

# 변분 원리를 활용한 양자화학 시뮬레이션을 위한 Singlet Unitary Coupled Cluster Ansatz

이권학, 이준구\*

한국과학기술원 전기 및 전자공학부

snow0369@kaist.ac.kr, \*rhee.jk@kaist.ac.kr

## Singlet Unitary Coupled Cluster Ansatz for Quantum Chemistry Simulation Using Variational Method

Gwonhak Lee, June-Koo Kevin Rhee \*  
School of Electrical Engineering, KAIST

### 요 약

본 논문은 Noisy Intermediate Scale Quantum Computer (NISQ)에서 전자구조 문제를 해결하기 위한 Variational Quantum Eigensolver (VQE) 알고리즘 중에서 Unitary Coupled Cluster with Single and Double Excitation (UCCSD)의 형태를 가지는 Ansatz 가 Singlet 상태를 가지도록 변형하는 방법을 제시한다. 이로써 전자의 개수가 짝수인 전자구조에서 바닥상태를 효율적으로 찾을 수 있도록 한다. 이 방법을 통해 기존 UCCSD 보다 더 적은 매개변수와 짧은 회로길이를 가지는 Ansatz 를 구성하여 빠른 최적화 수렴 속도와 정확한 에너지 계산이 가능하다.

### I. 서 론

현재 양자컴퓨터의 가장 가까운 활용 방법으로 전자구조 시뮬레이션이 주목받고 있다. 이는 화학 분자구조의 분석에 유용하게 활용될 수 있으며 나아가 물질 분석 및 신소재 개발 등 다양한 연구/산업분야에 활용될 것으로 기대되고 있다. 하지만 NISQ 양자컴퓨터의 짧은 결잃음 시간과 잡음으로 인해 정밀한 연산을 위한 양자상태 준비 및 측정을 거치는 시간이 제한되어 있다. 이러한 조건에서 양자상태 준비 및 측정을 효율적으로 수행할 수 있는 양자컴퓨터와 최적화 알고리즘을 수행할 수 있는 고전컴퓨터를 함께 활용하여 Hybrid 구조인 VQE 방법이 제시되어 활발한 연구가 수행 중이다. 효율적인 시뮬레이션을 위해 회로의 길이, 매개변수의 개수와 측정 오차를 최소화 하는 여러 방법론들이 제시되고 있다. 본 논문에서는 전자의 개수가 짝수인 전자구조에서 Singlet 스핀상태를 가지는 UCCSD Ansatz 를 제안하여 매개변수의 개수와 회로의 길이를 최적화하여 빠르고 정확한 VQE 알고리즘을 구현한다.

### II. 배경이론

#### 2.1. Second Quantization 과 Hartree-Fock 계산

주어진 전자구조문제에서 Restricted Hartree-Fock 방법을 거치면 전자구조 해밀토니안을 전자의 소멸 (및 생성) 연산자  $a^{(\dagger)}$ 를 통해 Second Quantization 형태로 나타낼 수 있다.

$$H_{\text{elec}} = \sum_{ij} h_{ij} a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} h_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k$$

전자의 antisymmetric 구분불가성 특성으로 인해 이들의 소멸 및 생성 연산자에 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\{a_i, a_j\} = 0, \quad \{a_i^\dagger, a_j\} = \delta_{ij}$$

Hartree-Fock 기저상태집합 집합  $\{\chi_i\}_{i=0}^{2K-1}$ 에 대해서 전자 오비탈 적분값은 다음과 같이 주어진다.

$$h_{ij} = \langle \chi_i | h | \chi_j \rangle \equiv \int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \right) \chi_j(\mathbf{r})$$

$$h_{ijkl} = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle \equiv \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_j^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \chi_k(\mathbf{r}_1) \chi_l(\mathbf{r}_2)$$

공간자유도  $\mathbf{r}$ 과 스핀자유도  $\omega$ 에 대해  $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$ 로 나타낸다.  $M$ 개의 핵은 각각  $Z_A$ 의 전하를 가지고 있고 위치는  $R_A$ 이며  $r_A = |\mathbf{r} - R_A|$ 이다.

특히 Restricted Hartree-Fock 방법에서는 각각의 오비탈이 Spatial coordinate 과 Spin coordinate 에 대해 Separable state 로 주어진다.

$$\chi_{2i}(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega), \quad \chi_{2i+1}(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega)$$

$\{\psi_i(\mathbf{r})\}_{i=0}^K$ 는 Hartree-Fock 계산으로부터 구해진 공간오비탈함수이며  $\{\alpha(\omega), \beta(\omega)\}$ 는 Up/Down 스핀 상태를 나타내는 기저함수이다.

#### 2.2. Post Hartree-Fock 방법 및 VQE Ansatz

Post Hartree-Fock 방법은 Hartree-Fock에서 도입한 오비탈의 Mean-Field Approximation 을 보정하고 전자간의 Correlation 을 고려한 전자구조의 정확한 에너지를 구하는 방법이다. 주어진 Ansatz 공간에서 Variational Principle 에 따라 최적화 알고리즘을 사용할 수 있다.

$$E_{\text{Ground}} = \min_{|\psi\rangle \in \mathcal{A}} \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

이에 사용하는 Ansatz 는 Full Configuration Interaction (FCI), Coupled Cluster (CC)등의 방법이 있다. Hartree-Fock 계산에서 구한 Hartree-Fock 바닥상태  $|HF\rangle$ 에 대하여 FCI 는 다음과 같이 Excitation 연산자  $\hat{T}$ 를 이용하여 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} |FCI(\boldsymbol{\tau})\rangle &= \hat{T}(\boldsymbol{\tau})|HF\rangle \\ &= (\hat{T}_1(\boldsymbol{\tau}^{(1)}) + \hat{T}_2(\boldsymbol{\tau}^{(2)}) + \dots)|HF\rangle \\ &= \left( \sum_{i \in \text{occ}} \tau_i^{(1)} a_i^\dagger a_i + \sum_{i < j \in \text{occ}} \sum_{k < l \in \text{vir}} \tau_{ijkl}^{(2)} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k + \dots \right) |HF\rangle \\ E_{\text{FCI}} &= \min_{\boldsymbol{\tau}} \frac{\langle HF | \hat{T}^\dagger(\boldsymbol{\tau}) H \hat{T}(\boldsymbol{\tau}) | HF \rangle}{\langle HF | \hat{T}^\dagger(\boldsymbol{\tau}) \hat{T}(\boldsymbol{\tau}) | HF \rangle} \end{aligned}$$

여기서  $\text{occ}$ 는 occupied 오비탈 집합으로  $|HF\rangle$ 에서 채워진 오비탈의 집합이고  $\text{vir}$ 는 그 나머지를 나타내는 virtual 오비탈 집합이다.

또한 CC는 연산자  $\hat{T}$ 를 지수화 하여 나타낸다.

$$|CC(\boldsymbol{\tau})\rangle = e^{\hat{T}(\boldsymbol{\tau})} |HF\rangle$$

FCI 와 CC 는 Unitary 연산자가 아니기 때문에 양자컴퓨터에서 효율적으로 준비할 수 있는 초기

양자상태  $|HF\rangle$ 로부터 얻을 수 없다. 하지만 CC를 변형한 UCC(Unitary Coupled Cluster)는 양자컴퓨터에서 시뮬레이션 할 수 있다.

$$|UCC(\tau)\rangle = e^{\hat{T}(\tau)-\hat{T}^\dagger(\tau)}|HF\rangle$$

$$E_{UCC} = \min_{\tau} \langle HF | e^{\hat{T}^\dagger(\tau)-\hat{T}(\tau)} H e^{\hat{T}(\tau)-\hat{T}^\dagger(\tau)} | HF \rangle$$

또한  $\hat{T}$  연산자 중에서 one- 및 two-body excitation 항을 고려하여 UCCSD Ansatz를 구성할 수 있다.

$$\hat{T}_{SD}(\tau) = \hat{T}_1(\tau^{(1)}) + \hat{T}_2(\tau^{(2)})$$

$$|UCCSD(\tau)\rangle = e^{\hat{T}_{SD}(\tau)-\hat{T}_{SD}^\dagger(\tau)}|HF\rangle$$

### III. Singlet UCCSD

본 논문에서는 UCCSD Ansatz에 Singlet spin 조건을 부여하여 Ansatz의 공간의 크기를 줄인 Singlet UCCSD를 제안한다. UCCSD에 비해 더 적은 Variational Method에 필요한 변수의 개수 및 양자회로의 길이를 가지게 된다. 비상대론적인 시스템의 해밀토니안은 스핀공간에 독립적이며 전자의 개수가 짝수일 때 바닥상태는 Singlet state를 가지기 때문에 Singlet UCCSD의 바닥상태 에너지는 UCCSD의 바닥상태 에너지와 매우 근접할 것이다.

공간오비탈 함수와 스핀 함수가 분리가능한 양자상태 중 스핀 함수가 Singlet인 경우는 (i) 모든 전자의 스핀이 짝이 이루어진 경우, (ii) 짝지어지지 않은 전자의 스핀상태가 반대인 상태와 antisymmetric하게 중첩되어 있는 경우로 생각할 수 있다. 예를 들어 다음과 같은 상태는 Singlet 상태이다.

$$\phi_{s=0}^{(i)}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1(\omega)\beta_2(\omega) - \beta_1(\omega)\alpha_2(\omega))$$

Hartree-Fock 바닥상태로부터 1개 또는 2개의 전자가 들며 Singlet 상태를 만드는 Excitation Operator를 고려하여 Singlet UCCSD를 구성할 수 있다. 먼저 (i) 모든 전자가 짝이 지어진 경우 Excitation Operator는 다음과 같다.

$$\hat{T}_S^{(1)}(\tau^{(1)}) = \sum_{\substack{i \in Soc \\ j \in Svr}} \tau_j^{(1)} a_{j\uparrow}^\dagger a_{j\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow} a_{i\uparrow}$$

다음으로 (ii) 짝지어지지 않은 경우는 (ii-a) 짝지어지지 않은 전자가 한 개일 때, (ii-b) 짝지어지지 않은 전자가 두개이고 들뜬 전자의 스핀이 같을 때와 (ii-c) 반대일 때로 나눌 수 있다. 각각 해당하는 Excitation operator는 다음과 같다.

$$\hat{T}_S^{(2)}(\tau^{(2)}) = \sum_{\substack{i \in Soc \\ j \in Svr}} \frac{\tau_j^{(2)}}{\sqrt{2}} (a_{j\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} - a_{j\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow})$$

$$\hat{T}_S^{(3)}(\tau^{(3)}) = \sum_{\substack{i < j \in Soc \\ k < l \in Svr}} \frac{\tau_{jkl}^{(3)}}{\sqrt{2}} (a_{k\uparrow}^\dagger a_{l\uparrow}^\dagger a_{j\uparrow} a_{i\uparrow} - a_{k\downarrow}^\dagger a_{l\downarrow}^\dagger a_{j\downarrow} a_{i\downarrow})$$

$$\hat{T}_S^{(4)}(\tau^{(4)}) = \sum_{\substack{i < j \in Soc \\ k < l \in Svr}} \left( \frac{\tau_{jkl}^{(4,1)}}{\sqrt{2}} (a_{k\uparrow}^\dagger a_{l\uparrow}^\dagger a_{j\uparrow} a_{i\uparrow} - a_{k\downarrow}^\dagger a_{l\downarrow}^\dagger a_{j\uparrow} a_{i\downarrow}) \right. \\ \left. + \frac{\tau_{jkl}^{(4,2)}}{\sqrt{2}} (a_{k\uparrow}^\dagger a_{l\downarrow}^\dagger a_{j\uparrow} a_{i\downarrow} - a_{k\downarrow}^\dagger a_{l\uparrow}^\dagger a_{j\downarrow} a_{i\uparrow}) \right)$$

여기서 Singlet UCCSD의 상태를 특징지을 수 있는 변수의 개수는 아래와 같이 UCCSD보다 근사적으로 3/16로 감소하는 것을 확인할 수 있다.

$$N_{SUCCSD} = \frac{3}{4} N_{oc} N_{vr} (N_{oc} - 1)(N_{vr} - 1) + 2 N_{oc} N_{vr}$$

$$N_{UCCSD} = 4 N_{oc} N_{vr} \left( N_{oc} - \frac{1}{2} \right) \left( N_{vr} - \frac{1}{2} \right) + 4 N_{oc} N_{vr}$$

### IV. 시뮬레이션 결과

기존의 UCCSD와 본 논문에서 제시한 Singlet UCCSD를 이용하여 수소분자에 대해 VQE 시뮬레이션에 대한 결과를 비교한다. 원자간의 거리를 0.15Å 부터 2.00Å 까지 변화시키며 바닥상태 에너지를 구하였으며

	UCCSD	Singlet UCCSD
큐비트의 개수	4	4
변수의 개수	5	2
CNOT	60	46
회로의 길이	102	76

표 1 H<sub>2</sub>(STO3-G) 시뮬레이션을 위해 필요한 자원

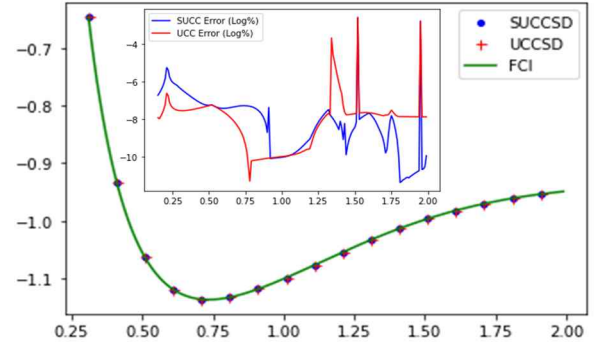


그림 1 수소분자에 대한 Singlet UCCSD(파란색)와 UCCSD(빨간색) Ansatz의 VQE 시뮬레이션 결과이다. 고전적으로 계산한 Full Configuration Interaction 에너지를 초록색으로 나타내었다. 원자간 거리(Å)에 따른 에너지(Hartree)를 나타낸다. 내부 그래프에서는 각 Ansatz 에너지의 FCI 에너지와의 상대오차(Log%)를 나타낸다.

사용한 화학 기저함수는 STO-3G이다. Ansatz를 구현하는데 필요한 변수의 개수, CNOT의 개수와 회로의 길이를 표 1에 나타내었다.

사용한 Fermion to Qubit mapping은 Bravyi-Kitaev 방법이다. Hartree Fock와 FCI 계산 및 화학 전처리는 PSI4를 사용하였으며 양자회로 시뮬레이션은 IBM Qiskit을 사용하였다. 고전 최적화는 Scipy 라이브러리의 Powell 최적화 알고리즘을 사용하였다.

시뮬레이션 결과 Optimizer에서 함수를 부른 평균 횟수는 UCCSD(58.3)에 비해 Singlet UCCSD(21.3)에서 감소했음을 보였으며 더 빠른 수렴 시간을 가지는 것을 확인할 수 있었다. FCI 에너지와의 평균 에러 또한 UCCSD ( $2.53 \times 10^{-5}\%$ )에 비해 Singlet UCCSD UCCSD ( $2.40 \times 10^{-5}\%$ )에서 개선이 있었음을 확인할 수 있었다.

### ACKNOWLEDGMENT

"본 연구는 과학기술정보통신부 및 정보통신기획평가원의 대학 ICT 연구센터지원사업의 연구결과로 수행되었음" (IITP2020-2018-0-01402)

한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 (NRF2019R1H1A1A01050161)

### 참고 문헌

- [1] A. Szabo, Neil S. Ostlund "Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", DOVER, pp. 89-107
- [2] Jonathan Romero, Ryan Babbush, Jarrod R McClean, Cornelius Hempel, Peter J Love and Aspuru-Guzik "Strategies for quantum computing molecular energies using the unitary coupled cluster ansatz", (2018) Quantum Science and Technology, Vol. 4-1, 014008
- [3] Jacob T. Seeley, Martin J. Richard, Peter J. Love, "The Bravyi-Kitaev transformation for quantum computation of electronic structure", arXiv:1208.5986