - \mathbf{X}_{q_3} \mathbf{Z}_{q_2} + i\mathbf{Y}_{q_3} \mathbf{Z}_{q_2}), \end{aligned} \quad (3.1.16)$$

où  $e_i$  désigne l'électron  $i$ ,  $q_i$  désigne le  $i^{\text{ième}}$  qubit (en comptant à partir de la droite),  $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}, \mathbb{I}$  sont les opérateurs de Pauli, et  $h_{A_\uparrow B_\uparrow}$  est donné par la première intégrale de l'Eq. (3.1.16). Il existe jusqu'à  $\mathcal{O}(N^2 M^4)$  de termes à 2-corps possibles, chacun conduisant à jusqu'à  $\mathcal{O}(2^{2\log_2(M)})$  de termes de Pauli, ce qui signifie que l'Hamiltonien peut contenir jusqu'à  $\mathcal{O}(N^2 M^6)$  de termes de Pauli, qui sont jusqu'à  $2\log_2(M)$ -locaux.

Une fois l'Hamiltonien obtenu, nous pouvons l'utiliser pour faire évoluer dans le temps la fonction d'état, ce qui maintient l'antisymétrie correcte.

### 3.1.5 Seconde quantification

### 3.1.5.1 Représentation nombre d'occupation

En seconde quantification, le déterminant de Slater est représenté par un **vecteur nombre d'occupation**

$$|f\rangle = |f_{M-1}, \dots, f_k, \dots, f_0\rangle, \quad (3.1.17)$$

avec

- $f_k = 1$  lorsque le spin-orbital  $\phi_k$  est occupé et donc présent dans le déterminant de Slater ;
- $f_k = 0$  lorsque le  $\phi_k$  spin-orbital est vide et donc absent du déterminant de Slater.

Le vecteur  $|f_k\rangle$  est appelé **vecteur nombre d'occupations de l'orbite fermionique  $k$** , parce que

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} : \text{état vide}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} : \text{état occupé}. \quad (3.1.18)$$

Dans la deuxième représentation de quantification, au lieu de poser la question *Quel électron est dans quel état ?*, nous posons la question *combien de particules y a-t-il dans chaque état ?*.

### 3.1.5.2 Opérateurs fermioniques

Les opérateurs fermioniques  $a_p^\dagger$  et  $a_p$  obéissent aux relations d'anticommutation fermioniques

$$\begin{aligned} \{a_p, a_q^\dagger\} &= a_p a_q^\dagger + a_q^\dagger a_p = \delta_{pq}, & a_q^\dagger a_p &= \delta_{pq} - a_p a_q^\dagger, \\ \{a_p, a_q\} &= \{a_p^\dagger, a_q^\dagger\} = 0, & a_p^\dagger a_q^\dagger &= -(1 - \delta_{pq}) a_q^\dagger a_p^\dagger. \end{aligned} \quad (3.1.19)$$

La nature fermionique des électrons implique que les fonctions d'état à plusieurs électrons doivent être antisymétriques par rapport à l'échange de particules. Cela se reflète dans la manière dont les opérateurs de création fermionique et d'annihilation agissent sur les déterminants  $|f\rangle$  :

$$\begin{aligned} a_k^\dagger |f_{M-1}, f_{M-2}, \dots, f_k, \dots, f_0\rangle &= \delta_{f_k, 0} (-1)^{\sum_{i=0}^{p-1} f_i} |f_{M-1}, f_{M-2}, \dots, f_k \oplus 1, \dots, f_0\rangle, \\ a_k |f_{M-1}, f_{M-2}, \dots, f_k, \dots, f_0\rangle &= \delta_{f_k, 1} (-1)^{\sum_{i=0}^{p-1} f_i} |f_{M-1}, f_{M-2}, \dots, f_k \oplus 1, \dots, f_0\rangle, \\ a|0\rangle &= a^\dagger|1\rangle = 0. \end{aligned} \quad (3.1.20)$$

- Le terme de phase  $p_i = (-1)^{\sum_{i=0}^{p-1} f_i}$  désigne la parité qu'impose l'anti-symétrie d'échange des fermions ;
  - $p_i = -1$  si le nombre d'électrons est impair dans ces orbitales de spin,
  - $p_i = 1$  si le nombre d'électrons est pair dans ces orbitales de spin ;
- Le symbole  $\oplus$  représente l'addition modulo 2, c'est-à-dire,  $1 \oplus 1 = 0$  et  $0 \oplus 1 = 1$  ;
- L'opérateur de création  $a_k^\dagger$  met un électron dans une orbitale inoccupée  $k$  ou dans  $|f_k\rangle$  ;
- L'opérateur d'annihilation  $a_k$  supprime un électron dans une orbitale occupée  $k$  ou en  $|f_k\rangle$  ;

- $a_k^2 = (a_k^\dagger)^2 = 0$  pour tout  $k$ . On ne peut pas créer ou anéantir un fermion dans le même mode deux fois.

Par exemple,

$$a_1^\dagger|0\rangle_1 = |1\rangle_1, \quad a_1^\dagger|1\rangle_1 = (a_1^\dagger)^2|0\rangle_1 = 0, \quad a_1|1\rangle_1 = |0\rangle_1, \quad a_1|0\rangle_1 = a_1^2|1\rangle_1 = 0. \quad (3.1.21)$$

Notez qu'ici  $a_1^\dagger|1\rangle_1 = 0$  et  $a_1|0\rangle_1 = 0$  signifie le vecteur zéro et non  $|0\rangle_1$ .

En utilisant également de tels opérateurs, nous pouvons exprimer

$$|0\rangle|1\rangle|1\rangle|0\rangle = a_2^\dagger a_1^\dagger |0\rangle^{\otimes 4}. \quad (3.1.22)$$

L'opérateur d'occupation orbitale est donné par

$$n_k = a_k^\dagger a_k, \quad n_k |f_{M-1}, \dots, f_k, \dots, f_0\rangle = f_k |f_{M-1}, \dots, f_k, \dots, f_0\rangle, \quad (3.1.23)$$

et il compte le nombre d'électrons dans une orbitale donnée, c'est-à-dire

$$n_k |0\rangle_k = 0, \quad n_k |1\rangle_k = |1\rangle_k. \quad (3.1.24)$$

### 3.1.5.3 Hamiltonien fermionique de la seconde quantification

Les opérateurs à 1-électron et 2-électrons sont de la forme  $\sum_i h(i)$  et  $\sum_{i \neq j} v(i, j)$  de sorte que chaque terme individuel ne peut affecter qu'un et deux électrons en changeant leurs orbitales avec une certaine probabilité.

Dans une base  $\{\phi_M\}$ , l'Hamiltonien électronique peut être exprimé en seconde quantification sous la forme,

$$\mathbf{H} = h_0 + \sum_{p,q=1}^M h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s=1}^M h_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_r a_s, \quad h_0 = \mathbf{U}_{nn}. \quad (3.1.25)$$

Les paramètres  $h_{pq}$  et  $h_{pqrs}$  évalués à l'aide d'un calcul initial de Hartree-Fock, relient l'Hamiltonien de la seconde quantification à celui de la première quantification. Pour des raisons de simplicité, on fixe les noyaux à l'équilibre dans une position, c'est-à-dire, on considère  $\mathbf{U}_{nn} = 0$ .

Appliqué à un état électronique, l'Hamiltonien (3.1.25) produit une combinaison linéaire de l'état d'origine avec des états générés par des excitations à 1 et 2 électrons à partir de cet état. À chacune de ces excitations, une amplitude  $h_{pq}$  ou  $h_{pqrs}$  est associée, qui représente la probabilité que cet événement se produise.  $h_{pq}$  ou  $h_{pqrs}$  sont précalculés pour un certain nombre de molécules et d'ensembles de bases chimiques courants et peuvent être facilement obtenus en utilisant des progiciels de chimie quantique.

Puisque le nombre  $M$  d'orbitales se traduit par le nombre de qubits nécessaires pour effectuer une simulation et le matériel à court terme, ou des NISQ, est limité dans le nombre et la qualité des qubits, la plupart des simulations d'informatique quantique jusqu'à présent ont été limitées aux orbitales  $M \simeq 10$ .

De plus, la plupart des algorithmes quantiques ont jusqu'à présent été testés et caractérisés par des ensembles d'orbitales  $M \simeq 10$  (correspondant à de petits espaces actifs ou bases minimales). Alors que les résultats de telles investigations ont souvent indiqué une grande précision par rapport aux méthodes classiques avec les mêmes ensembles de bases, il est dans de nombreux cas incertain si les algorithmes connus sont utiles lorsque des bases plus grandes sont utilisées.

### 3.1.6 Algorithmes classiques et problèmes ouverts

Le principal obstacle à l'étude de la structure électronique est que, en général, le coût de calcul pour trouver les fonctions propres exactes de Eq. (3.1.3) croît de manière combinatoire avec la taille du système étudié. Cette limitation a jusqu'à présent empêché des études exactes pour tous les systèmes, sauf les plus petits et a motivé le développement de méthodes approximatives. À un niveau élevé, ces méthodes peuvent être distinguées par des catégories générales telles que la fonction d'état, l'intégration et la fonction de Green.

#### 3.1.6.1 Méthodes des fonctions d'état

Elles formulent un *Ansatz* pour un état propre, par exemple l'état fondamental, et calculent les valeurs moyennes des propriétés physiques et des fonctions de corrélation par rapport à cette fonction d'état. La nature de l'*Ansatz* sous-jacent est ultimement responsable de la précision et du coût de calcul d'une méthode donnée. Pour les systèmes moléculaires, une hiérarchie de méthodes de chimie quantique a été développée, qui permet une amélioration systématique de la précision, à un coût de calcul croissant. Ces techniques ont généralement leur point de départ dans la méthode Hartree-Fock (HF), qui se rapproche de l'état fondamental d'un Hamiltonien moléculaire avec le déterminant de Slater à plus faible énergie, et intègre une corrélation électronique. Par exemple, l'une des méthodes les plus précises est le cluster couplé avec des simples et des doubles et une estimation perturbative des triplets connectés<sup>4</sup>, CCSD(T). D'autres approches alternatives prometteuses incluent les méthodes de réseau de tenseurs<sup>5</sup>, qui représentent les fonctions d'état électroniques comme des contractions entre les tenseurs, et les méthodes quantiques de Monte Carlo<sup>6</sup>, qui représentent à la place les propriétés électroniques comme des valeurs moyennes de variables aléatoires soigneusement conçues.

#### 3.1.6.2 Méthodes fonctionnelles de densité (DFT)

Les méthodes les plus largement utilisées sont de type à champ moyen et sont basées sur la matrice densité ou l'opérateur statistique, ce qui les rend moins coûteuses que les méthodes de fonction d'état. Les méthodes DFT sont basées sur une approximation de l'Hamiltonien plutôt que sur une approximation de la fonction d'état et il n'y a pas de hiérarchie des fonctionnelles comme c'est le cas dans les méthodes de fonction d'état<sup>7</sup>. Néanmoins, les méthodes de la fonctionnelle de la densité sont des outils standard pour les calculs de structure électronique dans de nombreux domaines dans plusieurs disciplines, avec des progiciels informatiques sophistiqués disponibles en raison de leur coût nettement inférieur.

#### 3.1.6.3 Méthodes d'intégration

Les méthodes d'intégration évaluent les propriétés d'un grand système en le partitionnant au sein d'une base donnée (par exemple, la base spatiale ou énergétique) en une collection de fragments, intégrés dans un environnement déterminé de manière cohérente<sup>8</sup>. Ces méthodes

<sup>4</sup>R. J. Bartlett and M. Musial, *Coupled-cluster theory in quantum chemistry*, Rev. Mod. Phys. **79**, 291 (2007).

<sup>5</sup>G. K.-L. Chan, A. Keselman, N. Nakatani, Z. Li, and S. R. White, *Matrix product operators, matrix product states, and ab initio density matrix renormalization group algorithms*, J. Chem. Phys. **145**, 014102 (2016).

<sup>6</sup>M. Motta and S. Zhang, *Ab initio computations of molecular systems by the auxiliary-field quantum Monte Carlo method*, WIREs Comput. Mol. Sci. **8**, e1364 (2018).

<sup>7</sup>W. Kohn, *Nobel lecture : Electronic structure of matter : wave functions and density functionals*, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).

<sup>8</sup>S. Wouters, C. A. Jiménez-Hoyos, Q. Sun, and G. K.-L. Chan, *A practical guide to density matrix embedding theory in quantum chemistry*, J. Chem. Theory Comput. **12**, 2706 (2016).

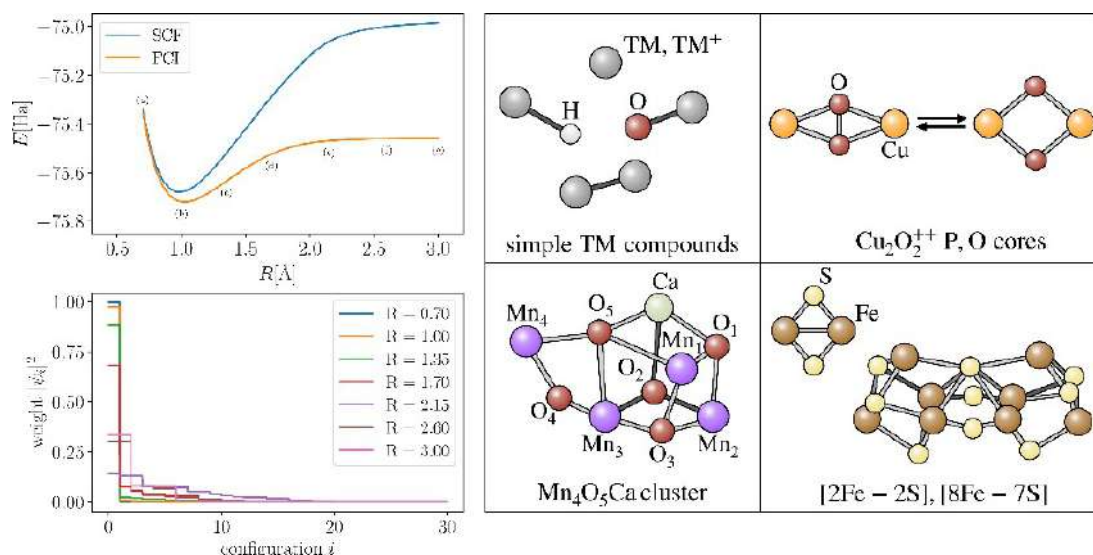
combinent deux types différents de calculs quantiques : des calculs de haut niveau sur des fragments et des calculs de bas niveau sur l'environnement entourant des fragments. La précision d'une méthode d'intégration est déterminée par une combinaison de plusieurs facteurs, notamment : la taille des fragments, la précision du traitement des fragments et de l'environnement intégrés, et la convergence des boucles de rétroaction d'auto-cohérence entre les fragments et leur environnement.

### 3.1.6.4 Méthodes diagrammatiques

Les méthodes diagrammatiques évaluent, de manière déterministe ou stochastique, un sous-ensemble des termes dans l'expansion de l'interaction diagrammatique d'une quantité telle que la fonction de Green, l'énergie propre ou l'énergie de l'état fondamental<sup>9</sup>. Ces méthodes sont souvent basées sur la technique des diagrammes de Feynman formulée en termes de propagateurs auto-cohérents et d'interactions renormalisées, à température finie ou nulle, et leur précision et leur coût de calcul sont déterminés par plusieurs facteurs, notamment les sous-ensembles de diagrammes ou de séries termes qui sont inclus dans le calcul.

### 3.1.6.5 Problèmes ouverts

Les méthodologies ci-dessus évoquées ont tendance à être plus précises pour les problèmes où une seule configuration électronique domine la représentation (3.1.6) de la fonction d'état de l'état fondamental, les problèmes dits à référence unique, illustrés par les états fondamentaux de nombreuses molécules simples à l'équilibre. Dans de nombreux états excités moléculaires, le long de l'étirement des liaisons et dans les systèmes de métaux de transition, plusieurs configurations électroniques contribuent à la fonction d'état de l'état fondamental, comme illustré sur la figure 3.1.2(a), conduisant à des problèmes de chimie quantique multi-références.



**Figure 3.1.2** — À gauche : exemple de caractère multi-référence dans la dissociation de  $H_2O$ . À droite : composés de métaux de transition (TM) d'importance pour la recherche en chimie fondamentale et en informatique quantique. Les atomes, les ions, les hydrures et les oxydes de TM peuvent constituer des sujets d'étude pour des dispositifs quantiques à court terme. Les objectifs à plus long terme sont la description des noyaux  $CuO$ ,  $MnO$  et  $FeS$  trouvés dans une variété de catalyseurs biologiques.

<sup>9</sup>T. Nguyen Lan, A. A. Kananenka, and D. Zgid, *Rigorous ab initio quantum embedding for quantum chemistry using Green's function theory : Screened interaction, nonlocal self-energy relaxation, orbital basis, and chemical accuracy*, J. Chem. Theory Comput **12**, 4856 (2016).

Malgré des progrès remarquables dans l’extension des méthodes de chimie quantique aux situations multi-références, la précision atteignable pour les molécules avec plus de quelques atomes est considérablement plus faible que dans le cas de la référence unique. Quelques exemples importants de problèmes de chimie quantique multi-références sont esquissés dans la figure 3.1.2(b). Les atomes de métaux de transition, les oxydes et les dimères posent de formidables défis aux méthodes à plusieurs corps, même remarquablement précises, car ils présentent plusieurs liaisons, chacune avec une faible énergie de liaison, et des surfaces d’énergie potentielle résultant de l’interaction entre la corrélation électronique **statique et dynamique**. Les méthodes d’interaction de configuration complète (FCI, Full interaction configuration) peuvent décrire une telle interaction, mais les systèmes qui peuvent être étudiés avec les méthodes FCI sont sans peu nombreux. Des centres de cuivre bi-nucléaires couplés sont présents dans les sites actifs de certaines métallo-enzymes très courantes trouvées dans les organismes vivants. La description théorique correcte de l’interconversion entre les deux isomères structuraux dominants du noyau  $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2+}$  est la clé de la capacité de ces métallo-enzymes à se lier de manière réversible à l’oxygène moléculaire, et est difficile, car elle nécessite également une méthode qui peut fournir une description équilibrée des corrélations électroniques statiques et dynamiques.

La chimie d’autres sites actifs, comme le noyau  $\text{Mn}_3\text{CaO}_4$  cubane du complexe dégageant de l’oxygène du photosystème II, et le cofacteur  $\text{Fe}_7\text{MoS}_9$  de la nitrogénase, posent certains des problèmes multi-références les plus complexes dans le domaine de la biochimie. En particulier, en ce qui concerne leurs propriétés spectroscopiques, de tels systèmes nécessitent une caractérisation détaillée de l’interaction entre le couplage de spin et la délocalisation des électrons entre les centres métalliques.

## 3.2 Dynamique électronique

De nombreuses expériences menées sur des molécules sondent leurs propriétés dynamiques plutôt que d’équilibre. Un exemple important sont les forces d’oscillateur

$$D_{0 \rightarrow f} \propto (E_f - E_0) \sum_{\alpha=x,y,z} |\langle \Psi_f | \hat{\mu}_\alpha | \Psi_0 \rangle|^2, \quad (3.2.1)$$

où  $\Psi_0$  et  $\Psi_f$  sont les états fondamental et excité de l’Hamiltonien électronique, avec des énergies  $E_0$  et  $E_f$  respectivement, et  $\hat{\mu}_\alpha$  est le moment dipolaire le long de la direction  $\alpha = x, y, z$ . Les forces des oscillateurs illustrent des propriétés, telles que les facteurs de structure qui sont déterminés par des états électroniques excités à travers énergies de transition et éléments de matrice. Une variété d’outils algorithmiques sont disponibles pour le calcul des fonctions spectrales et des propriétés dépendant du temps sur les calculateurs classiques actuels, y compris la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT), les théories des clusters couplés à l’équation du mouvement et les théories diagrammatiques. Dans certains régimes (par exemple, les transitions vers des états excités spécifiques et structurés), les propriétés dynamiques telles que les forces d’oscillateur peuvent être calculées de manière efficace et précise. D’autre part, il existe des régimes de calcul difficiles, où les algorithmes quantiques peuvent être pertinents (par exemple, les spectres encombrés) en raison de leur capacité à simuler l’évolution temporelle.

En fait, les forces d’oscillateur sont directement obtenues à partir des **facteurs de structure** dipôle-dipôle

$$S_{\mu_\alpha, \mu_\beta}(\omega) = \sum_{\ell} \langle \Psi_0 | \hat{\mu}_\alpha | \Psi_\ell \rangle \delta(\hbar\omega - (E_\ell - E_0)) \langle \Psi_\ell | \hat{\mu}_\beta | \Psi_0 \rangle, \quad (3.2.2)$$

comme  $D_{0 \rightarrow f} = \sum_{\alpha} S_{\mu_{\alpha}, \mu_{\alpha}}(E_f - E_0)$ . Les facteurs de structure dipôle-dipôle sont à leur tour la transformée de Fourier de la **fonctions de corrélation** dipôle-dipôle,

$$C_{\mu_{\alpha}, \mu_{\beta}}(t) = \langle \Psi_0 | \hat{\mu}_{\alpha} e^{\frac{t}{i\hbar}(\hat{H} - E_0)} \hat{\mu}_{\beta} | \Psi_0 \rangle = \sum_f \langle \Psi_0 | \hat{\mu}_{\alpha} | \Psi_f \rangle e^{\frac{t}{i\hbar}(E_f - E_0)} \langle \Psi_f | \hat{\mu}_{\beta} | \Psi_0 \rangle, \quad (3.2.3)$$

et peut être calculé en simulant l'évolution temporelle.

Un autre thème de recherche important et connexe est le calcul des **propriétés dépendant du temps et de la fréquence**, comme par exemple, propriétés optiques non linéaires, effets électro-optiques, dichroïsme circulaire. Semblables aux forces d'oscillateur, ces propriétés sont difficiles à calculer car elles impliquent des états excités et sont des applications naturelles pour les algorithmes quantiques, car elles peuvent être calculées en simulant l'évolution temporelle.

Considérons un système à l'équilibre dans l'état fondamental  $\Psi_0$  de  $H_s$  et soumis à une perturbation de la forme  $V(t) = \sum_k f_k(t) O_k^{\dagger}$ . La valeur moyenne de l'opérateur  $O_j$  au temps  $t > 0$  est donnée par

$$O_j(t) = \langle \Psi(t) | O_{j,S}(t) | \Psi(t) \rangle, \quad |\Psi(t)\rangle = U(t) |\Psi_0\rangle, \quad (3.2.4)$$

$$U(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^t \frac{dt_1}{i\hbar} \dots \int_0^{t_{n-1}} \frac{dt_n}{i\hbar} V_S(t_1) \dots V_S(t_n), \quad V_S(t) = e^{-\frac{tH_S}{i\hbar}} V e^{\frac{tH_S}{i\hbar}}. \quad (3.2.5)$$

L'approximation de réponse linéaire, valide pour des perturbations externes faibles, consiste à tronquer  $U(t)$  et  $O_j(t)$  au premier ordre dans  $V(t)$ , conduisant à l'expression

$$O_j(t) = O_j(0) + \int_0^t \frac{dt'}{i\hbar} \sum_k f_k(t) \alpha_{jk}(t - t'), \quad \alpha_{jk}(t) = \langle \Psi_0 | [O_{j,S}(t), O_k^{\dagger}] | \Psi_0 \rangle, \quad (3.2.6)$$

où  $\alpha_{jk}(t)$  est la polarisabilité temporelle de  $O_j$ ,  $O_k$ .

Les fonctions de corrélation en temps réel telles que (3.2.3) et (3.2.6) sont des objets d'importance centrale la physique à plusieurs corps, mais émergent naturellement dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, c'est-à-dire des perturbations externes faibles.

### 3.3 Vibrations moléculaires

La structure géométrique des molécules est généralement sondée par des expériences spectroscopiques en phase gazeuse, dont l'interprétation, pour toutes les molécules, sauf les plus petites, nécessite l'apport de simulations numériques, en raison de nombreuses transitions concurrentes entre états. Les simulations numériques des niveaux ro-vibrationnels moléculaires nécessitent de résoudre l'équation de Schrödinger pour les noyaux. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien nucléaire a la forme

$$H_{nuc} = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{1}{M_a} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_a^2} + V(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N_n}), \quad (3.3.1)$$

où  $V$  désigne la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental de l'Hamiltonien électronique Eq. (3.1.3) lorsque les noyaux ont des positions  $\{\mathbf{R}_a\}_{a=1}^{N_n}$  et  $\{M_a\}_{a=1}^{N_n}$  sont les masses nucléaires, en unités atomiques.



La résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire présente des défis supplémentaires : tout d'abord, comme l'interaction entre les noyaux est médiée par électrons, la fonction  $V$  n'est pas connue *a priori*, et doit être calculée à partir de calculs de chimie quantique à géométrie nucléaire fixe, puis ajustées à une forme fonctionnelle appropriée, ce qui peut être une procédure coûteuse<sup>10</sup>. Pour certains problèmes, l'approximation de l'oscillateur harmonique de  $V$  est appropriée, ce qui est donné par

$$H_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\beta - \hat{\pi}_\beta) - \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} - \frac{1}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} + V(\mathbf{Q}), \quad v(\mathbf{Q}) = \frac{\kappa}{2} \mathbf{Q}^2. \quad (3.3.2)$$

- $\hat{J}_\alpha$  est le moment cinétique total d'une direction cardinale donnée  $\alpha, \beta = \{x, y, z\}$  ;
- $\hat{\pi}_\alpha$  est le moment angulaire vibrationnel total de la même direction ;
- $\mu_{\alpha\beta}, \mu_{\alpha\alpha}$  est l'inverse du tenseur du moment d'inertie pour la coordonnée géométrique donnée ;
- $Q_k$  est une seule coordonnée normale et  $\mathbf{Q}$  est l'ensemble de toutes les coordonnées normales ;
- et  $\kappa$  est une constante de raideur déterminée numériquement.

Malgré sa simplicité, et son utilité dans des situations telles que la correction des énergies de liaison pour le mouvement nucléaire du point zéro, l'approximation harmonique (3.3.2) a plusieurs limites. En raison de l'espacement égal des niveaux d'énergie pour un mode normal donné, toutes les transitions se produisent à la même fréquence et la dissociation des liaisons n'est pas décrite. L'amélioration de l'approximation harmonique nécessite de conserver des termes d'ordre supérieur ou anharmoniques dans  $V$ , ce qui pose des défis supplémentaires, en particulier un bon choix de coordonnées nucléaires curvilignes, et développer des solveurs précis pour l'équation nucléaire de Schrödinger.

Le calcul des solutions de l'équation de Schrödinger nucléaire a de nombreuses applications précieuses, notamment en soutenant l'étude des processus chimiques se produisant dans la chimie atmosphérique et l'identification des molécules dans le milieu interstellaire et les enveloppes circumstellaires.

## 3.4 Réactions chimiques

La compréhension des mécanismes microscopiques sous-jacents aux réactions chimiques est un autre problème d'importance centrale en chimie. Un objectif particulièrement important est de calculer des quantités thermochimiques, telles que l'enthalpie réactif-produit et les différences d'énergie libre, et les énergies d'activation.

Une fausse idée quelque peu commune dans la communauté du calcul quantique découle de l'interprétation incorrecte et l'utilisation du terme *précision chimique*. Comme l'équation d'Arrhenius postule que la dépendance à la température des constantes de vitesse de réaction est contenue dans un facteur exponentiel de la forme  $\exp(-\beta E_a)$ , où  $E_a$  est l'énergie d'activation,

<sup>10</sup>X. Huang, D. W. Schwenke, and T. J. Lee, *What it takes to compute highly accurate rovibrational line lists for use in astrochemistry*, Acc. Chem. Res. **54**, 1311 (2021).



les taux de réaction calculés diffèrent par leurs valeurs expérimentales d'un ordre de grandeur à température ambiante,  $\beta^{-1} \simeq 0.5922 \text{ kcal/mol}$ , lorsque la différence d'énergie  $E_a$  est biaisée par  $\Delta E \simeq 1.36 \text{ kcal/mol}$ . À la lumière de ces considérations, la précision requise pour faire des prédictions thermochimiques réalistes, appelée **précision chimique**, est généralement considéré comme<sup>11</sup>  $1 \text{ kcal/mol}$ . Le terme précision chimique fait référence à l'accord entre les différences d'énergie calculées et expérimentales à moins de  $1 \text{ kcal/mol}$ . Une partie de la littérature sur l'informatique quantique a utilisé le terme précision chimique pour indiquer un accord entre les énergies totales calculées et exactes (c'est-à-dire FCI) sur une base fixe définie à moins de  $1 \text{ kcal/mol}$ , ce qui, devrait plutôt être appelé **précision algorithmique**.

Déterminer les principales caractéristiques de la surface d'énergie potentielle, c'est-à-dire l'énergie électronique en fonction des positions nucléaires, ses minima et ses points de selle, est essentiel pour comprendre la réactivité chimique, les distributions de produits et les taux de réaction. D'autre part, plusieurs autres facteurs affectent les réactions chimiques. Les surfaces d'énergie potentielle sont façonnées par la présence et propriétés des solvants : en effet, on sait que les solvants ont la capacité de modifier la densité électronique, de stabiliser les états de transition et les intermédiaires et d'abaisser les barrières d'activation, par exemple.

L'incorporation systématique des effets de solvation, au sein d'une hiérarchie de QM/MM hybrides implicites où le solvant est traité avec un champ de force (MM), et d'autres méthodes multi-échelles, y compris les méthodes d'intégration QM(active)/QM(entourage) où la QM(active) fait référence au traitement de la partie la plus pertinente du système avec la mécanique quantique de niveau supérieur et la QM(entourage) fait référence au traitement de l'environnement par un niveau inférieur de mécanique quantique, est donc nécessaire pour améliorer la description des systèmes chimiques au-delà des propriétés en phase gazeuse, et est particulièrement important dans la description de nombreuses réactions chimiques, telles que les  $S_N2$  réactions de substitution nucléophile.

Les effets conformationnels sont un autre aspect important de réactivité chimique, en particulier dans les cristaux moléculaires. Les cristaux moléculaires ont diverses applications dans les domaines tels que les produits pharmaceutiques et l'électronique organique. Les molécules organiques comprenant de tels cristaux sont liées par de faibles interactions de dispersion, et par conséquent la même molécule peut cristalliser sous plusieurs formes solides différentes, appelées **polymorphes**. Les différences d'énergie entre les polymorphes sont généralement inférieures ou égales à  $0.5 \text{ kcal/mol}$  et les différences structurelles entre les polymorphes régissent leurs propriétés physiques et leur fonctionnalité. Ces observations appellent à la précision des approches de mécanique quantique de premiers principes, l'utilisation et le raffinement des méthodes de dispersion à plusieurs corps, et une exploration efficace de l'espace de configuration, faisant de la caractérisation informatique des cristaux moléculaires l'une des plus difficiles et pourtant très importante dans la chimie moléculaire.

---

<sup>11</sup>J. A. Pople, *Nobel lecture : Quantum chemical models*, Rev. Mod. Phys **71**, 1267 (1999).

## Chapitre 4

### Algorithmes quantiques pour la chimie

#### 4.1 Mises en correspondance avec les qubits

Dans cette Section, sont présentées les techniques permettant de faire correspondre les degrés de liberté fermioniques aux qubits.

En simulation quantique, encoder un problème de structure électronique en seconde quantification sur un ordinateur quantique revient à établir une correspondance entre les opérateurs d'échelle fermioniques et les opérateurs d'échelle qubit comme esquissée sur la figure 4.1.1. En d'autres termes, il s'agit de transformer l'espace de Fock fermionique en l'espace de Hilbert des qubits.

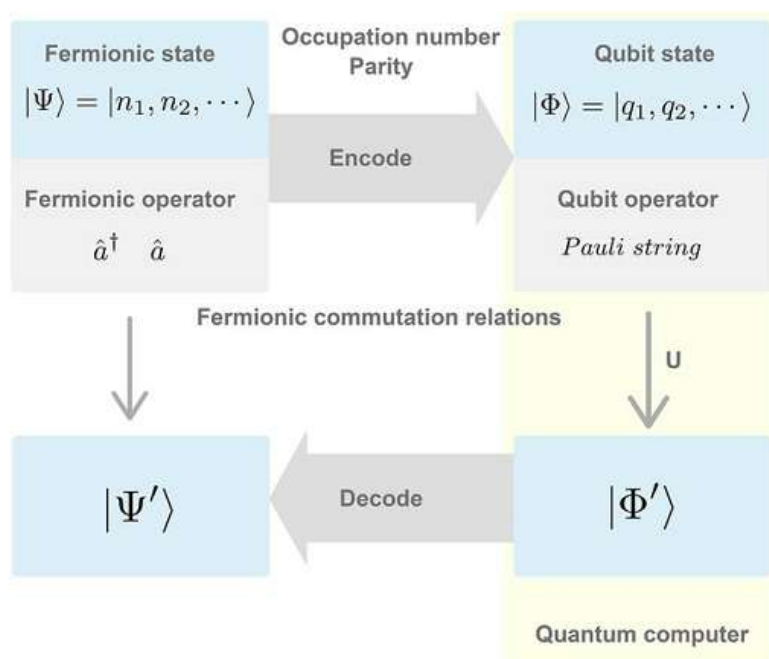


Figure 4.1.1 – Procédures d'encodage et décodage lors des simulations en chimie quantique.

### 4.1.0.1 Décomposition de Pauli

Comme  $\{\mathbb{I}, X, Y, Z\}$  forme une base complète pour tout opérateur Hermitien 1- ou multi-qubit, l'ingrédient clé des algorithmes variationnels est de décomposer l'Hamiltonien électronique en termes de produits des matrices de Pauli,

$$P_j = X_{M-1}^j \otimes X_{M-2}^j \otimes X_k^j \otimes \dots \otimes X_0^j, \quad (4.1.1)$$

où les opérateurs de Pauli  $X^j \in \{\mathbb{I}, X, Y, Z\}$  sont tels que

$$\begin{aligned} X^i X^j &= \mathbb{I} \delta_{ij} + i \varepsilon_{ijk} X^k, \\ \varepsilon_{ijk} &= \begin{cases} +1 & \text{pour les permutations circulaires droites de } (i, j, k) \\ -1 & \text{pour les permutations circulaires gauches de } (i, j, k) \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.1.2)$$

$$X := |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|, \quad Y := i(-|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|), \quad Z := |0\rangle\langle 0| - |1\rangle\langle 1|. \quad (4.1.3)$$

Les opérateurs de Pauli sont à la fois unitaires et Hermitiens.

L'Hamiltonien total peut alors être représenté comme la combinaison linéaire de  $P_j$ ,

$$H = \sum_j^{N_k} w_j P_j = \sum_j^{N_k} w_j \left( \bigotimes_i^{M-1} X_i^j \right), \quad w_j = \langle H, P_j \rangle = \text{Tr}(H^\dagger P_j), \quad (4.1.4)$$

où  $w_j$  sont les poids de la chaîne de Pauli  $P_j$ ,  $i$  indique sur quel qubit l'opérateur agit, et  $j$  désigne le terme dans l'Hamiltonien.

Nous pouvons alors utiliser la linéarité des valeurs moyenne pour écrire

$$E(\vec{\theta}) = \sum_j^{N_k} w_j \langle \Psi(\vec{\theta}) | P_j | \Psi(\vec{\theta}) \rangle = \sum_j^{N_k} w_j \langle \Psi(\vec{\theta}) | \bigotimes_i^{M-1} X_i^j | \Psi(\vec{\theta}) \rangle. \quad (4.1.5)$$

Pour un Hamiltonien de la 2e quantification, le nombre total de chaînes de Pauli  $N_k$  dépend du nombre de termes  $h_{pq}$  à 1-électron et  $h_{pqrs}$  à 2-électrons.

### 4.1.1 Fermions en seconde quantification

L'espace de Fock  $\mathcal{F}_-$  des fermions occupant  $M$  d'orbitales de spin a la même dimension,  $2^M$ , de l'espace de Hilbert de  $M$  qubits,  $\mathcal{H}^{\otimes M}$ . Par conséquent, il est possible de construire une correspondance biunivoque

$$F : \mathcal{F}_- \rightarrow \mathcal{H}^{\otimes M} \quad |\Psi\rangle \mapsto F|\Psi\rangle \equiv |\Psi'\rangle, \quad (4.1.6)$$

pour représenter les fonctions d'état fermioniques  $|\Psi\rangle$  et les opérateurs  $A$  par des fonctions d'état  $|\Psi'\rangle$  des qubits et les opérateurs  $B' = FBF^{-1}$  comme dans la figure 2.1.1.

Il existe de nombreuses façons combinatoires de faire correspondre un système quantique à un ensemble de qubits et, puisque les fermions présentent une non-localité de leur espace d'état, en raison de leurs statistiques d'échange antisymétrique, toute représentation des systèmes fermioniques sur des collections de qubits doit introduire des structures non-locales<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>S. B. Bravyi and A. Y. Kitaev, *Fermionic quantum computation*, Ann. Phys **298**, 210 (2002).

#### 4.1.1.1 Encodage de Jordan–Wigner (JW)

##### Définition 4.1.1 – Encodage de Jordan–Wigner (JW)

La transformation JW fait correspondre des configurations électroniques avec un nombre de particules générique (numéro d'occupation d'une orbitale) à des états de base de calcul ou qubits,

$$\begin{aligned} (a_{M-1}^\dagger)^{f_{M-1}} \dots (a_0^\dagger)^{f_0} |\emptyset\rangle &\mapsto |\mathbf{q}\rangle, \\ |f_{M-1}, \dots, f_k, \dots, f_1, f_0\rangle &\rightarrow |q_{M-1}, \dots, q_k, \dots, q_1, q_0\rangle, \quad q_k := \{\uparrow, \downarrow\} \equiv f_k \in \{0, 1\}. \end{aligned} \quad (4.1.7)$$

et les opérateurs fermioniques de création et d'annihilation (respectivement  $a_k$  et  $a_x^\dagger$ ) sur des opérateurs de qubits non locaux de la forme

$$\begin{aligned} a_k &\mapsto \frac{1}{2}(\mathbf{X}_k - i\mathbf{Y}_k) \otimes \mathbf{Z}_{k-1} \otimes \dots \otimes \mathbf{Z}_0 \equiv \mathbf{Q}_k^+ \mathbf{Z}_0^{k-1}, \\ a_k^\dagger &\mapsto \frac{1}{2}(\mathbf{X}_k + i\mathbf{Y}_k) \otimes \mathbf{Z}_0^{k-1} \otimes \dots \otimes \mathbf{Z}_0 \equiv \mathbf{Q}_k^- \mathbf{Z}_0^{k-1}. \end{aligned} \quad (4.1.8)$$

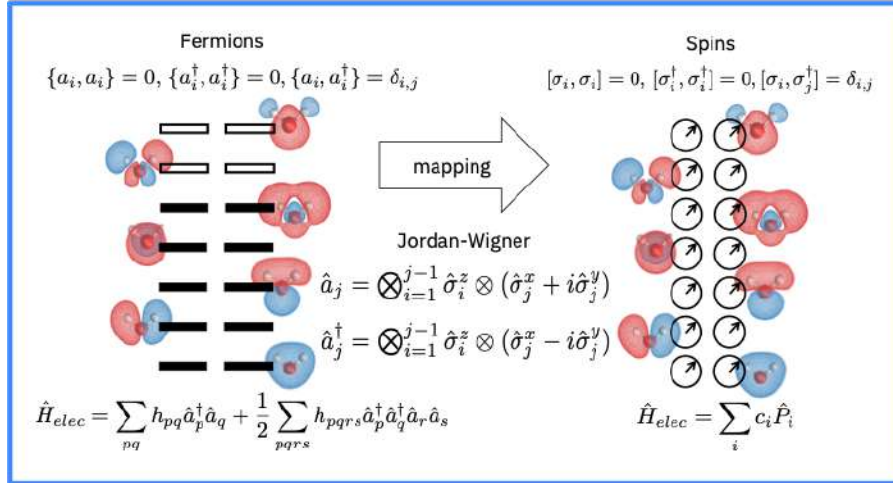


Figure 4.1.2 – Encodage de Jordan–Wigner. @Qiskit.org

L'encodage Jordan–Wigner est sans doute la méthode la plus simple pour mapper des opérateurs fermioniques en opérateurs qubit tout en conservant les relations de commutation (voir la figure 4.1.2). Examinons cela en détails.

Les opérateurs de création et d'annihilation fermioniques augmentent ou diminuent le nombre d'occupations d'une orbitale d'une unité (1),  $a_j^\dagger|0\rangle_j = |1\rangle_j$  et  $a_j^\dagger|1\rangle_j = 0$ , et introduisent également un facteur de phase multiplicatif (voir l'équation (3.1.20)). Il est facile de vérifier que

$$\begin{aligned} a_j^\dagger &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\mathbf{X}_j - i\mathbf{Y}_j) = (|1\rangle\langle 0|)_j \equiv \mathbf{Q}_j^+, \\ a_j &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\mathbf{X}_j + i\mathbf{Y}_j) = (|1\rangle\langle 0|)_j \equiv \mathbf{Q}_j^-, \end{aligned} \quad (4.1.9)$$

où  $\mathbf{X}_j$  et  $\mathbf{Y}_j$  sont les opérateurs de Pauli agissant sur le qubit  $j$ , de même que les opérateurs de création  $\mathbf{Q}_j^+$  et d'annihilation  $\mathbf{Q}_j^-$ . Notez que si  $\mathbf{X}$  et  $\mathbf{Y}$  sont unitaires,  $\mathbf{Q}^\pm$ .

Un problème qui demeure est que, bien que la construction ci-dessus fonctionne pour une orbitale de spin unique, elle échoue pour les systèmes avec deux orbitales de spin ou plus. Puisque

les fermions sont antisymétriques, nous avons  $a_j^\dagger a_k^\dagger = -a_k^\dagger a_j^\dagger$  pour tout  $j$  et  $k$ . Cependant, en vertu de l'Eq. (4.1.2),

$$\frac{1}{2}(\mathbf{X}_j - i\mathbf{Y}_j)\frac{1}{2}(\mathbf{X}_k - i\mathbf{Y}_k) = \frac{1}{2}(\mathbf{X}_k - i\mathbf{Y}_k)\frac{1}{2}(\mathbf{X}_j - i\mathbf{Y}_j). \quad (4.1.10)$$

En d'autres termes, les deux opérateurs de création  $\mathbf{Q}_j^+$  et  $\mathbf{Q}_k^+$  ne font pas d'anti-commutation comme requis. Pour le corriger, il faut noter que les opérateurs Pauli sont naturellement anti-commutatifs. En particulier,  $\mathbf{XZ} = -\mathbf{ZX}$  et  $\mathbf{YZ} = -\mathbf{ZY}$ . Ainsi, en intercalant les opérateurs  $\mathbf{Z}$  dans la construction de l'opérateur, nous pouvons émuler la bonne anti-commutation. La construction complète est la suivante :

$$\begin{aligned} a_0^\dagger &= \mathbb{I} \otimes \mathbb{I} \otimes \mathbb{I} \otimes \cdots \otimes \frac{1}{2}(\mathbf{X} - i\mathbf{Y})_0, \\ a_1^\dagger &= \mathbb{I} \otimes \mathbb{I} \otimes \cdots \otimes \mathbb{I} \otimes \frac{1}{2}(\mathbf{X} - i\mathbf{Y})_1 \otimes \mathbf{Z}_0, \\ a_2^\dagger &= \mathbb{I} \otimes \mathbb{I} \otimes \cdots \otimes \frac{1}{2}(\mathbf{X} - i\mathbf{Y})_2 \otimes \mathbf{Z}_1 \otimes \mathbf{Z}_0, \\ &\vdots \\ a_k^\dagger &= \frac{1}{2}(\mathbf{X} - i\mathbf{Y})_k \otimes \mathbf{Z}_{k-1} \otimes \cdots \otimes \mathbf{Z}_0. \end{aligned} \quad (4.1.11)$$

Par conséquent, les mappages des opérateurs de qubit conservent les fonctionnalités requises et sont donnés par,

$$\begin{aligned} a_k^\dagger &= \mathbf{Q}_k^+ \otimes \mathbf{Z}_{k-1} \otimes \cdots \otimes \mathbf{Z}_0 = \mathbf{Q}_k^+ \bigotimes_{j < k} \mathbf{Z}_j, \\ a_k &= \mathbf{Q}_k^- \otimes \mathbf{Z}_{k-1} \otimes \cdots \otimes \mathbf{Z}_0 = \mathbf{Q}_k^- \bigotimes_{j < k} \mathbf{Z}_j. \end{aligned} \quad (4.1.12)$$

Les opérateurs  $\mathbf{Q}^\pm$  modifient le numéro d'occupation de l'orbitale cible, tandis que la chaîne d'opérateurs  $\mathbf{Z}$  récupère le facteur de phase d'échange  $p_i = (-1)^{\sum_{j=0}^{i-1} f_j} \pmod{2}$ . On se réfère à l'action de l'opérateur  $\mathbf{Z}$  comme **calcul de la parité de l'état** ou **chaîne Jordan-Wigner**.

Les opérateurs d'échelle de qubit ont l'action suivante sur une base de calcul vectoriel  $|q_{M-1}, \dots, q_k, \dots, q_0\rangle$  :

$$\begin{aligned} a_k |q_{M-1}, \dots, q_k, \dots, q_0\rangle &= \delta_{q_i, 1} (-1)^{\sum_{k=0}^{p-1} q_k} |q_{M-1}, \dots, q_k \oplus 1, \dots, q_0\rangle, \\ a_k^\dagger |q_{M-1}, \dots, q_k, \dots, q_0\rangle &= \delta_{q_i, 0} (-1)^{\sum_{k=0}^{p-1} q_k} |q_{M-1}, \dots, q_k \oplus 1, \dots, q_0\rangle. \end{aligned} \quad (4.1.13)$$

Il est également pratique d'exprimer les opérateurs numériques,  $n_k$ , en termes d'opérateurs Pauli. Heureusement, les chaînes des opérateurs  $\mathbf{Z}$  s'annulent après avoir effectué cette substitution, et comme  $\mathbf{X}_k \mathbf{Y}_k = i\mathbf{Z}_k$

$$n_k = a_k^\dagger a_k = \mathbf{Q}_k^+ \mathbf{Q}_k^- = |1\rangle\langle 1|_k = \frac{1}{2}(\mathbb{I} - \mathbf{Z}_k). \quad (4.1.14)$$

Le principal avantage de l'encodage JW est sa simplicité. Cependant, alors que l'occupation d'une orbitale est stockée localement, la parité est stockée non localement. La chaîne d'opérateurs  $\mathbf{Z}$  signifie qu'un opérateur fermionique mappé en qubit a généralement un poids  $\mathcal{O}(M)$

d'opérateurs Pauli, chacun agissant sur un qubit différent. En d'autres termes, **la simulation d'un seul opérateur  $a$  ou  $a^\dagger$  nécessite  $\mathcal{O}(M)$  opérateurs.**

Le [tableau 4.1.1](#) donne un exemple de mappage de Jordan-Wigner d'un état de Fock fermionique et de ses opérateurs fermioniques sur l'état de qubit correspondant et les opérateurs de qubit.

Fermion	Qubit
$a 0001\rangle + b 0010\rangle + c 0100\rangle + d 1000\rangle$	$a 0001\rangle + b 0010\rangle + c 0100\rangle + d 1000\rangle$
$a_0, \quad a_1, \quad a_2, \quad a_3$	$Q_0^-, \quad Q_1^- Z_0, \quad Q_2^- Z_1 Z_0, \quad Q_3^- Z_2 Z_1 Z_0$
$a_0^\dagger, \quad a_1^\dagger, \quad a_2^\dagger, \quad a_3^\dagger$	$Q_0^+, \quad Q_1^+ Z_0, \quad Q_2^+ Z_1 Z_0, \quad Q_3^+ Z_2 Z_1 Z_0$
$n_k = a_k^\dagger a_k$	$Q_k^+ Q_k^- =  1\rangle\langle 1 _k = \frac{1}{2}(\mathbb{I} - Z)_k$

**Tableau 4.1.1** — Exemple de mappage de Jordan-Wigner d'un état de Fock fermionique et de ses opérateurs fermioniques sur l'état de qubit correspondant et les opérateurs de qubit.  $n_k$  est l'opérateur nombre de fermions.

#### 4.1.1.2 Encodage de parité

L'opérateur  $Z_0^{k-1}$  calcule la parité  $p_k = \sum_{j=0}^{k-1} f_j \pmod{2}$  du nombre de particules occupant les orbitales jusqu'à  $k$ . Le calcul des parités peut être réalisé en utilisant uniquement des opérateurs  $Z$  à 1-qubit en utilisant la transformation de parité suivante,

$$\left(a_{M-1}^\dagger\right)^{f_{M-1}} \dots \left(a_0^\dagger\right)^{f_0} |\emptyset\rangle \mapsto |\mathbf{p}\rangle, \quad p_k = \sum_{j=0}^k q_j \pmod{2} = q_0 \oplus \dots \oplus q_k \quad (4.1.15)$$

$$a_k^\dagger \mapsto X_{M-1} \otimes \dots \otimes X_{k+1} \otimes \frac{1}{2}(X_k \otimes Z_{k-1} - iY_k) \equiv X_{M-1} \otimes \dots \otimes X_{k+1} \otimes P_k^+, \quad (4.1.16)$$

$$a_k \mapsto X_{M-1} \otimes \dots \otimes X_{k+1} \otimes \frac{1}{2}(X_k \otimes Z_{k-1} + iY_k) \equiv X_{M-1} \otimes \dots \otimes X_{k+1} \otimes P_k^-, \quad (4.1.17)$$

$$P_k^\pm = Q_k^\pm \otimes |0\rangle\langle 0|_{k-1} - Q_k^\mp \otimes |1\rangle\langle 1|_{k-1}. \quad (4.1.18)$$

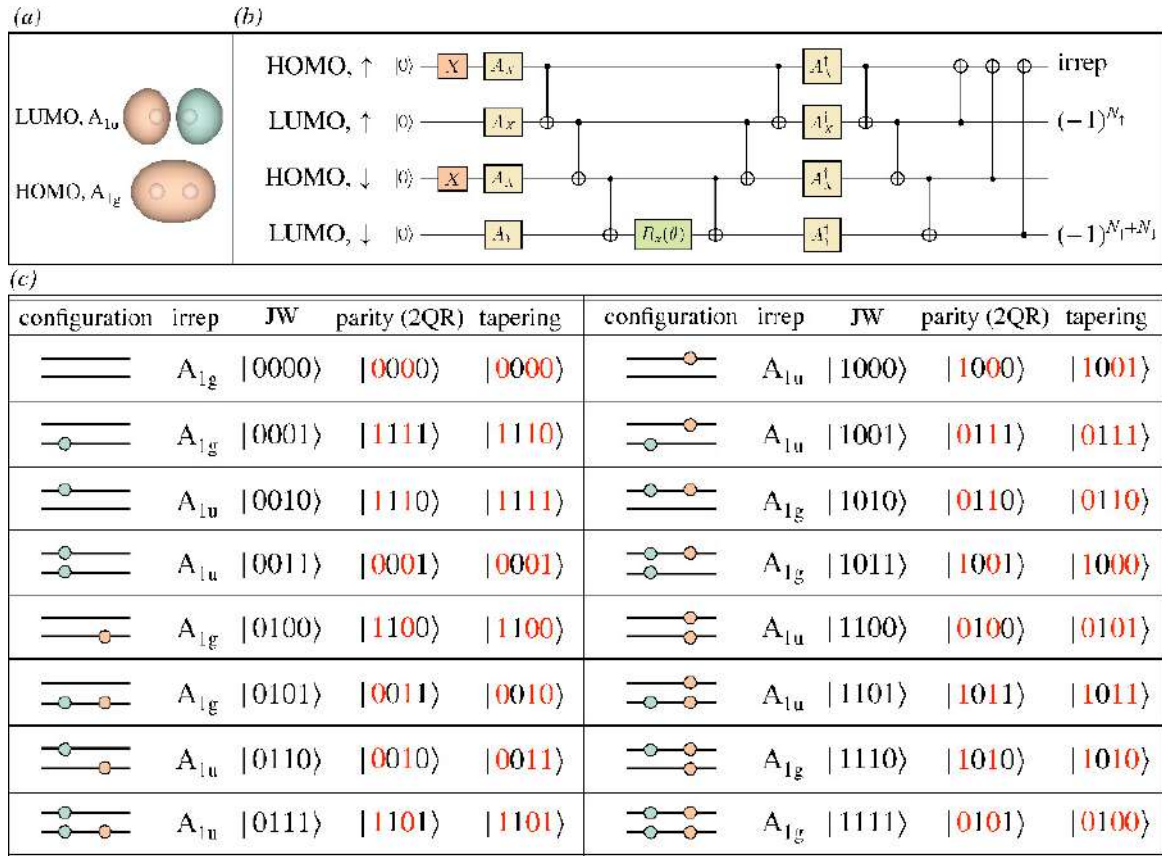
Dans la transformation de parité, le calcul des parités est local, mais le changement des nombres d'occupation apporté par l'application d'un opérateur de création ou de destruction nécessite  $\mathcal{O}(M)$  portes 1-qubit. La transformation de parité n'améliore donc pas l'efficacité par rapport à celle de la transformation de JW, mais **permet naturellement une réduction de deux du nombre de qubits**, ce qui est souhaitable lorsque de très petits calculateurs quantiques sont utilisés.

Les transformations de JW et de parité sont illustrées dans la [figure 4.1.3b,c](#). Dans la représentation de JW, les états de base de calcul  $|q_3 q_2 q_1 q_0\rangle$  codent les occupations  $q_k$  des spin-orbitaux; dans la représentation de parité, ils codent les parités  $|p_3 p_2 p_1 p_0\rangle$ .

Le [tableau 4.1.2](#) donne un exemple de mappage de parité d'un état de Fock fermionique et de ses opérateurs fermioniques sur l'état de qubit correspondant et les opérateurs de qubit.

Fermion	Qubit
$a 0001\rangle + b 0010\rangle + c 0100\rangle + d 1000\rangle$	$a 1111\rangle + b 1110\rangle + c 1100\rangle + d 1000\rangle$
$a_0, \quad a_1, \quad a_2, \quad a_3$	$X_3 X_2 X_1 Q_0^-, \quad X_3 X_2 (Q_1^-  0\rangle\langle 0 _0 - Q_1^+  1\rangle\langle 1 _0),$ $X_3 (Q_2^-  0\rangle\langle 0 _1 - Q_2^+  1\rangle\langle 1 _1), \quad Q_3^-  0\rangle\langle 0 _2 -$ $Q_3^+  1\rangle\langle 1 _2$
$a_0^\dagger, \quad a_1^\dagger, \quad a_2^\dagger, \quad a_3^\dagger$	$X_3 X_2 X_1 Q_0^+, \quad X_3 X_2 (Q_1^+  0\rangle\langle 0 _0 - Q_1^-  1\rangle\langle 1 _0),$ $X_3 (Q_2^+  0\rangle\langle 0 _1 - Q_2^-  1\rangle\langle 1 _1), \quad Q_3^+  0\rangle\langle 0 _2 -$ $Q_3^-  1\rangle\langle 1 _2$
$n_k = a_k^\dagger a_k$	$ 1\rangle\langle 1 _{k=0} = \frac{1}{2}(\mathbb{I} - Z_0), \quad \frac{1}{2}(\mathbb{I} - Z_k Z_{k-1})_{k=1,2,3}$

**Tableau 4.1.2** — Exemple de mappage de parité d'un état de Fock fermionique et de ses opérateurs fermioniques sur l'état de qubit correspondant et les opérateurs de qubit.



**Figure 4.1.3** — Haut : (a) Orbitales moléculaires de la molécule  $H_2$  à la géométrie d'équilibre en utilisant une base minimale STO-6G ; (b) Circuit quantique pour préparer l'état de Hartree-Fock (portes X) et une superposition de l'état de Hartree-Fock et d'un état doublement excité  $\cos(\theta)|0101\rangle + \sin(\theta)|1010\rangle$  (exponentielle de l'opérateur YXXX) en représentation de JW, pour convertir la représentation de JW en représentation de parité (3 portes CNOT suivantes), et pour calculer l'irrep total de la fonction d'état (3 dernières portes CNOT) ; (c) Cartographie des configurations électroniques (les lignes noires horizontales indiquent les orbitales moléculaires et les cercles bleus et orange indiquent les particules à spin-up et à spin-down) en représentation de Jordan-Wigner et en représentation de parité, et avec effilement du groupe de symétrie  $D_{2h}$ . Les chiffres rouges indiquent (de gauche à droite)  $(-1)^{N_\uparrow+N_\downarrow}$ ,  $(-1)^{N_\uparrow}$ , et l'irrep total de la configuration électronique,  $q_1 + q_3 = p_0 + p_1 + p_2 + p_3 \pmod{2}$ .



### 4.1.1.3 Encodage de Bravyi-Kitaev (BK)

Cette transformation combine la localité des nombres d'occupation et celle des parités, afin d'établir une correspondance entre les opérateurs de création et de destruction fermioniques et les opérateurs qubits sur  $\mathcal{O}(\log_2 M)$ . Pour ce faire, elle fait correspondre les états du nombre d'occupations à des chaînes binaires définies de manière appropriée<sup>2</sup>,

$$(a_{M-1}^\dagger)^{f_{M-1}} \dots (a_0^\dagger)^{f_0} \mapsto |\mathbf{b}\rangle, \quad b_k = \sum_{j=0}^k B_{kj} f_j \pmod{2}, \quad (4.1.19)$$

$$B_1 = [1], \quad B_{2^x+1} = \begin{pmatrix} B_{2^x} & \mathbf{A} \\ \mathbb{O} & B_{2^x} \end{pmatrix}, \quad (4.1.20)$$

où la matrice binaire  $B$   $M \times M$  a la structure d'un arbre binaire,  $\mathbf{A}$  est une matrice  $(2^x \times 2^x)$  de 0, la rangée supérieure étant remplie de 1, et  $\mathbb{O}$  est une matrice zéro  $(2^x \times 2^x)$ . À titre d'exemple, lorsque  $M = 2, 4$  ( $x = 0, 1$ ), la matrice  $B_{kj}$  est la suivante

$$B_2 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad B_4 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.1.21)$$

Puisqu'elle ne nécessite que  $\mathcal{O}(\log_2 M)$  opérateurs qubits, **les transformations BK permettent un codage plus économique des opérateurs fermioniques en opérateurs qubits**, avec un coût réduit pour les mesures et les circuits quantiques. Mais elle ne s'applique que sur des systèmes de  $N$  est pair, c'est-à-dire  $N = 2^m$ .

### 4.1.1.4 Techniques de réduction du nombre de qubits

On peut réduire le nombre de qubits nécessaires pour coder les degrés de liberté fermioniques, en tirant par exemple parti des symétries Hamiltoniennes. En effet, puisque l'espace de Hilbert d'un 1-qubit est isomorphe à  $\mathbb{C}^2$  et que les opérateurs agissant sur différents qubits commutent entre eux, il est naturel de considérer des groupes de symétrie Abéliens isomorphes à  $\mathbb{Z}_2^{\times k}$ . Des exemples de telles symétries sont ceux générés par les parités  $(-1)^{N_\uparrow}$  et  $(-1)^{N_\downarrow}$ , les rotations propres  $C_2$ , les réflexions planes  $\sigma$  et l'inversion  $i$ . Dans l'algorithme dégressifs<sup>3</sup>, de telles symétries sont détectées en exploitant le formalisme des groupes stabilisateurs : l'Hamiltonien s'écrit sous la forme de l'Eq. (4.1.4), et

- les groupes de symétrie  $\mathcal{S}$  qui sont des sous-groupes Abéliens du groupe de Pauli de  $M$ -qubit,
- $-\mathbb{I} \notin \mathcal{S}$ ,
- chaque élément de  $\mathcal{S}$  commute avec chaque opérateur de Pauli  $P_j$  dans la représentation de qubit de  $\mathbb{H}$  considérés.

<sup>2</sup>J. T. Seeley, M. J. Richard, and P. J. Love, *The Bravyi-Kitaev transformation for quantum computation of electronic structure*, J. Chem. Phys **137**, 224109 (2012).

<sup>3</sup>S. Bravyi, J. M. Gambetta, A. Mezzacapo, and K. Temme, *Tapering off qubits to simulate fermionic Hamiltonians*, arXiv preprint arXiv :1701.08213 (2017).



Bien qu'une telle restriction limite la généralité du formalisme, elle fournit un algorithme efficace, basé sur l'algèbre linéaire sur le champ  $\mathbb{Z}_2$ , pour identifier un ensemble de générateurs  $\tau_1 \dots \tau_k$  pour  $\mathcal{S}$ , et une transformation de Clifford  $U$  telle que  $\tau_i = U^\dagger Z_i U$  pour tout  $i = 1 \dots k$ . Une fonction d'état de  $M$ -qubit  $\Psi$  est une fonction propre de tous les opérateurs de symétrie avec des valeurs propres  $s_i$  si

$$Z_i U |\Psi\rangle = s_i U |\Psi\rangle, \quad \text{i.e., } U |\Psi\rangle = |\Phi_{\mathbf{s}}\rangle \otimes |\mathbf{s}\rangle. \quad (4.1.22)$$

On peut donc rechercher les fonctions propres des projections  $H_{\mathbf{s}} = \text{Tr}_{1\dots k} \left[ \left( 1 \otimes |\mathbf{s}\rangle\langle\mathbf{s}| \right) U^\dagger H U \right]$  de  $H$  sur la représentation irréductible de  $\mathcal{S}$  étiquetée par les valeurs propres  $\mathbf{s}$ .

La procédure est illustrée à la figure 4.1.3b. A la fin du circuit, les qubits 0, 1 et 3 du dessus contiennent l'étiquette irrep et les parités  $p_1, p_3$  respectivement, ainsi le calcul de l'énergie de la molécule  $H_2$  avec la base STO-6G en utilisant 4 qubits a donné la même énergie, mais en utilisant seulement 1 qubit.

## 4.2 Simulation de la dynamique Hamiltonienne

Comme discuté à la sous-section 2.2.3, la simulation de la dynamique Hamiltonienne, c'est-à-dire la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, est un problème BQP-complet, et donc une application naturelle pour un ordinateur quantique.

Dans cette Section, nous présentons quelques algorithmes quantiques importants pour la simulation de la dynamique Hamiltonienne. Étant donné un Hamiltonien  $H$  agissant sur un ensemble de  $n$  qubits,  $H$  peut être **effectivement simulé**, avec une précision de  $\varepsilon$ , si l'on peut produire un circuit quantique  $U$  tel que

$$\|U - e^{-itH}\| < \varepsilon, \quad (4.2.1)$$

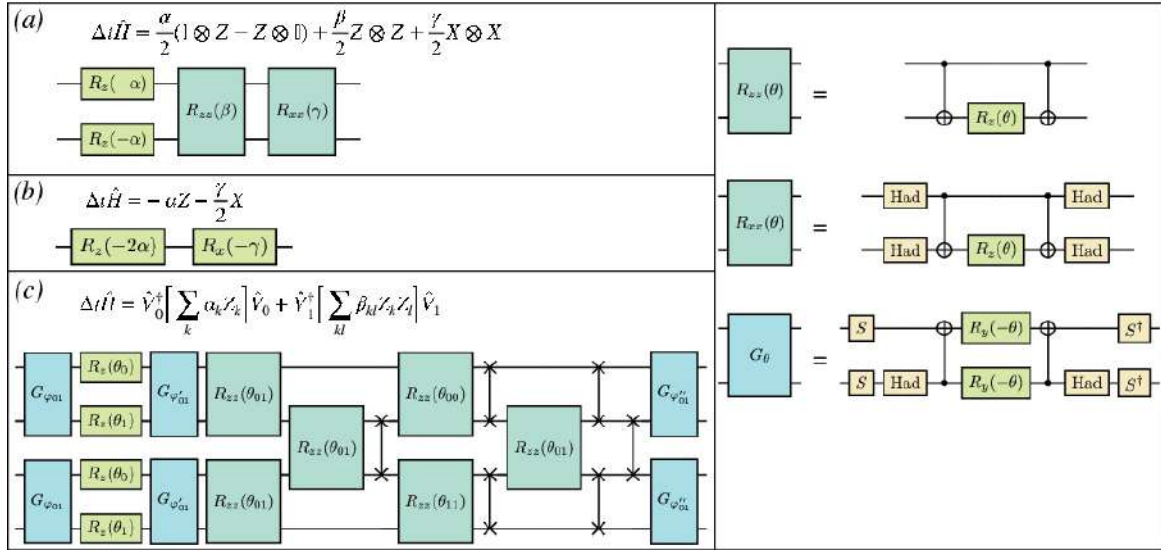
et comprend un nombre de portes dont l'échelle est au plus polynomiale avec  $n$ ,  $t$  et  $\varepsilon^{-1}$ . A la sous-section 4.2.1, nous décrivons l'algorithme de la formule du produit<sup>4</sup> permettant de simuler l'Hamiltonien de la structure électronique, au sens de l'Eq. (4.2.1). Il existe classe d'algorithmes, comme par exemple les algorithmes de combinaison linéaire d'opérateurs unitaires (LCU, linear combination of unitary operators)<sup>5</sup> que nous ne décrivons pas.

### 4.2.1 Algorithmes de la formule du produit de Trotter-Suzuki ou Trotterisation

La **décomposition en Trotter**, communément appelée **Trotterisation**, est l'une des méthodes d'approximation les plus utilisées en simulation quantique. L'idée derrière la décomposition de Trotter-Suzuki est simple : exprimer l'Hamiltonien qui a généralement des formes exponentielles  $U(t) = e^{-iHt}$  comme une somme d'Hamiltoniens faciles à simuler, puis approximer l'évolution totale comme une séquence de ces évolutions plus simples.

<sup>4</sup>D. S. Abrams and S. Lloyd, *Simulation of many-body Fermi systems on a universal quantum computer*, Phys. Rev. Lett **79**, 2586 (1997).

<sup>5</sup>G. H. Low and I. L. Chuang, *Hamiltonian simulation by qubitization*, Quantum **3**, 163 (2019).



**Figure 4.2.1** — A gauche : (a) circuit quantique pour simuler un pas d'évolution temporelle de Trotter sous l'Hamiltonien de  $H_2$  au niveau STO-6G en représentation de parité avec réduction à 2-qubits. (b) identique à (a) mais tenant compte de la symétrie  $D_{\infty h}$  via la réduction d'un troisième qubit. (c) circuit quantique pour simuler un pas d'évolution temporelle de Trotter sous l'Hamiltonien de Born-Oppenheimer dans un ensemble de 2 orbitales spatiales et en représentation de Jordan-Wigner, à l'aide d'une décomposition à faible rang avec un terme  $N_\gamma = 1$ . Les blocs bleu, sarcelle et vert indiquent les rotations de Givens, les exponentielles des opérateurs de Pauli  $Z \otimes Z$  et  $X \otimes X$ , et les rotations 1-qubit  $Z$ , respectivement. Les angles  $\varphi_{kl}$  paramétrisent les rotations de Givens, et les angles  $\theta_k, \theta_{kl}$  sont des fonctions des coefficients Hamiltoniens  $\alpha_k, \beta_{kl}$  respectivement. Droite : Mise en œuvre des exponentielles  $R_{zz}(\theta)$  (en haut),  $R_{xx}(\theta)$  (milieu), et d'une rotation de Givens (bas).

Comme point de départ, considérons un Hamiltonien de la forme  $H = A + B$  où  $[A, B] \neq 0$ . Alors la décomposition de Trotter-Suzuki du premier ordre est donnée par la forme suivante<sup>6</sup> :

$$e^{At+Bt} = e^{At}e^{Bt} + \mathcal{O}(t^2). \quad (4.2.2)$$

Le produit des évolutions individuelles  $e^{At}e^{Bt}$  peut approximer l'évolution totale, lorsque l'intervalle de temps  $t$  est suffisamment petit. Notez que l'erreur  $\mathcal{O}(t^2)$  se produit, car  $e^{-iHt}$  est un opérateur exponentiel et  $[A, B] \neq 0$  en général. Une décomposition plus précise peut être effectuée en appliquant la décomposition de Suzuki-Trotter du second ordre :

$$e^{At+Bt} = e^{\frac{A}{2}t}e^{Bt}e^{\frac{A}{2}t} + \mathcal{O}(t^3). \quad (4.2.3)$$

qui réduisent l'erreur de  $\mathcal{O}(t^2)$  à  $\mathcal{O}(t^3)$ . Néanmoins, cette décomposition de second ordre nécessite plus d'opérations.

L'Eq. (4.2.2) peut être naturellement étendu aux Hamiltoniens qui sont des sommes de plus de deux termes. Pour utiliser ce fait pour l'évolution Trotterisée, nous pouvons utiliser deux étapes.

1. Nous discrétisons le temps et divisons l'opérateur d'évolution ( $t$ ) en un produit d'opérateurs d'évolution discrets ( $\Delta t$ ), c'est-à-dire,

$$e^{-iHt} = \left( \prod_{j=1}^r e^{-iH_j \Delta t} \right)^m + \mathcal{O}(\Delta t^2), \quad H = \sum_{j=1}^r H_j, \quad \Delta t = \frac{t}{m}, \quad (4.2.4)$$

<sup>6</sup>M. Suzuki, *Generalized Trotter's formula and systematic approximants of exponential operators and inner derivations with applications to many-body problems*, Comm. Math. Phys **51**, 183 (1976).

où  $m$  est le nombre de *pas de Trotter*. Puisque l'Hamiltonien commute avec lui-même, l'Eq. (4.2.4) est exact. Pour effectuer une évolution temporelle, nous allons généralement corriger  $\Delta t$  et augmenter le nombre de pas de Trotter  $m$  pour atteindre des temps ultérieurs.

2. Nous approchons chacun de ces opérateurs en temps discret d'une manière similaire à l'Eq. (4.2.2). Si nous souhaitons évoluer vers le temps  $t = m\Delta t$ , alors nous constatons que l'erreur est  $\mathcal{O}(\Delta t)$ , qui est contrôlée par la taille du pas de Trotter  $\Delta t$ . Nous pouvons donc améliorer la précision de l'approximation en diminuant  $\Delta t$ , cependant, cela doit être mis en balance avec le coût d'avoir besoin de plus d'étapes de Trotter.

À titre d'exemple, l'évolution unitaire régie par l'Eq. (??) peut être approximé comme

$$\begin{aligned} & \exp\left(\sum_{pq} k_{pq} a_p^\dagger a_q + \sum_{pqrs} k_{pqrs} a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q + h.c.\right) \\ & \simeq \prod_{pq} e^{(k_{pq} a_p^\dagger a_q + h.c.)} + \prod_{pqrs} e^{(k_{pqrs} a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q + h.c.)}, \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

où  $k_{pq}$  et  $k_{pqrs}$  contiennent les informations de  $\theta$  et l'heure  $t$ . Après la Trotterisation, chaque terme de l'Eq. (4.2.5) peut être converti en une séquence d'opérateurs de Pauli à l'aide des transformations JW ou BK.

Les opérateurs exponentiels de nombre  $n_p$  et produits de nombre  $n_p n_q$  peuvent être implémentés avec  $R_z(\varphi) = \exp(-i\varphi/2Z)$  et  $R_{zz}(\varphi) = \exp(-i\varphi/2Z \otimes Z)$  portes, comme l'illustre la figure 4.2.1. L'échelle résultante est  $\mathcal{O}(N_\gamma M^2) = \mathcal{O}(M^3)$ .

## Chapitre 5

### Simulation des états propres Hamiltoniens

Le problème du calcul des états propres des Hamiltoniens,  $H|\Phi_\mu\rangle = E_\mu|\Phi_\mu\rangle$  a une importance énorme en chimie. Ce problème se situe dans la classe de complexité QMA (quantum Merlin Arthur), et *on ne s'attend donc pas à l'existence d'algorithmes quantiques plus performants que leurs homologues classiques*. Cependant, les algorithmes quantiques heuristiques peuvent, pour certains problèmes structurés, produire des approximations précises de l'état fondamental et de certains états excités à un coût polynomial.

Dans ce chapitre, nous passons en revue les algorithmes quantiques heuristiques pour le calcul des états propres et des valeurs propres approximatives des Hamiltoniens.

#### 5.1 Algorithmes quantiques variationnels - VQA

Les algorithmes quantiques variationnels (Variational quantum algorithms, VQA) sont récemment devenus une stratégie largement utilisée pour approximer les états propres et les valeurs propres des Hamiltoniens sur les calculateurs quantiques<sup>1</sup>, en partie parce que les VQA peuvent être conçus pour fonctionner dans les limites du matériel quantique contemporain (les NISQ). Pour définir et mettre en œuvre un VQA, on considère d'abord une fonction d'état paramétrée (ou *Ansatz*) telle que

$$|\Psi(\theta)\rangle = \hat{U}(\theta)|\Psi_0\rangle, \quad U(\theta) = U_{n_g-1}(\theta_{n_g-1}) \dots U_0(\theta_0), \quad (5.1.1)$$

où  $|\Psi_0\rangle$  est une fonction d'état initiale et les  $\{U_k\}_k$  sont des unitaires paramétrés. Les VQAs fonctionnent typiquement suivant le principe suivant (voir la fig :vqaworkflow)

- 1: préparer l'état quantique initial  $|\psi_0\rangle$  et un circuit quantique paramétré ( $\theta$ )
- 2: **repeat**
- 3: générer un état quantique *Ansatz* paramétré (5.1.1)
- 4: exécuter le circuit quantique paramétré
- 5: mesurer l'état obtenu ▷ ces valeurs permettent d'évaluer la fonction de coût
- 6: mettre à jour les paramètres  $\theta$ , en utilisant un algorithme d'optimisation classique ▷ méthode utilisée pour obtenir le paramètre de circuit optimal qui minimisent la fonction de coût

---

<sup>1</sup>B. Bauer, S. Bravyi, M. Motta, and G. Kin-Lic Chan, *Quantum algorithms for quantum chemistry and quantum materials science*, Chem. Rev **120**, 12685 (2020).

7: **until** jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint ▷ *sur la base des résultats de ces mesures*

**Figure 5.1.1** — Workflow de la VQA. Les quatre composants modulaires peuvent être facilement combinés, étendus et amélioré avec les développements du matériel quantique et algorithmes. (i). La **fonction de coût** est l'équation à minimiser variationnellement; (ii) le **Circuit Quantique Paramétré** (PQC, Parametrized Quantum Circuit) est un ensemble de circuits quantiques unitaires dont les paramètres sont manipulés dans la minimisation de la fonction de coût; (iii) le **schéma de mesure**, extrait les valeurs attendues nécessaires pour évaluer la fonction de coût; (iv) l'**optimisation classique**, est la méthode utilisée pour obtenir le paramètre de circuit optimal qui minimisent la fonction de coût.

#### Avantages des algorithmes variationnels quantiques

- Par leur construction à base de portes logiques, ils présentent une certaine flexibilité, donnant ainsi la possibilité de les exécuter sur n'importe quel calculateur quantique ;
- par leur structure modulaire flexible, ils admettent des améliorations et des modifications indépendamment pour chacune de ses sous-parties ;
- puisqu'une partie est exécutée sur un processeur quantique, ils nécessitent généralement un petit nombre de portes et de qubits (circuits peu profonds) ;
- à l'issue d'un bon nombre de tests, ils ont fait preuve de robustesse intrinsèque au bruit, certains types d'erreurs y sont atténués variationnellement et peuvent, à cause de cela, être taxés de *techniques d'atténuation des erreurs* permettant ainsi de sélectionner uniquement des états qui respectent certaines conditions.

En conséquence, les algorithmes hybrides sont donc des outils essentiels pour réaliser des calculs utiles avec des dispositifs quantiques à court terme, qui ne prennent pas en charge la correction d'erreurs.

La structure plutôt abstraite des VQA se matérialise par une multitude d'implémentations particulières, qui peuvent être grossièrement classées en deux familles :

- les algorithmes d'optimisation quantique variationnelle (Variational quantum optimization, VQO) qui approchent des états cibles en minimisant une fonction de coût appropriée ;
- les algorithmes de simulation quantique variationnelle (Variational quantum simulation, VQS) qui approchent des processus dynamiques correspondant à des courbes dans un modèle de Hilbert.

## 5.2 Variational Quantum Eigensolvers (VQE)

Un exemple important de VQO est le résolveur quantique variationnel (VQE, Variational Quantum Eigensolvers)<sup>2</sup>, schématisé par la figure 5.2.1, qui approxime l'énergie et la fonction d'état

<sup>2</sup>A. Peruzzo, J. McClean, P. Shadbolt, M.-H. Yung, X.-Q. Zhou, P. J. Love, A. Aspuru-Guzik, and J. L. O'Brien, *A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor*, Nat. Commun **5**, 4213 (2014); J. R. McClean, J. Romero, R. Babbush, and A. Aspuru-Guzik, *The theory of variational hybrid quantum-classical algorithms*, New J. Phys **18**, 023023 (2016).

de l'état fondamental d'un Hamiltonien  $H$  en minimisant l'énergie

$$E(\theta) = \langle \Psi(\theta) | H | \Psi(\theta) \rangle, \quad (5.2.1)$$

qui, selon le principe variationnel, est une limite supérieure pour l'énergie de l'état fondamental de  $H$ .

**Figure 5.2.1** — Le calcul dans une base classique (telle que la base Gaussienne) donne un nombre approximatif de spin-orbitales. Les systèmes simulés sont encodés avec une transformation de Jordan-Wigner ou d'autres transformations qui conservent la relation de commutation fermionique. L'Hamiltonien ou ses variantes sont transformées en une série de produits d'opérateurs de Pauli, qui peuvent être mis en œuvre sur les calculateurs quantiques. Ensuite, la Trotterisation transforme le circuit paramétré unitaire en portes individuelles à un ou deux qubits. L'état des qubits sera initialisé avec les informations d'occupation et de parité selon les méthodes d'encodage comme état de référence. La préparation de l'Ansatz et les mesures seront exécutées dans le temps de cohérence du dispositif quantique. Après les mesures, nous obtiendrons l'énergie attendue de chaque terme  $\alpha$ . Les autres parties de la boucle sont exécutées sur des processeurs classiques. L'énergie totale sera calculée à partir de chaque  $\langle \alpha \rangle$ , puis, certaines méthodes d'optimisation sont utilisées pour mettre à jour les paramètres  $\theta$  jusqu'à ce que l'énergie converge.

### 5.2.1 Processeur quantique

Le processeur quantique est sollicité lors des trois étapes fondamentales :

1. Définir un circuit quantique ou porte quantique  $U(\vec{\theta})$  ;
2. Préparer la fonction d'essai paramétré  $|\Psi(\vec{\theta})\rangle$  appelée *Ansatz*, qui est essentiellement une estimation de l'état fondamental, à cet effet, on choisit arbitrairement un état de référence  $|\psi_0\rangle$  sur lequel on applique  $U(\vec{\theta})$ ,

$$|\Psi(\vec{\theta})\rangle = U(\vec{\theta})|\psi_0\rangle = \sum_i \alpha_i |E_i\rangle. \quad (5.2.2)$$

3. Mesurer la valeur moyenne ou fonction de coût

$$C(\vec{\theta}) = \langle \Psi(\vec{\theta}) | H | \Psi(\vec{\theta}) \rangle = \langle \psi_0 | U^\dagger(\vec{\theta}) H U(\vec{\theta}) | \psi_0 \rangle. \quad (5.2.3)$$

Selon la décomposition spectrale,  $H$  peut être représenté par :

$$H = \sum_i E_i |E_i\rangle \langle E_i|. \quad (5.2.4)$$

En vertu du théorème variationnel de Rayleigh-Ritz, la valeur moyenne est toujours supérieure ou égale à la valeur propre  $E_0$  la plus basse du Hamiltonien  $H$ , qui correspond à l'état fondamental  $|E_{\min}\rangle$  :

$$C(\vec{\theta}) = \langle \psi_0 | U^\dagger(\vec{\theta}) H U(\vec{\theta}) | \psi_0 \rangle = \sum_i |\alpha_i|^2 E_i \geq E_{\min}. \quad (5.2.5)$$

Le problème se résume à trouver un tel choix optimal de paramètres  $\vec{\theta} = (\theta_{M-1}, \dots, \theta_0)^T$  à valeurs réelles, permettant de trouver la valeur moyenne minimale  $E_{\min}$  qui est l'énergie de l'état fondamental et l'état correspondant est l'état fondamental  $|E_{\min}\rangle$ .

## 5.2.2 Processeur classique

Grâce au processeur quantique, on obtient une valeur moyenne dépendante des paramètres. Cette valeur peut être minimisée avec une méthode d'optimisation qui permet d'ajuster les paramètres de l'état d'essai. L'algorithme procède alors de façon itérative, l'optimiseur classique proposant de nouvelles valeurs de paramètres pour l'état d'essai.

En gros, le processeur classique :

1. Minimise la valeur moyenne ou fonction de coût  $C(\vec{\theta})$  en faisant varier les paramètres  $\vec{\theta}$  de l'*Ansatz*, en utilisant un optimiseur classique.
2. Itère jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint et que  $|\psi(\vec{\theta})\rangle \simeq |E_0(\vec{\theta})\rangle$ .

Le protocole de l'algorithme VQE est le suivant :

---

### Algorithme 5.2.1 Algorithme VQE

---

- 1: Préparer l'état quantique initial  $|\psi_0\rangle$  et un circuit quantique  $U(\vec{\theta})$  ayant pour paramètres  $\vec{\theta}$  sur le calculateur quantique
  - 2: **repeat**
  - 3:     Générer un état quantique *Ansatz*  $|\psi(\vec{\theta})\rangle$ 

$$|\psi(\vec{\theta})\rangle = U(\vec{\theta})|\psi_0\rangle$$
  - 4:     Évaluer la valeur moyenne de l'Hamiltonien  $H$  mesuré sur le processeur quantique  $\triangleright$  *ce qui est noté  $E(\vec{\theta}) = \langle\psi_0|U^\dagger(\vec{\theta})HU(\vec{\theta})|\psi_0\rangle$*
  - 5:     Mettre à jour le paramètre  $\vec{\theta}$  pour faire décroître  $E(\vec{\theta})$
  - 6: **until** jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint et que  $|\psi(\vec{\theta})\rangle \simeq |E_0(\vec{\theta})\rangle$
- 

## 5.2.3 Méthode itérative d'optimisation classique

En pratique, la résolution d'un problème d'optimisation mathématique consiste à trouver la solution optimale à un problème qu'on a su préalablement exprimer sous forme d'une fonction mathématique à  $n$  variables appelée *fonction objective*. La meilleure solution du problème correspond à trouver une valeur extrême, appelée aussi extremum c'est-à-dire un maximum ou un minimum de cette fonction objectif.

Dans le cadre de la VQE, la fonction objectif correspond à une mesure de la valeur moyenne de l'Hamiltonien  $\langle H \rangle$  sur le calculateur quantique. Ainsi, résoudre le problème d'optimisation reviendra à minimiser la valeur moyenne du Hamiltonien. Le cas ne sera pas sujette à des contraintes.

Le choix d'une méthode d'optimisation classique a un impact énorme sur la faisabilité de l'optimisation des paramètres de l'*Ansatz*. Il détermine approximativement le nombre d'évaluations de la fonction requise pour la convergence. Dans le contexte des VQE, l'optimiseur classique doit minimiser une fonction non linéaire compliquée dans un espace de paramètres à haute dimension. Malgré la difficulté de cette tâche, l'optimisation se doit d'être rapide et précise tout en étant robuste au bruit inévitable des processeurs NISQ.

- Capacité à trouver une bonne solution en présence de bruit, en utilisant éventuellement des méthodes différentes pour différents types de surfaces.
- L'extensibilité avec le nombre de paramètres, car cela détermine le comportement asymptotique sur le futur matériel quantique qui permet la simulation de problèmes plus importants.
- Nombre d'échantillons (requêtes à la fonction objective) requis et la précision nécessaire, ce qui affecte l'échelle et le temps de dépensé pour le processeur quantique.
- La performance de la mise en œuvre et la capacité de mise en parallèle.

En général, les algorithmes d'optimisation se séparent essentiellement en deux catégories :

1. *les algorithmes de recherche directe* qui sont plus robustes contre le bruit, mais en contrepartie elles peuvent demander plus d'évaluations de la fonction objective ;
2. *les algorithmes à base de gradient* qui peuvent provenir d'une expression analytique ou d'un calcul numérique, nécessitant généralement plusieurs appels à la fonction objective.

Ci-dessous, quelques algorithmes pouvant fonctionner sur les périphériques NISQ, dans lesquels les paramètres des circuits quantiques sont optimisés grâce à des algorithmes classiques.

- L'approximation stochastique à perturbation simultanée (SPSA, Simultaneous Perturbation Stochastic Approximation) est une méthode d'optimisation stochastique où les paramètres sont mis à jour comme  $\theta_{n+1} = \theta_n - a_n g(\theta_n)$ , où  $g(\theta_n)$  est une estimation du gradient de la fonction de coût obtenue à partir de vecteurs de perturbation aléatoires de longueur  $c_n = cn^{-\gamma}$ , et la longueur du pas est définie par  $a_n = an^{-1}$ . Une optimisation soigneuse des hyperparamètres  $a, c, \gamma$  est la clé d'une optimisation efficace.
- L'estimation ADAptive Moment (ADAM, ADAptive Moment estimation) est une optimisation de fonctions objectives stochastiques basée sur le gradient du premier ordre, sur la base d'estimations adaptatives des moments d'ordre inférieur, caractérisée par une implémentation simple, des besoins modestes en mémoire, et la possibilité de sélectionner dynamiquement une taille de pas en conservant un historique des gradients passés.
- Dans le gradient naturel quantique (QNG, Quantum Natural Gradient) la dynamique d'optimisation est interprétée comme se déplaçant dans la direction de la descente la plus raide par rapport à la géométrie de l'information quantique, correspondant à la partie réelle du tenseur métrique de Fubini-Study.



## 5.3 Formes variationnelles ou *Ansatz*

### Définition 5.3.1 – *Ansatz*

En pratique, un *Ansatz* ou fonction d'essai est une première estimation de la solution à un problème mathématique ou technique qui sert à orienter le travail vers une réponse plus précise. En simulation quantique, il représente essentiellement une estimation de l'état d'un système dont on aimerait connaître les propriétés.

En simulation moléculaire, l'un des états de référence les plus utilisés est l'état de référence de Hartree-Fock.

### 5.3.1 Propriétés d'un bon *Ansatz*

Il est pertinent d'établir une liste permettant de construire un bon *Ansatz* idéal. Malgré qu'il soit difficile pour un *Ansatz* de répondre à tous ces critères simultanément, cette liste expose davantage les différents aspects sur lesquels il est possible de faire des compromis<sup>3</sup>.

#### Qualités d'un bon *Ansatz*

L'*Ansatz* doit idéalement

1. être structuré autour du problème pour contourner l'enjeu des *plateaux de faible gradient* et restreindre la recherche variationnelle à un petit espace vectoriel ;
2. avoir un nombre de paramètres libres pas trop grand afin d'éviter de produire des circuits peu profonds pouvant être implémentés sur un processeur NISQ ;
3. maintenir sa performance lorsque la taille du problème croît.

Il est à noter que les *plateaux à faible gradient* décrivent de grandes régions de l'espace des paramètres où le gradient de la fonction objectif devient nul, rendant l'optimisation classique exponentiellement difficile.

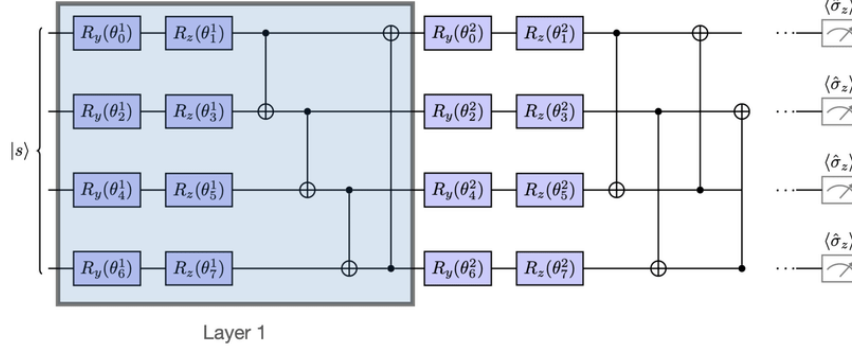
Un des principaux avantages des algorithmes variationnels quantiques est la flexibilité variationnelle qui découle de la possibilité de choisir n'importe quel type de fonction d'essai paramétrée à utiliser pour se rapprocher des états propres de l'Hamiltonien. Mais ce choix dépend grandement de la nature du problème à résoudre et sa nature. Pour les problèmes de nature quantique, on a à faire à des états intriqués (ce qui rend d'ailleurs la recherche d'une solution classiquement). Dans l'optique de créer un *Ansatz* compact qui offre une grande précision avec peu de paramètres et des circuits peu profonds, nous serons amené à faire un choix parmi les deux approches extrêmes proposés pour la conception de l'*Ansatz*.

La première approche dite *heuristique* vise à construire des *Ansatz* des petites molécules grâce à des circuits peu profonds et une utilisation réduite de portes à deux qubits couteuses en s'appuyant sur des opérations quantiques (portes) qui sont propres à l'architecture du processeur. Et la deuxième approche est celle dite *physiquement motivé* qui s'inspire des méthodes numériques classiques pour approximer systématiquement les états propres du problème.

<sup>3</sup>Alexandre Choquette-Poitevin, *Algorithmes variationnels quantiques pour la simulation de systèmes quantiques*, Master Thesis, Université de Sherbrooke (2020)

### 5.3.1.1 Hardware Efficient Ansatz (HEA)

Le *Hardware-efficient Ansatz* (HEA) apparaît comme une fonction d'essai correspondante à un état fortement intriqué obtenue dans le cadre d'une approche heuristique. En effet, la construction de cet *Ansatz* nécessite l'utilisation des opérateurs unitaires qui sont spécifiquement adaptés au processeur quantique utilisé.



**Figure 5.3.1** — Circuit quantique typique pour le Hardware-efficient Ansatz défini par des couches combinaison de porte  $R_Z$  et  $R_Y$  intercalées avec des portes CNOT agissant sur des qubits adjacents sur un dispositif à connectivité linéaire.

Le HEA, illustré par la figure 5.3.1, est construit par application successive des blocs de portes de rotation à 1-qubit entrelacées de portes unitaires d'intrication à 2-qubits  $U_{\text{ent}}$  (qui intriquent les paires de qubits) sur un état initial. Ces opérations de rotation à 1 qubit peuvent être implémentés par une combinaison de portes  $R_Z$  et  $R_Y$  de la manière suivante :

$$U^{q,d}(\theta) = \prod_{n=1}^N R_Z^{(q)}(\theta_{q,d}^Z) R_Y^{(q)}(\theta_{q,d}^Y), \quad (5.3.1)$$

où

- $\theta = \{\theta_{q,d}^Z, \theta_{q,d}^Y\}$  regroupe tous les paramètres variationnels ;
- $d$  est l'indice de couche ou la *profondeur* du circuit quantique ;
- $R_{\sigma_b}^{(q)}(\theta) = \exp\left[-\frac{i\theta \mathbf{X}_b}{2}\right]$  indique une rotation à un qubit d'un angle  $\theta$  autour de l'axe  $b \in \{x, y, z\}$  appliqué au qubit  $q$ , et  $\mathbf{X}_b$  est la matrice de Pauli correspondante.

Contrairement aux opérations de rotation, la mise en œuvre précise des portes unitaires d'intrication  $U_{\text{ent}}$  n'est pas faite par des portes spécifiques à deux qubits, mais par n'importe lesquelles pourvu qu'elles génèrent une intrication suffisante.

Les états d'essai à  $N$ -qubit sont obtenus à partir de l'état de référence  $|\psi_0\rangle$ , en appliquant  $d$  opérations d'intrications  $U_{\text{ent}}$  qui alternent avec  $N$  rotations d'Euler de la manière suivante :

$$|\psi(\theta)\rangle = \prod_{q=0}^{N-1} [U^{q,d-1}(\theta)] \times U_{\text{ent}} \times \prod_{q=0}^{N-1} [U^{q,d-2}(\theta)] \times \cdots \times U_{\text{ent}} \times \prod_{q=0}^{N-1} [U^{q,0}(\theta)] |\psi_0\rangle \quad (5.3.2)$$

Le HEA *Ansatz* est généré par un circuit de faible profondeur, mais qui supporte un espace de paramètres plus large, et il prépare les états avec un nombre variable d'électrons qui donnent

des résultats non physiques. L'un des principaux avantages du HEA est qu'il est bien adapté à l'exploration exhaustive de l'espace de Hilbert, car il ne tient pas compte des différentes symétries du problème. De plus, il demeure une approche approximative pour des systèmes qui ne sont pas fortement corrélés. Cependant, la résolution efficace des petits problèmes tels que la recherche de l'état fondamental des petites molécules ne peut pas fournir suffisamment de preuve d'extensibilité de la méthode pour les grands systèmes.

### 5.3.1.2 Unitary Coupled Cluster (UCC) Ansatz

En chimie quantique, la méthode **Unitary Coupled Cluster (UCC)** apparaît comme une extension de la méthode *Coupled Cluster (CC)* qui est une méthode de traitement de la corrélation électronique. Elle est basée sur l'expression de la fonction d'état à  $N$  électrons comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater incluant la fonction d'état HF de l'état fondamental et toutes les excitations possibles des orbitales occupées vers des orbitales inoccupées. Ainsi, il sera possible de générer un *Unitary Coupled Cluster Ansatz* en appliquant à un état de référence  $|\psi_0\rangle$  un opérateur unitaire qui est une somme anti-Hermitienne d'opérateurs d'excitation et de désexcitation sous la forme exponentielle  $\exp[(T(\theta) - T^\dagger(\theta))]$ , qui est un opérateur unitaire

$$|\psi(\theta)\rangle = U(\theta)|\psi_0\rangle = e^{(T(\theta) - T^\dagger(\theta))}|\psi_0(\theta)\rangle, \quad (5.3.3)$$

- $\theta$  est l'amplitude CC. Il représente aussi le paramètre d'optimisation pouvant prendre des valeurs réelles ou imaginaires. Mais les paramètres réels se sont révélés plus précis et plus réalisables ;
- $T(\theta)$  est l'opérateur de *Cluster* ou opérateur d'excitation complète, défini comme  $T(\theta) = \sum_{k=1}^N T_k(\theta)$  avec  $T_k(\theta)$  l'opérateur d'excitation au  $k$ -ième ordre, où par exemple

– l'opérateur

$$T_1 = \sum_{\substack{i \in \text{occ} \\ j \in \text{unocc}}} \theta_{ij} a_j^\dagger a_i, \quad (5.3.4)$$

engendre les excitations simples (transforme le déterminant HF de référence en une combinaison linéaire des déterminants monoexcités),

– l'opérateur

$$T_2 = \sum_{\substack{i > j \in \text{occ} \\ l > k \in \text{unocc}}} \theta_{ijkl} a_l^\dagger a_k^\dagger a_j a_i, \dots \quad (5.3.5)$$

engendre les doubles excitations (transforme le déterminant HF de référence en une combinaison linéaire des déterminants doublement excités).

"occ" et "unocc" sont définis comme les sites occupés et les sites inoccupés dans l'état de référence.

L'UCC *Ansatz* donne souvent une bonne approximation de l'état fondamental d'un Hamiltonien moléculaire donné, car il prend en compte les corrélations électroniques dans la molécule. Par ailleurs, il n'est pas possible de l'obtenir sur les calculateurs classiques, mais peut être efficacement obtenu sur un processeur quantique.

### 5.3.2 ADAPT-VQE Ansatz

Dans ADAPT-VQE (voir la figure 5.3.2), un pool d'opérateurs  $\{A_i\}_i$  est choisi à l'avance, l'état fondamental est approximé par la fonction d'onde paramétrée

$$|\Psi_\theta\rangle = \exp(\theta_n A_{i_{M-1}}) \dots \exp(\theta_1 A_{i_0}) |\Psi_0\rangle, \quad (5.3.6)$$

où les angles sont optimisés de manière variationnelle, et les opérateurs de pool sont ajoutés au circuit en fonction de la valeur prise par le gradient d'énergie  $g_i = \langle \Psi_\theta | [H, A_i] | \Psi_\theta \rangle$ . Des simulations numériques ont montré que ADAPT-VQE peut améliorer q-UCCSD en termes de précision réalisable pour une profondeur de circuit donnée.

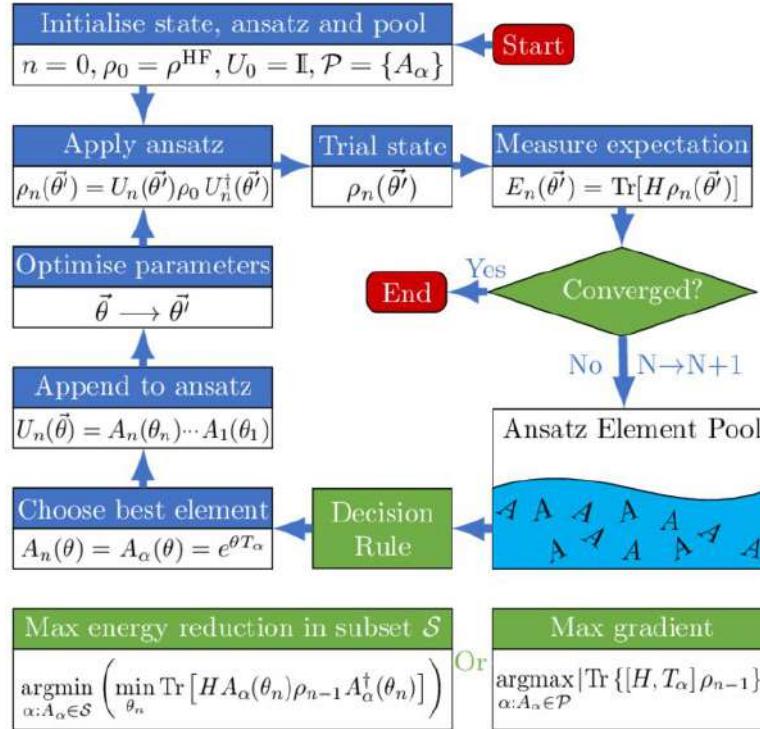


Figure 5.3.2 – Flowchart of the ADAPT-VQE algorithm.

## 5.4 Simulation quantique variationnelle (VQS)

### Algorithmes VQS

Contrairement aux algorithmes VQO, qui approximent un point spécifique de l'espace de Hilbert en minimisant une fonction de coût, les algorithmes VQS visent à approximer une courbe de l'espace de Hilbert d'un système (correspondant à un processus dynamique) par une courbe de fonctions d'onde paramétrées dépendant du temps,  $|\Psi_{\theta_t}\rangle$ . Le flux d'une telle fonction d'onde est mis en correspondance avec l'évolution des paramètres  $\theta_t$ , qui prend la forme d'une équation différentielle<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>X. Yuan, S. Endo, Q. Zhao, Y. Li, and S. C. Benjamin, *Theory of variational quantum simulation*, Quantum **3**, 191 (2019).

Par exemple, pour simuler de manière variationnelle une dynamique Hamiltonienne, les paramètres évoluent de manière à rendre le vecteur

$$|\Delta\rangle = \frac{d|\Psi_{\theta_t}\rangle}{dt} + i\mathbf{H}|\Psi_{\theta_t}\rangle = \sum_k \frac{d\theta_k}{dt} |\Psi_{\theta_t}^k\rangle + i\mathbf{H}|\Psi_{\theta_t}\rangle \quad |\Psi_{\theta_t}^k\rangle = \frac{\partial|\Psi_{\theta_t}\rangle}{\partial\theta_k}, \quad (5.4.1)$$

évanescent. Le principe variationnel de McLachlan, c'est-à-dire la minimisation de  $\|\Delta\|^2$ , conduit à l'équation différentielle

$$b_r = \sum_k A_{rk} \frac{d\theta_k}{dt}, \quad A_{rk} = \Re\left(\langle\Psi_{\theta_t}^r|\Psi_{\theta_t}^k\rangle\right) b_r = \Im\left(\langle\Psi_{\theta_t}^r|\mathbf{H}|\Psi_{\theta_t}\rangle\right), \quad (5.4.2)$$

définissant  $\frac{d\theta}{dt}$ . Les quantités  $A$ ,  $b$  sont mesurées sur le processeur quantique, et le processeur classique utilise ces informations pour calculer  $\frac{d\theta}{dt}$  et pour mettre à jour les paramètres  $\theta$ .

Les algorithmes VQS sont particulièrement utiles pour effectuer des simulations de la dynamique Hamiltonienne sur le matériel quantique contemporain : si l'équation de Schrödinger peut être résolue en convertissant  $\exp(-i\mathbf{H})$  en un circuit quantique, la profondeur d'un tel circuit augmente généralement de façon polynomiale avec le temps de simulation  $t$ . Comme leurs homologues VQO, les algorithmes VQS sont de nature heuristique, car ils supposent que l'état quantique est représenté par un circuit quantique *Ansatz* de profondeur et de structure fixes à tout instant  $t$ . Selon le problème d'intérêt et la structure de l'*Ansatz*, les algorithmes VQS peuvent donc donner des résultats inexacts.