

Estimasi Energi dan Fungsi Gelombang Ground State Molekul H_2 dengan Teknik Variational Quantum Eigensolver

Eraraya Ricardo Muten

Institut Teknologi Bandung, Kota Bandung, Indonesia

Meski mengalami kemajuan yang pesat, komputer kuantum yang ada saat ini belum siap untuk mengeksekusi algoritma kuantum seperti *Quantum Phase Estimation* yang menawarkan percepatan eksponensial pada simulasi kimia dan material. Untuk itu, berkembang beberapa algoritma kuantum hibrid yang dirancang agar dapat berjalan pada komputer kuantum yang ada saat ini, salah satunya adalah algoritma *Variational Quantum Eigensolver* (VQE). Makalah ini membahas bagaimana implementasi VQE untuk molekul H_2 . Hasil simulasi energi dan fungsi gelombang *ground state* dari molekul H_2 dengan metode VQE pada simulator komputer kuantum dibandingkan dengan hasil *Full Configuration Interaction* (FCI). Berdasarkan hasil numerik yang diperoleh, tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara hasil VQE dengan FCI, menunjukkan potensi komputer kuantum dalam melakukan simulasi molekuler.

Kata kunci: energi *ground state*, komputasi kuantum, molekul H_2 , simulasi molekuler, *variational quantum eigensolver*.

1 Latar Belakang

Salah satu tujuan fundamental pada bidang sains & rekayasa material dan kimia kuantum adalah menemukan energi *ground state* dari persamaan Schrödinger untuk sistem molekul non-relativistik bebas waktu,

$$\hat{H}_{\text{mol}}|\psi_{gs}\rangle = E_{gs}|\psi_{gs}\rangle \quad (1)$$

dengan \hat{H}_{mol} adalah Hamiltonian molekular, $|\psi_{gs}\rangle$ adalah fungsi gelombang *ground state* banyak partikel dari sistem, dan E_{gs} adalah energi

ground state sistem. Hamiltonian molekular dalam unit atomik dapat dituliskan sebagai berikut

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}} = & - \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{2M_i} - \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{2} - \sum_{i,j} \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \sum_{i,j>i} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i,j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned} \quad (2)$$

dengan \vec{R}_i , M_i , dan Z_i adalah koordinat spasial, massa, dan muatan inti atom dalam molekul dan \vec{r}_i adalah koordinat spasial elektron-elektronnya.

Persamaan (1) hampir mustahil untuk dipecahkan secara analitik. Seiring bertambahnya jumlah partikel (inti atom dan elektron) yang terlibat, solusi eksak (ekspansi *Full Configuration Interaction*/FCI) semakin sulit didapatkan karena ukuran fungsi gelombang yang bertambah secara eksponensial terhadap jumlah partikel [1]. Secara numerik pun, solusi FCI tetap sulit didapatkan. Salah satu metode numerik untuk mendapatkan solusi FCI, *Exact Diagonalization* [2], sangat mahal beban komputasi dan memorinya karena metode ini menggunakan fungsi gelombang lengkap. Terdapat juga *Density Functional Theory* (DFT) [3], metode numerik eksak yang menghindari penggunaan seluruh basis dan menggunakan fungsi densitas elektron sebagai gantinya. Namun hasil dari metode ini sangat bergantung pada fungsional *exchange-correlation* yang digunakan, sistem yang berbeda umumnya membutuhkan sebuah fungsional yang berbeda. Untuk menghindari komputasi yang berat, metode numerik aproksimasi, seperti metode *self-consistent field* atau dikenal juga sebagai metode Hartree-Fock dan metode *Coupled Cluster Theory* [4], dapat digunakan. Metode-metode aproksimasi ini menghindari penggunaan fungsi gelombang lengkap, dengan kompromi antara akurasi dan beban komputasi.

Halangan - halangan ini menimbulkan sebuah pertanyaan, apakah dapat dibuat suatu sistem

Eraraya Ricardo Muten: erarayaricarado.m@students.itb.ac.id

komputasi yang mampu melakukan simulasi sistem kuantum yang lebih efisien daripada komputer yang ada saat ini. Pada tahun 1982, Richard Feynman mendalilkan bahwa untuk mensimulasikan sistem kuantum dibutuhkan sebuah komputer kuantum [5]. Komputer kuantum memungkinkan melakukan kalkulasi dan penyimpanan fungsi gelombang lengkap secara efisien. Komputer kuantum juga mampu mengakses keadaan kuantum yang tidak dapat direpresentasikan secara klasik dengan efisien, sehingga komputer kuantum memiliki jangkauan ruang keadaan yang lebih luas untuk pencarian fungsi gelombang *ground state* [6]. Perkembangan komputer kuantum dalam beberapa tahun ini terbilang pesat, namun perangkat keras yang ada saat ini masih memiliki jumlah qubit yang sedikit (sekitar 50-100), operasi gerbang yang terbatas, waktu koherensi yang singkat, dan tingkat derau yang cukup tinggi. Perangkat keras komputer kuantum yang masih terbatas seperti ini sering disebut sebagai perangkat *noisy intermediate-scale quantum* (NISQ).

Algoritma *Quantum Phase Estimation* (QPE) [7] adalah contoh algoritma kuantum (algoritma yang didesain untuk dijalankan pada komputer kuantum) yang mampu melakukan kalkulasi energi *ground state* secara eksak dengan percepatan eksponensial jika dibandingkan dengan metode klasik. QPE membutuhkan operasi gerbang yang sangat banyak, melampaui apa yang mampu dilakukan komputer kuantum saat ini, sehingga algoritma ini tidak dapat direalisasikan pada perangkat NISQ. Keterbatasan perangkat NISQ menjadi motivasi pengembangan algoritma kuantum yang dapat dijalankan pada perangkat NISQ namun tetap dapat mengungguli algoritma klasik dalam mengestimasi solusi. Pada tahun 2014, Peruzzo et al. [8] mengusulkan algoritma kuantum *Variational Quantum Eigensolver* (VQE). VQE merupakan salah satu algoritma kuantum yang dapat melakukan aproksimasi solusi persamaan (1) pada perangkat NISQ dengan efisien.

2 Teori Dasar

2.1 Pengantar Singkat Komputasi Kuantum

2.1.1 Qubit

Qubit adalah elemen komputasi terkecil dalam komputer kuantum. Secara fisis, qubit merupakan

an sistem mekanika kuantum dengan dua keadaan kuantum (baik yang berpasangan secara natural maupun yang berpasangan akibat dikontrol), misalnya spin elektron (*up down*), polarisasi foton (vertikal horizontal), dan tingkat energi partikel (*ground state excited state* pertama). Secara matematis, dua keadaan qubit ini direpresentasikan sebagai dua basis vektor satuan yang **orthogonal**. Qubit dapat dituliskan dalam bentuk notasi vektor/matriks maupun notasi **Dirac/bra-ket**. Basis vektor yang paling umum digunakan adalah sebagai berikut

$$|0\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |1\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Untuk merepresentasikan keadaan lebih dari satu qubit, keadaan total/gabungannya dihitung dengan **perkalian tensor**. Misal jika terdapat dua qubit, $|0\rangle$ dan $|1\rangle$, maka keadaan totalnya dapat dituliskan secara matematis sebagai berikut

$$|01\rangle = |0\rangle \otimes |1\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Qubit memiliki dua fitur yang membuatnya berbeda dari bit, yaitu superposisi dan *entanglement*.

Superposisi Berbeda dari bit yang setiap waktunya hanya dapat berada dalam keadaan 0 atau 1, qubit dapat berada dalam dua keadaan sekaligus yang disebut sebagai superposisi. Qubit $|\Psi\rangle$ yang berada dalam keadaan superposisi dituliskan sebagai

$$|\Psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad (5)$$

dengan α dan β merupakan bilangan kompleks.

Entanglement adalah peristiwa ketika dua atau lebih qubit berinteraksi sedemikian rupa sehingga keadaan gabungan/total dari qubit-qubit tersebut tidak dapat lagi didekomposisi untuk masing-masing qubit. Keadaan salah satu qubit bergantung pada keadaan qubit lainnya, tidak dapat lagi berdiri sendiri-sendiri. Atau secara matematika dapat dikatakan sebagai berikut:

Diberikan suatu keadaan kuantum $|\Psi_{ent}\rangle$ yang merupakan keadaan gabungan dari N qubit. Keadaan kuan-

tum tersebut dikatakan ter-*entangle* dengan penuh jika tidak ada pasangan

$$\{|Q_1\rangle, |Q_2\rangle, \dots, |Q_N\rangle\} \in \{|0\rangle, |1\rangle\} \quad (6)$$

yang memenuhi

$$|\Psi_{ent}\rangle = |Q_1\rangle \otimes |Q_2\rangle \otimes \dots \otimes |Q_N\rangle. \quad (7)$$

2.1.2 Gerbang Kuantum dan Sirkuit Kuantum

Analog dengan komputer klasik, komputer kuantum juga menggunakan gerbang-gerbang operasi untuk mengontrol keadaan qubit. Gerbang kuantum secara matematika dapat dideskripsikan sebagai **matriks unitari**. Implementasi fisis (perangkat keras) dari gerbang-gerbang kuantum ini bergantung pada implementasi fisis dari qubitnya. Tiap-tiap implementasi qubit memiliki cara masing-masing untuk menciptakan gerbang-gerbang kuantumnya. Gerbang kuantum dapat beroperasi pada satu atau lebih qubit. Sebuah algoritma kuantum dapat dieksekusi oleh sebuah sirkuit kuantum, yaitu kombinasi dari beberapa gerbang kuantum yang beroperasi pada beberapa qubit.

Terdapat juga gerbang kuantum yang bersifat parametrik, yaitu operasinya bergantung pada parameter yang ditetapkan pada gerbang tersebut. Misalnya gerbang rotasi $R(\phi, \theta, \omega)$ yang operasinya bergantung pada parameter ϕ, θ , dan ω .

$$R(\phi, \theta, \omega) = \begin{bmatrix} e^{-i(\phi+\omega)/2} \cos(\theta/2) & -e^{i(\phi-\omega)/2} \sin(\theta/2) \\ e^{-i(\phi-\omega)/2} \sin(\theta/2) & e^{i(\phi+\omega)/2} \cos(\theta/2) \end{bmatrix}. \quad (8)$$

Keadaan qubit setelah dioperasikan dengan sebuah gerbang kuantum adalah hasil perkalian matriks gerbang kuantum dengan keadaan kuantum mula-mula dari qubit tersebut. Misalkan operasi gerbang Hadamard pada qubit $|0\rangle$ akan menghasilkan sebuah qubit dalam keadaan superposisi berikut












$$H|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right) \quad (10)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle. \quad (11)$$

2.1.3 Pengukuran

Setelah proses komputasi selesai dilakukan, qubit-qubit yang terlibat dalam komputasi perlu diukur untuk mendapatkan hasil komputasi.

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

Gambar 1: Contoh beberapa gerbang kuantum dengan representasi sirkuit (*Gate(s)*) dan matriksnya (*Matrix*) [9]. Garis pada gambar-gambar representasi sirkuit merupakan representasi dari qubit yang mengalami operasi gerbang tersebut. Gerbang *CNOT*, *CZ*, dan *SWAP* merupakan contoh gerbang yang beroperasi pada dua qubit (terdapat dua garis), sedangkan gerbang *CCNOT* merupakan contoh gerbang yang beroperasi pada tiga qubit (terdapat tiga garis).

Bit klasik tidak akan berubah nilainya ketika sebelum diukur maupun setelah diukur, misal jika representasi bit 1 adalah tegangan 5 volt dan bit 0 adalah tegangan 0 volt, maka bit 1 akan memiliki tegangan 5 volt baik sebelum maupun setelah diukur. Terdapat dua jenis pengukuran yang dapat dilakukan. Qubit akan kehilangan keadaan superposisinya dan berubah menjadi salah satu keadaan basis vektornya ketika kita mengukur nilai qubit tersebut, peristiwa ini dikenal dengan istilah "keruntuhan fungsi gelombang". Ini artinya, pengukuran dua qubit dengan keadaan superposisi yang sama (dan yang sama) dapat memberikan hasil yang berbeda.

Pengukuran Basis Komputasi Probabilitas mendapatkan hasil $|0\rangle$ ketika mengukur qubit $|\Psi\rangle$ adalah sama seperti seolah-olah melakukan proyeksi (perkalian dot) qubit $|\Psi\rangle$ pada qubit $|0\rangle$ kemudian menghitung kuadrat dari panjang vektor

hasil proyeksinya

$$P_{(|0\rangle)} = |\langle 0 | \Psi \rangle|^2 = |\alpha(1) + \beta(0)|^2 = |\alpha|^2. \quad (12)$$

Pengukuran Nilai Ekspektasi Pengukuran dapat juga dilakukan dengan mengukur nilai ekspektasi dari qubit $|\Psi\rangle$ terhadap suatu *observable* kuantum O yang direpresentasikan sebagai **matriks Hermitian**. *Observable* yang paling umum digunakan dalam komputasi kuantum adalah gerbang Pauli. Hasil pengukuran ini akan memberikan nilai λ yang merupakan salah satu dari himpunan nilai eigen dari matriks Hermitian tersebut. Secara matematis dapat dituliskan sebagai

$$\lambda = \langle \Psi | O | \Psi \rangle. \quad (13)$$

Pengukuran basis komputasi $P_{(|0\rangle)}$ dan $P_{(|1\rangle)}$ sebenarnya adalah pengukuran nilai ekspektasi dengan *observable* $O_0 = |0\rangle\langle 0|$ dan $O_1 = |1\rangle\langle 1|$.

2.2 Orbital Spin dan Kuantisasi Kedua dalam Komputasi Kuantum

Hamiltonian pada persamaan (2) dapat dituliskan dalam formulasi kuantisasi kedua sebagai berikut

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}} &= \sum_{i,j}^{N_{os}} h_{ij} a_i^\dagger a_j \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^{N_{os}} h_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k + h_{nuc} \end{aligned} \quad (14)$$

$$h_{ij} = \int d\mathbf{x}_1 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left(-\frac{\nabla_{\vec{r}_1}^2}{2} - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_1|} \right) \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (15)$$

$$h_{ijkl} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2) \quad (16)$$

$$\mathbf{x}_i = (\vec{r}_i, \omega), \quad \omega \in \uparrow, \downarrow \quad (17)$$

dengan a_i^\dagger adalah operator *creation*, a_i adalah operator *annihilation*, χ_i adalah orbital spin (gabungan fungsi gelombang spasial dan spin), dan N_{os} adalah jumlah orbital spin dalam himpunan basis yang digunakan. Dengan aproksimasi *Born-Oppenheimer*, koordinat spasial R untuk tiap inti atom dapat diasumsikan stasioner sehingga komponen h_{nuc} (kontribusi energi kinetik inti dan energi potensial antar inti) merupakan konstanta. h_{ij} dan h_{ijkl} dikenal dengan sebutan integral 1-elektron dan integral 2-elektron yang nilainya mudah dihitung dengan komputer klasik.

2.2.1 Representasi Orbital Spin dalam Qubit

Untuk sistem fermionik seperti molekul, prinsip larangan Pauli mengatakan tiap orbital spin hanya dapat terisi maksimal oleh satu elektron. Dengan merepresentasikan tiap orbital spin dengan satu qubit, maka nilai dari suatu qubit menyimpan makna keberadaan elektron di dalam orbital spin yang direpresentasikan oleh qubit tersebut. Jika terdapat total N_{os} orbital spin, maka dibutuhkan sebanyak N_{os} qubit untuk dapat merepresentasikan sistem tersebut.

$$\chi_i \begin{cases} |0\rangle_i \text{ jika } \chi_i \text{ tidak terisi elektron} \\ |1\rangle_i \text{ jika } \chi_i \text{ terisi elektron} \end{cases} \quad (18)$$

Sehingga pengaruh dari operator *creation* dan *annihilation* pada qubit adalah sebagai berikut

$$\begin{aligned} a_i^\dagger |0\rangle_i &= |1\rangle_i, & a_i^\dagger |1\rangle_i &= 0, \\ a_i |0\rangle_i &= 0, & a_i |1\rangle_i &= |0\rangle_i. \end{aligned} \quad (19)$$

Perhatikan $0 \neq |0\rangle$, 0 disini adalah vektor null. Karena sistem fermionik bersifat anti-simetrik, maka harus berlaku sifat anti-komutator

$$\begin{aligned} a_i^\dagger a_j^\dagger &= -(1 - \delta_{i,j}) a_j^\dagger a_i^\dagger, \\ a_i^\dagger a_j &= \delta_{i,j} - a_j a_i^\dagger. \end{aligned} \quad (20)$$

2.2.2 Pemetaan Jordan-Wigner

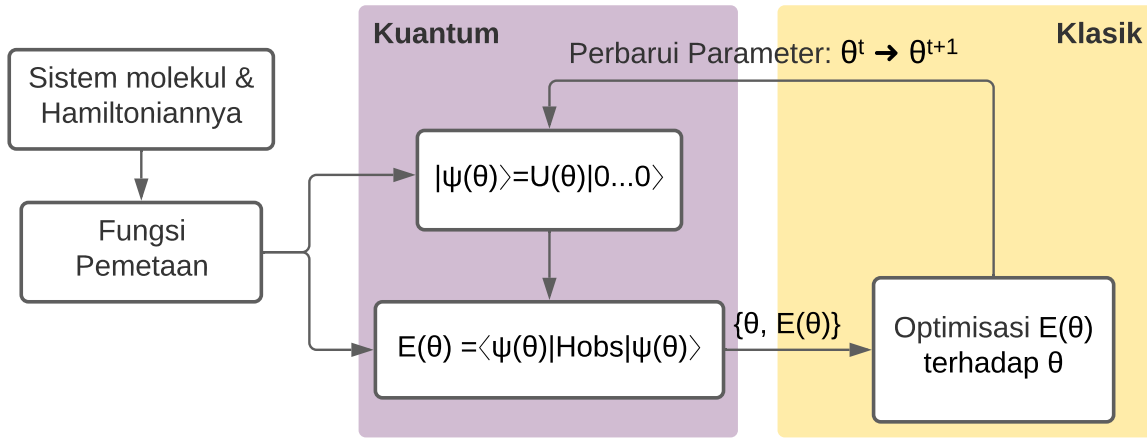
Pada komputasi kuantum, operator *creation* dan *annihilation* dalam persamaan (14) perlu diubah ke dalam operasi matriks unitari (gerbang kuantum). Representasi yang dapat melakukan perubahan ini disebut pemetaan, salah satunya adalah pemetaan Jordan-Wigner. Keunggulan utama dari pemetaan Jordan-Wigner adalah bentuk representasinya yang sederhana.

Pada pemetaan Jordan-Wigner, berlaku persamaan berikut

$$a_k^\dagger = Z_1 \otimes \cdots \otimes Z_{k-1} \otimes \left(\frac{X - iY}{2} \right)_k \otimes I_{k+1} \otimes \cdots \otimes I_{N_{os}} \quad (21)$$

$$a_k^\dagger a_k = \frac{(1 - Z_k)}{2} \quad (22)$$

dengan Z , X , dan Y adalah gerbang kuantum Pauli-Z, Pauli-X, dan Pauli-Y, I adalah matriks identitas, i pada persamaan ini adalah unit imajiner. Indeks pada gerbang - gerbang kuantum menandakan pada qubit mana gerbang ini beroperasi, X_1 artinya gerbang Pauli-X beroperasi



Gambar 2: Diagram alir dari algoritma VQE.

pada qubit pertama. Indeks 0 memiliki arti gerbang tersebut tidak bekerja pada qubit manapun, atau dengan kata lain gerbang ini tidak dibutuhkan. Setelah pemetaan ini, Hamiltonian pada persamaan (14) dapat direpresentasikan pada komputer kuantum sebagai serangkaian gerbang kuantum yang membentuk *observable* H_{obs} .

2.3 Variational Quantum Eigensolver (VQE)

VQE adalah algoritma kuantum aplikasi dari prinsip variasi bebas waktu yang dapat mengestimasi nilai energi *ground state* pada persamaan (1). Jika $|\psi\rangle$ adalah suatu fungsi gelombang ansatz (tebakan), maka prinsip variasi menjamin

$$E_{gs} \equiv \langle\psi_{gs}|\hat{H}_{mol}|\psi_{gs}\rangle \leq E \equiv \langle\psi|\hat{H}_{mol}|\psi\rangle. \quad (23)$$

Yang artinya, nilai ekspektasi dari Hamiltonian \hat{H}_{mol} untuk fungsi gelombang $|\psi\rangle$ memiliki batas bawah E_{gs} . Permasalahan memecahkan persamaan (1) untuk mencari nilai E_{gs} berubah menjadi permasalahan mencari $|\psi\rangle$ paling optimal yang meminimumkan $E \equiv \langle\psi|\hat{H}_{mol}|\psi\rangle$.

Jika terdapat N_{os} orbital spin dalam sistem, fungsi gelombang ansatz $|\psi(\theta)\rangle$ pada komputer kuantum dapat disimulasikan dengan mengoperasikan sirkuit kuantum parametrik $U(\theta)$ pada N_{os} buah qubit $|0\rangle$

$$|\psi(\theta)\rangle = U(\theta)|0_1 0_2 \dots 0_{N_{os}}\rangle. \quad (24)$$

Prinsip variasi menjamin nilai E_{gs} terletak pada minimum global dari fungsi $E(\theta) =$

$\langle\psi(\theta)|H_{obs}|\psi(\theta)\rangle$. Dengan menggunakan algoritma optimisasi klasik, nilai parameter θ yang meminimumkan $E(\theta)$ dapat dicari.

Langkah - langkah dalam algoritma VQE dapat dirangkum sebagai berikut (lihat Gambar 2):

1. Tentukan sistem molekul (jenis atom, geometri, muatan, himpunan basis yang digunakan, dan multiplisitasnya) yang ingin dicari energi *ground state*-nya. Buat operator Hamiltonian \hat{H}_{mol} yang merepresentasikan sistem.
2. Dengan suatu fungsi pemetaan, nyatakan \hat{H}_{mol} dalam H_{obs} dan tentukan jumlah qubit N_{os} yang dibutuhkan.
3. Pilih sirkuit $U(\theta)$ dengan parameter θ diinisialisasi secara sembarang.
4. Bentuk $|\psi(\theta)\rangle = U(\theta)|0_1 0_2 \dots 0_{N_{os}}\rangle$. Hitung nilai $E(\theta) = \langle\psi(\theta)|H_{obs}|\psi(\theta)\rangle$. Langkah ini dijalankan pada komputer kuantum.
5. Dengan algoritma optimisasi klasik, temukan nilai parameter θ yang baru dengan menggunakan nilai E yang telah didapat. Idealnya, parameter θ yang baru ini dapat memberikan nilai E yang lebih kecil. Langkah ini dijalankan pada komputer klasik.
6. Kembali ke langkah (4) dengan parameter θ yang baru.
7. Hentikan iterasi jika jumlah iterasi sudah melebihi batas iterasi yang ditentukan, atau

jika selisih nilai E sebelum dan sesudah pembaruan parameter θ kurang dari suatu parameter konvergensi $\delta > 0$.

Algoritma ini dapat berjalan baik pada perangkat NISQ karena tidak seluruh prosesnya berjalan pada komputer kuantum. Langkah (4) dijalankan pada komputer kuantum karena komputer kuantum sangat baik dalam mensimulasikan fungsi gelombang ansatz yang tidak dapat disimulasikan secara efisien dengan komputer klasik. Kemudian langkah (5) dijalankan pada komputer klasik karena komputer yang ada saat ini sudah sangat baik dalam melakukan optimisasi yang membutuhkan kalkulasi aritmatika yang panjang dan menyimpan banyak nilai - nilai variabel.

2.4 Gradien Kuantum

Banyak algoritma optimisasi klasik yang sangat bergantung pada nilai gradien dari fungsi yang ingin dioptimisasi. Agar algoritma optimisasi ini dapat digunakan untuk VQE, gradien dari nilai ekspektasi dibutuhkan. Algoritma sejenis *backpropagation* tidak akan dapat digunakan karena peristiwa keruntuhan fungsi gelombang yang terjadi ketika fungsi gelombang diukur. Untuk itu, dibutuhkan metode khusus untuk menghitung nilai gradien ini.

Aturan Pergeseran Parameter [10] adalah salah satu metode untuk menghitung gradien dari nilai ekspektasi. Misal terdapat sebuah gerbang kuantum parametrik U_G dengan parameter θ_G di dalam sirkuit kuantum $U(\theta)$, maka gradien dari nilai ekspektasi $E(\theta) = \langle \psi(\theta) | H_{obs} | \psi(\theta) \rangle$ terhadap parameter θ_G adalah sebagai berikut

$$\frac{\partial}{\partial \theta_G} E(\theta) = r [E(\theta_G + \frac{\pi}{4r}) - E(\theta_G - \frac{\pi}{4r})] \quad (25)$$

dengan r adalah suatu konstanta yang bergantung pada jenis gerbang kuantum dari U_G .

3 Desain Simulasi

3.1 Geometri, Himpunan Basis, dan Bentuk Hamiltonian untuk Molekul H_2

Molekul H_2 memiliki dua inti atom yang masing - masing memiliki nilai $Z = 1$ dan dua elektron. H_2 bermuatan netral dan memiliki multiplisitas = 1 karena tidak memiliki elektron yang tidak berpasangan. Inti atom pertama diasumsikan terletak pada koordinat $(x, y, z) =$

$(0, 0, 0)$ dan inti atom kedua pada $(x, y, z) = (0, 0, L)$ sehingga L adalah panjang ikatan molekul. Untuk simulasi ini akan digunakan himpunan basis minimum STO-3G dengan empat orbital spin ($1s_\uparrow, 1s_\downarrow, 2s_\uparrow, 2s_\downarrow$).

Dengan persamaan (2) dan aproksimasi *Born-Oppenheimer*, didapatkan Hamiltonian untuk H_2 sebagai berikut

$$\hat{H}_{H_2} = - \sum_i^2 \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2} - \sum_{i,j}^2 \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,j>i}^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (26)$$

Persamaan (26) dalam formulasi kuantisasi kedua dapat dituliskan sebagai berikut

$$\hat{H}_{H_2} = \sum_{i,j}^2 h_{ij} a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^2 h_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k. \quad (27)$$

Kemudian dengan pemetaan Jordan-Wigner diperoleh *observable* kuantum sebagai berikut

$$\begin{aligned} H_{obs} = & \mu_1 I_1 + \mu_2 Z_1 + \mu_3 Z_2 + \mu_4 Z_3 + \mu_5 Z_4 \\ & + \mu_6 Z_1 Z_2 + \mu_7 Y_1 X_2 X_3 Y_4 + \mu_8 Y_1 Y_2 X_3 X_4 \\ & + \mu_9 X_1 X_2 Y_3 Y_4 + \mu_{10} X_1 Y_2 Y_3 X_4 + \mu_{11} Z_1 Z_3 \\ & + \mu_{12} Z_1 Z_4 + \mu_{13} Z_2 Z_3 + \mu_{14} Z_2 Z_4 + \mu_{15} Z_3 Z_4 \end{aligned} \quad (28)$$

dengan μ adalah konstanta yang nilainya bergantung pada integral 1-elektron dan integral 2-elektron dari sistem.

3.2 Persiapan Fungsi Gelombang Ansatz

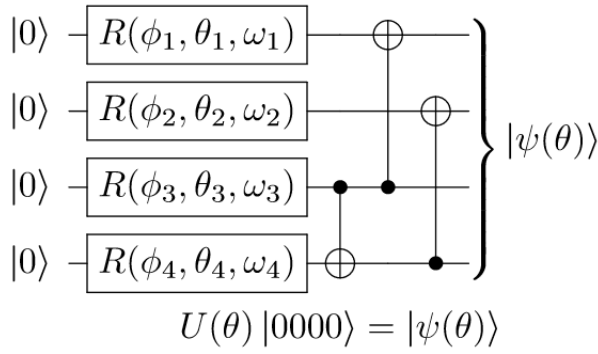
Sirkuit kuantum parametrik yang digunakan untuk mensimulasikan $|\psi(\theta)\rangle$ adalah sebagai berikut

Terdapat total 12 parameter yang perlu dioptimisasi.

Sirkuit ini dipilih karena relatif sederhana namun tetap mampu menghasilkan keadaan kuantum ternormalisasi dalam bentuk

$$|\psi(\theta)\rangle = \alpha|1100\rangle + \beta|0011\rangle. \quad (29)$$

Menurut teorema Brillouin, nilai elemen matriks Hamiltonian untuk fungsi gelombang Hartree-Fock teroptimisasi antara keadaan *ground state* dengan keadaan eksitasi pertama tunggal haruslah bernilai nol. Dengan kata lain untuk molekul



Gambar 3: Sirkuit kuantum ini terdiri atas empat gerbang kuantum R (lihat persamaan (8)) diikuti dengan serangkaian $CNOT$.

H_2 , keadaan kuantum yang mungkin adalah kedua elektron mengisi kulit 1s atau kedua elektron mengisi kulit 2s, tidak mungkin masing - masing elektron mengisi kulit yang berbeda. Keadaan ini jika direpresentasikan dalam qubit menjadi $|1100\rangle$ atau $|0011\rangle$, sehingga keadaan kuantum dari $|\psi(\theta)\rangle$ yang optimal (yang meminimumkan E_{gs}) pastilah merupakan superposisi dari $|1100\rangle$ dan $|0011\rangle$ (persamaan (29)). Secara teori, sirkuit ini mampu mengakses keadaan kuantum dalam bentuk tersebut sehingga seharusnya VQE mampu menemukan nilai E_{gs} .

3.3 Optimisasi Klasik: Adaptive Moment Estimation

Adaptive Moment Estimation (Adam) [11] adalah algoritma optimisasi pengembangan dari *gradient descent*. Tidak seperti *gradient descent* yang hanya menggunakan nilai gradien terakhir untuk menentukan besarnya pergeseran parameter, Adam juga memanfaatkan nilai - nilai gradien terdahulu. Pengaruh dari nilai - nilai terdahulu ini diwakilkan oleh sebuah nilai hasil dari *exponentially weighted moving average*. Misalkan terdapat fungsi $E(\theta)$ yang salah satu parameternya adalah θ_G , persamaan perbaruan parameter θ_G dengan optimisasi Adam adalah sebagai berikut: Inisialisasi Awal

$$V_{\theta_G} = 0, \quad S_{\theta_G} = 0, \quad t = 0 \quad (30)$$

Optimisasi

$$\begin{aligned} t &= t + 1 \\ V_{\theta_G} &= \frac{\beta_1 V_{\theta_G} + (1 - \beta_1) \frac{\partial}{\partial \theta_G} E(\theta)}{1 - \beta_1^t} \\ S_{\theta_G} &= \frac{\beta_2 S_{\theta_G} + (1 - \beta_2) \left(\frac{\partial}{\partial \theta_G} E(\theta) \right)^2}{1 - \beta_2^t} \\ \theta_G &= \theta_G - \eta \frac{V_{\theta_G}}{\sqrt{S_{\theta_G} + \epsilon}}. \end{aligned} \quad (31)$$

dengan t adalah jumlah optimisasi yang telah dilakukan. Untuk simulasi ini, ditetapkan parameter η (laju pembelajaran) = 0.01, $\beta_1 = 0.9$, $\beta_2 = 0.99$, dan $\epsilon = 10^{-8}$. Parameter ϵ disini hanya berfungsi untuk menjaga stabilisasi numerik, mencegah terjadinya pembagian dengan nol jika S_{θ_G} bernilai nol.

3.4 Kerangka Kerja Simulasi

Simulasi komputasi kuantum dilakukan dengan simulator *statevector* ideal menggunakan kerangka pemrograman kuantum PennyLane [12]. Untuk pembandingan, simulasi FCI (dengan himpunan basis STO-3G) menggunakan kerangka pemrograman PySCF [13] juga dilakukan.

4 Hasil Simulasi dan Analisis

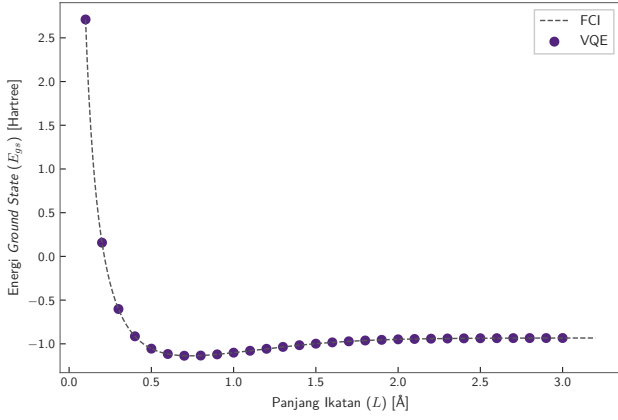
Seluruh hasil simulasi menggunakan parameter konvergensi $\delta = 10^{-8}$ dan jumlah iterasi maksimum sebesar 1000 iterasi.

4.1 Nilai E_{gs} Terhadap Panjang Ikatan L

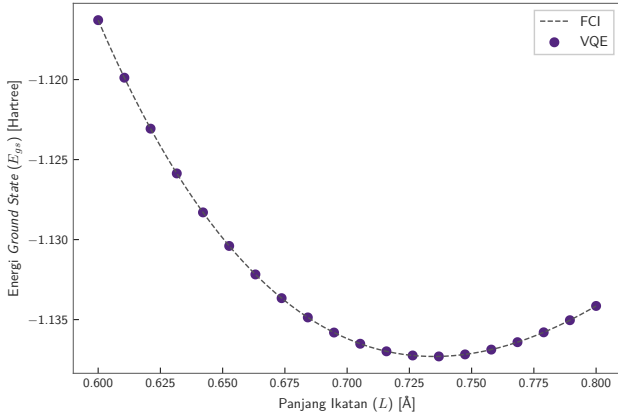
Gambar 4 adalah plot nilai E_{gs} untuk berbagai nilai panjang ikatan L dengan resolusi yang berbeda hasil dari metode VQE dan FCI. Terlihat kalau VQE mampu menemukan nilai E_{gs} yang tidak terlalu berbeda dari FCI pada hampir setiap panjang ikatan. Dari keseluruhan 70 titik plot hasil VQE, rata - rata kesalahan absolutnya terhadap hasil FCI hanya sebesar 6.5248×10^{-8} Hartree. Dari hasil ini dapat dikatakan kalau VQE memberikan hasil simulasi energi sistem molekul H_2 dengan akurasi yang serupa dengan FCI.

4.2 Nilai E_{gs} Terhadap Jumlah Iterasi pada L Konstan

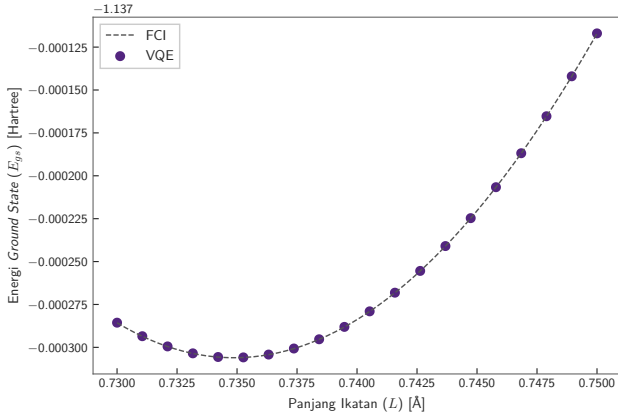
Gambar 5 adalah plot nilai E_θ dari metode VQE sepanjang proses optimisasi untuk panjang ikat-



(a)



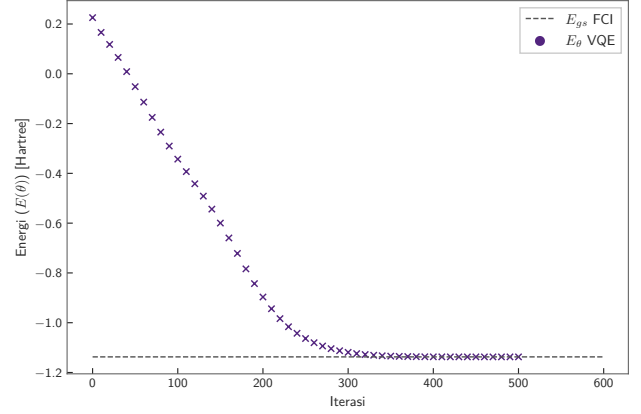
(b)



(c)

Gambar 4: Nilai E_{gs} hasil metode VQE dan FCI: (a). 0.1 - 3.0 Å, (b). 0.6 - 0.8 Å, (c). 0.73 - 0.75 Å. Perhatikan pada subplot (c), sumbu Y dimulai dari -1.137, bukan dari nol.

an $L = 0.7414$ Å (panjang ikatan rileks H_2 hasil eksperimental [14]). Nilai E_{gs} dari FCI untuk panjang ikatan ini juga diplot sebagai pembandingan. Dari hasil ini terlihat kalau VQE mampu menemukan nilai E_{gs} dan konvergen dalam 500 iterasi. Selisih nilai E_{gs} FCI dengan hasil VQE ketika telah mencapai konvergen hanya sebesar 7.8451×10^{-8} .



Gambar 5: Nilai E_{θ} hasil VQE untuk $L = 0.7414$ Å.

4.3 Keadaan Kuantum $|\psi(\theta)\rangle$ dengan θ yang Optimal

Untuk $L = 0.7414$ Å, dengan menggunakan parameter θ setelah VQE mencapai konvergen, didapatkan keadaan kuantum $|\psi(\theta)\rangle$ sebagai berikut

$$\begin{aligned} |\psi(\theta_{optimal})\rangle &= U(\theta_{optimal})|0000\rangle \\ &= 0.994|1100\rangle - 0.113|0011\rangle. \end{aligned} \quad (32)$$

Hasil ini menunjukkan keadaan kuantum *ground state* untuk molekul H_2 adalah superposisi antara konfigurasi kedua elektronnya berada pada kulit 1s dan konfigurasi kedua elektronnya berada pada kulit 2s (keadaan eksitasi ganda). Sesuai dengan teorema Brillouin, tidak terdapat konfigurasi dimana kedua elektron menempati kulit yang berbeda. Persamaan (32) juga menunjukkan kalau terdapat probabilitas yang sangat tinggi, sekitar $0.994^2 \approx 98.8\%$, untuk menemukan kedua elektron berada pada kulit 1s (konfigurasi tidak tereksitasi) pada molekul H_2 ketika berada dalam keadaan *ground state*. Artinya, hasil numerik ini sangat masuk akal mengingat elektron kemungkinan besar berada pada kulit paling dasar dari suatu molekul yang berada dalam keadaan *ground state*. Terlihat kalau VQE tidak hanya mampu menemukan nilai E_{gs} , tetapi ju-

ga mampu menemukan fungsi gelombang *ground state* dari molekul H_2 .

5 Kesimpulan dan Saran

Telah dilakukan simulasi perhitungan energi *ground state* dari molekul H_2 dengan metode VQE pada simulator *statevector* komputer kuantum. Dari hasil simulasi, terlihat tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara metode VQE dan FCI. Rata-rata kesalahan absolut energi *ground state* metode VQE terhadap FCI untuk 70 nilai panjang ikatan yang berbeda hanya sebesar 6.5248×10^{-8} . Akurasi VQE dan FCI untuk molekul H_2 dapat dikatakan serupa. VQE juga berhasil menemukan fungsi gelombang *ground state* dari molekul H_2 sebagai berikut

$$|\psi\rangle = 0.994|1100\rangle - 0.113|0011\rangle. \quad (33)$$

Hasil pekerjaan ini menjadi *proof-of-concept* dari kemampuan algoritma VQE dalam mencari energi dan fungsi gelombang *ground state*.

Kedepannya, diperlukan riset lanjutan dengan menggunakan sistem molekul yang lebih besar dan kompleks untuk melihat bagaimana akurasi dari VQE relatif terhadap FCI. Selain itu, diperlukan juga uji coba membandingkan penggunaan beberapa sirkuit kuantum parametrik $U(\theta)$ dan algoritma optimisasi yang berbeda.

Pustaka

- [1] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253–1266, Oct 1999.
- [2] Alexander Weiße and Holger Fehske. Exact diagonalization techniques. *Computational Many-Particle Physics Lecture Notes in Physics*, page 529–544.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [4] Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, and Jeppe Olsen. *Molecular electronic-structure theory*. Wiley, 2012.
- [5] Richard P. Feynman. Simulating physics with computers. *International Journal of Theoretical Physics*, 21(6-7):467–488, 1982.
- [6] Yudong Cao, Jonathan Romero, Jonathan P. Olson, Matthias Degroote, Peter D. Johnson, Mária Kieferová, Ian D. Kivlichan, Tim Menke, Borja Peropadre, Nicolas P. D. Sawaya, et al. Quantum chemistry in the age of quantum computing. *Chemical Reviews*, 119(19):10856–10915, 2019.
- [7] Daniel S. Abrams and Seth Lloyd. Quantum algorithm providing exponential speed increase for finding eigenvalues and eigenvectors. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5162–5165, Dec 1999.
- [8] Alberto Peruzzo, Jarrod McClean, Peter Shadbolt, Man-Hong Yung, Xiao-Qi Zhou, Peter J. Love, Alán Aspuru-Guzik, and Jeremy L. O’Brien. A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor. *Nature Communications*, 5(1), 2014.
- [9] Quantum logic gate. https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_logic_gate. Diakses pada 22-12-2020.
- [10] Gavin E. Crooks. Gradients of parameterized quantum gates using the parameter-shift rule and gate decomposition, 2019.
- [11] Diederik P. Kingma and Jimmy Ba. Adam: A method for stochastic optimization. In Yoshua Bengio and Yann LeCun, editors, *3rd International Conference on Learning Representations, ICLR 2015, San Diego, CA, USA, May 7-9, 2015, Conference Track Proceedings*, 2015.
- [12] Ville Bergholm, Josh Izaac, Maria Schuld, Christian Gogolin, M. Sohaib Alam, Shahna-waz Ahmed, Juan Miguel Arrazola, Carsten Blank, Alain Delgado, Soran Jahangiri, Keri McKiernan, Johannes Jakob Meyer, Zeyue Niu, Antal Száva, and Nathan Killoran. PennyLane: Automatic differentiation of hybrid quantum-classical computations, 2020.
- [13] Qiming Sun, Timothy C. Berkelbach, Nick S. Blunt, George H. Booth, Sheng Guo, Zhen-dong Li, Junzi Liu, James D. McClain, Elvira R. Sayfutyarova, Sandeep Sharma, Sebastian Wouters, and Garnet Kin-Lic Chan. Pyscf: the python-based simulations of chemistry framework. *WIREs Computational Molecular Science*, 8(1):e1340, 2018.
- [14] Experimental data for H_2 (hydrogen diatomic). <https://cccbdb.nist.gov/exp2x.asp?casno=1333740&charge=0>, 2020. Diakses pada 23-12-2020.