Verbundprojekt „Effiziente Materialsimulation auf NISQ-Quantencomputern MANIQU“

Kurzbericht zum Verwendungsnachweis
Robert Bosch GmbH (Förderkennzeichen 13N15574)

Maximilian Amsler, Thomas Eckl – Robert Bosch GmbH
maximilian.amsler@de.bosch.com, thomas.eckl@de.bosch.com

Im Teilvorhaben der Robert Bosch GmbH innerhalb des Verbundprojektes MANIQU wurde eine vollständige Simulationskette für die atomistische Modellierung stark korrelierter Materialen entwickelt, welche sowohl auf einem klassischen Hochleistungsrechner als auch mit einem geeigneten Quantenalgorithmus modular gekoppelt auf einem Quantencomputer ausgeführt werden kann. Durch die enge Zusammenarbeit mit den MANIQU Projektpartnern, sowie weiteren externen Partnern, konnten wir verschiedene Quantenalgorithmen für die Beschreibung eines korrelierten Unterraumes implementieren, in unsere Simulationskette eingliedern, auf existierenden Noisy Intermediate Scale Quantum (NISQ) Computern ausführen, und kritisch miteinander vergleichen. Damit gelang es uns, den gesamten Simulationsprozess für reale, industrierelevanten Materialien erfolgreich auszuführen und zu validieren.

Mit der rasch fortschreitenden Entwicklung von Quantencomputern seit der Begründung des übergreifenden Forschungsgebiets Quantencomputing im Jahr 1981 durch Richard Feynman rückt deren Einsatz für verschiedenste Anwendungsbereiche in greifbare Nähe. Neben Anwendungsgebieten im Bereich des quantenmaschinellen Lernens wird insbesondere ein entscheidender Vorteil bezügliche Rechenleistung und/oder -Genauigkeit bei der Beschreibung von intrinsisch quantenmechanischen Systemen wie etwa in der Quantenchemie und in atomistischen Materialsimulationen erwartet. Eine Materialklasse, welche besonders von der Informationsverarbeitung in Quantencomputern profitieren würde, sind stark korrelierte Materialien wie etwa Übergangsmetalloxide, deren partiell gefüllten *d*-Elektronenzustände durch Quanteneffekte zu hochinteressanten Materialeigenschaften führen. Diese Materialen lassen sich nur schwer auf klassischen Hochleistungsrechnern mit ausreichender Genauigkeit simulieren, was die Erforschung ihrer Eigenschaften und die Vorhersage neuer Materialklassen mit verbesserten, anwendungsspezifischen Charakteristiken stark einschränkt.

Noch sind die heute zur Verfügung stehenden Quantencomputer nicht so weit ausgereift, dass diese realen Materialien oder komplexe chemische Verbindungen vollständig abbilden könnten. Dies liegt an der geringen Anzahl an Qubits, ihren noch immer hohen Fehlerraten, und den kurzen Kohärenzzeiten, was zu verrauschten Ergebnissen schon bei relativ kurzen Quantenschaltkreisen führt. In dieser so-genannten NISQ-Ära ist es daher notwendig, ein vollständiges System wechselwirkender Fermionen auf ein kleineres Modellsystem mit dem entsprechenden effektiven Hamiltonoperator für einen relevanten Unterraum herunterzubrechen, und nur diesen auf einem Quantencomputer zu lösen. Obige Einschränkungen erfordern daher ein komplexes Wechselspiel zwischen klassischen Hochleistungsrechnern und einem Quantencomputer, welches durch geeignete Einbettungsverfahren das Gesamtsystem interagierender Fermionen mit der Lösung des korrelierten Unterraums auf dem Quantenchip effektiv koppelt. Die Aufgabenstellung des vorliegenden Teilprojektes war es, eine vollständige Simulationskette für die Modellierung stark korrelierter Materialen durch die Anbindung an NISQ-Quantencomputern zu entwickeln und ihre Leistungsfähigkeit anhand von industrierelevanten Anwendungsbeispielen auszuwerten.

Konkret haben wir uns mit den folgenden drei Hauptaufgaben beim Ablauf des Vorhabens befasst: Parametrisierung von Modellhamiltonoperatoren für den korrelierten Unterraum von realen Materialen, die Anbindung dieses Unterraums in den periodischen Festkörper durch geeignete Einbettungsverfahren, und die Entwicklung und Anwendung von Quantenalgorithmen zur Lösung der Modellhamiltonians.

Im ersten Teil der Projektlaufzeit wurde eine priorisierte Auswahl von industrierelevanten Prototypmaterialen identifiziert, deren stark korrelierte Elektronen durch konventionelle

Dichtefunktionaltheorie (DFT) nur unzureichend beschrieben werden und deren physikalische Eigenschaften signifikant besser durch Methoden und Algorithmen, welche über konventionelle DFT hinausgehen, berechnet werden könnten. Für einen Satz dieser Materialen wurden effektive Hamiltonoperatoren für den stark korrelierten Unterraum aufgestellt und erfolgreich parametrisiert. Die spezifische Materialklasse umfasst Perovskitmaterialien, Cuprate, Bromide, und Iodide.

Im zweiten Schritt wurden verschiedene Ansätze zur Lösung der Hamiltonoperatoren evaluiert, wobei wir uns vorwiegend auf Abbildungsmethoden der Hubbard-artigen Modelle auf ein Anderson Impurity Model (AIM) fokussiert haben, welche mit Hilfe der Dynamischen Mean Field Theory (DMFT) selbstkonsistent gelöst werden können. Dazu wurden mehrere bereits im wissenschaftlichen Umfeld existierende Varianten und Implementierungen von DFT+DMFT kritisch evaluiert und miteinander verglichen. Es zeigte sich dabei, dass die Lösungs- und Einbettungs-Methoden im engen Zusammenspiel mit den konstruierten Hamiltonoperatoren entwickelt werden müssen. Je nach Struktur und Parameterbereiche der Hamiltonoperatoren können unterschiedliche Lösungsmethoden effizienter und ressourcensparender sein.

Im letzten Teil der Projektlaufzeit wurde eine DFT+DMFT-Simulationskette vollständig klassisch validiert und für die Berechnung von physikalischen Eigenschaften an Quantenalgorithmen gekoppelt. Zu diesem Zweck wurde das AIM mit verschiedenen, zum Teil ausserhalb der MANIQU Projekts entwickelten und verfügbaren Quantenalgorithmen, wie etwa dem Quantum-Variational-Quantum-Thermalizer, der Quantum Equation of Motion, und der Zeitentwicklungsmethode, gelöst. Wir konnten zeigen, dass unsere hybride quanten-klassische Simulationskette exzellente Spektralfunktionen liefert, welche mit klassischen Monte Carlo Ergebnissen hervorragen übereinstimmen. Insbesondere wurden mehrere reale Materialien nicht nur auf einer virtuellen Quantenhardware simuliert, sondern auf einem Quantenchip der Firma IBM ausgeführt. Des Weiteren konnten wir den Gesamtworkflow validieren, indem wir die simulierten Spektralfunktionen mit experimentellen Messungen durch winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARPES) für ein Kupratmaterial, $Ca_2CuO_2Cl_2$, vergleichen konnten. Sowohl das berechnete Quasiteilchengewicht als auch die Bandrenormalisierungsgrössen des relevanten Cu-$d_{x^2-y^2}$ Orbitals stimmen ausgezeichnet mit den ARPES Messwerten überein. Ebenfalls wurde mit der Zeitentwicklungsmethode unseres Projektpartners an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg das Kupratmaterial $CaCuO_2$ auf dem Quantenchip der Firma IBM gelöst, und die Ergebnisse durch einen Vergleich mit klassischen Referenzrechnungen validiert.

Zusammenfassend haben wir erfolgreich eine Simulationskette für stark korrelierte Materialien entwickelt und auf realer NISQ-Hardware validiert, und daraus wertvolle Erkenntnisse bezüglich der Leistungsfähigkeit, aber auch der noch bestehenden Einschränkungen der heute zur Verfügung stehenden Quantencomputer gewinnen können. Die Ergebnisse aus dem Verbundprojekte MANIQU können maßgeblich zu entscheidenden strategischen Ausrichtungen in deutschen Industrieunternehmen beitragen und fließen zukunftsweisend in die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Bereich von Quantentechnologien ein.

Verbundprojekt „Effiziente Materialsimulation auf NISQ-Quantencomputern MANIQU“

Eingehender Sachbericht zum Verwendungsnachweis
Robert Bosch GmbH (Förderkennzeichen 13N15574)

Maximilian Amsler, Thomas Eckl – Robert Bosch GmbH
maximilian.amsler@de.bosch.com, thomas.eckl@de.bosch.com

1. Einleitung

Mit der rasch fortschreitenden Entwicklung von Quantencomputern seit der Begründung des übergreifenden Forschungsgebiets Quantencomputing im Jahr 1981 durch Richard Feynman rückt deren Einsatz für verschiedenste Anwendungsbereiche in greifbare Nähe. Neben dem quantenmaschinellen Lernen wird insbesondere ein entscheidender Vorteil bezügliche Rechenleistung und/oder -Genauigkeit bei der Beschreibung von intrinsisch quantenmechanischen Systemen wie etwa in der Quantenchemie und in atomistischen Materialsimulationen erwartet. Das Kernziel des Teilvorhabens der Robert Bosch GmbH innerhalb des Verbundprojektes MANIQU war, eine vollständige Simulationskette für die atomistische Modellierung stark korrelierter Materialen zu entwickelt, welche sowohl auf einem klassischen Hochleistungsrechner als auch mit einem geeigneten Quantenalgorithmus modular gekoppelt auf einem Quantencomputer ausgeführt werden kann. Verschiedene Quantenalgorithmen wurden in unsere Simulationskette eingegliedert, erfolgreich auf existierenden Noisy Intermediate Scale Quantum (NISQ) Computern ausgeführt, und kritisch miteinander verglichen. Damit gelang es uns, den gesamten Simulationsprozess für reale, industrierelevanten Materialien erfolgreich auszuführen und zu validieren.

Der nachfolgende Sachbericht zum Verwendungsnachweis des Teilvorhabens (TVH) der Robert Bosch GmbH (Förderkennzeichen 13N15574) im Verbundprojekt “Effiziente Materialsimulation auf NISQ-Quantencomputern (MANIQU)“ enthält die detaillierte Ausarbeitung des Lösungswegs und der Ergebnisse für die wesentlichen industriellen Anwendungsfällen des TVH, gegliedert entsprechend der ursprünglichen Teilvorhabenbeschreibung (TVB).

2. Auswahl der zu untersuchenden Prototypmaterialien

Als ersten Schritt innerhalb des TVH haben wir intensive Literaturreche betrieben und dabei Listen von spezifischen Materialsystemen erarbeitet, welche einerseits industrierelevant sind und deren Physik andererseits durch starke Korrelation gekennzeichnet ist. Dabei haben wir drei Materialklassen identifiziert, deren atomistische Beschreibung durch die Anwendung von NISQ Quantencomputern signifikant verbessert werden könnten.

2.1. Übergangsmetalloxide

Komplexe Oxide weisen ein breites Spektrum an bemerkenswerten Eigenschaften von Supraleitung bis hin zu Ferroelektrizität auf. Diese Materialien können aber auch die Effizienz in vielen Anwendungsbereichen zur Energiegewinnung verbessern. Die elektrochemischen Eigenschaften von TiO_2 zum Beispiel werden bereits intensiv für die photochemische Produktion von Wasserstoff untersucht, welcher in Brennstoffzellen in elektrische Energie umgewandelt wird. Andererseits werden in Feststoffoxid-Brennstoffzellen auch Oxide und Perovskit-Oxid-Keramiken direkt als Elektrolyten und Elektroden eingesetzt. Diese Oxide haben gemein, dass sie Übergangsmetalle beinhalten, deren stark korrelierten 3*d* Elektronen ungenügend durch die konventionelle Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschrieben werden, was zu falschen Voraussagen vieler Materialeigenschaften, wie etwa Bandlücken oder magnetischen Zuständen, führt.

2.2. Niedrigdimensionale Materialien

Seit der Herstellung von Graphen vor gut 20 Jahren sind 2D und auch 1D Materialen in den Fokus intensiver Forschung gerückt. Die kontrollierte Manipulation der elektronischen und magnetischen Spins in niedrigen Dimensionen, oder die Umbesetzung der Bandzustände an symmetrieäquivalenten Impulsvektoren, würde die Entwicklung

neuartiger elektronischer Bauteile erlauben, welche sowohl kleiner als auch schneller und effizienter als herkömmliche Schaltkreise wären. Ein Spektrum an aufstrebenden Forschungsrichtungen wie Spintronics, Twistronics und Valleytronics befassen sich ausschließlich mit solchen niederdimensionalen Materialen und deren Heterostrukturen. Wie bei den Übergangsmetalloxiden sind (Spin-) Korrelationseffekte maßgeblich für die erwünschten physikalischen Eigenschaften verantwortlich, welche nicht genügend genau mit DFT-Methoden beschrieben werden können.

2.3. Seltenerd-haltige Verbindungen

Die Physik und Chemie der Seltenerdelemente wird durch ihre partiell besetzten *f*-Orbitale bestimmt. Eine der bekanntesten Anwendung von Seltenerdelementen ist in intermetallischen Verbindungen, wo ihre großen atomaren magnetischen Momente für die Herstellung starker Permanentmagnete eingesetzt werden, wie sie z.B. in Elektromotoren zur Anwendung kommen. Des Weiteren sind Oxide von Seltenerdelementen attraktiv für elektrochemische Reaktionen, wie z.B. als Katalysator um den CO Ausstoß in Verbrennungsmotoren zu reduzieren, oder zur thermochemischen Wasserspaltung. Da Seltenerdelemente teuer sind wird großer Forschungsaufwand betrieben, um Seltenerd-haltige Verbindungen besser zu verstehen, und die daraus gewonnenen Erkenntnisse für die Entwicklung analoger, günstigerer Materialien anzuwenden.

2.4. Eignung für Simulationen auf einem NISQ-Quantencomputer

Der Entwicklungsstand der derzeitigen NISQ-Computer erlaubt nur eine beschränkte Anzahl an Qubits anzusteuern und relativ kurze Quantenschaltkreise auszuführen. Daher ist es nicht möglich, alle Valenzelektronen eines Materials direkt auf einen Quantencomputer abzubilden, sondern nur einen kleinen, effektiven Unterraum. Diese Einschränkung limitiert entsprechend die Komplexität der implementierbaren Materialklassen, insbesondere auf solche, die einen möglichst kleinen korrelierten Unterraum aufweisen. Beispielsweise sind dies Kupfer-Oxide, auch Kuprate genannt, deren Kristallstruktur aus 2-dimensionalen Lagen aus CuO_2 in einem quadratischen Gitter bestehen, welche oft mit verschiedenen Kationen interkaliert sind und welche als Ladungsspender dienen. Die Kristallfeldaufspaltung durch die strukturelle Anordnung der Cu Atome führt zu einer charakteristischen elektronischen Bandstruktur, bei welcher ein einziges *d*-Band mit d_{x2-y2}-Symmetrie die Fermikante kreuzt. Es wird angenommen, dass die Korrelationseffekte dieses einen d_{x2-y2}-Zustandes maßgeblich für die zahlreichen exotischen physikalischen Eigenschaften der Kuprate, wie etwa die Hochtemperatur-Supraleitung in Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid, verantwortlich sind. Daher reicht es in erster Ordnung aus, dieses individuelle Band für die Konstruktion des effektiven Hamiltonoperators zu isolieren und auf einen Quantencomputer abzubilden, um die Korrelationseffekte genauer zu beschreiben.

Die Konstruktion eines Ein-Band-Modelles von Kupraten stellt jedoch eine Herausforderung dar, da die Bandstruktur korrekt auseinandergeflochten werden muss, wie nachfolgend in Abschnitt 3 beschrieben wird. Das relevante *d*-Band mit d_{x2-y2}-Symmetrie ist oft mit weiteren *d*-Zuständen und den Sauerstoff *p*-Zuständen verwoben, und muss durch einen geeigneten Wannierisierungsprozess herausprojiziert werden, was nicht immer eindeutig möglich ist. Um dieses Problem zu umgehen, bieten Bromide wie etwa $CuBr_2$ eine simplere Alternative, welches eine ähnliche elektronische Struktur wie Kuprate aufweisen, jedoch ohne die starke Verflechtung der Bänder. Im Gegensatz zu Kupraten besteht $CuBr_2$ aus Ketten von Kupfer und Brom, wobei das Kupferatom quadratisch von Bromatomen umgeben ist, und die Substitution von Cu mit Br zu demselben Oxidationszustand von Cu^{2+} führt, sodass $CuBr_2$ analoge Eigenschaften zur CuO_2 Schichtstruktur in Kupraten besitzt. Damit stellt $CuBr_2$ das einfachste Modellsystem

dar, um einen Hamiltonoperator mit minimalem korrelierten Unterraum abzuleiten.

3. Konstruktion von Hamiltonoperatoren des korrelierten Unterraums

Um die physikalischen Eigenschaften stark korrelierter Materialen besser beschreiben zu können als mit konventioneller DFT gilt es, einen Simulationsprozess für die Konstruktion und Lösung von Hamiltonoperatoren, welche die stark korrelierten Elektronen möglichst genau abbilden, zu entwickeln. Dazu haben wir für einige Vertreter der obigen Materialklassen reduzierte Hamiltonoperatoren abgeleitet.

3.1. Wannierisierung

In unseren Workflows dienen DFT-Rechnungen als Ausgangspunkt für die Konstruktion der Hamiltonoperatoren. In DFT für periodische Systeme wird die Wellenfunktion üblicherweise in einer Basis bestehend aus ebenen Wellen entwickelt. Eine solche Entwicklung hat zwei essenzielle Vorteile: einerseits haben ebene Wellen die gleiche Periodizität wie das Kristallgitter, andererseits bilden sie einen systematischen Basissatz, d.h., die Genauigkeit der Rechnungen kann durch das Hinzufügen weiterer Basisfunktionen beliebig verbessert werden. Leider haben ebene Wellen aber einen entscheidenden Nachteil, nämlich, dass sie im Ortsraum unendlich delokalisiert sind. Die Konstruktion unserer reduzierten Hamiltonians setzt aber voraus, dass die elektronischen Orbitale in einer lokalisierten Form ausgedrückt werden. Daher ist es notwendig, die DFT-Bandstruktur mit einer geeigneten Methode in eine lokalisierte Form zu transformieren.

Wir haben zwei Ansätze untersucht, um solche Orbitale zu konstruieren: einerseits durch Projektionen auf lokalisierte, atom-zentrierte Basisfunktionen, andererseits durch die Konstruktion von maximal lokalisierter Wannierfunktionen, welche aus einer Fouriertransformation der Bloch-Bänder gewonnen werden. Grundsätzlich sind wir nur an Orbitalen interessiert, welche für die physikalischen Effekte starker Korrelation verantwortlich sind. Diese sind vorwiegend die *d*-Orbitale von Übergangsmetallelementen und die *f*-Orbitale von Seltenerdelementen nahe an der Fermikante. Die „Wannierisierung“ lässt eine gewisse Flexibilität zu, um solche *d*- und *f*-Orbitale „herauszuschneiden“ und individuelle Unterräume für die Konstruktion des Hamiltonoperators zu isolieren. Gleichzeitig stellt diese Flexibilität aber auch eine große Herausforderung dar, da die Bandstruktur korrekt auseinandergeflochten werden muss. Die erfolgreiche Konstruktion der lokalisierten Wannierfunktionen liefert schlussendlich die Hüpfterme des Hubbard-Hamiltonians.

3.2. $SrVO_3$

Eine relativ einfache Wannierisierung ist z.B. beim Perovskitmaterial $SrVO_3$ möglich, da die korrelierten Bänder energetisch klar vom Rest des Systems abgetrennt sind. Abbildung 1 zeigt die Bandstruktur von $SrVO_3$ und illustriert den Wannierisierungsprozess. Die orangen Bänder stammen aus einer DFT Rechnung mit allen Valenzelektronen. Nur die Bänder in Blau sind von Interesse für die Konstruktion des korrelierten Unterraums, da diese hauptsächlich *d*-Charakter haben. Daher wurden nur diese entsprechend per Wannierfunktionen interpoliert. In Abbildung 2 sind die Wannierorbitale der drei d_{t2g} Bänder von Vanadium abgebildet, nachdem wir die relevanten drei roten Bänder erfolgreich wannierisiert haben. Die Wannierorbitale sind korrekt auf den V Atomen zentriert, stark lokalisiert, sehen den atomaren d_{xy}, d_{xz}, und d_{yz} Orbitalen ähnlich, und bilden nun die Basis für den reduzierten Hamiltonoperator.

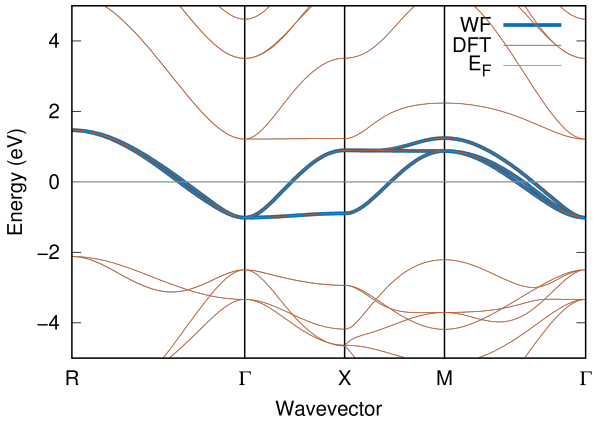

Abbildung 1: Bandstruktur von $SrVO_3$. Die orangen Bänder entsprechen den DFT-Kohn-Sham-Energien. Die durchgezogenen blaue Linien sind die interpolierten Wannierbänder der d_{t2g} Zustände. Die Fermikante wurde auf null normiert.

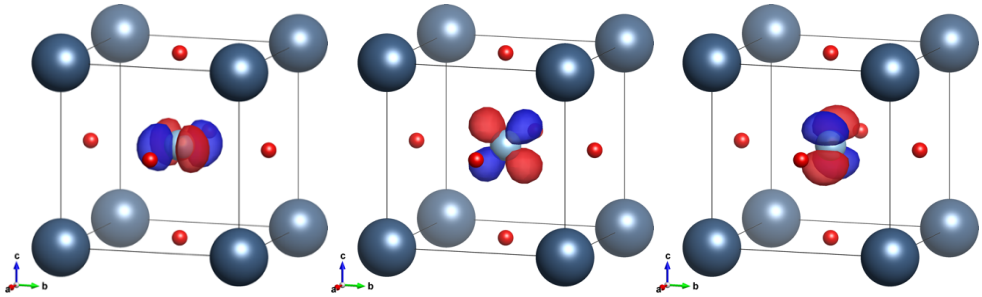

Abbildung 2: Wannier Funktionen der d_{t2g} Orbitale von $SrVO_3$ dargestellt als Isoflächen und zerntriert auf den V-Atomen in der Perovskitstruktur.

3.3. Kuprate

Komplizierter gestaltet sich die Wannerisierung, wenn sich die korrelierten Bänder mit anderen Bändern nahe der Fermikante kreuzen. Dieses Verhalten tritt z.B. bei Kupratmaterialen wie $CaCuO_2$ auf, deren Bandstruktur in Abbildung 3 links gezeigt ist. Die starke Verflechtung des d_{x2-y2}-Zustandes mit dem restlichen System führt zu unterschiedlichen Resultaten, je nach Wahl der Parameter und der verwendeten Wannierisierungsalgorithmen. Das korrekte Entflechten des zu lokalisierenden Zustandes ist daher mit einem Mehraufwand entsprechender Überprüfung der Wannierinterpolation verbunden. Eine einfache Wannierisierung ist hingegen bei $CuBr_2$ möglich (siehe Abbildung 3 rechts), da das korrelierte Band energetisch klar vom Rest des Systems abgetrennt ist. In beiden Fällen gelang es uns aber die stark lokalisierten Wannierorbitale auf die Cu Atomen zu zentrieren und als Basis für den reduzierten Hamiltonoperator zu verwenden.

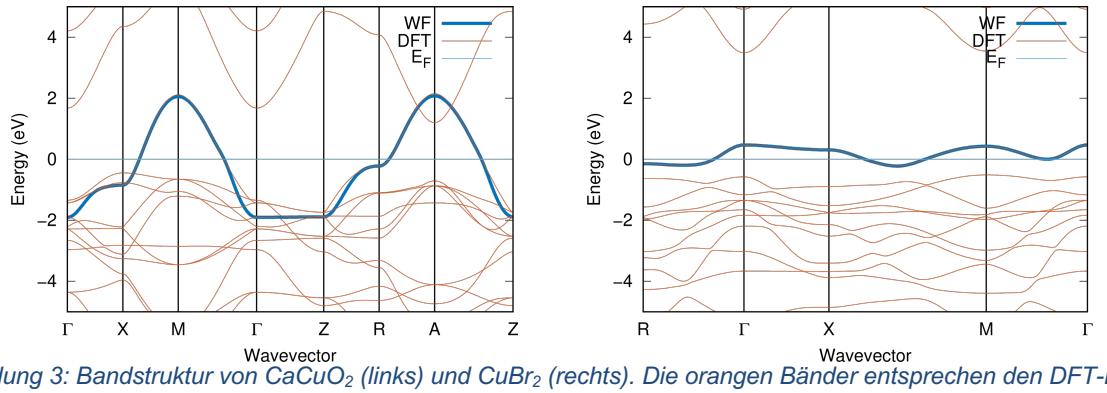

Abbildung 3: Bandstruktur von $CaCuO_2$ (links) und $CuBr_2$ (rechts). Die orangen Bänder entsprechen den DFT-Kohn-Sham-Energien. Die durchgezogenen blauen Linien sind die interpolierten Wannierbänder. Die Fermikante wurde auf null normiert.

4. Parametrierung der Hamiltonoperatoren

Um die korrekten Parameter der reduzierten Hubbard-Hamiltonoperatoren zu bestimmen, berechnen wir die effektive Wechselwirkung zwischen den Orbitalen. Da wir jeweils nur einen beschränkten Satz an elektronischen Zuständen für den reduzierten Unterraum bei der Konstruktion des effektiven Hubbard-Hamiltonian berücksichtigen, wird die ursprüngliche, intrinsische Coulomb-Wechselwirkung des wannierisierten Orbitals von den verbleibenden elektronischen Zuständen abgeschirmt. Dieser Abschirmungseffekt führt zu einer starken Reduktion der intrinsischen Coulomb-Interaktion, welche wir mittels der constrained Random Phase Approximation (cRPA) berechnen können. Üblicherweise wird die statische Approximation verwendet, um den effektiven Interaktionsparameter U zu bestimmen, d.h. der Limes für ω gegen null vom Realteil des frequenzabhängigen Interaktionsparameter $U(\omega)$. Diese cRPA Methode zur Berechnung der Interaktionsparameter ist bereits in verschiedenen Softwarepaketen implementiert, zum Beispiel in Abinit [GAAA20] und RESPACK [NYNT21]. Wir haben vorwiegend die letztere Software verwende, da diese direkt mit den Wannierorbitalen aus wannier90 [PVAB20] gekoppelt werden kann [KMYI23].

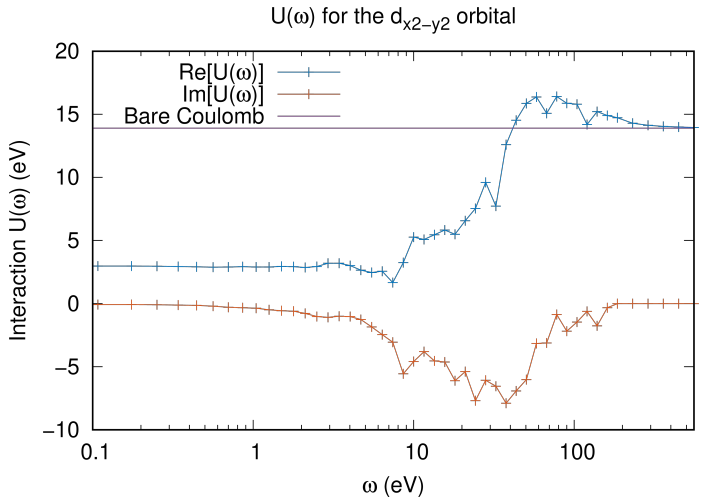

Abbildung 4: Welchselwirkungsparameter für $CaCuO_2$. Die intrinsische Coulomb-Wechselwirkung ist als violette horizontale Linie dargestellt (bare Coulomb). Der Real- und Imaginärteil der Frequenzabhängigen, abgeschirmten Wechselwirkung sind als blaue und rote Linie dargestellt.

Der Abschirmungseffekt auf den effektiven Wechselwirkungsparameter wird in Abbildung 4 für das Material $CaCuO_2$ illustriert. Die intrinsische Coulomb-Wechselwirkung ist als violette horizontale Linie eingezeichnet und beträgt U_{nackt}=14 eV. Es ist klar ersichtlich, dass der Abschirmungseffekt zu einer starken Reduktion der Coulombwechselwirkung führt, und in einem effektiven, statischen Interaktionswert von Re[$U(0)$]=3 eV resultiert. Wir haben festgestellt, dass die Berechnung der Interaktionsparameter mit cRPA relativ anfällig auf die Wahl der Dichte des reziproken Gitters und der Anzahl der virtuellen Zustände reagiert. So ist es jeweils notwendig, detaillierte Konvergenztests bezüglich diesen zwei Parametern durchzuführen, um genügend genaue Ergebnisse zu erhalten.

4.1. Beispiele einiger Modellparameter

Unter der Verwendung des Wannierisierungsprozesses und von cRPA konnten wir schlussendlich mehrere Materialsysteme auf effektive Hubbard-Hamiltonians abbilden. Nachfolgend werden die Parameter für einige Materialsysteme tabellarisch aufgelistet. Für Multi-Orbital Systeme treten neben dem Selbstinteraktionsterm U noch der Hund'sche Austauschterm J auf, welcher im rotationsinvarianten Fall des Kanamori-Hamiltonians zusätzlich zu den Nebendiagonaltermen $U'=U-2J$ führt. Diese Terme entfallen jedoch bei einem Ein-Band Modell.

Tabelle 1: Die Interaktionsparameter für $SrVO_3$, wobei hier der Selbstinteraktionsterm mit U, der Nächste-Nachbar-Term mit U‘, und der Hund’sche Austauschterm mit J bezeichnet ist.

U (eV)	3.41
U‘ (eV)	2.30
J (eV)	0.53

Tabelle 2: Die Hüpfterme für $SrVO_3$, wobei der Index i über die verschieden weit entfernten Nachbarzellen läuft.

Index	**1**	**2**	**3**	**4**
t_i (eV)	-0.263	-0.027	-0.084	-0.011

Tabelle 3: Die Interaktionsparameter des effektiven Ein-Band Hubbard Modells für die drei Materialsysteme $CaCuO_2$, $Ca_2Cu_2OCl_2$ und $CuBr_2$. Aus Platzgründen sind nur die ersten Hüpfterme aufgelistet.

$CaCuO_2$	**Parameter (eV)**	**$Ca_2Cu_2OCl_2$**	**Parameter (eV)**	**$CuBr_2$**	**Parameter (eV)**
U	2.982	U	3.218	U	2.313
$t_{<100>}$	-0.471	$t_{<100>}$	-0.455	$t_{<100>}$	0.047
$t_{<110>}$	0.092	$t_{<110>}$	0.048	$t_{<200>}$	0.133

5. Einbettungsmethoden zur Lösung der Hamiltonoperatoren

Für die Lösung der parametrisierten Hamiltonoperatoren stehen verschiedene Ansätze zur Verfügung, wie zum Beispiel Cluster Perturbation Theory oder Variational Cluster Approximation.

5.1. Dynamical Mean Field Theory

Wir haben die Einbettungsmethode «Dynamical Mean Field Theory» (DMFT) [GKKR96] vertieft untersucht und als einen geeigneten Lösungsansatz des Hubbard-Modells identifiziert. Die DMFT-Methode basiert auf einem Greens-Funktion Formalismus, wobei ein Gitterproblem stark korrelierter Elektronen auf ein Verunreinigungsproblem abgebildet wird, welches mit einem sogenannten Weiss-Feld, dem dynamischen Molekularfeld, wechselwirkt (auch Anderson Impurity Model, AIM, genannt). Die Interaktion der Verunreinigung mit diesem „Bad“ der elektronischen Zustände wird durch eine Hybridisierungsfunktion beschrieben. Eine selbstkonsistente Lösung der DMFT-Gleichungen ist dann erreicht, wenn die Green’sche Funktion der Verunreinigung der lokalen Green’schen Funktion des Gitters entspricht. Diese Abbildung auf ein Verunreinigungsproblem ist grundsätzlich exakt, und die einzige Approximation in DMFT ist die Gleichsetzung der Gitterselbstenergie mit der Verunreinigungsselbstenergie. Diese Approximation ist ebenfalls exakt im Grenzfall von unendlich vielen Gitternachbarn, oder unendlich vieler räumlicher Dimensionen. Es kann gezeigt werden, dass drei-dimensionale Gitter bereits genügend hochdimensional sind, um einen relativ kleinen Fehler durch die DMFT-Approximation zu gewährleisten.

Grundsätzlich können die DMFT-Gleichungen einmalig gelöst werden, bis die Selbstkonsistenzbedingung des DMFT-Zyklus’ erfüllt ist, und danach aus der konvergierten Green’schen Funktion alle physikalischen Grössen wie etwa die Energie oder die Spektralfunktion berechnet werden. Diese Einzelrechnung, in welchem die Parameter unverändert bleiben, nennt man auch eine „One-Shot“ Lösung (OS-DMFT). Im Gegensatz dazu kann die Lösung der DMFT-Rechnung als Korrektur der Ladungsdichte in die vorangegangene DFT-Rechnung zurückgeführt werden, wobei sich daraus dann neue elektronische Zustände, und daher neue Wannier-Orbitale und entsprechende Interaktionsparameter, ergeben. Dieser Zyklus kann beliebig oft wiederholt werden, bis

die Ladungsdichte konvergiert ist, bzw. bis die vollständige Ladungs-Selbstkonsistenz erreicht wird, auch Charge-Self-Consistent DMFT genannt (CSC-DMFT).

5.2. Gesamtworkflow

Der gesamte CSC-DMFT Zyklus ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt. Ausgehend von einer Kristallstruktur werden zuerst die Kohn-Sham-Gleichungen der DFT-Rechnung selbstkonsistent gelöst (grüne Blöcke). Dabei werden alle Valenzelektronen berücksichtigt.

Der Unterraum der korrelierten Elektronen wird aus den Bloch-Zuständen durch einen Wannierisierungsprozess lokalisiert. Diese Wannierorbitale werden verwendet, um mit der cRPA-Rechnung die relevanten Interaktionsparameter des Hubbard-Hamiltonians zu berechnen (rote Blöcke).

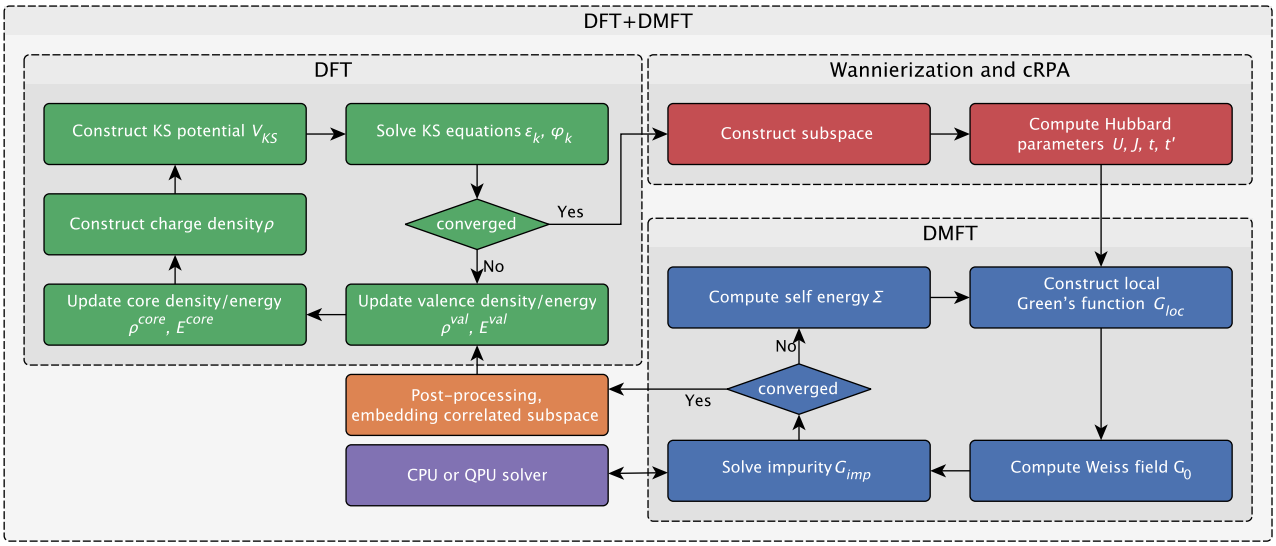

Abbildung 5: Gesamtsimulationskette für die DFT+DMFT Rechnung. Die grünen Blöcke beschreiben den DFT-Selbstkonsistenz-Zyklus, die roten Blöcke die Konstruktion des effektiven Modells für den korrelierten Unterraum, die blauen Blöcke den DMFT- Selbstkonsistenz-Zyklus, der lila Block den Verunreinigungslöser, und der orange Block die Verarbeitung der DMFT-Resultate.

Dieser Hamiltonian wird mithilfe des DMFT-Formalismus gelöst (blaue Blöcke). Dabei wird ein klassischer oder quanten-basierter Verunreinigungslöser verwendet, um das Verunreiningsproblem des zugrundeliegenden AIM zu lösen (lila Block). Der DMFT-Zyklus wird so lange iteriert, bis eine Selbstkonsistenz erreicht ist.

Die konvergierten Ergebnisse aus der DMFT-Rechnung wird nachbearbeitet, um entweder direkt die physikalischen Eigenschaften des Systems zu berechnen oder um Terme für eine Ladungskorrektur im CSC-DMFT-Zyklus zu erhalten. Dazu muss gegebenenfalls der Unterraum der korrelierten Orbitale wieder in die Bloch-Basis hochgefaltet werden (organger Block).

5.3. Verunreinigungslöser

Der numerisch aufwändigste Teil bei der Lösung der DMFT-Gleichungen fällt auf den sog. Verunreinigungs-Löser, welcher die Green'sche Funktion der Verunreinigung berechnet. Das zugrundeliegende AIM kann auf verschiedene Arten gelöst werden, je nachdem, wie das Verunreinigungsproblem formuliert wird, entweder im Wirkungsformalismus oder im Hamiltonianformalismus. Für den Wirkungsformalismus wurden in der Vergangenheit bereits verschiedene, klassische Verunreinigungs-Löser entwickelt, welche auf Quantum Monte Carlo (QMC) Methoden basieren. Insbesondere bei hohen Temperaturen hat sich der Continuous-Time Hybridization Expansion (CTHYB) Quantum Monte Carlo Löser [SKFP16] durch seine hohe Effizienz und Parallelisierbarkeit

bewährt.

Im Hamiltonianformalismus lässt sich das AIM mit exakten Diagonalisierungsmethoden (ED) lösen, diese sind aber numerisch anspruchsvoller und skalieren exponentiell. Eine Voraussetzung bei der Verwendung eines ED-Lösers ist es, dass das Bad, mit dem die Verunreinigung interagiert, mit einer finiten Anzahl an Badplätzen diskretisiert werden muss. Im Limes von unendlich vielen Badplätzen stimmen die Ergebnisse eines ED-Lösers mit denen der QMC-Methode überein, aber oft genügt es, das Bad mit nur einer Handvoll Badplätzen zu approximieren um relevante physikalische Eigenschaften bereits ausreichend gut beschreiben zu können. Da bei tiefen Temperaturen QMC Methoden sehr langsam oder gar nicht konvergieren muss zwangsläufig auf den Hamiltonianformalismus und einen ED-Löser bei null Temperatur zurückgegriffen werden. Ebenfalls ist die Implementierung eines Quantenalgorithmus als AIM-Löser nur ohne weiteres im Hamiltonianformalismus möglich. Da sich aber der exponentiell wachsende Hilbertraum durch eine lediglich linear skalierende Anzahl an Qubits beschreiben lässt, würde insbesondere im tiefen Temperaturbereich ein Quantenalgorithmus einen besonders hohen Nutzen bringen und DMFT-Rechnungen massiv beschleunigen.

5.4. DMFT-Implementierungen

Im Verlauf des Verbundvorhabens haben wir fünf verschiedene Implementierungen von OS-DMFT und CSC-DMFT für die Lösung unserer parametrisierten Hamiltonians auf ihre Effizienz, Modularität, und Erweiterbarkeit untersucht: Abinit [GAAA20], DCore [SOKT21], eDMFT [HaBi15], DMFTwDFT [SHWL21], und TRIQS [BHPE22]. Die verschiedenen Implementierungen weisen jeweils ihre Vor- und Nachteile auf:

- **Abinit** ist eine Open Source Software und bietet eine vollständig integrierte Lösung der DMFT-Gleichungen, inklusive DFT, eine interne Wannierisierung, eigenen CTHYB Verunreinigungs-Löser, und cRPA-Berechnung. Leider bietet Abinit nur die Lösung eines OS-DMFT Zyklus‘ an.
- **DCore** verwendet Komponenten von verschiedenen Entwicklern: DFT mittels Quantum Espresso [GBBC09], mit Wannierisierung durch das Wannier90 Paket [PVAB20], und den CTHYB Verunreinigungs-Löser von TRIQS. DCore bietet aber auch, wie Abinit, nur OS-DMFT an.
- **eDMFT** basiert auf einer Einbettungsmethode durch das Luttinger-Ward-Funktional entwickelt von Prof. Haule, ist mit dem DFT Paket Wien2k [ScBl03] gekoppelt, und bietet eine vollständige CSC-DMFT Lösung an, inklusive einer eigenen Implementierung des CTHYB Verunreinigungs-Lösers. Die Wannierfunktionen werden mithilfe von LAPW-Projektionen dargestellt. Leider existiert zurzeit keine befriedigende Methode der Luttinger-Ward Einbettung, um die Interaktionsparameter vollständig *ab initio* zu bestimmen.
- **DMFTwDFT** verwendet VASP [KrHa93] als Ausgangspunkt für die DFT-Rechnungen, stützt sich dann auf Wannier90, um den reduzierten Hamiltonoperator zu konstruieren und RESPACK, um diesen zu parametrisieren. Der CTHYB Verunreinigungs-Löser von eDMFT wird verwendet, um das AIM zu lösen, und eine vollständige Ladungsselbstkonsistenzrechnung ist möglich. Da VASP eine proprietäre Software ist sind aber lizenzrechtliche Hürden für eine integrierte Simulationskette nicht auszuschliessen.
- **TRIQS** besteht aus modularen Unterpaketen, welche alle Schritte einer CSC-DMFT Rechnung implementieren. Als Ausgangslage dient eine DFT-Rechnung entweder mit VASP oder dem Open Source Quantum Espresso Paket. Die Konstruktion des korrelierten Unterraumes ist mit Wannier90 möglich, und der

CTHYB Verunreinigungs-Löser ist direkt in TRIQS/cthyb implementiert. Die aktuelle Version von TRIQS/solid_dmft erlaubt auch eine CSC-DMFT Rechnung sowohl mit VASP wie auch mit Quantum Espresso [BHPE22].

Nach reichlicher Untersuchung und Benchmarking war schlussendlich die modulare Struktur und die rasch voranschreitenden Entwicklungsaktivitäten die ausschlaggebenden Gründe, weshalb wir unsere Simulationskette auf die in den TRIQS Bibliotheken zur Verfügung gestellten Bausteine gestützt haben.

6. Klassische Validierung des Gesamtworkflows an physikalischen Messgrößen

Um einen Quantencomputer nutzbringend in unsere DFT+DMFT-Simulationskette einzubinden ist es notwendig, physikalische Messgrößen zu bestimmen, anhand welcher die Ergebnisse der Simulationen effektiv validiert werden kann. Diese Messgrößen können etwa Spektralfunktionen, elektronische, magnetische, oder strukturelle Phasendiagramme, oder elektrische und thermische Leitfähigkeiten sein. Insbesondere Kupratmaterialen wurden in der Vergangenheit extensiv untersucht, und ihre elektronischen Phasendiagramme als Funktion von Temperatur und Dotierung sind mittlerweile detailliert in der Literatur dokumentiert. Eine schematisches Phasendiagramm von Kupraten ist in Abbildung 6 dargestellt. So sind Kuprate bei hohen Temperaturen und undotiert metallisch, entwickeln sich aber zu einem antiferromagnetischen Isolator mit sinkender Temperatur. Bei geeigneter Dotierung entwickeln sich supraleitende Phasen, welche einen Dom-artigen Bereich im Phasendiagramm einnehmen.

6.1. Elektronische Phasenübergänge

Für eine erste Validierung unseres DFT+DMFT-Workflows haben wir versucht, den Phasenübergang zwischen der metallischen und der antiferromagnetischen elektronischen Struktur des Kupratmaterials $CaCuO_2$ sowohl im Wirkungsformalismus als auch im Hamiltonformalismus zu beschreiben. Dazu haben wir als erstes OS-DMFT-Rechnungen bei verschiedenen Temperaturen ohne Dotierung mit dem CTHYB-Löser durchgeführt und die magnetische Ordnung verglichen. Abbildung 7 zeigt die Spektralfunktionen und die dazugehörigen Zustandsdichten der beiden Spin-Kanäle von $CaCuO_2$ bei verschiedenen Temperaturen. Es ist klar ersichtlich, dass sich unter 1055° K die Zustandsdichten der beiden Spin-Kanäle zu unterscheiden beginnen, und dass sich mit sinkender Temperatur eine Bandlücke ausbildet.

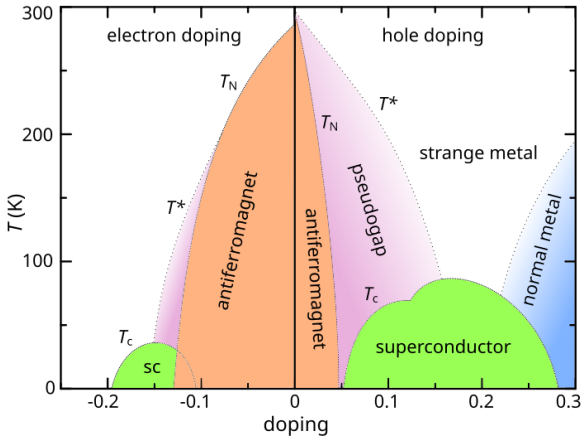

Abbildung 6: Charakteristisches Phasendiagramm von Kupraten. Quelle: wikipedia.

Die quantitative Bestimmung der Übergangstemperatur zwischen dem metallischen (paramagnetischen) und dem antiferromagnetischen Zustand wird in Abbildung 8 gezeigt,

wo die Magnetisierung von $CaCuO_2$ als Funktion der Temperatur aufgetragen ist. Die schwarze Linie zeigt das Ergebnis mit dem CTHYB-Löser, welche ebenfalls in Abbildung 7 verwendet wurde. Die Übergangstemperatur ist tatsächlich bei etwa 1150°K. Dieser Wert ist viel höher, als was man experimentell in Kupratmaterialien beobachtet, und es ist bekannt, dass der DFT+DMFT-Formalismus den antiferromagnetischen Phasenübergang oft überschätzt. Nichtsdestotrotz zeigt unser Ergebnis, dass zumindest qualitativ der Phasenübergang korrekt beschrieben wird. Die zusätzlichen Linien in blauer, grüner, oranger und roter Farbe zeigen die entsprechende Magnetisierung mit dem ED-Löser, mit entweder 1, 2, 3, oder 4 diskretisierten Badplätzen. Der Vergleich zeigt, dass mit 3 Badplätzen die Übergangstemperatur bereits sehr genau mit dem Ergebnis des CTHYB-Lösers übereinstimmt.

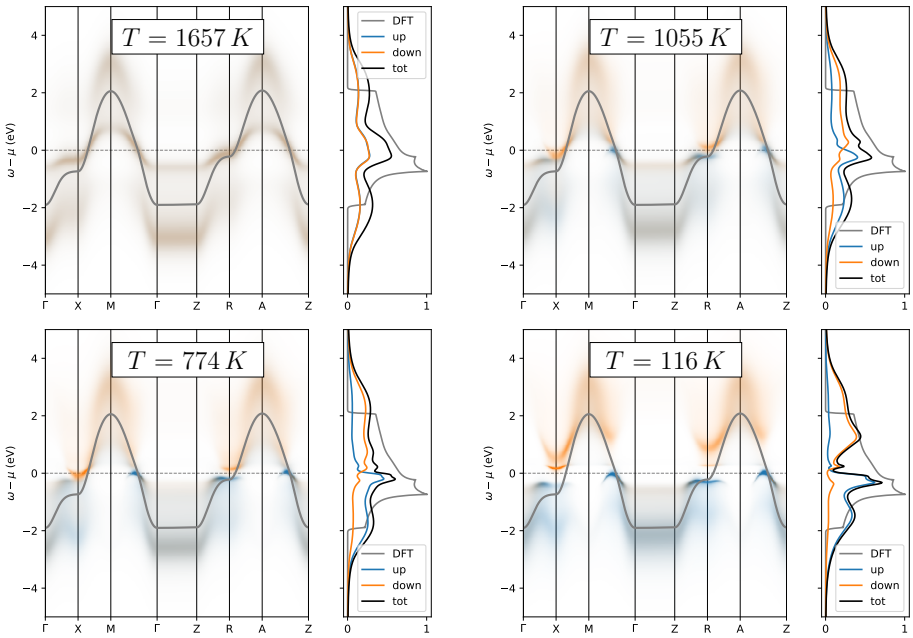

Abbildung 7: Spektralfunktionen und Zustandsdichten von $CaCuO_2$ bei verschiedenen Temperaturen mit CTHYB. Mit sinkender Temperatur wächst die Ausprägung der antiferromagnetischen Ordnung.

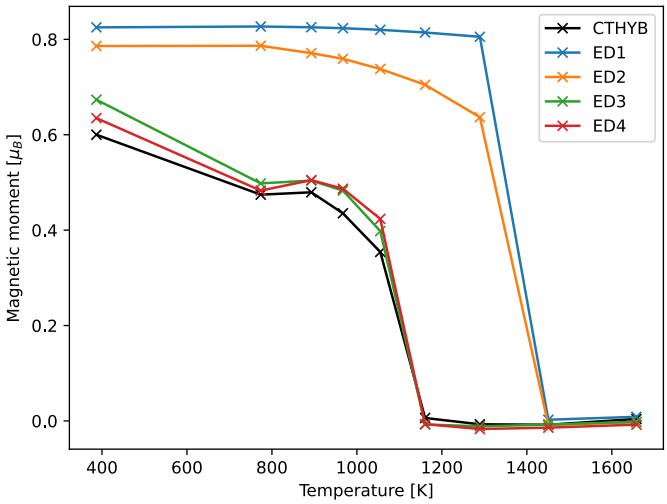

Abbildung 8: Antiferromagnetische Magnetisierung als Funktion der Temperatur mit dem CTHYB-Löser, und dem ED-Löser mit, 1, 2, 3, und 4 Badplätzen (ED1, ED2, ED3, und ED4).

6.2. Spektralfunktionen und ARPES

Als zweite Validierungsgröße haben wir die Spektralfunktion und die daraus resultierenden Bandrenormalisierungen betrachtet. Durch die Einführung einer Selbstenergie wird das nicht-wechselwirkende Wannier- bzw. Tight-Binding-(TB)-Band ausgeschmiert, und entsprechend der durch den DMFT-Formalismus berechneten Wechselwirkung in der Steigung renormalisiert. Die daraus resultierende impuls- und frequenzabhängige Spektralfunktion, $A(k,\omega)$, kann mit verschiedenen AIM-Lösern berechnet und direkt verglichen werden. Die Abbildung 9 zeigt die Spektralfunktion von $Ca_2Cu_2OCl_2$ im Impulsbereich von Γ zu X, einerseits mit dem CTHYB-Löser (bei 380°K), andererseits mit dem ED-Löser mit 5 Badplätzen (bei 0°K). Die Bandrenormalisierung ist angedeutet durch die durchgezogene Linie des nicht-interagierenden TB-Bandes, und die an der Fermikante gefitteten linearen Steigungen als gestrichelte Linien für CTHYB und ED. Das Verhältnisse der Steigungen des TB-Bandes und den Steigungen der CTHYB und ED Spektralbänder ist ein Maß des Quasiteilchengewichtes Z, welches als quantitative Vergleichsgröße dient. Für $Ca_2Cu_2OCl_2$ ist Z_{CTHYB}=0.256, welche mit dem Wert von Z_{ED}=0.271 sehr gut übereinstimmt.

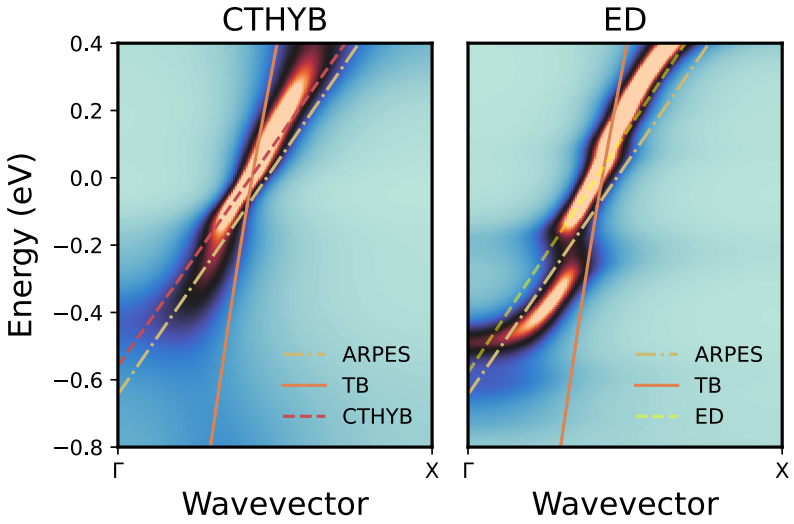

Abbildung 9: Vergleich der Spektralfunktion von $Ca_2Cu_2OCl_2$ mit dem CTHYB-Löser und ED-Löser mit 5 Badplätzen. Die eingezeichneten Linien entsprechen den linearen Fits bei der Fermikante an den spektralen Maxima entlang des reziproken Pfades.

Experimentell kann die Spektralfunktion durch Winkelaufgelöste Photoemmissionsspektroskopie (ARPES) für die besetzten Zustände bestimmt werde. Aus der Literatur ist das ARPES Spektrum für $Ca_2Cu_2OCl_2$ bekannt [DaHS03]. Wir sind daher in der Lage, die berechneten Werte der Quasiteilchengewichte mit der experimentellen Grösse von Z_{ARPES}=0.274 zu vergleichen, und finden ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Das entsprechende Quasiteilchenband aus einem linearen Fit zu den ARPES Daten ist als Strich-Punkte in Abbildung 9 eingezeichnet.

7. Validierung auf Quantencomputer

Der Einsatz von Quantenalgorithmen ist durch den modularen Aufbau der Simulationskette relativ einfach umsetzbar. Insbesondere kann ein Quanten-Verunreinigungslöser anstatt des ED-Lösers in den Workflow eingebaut werden, welcher die Green'sche Funktion der Verunreinigung in DMFT auf einem Quantencomputer berechnet. Verschiedene Ansätze für dir Berechnung der Green'schen Funktion sind aus der Literatur bekannt, z.B. über die Lehmann-Repräsentation, oder eine Zeitentwicklung. Wir haben drei verschiede Algorithmen aus eigener Entwicklung, wie auch in

Zusammenarbeit mit Verbund- und externen Partnern, implementiert und validiert. Im Folgenden werden diese drei Quantenalgorithmen kurz beschrieben:

7.1. Variational Quantum Thermalizer (VQT)

Dieser Quantenalgorithmus berechnet thermische Zustände eines Quantensystems durch die Kombination von maschinellem Lernen und einen variationellen Ansatz. Durch die Berechnung der angeregten Zustände und deren Überlapp mit dem Grundzustand kann die Green'sche Funktion der Verunreinigung durch die Lehmann-Repräsentation abgeschätzt werden. Bei Bosch wurde eine modifizierte, effizientere Variante des VQT entwickelt, der quantum VQT (qVQT) [SAHD23], und diese in unseren MANIQU DMFT-Workflow eingebunden, und vielversprechende Ergebnisse mit NISQ-Simulatoren erzielt. Eine detaillierte Beschreibung des qVQT-Algorithmus haben wir als Manuskript in einer referierten Fachzeitschrift publiziert.

7.2. Quantum Equation of Motion (qEOM)

In Zusammenarbeit mit unserem externen Partner IBM haben wir einen Verunreinigungslöser auf Basis von qEOM implementiert und erfolgreich auf den Quantenchips von IBM ausgeführt. Wie beim qVQT wird bei qEOM die Green'sche Funktion durch die Lehmann-Repräsentation berechnet, wobei jedoch die angeregten Zustände durch (eine beschränkte Anzahl an) Anregungsoperationen auf dem Grundzustand abgeschätzt wird. In unserer Implementierung von qEOM verwenden wir Anregungen durch Bogoliubov-Operatoren, und beschränken uns auf Ein- und Zweiteilchenanregungen. Durch eine detaillierte Analyse der Zustandsdichte der Verunreinigung konnte gezeigt werden, dass dieser Ansatz zu einer effizienten und genügend genauen Berechnung der Green'sche Funktion führt. Eine detaillierte Beschreibung des qEOM-Algorithmus und deren Einbindung in unsere DFT+DMFT-Simulationskette haben wir als Vordruck auf ArXiv publiziert, und das Manuskript wurde bereits in einer referierten Fachzeitschrift eingereicht [SAWK24].

7.3. Zeitentwicklung

Unser Verbundpartner an der Friedrich-Alexander-Universität in Ehrlangen-Nürnberg hat einen Verunreinigungs-Löser basierend auf einer verbesserten Zeitentwicklung implementiert. Bei dieser Methode wird der Grundzustand durch einen variationellen Quantenalgorithmus komprimiert und eine trotterisierte Zeitentwicklung durchgeführt. Die zeitabhängige Green'sche Funktion wird dann berechnet und im zweiten Schritt nach einer Fouriertransformation die Parameter für die Lehmann-Repräsentation angefittet. Dieser Zeitentwicklungs-Quantenalgorithmus wurde als Verunreinigungslöser ebenfalls erfolgreich auf einem Quantenchip von IBM ausgeführt, und die Resultate in unser DFT+DMFT-Simulationskette eingesetzt, um die Eigenschaften von $CaCuO_2$ zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden zurzeit für die Publikation in einer referierten Fachzeitschrift vorbereitet und sind nicht Bestandteil des vorliegenden Berichtes.

7.4. Validierung der Quantenverunreinigungslöser

Die linke Tafel in Abbildung 10 zeigt die Spektralfunktion des korrelierten Bandes von $CuBr_2$, berechnet mit dem qVQT-Quantenalgorithmus auf einem simulierten Quantenchip. In der rechten Tafel werden die Zustandsdichten von qVQT mit klassischen Referenzrechnungen verglichen, nämlich mit CTHYB und dem ED-Löser mit 1 (ED1) und 2 (ED2) Badplätzen. Der qVQT wurde lediglich mit einem Badplatz verwendet, aber der Vergleich mit der Zustandsdichte von ED1 zeigt eine nahezu deckungsgleiche Übereinstimmung. Dieses Ergebnis zeigt, dass der qVQT-Verunreinigungslöser prinzipiell die korrekte Lösung der DMFT liefert. Jedoch mussten wir bei weiteren Entwicklungsarbeiten feststellen, dass die Skalierung von qVQT zu grösseren Systemen

mit mehr Badplätzen numerisch nicht genügend robust ist.

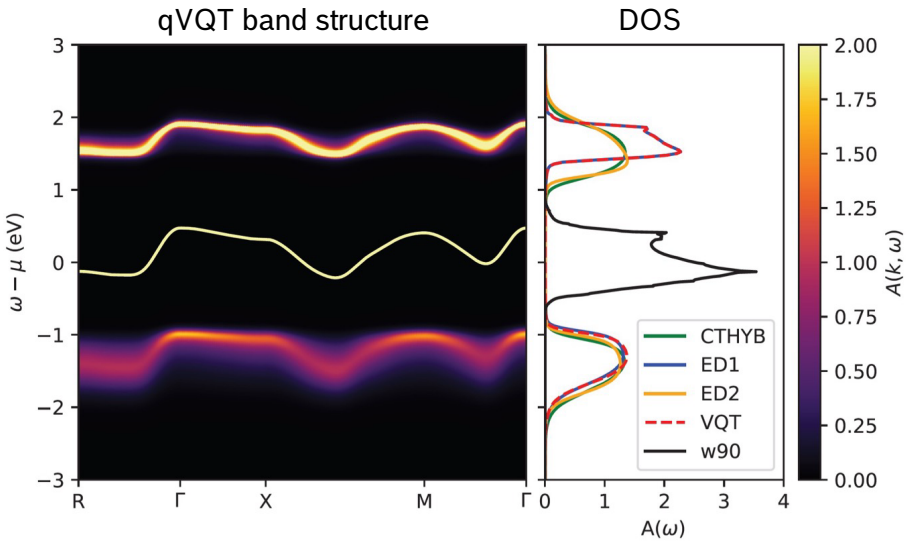

Abbildung 10: Die DMFT-Resultate für $CuBr_2$., mit der Bandstruktur/Spektralfunktion auf der linken und der Zustandsdichte (DOS) auf der rechten Tafel. Das gelbe Band links und die schwarze Linie rechts (w90) entspricht dem Resultat des Tight-Binding Hamiltonians. Die Wärmekarte links zeigt die Spektralfunktion aus der qVQT-Rechnung mit einem Badplatz, und die dazugehörigen Zustandsdichte in Rot auf der rechten Tafel. Als Referenzen sind noch die Resultate aus der exakten Diagonalisierung mit einem (ED1) und zwei (ED2) Badplätzen sowie aus der klassischen Quantum Monte Carlo Simulation (CTHYB) eingezeichnet.

Der qEOM-Verunreinigungslöser ist hingegen per Konstruktion für eine polynomiale Skalierung mit der Systemgröße ausgelegt. Wir haben, in Zusammenarbeit mit IBM, die DFT+DMFT-Simulationskette mit dem qEOM-Algorithmus vollständig auf einem realen NISQ-Chip ausgeführt, um die Eigenschaften von $Ca_2Cu_2OCl_2$ zu berechnen. Abbildung 11 gezeigt die resultierende Spektralfunktion für eine DMFT-Rechnung mit 6 Badplätzen (14 Qubits), mit den entsprechenden Bandrenormalisierungsfits analog zu Abbildung 9. Der quantitative Wert des Quasiteilchengewichtes des korrelierten Bandes mit dem qEOM-Quantenverunreinigungslöser ist Z_{QC}=0.265, welches sowohl hervorragend mit den Referenzwerten der klassischen ED- und CTHYB-Löser als auch mit den experimentellen ARPES-Daten übereinstimmt.

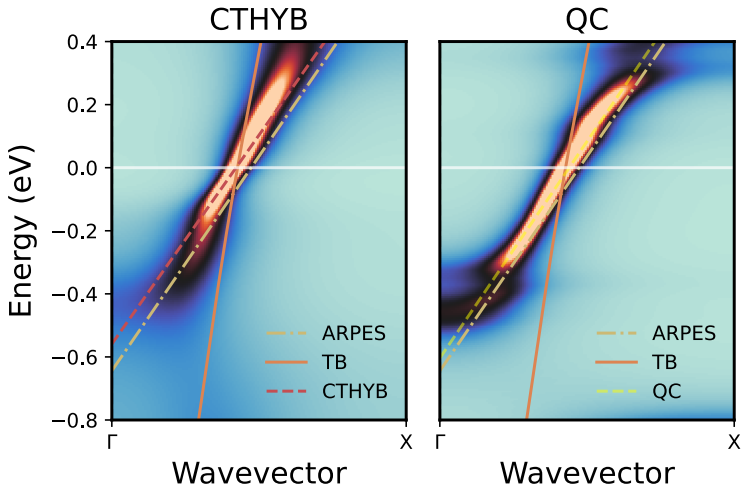

Abbildung 11: Vergleich der Spektralfunktion von $Ca_2Cu_2OCl_2$ mit dem CTHYB-Löser und qEOM-Löser mit 5 Badplätzen. Der qEOM-Quantenalgorithmus wurde mit 14 Qubits auf einem IBM Heron Chip ausgeführt. Die eingezeichneten Linien entsprechen den linearen Fits bei der Fermikante an den spektralen Maxima entlang des reziproken Pfades.

Ein Vergleich aller verwendeter Lösungsalgorithmen für $Ca_2Cu_2OCl_2$ und mit dem ARPES-Spektrum ist nochmals in Abbildung 12 dargestellt. Die ARPES-Messungen wurden aus Ref. [DaHS03] übernommen, digitalisiert, und vom Hintergrundsignal durch das Fitten einer entsprechenden Rauschkurve mithilfe eines Gauß-Prozesses bereinigt. In allen vier Tafeln sind, neben der Spektralfunktion, auch das nicht-interagierende TB-Band als Delta-Spitzen in orange eingezeichnet. Die berechneten Spektralfunktionen sind mit einer Fermi-Dirac-Funktion gefaltet, um die unbesetzten Zustände, welche mit ARPES nicht auflösbar sind, herauszufiltern.

Der Vergleich zwischen ARPES und CTHYB zeigt einen ähnlichen Verlauf der Spektralkurven, wobei das Maximum des Spektralgewichtes entlang des Wellenvektors von Γ zu X jeweils zu höheren Energien wandert, um beim Auftreffen auf die Fermikante zu verschwinden. Bei den Spektren aus ED und denen der Quantenhardware (QC) Berechnungen verläuft das Hauptmaximum ebenfalls in einem ähnlichen Muster, jedoch sind auch kleinere Nebenmaxima im Spektrum sichtbar. Diese Nebenmaxima sind Artefakte, welche durch die Baddiskretisierung hervorgerufen werden, und bei einer Erhöhung der Anzahl an Badplätze verschwinden würden.

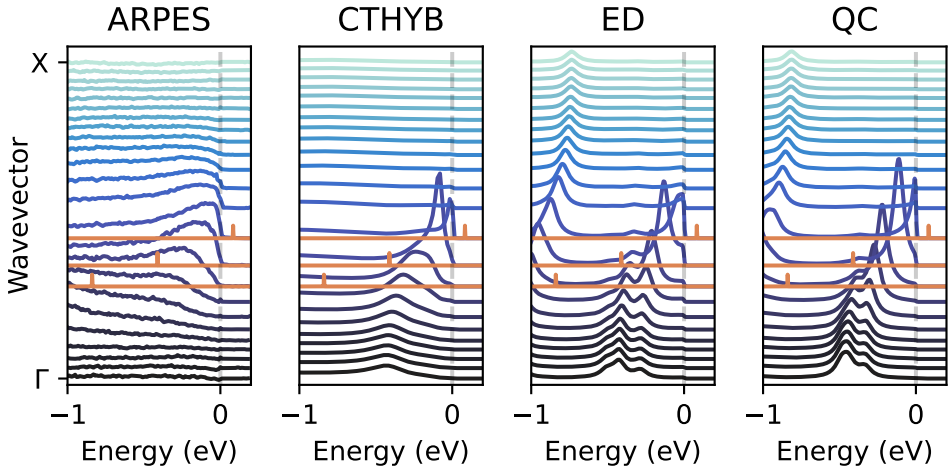

Abbildung 12: Vergleich der ARPES Spektralfunktion mit den verschiedenen, klassischen und Quantenverunreinigungslösern CTHYB, ED, und QC (mit dem qEOM-Quantenalgorithmus mit 14 Qubits auf einem IBM Chip). Die orange Linie zeigt das nicht-interagierende Einteilchen-TB-Band.

8. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

8.1. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Das Thema Quantencomputing und insbesondere dessen Anwendung im Bereich der Materialsimulation stellt auf der einen Seite potenziell eine immense Chance und einen gewaltigen Innovationsschub für den Standort Deutschland dar. Auf der anderen Seite stehen dem jedoch genauso große, noch zu lösende, Herausforderungen gegenüber. Diese betreffen sowohl die notwendige Hardware, welche sich derzeit noch im Entwicklungsstadium befindet, so dass alle potenziellen Anwendungen derzeit noch reine Spekulationen in die Zukunft sind, als auch die noch nicht vorhandene professionelle Simulations-Software zur Nutzung dieser zukünftigen Technologie. Insbesondere im Bereich der Software- und Algorithmenentwicklung konnten in diesem Projekt fundamentale Fragen erarbeitet und gelöst werden, welche teilweise bis an die Grenzen der Grundlagenforschung reichen, und zum ersten Mal ein vollständiger quanten-klassischer Materialsimulationsworkflow für industrierelevante Anwendungsfälle erfolgreich auf einem Quantencomputer ausgeführt werden.

Gerade in diesem Umfeld war und ist es notwendig, langfristig zielgerichtet zu arbeiten,

ohne kurzfristigen Zwängen ausgeliefert zu sein. Eine solche langfristige Stabilität der in diesem Projekt eingesetzten Personalressourcen für grundlegende Fragestellungen ist nur im Rahmen eines öffentlich geförderten Projekts gegeben. Ebenso die für diese grundlegende Arbeit erforderliche kritische Masse, welche erst durch Kooperation zwischen Industrieunternehmen sowie Start-ups wie HQS und der unerlässlichen und notwendigen engen Einbindung von Universitäten gegeben ist. Ein solches Konstrukt, in dem sich die Kompetenzen der Partner optimal komplementär ergänzen, war nur im Rahmen dieses öffentlich geförderten Projekts gegeben.

9. Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses

Der im MANIQU Projekt entwickelte Materialsimulationsworkflow wurden zu einem Nutzerreifegrad entwickelt, der bereits jetzt einen Einsatz bei Materialentwicklungsprojekten ermöglicht. Durch die modulare Struktur unserer Simulationskette können die Kernstücke wie etwa die Quanten-Verunreinigungslöser konsequent weiterentwickelt und für die Einbindung von Quantenchips ausgewählter Hardwareprovider reibungslos erweitert und angepasst werden. Dadurch ist die Transferierbarkeit gewährleistet, um die individuellen Vorteile unterschiedlicher Systeme mit geringem Aufwand zu beurteilen und ggf. auszuschöpfen. Insbesondere haben analoge Quantensimulatoren unter Verwendung von ultrakalten Fermionen in optischen Gittern und Rydbergplattformen bereits vielversprechende Ergebnisse gezeigt, und es ist geplant, die Leistungsfähigkeit dieser Technologien innerhalb deutscher und europäischer Förderprojekte auszuwerten und ggf. für die Materialentwicklung bei Bosch zu nutzen. Die in diesem Vorhaben entwickelten Methoden werden den MANIQU Partnern diverse Folgeprojekte zur Weiterentwicklung der Quantencomputertechnologie und deren Nutzen ermöglichen. Ziel von Bosch ist es den im MANIQU Projekt entwickelten Materialsimulationsworkflow bis zu einem praktischen Quantenvorteil weiterzuentwickeln und beispielsweise bei der Entwicklung neuer Katalysatoren für Brennstoffzellen, seltenerdfreier Hartmagneten für Elektromotoren oder neuer Sensorkonzepte einzusetzen.

Ergebnisse, Algorithmen, und deren Implementierung werde nach Prüfung auf Schutzrechtsanmeldung in wissenschaftlichen Publikationen, und, wenn möglich, als open-source Software der Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Dadurch sollen die Ergebnisse des Verbundprojektes und der erarbeiteten Ansätze auch durch die Fachgemeinde zur freien Weiterentwicklung zur Verfügung stehen. Damit wird nicht nur die Entwicklung im Bereich der Quantentechnologien weiter beschleunigt, sondern auch die Wettbewerbsfähigkeit deutscher Unternehmen und die akademische Forschung bei Quantentechnologien weiter gestärkt. Dies ist in einem dynamischen Themengebiet wie dem Quantencomputing besonders wichtig, da so gezielt die Ressourcen und Potentiale einer großen und über das MANIQU Projektkonsortium hinausgehenden Gemeinschaft eingebunden und nutzbar gemacht werden können. Die bereits veröffentlichten Ergebnisse sind in Abschnitt 11 aufgelistet. Weitere Veröffentlichen sind geplant und die entsprechenden Manuskripte befinden sich zurzeit in der Skizzenphase.

10. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Alle projektrelevanten Fortschritte an anderen Stellen wurden während der Projektlaufzeit berücksichtigt. Dies betrifft insbesondere die technologischen Fortschritte auf dem Gebiet der Quantencomputer. Seit Projektbeginn wurden z.B. von IBM mehrere neue Generationen ihrer Quantenchips in der Cloud zugänglich gemacht. Diese Chips

zeichnen sich durch besseres Rauschverhalten aus. Insbesondere durch die Einführung von Dynamischer-Entkopplung wurden der Crosstalk auf den neusten Quantenchips drastisch reduziert. So waren die Hardware-Ergebnisse, welche in diesem TVH erzielt wurden, nur dank der neusten Generation der Heron-Chips mit genügend rauscharmen Zwei-Qubit-Operationen möglich. Eine Einschränkung für NISQ Anwendungen wurde bezüglich der Qubit-Konnektivität festgestellt: die Heavy-Hex-Topologie der derzeitigen IBM-Chips ist für realistische Hamiltonians nur bedingt für NISQ Rechnungen ohne Fehlerkorrektur geeignet, da diese eine große Anzahl an SWAP-Operationen erfordern. Eine höhere Konnektivität der Qubits, wie dies z.B. die Quantenchips der Firma IQM mit einer quadratische Gitteranordnung aufweisen oder durch zusätzliche langreichweitige Koppler implementiert werden kann, wie dies bei zukünftigen IBM Chips vorgesehen ist, würde eine deutlich effizientere Implementierung der Quantenalgorithmen ermöglichen.

Gleichzeitig wurden auch Fortschritte bei anderen Quantentechnologien kritisch beobachtet. So wurden analoge Quantensimulatoren basierend auf ultrakalten Atomen in optischen Gittern als mögliche Alternative zu gatterbasierten Quantencomputern weiter untersucht, und werden von Bosch zurzeit innerhalb des europäischen Verbundprojektes PASQUANS2.1 kritisch beurteilt.

Aus algorithmischer Sicht wurden ebenfalls projektrelevanten Fortschritte fortlaufend beobachtet. So wurden nicht nur NISQ-relevante, variationelle Algorithmen evaluiert, sondern auch ein Augenmerk auf Early-Fault-Tolerant-Algorithmen gelegt, und beispielsweise in Arbeitspaketen innerhalb des Industriekonsortiums QUTAC für relevante Materialsimulationen geprüft.

11. Veröffentlichungen der Ergebnisse

In folgenden Veröffentlichungen und Vordrucken wurden Arbeiten aus dem Teilvorhaben von MANIQU eingebracht und die Fördermittel entsprechend dankend erwähnt:

- „Extending the variational quantum eigensolver to finite temperatures”, Johannes Selisko, Maximilian Amsler, Thomas Hammerschmidt, Ralf Drautz, und Thomas Eckl, Quantum Sci. Technol. 9 015026 (2024)
- “Dynamical Mean Field Theory for Real Materials on a Quantum Computer”, Johannes Selisko, Maximilian Amsler, Christopher Wever, Yukio Kawashima, Georgy Samsonidze, Rukhsan Ul Haq, Francesco Tacchino, Ivano Tavernelli, Thomas Eckl, arXiv:2404.09527 (2024), eingereicht in npj Comput. Mater.
- “OnionVQE Optimization Strategy for Ground State Preparation on NISQ Devices”, Katerina Gratsea, Johannes Selisko, Maximilian Amsler, Christopher Wever, Thomas Eckl, Georgy Samsonidze, Quantum Sci. Technol. 10 015024 (2025)

Geplante Veröffentlichungen:

- “Materials simulations on a quantum computer with dynamical mean field theory using efficient time-evolution”,
  Stefan Wolf, Johannes Selisko, Maximilian Amsler, Timo Eckstein, Ludwig Nützel, Thomas Eckl, Michael J. Hartmann, in Vorbereitung
- „Quantum variational quantum thermalizer as an impurity solver in dynamical mean field theory”,
  Johannes Selisko, Maximilian Amsler, Thomas Hammerschmidt, Ralf Drautz, und Thomas Eckl, in Vorbereitung

12. Referenzen

[BHPE22] BECK, SOPHIE ; HAMPEL, ALEXANDER ; PARCOLLET, OLIVIER ; EDERER, CLAUDE ; GEORGES, ANTOINE: Charge self-consistent electronic structure calculations with dynamical mean-field theory using Quantum ESPRESSO, Wannier 90 and TRIQS. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* Bd. 34, IOP Publishing (2022), Nr. 23, S. 235601

[DaHS03] DAMASCELLI, ANDREA ; HUSSAIN, ZAHID ; SHEN, ZHI-XUN: Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. In: *Reviews of Modern Physics* Bd. 75 (2003), Nr. 2, S. 473–541

[GAAA20] GONZE, XAVIER ; AMADON, BERNARD ; ANTONIUS, GABRIEL ; ARNARDI, FRÉDÉRIC ; BAGUET, LUCAS ; BEUKEN, JEAN-MICHEL ; BIEDER, JORDAN ; BOTTIN, FRANÇOIS ; U. A.: The Abinit project: Impact, environment and recent developments. In: *Computer Physics Communications* Bd. 248 (2020), S. 107042

[GBBC09] GIANNOZZI, PAOLO ; BARONI, STEFANO ; BONINI, NICOLA ; CALANDRA, MATTEO ; CAR, ROBERTO ; CAVAZZONI, CARLO ; CERESOLI, DAVIDE ; CHIAROTTI, GUIDO L. ; U. A.: QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* Bd. 21 (2009), Nr. 39, S. 395502

[GKKR96] GEORGES, ANTOINE ; KOTLIAR, GABRIEL ; KRAUTH, WERNER ; ROZENBERG, MARCELO J.: Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. In: *Reviews of Modern Physics* Bd. 68 (1996), Nr. 1, S. 13–125

[HaBi15] HAULE, KRISTJAN ; BIROL, TURAN: Free Energy from Stationary Implementation of the $\mathrm{DFT}+\mathrm{DMFT}$ Functional. In: *Physical Review Letters* Bd. 115, American Physical Society (2015), Nr. 25, S. 256402

[KMYI23] KURITA, KENSUKE ; MISAWA, TAKAHIRO ; YOSHIMI, KAZUYOSHI ; IDO, KOTA ; KORETSUNE, TAKASHI: Interface tool from Wannier90 to RESPACK: wan2respack. In: *Computer Physics Communications* Bd. 292 (2023), S. 108854

[KrHa93] KRESSE, G. ; HAFNER, J.: Ab initio molecular dynamics for liquid metals. In: *Physical Review B* Bd. 47, American Physical Society (1993), Nr. 1, S. 558–561

[NYNT21] NAKAMURA, KAZUMA ; YOSHIMOTO, YOSHIHIDE ; NOMURA, YUSUKE ; TADANO, TERUMASA ; KAWAMURA, MITSUAKI ; KOSUGI, TAICHI ; YOSHIMI, KAZUYOSHI ; MISAWA, TAKAHIRO ; U. A.: RESPACK: An ab initio tool for derivation of effective low-energy model of material. In: *Computer Physics Communications* Bd. 261 (2021), S. 107781

[PVAB20] PIZZI, GIOVANNI ; VITALE, VALERIO ; ARITA, RYOTARO ; BLÜGEL, STEFAN ; FREIMUTH, FRANK ; GÉRANTON, GUILLAUME ; GIBERTINI, MARCO ; GRESCH, DOMINIK ; U. A.: Wannier90 as a community code: new features and applications. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* Bd. 32, IOP Publishing (2020), Nr. 16, S. 165902

[SAHD23] SELISKO, JOHANNES ; AMSLER, MAXIMILIAN ; HAMMERSCHMIDT, THOMAS ; DRAUTZ, RALF ; ECKL, THOMAS: Extending the variational quantum eigensolver to finite temperatures. In: *Quantum Science and Technology* Bd. 9, IOP Publishing (2023), Nr. 1, S. 015026

[SAWK24] SELISKO, JOHANNES ; AMSLER, MAXIMILIAN ; WEVER, CHRISTOPHER ; KAWASHIMA, YUKIO ; SAMSONIDZE, GEORGY ; HAQ, RUKHSAN UL ; TACCHINO, FRANCESCO ; TAVERNELLI, IVANO ; U. A.: Dynamical Mean Field Theory for Real Materials on a Quantum Computer, arXiv (2024). — arXiv:2404.09527 [cond-mat, physics:quant-ph]

[ScBl03] SCHWARZ, KARLHEINZ ; BLAHA, PETER: Solid state calculations using WIEN2k. In: *Computational Materials Science*, *Proceedings of the Symposium on Software Development for Process and Materials Design*. Bd. 28 (2003), Nr. 2, S. 259–273

[SHWL21] SINGH, VIJAY ; HERATH, UTHPALA ; WAH, BENNY ; LIAO, XINGYU ; ROMERO, ALDO H. ; PARK, HYOWON: DMFTwDFT: An open-source code combining Dynamical Mean Field Theory with various Density Functional Theory packages. In: *Computer Physics Communications* Bd. 261 (2021), S. 107778. — arXiv: 2002.00068

[SKFP16] SETH, PRIYANKA ; KRIVENKO, IGOR ; FERRERO, MICHEL ; PARCOLLET, OLIVIER: TRIQS/CTHYB: A continuous-time quantum Monte Carlo hybridisation expansion solver for quantum impurity problems. In: *Computer Physics Communications* Bd. 200 (2016), S. 274–284

[SOKT21] SHINAOKA, HIROSHI ; OTSUKI, JUNYA ; KAWAMURA, MITSUAKI ; TAKEMORI, NAYUTA ; YOSHIMI, KAZUYOSHI: DCore: Integrated DMFT software for correlated electrons. In: *SciPost Physics* Bd. 10 (2021), Nr. 5, S. 117. — arXiv: 2007.00901