

## FMO/VQE 알고리즘을 이용한 배터리 양극재 LiCoO<sub>2</sub> 분자의 ground state energy 계산 세미나 발표 정리

### Schrodinger Equation

분자의 에너지를 구하기 위해서는 슈뢰딩거 방정식을 풀어야 한다. 슈뢰딩거 방정식은 다음과 같다.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

식을 보면 에너지를 구하기 원하는 시스템의 해밀토니안과 파동함수를 얻으면 에너지를 구할 수 있다. 현재 우리는 분자의 시스템의 에너지를 계산할 것이므로 분자 시스템의 해밀토니안과 파동함수를 얻어야 한다. 하지만 분자 시스템에서 많은 입자들의 종합된 파동함수를 구하기는 매우 어렵다. 따라서 파동함수를 얻는 다른 방식이 필요하다.

### Variational principle

이때 사용할 수 있는 좋은 이론이 바로 Variational principle이다. Variational principle은 어떤 임의의 파동함수로 해밀토니안의 에너지 기댓값을 얻으면 그 에너지가 항상 ground state energy보다 크다는 것이다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$E_{\Psi} = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

where:

$\Psi$  : 임의의 파동함수

$E_{\Psi}$  : 임의의 파동함수일때의 해밀토니안의 기댓값

$E_0$  : ground state energy

이를 이용하여 구하고 싶은 시스템의 해밀토니안을 얻고 임의의 시험 파동함수를 구성하여 에너지 기댓값을 계산하고 시험 파동함수를 조금씩 바꿔가면서 가장 낮은 에너지를 찾는 과정으로 현재 문제를 풀 수 있다.

### Variational Quantum Eigensolver(VQE)

VQE는 위에서 설명한대로 variational principle을 이용하여 분자의 최소 에너지의 상한을

찾는 양자 하이브리드 알고리즘으로 해밀토니안과 파동함수를 구성하고 에너지 기댓값을 측정하는 과정은 양자 컴퓨터에서 시험 파동함수를 조금씩 고치는 최적화 과정은 고전적인 컴퓨터에서 작업한다.

VQE는 NISQ(Noisy Intermediate-Scale Quantum device)에서 양자 컴퓨터를 사용할 수 있는 방안으로 기대되는 알고리즘이다.

VQE로 분자의 ground state energy를 얻기 위해선 먼저 시스템의 해밀토니안을 얻고 그 해밀토니안을 양자 컴퓨터에 적용할 수 있게 바꾼다. 다음으로 적절한 시험 파동함수를 구해 양자 컴퓨터로 에너지 기댓값을 구하고 얻은 에너지를 통해 고전 컴퓨터에서 시험 파동함수를 조금씩 바꾸어 가장 낮은 에너지를 얻는다.

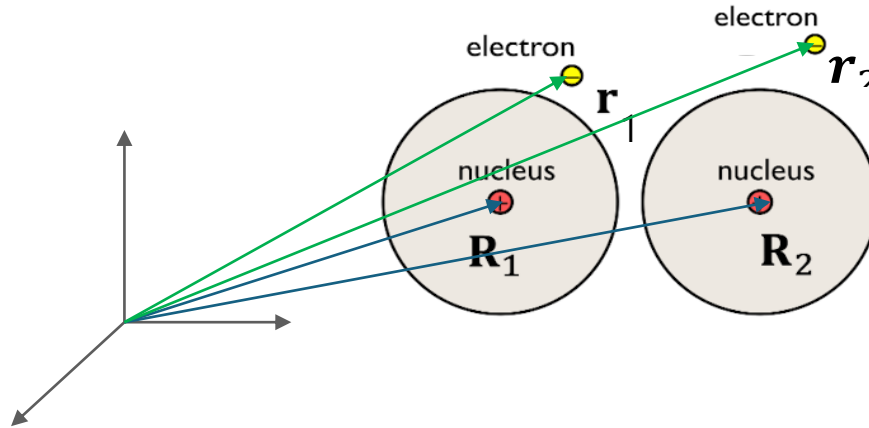
## Hamiltonian

VQE 과정에서 가장 먼저 해야 할 것은 시스템의 해밀토니안을 얻는 과정이다. 현재 시스템에서 관심이 있는 것은 분자의 오비탈 에너지이므로 분자의 입자의 진동이나 회전에 관한 해밀토니안이 분자의 오비탈 에너지의 미치는 영향은 미미할 것으로 생각을 하고 이를 무시할 것이다.

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}$$
$$\hat{H} = \hat{H}_{elec}$$

그러면 이제 분자의 구조에 따른 해밀토니안만을 고려할 수 있다.

## electron structure Hamiltonian



분자의 구조에 따른 해밀토니안은 운동에너지와 potential 에너지를 더한 값으로 얻어지는데 분자 시스템에서 고려할 수 있는 운동에너지는 각 전자의 운동에너지와 원자의 운동 에너지를 고려할 수 있다. 다음으로 potential 에너지는 Coulomb 힘의 의한 potential 에너지를 생각할 수 있다. 각 Coulomb potential 에너지로 고려할 수 있는 경우는 전자-전자 간에 퍼텐셜 에너지, 전자-핵 간의 퍼텐셜 에너지, 핵-핵 간의 퍼텐셜 에너지를 생각할 수 있다. 이를 모두 고려하여 표현하면 다음과 같다.

$$\hat{H}_{elec} = \hat{K}_{nuclei} + \hat{K}_{elec} + \hat{V}_{elec-nuclei} + \hat{V}_{elec-elec} + \hat{V}_{nuclei-nuclei}$$

각 항을 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} - \sum_{I,J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

where:

$i, j$  : 전자의 인덱스

$I, J$  : 핵의 인덱스

$M_I$  :  $I$ 번째 핵의 질량

$m_e$  : 전자의 질량

$Z_I$  :  $I$ 번째 핵의 원자번호

이것으로 분자의 해밀토니안을 얻었지만 아직 고려해야 할 변수가 너무 많아서 추가로 근사가 필요하다.

## Born-Oppenheimer approximation

얻은 분자의 해밀토니안을 근사하기 전에 center of mass(COM)을 고려할 수 있다. COM을 고려하면 원자에서 대부분의 질량은 핵에 있으므로 핵의 위치에 COM이 있다. 이를 이용하여 핵의 위치에 고정할 수 있다. 하지만 이는 핵의 진동과 회전에는 영향을 미치지 않고 핵의 병진만 고정하였기 때문에 전자는 핵의 진동과 회전에 영향을 받는다.

하지만 Born-Oppenheimer approximation은 핵의 움직임이 전자의 움직임에 영향을 미치지 않는다고 가정한다. 따라서 전체 분자의 파동함수는 핵과 전자의 파동함수로 분리할 수 있고 그 둘의 곱으로 표현된다는 것이다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\Psi_{total} = \Psi_{rotational} \Psi_{vibrational} \Psi_{electron}$$

이를 이용해 에너지를 얻는다면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$E_{total} = E_{rotational} + E_{vibrational} + E_{electron}$$

그런데 보통 핵의 회전과 진동에 의한 에너지는 전체 에너지에 비해 매우 작으므로 보통 무시하는 경우가 많다.

BO 근사를 이용하면 0번식에서 핵의 운동에너지는 무시할 수 있고 핵간 퍼텐셜 에너지는 상수가 되어 eigen state에 영향을 주지 않는다. 따라서 핵간 퍼텐셜 에너지 항은 따로 빼다가 나중에 에너지를 계산할 때 추가해줘도 무방하다. 따라서 BO 근사를 하면 해밀토니안의 전자 항만을 고려할 수 있고 이를 표현하면 다음과 같다.

$$\hat{H}_{BO} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

이제 분자의 근사된 해밀토니안을 얻었고 해밀토니안에서 원자 핵의 위치는 고정되어 상수 값이기 때문에 분자의 전자만을 고려해야 하는 해밀토니안을 얻었다.

## Hamiltonian의 dimensionless와 atomic unit

BO 근사 이후에 쓰여지는 해밀토니안을 정확히 쓰면 다음과 같다.

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_i^2) - \sum_l \sum_i \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - R_l|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

이때  $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3)$ 이고 각 성분을 dimensionless로 분리할 수 있다고 하면

$$x_i = \lambda x'_i$$

그리고 이 식에서  $\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ 이라고 하면 주어진 해밀토니안을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} (\nabla_i^2) - \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} \frac{1}{|r_i - R_I|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon \hbar^2} \right)^2 (\nabla_i^2) - \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon \hbar^2} \frac{1}{|r_i - R_I|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon \hbar^2} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

이제 같은 계수로 묶어주면 다음과 같다.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left[ \sum_i (\nabla_i^2) + \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} - \sum_{i>j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right]$$

이제 앞에 계수가 모든 dimension을 가지고 있고 뒤에 항은 계수가 없다. 앞에 계수를 제거하고 얻은 에너지의 단위는 1au=1Hartree가 되고 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \left[ \sum_i (\nabla_i^2) + \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} - \sum_{i>j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] |\Psi\rangle = \epsilon_{au} |\Psi\rangle$$

dimensionless된 해밀토니안을 얻었기 때문에 단위 계산이나 다양한 계산을 가할 때 주의가 필요 없고 단지 상수 값을 얻기만 하면 된다. 하지만 아직 이 해밀토니안을 컴퓨터에 적용하는 과정이 필요하다. 따라서 다음 과정은 현재의 해밀토니안은 연속적인 좌표의 변수로 표현된 연산자이지만 이를 양자화하여 컴퓨터에 적용하기 쉽게 만드는 과정이다.

## First quantization and Second quantization

해밀토니안을 양자화하는 법은 First quantization과 Second quantization이 있다. First quantization은 불확정성 원리를 만족시키기 위해서 기존 고전 물리학에서 사용한 물리량을 연산자 형식으로 바꾸어 해밀토니안을 표현하는 방식이다. 이때 물리량 연산자로 구성된 파동함수를 얻어서 해밀토니안을 표현하게 된다.

Second quantization은 물리량 연산자가 아닌 생성, 소멸 연산자를 사용해서 불확정성 원리는 만족시키는 것을 말한다. 이를 통해 파동함수로 표현되었던 first quantization된 해밀토니안을 생성, 소멸 연산자로 표현하게 된다.

그러면 파동함수를 통하여 해밀토니안을 표현하는 First quantization을 먼저 보자. 이를 위해서 먼저 파동함수를 구해야 한다.

## Hartree Approximation and Slater-determinant

전체 시스템의 파동함수는 모든 전자의 위치와 오비탈에 따라 달라지게 되고 각 전자의 위치와 오비탈은 다른 전자들의 위치와 오비탈에 영향을 받으므로 전체 파동함수를 그냥 얻는 것은 너무 어려운 일이다. 따라서 전체 시스템의 파동함수를 근사하는 방법이 필요하다. Hartree는 단일 입자의 파동함수가 서로 orthogonal하다고 근사하여 전체 파동함수를 단일 입자 파동함수의 곱으로 이루어져 있다고 근사하였다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_a(r_1)\phi_b(r_2) \dots \phi_m(r_n)$$

이를 Hartree product라 부른다.

하지만 우리는 현재 페르미온인 전자를 다루고 있다. 전자는 다음과 같은 다양한 특성을 가지고 있다.

- **Indistinguishable**

➔ 전자들은 서로 구분할 수 없다.

- **Antisymmetric**

➔ 전자 두개를 서로 교환하는 Permutation 연산자의 eigen value가 -1을 가짐.

$$\mathbb{P}\{\psi_a(r_1)\psi_b(r_2)\} = (-1)\psi_a(r_2)\psi_b(r_1)$$

- **Pauli exclusion principle**

➔ 각 전자가 같은 스핀-오비탈을 가질 수 없다.

전자들은 위의 각 특성을 만족해야 한다. 따라서 전자의 파동함수도 위와 같은 특성을 만족해야 한다. 하지만 Hartree product에서는 antisymmetry를 만족하지 못한다. 따라서 이를 만족하기 위해서는 전자가 2개인 시스템에서는 다음과 같이 표현해야 한다.

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_2(x_1))$$

이 파동함수의 permutation 연산자를 가하면 -1의 eigen value를 가지는 것을 확인할 수 있다.

$$\begin{aligned}\mathbb{P}_{12}\{\Psi(x_1, x_2)\} &= \mathbb{P}_{12}\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_2(x_1))\right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(x_2)\phi_2(x_1) - \phi_1(x_1)\phi_2(x_2)) \\ &= (-1)\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_2(x_1)) = (-1)\Psi(x_1, x_2)\end{aligned}$$

위와 같은 방식으로 N개의 전자가 있는 시스템은 다음과 같이 determinant꼴로 표현할 수 있다.

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \cdots & \phi_1(x_N) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) & \cdots & \phi_n(x_N) \end{vmatrix}$$

이를 Slater-determinant라고 한다.

여기에서 파동함수의 state를 단순화하여 Dirac notation으로 쓰면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$|\Psi(x_1, \dots, x_N)\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n\rangle$$

이때  $\chi_i = 1$ 이면 전자가  $i$  번째 스핀 오비탈을 점유했다는 의미이고  $\chi_i = 0$ 이면 점유되지 않았다는 의미이다.

초기  $N$ 개의 오비탈을 가진  $N$ 개의 전자는 다음과 같이 주로 표현한다.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m, \dots, \chi_n\rangle$$

여기에서  $i$ 번째 전자가  $i$  오비탈에서  $p$ 오비탈로 여기한 상태는 다음과 같이 표현한다. 이때 주의할 것은 전자의  $i$ 과 오비탈의  $i$ 은 거의 무관하다는 것이다.

$$|\Psi_i^p\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_p, \dots, \chi_n\rangle$$

만약 2개의 전자의 여기 상태를 표현하려면 다음과 같다.

$$|\Psi_{ij}^{pq}\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_p, \chi_q, \dots, \chi_n\rangle$$

## Eigen decomposition과 First Quantized Hamiltonian

위에서 Slater determinant를 통하여 전체 파동함수를 근사하여 각 입자의 파동함수의 determinant꼴로 근사했다. 이제 이 파동함수를 이용하여 해밀토니안을 표현해야 한다. 이를 위해서는 eigen decomposition 과정이 필요하다.

eigen decomposition은 행렬  $A$ 에 대한 고유치 문제에 대하여

$$A\vec{q}_i = \lambda_i \vec{q}_i$$

eigen vector  $q_i$ 로 이루어진  $N \times N$  matrix  $Q$ 를 구성하면 다음과 같은 식으로  $A$ 를 대각화할 수 있다.

$$A = Q^{-1}AQ, \quad Q = [\vec{q}_1 \quad \cdots \quad \vec{q}_N], \quad A = \begin{pmatrix} \lambda_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_N \end{pmatrix}$$

이때  $A$ 가 Hermitian의 경우 직교대각화가 가능하고 각 eigen vector는 orthonormal하게 된다.

이와 같이 행렬  $A$ 가 대각화가 가능하면 고유값 분해를 할 수 있다.

$$A = Q\Lambda Q^\dagger$$

이를 matrix  $A$ 의 성분별로 쓰면 다음과 같아진다.

$$A_{ij} = \Lambda_{ij}(\vec{q}_i)(\vec{q}_j)^\dagger$$

이를 Dirac notation으로 쓰면

$$A_{ij} = \Lambda_{ij}|q_i\rangle\langle q_j|$$

### First quantization 얻기

다음 과정은 해밀토니안을 전자 1개의 파동함수로 표현하는 first quantization 과정이다.

이 과정에 앞서 계산의 편의성을 위해서 해밀토니안을 분리한다.

$$\hat{H} = \sum_i (\nabla_i^2) + \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} - \sum_{i>j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

$$\hat{H} = \hat{O} + \hat{V}$$

$$\hat{O} = \sum_i (\nabla_i^2) + \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} = \sum_i \left( \nabla_i^2 + \sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right) = \sum_i \hat{o}_i$$

$$\hat{V} = - \sum_{i>j} \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} - \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{v}$$

먼저  $\hat{O}$ 을 먼저 보면 만약 전체 시스템의 전자가 2개 라고하면 다음과 같이  $\hat{O}$ 을 각 전자에 관한 식으로 나눌 수 있다.

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\chi_1, \chi_2) (o^{(1)} + o^{(2)}) \Psi(\chi_1, \chi_2) d\chi_1 d\chi_2$$

이때 파동함수는 slater determinant꼴이므로 풀어서 쓰면 다음과 같다.

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \int [\psi_1^*(\chi_1)\psi_2^*(\chi_2) - \psi_2^*(\chi_1)\psi_1^*(\chi_2)] (o^{(1)} + o^{(2)}) [\psi_1(\chi_1)\psi_2(\chi_2) - \psi_2(\chi_1)\psi_1(\chi_2)] d\chi_1 d\chi_2$$

이것을 모든 곱을 나누어 쓰면 다음과 같아진다.



$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = & \frac{1}{2} \int \psi_1^*(\chi_1) \psi_2^*(\chi_2) o^{(1)} \psi_1(\chi_1) \psi_2(\chi_2) d\chi_1 d\chi_2 \\
& - \frac{1}{2} \int \psi_1^*(\chi_1) \psi_2^*(\chi_2) o^{(1)} \psi_2(\chi_1) \psi_1(\chi_2) d\chi_1 d\chi_2 \\
& - \frac{1}{2} \int \psi_2^*(\chi_1) \psi_1^*(\chi_2) o^{(1)} \psi_1(\chi_1) \psi_2(\chi_2) d\chi_1 d\chi_2 \\
& + \frac{1}{2} \int \psi_2^*(\chi_1) \psi_1^*(\chi_2) o^{(1)} \psi_2(\chi_1) \psi_1(\chi_2) d\chi_1 d\chi_2 \\
& + \frac{1}{2} \int \psi_1^*(\chi_1) \psi_2^*(\chi_2) o^{(2)} \psi_1(\chi_1) \psi_2(\chi_2) d\chi_1 d\chi_2 \\
& - \frac{1}{2} \int \psi_1^*(\chi_1) \psi_2^*(\chi_2) o^{(2)} \psi_2(\chi_1) \psi_1(\chi_2) d\chi_1 d\chi_2 \\
& - \frac{1}{2} \int \psi_2^*(\chi_1) \psi_1^*(\chi_2) o^{(2)} \psi_1(\chi_1) \psi_2(\chi_2) d\chi_1 d\chi_2 \\
& + \frac{1}{2} \int \psi_2^*(\chi_1) \psi_1^*(\chi_2) o^{(2)} \psi_2(\chi_1) \psi_1(\chi_2) d\chi_1 d\chi_2
\end{aligned}$$

먼저 첫번째 항 먼저 보자.

$$\frac{1}{2} \int \psi_1^*(\chi_1) \psi_2^*(\chi_2) o^{(1)} \psi_1(\chi_1) \psi_2(\chi_2) d\chi_1 d\chi_2$$

첫번째 항에서 각 적분은 전자 1에 관한 적분과 전자 2에 관한 적분으로 나눌 수 있다.

$$\frac{1}{2} \int \psi_1^*(\chi_1) o^{(1)} \psi_1(\chi_1) d\chi_1 \int \psi_2^*(\chi_2) \psi_2(\chi_2) d\chi_2$$

이때 파동함수는 normal하므로 전자 2에 관한 적분 항은 1이 된다. 따라서 정리하면

$$\frac{1}{2} \int \psi_1^*(\chi_1) o^{(1)} \psi_1(\chi_1) d\chi_1$$

다음으로 두번째 항을 보자.

$$-\frac{1}{2} \int \psi_1^*(\chi_1) \psi_2^*(\chi_2) o^{(1)} \psi_2(\chi_1) \psi_1(\chi_2) d\chi_1 d\chi_2$$

이도 위와 같은 방식으로 전자1에 관한 적분과 전자 2에 관한 적분으로 나눌 수 있다.

$$-\frac{1}{2} \int \psi_1^*(\chi_1) o^{(1)} \psi_2(\chi_1) d\chi_1 \int \psi_2^*(\chi_2) \psi_1(\chi_2) d\chi_2$$

이때 전자 2에 관한 적분에서 파동함수는 서로 orthogonal을 가정했으므로 0이 된다.

따라서 두번째 항은 0이 된다.

같은 방법으로 모든 항을 이와 같은 과정을 거치면 다음과 같은 식만 남게 된다.

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = & \frac{1}{2} \int \psi_1^*(\chi_1) o^{(1)} \psi_1(\chi_1) d\chi_1 + \frac{1}{2} \int \psi_2^*(\chi_1) o^{(1)} \psi_2(\chi_1) d\chi_1 + \frac{1}{2} \int \psi_2^*(\chi_2) o^{(2)} \psi_2(\chi_2) d\chi_2 \\
& + \frac{1}{2} \int \psi_1^*(\chi_2) o^{(2)} \psi_1(\chi_2) d\chi_2
\end{aligned}$$

이를 브라-켓 notation으로 표기하면 다음과 같다.

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi_1^{(1)} | o^{(1)} | \psi_1^{(1)} \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_2^{(1)} | o^{(1)} | \psi_2^{(1)} \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_1^{(2)} | o^{(2)} | \psi_1^{(2)} \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_2^{(2)} | o^{(2)} | \psi_2^{(2)} \rangle$$

이를 전자 2개의 시스템에서 전자가 N개인 시스템으로 확장하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \sum_i \sum_a \frac{1}{n!} (n-1)! \langle \psi_a^{(i)} | o^{(i)} | \psi_a^{(i)} \rangle$$

이를 정리하면 다음과 같아진다.

$$E = \sum_i \sum_a \frac{1}{n} \langle \psi_a^{(i)} | o^{(i)} | \psi_a^{(i)} \rangle$$

이 식을 해석하면 전체 에너지는 각 전자가 오비탈 a에 있을 때의 에너지 기댓값의 평균을 각 오비탈에 대하여 반복하여 더한 것과 같다는 것이다. 따라서 전자 1개에 대한 에너지는 다음과 같다.

$$\varepsilon_a^{(i)} = \langle \psi_a^{(i)} | o^{(i)} | \psi_a^{(i)} \rangle$$

위의 식으로 전자 i가 오비탈 a에 있을 때의 슈뢰딩거 방정식을 얻을 수 있다.

$$o^{(i)} | \psi_a^{(i)} \rangle = \varepsilon_a^{(i)} | \psi_a^{(i)} \rangle$$

이때 임의의 모든 오비탈 a와 전자 i에 관하여 위의 식이 성립한다.

또한 전자끼리 구별 불가능하므로 위의 식을 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$| \psi_a^{(i)} \rangle = | \psi_a^{(j)} \rangle \equiv | \psi_a \rangle, \quad \varepsilon_a^{(i)} = \varepsilon_a^{(j)} \equiv \varepsilon_a$$

$$\hat{o}_i | \psi_a \rangle = \varepsilon_a | \psi_a \rangle$$

이때 전자는 파울리 배타 원리에 의해서 같은 스핀-오비탈을 가질 수 없으므로 다음과 같이 전체 전자에 대해서 summation을 해도 eigen value가 변하지 않는다.

$$\sum_i^N \hat{o}_i | \psi_a \rangle = \hat{O} | \psi_a \rangle = \varepsilon_a | \psi_a \rangle$$

위의 식으로 eigen decomposition을 하면  $\hat{O}$ 를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\hat{O} = \sum_{p,q} \mathbf{h}_{pq} | \psi_p \rangle \langle \psi_q |, \quad \mathbf{h}_{pq} = \langle \psi_p | \hat{O} | \psi_q \rangle$$

$\hat{V}$ 도 같은 방식으로 전자  $i, j$ 에 대한 슈뢰딩거 방정식을 다음과 같다.

$$\hat{v}_{ij} | \psi_p^{(i)} \psi_q^{(j)} \rangle = \varepsilon_{pq}^{ij} | \psi_p^{(i)} \psi_q^{(j)} \rangle$$

이를 같은 방식으로 summation하여 표현할 수 있다.

$$\hat{V}|\psi_p\psi_q\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{v}|\psi_p\psi_q\rangle = \varepsilon_{pq}|\psi_p\psi_q\rangle$$

이를 eigen decomposition하면

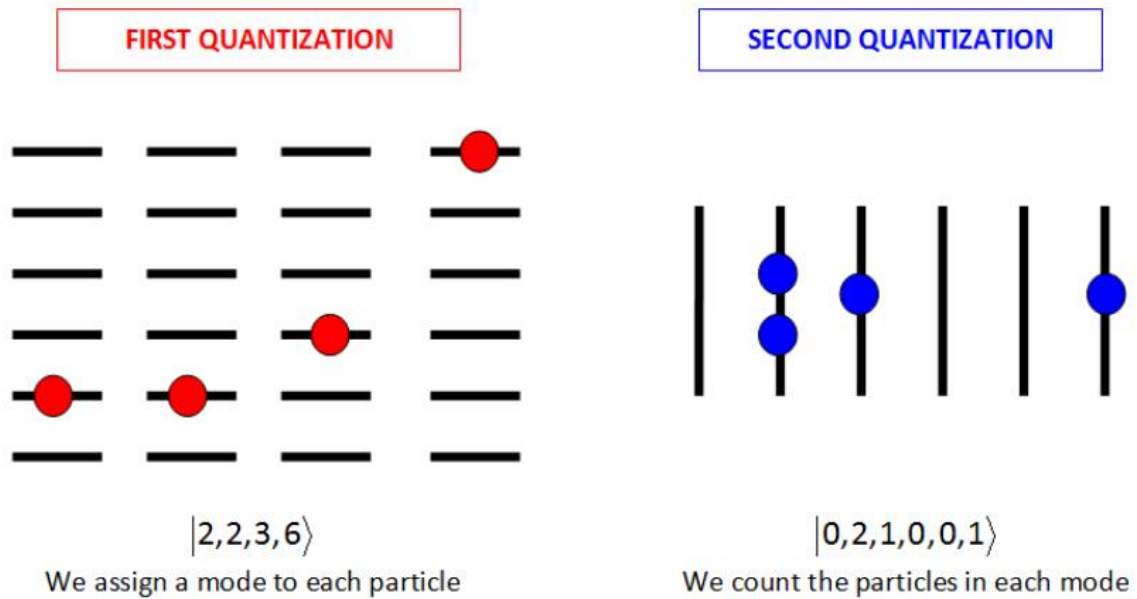
$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} h_{pqrs} |\psi_p\psi_q\rangle \langle \psi_r\psi_s|, \quad h_{pq} = \langle \psi_p\psi_q | \hat{V} | \psi_r\psi_s \rangle$$

$\hat{O}, \hat{V}$ 을 더해서 해밀토니안을 표현하면 다음과 같이 first quantization식을 얻을 수 있다.

$$\hat{H} = \sum_{p,q} h_{pq} |\psi_p\rangle \langle \psi_q| + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} h_{pqrs} |\psi_p\psi_q\rangle \langle \psi_r\psi_s|$$

### First quantization mapping

아직 위에서 얻은 해밀토니안도 양자 컴퓨터에 바로 적용할 수 없다. 따라서 파동함수로 표현된 연산자와 양자 비트와 대응시키는 과정이 필요하다.

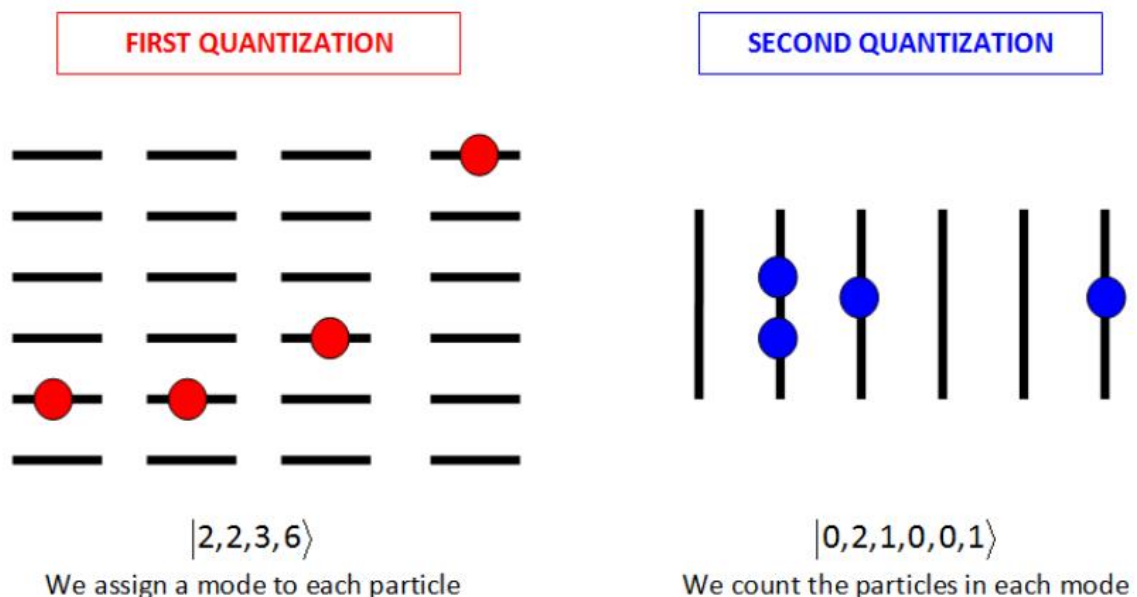


위에서 얻은 first quantization의 식은 위의 그림과 같은 의미를 가지고 있다. first quantization은 결국 각 전자가 가진 파동함수를 얻고 이를 통해 해밀토니안을 양자화한 것이다. 따라서 전자가 가진 파동함수를 큐비트에 대응시켜야 한다. 위의 그림에서 좌측의 경우 각 전자가 2, 2, 3, 6번 파동함수를 가지고 있다. 이때 1번 파동함수를  $|00 \dots\rangle$ 으로 대응시키고 2번 파동함수를  $|100 \dots\rangle$ 으로 대응시킬 수 있다. 이와 같은 방식으로 전체 전자가 가질 수 있는 파동함수를 맵핑시킬 수 있을 것이다. 그러면 전체 전자가 가질 수 있는 파동함수의 개수를  $m$ 이라 했을 때  $\log_2 m$ 개의 큐비트로 맵핑 가능하다. 하지만 각 전자의 상태를 표현해야 하므로 이를 각각 전자를 맵핑해줘야 한다. 따라서 전자가 총  $n$

개가 있으면 사용해야 하는 큐비트의 개수는  $n \log_2 m$ 개이다. 하지만 큐비트는 antisymmetry의 특성이 없으므로 antisymmetry를 유지하는 정보를 저장할 추가 ancilla 큐비트가 필요하다. 그러므로 first quantization 방식은 전자가 적고 가능한 오비탈의 수가 많을 때에 유리하다. 하지만 현재의 시스템은 전자의 개수가 매우 많으므로 현재까지는 너무 많은 큐비트가 필요하여 사용하기 어렵다.

## second quantization

first quantization은 현재 시스템에서 너무 많은 큐비트를 필요로 하기 때문에 고려하지 못하고 second quantization이 필요하다. second quantization은 위에서 말한대로 생성, 소멸 연산자를 이용해서 해밀토니안을 표현하게 된다. 이 과정에서 오비탈로 표현된 상태를 사용하게 된다. 위의 first와 second quantization 그림을 다시 보면



first는 각 전자가 어떤 파동함수를 가졌는지에 대한 표현을 사용한다. 그런데 second quantization은 각 전자가 아닌 각 오비탈이 얼마나 점유되어 있는지를 표현한다. 각 숫자는 각 오비탈을 가진 전자의 개수가 몇 개인지를 말한다. 이와 같이 표현하는 것이 오비탈 상태이다. 이제 이 오비탈 상태에 가해지는 생성, 소멸 연산자를 정의한다.

## Fermionic Creation Operators

생성 연산자는 오비탈 상태의 점유된 수를 1 올린다. 하지만 페르미온은 같은 상태를 점유하는 전자가 존재할 수 없으므로 이미 점유되어 점유수가 1이면 전체 파동함수가 0이 되어 소멸되게 된다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$a_i^\dagger |\dots m_i \dots\rangle = (1 - m_i)(-1)^{\sum_{j<i} m_j} |\dots (m+1)_i \dots\rangle$$

where:

$a_i^\dagger$  :  $i$ 번째 오비탈 상태에 적용되는 생성 연산자

$m_i, (m+1)_i$  :  $i$ 번째 오비탈의 점유수

식을 자세하게 보면  $(1 - m_i)$ 의 항을 통해 점유수가 1인 상태에 생성 연산자를 가하면 0이 되게 된다. 다음으로  $(-1)^{\sum_{j<i} m_j}$  항을 통해 전체 state의 페르미온이면 반드시 만족해야 하는 antisymmetry를 유지한다.

### Fermionic Annihilation Operators

소멸 연산자는 오비탈 상태의 점유수를 1 내리고 기존 오비탈 상태가 0이면 전체 파동함수가 0이 된다.

$$a_i |\dots m_i \dots\rangle = m_i(-1)^{\sum_{j<i} m_j} |\dots (m-1)_i \dots\rangle$$

$a_i$  :  $i$ 번째 오비탈 상태에 적용되는 소멸 연산자

$m_i, (m-1)_i$  :  $i$ 번째 오비탈의 점유수

생성 연산자와 마찬가지로  $m_i$ 항과  $(-1)^{\sum_{j<i} m_j}$ 항으로 기존 오비탈 상태가 0이면 전체를 0으로 만들고 antisymmetry를 유지한다.

### 생성 연산자와 소멸 연산자의 관계

second quantization에서 생성과 소멸 연산자는 불확정성을 만족해야 한다. 따라서 다음과 같은 관계식을 얻는다.

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i = \delta_{ij}$$

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0$$

생성, 소멸 연산자가 서로 commute하지 않기 때문에 불확정성을 만족하고 각 fermionic operator들이 서로 antisymmetric 해서 페르미온의 특성인 antisymmetry로 만족하게 된다.

### Occupation Number Operator

정의한 생성 연산자와 소멸 연산자를 통해서 새로운 연산자 occupation number operator를 새롭게 정의할 수 있다. occupation number operator는 오비탈 상태의 점유

수를 eigen value로 가지는 연산자이다.

$$\hat{n}_i |\cdots m_i \cdots\rangle = m_i |\cdots m_i \cdots\rangle$$

이를 생성, 소멸 연산자로 표현하면

$$\begin{aligned}\hat{n}_i |\cdots m_i \cdots\rangle &= \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i |\cdots m_i \cdots\rangle = m_i |\cdots m_i \cdots\rangle \\ \hat{n}_i &= \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i\end{aligned}$$

### occupation number operator와 second quantization

새롭게 정의한 occupation number operator와 생성, 소멸 연산자로 second quantization 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle &= \langle \psi_1, \dots, \psi_m | \hat{O} | \psi_1, \dots, \psi_m \rangle = \sum_i^N \varepsilon^{(i)} \langle \psi_1, \dots, \psi_m | \psi_1, \dots, \psi_m \rangle \\ &= \sum_i^N \varepsilon_{a_i} \langle \psi_1, \dots, \psi_m | \psi_1, \dots, \psi_m \rangle = \left\langle \psi_1, \dots, \psi_m \left| \sum_a^m \varepsilon_a \hat{n}_a \right| \psi_1, \dots, \psi_m \right\rangle\end{aligned}$$

위의 식의 흐름은 먼저 파동함수가  $\Psi$ 일 때  $\hat{O}$ 의 기댓값은  $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$ 이다. 이를 풀어서 쓰면  $\langle \psi_1, \dots, \psi_m | \hat{O} | \psi_1, \dots, \psi_m \rangle$ 으로 표현할 수 있다. 이때  $\hat{O}$ 은 각 전자로 분리할 수 있고 각 전자의 해밀토니안  $\hat{h}_i$ 의 기댓값은  $\varepsilon^{(i)}$ 로 전체 기댓값은 이것의 전자 index의 summation으로 표현할 수 있다. 이때 전자의 기댓값은 사실 각 전자가 가진 오비탈의 에너지 기댓값으로 표현할 수 있다. 이를 식으로 표현하면

$$\sum_i^N \varepsilon_{a_i} \langle \psi_1, \dots, \psi_m | \psi_1, \dots, \psi_m \rangle$$

second quantization 과정에서 각 전자가 가진 파동함수로 고려하지 않고 오비탈의 점유수로 생각하면 각 전자가 가진 오비탈의 에너지를 전자가 있는 오비탈의 에너지와 같다. 따라서 이를 식으로 표현하면

$$\left\langle \psi_1, \dots, \psi_m \left| \sum_a^m \varepsilon_a \hat{n}_a \right| \psi_1, \dots, \psi_m \right\rangle$$

따라서 다음과 같이  $\hat{O}$ 을 표현할 수 있다.

$$\hat{O} = \sum_a \varepsilon_a \hat{n}_a = \sum_a \varepsilon_a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_a$$

$\hat{V}$ 도 같은 방식으로

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \langle \psi_1, \dots, \psi_m | \hat{V} | \psi_1, \dots, \psi_m \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \varepsilon^{(ij)} \langle \psi_1, \dots, \psi_m | \psi_1, \dots, \psi_m \rangle = \left\langle \psi_1, \dots, \psi_m \left| \frac{1}{2} \sum_{a,b}^m \varepsilon_{ab} \hat{n}_a \hat{n}_b \right| \psi_1, \dots, \psi_m \right\rangle$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \varepsilon_{ab} \hat{n}_a \hat{n}_b = \sum_a \varepsilon_{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_b$$

모두 종합하면

$$\hat{H} = \sum_a \langle \phi_a | \hat{o} | \phi_a \rangle \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_a + \frac{1}{2} \sum_a \langle \phi_a \phi_b | \hat{v} | \phi_a \phi_b \rangle \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_b$$

## second quantization 식에서 basis 바꾸기

first quantization식처럼 대각선이 아닌 성분까지 표현하려면 일반화 과정이 필요하다.

먼저 다음과 같이 가질 수 있는 모든 오비탈에 대한 summation에서 다음과 같은 식이 항상 성립한다.

$$\sum_p |\phi_p\rangle \langle \phi_p| = I$$

위의 식에서 양변에 다른 오비탈  $|\phi_a\rangle$ 을 넣어주면 다음과 같아진다.

$$|\phi_a\rangle = \sum_p |\phi_p\rangle \langle \phi_p | \phi_a \rangle$$

이때 양변에 식을 생성 연산자로 쓰면

$$\hat{a}_a^\dagger | \rangle = \sum_p \langle \phi_p | \phi_a \rangle \hat{a}_p^\dagger | \rangle$$

다음으로 양변에 vacuum state를 제거해주면 a번째 오비탈 생성 연산자를 p번째 오비탈 생성 연산자로 변환할 수 있다.

$$\hat{a}_a^\dagger = \sum_p \langle \phi_p | \phi_a \rangle \hat{a}_p^\dagger$$

위의 식을  $\hat{o}$ 에 적용해 보면

$$\hat{o} = \sum_a \sum_{p,q} \langle \phi_p | \phi_a \rangle \langle \phi_a | \hat{o} | \phi_a \rangle \langle \phi_a | \phi_q \rangle \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q$$

이때  $\sum_a |\phi_a\rangle \langle \phi_a| = I$  이므로 제거하면

$$\hat{o} = \sum_{p,q} \langle \phi_p | \hat{o} | \phi_q \rangle \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q$$

$\langle \phi_p | \hat{o} | \phi_q \rangle = h_{pq}$ 라 하고  $\hat{V}$ 에도 적용하면 다음과 같은 온전한 second quantization식을 얻을 수 있다.

$$\hat{H}_{elec} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} h_{pqrs} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_r \hat{a}_s$$

where:

$$h_{pq} = \langle p | \hat{h} | q \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_p^*(r) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_I \frac{Z_I}{|R_I - r|} \right) \phi_q(r) dr$$

$$h_{pqrs} = \langle pq | \hat{h} | rs \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\phi_p^*(r_1) \phi_q^*(r_2) \phi_r(r_2) \phi_s(r_1)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

## Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO)

second quantization 된 해밀토니안을 얻으면 상수인  $h_{pq}, h_{pqrs}$ 와 생성, 소멸 연산자로 이루어진 해밀토니안을 얻을 수 있다. 이를 양자 컴퓨터에 적용시키기 위해서는 생성, 소멸 연산자를 적절히 매핑해야 한다. 이전에 먼저 상수 값인  $h_{pq}, h_{pqrs}$ 을 보자.

$h_{pq}$ 의 적분식을 보면 분자 오비탈  $p$ 와  $q$ 의 파동함수가 필요하다. 하지만 분자의 오비탈은 각 분자마다 달라지고 이를 각 분자마다 고려하는 것은 매우 어렵다. 따라서 분자의 오비탈 함수를 근사하는 것이 필요하다.

LCAO는 분자의 오비탈 함수를 근사하기 위한 방법으로 분자의 오비탈 함수를 원자의 오비탈 함수의 선형 결합으로 근사한다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\phi_p = C_{1p}\chi_1 + C_{2p}\chi_2 + \cdots + C_{np}\chi_n$$

$$\phi_p = \sum_r C_{rp} \chi_r$$

LCAO를 사용하면 이미 잘 알고 있는 원자 오비탈 함수의 선형결합으로 모든 분자의 오비탈을 표현하여 각 원자의 오비탈을 basis로 계수만을 얻어 계산을 쉽게 할 수 있다.

## Atomic orbital basis

그러면 각 분자의 오비탈을 원자의 오비탈을 basis로 원자의 오비탈 함수의 선형 결합으로 근사하였다. 이것은 분자의 오비탈과 유사하게 잘 표현하는 것은 원자의 오비탈 basis set를 잘 정하는 것과 관련이 있다. 이런 basis set중에서 minimal basis set이라 불리는 기본적인 basis set인 STO-nG를 보자.



## STO-nG basis set

Slater type orbitals (STOs) basis

STO-nG에서 STO는 전자 파동함수가 hydrogen-like atom(최외각 전자가 1개인 원자)의 파동함수의 spatial part의 function의 linear combination으로 구성되어 있다고 생각하는 것이다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$R_l(r) = A(l, \alpha) r^l e^{-\alpha r}$$

where:

$l$  : angular momentum

$r$  : 원자 핵과 전자 사이의 거리

$\alpha$  : 거리에 따라 오비탈 함수의 밀도가 얼마나 빨리 없어지는 지를 조절하는 계수

하지만 STO 적분하기 어렵기 때문에 주로 이를 다시 근사하여 사용한다.

Gaussian type orbitals (GTOs) basis

GTOs는 적분이 쉽고 다루기 쉬운 가우시안 함수를 통해 STO 함수를 근사하기 위해서 사용되었다. GTO의 식은 다음과 같다.

$$R_l(r) = B(l, \alpha) r^l e^{-\alpha r^2}$$

$l$  : angular momentum

$r$  : 원자 핵과 전자 사이의 거리

$\alpha$  : 거리에 따라 오비탈 함수의 밀도가 얼마나 빨리 없어지는 지를 조절하는 계수

이런 GTOs로 STO를 근사하는 basis set을 STO-nG라 하고 여기에서 n은 STO를 근사하는데 사용한 Gaussian함수의 개수를 의미한다.

## People basis sets

## Correlation-consistent basis sets

### Creation annihilation operator Mapping

위의 설명한 원자 오비탈의 basis set의 선형결합으로 분자의 오비탈을 근사할 수 있고 이런 근사된 분자 오비탈을 이용하여  $h_{pq}, h_{pqrs}$ 을 구할 수 있을 것이다. 다음으로는 second quantization된 해밀토니안의 생성, 소멸 연산자를 양자 컴퓨터에 적용하기 위해서 파울리 연산자로 매핑하는 다양한 방법을 보자.

### Jordan-Wigner mapping

먼저 Jordan-Wigner mapping 보기 전에 생성, 소멸 연산자는 다음과 같이 쓸 수 있었다.

$$\hat{a}^\dagger|0\rangle = |1\rangle$$

$$\hat{a}^\dagger|1\rangle = 0$$

$$\hat{a}|0\rangle = 0$$

$$\hat{a}|1\rangle = |0\rangle$$

이때 상태는 각 오비탈이 점유된 상태를 표현하는 state이다. Jordan-Wigner mapping을 오비탈의 점유 상태를 큐비트에 직접 대응시킨다.

$$|01101\rangle_{orbit} \rightarrow |01101\rangle_{qubit}$$

이에 따라 생성연산자는 다음과 같이 정의된다.

$$\hat{a}^\dagger \rightarrow \sigma^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(X - iY)$$

오비탈이 1개 있을 때의 계산을 해보면 맵핑한 결과와 같은 것을 알 수 있다.

$$\hat{a}^\dagger|0\rangle_{orbit} \rightarrow \sigma^+|0\rangle_{qubit} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |1\rangle_{qubit} \rightarrow |1\rangle_{orbit}$$

$$\hat{a}^\dagger|1\rangle_{orbit} \rightarrow \sigma^+|1\rangle_{qubit} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

소멸 연산자는 다음과 같다.

$$\hat{a} \rightarrow \sigma^- = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(X + iY)$$

오비탈이 1개 있을 때의 계산은

$$\hat{a}|0\rangle_{orbit} \rightarrow \sigma^-|0\rangle_{qubit} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\hat{a}|1\rangle_{orbit} \rightarrow \sigma^-|1\rangle_{qubit} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |0\rangle_{qubit} \rightarrow |0\rangle_{orbit}$$

하지만 오비탈이 많아지면 생성, 소멸 연산자의 특성인 antisymmetry를 만족해야 한다. 따라서 오비탈이 많을 때의 생성, 소멸 연산자는 다음과 같이 정의된다.

$$\hat{a}_k^+ = Z_1 \otimes Z_2 \otimes \cdots \otimes Z_{k-1} \otimes \sigma_k^+ \otimes I_{k+1} \otimes \cdots \otimes I_N$$

$$\hat{a}_k = Z_1 \otimes Z_2 \otimes \cdots \otimes Z_{k-1} \otimes \sigma_k^- \otimes I_{k+1} \otimes \cdots \otimes I_N$$

이를 오비탈 3개의 시스템으로 예를 들면

$$\mathbb{P}_{13}|101\rangle_{orbit} = -|101\rangle_{orbit}$$

$$\mathbb{P}_{13}\{\hat{a}_1^+\hat{a}_3^+\}|000\rangle_{orbit} = (-)\hat{a}_3^+\hat{a}_1^+|000\rangle_{orbit} = -|101\rangle_{orbit}$$

이를 맵핑하여 표현하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \hat{a}_1^+\hat{a}_3^+|000\rangle_{orbit} &\rightarrow (\sigma_1^+ \otimes I_2 \otimes I_3)(Z_1 \otimes Z_3 \otimes \sigma_3^+)|000\rangle_{qubit} \\ &= (\sigma_1^+ \otimes I_2 \otimes I_3)|001\rangle_{qubit} \\ &= |101\rangle_{qubit} \rightarrow |101\rangle_{orbit} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbb{P}_{13}\{\hat{a}_1^+\hat{a}_3^+\}|000\rangle_{orbit} &\rightarrow \mathbb{P}_{13}\{(\sigma_1^+ \otimes I_2 \otimes I_3)(Z_1 \otimes Z_3 \otimes \sigma_3^+)\}|000\rangle_{qubit} \\ &= (Z_1 \otimes Z_3 \otimes \sigma_3^+)(\sigma_1^+ \otimes I_2 \otimes I_3)|000\rangle_{qubit} \\ &= (Z_1 \otimes Z_3 \otimes \sigma_3^+)|100\rangle_{qubit} \\ &= -|101\rangle_{qubit} \rightarrow -|101\rangle_{orbit} \end{aligned}$$

위의 두 결과를 비교하면 두 전자의 위치를 교환하는 교환 연산자가 -1의 eigen value를 갖는 것을 볼 수 있다.

## Parity mapping

parity mapping은 오비탈의 점유 상태를 그대로 일대일 대응하는 것이 아니라 점유 상태의 parity를 큐비트에 대응시킨다.

$$|01101\rangle_{orbit} \rightarrow |01001\rangle_{qubit}$$

즉,  $i$ 번째 큐비트의 값은  $i-1$ 번째 큐비트의 값과  $i$ 번째 오비탈의 점유수를 더하고 mod 2를 계산한 것과 같다. 또는  $i$ 번째 큐비트의 값은  $i$ 이하의 오비탈의 점유수를 모두 더하고 mod 2를 계산한 값이다.

그러면 이때 마지막 큐비트의 값은 전체 전자의 모듈러 연산을 한 것과 같아진다. 또한 각 오비탈은  $\alpha$  spin과  $\beta$  spin의 오비탈로 나누고 분자의 multiplicity를 통해  $\alpha$  spin과  $\beta$  spin의 개수를 알고 있으면 마지막 큐비트의 값을 알 수 있다. 따라서 마지막 큐비트는 추가적인 정보가 없기 때문에 없앨 수 있다. 그래서 parity mapping은 Jordan-Wigner mapping에 비해서 큐비트를 2개 줄일 수 있다.

parity mapping에서 생성과 소멸 연산자를 맵핑은 다음과 같아진다.

$$\hat{a}_k^\dagger = I_1 \otimes I_2 \otimes \cdots \otimes \frac{Z_{k-1} \otimes X_j - iY_j}{2} \otimes X_{k+1} \otimes \cdots \otimes X_N$$

$$\hat{a}_k = I_1 \otimes I_2 \otimes \cdots \otimes \frac{Z_{k-1} \otimes X_j + iY_j}{2} \otimes X_{k+1} \otimes \cdots \otimes X_N$$

이때 주의해야 할 것은  $\frac{Z_{k-1} \otimes X_j - iY_j}{2}$ 의 항은  $Z_{k-1} \otimes \frac{1}{2}(X_j - iY_j)$ 와 다르다는 것이다.  $\frac{Z_{k-1} \otimes X_j - iY_j}{2}$ 항을 풀어서 쓰면  $(Z_{k-1} \otimes \frac{1}{2}X_j) - (I_{k-1} \otimes \frac{i}{2}Y_j)$ 이다. 그리고 Z항은 전체 상태의 antisymmetry을 유지하기 위한 항으로 실제로 계산하면 다음과 같다.

$$\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger |000\rangle_{orbit} = |110\rangle_{orbit} \rightarrow |10\rangle_{qubit}$$

$$\begin{aligned} \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger |000\rangle_{orbit} &\rightarrow \left(\frac{1}{2}(X_j - iY_j) \otimes X_{k+1}\right) \left(\frac{Z_{k-1} \otimes X_j - iY_j}{2}\right) |00\rangle_{qubit} \\ &= \left(\frac{1}{2}(X_j - iY_j) \otimes X_{k+1}\right) |01\rangle_{qubit} = |10\rangle_{qubit} \end{aligned}$$

$$\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger |000\rangle_{orbit} = -|110\rangle_{orbit} \rightarrow -|10\rangle_{qubit}$$

$$\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger |000\rangle_{orbit} \rightarrow \left(\frac{1}{2}(X_j - iY_j) \otimes X_{k+1}\right) |00\rangle_{qubit} = \left(\frac{Z_{k-1} \otimes X_j - iY_j}{2}\right) |11\rangle_{qubit} = -|10\rangle_{qubit}$$

따라서 parity mapping을 해도 전체 상태의 antisymmetry를 만족한다.

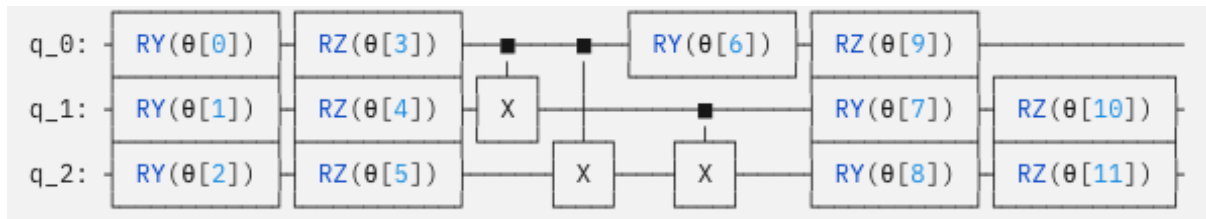
### (Bravyi-Kitaev mapping)

#### Ansatz

위에서 소개한 mapping 방식으로 이제 해밀토니안을 양자 컴퓨터에 적용할 수 있는 꼴인 파울리 연산자와 그 계수로 바꾸었다. 이제 파라미터로 조절할 수 있는 시험 파동함수를 얻어서 해밀토니안의 에너지 기댓값을 구하고 구한 에너지 기대값을 통하여 시험 파동함수를 조절해가며 ground state energy를 찾아가기만 한다. 그래서 다음 단계는 파라미터로 조절할 수 있는 적절한 시험 파동함수를 찾아야 한다. VQE에서는 이를 주로 ansatz라고 부른다. 무슨 ansatz를 사용하는지는 ground state를 찾는 공간을 어떻게 선택하는지를 말한다. 힐버트 공간에서 너무 넓은 범위를 찾으면 barren plateaus에 빠지기 쉬워지고 넓은 범위의 정확한 ground state를 찾으려면 무한하게 많은 파동함수를 시험

해 봐야 한다. 또한 너무나 작은 공간에서 ground state를 찾으면 그 상태가 전역 최소값인지 지역 최소값인지를 알 수 없다. 따라서 적절한 넓이의 탐색 공간을 설정하는 것이 중요하다.

### Hardware Efficient Ansatz (HEA)

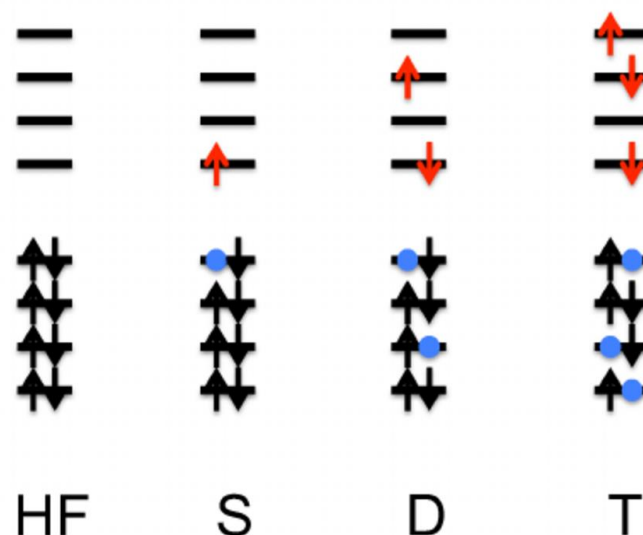


Hardware efficient ansatz는 하드웨어 관점에서 양자 회로로 직접 구성한다. 상태의 회전을 나타내는 RX, RY, RZ 게이트와 entanglement를 이용하여 힐버트 공간의 임의의 파동함수를 만든다. 이때 RX, RY, RZ 게이트의 회전의 정도  $\theta$ 는 파라미터로 갖는다.

HEA는 사용되는 양자 디바이스의 게이트 세트에 맞게 유연하게 바꿀 수 있고 파동함수의 표현력이 매우 뛰어나다. 하지만 HEA는 힐버트 공간 내의 너무 넓은 공간을 탐색하여 정확도가 떨어지고 barren plateaus에 빠지기 쉽다.

### Full Configuration Interaction (FCI)

Configuration interaction (CI)는 분자의 시스템에서 가질 수 있는 모든 점유 상태들의 선형 결합을 통해 파동함수를 표현하는 방법이다.



그림에서 첫번째는 혹은 Hartree-Fock state로 이 상태는 페르미 준위보다 낮은 에너지의 오비탈을 점유한 상태이다. 이 상태를 기준으로 여기 상태를 이용하여 전자가 가질 수 있는 모든 상태를 표현할 수 있다. 이때 여기 상태는 생성, 소멸 연산자로 표현할 수 있고 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$|\Psi\rangle = \sum_{ia} c_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i |\psi_{ref}\rangle + \sum_{ia} c_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j |\psi_{ref}\rangle + \dots$$

이때 모든 여기 상태를 고려하는 것을 Full Configuration Interaction (FCI)라 하고 그림에서 S처럼 전자 1개의 여기 상태와 D와 같은 전자 2개의 여기 상태만을 고려한 것을 CISD라 한다. FCI는 가장 정확하다 알려진 ansatz이지만 일반적인 경우 전자가 N개 오비탈이 2K개 있을 때의 총 파동함수의 개수는  $\binom{2K}{N} = \frac{2K!}{N!(2K-N)!}$ 개로 너무 많아 basis가 커지거나 분자가 큰 경우에는 사용하기 어렵다. 또한 CISD는 FCI보다 더 적은 파동함수 공간을 탐색하지만 S와 D가 다른 여기 상태보다 분자의 오비탈 에너지의 더 많은 영향을 준다는 보장이 없으므로 부정확할 수 있다.

### Coupled Cluster (CC) ansatz

이런 FCI와 CISD를 보완하기 위해서 도입된 것이 바로 Coupled Cluster (CC)이다. CC는 CI의 reference state에 가해지는 연산자들은 e 위로 올려 뒤의 오는 항은 더 작게 scaling 하여 근사하기 쉽게 만들었다. 이를 수식으로 표현하면

$$\begin{aligned}\hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \\ T_1 &= \sum_{i,a} t_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \\ T_2 &= \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j, \\ &\dots\end{aligned}$$

이런 Cluster 연산자를 정의하고 이 연산자를 e 위로 올린다.

$$\begin{aligned}e^{\hat{T}} &\cong 1 + T + \frac{T^2}{2!} + \frac{T^3}{3!} + \dots \\ &= 1 + [\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots] + \frac{1}{2}[\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots]^2 + \dots \\ &= 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2\right) + \left(T_3 + T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3\right) + \dots\end{aligned}$$

이를 reference state에 가해 주면

$$\begin{aligned}|\Psi\rangle &= e^{\hat{T}} |\psi_{ref}\rangle \\ &= c_0 |\psi_{ref}\rangle + \sum_{ia} c_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i |\psi_{ref}\rangle + \sum_{ijab} (c_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} c_i^a c_j^b) \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j |\psi_{ref}\rangle + \dots\end{aligned}$$

식을 보면 2차항의 계수가 일차항의 계수의 곱으로 표현되어 있다. 하지만 이때 일차항에 계수는 작은 수이기 때문에 작은 수의 곱은 매우 작아진다. 따라서 뒤로 갈수록 항의 계수는 작아지기 때문에 안전하게 고차항을 무시하여 근사할 수 있게 된다. 이때 2차항

까지 고려한 CC를 CCSD라고 하고 3차항까지 고려하게 되면 CCSDT라 한다. 하지만 CC ansatz는 양자 컴퓨터의 회로로 구성할 수 없다. 이는  $e^{\hat{T}}$ 가 Unitary가 아니기 때문이다. 이를 보려면  $e^{\hat{T}}(e^{\hat{T}})^{\dagger} = I$ 가 아님을 보면 된다. 이를 계산해 보면

$$e^{\hat{T}}(e^{\hat{T}})^{\dagger} = e^{\hat{T}}e^{\hat{T}^{\dagger}} = e^{\hat{T}+\hat{T}^{\dagger}} = e^I \neq I$$

Unitary가 아님을 확인할 수 있다.

따라서 이를 Unitary로 바꾼 ansatz가 필요하다. 이를 위해서  $e^{\hat{T}}$ 가 아닌  $e^{\hat{T}-\hat{T}^{\dagger}}$ 를 사용한다.  $e^{\hat{T}-\hat{T}^{\dagger}}$ 가 Unitary임을 확인하면

$$(e^{\hat{T}-\hat{T}^{\dagger}})(e^{\hat{T}-\hat{T}^{\dagger}})^{\dagger} = (e^{\hat{T}-\hat{T}^{\dagger}})(e^{\hat{T}^{\dagger}-\hat{T}}) = e^{\hat{T}-\hat{T}^{\dagger}+\hat{T}^{\dagger}-\hat{T}} = e^0 = I$$

따라서  $e^{\hat{T}-\hat{T}^{\dagger}}$ 는 unitary이다.

UCC ansatz를 수식으로 표현하면

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}-\hat{T}^{\dagger}}|\Psi_{ref}\rangle \\ = \left[ c_0 + \sum_{ia} c_i^a (\hat{a}_a^{\dagger} \hat{a}_i - \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_a) + \sum_{ijab} \left( c_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} c_i^a c_j^b \right) (\hat{a}_a^{\dagger} \hat{a}_b^{\dagger} \hat{a}_i \hat{a}_j - \hat{a}_j^{\dagger} \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_b \hat{a}_a) + \dots \right] |\Psi_{ref}\rangle$$

이 식에서 생성과 소멸 연산자는 위에서 본 mapping으로 파울리 연산자로 바꾸어 표현할 수 있고 앞에 있는 계수는 파라미터로 optimizer로 조절하여 시험 파동함수를 얻을 수 있다.

## Optimizer

지금까지 ansatz로 힐버트 공간에서 어떤 파동함수 공간을 탐색할 지를 정했다. 다음은 정한 파동함수의 공간을 탐색하는 방법을 정해야 한다. 어떻게 공간을 탐색하여 최적화하는 과정은 VQE에서 고전적인 컴퓨터로 진행하기에 고전적인 컴퓨터에서의 최적화 알고리즘이다.

## COBYLA (Constrained Optimization By Linear Approximation optimizer)

COBYLA는 목적 함수의 미분값을 알 수 없고 제약 조건이 있는 문제에서 최적화하기 위한 알고리즘이다. COBYLA는 제약 조건을 선형 모델로 근사하고 이를 기반으로 최적화 과정을 거친다.

먼저 신뢰 영역을 설정한다. 이 영역은 최적화 과정에서 이동 범위를 제어한다. 그리고 초기해에서 simplex를 생성하여 선형 모델을 근사한다. 다음으로 선형 모델을 바탕으로 목표 함수를 개선하고 제약 조건을 더 잘 만족하는 새로운 후보해를 얻는다. 이 후보해에서 다시 선형 모델을 근사한다. 만약 후보 해가 목표 함수를 잘 개선하고 제약 조건을 더 잘 만족하면 이 해를 채택하고 신뢰 영역을 확장한다. 만일 아니라면 신뢰 영역을 축소하고 다른 방향으로 시도한다. 이 과정에서 목표 함수의 개선이 미미하거나 신뢰 영역의 크기가 매우 작아지면 알고리즘을 종료한다.

COBYLA는 최적화 과정에서 도함수 정보를 필요로 하지 않기 때문에, 미분 불가능하거나 도함수 계산이 어려운 함수의 최적화에 적합하고 simplex를 사용하기 때문에 노이즈가 있는 목표 함수에도 효과적이다. 하지만 COBYLA는 로컬 최적화 알고리즘이기 때문에 전역 최적값을 찾지 못할 수가 있다.

### SPSA (Simultaneous Perturbation Stochastic Approximation)

SPSA는 여러 미지의 파라미터를 가진 시스템을 최적화하기 위한 알고리즘으로 확률 근사 알고리즘 중의 하나이다. 불확실한 시스템에서 반복적으로 추정 값을 개선하여 최적의 해를 찾는다.

SPSA는 많은 파라미터를 가진 시스템에서 적합하고 전통적인 방법은 각 파라미터에 대해 여러 evaluate가 필요하지만 SPSA는 파라미터의 수와 관계없이 목적함수의 두 가지 측정만 필요하다.

함수  $J(u)$ 를 최적화하여  $J(u)$ 를 최소화하는 최적의 파라미터의 집합  $u^*$ 를 찾는 것이 목적이다.

$$u^* = \operatorname{argmin}_{u \in U} J(u)$$

SPSA는 다음과 같은 반복 과정을 거친다.

$$u_{n+1} = u_n - a_n \hat{g}_n(u_n)$$

where:

- $u_n$  : 현재 파라미터의 추정값
- $\hat{g}_n(u_n)$  :  $u_n$ 에서 목적 함수의 추정된 기울기
- $a_n$  : 단계 크기를 제어하는 양수로 점점 0으로 간다.

SPSA는 파라미터를 임의의 벡터  $\Delta_n$ 을 사용하여 모든 파라미터를 동시에 섭동 시킨다.



각 파라미터  $i$ 에 대한 기울기 추정은 다음과 같은 식으로 계산한다.

$$(\hat{g}_n(u_n))_i = \frac{J(u_n + c_n \Delta_n) - J(u_n - c_n \Delta_n)}{2c_n(\Delta_n)_i}$$

이때 매개변수의 수의 관계없이 반복당 두번의 함수 evaluate만 필요해서 효율적이다.

이때 SPSA의 기울기 추정은 편향적이지 않고 평균적으로 무작위 섭동에도 실제 기울기 방향을 정확하게 반영한다.

또한 수렴을 하기 위한 조건을 만족해야 한다.

반복이 증가함에 따라  $a_n$ 과  $c_n$ 이 감소하고 섭동 벡터  $\Delta_n$ 이 평균이 0인 대칭 분포를 가져야 한다. 이때 주로 라데마허 분포를 선택한다.

### BFGS (memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)

BFGS는 제약 조건이 없는 비선형 최적화 문제를 해결하기 위한 알고리즘으로 뉴턴 방법과 유사하게 곡률 정보를 이용하여 기울기를 사전 조정하여 내려가는 방향을 결정한다. BFGS는 loss function의 헤시안 행렬을 점차 개선하면서 행렬을 근사하고 이 과정이 일반화된 secant 방법을 통한 기울기 evaluate 만으로 수행한다.

BFGS 알고리즘의 중 장점은 곡률 행렬을 업데이트할 때 역행렬 계산이 필요하지 않다는 것이다. 따라서 뉴턴 방법의 계산 복잡도는  $O(n^3)$ 인데 비해, BFGS는  $O(n^2)$ 를 갖는다.

BFGS의 변형으로는 L-BFGS와 BFGS-B가 있는데 L-BFGS는 메모리의 사용량을 제한한 것으로 변수의 수가 매우 많을 때(1000개 이상)에 적합하다. 또한 BFGS-B는 bound constrain에서 변수를 조절하는 것으로 특정 변수의 상한과 하한을 제한하여 변수의 특정 조건을 만족하게 한다. 따라서 L-BFGS는 자유 변수보다 더 정확한 결과를 얻을 수 있다.

### 알고리즘

BFGS의 알고리즘은 초기 추정값  $x_0$ 에서 시작해서 각 단계에서 더 나은 추정값을 구한다. 각 단계에서 탐색 방향  $p_k$ 는 다음과 같은 뉴턴 방정식과 유사한 형태로 결정된다.

$$B_k p_k = -\nabla f(x_k)$$

where:

$B_k$  : 현재 단계에서의 헤시안 행렬의 근사값

$\nabla f(\mathbf{x}_k)$  : 해당 단계에서의 함수의 기울기

위의 식으로 탐색 방향을 정하고 line search를 통해 다음 지점  $\mathbf{x}_{k+1}$ 을 찾는다.

$B_k$ 는 다음과 같은 식으로 업데이트 된다.

$$B_{k+1} = B_k + \frac{\mathbf{y}_k \mathbf{y}_k^T}{\mathbf{y}_k^T \mathbf{s}_k} - \frac{B_k \mathbf{s}_k \mathbf{s}_k^T B_k^T}{\mathbf{s}_k^T B_k \mathbf{s}_k}$$

where:

$$\mathbf{s}_k = \mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k$$

$$\mathbf{y}_k = \nabla f(\mathbf{x}_{k+1}) - \nabla f(\mathbf{x}_k)$$

BFGS는 행렬의 역행렬 계산 없이도 행렬의 근사값을 개선하여 최적의 해를 찾는다.

## measure and expectation value

마지막 과정은 주어진 헤밀토니안과 파동함수를 가지고 양자 컴퓨터에서 에너지를 얻는 과정이다. 위에서 헤밀토니안 과정에서 우리는 현재의 분자 시스템의 헤밀토니안을 second quantization하여 생성, 소멸 연산자로 표현하였고 이를 파울리 연산자로 맵핑하였다. 따라서 헤밀토니안은 파울리 string의 선형결합으로 표현할 수 있었다.

$$\hat{H} = \sum_a c_a \mathcal{P}_a, \quad \mathcal{P}_a = \{X, Y, Z, I\}^{\otimes N}$$

또한 ansatz를 선택하여 파동함수를 얻었다. 어떤 ansatz를 선택했든지 그 ansatz는 Unitary 일 것이고 파라미터로 조절 가능할 것이다. 따라서 이를 표현하면  $U(\theta)|0\rangle$ 로 표현할 수 있다.

이때 파동함수와 헤밀토니안으로 에너지를 측정하면 다음과 같다.

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle 0 | U(\theta) | \hat{H} | U(\theta) | 0 \rangle = \sum_a c_a \langle 0 | U(\theta) | \mathcal{P}_a | U(\theta) | 0 \rangle$$

이때 어떤 상태  $|\Psi\rangle$ 의 기댓값을 X basis로 측정하는 것은 다음과 같이 표현된다.

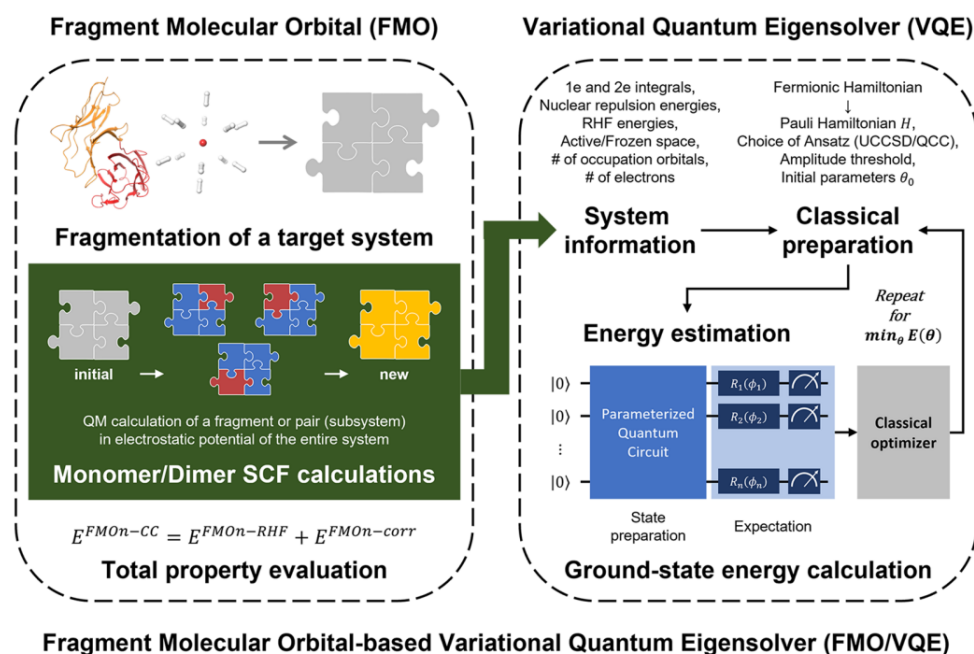
$$\langle \Psi | X | \Psi \rangle$$

따라서  $\langle 0 | U(\theta) | \mathcal{P}_a | U(\theta) | 0 \rangle$ 인 상태는 파동함수를 파울리 스트링의 basis로 측정하여 얻은

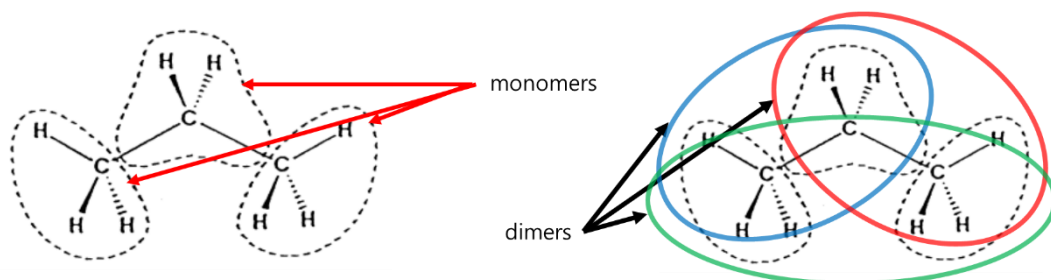
기댓값이다. 이런 기댓값을 모든 파울리 스트링의 basis로 측정하고 계수를 곱해주면 에너지를 얻을 수 있다.

## Fragment Molecular Orbital based VQE (FMO-VQE)

본 실험에서 사용한 분자는 LiCoO<sub>2</sub> 분자로 분자의 전체 오비탈의 개수는 54개로 Jordan-Wigner mapping을 사용했을 때 총 필요한 큐비트의 개수는 54개이다. 하지만 현재 사용할 수 있는 큐비트에는 한계가 있으므로 이를 줄일 방안이 필요하다. 이때 사용할 수 있는 알고리즘이 Fragment Molecular Orbital based VQE이다.



FMO-VQE는 FMO method를 적용한 VQE이다. FMO method는 전체 분자의 시스템을 작은 조각의 시스템으로 나누어서 전체 에너지를 얻는 방법으로 작은 조각의 에너지와 작은 조각의 쌍의 에너지를 얻어 전체 에너지를 근사한다. 이때 작은 조각 하나를 monomer라고 하고 작은 조각의 쌍을 dimer라 한다.



먼저 monomer의 에너지를 얻기 위한 슈뢰딩거 방정식과 해밀토니안은 다음과 같다.

$$\widehat{H}_I \Psi_I = E_I \Psi_I$$

$$\widehat{H}_I = \sum_{i \in I} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{j \neq I}^{N_f} \int dr' \frac{\rho_j(r')}{|r_i - r'|} \right] + \sum_{i \in I} \sum_{i < j \in I} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

해밀토니안에서 1,2,4번째 항은 위에서 봤던 BO 근사가 된 해밀토니안과 같다. 3번째 항은 모노머의 외부의 전자와 핵의 영향으로 받는 퍼텐셜 에너지이다. 이와 마찬가지로 다이머의 슈뢰딩거 방정식과 해밀토니안은 다음과 같다.

$$\widehat{H}_{IJ} \Psi_{IJ} = E_{IJ} \Psi_{IJ}$$

$$\widehat{H}_{IJ} = \sum_{i \in I, J} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{K \neq I, J}^{N_f} \int dr' \frac{\rho_K(r')}{|r_i - r'|} \right] + \sum_{i \in I, J} \sum_{i < j \in I, J} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

각 모든 모노머와 다이머의 해밀토니안을 VQE를 이용하여 ground state energy를 얻으면 다음과 같은 식으로 분자의 전체 에너지를 얻는다.

$$E = \sum_{I > J}^N E_{IJ} - (N - 2) \sum_I^N E_I + \sum_{s > t}^{all\ atoms} \frac{Z_s Z_t}{|r_s - r_t|}$$

where:

$E_I$  : electronic energy of fragment  $I$

$E_{IJ}$  : electronic energy of fragment  $I, J$  pair

$Z_s, Z_t$  : nuclear charge of atom  $s$  and  $t$

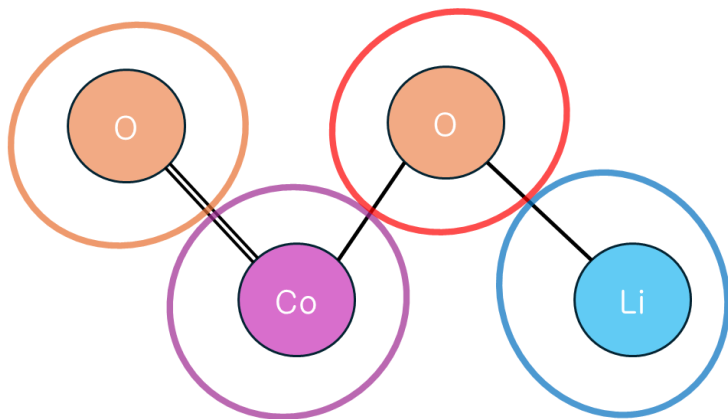
첫번째 항은 모든 다이머의 에너지를 합하는 항이다. 두번째 항은 다이머를 합하는 과정에서 중복해서 계산된 모노머의 에너지를 제거하는 항이다. 마지막은 해밀토니안에서 고려하지 않았던 핵간 repulsion 에너지를 고려하는 항이다.

위의 식으로 전체 에너지를 근사할 수 있다. FMO VQE는 전체 시스템을 작은 조각으로 나누어 계산하기 때문에 계산하는 시스템의 최대 크기를 줄일 수 있고 만약 분자가 매우 큰 경우 작은 조각을 모두 계산하는 cost보다 전체 분자를 계산하는 cost가 더 크기 때문에 경우에 따라 cost를 줄이는 효과를 얻을 수 있다.

## simulation condition

다음은 본 실험에서 FMO-VQE를 적용한 조건이다.

본 실험에서는  $\text{LiCoO}_2$ 의 분자를 각 원자로 나누어서 계산하였다.



이때의 각 모노머와 다이머의 시스템의 오비탈 개수는 다음과 같다.

전체 분자	54	$O - Li (close)$	14
		$O - Li (far)$	14
		$Co - Li$	34
$O$	10	$O - O$	20
$Li$	4	$Co = O$	40
$Co$	30	$Co - O$	40

FMO 방식을 사용하여 최대 사용되는 오비탈 시스템이 54개에서 40개로 줄어든 것을 확인할 수 있다.

본 실험에서 사용한 시스템 분자는  $x=1$ 인  $\text{LiCoO}_2$  분자이며 atomic basis는 cc-pvdz를 사용하였다. 사용한 ansatz는 two Local(HEA), UCCSD를 사용했고 optimizer는 COBYLA와 SPSSA, L-BFGS-B를 사용하였다.

## result

아래의 표는 FMO/VQE를 사용하여 얻은 각 모노머와 다이머의 에너지 중에 가장 낮은 에너지를 얻은 ansatz-optimizer 조합과 그 결과이다.

$[x = 1]$	계산값( $a.u.$ )	최적 조합	오차( $a.u.$ )	오차(%)
<i>O</i>	-74.78751	UCCSD - SPSA	0	0
<i>Li</i>	-7.43241	UCCSD - SPSA	0	0
<i>Co</i>	-1381.35417	UCCSD - L_BFGS_B	0.00455	0.0003
<i>O - Li (close)</i>	-82.25731	UCCSD - L_BFGS_B	0	0
<i>O - Li (far)</i>	-82.22028	UCCSD - L_BFGS_B	0	0
<i>Co - Li</i>	-1388.72975	Two_Local - L_BFGS_B	0.05198	0.00374
<i>O - O</i>	-149.550971	UCCSD - L_BFGS_B	0.00213	0.00142
<i>C = O</i>	-1456.05019	UCCSD - L_BFGS_B	0.03758	0.00258
<i>C - O</i>	-1456.14717	UCCSD - L_BFGS_B	-0.01968	-0.00135

이때 비교 값으로는 Numpy minimum Eigensolver를 사용하였다.

위의 표의 모노머와 다이머의 가장 낮은 에너지를 종합하면 결과는 다음과 같다.

	계산결과 ( $a.u.$ )
FMO/VQE	-1538.03475
Numpy minimum Eigensolver	-1538.22334

Numpy minimum Eigensolver를 기준으로 한 오차와 오차율은 다음과 같다.

오차( $a.u.$ )	오차율(%)
<b>0.18859</b>	<b>0.01226</b>