

Studio di reazioni chimiche su computer quantistici tramite l'uso di metodi Coupled Cluster

Candidato: Giacomo Fracasso Diaferia

Relatore: Prof. Andrea Giachero

Matricola: 863248

Correlatore: Dott. Rodolfo Carobene

Applicazioni:

Materiali

Batterie più efficienti e sostenibili

Farmacologia

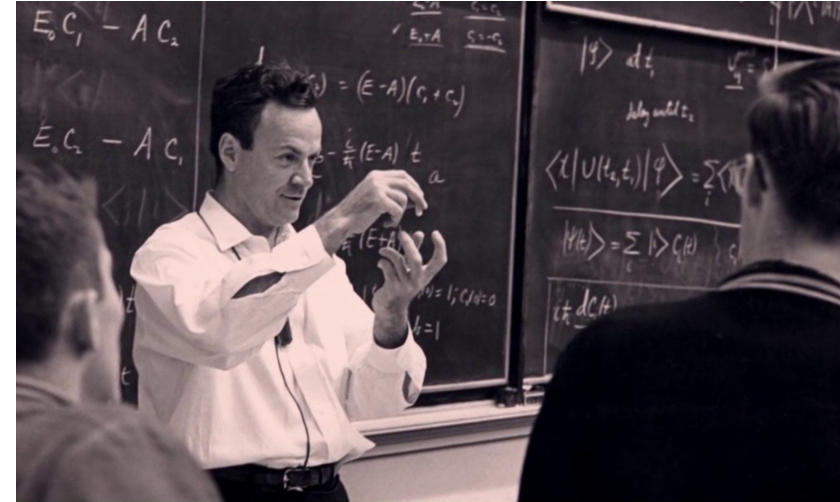
Accelerazione della ricerca

Reazioni chimiche

Cattura di carbonio e catalizzatori

Struttura elettronica

Risoluzione del problema elettronico



*«...nature isn't classical,
dammit, and if you want to
make a simulation of
nature, you'd better make it
quantum mechanical...»*

R. Feynman

Obiettivo:

Analizzare e confrontare approcci variazionali per il calcolo dell'energia di stato fondamentale di molecole, con particolare attenzione alle varianti Coupled Cluster, per capire quali metodi sono più efficaci e scalabili su hardware quantistico.

Focus principale:

Simulazioni **esatte** della dissociazione molecolare di LiH, come banco di prova per valutare accuratezza e costi computazionali.

Problema elettronico

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + U_{nn} + U_{ee} + U_{ne}$$

Quando si ha più di un elettrone occorrono delle soluzioni approssimate:

Metodo di Hartree-Fock (HF)

- Basato su approssimazione di campo medio
- Soluzione come un unico determinante di Slater
- Non considera la correlazione elettronica

Metodi di correlazione elettronica

- Porta a una diminuzione significativa dell'energia prevista da HF
- Considerano come soluzione una combinazione lineare di determinanti

Full Configuration Interaction (FCI)

- Considera tutte le possibili configurazioni elettroniche
- Metodo esatto, ma scala come $O(N!)$
- Metodi troncati non soddisfano la *size consistency*

Coupled Cluster (CC)

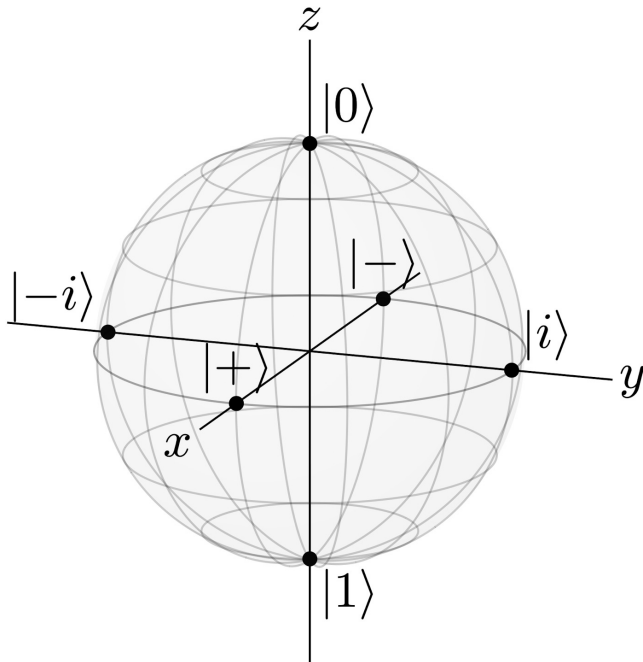
- Costruisce la combinazione di configurazioni elettroniche attraverso l'operatore di Cluster $\hat{T} = \sum_k \hat{T}_k$
- Le eccitazioni troncate CCS, CCD, ecc... rispettano la *size consistency*
- CCSD(T) scala come $O(N^7)$
- Variante di interesse: *Unitary Coupled Cluster*

$$U \equiv e^{\hat{T} - \hat{T}^\dagger} = e^{\sum_k \hat{T}_k - \hat{T}_k^\dagger}$$

Qubit e gates

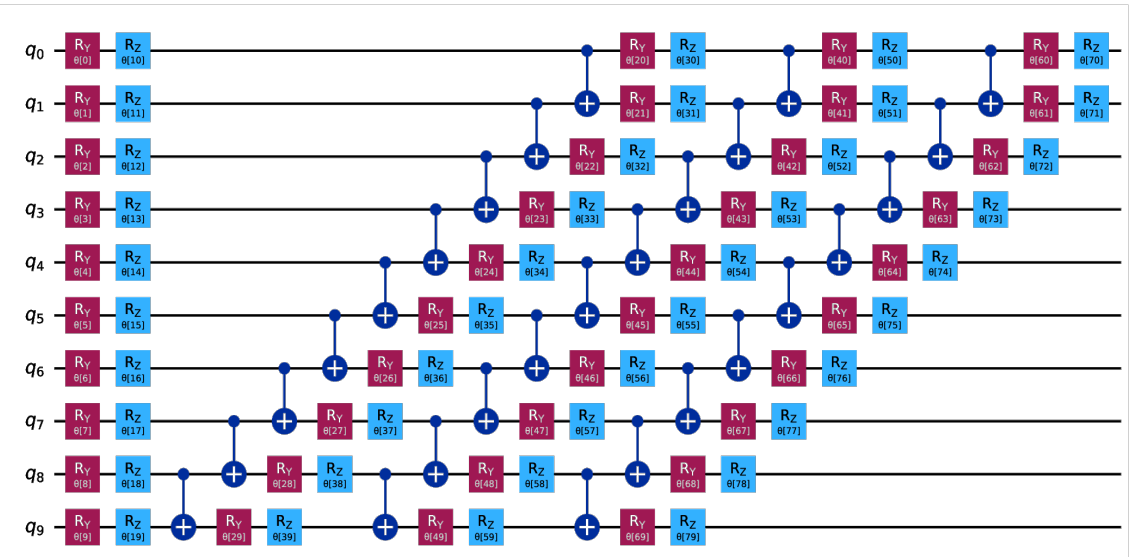
Il **qubit** è l'unità fondamentale di informazione del quantum computing.

$$|q\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle$$



L'insieme delle operazioni sui qubit, o **gates**, è rappresentato tramite un circuito quantistico.

I gates sono operatori **unitari**, da qui l'interesse verso *Unitary CC*.



Per implementare una funzione d'onda UCC in un circuito si usa l'approssimazione di **Trotter**:

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} \approx e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}$$

Quindi si utilizza un **qubit mapper**, un isomorfismo tra lo spazio degli elettroni e quello dei qubit: la **trasformazione di Jordan-Wigner**.

- Il numero di qubit richiesti scala linearmente con il numero di elettroni;
- Il numero di gates richiesti scala come un polinomio del numero di qubit.

Confronto tramite **simulazioni esatte** delle forme variazionali **UCCS**, **UCCD**, **UCCSD** e **pUCCD**.

In termini di:

- **Accuratezza** dei risultati numerici;
- **Complessità** del circuito.

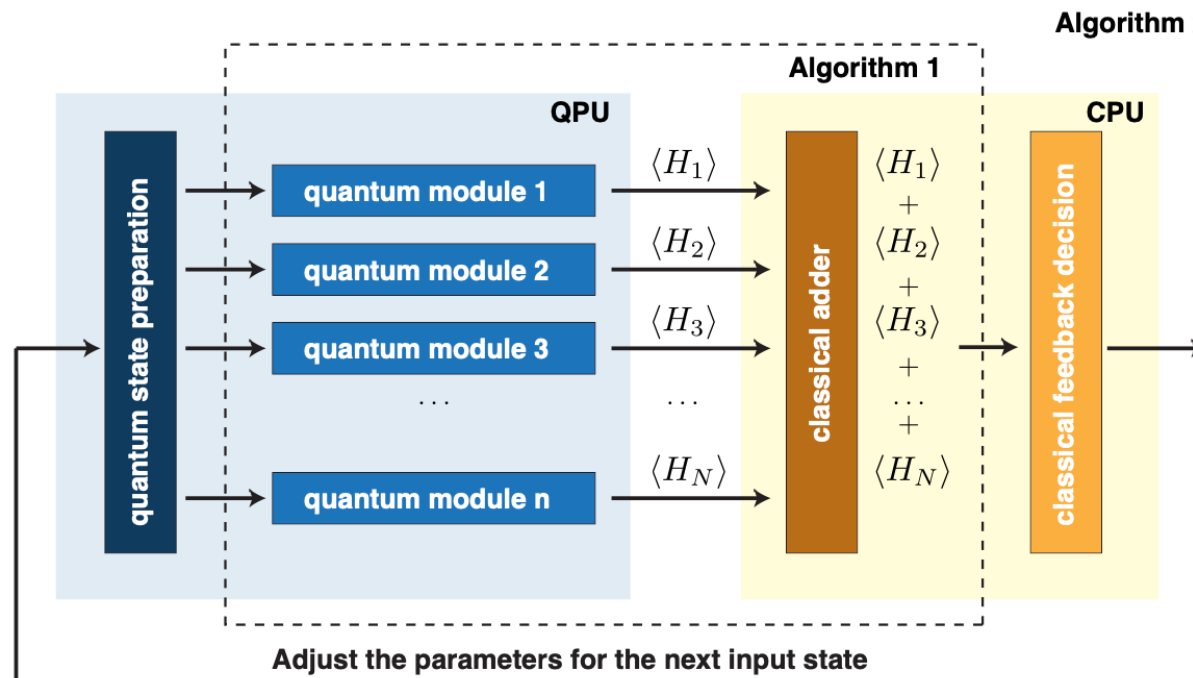
I computer quantistici sono ancora in fase **embrionale**.

Viene incluso anche un ansatz *hardware-efficient* (**HEA**):

- Struttura circuitale semplificata, pensati per hardware NISQ;
- *Problem agnostic*: non derivato dalla fisica del problema.

Calcoli effettuati con *Variational Quantum Eigensolver* (**VQE**):

- Algoritmo ibrido classico-quantistico;
- Minimizza il valore d'aspettazione dell'energia sull'ansatz.

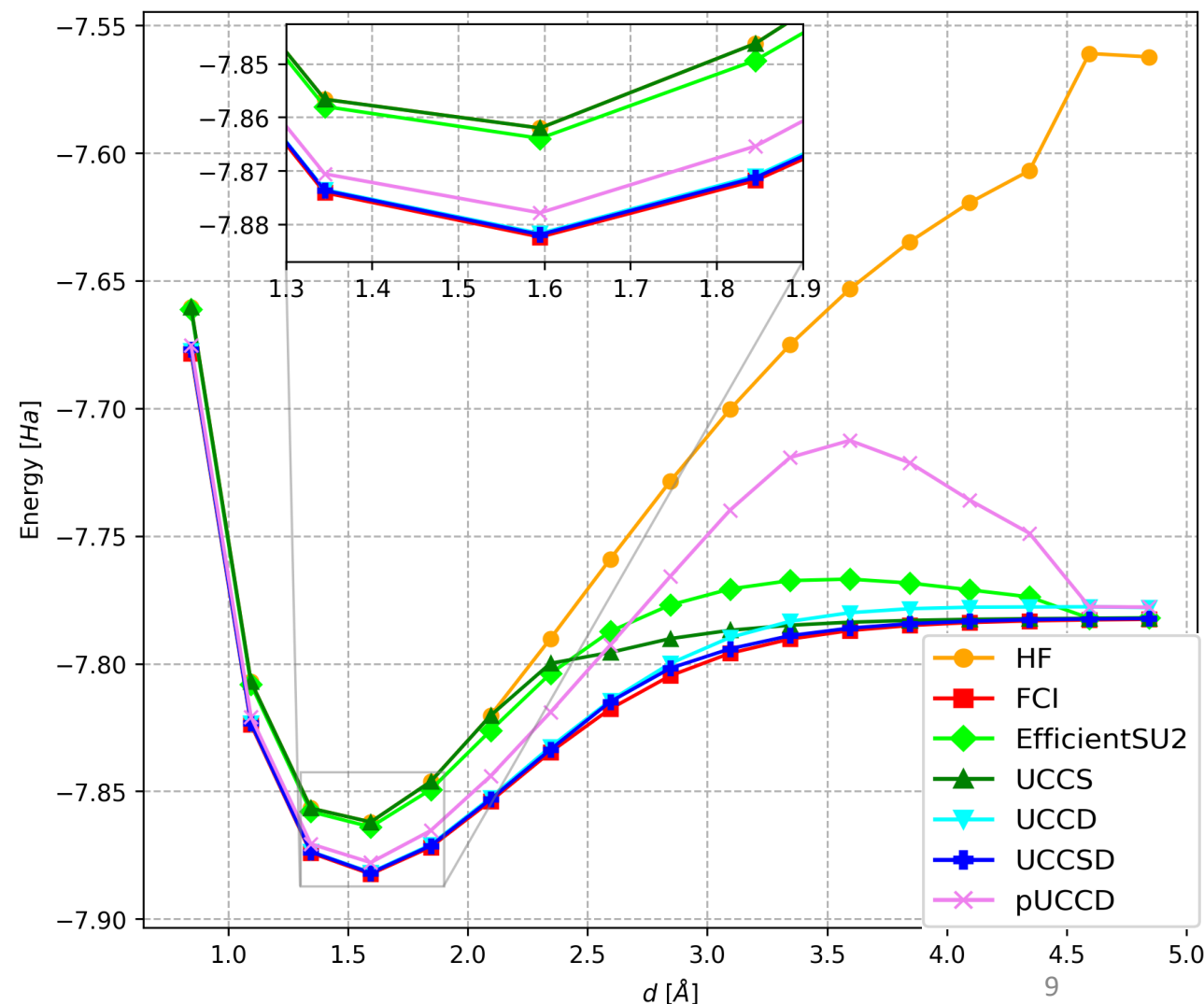


LiH: Confronto tra ansatz

Energia al variare della distanza in LiH:

- Ciascun circuito richiede 10 qubit;
- **FCI** dà un limite inferiore per i metodi UCC;
- **UCCSD** è praticamente sovrapposto;
- **UCCS** e **HEA** non approssimano bene l'energia di legame, migliorano a grandi distanze;
- **UCCD** mostra l'opposto.

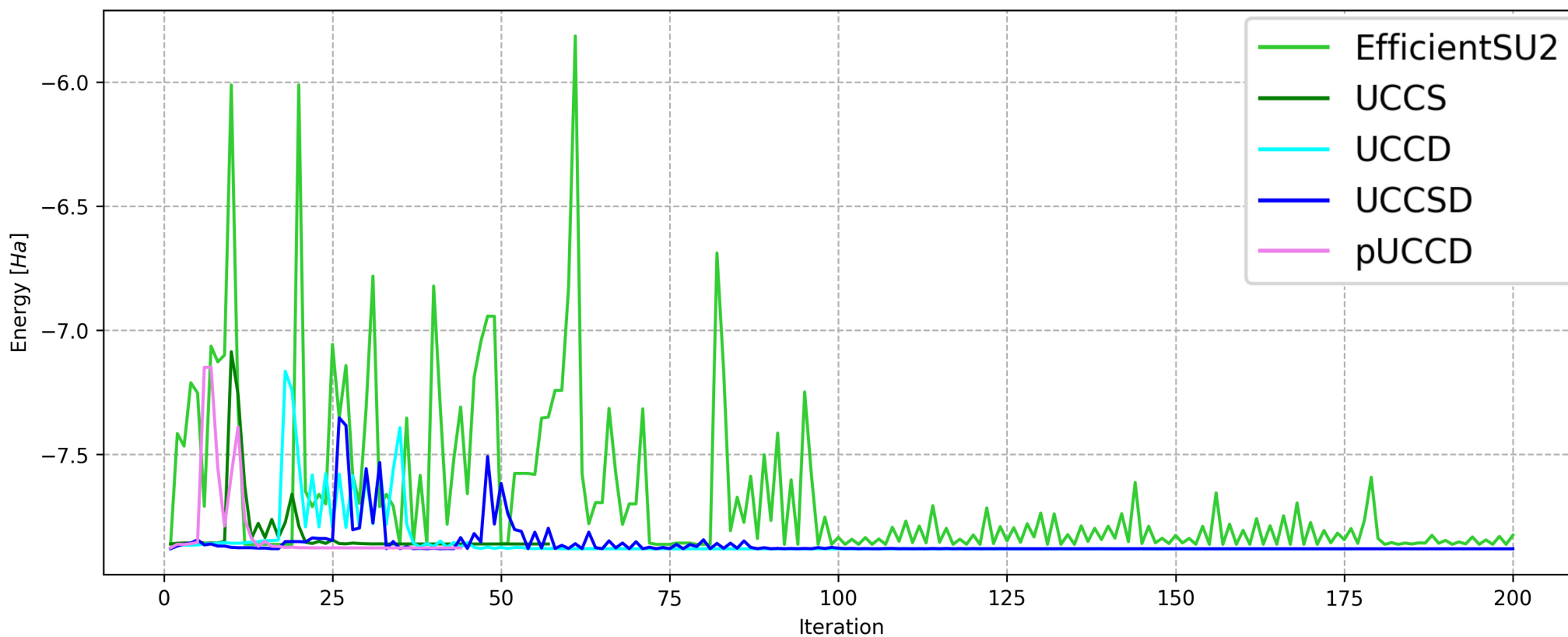
Ordini di eccitazione superiori descrivono meglio le regioni in cui la correlazione è maggiore.



LiH: Confronto tra ansatz

Il processo di **minimizzazione** dell'energia mostra:

- Esplorazione di regioni non fisiche da parte dell'ansatz **HEA**;
- Minimi molto localizzati nelle varianti UCC.



Classicamente, pair Unitary Coupled Cluster Doubles (**pUCCD**) mostra un significativo miglioramento nella descrizione della dissociazione quando abbinato a **ottimizzazioni orbitali**. Con questa tecnica, si **compensa** parzialmente l'iniziale omissione delle eccitazioni singole.

La procedura consiste nel modificare l'ansatz, applicando un'operatore di rotazione unitario:

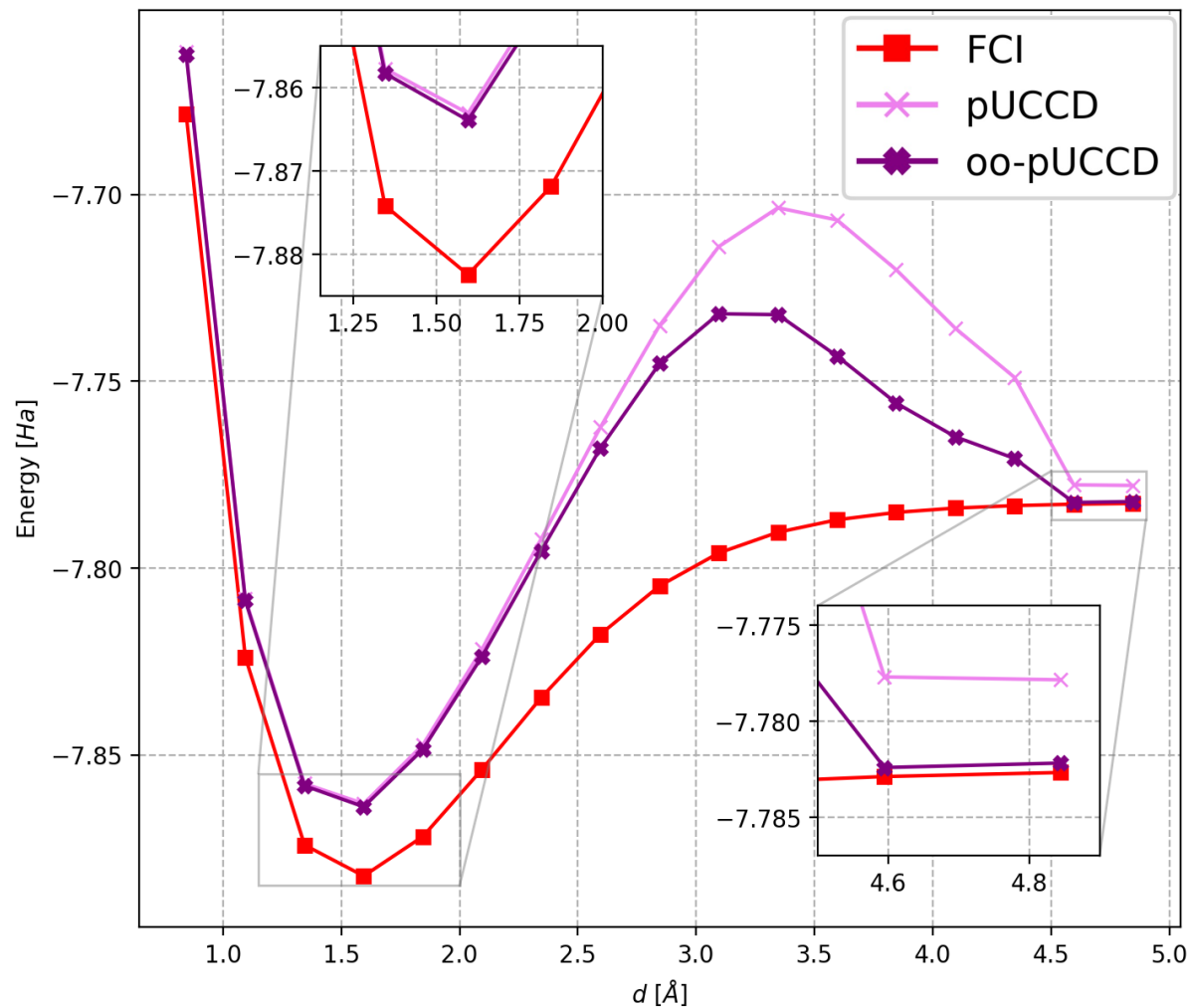
$$|\mathbf{oo-pUCCD}\rangle = e^{-\kappa} |\mathbf{pUCCD}\rangle$$

Quindi si fa una piccola variazione nell'algoritmo VQE: ad ogni iterazione si modifica l'hamiltoniana del sistema:

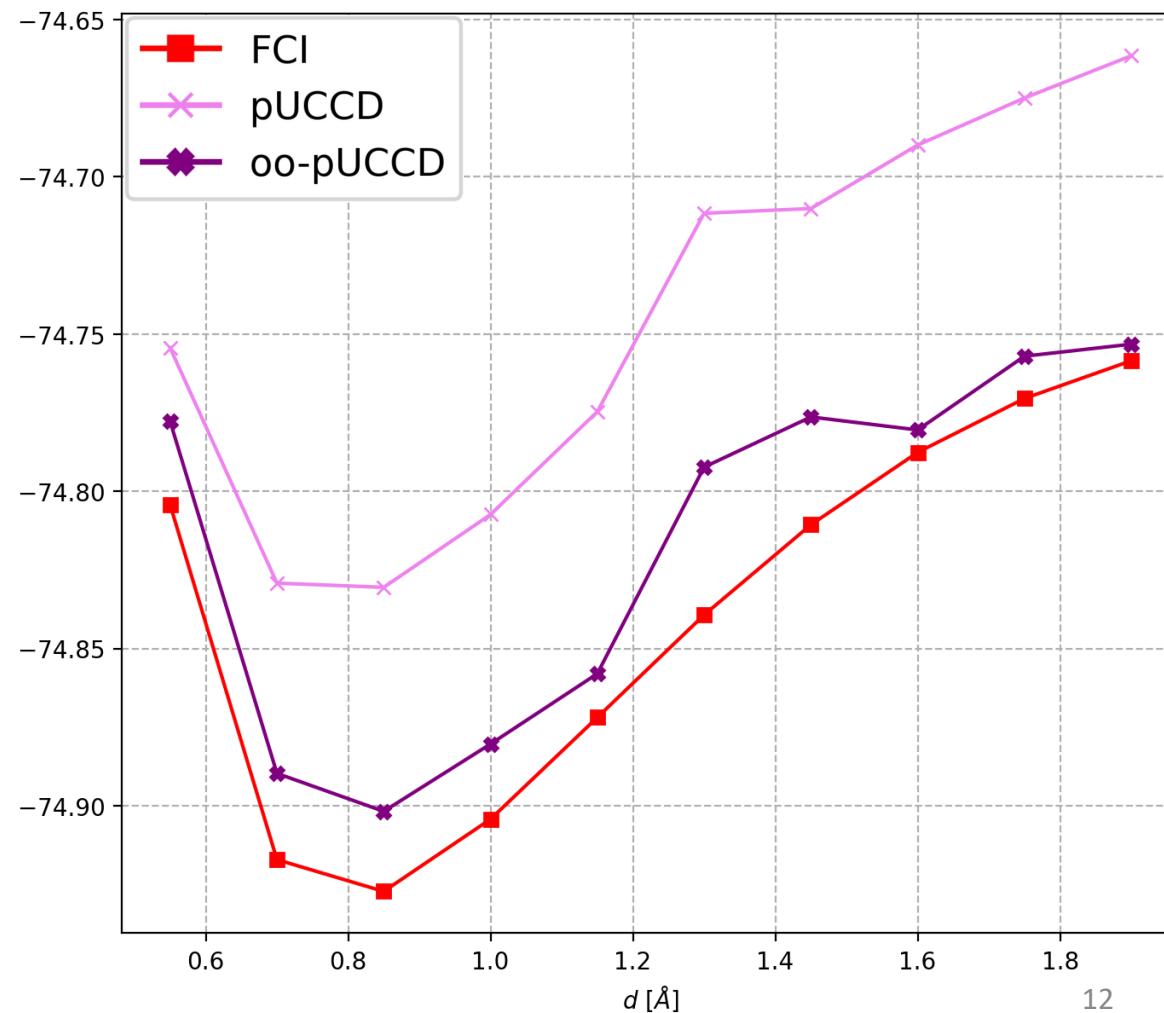
$$\tilde{H} = e^{\kappa} H e^{-\kappa}$$

Ottimizzazioni orbitali

LiH



H₂O



Dal confronto **emerge** che:

- **UCCSD** ottiene il miglior risultato, ma ha un costo elevato;
- **HEA** produce risultati non dissimili da UCC nella descrizione della dissociazione;
- **pUCCD** può rappresentare un buon compromesso tra precisione e costo, soprattutto se abbinato ad ottimizzazioni orbitali.

In **futuro**:

- Testare le configurazioni studiate tramite simulatori con **rumore**;
- Test su **hardware quantistico** per valutare la praticabilità delle opzioni sui dispositivi attualmente disponibili.

Grazie per l'attenzione!

Backup 1 - Ottimizzatori

COBYLA

SLSPQ

SPSA

Backup 2 - Ottimizzatori

COBYLA

SLSPQ

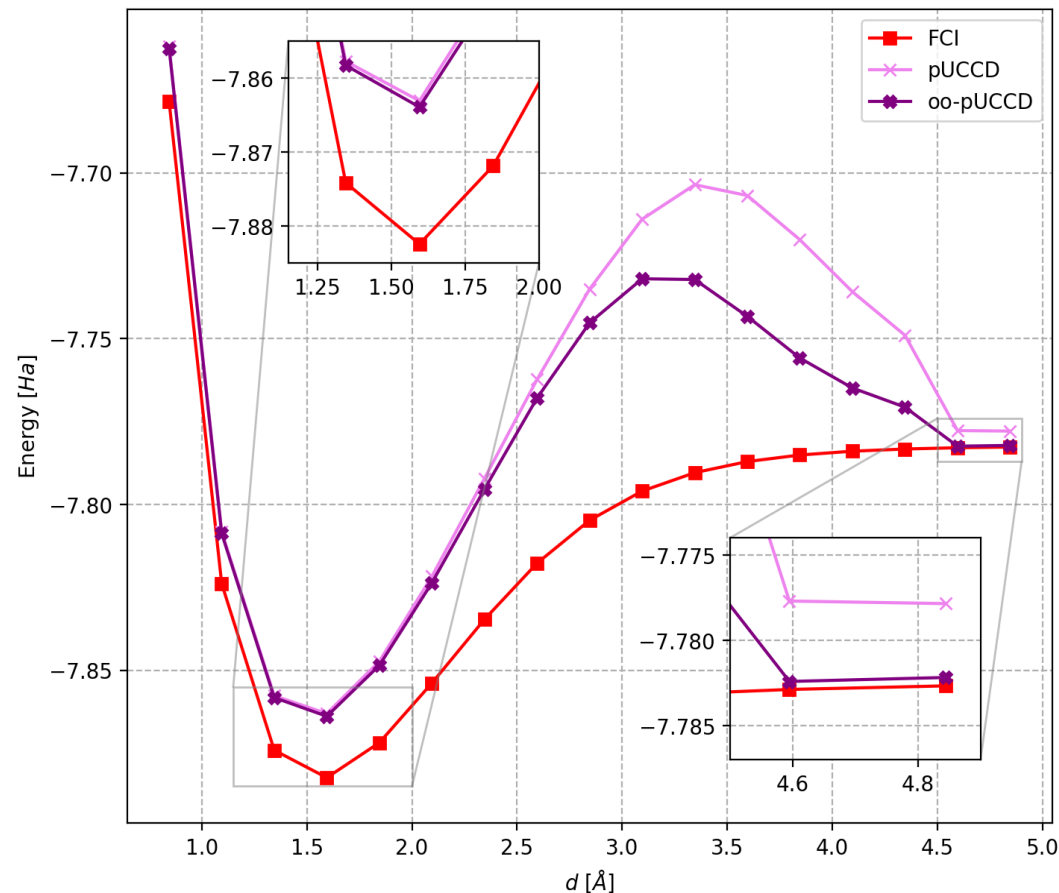
SPSA

LiH: Ottimizzazioni orbitali

Classicamente, pair Unitary Coupled Cluster mostra un significativo miglioramento nella descrizione della dissociazione quando abbinato a ottimizzazioni orbitali.

$$|\text{oo-pUCCD}\rangle = e^{-\hat{\mathcal{K}}} |\text{pUCCD}\rangle$$

Riscontrato un aumento della performance, a fronte di un aumento di complessità circuitale contenuto.



H₂O: Ottimizzazioni orbitali

Studio della molecola d'**acqua** come ulteriore analisi delle ottimizzazioni orbitali.

In questo caso si osserva un netto miglioramento del valore previsto, sia nel minimo che a grandi distanze, con una complessità circuitale **dieci volte inferiore** a quella che richiederebbe UCCSD.

