

Úvod do kvantové chemie

Libor Veis

- 1 Proč řešit chemii/fyziku na kvantovém počítači
- 2 Úvod do kvantové chemie

Proč simulovat chemii na kvantových počítačích?

- Velikost Hilbertova prostoru potřebného pro popis studovaného systému roste *exponenciálně* s velikostí systému – **curse of dimensionality**.
- Například *přesný* rozvoj vlnové funkce N elektronů v k orbitalech:

$$\Psi_{\text{el}} = \sum_{n_1 n_2 \dots n_k} \psi^{n_1 n_2 \dots n_k} |n_1 n_2 \dots n_k\rangle \quad \begin{array}{l} |n_i\rangle \in \{|\text{prázdný}\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle\}, \\ \sum_i n_i = N \end{array}$$

Dimenze Hilbertova prostoru roste *exponenciálně* s velikostí systému: $\mathcal{O}(4^k)$

- v bázi PVDZ:

$$100 \text{ determinantů} \Rightarrow \approx 10^7 \text{ determinantů} \Rightarrow \approx 10^{46} \text{ determinantů}$$

Proč simulovat chemii na kvantových počítačích?

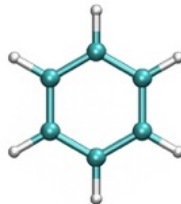
- Velikost Hilbertova prostoru potřebného pro popis studovaného systému roste *exponenciálně* s velikostí systému – **curse of dimensionality**.
- Například *přesný* rozvoj vlnové funkce N elektronů v k orbitalech:

$$\Psi_{\text{el}} = \sum_{n_1 n_2 \dots n_k} \psi^{n_1 n_2 \dots n_k} |n_1 n_2 \dots n_k\rangle \quad \begin{array}{l} |n_i\rangle \in \{|\text{prázdný}\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle\}, \\ \sum_i n_i = N \end{array}$$

Dimenze Hilbertova prostoru roste *exponenciálně* s velikostí systému: $\mathcal{O}(4^k)$

- v bázi PVDZ:

$$100 \text{ determinantů} \Rightarrow \approx 10^7 \text{ determinantů} \Rightarrow \approx 10^{46} \text{ determinantů}$$



Dvě otázky, které přirozeně vyvstávají:

- 1 Potřebujeme opravdu *přesné* řešení?
- 2 Nenachází se většina relevantních vlnových funkcí v nějakém málo provázaném koutě Hilbertova prostoru, který by umožňoval efektivní parametrizaci (např. tenzorové sítě)?

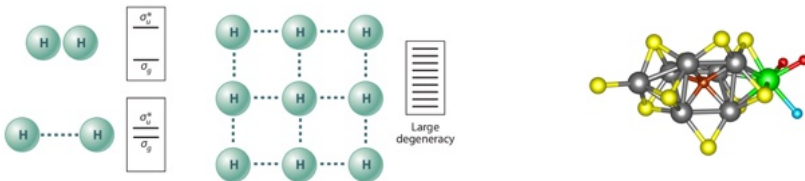
$$\Psi_{\text{el}} = \Psi_{\text{HF}} + \Psi_{\text{corr}}$$

- Režim slabé korelace (nebo jedno-referenční):

- ▶ Ψ_{HF} – dobrá aproximace Ψ_{el} , Ψ_{corr} by měla být malá
- ▶ DFT dokáže přesně popsat stovky atomů, CCSD(T) poskytuje spektroskopickou přesnost

- Režim silné korelace (nebo více-referenční):

- ▶ Koeficienty v determinatové expanzi Ψ_{corr} jsou velké, **metoda středního pole selhává!**
- ▶ Silně korelované stavy vznikají, když je **téměř degenerace základních orbitalů**



- Pro téměř degenerované orbitály *obecně* potřebujeme přesné řešení.
- Navíc pravděpodobně neexistují *efektivní* klasické parametrizace, potřebujeme FCI!

- Hamiltonián elektronové struktury (s využitím Bornovy-Oppenheimerovy aproximace):

$$H_{\text{el.}} = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,l} \frac{Z_l}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|}. \quad (1)$$

- První krok: Hartree-Fockova (HF, metoda středního pole) aproximace:



- Problém N elektronů $\Rightarrow$ jednoprvkový problém:

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1)$$

Slaterův determinant:

$$|\chi_1\chi_2 \dots \chi_N\rangle \equiv$$

$$f(\mathbf{x}_1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_l \frac{Z_l}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_l|} + v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1)$$

$$v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1) = \sum_i \int \chi_i^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} (1 - P_{12}) \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2, \quad \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_1(\mathbf{x}_N) \\ \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(\mathbf{x}_1) & \chi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

Úloha 1

Ukažte, že maticový element $\langle \Phi_{\text{HF}} | H_1 | \Phi_{\text{HF}} \rangle$, kde H_1 je jedno-elektronová část Hamiltoniánu (1) a Φ_{HF} HF Slaterův determinant se rovná

$$\langle \Phi_{\text{HF}} | H_1 | \Phi_{\text{HF}} \rangle = \sum_p^N h_{pp}, \text{ kde}$$

$$h_{pp} = \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_p \rangle = \int \chi_p(\mathbf{x}_1)^* \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|} \right) \chi_p(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1$$

- Analytické řešení HF rovnic obecně není možné $\Rightarrow$ řeší se numericky:

$$\chi_i(\mathbf{x}) \xrightarrow{\text{integrace přes spin}} \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r})$$

$\hookrightarrow$ optimalizováno během HF-SCF

- Přirozený krok: rozvinout do jednoelektronových vlnových funkcí atomu vodíku

$$\phi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Slaterovy orbitály (STO):

$$R^{\text{STO}}(r) \propto e^{-\zeta r}$$

obtížné pro integraci

Gaussovské orbitály (GTO):

$$R^{\text{GTO}}(r) \propto e^{-\alpha r^2}$$

$\mathcal{O}(M^4)$ členů v Hamiltoniánu

- V poslední době se objevuje zájem o bázi rovinných vln

$$\phi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

a její duální formu (Fourierova transformace), která vede k diagonální dvouelektronové interakci a tedy menšímu počtu členů v Hamiltoniánu $\mathcal{O}(M^2)$

- Pro molekuly je však potřeba přibližně 100krát více rovinných vln než GTO (při dané přesnosti).
- Protože počet členů Hamiltoniánu přímo ovlivňuje náročnost kvantových algoritmů, cílem je mít co nejkompaktnější bázi s minimálním počtem členů v Hamiltoniánu.
- Alternativa k metodám s bázemi: metody založené na mřížce (báze δ funkcí v daných pozicích $\{|r\rangle\}$):

$$|\Psi\rangle = \sum_{\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots \mathbf{x}_N) \mathcal{A}(|\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots \mathbf{x}_N\rangle), \quad |\mathbf{x}_i\rangle = |\mathbf{r}_i\rangle |\sigma_i\rangle$$

Klasická škálovatelnost: $P^{3N} \times 2^N$

Úloha 2

OVĚŘTE, že pokud je každá z $3N$ souřadnicových os diskrétně rozdělena na P stejně vzdálených bodů, pak počet expanzních koeficientů $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots \mathbf{x}_N)$ roste jako $P^{3N} \times 2^N$.

- Elektronů nejsou správně korelovány na úrovni Hartree-Fockovy metody.
- Hartree-Fockovo řešení v úplné bázi rozhodně **není přesné!**
- Přesná vlnová funkce – plná konfigurace interakce (FCI):

$$|\Psi\rangle_{\text{FCI}} = c|\Phi\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ i < j}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \dots$$

- Korelační energie:

$$\Delta E_{\text{corr}} = E^{\text{FCI-lim.}} - E^{\text{HF-lim.}}$$

přibližně 1% Hartree-Fockovy energie, ale v absolutních hodnotách obrovský efekt!

- Koncept „chemické přesnosti“ ~ 1 kcal/mol ($1.6 \cdot 10^{-3}$ Hartree), reakční rychlosti v rámci jednoho řádu (při pokojové teplotě)

$$v \propto e^{-\Delta E^\ddagger / k_B T}$$

- Vychází se z metody HF:

$$|\Psi\rangle = \Omega |\Phi_{\text{HF}}\rangle$$

- Vlastnosti determinantů → algebraické vlastnosti kreačních a anihilačních operátorů.
- $a_p^\dagger$ vytváří elektron v p^{th} spin-orbitálu, a_q ničí elektron v q^{th} spin-orbitálu.
- Fermionová antikomutace:

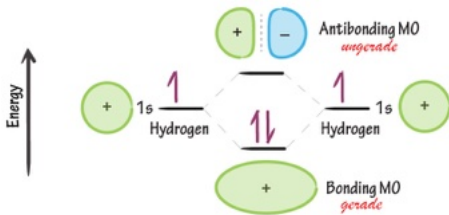
$$\{a_p, a_q^\dagger\} = a_p a_q^\dagger + a_q^\dagger a_p = \delta_{pq},$$

$$\{a_p, a_q\} = \{a_p^\dagger, a_q^\dagger\} = 0$$

Všimněte si splnění Pauliho vylučovacího principu: $a_p^\dagger a_p^\dagger = 0$

- Slaterovy determinanty jsou reprezentovány v bázi obsazenosti:

$$|\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle = |\sigma_1, \dots, \sigma_p, \dots, \sigma_M\rangle \quad \sigma_p = \{0, 1\}$$



H_2 v minimální bázi: $|o_{g\uparrow} o_{g\downarrow} o_{u\uparrow} o_{u\downarrow}\rangle$

- $\Phi_{\text{HF}} = |1100\rangle = a_{g\uparrow}^\dagger a_{g\downarrow}^\dagger |\rangle$

$$\begin{aligned} a_{g\downarrow} |1100\rangle &= a_{g\downarrow} a_{g\uparrow}^\dagger a_{g\downarrow}^\dagger |\rangle = -a_{g\uparrow}^\dagger a_{g\downarrow} a_{g\downarrow}^\dagger |\rangle = \\ &= -a_{g\uparrow}^\dagger (1 - a_{g\downarrow}^\dagger a_{g\downarrow}) |\rangle = -a_{g\uparrow}^\dagger |\rangle = \\ &= -|1000\rangle \end{aligned}$$

- Akce kreačních a anihilačních operátorů na obecné determinanty:

$$a_p |o_1, \dots, o_p, \dots, o_M\rangle = \delta_{o_p, 1} (-1)^{\sum_{i=1}^{p-1} o_i} |o_1, \dots, o_p \oplus 1, \dots, o_M\rangle,$$

$$a_p^\dagger |o_1, \dots, o_p, \dots, o_M\rangle = \delta_{o_p, 0} (-1)^{\sum_{i=1}^{p-1} o_i} |o_1, \dots, o_p \oplus 1, \dots, o_M\rangle,$$

- Druhé kvantování:** správná antisymetrie vlnové funkce je zajištěna vlastnostmi kreačních a anihilačních operátorů aplikovanými na ni.
- První kvantování:** operátory aplikované na vlnovou funkci zachovávají její antisymetrii, která musí být explicitně vytvořena při inicializaci.
- Elektronový Hamiltonián v druhém kvantování:

$$H = \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (2)$$

$$h_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{x}_1)^* \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i|} \right) \chi_q(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad \langle pq|rs \rangle = \int \frac{\chi_p(\mathbf{x}_1)^* \chi_q(\mathbf{x}_2)^* \chi_r(\mathbf{x}_1) \chi_s(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

Úloha 3

Ověřte, že jedoelektronová část Hamiltoniánu (2) dává stejný maticový element, jako v úloze 1.

- Metoda konfigurační interakce (CI) je *variální* metoda, která na rozdíl od HF není omezena na jediný Slaterův determinant

$$\Omega_{CI} = c + \sum_{\alpha} C_{\alpha} \quad \dots \text{lineární forma}$$

$$C_1 = \sum_{ia} c_i^a a_a^{\dagger} a_i,$$

$$C_2 = \sum_{\substack{a < b \\ i < j}} c_{ij}^{ab} a_a^{\dagger} a_b^{\dagger} a_j a_i,$$

$\vdots$

→ **variální parametry**

- Připomeňme, že FCI je přesné v rámci dané orbitalové báze, avšak je proveditelné pouze pro maximálně 20 orbitalů.
- Restricted CI: CIS (singles), CISD (singles, doubles).
- Důsledky lineárního vlnového operátoru: pomalá konvergence se zvyšováním excitací a size neextensivita.

- Vlnový operátor metody coupled clusters (CC) má exponenciální formu

$$\Omega_{CC} = e^T \quad T = \sum_{\alpha} T_{\alpha}$$

$$T_1 = \sum_{ia} t_i^a a_a^{\dagger} a_i,$$

$$T_2 = \sum_{\substack{a < b \\ i < j}} t_{ij}^{ab} a_a^{\dagger} a_b^{\dagger} a_j a_i,$$

$\vdots$

amplitudy CC

- Exponenciální ansatz: rychlejší konvergence se zvyšováním excitací, **size extensivita**
- Nevariační**, protože $\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Phi_{HF} | e^{T^{\dagger}} H e^T | \Phi_{HF} \rangle$ by vedlo k ∞ komutátorové řadě
- Místo toho: $H | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle = E e^T | \Phi_{HF} \rangle \xrightarrow{\langle \Phi_{HF} | \cdot} \langle \Phi_{HF} | e^{-T} H e^T | \Phi_{HF} \rangle = E$
- Amplitudové rovnice: $\langle \Phi^* | e^{-T} H e^T | \Phi_{HF} \rangle = E \langle \Phi^* | \Phi_{HF} \rangle = 0$, kde $\Phi^* = \Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab}$, atd.

Úloha 4

Ukažte, že CC rozvoj splňuje podmínku size extenzivity, tzn. že energie E_{AB} dvou *neinteragujících* subsystémů A a B je součtem jejich energií: $E_{AB} = E_A + E_B$.

Úloha 5

OVěřte, že Hamiltonián z rovnice 2 se při zanedbání určitých členů může redukovat na Hubbardův Hamiltonián

$$H_{\text{Hubbard}} = -t \sum_{i\sigma} \left(a_{i,\sigma}^\dagger a_{i+1,\sigma} a_{i+1,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$