



AVALIAÇÃO DA DISSOCIAÇÃO MOLECULAR DO CH_5^+ UTILIZANDO UM SIMULADOR QUÂNTICO FOTÔNICO

Amanda M. de Lima^{1*}; Larissa de A. Bourbon²; Erico S. Teixeira³; Eduardo Padrón Hernández²; Daniel Felinto²; Ricardo L. Longo¹

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

²Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

³Centro de Excelência em Computação Quântica, Venturus, Campinas-SP.

*amanda.aml002@gmail.com

Palavras-Chave: química computacional quântica, energia eletrônica, VQE.

Introdução

A determinação de energias é uma etapa essencial no estudo computacional de moléculas, pois permite calcular propriedades relacionadas à estrutura e ao comportamento de sistemas químicos em diferentes condições, tais como em processos de dissociação (Moura Jr. *et al.*, 2020). Para essa investigação, métodos clássicos da química computacional, como Hartree-Fock e *Configuration Interaction* (CI), são amplamente utilizados (Fales *et al.*, 2017). Apesar de sua relevância, esses métodos podem apresentar alto custo computacional à medida que o número de elétrons aumenta (Feldmann *et al.*, 2024), motivando a busca por novas estratégias de simulação (Li *et al.*, 2026).

Nesse contexto, a computação quântica surge como alternativa promissora, pois utiliza princípios da mecânica quântica para processar informações em qubits (Cicero *et al.*, 2025). Essa abordagem pode oferecer vantagens na representação destes sistemas, uma vez que moléculas e computadores quânticos são descritos por fenômenos quânticos. Assim, novos algoritmos têm sido investigados como ferramentas para estimar energias eletrônicas e simular propriedades moleculares com potencial de redução do custo computacional em comparação aos métodos clássicos tradicionais (de Lima *et al.*, 2026; Zhang *et al.*, 2025).

Entre os algoritmos para esta aplicação, destaca-se o *Variational Quantum Eigensolver* (VQE), que permite estimar a energia do estado fundamental de uma molécula por meio da minimização do valor esperado de seu Hamiltoniano dentro dos possíveis estados da molécula. No trabalho com VQE, enquanto um circuito quântico parametrizado prepara possíveis estados da molécula e realiza medições de energia, um computador clássico ajusta os parâmetros do circuito até atingir a convergência (Peruzzo *et al.*, 2014). Perfis de dissociação molecular têm sido utilizados em estudos de caso para avaliar o desempenho do VQE, pois envolvem mudanças na estrutura eletrônica associadas ao rompimento e à formação de ligações. Um estudo recente realizado por Lima *et al.* (2026) mostrou a qualidade dos resultados do VQE na obtenção da energia e de propriedades moleculares das geometrias de equilíbrio e de dissociação do íon metânio (CH_5^+).

Apesar do potencial do VQE, sua eficiência depende da escolha do circuito quântico parametrizado (*ansatz*) utilizado para preparar o estado que representa a molécula. *Ansätze* convencionais, como o *Unitary Coupled Cluster Singles and Doubles* (UCCSD), podem apresentar boa acurácia na estimativa da energia molecular, mas requerem muitos parâmetros e portas lógicas quânticas, como a CNOT (*Controlled-NOT*), responsáveis pela geração de



emaranhamento entre qubits (Romero; Babbush; McClean JR *et al.*, 2018). Embora sejam importantes para aumentar a capacidade de representação do circuito, esse aumento na profundidade do circuito torna a implementação mais suscetível a erros em dispositivos quânticos reais (Sahay *et al.*, 2025).

Diferentes arquiteturas de *hardware* quântico têm sido investigadas para tornar algoritmos, como o VQE, mais viáveis. Nesse contexto, a computação quântica fotônica destaca-se por utilizar fótons como portadores da informação quântica e por explorar sua propagação e interferência em circuitos ópticos (Wang *et al.*, 2020). A baixa interação dos fótons com o ambiente, a integração em *chips* compactos e a menor dependência de criogenia na propagação fotônica tornam essa plataforma promissora para simulações moleculares variacionais, como demonstrado experimentalmente por Peruzzo *et al.* (2014).

Portanto, este trabalho avaliou, por meio de simulações, a viabilidade de uma arquitetura fotônica com codificação por caminhos para aplicações em química computacional quântica. Essa estratégia mapeia a informação quântica nas trajetórias espaciais dos fótons, simplificando a estrutura do circuito. Para isso, o VQE foi utilizado para calcular a energia ao longo do perfil de dissociação do CH_5^+ , a fim de verificar se um circuito fotônico compacto seria capaz de reproduzir adequadamente a energia dessas configurações moleculares.

Material e Métodos

A modelagem molecular inicial foi realizada no pacote PySCF, utilizando a base STO-3G. O Hamiltoniano do CH_5^+ em segunda quantização foi construído a partir das integrais de um e dois elétrons e dos termos de repulsão nuclear. Para viabilizar a simulação quântica sem prejuízo à descrição física essencial, definiu-se um espaço ativo de 2 elétrons em 2 orbitais. As integrais eletrônicas foram transformadas para a base de orbitais moleculares e mapeadas para operadores de Pauli por meio da transformação Bravyi-Kitaev com conservação de simetria (BK-S) (Seeley; Richard; Love, 2012), permitindo reduzir o problema de quatro para dois qubits lógicos. Os termos do Hamiltoniano foram agrupados em conjuntos comutativos para otimizar as medições.

A simulação do circuito fotônico foi implementada na biblioteca Perceval, adotando a arquitetura de codificação por caminhos (*path encoding*) na modalidade *dual-rail*, em que cada qubit lógico é representado por dois modos ópticos (trajetórias espaciais). O circuito integrado total utilizou seis modos ópticos: quatro dedicados à codificação dos dois qubits lógicos e dois modos auxiliares necessários para a execução probabilística da porta lógica CNOT fotônica.

Foi desenvolvido um *hardware-efficient ansatz* adaptado para a plataforma linear-óptica, composto por oito parâmetros. A preparação do estado consistiu na aplicação de rotações parametrizadas R_y em cada qubit, seguidas pelo emaranhamento via CNOT fotônica. Na sequência, aplicou-se uma decomposição de rotações locais ($R_x - R_z - R_x$) em ambos os qubits para garantir a máxima capacidade de representação do estado quântico. A otimização clássica dos parâmetros foi conduzida pelo algoritmo tolerante a ruídos COBYLA.

Devido à natureza probabilística da CNOT fotônica, aplicou-se um filtro de coincidências, considerando apenas os eventos em que os fótons foram detectados nos modos válidos da codificação quântica. Para mitigar o erro de amostragem quântica, cada circuito foi



amostrado com 100 milhões de disparos. A estabilidade do algoritmo foi avaliada estatisticamente realizando conjuntos de 100, 300, 500, 700 e 900 execuções independentes do VQE, mapeando a energia média, o desvio padrão e o número de passos até a convergência.

A metodologia foi aplicada ao CH_5^+ , considerando sua dissociação em H_2 e CH_3^+ (Fleming; Barbosa; Esteves, 2006), variando a distância entre o átomo de carbono e o centro de massa do H_2 em 1,3; 1,4; 1,6; 1,8 e 2,1 Å. As geometrias foram otimizadas com o CISD/STO-3G. As energias obtidas com o simulador fotônico foram comparadas aos resultados do *Complete Active Space CI* (CASCI) (Fales *et al.*, 2017), calculados no PySCF. Foram realizadas comparações com simulações do VQE da biblioteca PennyLane, utilizando o *ansatz* UCCSD adaptado à simetria do BK-S, denominado neste trabalho UCCSD(BK-S). As simulações foram realizadas utilizando a base STO-3G, em um computador com processador AMD Ryzen 5, placa gráfica NVIDIA GeForce RTX 3060 e 32 GB de RAM.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a influência do número de execuções do VQE sobre as energias obtidas para a geometria de equilíbrio do CH_5^+ . A energia média permaneceu em aproximadamente $-39,917260$ Hartree (E_h), mesmo com o aumento do número de execuções de 100 para 900. Os desvios padrão permaneceram da ordem de $10^{-4} E_h$, enquanto o número de passos ficou próximo de 101, com desvio padrão de aproximadamente 8 passos. Essa baixa dispersão tanto nas energias calculadas quanto no número de iterações comprova a robustez estatística e a estabilidade da implementação fotônica do VQE frente ao ruído de amostragem (*shot noise*).

Observa-se uma melhora discreta na menor energia obtida conforme o aumento do número de execuções, passando de $-39,917599 E_h$ (100 execuções) para $-39,917610 E_h$ (700 ou 900 execuções) (Tabela 1). Logo, embora o incremento nas execuções aumente a probabilidade do otimizador clássico (COBYLA) escapar de mínimos locais e encontrar soluções ligeiramente melhores, o ganho energético é desprezível, manifestando-se apenas na quinta casa decimal. Como a repetição massiva do algoritmo não altera de forma expressiva a acurácia dos resultados, adotou-se o patamar de 300 execuções para a análise das demais geometrias, otimizando o tempo de computação.

Tabela 1: Energias médias (em Hartree, E_h), médias do número de passos, menores energias e número de passos das menores energias obtidas com o *ansatz* fotônico executando o VQE de 100 a 900 vezes, com incremento de 200 execuções, para a geometria de equilíbrio.

Execuções	Energia	Passos	Menor energia	Passos da menor energia
100	$-39,917267 \pm 2 \times 10^{-4}$	102 ± 9	-39,917599	114
300	$-39,917272 \pm 1 \times 10^{-4}$	101 ± 8	-39,917599	113
500	$-39,917258 \pm 1 \times 10^{-4}$	102 ± 8	-39,917605	107
700	$-39,917256 \pm 1 \times 10^{-4}$	100 ± 8	-39,917610	111
900	$-39,917266 \pm 1 \times 10^{-4}$	101 ± 8	-39,917610	105

Como apresentado na Tabela 2, o *ansatz* fotônico foi capaz de descrever com precisão o perfil de dissociação do CH_5^+ ao longo de todas as distâncias avaliadas, de modo que as diferenças de energia em relação ao CASCI(2,2) e ao VQE com o *ansatz* UCCSD(BK-S)



permaneceram na ordem de 10^{-5} a $10^{-6} E_h$. Desse modo, o circuito fotônico simulado demonstrou robustez para representar as mudanças estruturais e eletrônicas que ocorrem durante a fragmentação da molécula em H_2 e CH_3^+ . Embora o *ansatz* fotônico tenha demandado um número maior de passos iterativos do que o UCCSD(BK-S) (Tabela 2), esse comportamento é justificado pelas restrições impostas pela própria arquitetura física linear-óptica. Fatores como a codificação *dual-rail*, a natureza probabilística da porta CNOT e o processo de pós-seleção geram uma superfície de energia mais complexa, exigindo mais iterações do otimizador clássico para alcançar energias equivalentes.

Tabela 2: Energias (em E_h) obtidas para as geometrias de dissociação utilizando o CASCI(2,2). Também são apresentadas as energias, o número de passos e o $\Delta E = E_{VQE} - E_{CASCI(2,2)}$ obtidos com o VQE utilizando o circuito fotônico (menor energia em 300 execuções) e com o UCCSD(BK-S).

Geometria	CASCI(2,2)	Fotônica			UCCSD(BK-S)		
		Energia	Passos	$\Delta E \times 10^{-6}$	Energia	Passos	$\Delta E \times 10^{-6}$
1,3	-39,917590	-39,917599	113	-9,0	-39,917599	22	-9,0
1,4	-39,917619	-39,917636	89	-17,0	-39,917618	20	+1,0
1,6	-39,914580	-39,914596	110	-16,0	-39,914577	22	+3,0
1,8	-39,914437	-39,914452	93	-15,0	-39,914433	22	+4,0
2,1	-39,904634	-39,904648	94	-14,0	-39,904633	25	+1,0

Importante observar que as energias obtidas via VQE com o circuito fotônico (e, na primeira geometria, também com o UCCSD(BK-S)) apresentaram-se ligeiramente inferiores à referência CASCI(2,2), resultando em valores de ΔE negativos (Tabela 2). Sob condições idênticas de Hamiltoniano e espaço ativo, o princípio variacional dita que a energia aproximada não deve decrescer além do limite exato da matriz de CI. No entanto, neste trabalho, o VQE operou sobre um Hamiltoniano mapeado via BK-S, enquanto o CASCI(2,2) de referência foi calculado no PySCF sem essa redução espacial e de spin. Dado que os desvios observados são desprezíveis (na escala de micro-Hartrees), eles não apontam uma inconsistência física ou violação conceitual, mas refletem pequenas diferenças numéricas decorrentes das distintas formulações algébricas dos operadores.

Como apresentado na Tabela 3, o circuito fotônico possui uma estrutura mais compacta em termos de portas lógicas quando comparado ao UCCSD(BK-S), embora apresente um maior número de parâmetros variacionais. O *ansatz* fotônico é composto por 9 operações principais, incluindo 8 rotações parametrizadas e apenas uma porta CNOT. Em contraste, o UCCSD(BK-S), após a decomposição das rotações de Pauli, totaliza 20 portas elementares, distribuídas entre portas Hadamard (H), rotações locais e CNOT.

O aumento no número de portas do UCCSD(BK-S) está relacionado à forma como as excitações eletrônicas simples e duplas são representadas no circuito. Após o mapeamento para operadores de Pauli, uma mesma excitação pode gerar mais de um termo de Pauli. Cada termo precisa ser implementado por uma sequência de rotações específicas, o que aumenta o número total de portas de rotação. No entanto, essas rotações podem compartilhar o mesmo parâmetro variacional, pois pertencem ao mesmo gerador de excitação. Por isso, o circuito apresenta 12 portas de rotação, mas apenas 3 parâmetros variacionais independentes.

O circuito fotônico proposto utiliza apenas uma CNOT, três a menos do que o UCCSD(BK-S). Essa diferença é particularmente importante na arquitetura fotônica, pois a CNOT é probabilística e depende da pós-seleção dos eventos válidos. Dessa forma, reduzir o



número de CNOT contribui para diminuir a complexidade da implementação e o custo associado à amostragem. Assim, o *ansatz* fotônico demonstra uma clara vantagem de implementação: ele reproduz energias com precisão equivalente à da abordagem tradicional, mas opera sob uma arquitetura significativamente mais rasa e com menor suscetibilidade a erros experimentais.

Tabela 3: Comparação dos tipos e do número de portas e de parâmetros utilizados nos circuitos fotônicos e no UCCSD(BK-S).

Circuito	H	R_x	R_y	R_z	CNOT	Portas	Parâmetros
Fotônico	0	4	2	2	1	9	8
UCCSD (BK-S)	4	8	0	4	4	20	3

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que o algoritmo VQE integrado ao circuito fotônico foi capaz de reproduzir o perfil energético do CH_5^+ ao longo da coordenada de dissociação avaliada. As energias calculadas permaneceram próximas à referência CASCI(2,2), com desvios da ordem de $10^{-5} E_h$, indicando boa concordância entre a simulação fotônica e o método clássico no espaço ativo considerado. Além disso, o estudo de convergência indicou que o aumento do número de execuções do VQE não alterou de forma expressiva a energia média ou o número médio de passos, sugerindo estabilidade estatística da implementação. O aumento das repetições contribuiu principalmente para encontrar energias mínimas ligeiramente menores, porém com ganho energético reduzido.

O circuito fotônico também apresentou resultados próximos aos obtidos com o *ansatz* UCCSD adaptado à simetria do mapeamento BK-S. Embora UCCSD(BK-S) tenha convergido com menor número de passos e utilizado um menor número de parâmetros variacionais independentes, o circuito fotônico apresentou menor número de portas lógicas, especialmente de portas CNOT. Esse aspecto é relevante porque, na arquitetura fotônica, a CNOT é implementada de forma probabilística e depende da pós-seleção de eventos válidos, aumentando o custo associado à amostragem. Assim, a menor quantidade de CNOTs torna o circuito fotônico mais compacto e vantajoso do ponto de vista da implementação óptica, mesmo apresentando maior número de parâmetros variacionais.

Portanto, os resultados indicam que o *ansatz* fotônico *hardware-efficient* em codificação *dual-rail* é uma alternativa promissora para estimar energias moleculares em Hamiltonianos reduzidos. Como perspectiva, pretende-se validar o circuito proposto em um processador quântico fotônico real, atualmente em desenvolvimento pelo Instituto Quanta da UFPE. Também se pretende expandir o circuito para simulações em espaços ativos maiores.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, a FINEP, a FAPESP, ao Quanta-UFPE, ao dQF, ao Laboratório MesoMag da UFPE e ao Centro de Excelência em Computação Quântica do Venturus pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho.



Referências

- CICERO, A. *et al.* Simulation of quantum computers: Review and acceleration opportunities. **ACM Transactions on Quantum Computing**, v. 7, n. 1, p. 1-35, 2025.
- DE LIMA, A. M. *et al.* Improving Energy and Molecular Properties by Convergence of the One-Particle Reduced Density Matrix in Variational Quantum Eigensolvers (VQE). **Journal of Computational Chemistry**, v. 47, n. 1, p. e70289, 2026.
- FALES, B. S. *et al.* Complete active space configuration interaction from state-averaged configuration interaction singles natural orbitals: Analytic first derivatives and derivative coupling vectors. **The Journal of Chemical Physics**, v. 147, n. 9, 2017.
- FELDMANN, R. *et al.* Complete active space iterative coupled cluster theory. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 128, n. 40, p. 8615-8627, 2024.
- FLEMING, F. P.; BARBOSA, A. GH; ESTEVES, P. M. Nature of the chemical bond in protonated methane. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 43, p. 11903-11905, 2006.
- LI, T. *et al.* Efficient quantum simulation of non-adiabatic molecular dynamics with precise electronic structure. **Digital Discovery**, 2026.
- MOURA JR, R. T. *et al.* Overlap properties of chemical bonds in generic systems including unusual bonding situations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 26, n. 11, p. 301, 2020.
- PERUZZO, A. *et al.* A variational eigenvalue solver on a photonic quantum processor. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 4213, 2014.
- ROMERO, J. *et al.* Strategies for quantum computing molecular energies using the unitary coupled cluster ansatz. **Quantum Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 014008, 2019.
- SAHAY, K. *et al.* Error correction of transversal CNOT gates for scalable surface-code computation. **PRX Quantum**, v. 6, n. 2, p. 020326, 2025.
- SEELEY, J. T.; RICHARD, M. J.; LOVE, P. J. The Bravyi-Kitaev transformation for quantum computation of electronic structure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 22, 2012.
- WANG, J. *et al.* Integrated photonic quantum technologies. **Nature Photonics**, v. 14, n. 5, p. 273-284, 2020.
- ZHANG, Y. *et al.* Quantum algorithms for quantum molecular systems: a survey. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 15, n. 3, p. e70020, 2025.