

서론

- 1) 양자우위
- 2) NISQ
- 3)

양자 물리의 원리를 이용하는 모든 분야에서 결국 해결해야할 문제는 슈뢰딩거 방정식을 해결하는것이다. 하지만, 그 슈뢰딩거 방정식을 푸는것은 기하급수적인 시간이 걸린다는 것이 연구되었다. 그 슈뢰딩거 방정식을 더 잘 풀기위한 방법중 하나로, 양자컴퓨터를 이용한 알고리즘이 제시되었고, Quautum Phase Esitamation 을 통하면 그 슈뢰딩거방정식을 매우 정확하게 풀 수 있음이 밝혀졌다. 이러한 QPE 알고리즘은 현재의 NISQ시대에서는 실행하기 힘든 알고리즘이다. 따라서 Fault Tolerant한 하드웨어의 개발이 필요로 하고 , 이러한 맥락에서 QPE는 양자하드웨어의 발전의 목표가 되었다. 그럼 지금의 하드웨어는 아무 쓸모가 없는것인가 라는 질문으로 부터, 지금의 NISQ의 시대에서도 사용 할 수 있는 알고리즘으로써 VQE가 제시되었다.

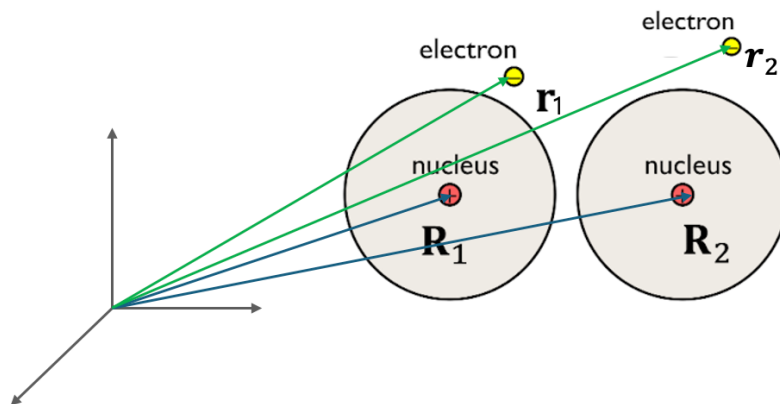
Hamiltonian의 구성

우리가 풀어야 할 문제는 "분자"의 "에너지"를 구하는 문제이다. 즉 분자의 총 에너지의 대응되는 해밀토니안을 구성하고, 그 해밀토니안으로 이루어진 슈뢰딩거 방정식을 해결 하면 된다. 그러기위해, 합리적으로, 우리가 풀 시스템의 해밀토니안을 근사하여, 전자기적인 구조에 대한 Hamiltonian을 구성해보고, 이를 양자컴퓨팅에 인코딩하기 쉬운 형태로 바꿔줄것이다.

미리 말하자면, 우리는 Hamiltonian을 특정 operator를 통해 표현할것이다.

■ Constructing Hamiltonian

우리가 구하고자하는 시스템의 Hamiltonian을 구해보자.



우리가 보고자하는 시스템은 위와 같을것이다.

전자에 대응되는 위치벡터를 r_i , 핵의 위치벡터를 R_i 로 나타내자.(이 절에서는 이후에

도 대문자는 핵과 관련된 물리량, 소문자는 전자와 관련된 물리량을 나타낼것이다.)

기본힘	작용하는 입자	전령입자 (교환입자)	작용범위	크기	작용의 예	
					안정된 계	전형적인 작용
강력	쿼크와 글루온	글루온 (Gluon)	10^{-15}m	1	중입자, 핵	핵작용
전자기력	전하를 띤 입자들	광자 (Photon)	무한대	1/137	원자	화학반응
약력	광자를 제외한 모든 입자	W, Z입자	$<10^{-18}\text{m}$	$\sim 10^{-6}$	없음	베타 붕괴
중력	모든 입자	중력자 (Graviton)	무한대	$\sim 10^{-38}$	태양계	낙하

위 시스템의 입자들은 핵과 전자로, 질량과 전하량을 갖고있기 때문에, 4개의 상호작용을 할것이다. 하지만, 시스템의 Scale은 $\sim 1\text{\AA}$ 단위이므로, 강력과 약력은 무시할 수 있다. 같은 스케일에서, 중력의 크기는 전자기력의 크기에 비해 무시할 수 있을정도로 작기때문에 시스템은 Coulomb 상호작용만을 할것이다.

Coulomb 상호작용은 보존력이므로, 시스템에 외력이 작용하지 않는다면, 시스템의 해밀토니안은 아래와같이 기술 할 수 있다.

$$H = K + V_{coulomb}$$

K : kinetic Energy, $V_{coulomb}$: Coulomb potential Energy

그리고 두 에너지를 표현하는 방법을 잘 알고있다.

$$K = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_r^2)$$

$$V_{coulomb} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

즉 우리가 풀어야 할 슈뢰딩거 방정식은 아래와 같을것이다.

$$H|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle$$

$$\sum_{i,j} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_{r_i}^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} \right] |\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle$$

위의 방정식의 각 에너지변수들을 무차원변수(dimensionless variable) 로 만들기위해,

$$x = \lambda x', \quad y = \lambda y', \quad z = \lambda z'$$

위와같이 무차원의 변수를 도입하면,

$$\sum_{i,j} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2}(\nabla_{r_i}^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda} \frac{1}{r'_{ij}} \right] |\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle$$

여기서 factor들을 정리해볼것이다. λ 를 통해 무차원변수로 정의하였으므로, 그 λ 를 아래의 관계식을 만족하도록 임의로 선택 할 수 있다.

$$\frac{\hbar^2}{m_e\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda} \equiv \epsilon_a$$

$$\rightarrow \lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \text{ (이는 잘 알려져있는 보어 반지름이다.)}$$

이 ϵ_a 값이 소위 Atomic Energy, 혹은 Hartree Energy 의 단위이다.

방정식의 양변을 ϵ_a 로. 나눠주게되면, 아래와같은 식을 얻을 수 있다.

$$\sum_{i,j} \left[-\frac{1}{2} (\nabla_{r_i}^2) - \frac{1}{r'_{ij}} \right] |\psi\rangle = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_a} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

$$\rightarrow \sum_{i,j} \left[-\frac{1}{2} (\nabla_{r_i}^2) - \frac{1}{r'_{ij}} \right] |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

이 형태가 Atomic units 에서의 슈뢰딩거 방정식이다.

Table 2.1 Conversion of atomic units to SI units

Physical quantity	Conversion factor X	Value of X (SI)
Length	a_0	$5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$
Mass	m_e	$9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Charge	e	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
Energy	\mathcal{E}_a	$4.3598 \times 10^{-18} \text{ J}$
Angular momentum	\hbar	$1.0546 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Electric dipole moment	ea_0	$8.4784 \times 10^{-30} \text{ Cm}$
Electric polarizability	$e^2 a_0^2 \mathcal{E}_a^{-1}$	$1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$
Electric field	$\mathcal{E}_a e^{-1} a_0^{-1}$	$5.1423 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$
Wave function	$a_0^{-3/2}$	$2.5978 \times 10^{15} \text{ m}^{-3/2}$

여기서 각 index의 특성에 따라 위에서 정의한 각 입자들의 좌표를 통해 수식으로 적으면 아래와 같다.

$$\mathcal{H} = - \underbrace{\sum_I \frac{\nabla_{R_I}^2}{M_I}}_{(1)} - \underbrace{\sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e}}_{(2)} - \underbrace{\sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|}}_{(3)} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{(4)} + \underbrace{\sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}}_{(5)}$$

i, j : 전자의 index, I, J : 핵의 index

$M_I = I^{th}$ 핵의 질량, $m_i = i^{th}$ 전자의 질량, $Z_I : I^{th}$ 핵의 원자번호

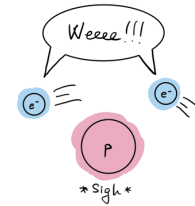
	각 term	대응되는 물리량
(1)	$\sum_I \frac{\nabla_{R_I}^2}{M_I}$	원자핵의 운동에너지 연산자
(2)	$\sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i}$	전자의 운동에너지 연산자
(3)	$\sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{ R_I - r_i }$	핵-전자 쿨롱 퍼텐셜에너지 연산자
(4)	$\sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{ r_i - r_j }$	전자-전자 쿨롱 퍼텐셜에너지 연산자

(5)	$\sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J e^2}{ \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J }$	핵-핵 쿨롱 퍼텐셜에너지 연산자
-----	---	-------------------

즉, 이 문제는 $\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i$ 로 표현되는 $3(n+N)$ 개의 변수에 대한 2차 편미분 방정식에 대응되게 된다. 이는 생각만 해도 풀기 어렵다. 따라서 여기에 적당한 근사를 가하자.

a) Born-Oppenheimer Approximation:

원자의 구성 입자		질량(g)	전하량(C)	질량비	전하비
원자핵	양성자	1.673×10^{-24}	$+1.6 \times 10^{-19}$	1837	+1
	중성자	1.675×10^{-24}	0	1837	0
전자		9.109×10^{-28}	-1.6×10^{-19}	1	-1



원자핵은 일반적으로 전자보다 훨씬 무겁다. 그렇기때문에 핵의 움직임은 전자의 움직임보다 매우 느릴 것을 예상 할 수 있다. 즉, 전자의 관점에서 핵은 “거의” 고정되어 있는 것으로 보일 것이다. 이러한 관점에서, 우리가 보고자 하는 시간 Scale에서 핵의 위치벡터 \mathbf{R}_I 는 고정 되어있는 상수로 취급할 수 있다. 이러한 근사를 Born-Oppenheimer Approximation 이라고 한다. 이 근사를 적용하게 되면, 위의 식에서 \mathbf{R}_I 를 상수로 취급하게 되면, 두가지 항을 무시할 수 있게된다.

1) 핵의 운동에너지 term:

\mathbf{R}_I 가 상수이므로, 이에대한 미분은 0이된다.

$$\rightarrow \sum_I \frac{\nabla_{\mathbf{R}_I}^2}{M_I} = 0$$

2) 핵-핵 Coulumb potential 에너지 term:

\mathbf{R}_I 가 상수이므로

$$\sum_I \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = Constant$$

연산자의 상수는 고유값을 변화시키긴 하지만, 고유상태를 변화시키지는 않는다. 즉, Hamiltonian에서의 상수는 그 시스템의 dynamics에 영향을 주지 않으므로 일단은 무시하고 계산이 끝난 이후 더해도 계산할 수 있다.

따라서 위 시스템에 대한 해밀토니안을 아래와같이 비교적 간결한 형태로 적을 수 있다.

$$\hat{H}_{el} = - \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

이러한 근사된 시스템을 Electronic Structure 이라고한다. 이는 n개의 전자가, N개의 점전하(원자핵들) 이 만드는 전기장속에서의 역학을 나타낸다.

b) anti-sym. Or Pauli Exclusion Principle:

위의 a) 에서 정의한 결국 우리가 풀어야한 전자해밀토니안은 spatial 좌표로만 기술되어 있다. 이 시스템을 정확히 기술하기 위해서는 전자의 "스핀" 에 관련된 내용이 어딘가에 들어가있어야한다. 비 상대론적인 관점에서 업스핀($\alpha(\omega)$), 다운스핀($\beta(\omega)$), 두개로 기술할 수 있다. (여기서 ω 는 잘 모르지만 스핀에 관련된 변수이다.<- 굳이 알 필요가 없음.) 하지만 각 스핀은, 뭐 당연히 스핀을 업과 다운 둘중 하나만 가질 수는 없으니, 직교한다.

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$$

이러한 약속에 따르면, 하나의 전자는, x,y,z, 좌표 뿐만 아니라, 스핀 ω 까지 총 4개의 좌표로 기술할 수 있다. 이러한 4개의 좌표를 하나의 벡터로 X 로 생각하자.

$$X = \{\mathbf{r}, \omega\}$$

그럼 이제 N개 전자로 이루어진 시스템의 파동함수는 아래와같이 모든 전자의 모든 좌표를 통해 표현할 수 있다.

$$\Phi = \Phi(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

해밀토니안에 스핀에 관련된 명시적인 내용이 없으므로, 그와 관련된 내용을 파동함수에 넣어서 시스템이 만족하는 물리적 성질을 적용시킬 수 있다.

여기에 한가지 조건을 더 추가해보자.

전자들은 물론 identical 한 particle이다. 따라서 입자들을 서로 구별할 수 없다. 하지만, 전자의 경우 Fermion 이므로 Anti-sym. 하다. 즉, 입자 두개를 서로 바꿔놓으면, 그 부호가 바뀌게 된다.

$$\Phi(X_1, X_2, \dots, X_n) = -\Phi(X_2, X_1, \dots, X_n)$$

이는 파울리 배타원리와 관련된 general한 기술방법이다.

이러한 anti-sym. 을 만족하는 파동함수의 형태를 가장 쉽게 기술하는 방법중 하나가 Slater det. 를 이용하는 것이다. 일반적으로 이 양자화학 동네에서 사용하는 파동함수는, 물론 더 복잡한 형태를 가지는 경우가 일반적이겠지만, 보통 단일 Slater determinant 를 사용하거나, Slater determinant 들의 선형결합을 통해 파동함수를 표현하게 된다. 그럼 그 시스템 전체의 파동함수를 나타내는 Slater determinant를 알아보기 위해 단일 입자의 파동함수를 먼저 알아보자.

정의하기를,

오비탈 =: 단일 전자의 파동함수

위와같이 정의하게된다.

우리가 다루고싶은것은 "분자"속에있는 전자들을 다루고싶으므로, 우리는 molecular orbital을 다룰것이다.

그 molecular orbital의 구성에는 dV 라는 미소부피 에서의 확률($|\psi_i(\mathbf{r})|^2 dV$)에 대응되는 spatial orbital $\psi_i(\mathbf{r})$ 가 있다.

$\psi_i(\mathbf{r})$ 는 직교정규집합을 이룬다고 가정한다.

$$\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{ij}$$

Spatial orbital ψ_i 가 이루는 집합이 complete 하다고 가정한다면, 어떤 임의의 함수를 ψ_i 의 선형결합으로 표현할 수 있다.

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i$$

그러나 현실적으로, 오비탈의 집합이 complete 하려면 오비탈이 무한개 있어야 하고, 그것은 물리적이지 않다. 따라서 이 유한한 오비탈은 그 공간 전체를 생성하지 못한다. 하지만, 그 유한개의 오비탈이 생성하는 부분공간 내의 모든 함수는 표현할 수 있다.

전자의 오비탈에 대해 기술하려면 spatial 뿐만 아니라 Spin도 고려해주어야한다. Spin이 생성하는 complete한 집합의 basis는 서로 직교하는 업스핀($\alpha(\omega)$), 다운스핀($\beta(\omega)$), 두개의 basis를 통해 기술될 수 있다.

따라서 우리는 spatial 부분과 Spin부분의 함수를 기술하였다. 이제 어떤 전자에 대해서 그 spatial part가 $\psi(r)$ 로 주어졌을때, 그 전자의 파동함수를 아래와같이 기술할 수있다.

$$\phi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \psi(r)\beta(\omega) \end{cases}$$

즉, K개의 전자가 있어서, K개의 spatial orbital $\psi(r)$ 이 주어지면 2K 개의 Spin orbital을 구성할 수 있다.

$$\begin{cases} \phi_{2k-1}(x) = \psi_k(r)\alpha(\omega) \\ \phi_{2k}(x) = \psi_k(r)\beta(\omega) \end{cases}$$

spatial part $\psi(r)$ 가 orthonormal 하다면, 자연스럽게 spin orbital도 직교한다.

c) molecular orbital

■ Hartree Product

분자 시스템 내에서 모든 전자들은 당연히 서로 상호작용할것이다. 그렇게되면, 각 전자들의 단일 파동함수간에 여러 correlation이 있을것이다. 이는 복잡할것이므로, 일단 서로 상호작용하지 않은 시스템을 살펴보자.

이경우 시스템의 해밀토니안은, 각 전자 하나의 term으로 기술된 해밀토니안의 합으로 쓸 수 있다.

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h_i$$

h_i 는 i번째 전자에 대한 해밀토니안이므로, 이 해밀토니안의 고유값은 i번째 전자의 에너지에 해당할 것이다. 그럼 그 고유상태는 뭐냐?

$$\begin{aligned} h_i \Psi &= \epsilon_i \Psi \\ \mathcal{H} \Psi &= \sum_i \epsilon_i \Psi \end{aligned}$$

이러한 식을 만족하는 가장 쉬운 형태는 그냥 아래와같이 분자의 파동함수를 적는것이다.

$$\Psi = \phi_1 \phi_2 \dots \phi_{2k}$$

이러한 형태로 적는것을 Hartree product라고한다.

■ Slater Determinant

상태는 파동함수, 즉 i 번째 오비탈에 해당할 것이다.

$$h_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

하지만,

여전히 이런 꼴은 양자컴퓨터에서 사용할 수 없다. 그래서 식에 장난질을 좀더 해보자. 함수로써 정의된 해밀토니안은, 자연스럽게 연속이다. 하지만 우리는 그 해밀토니안을 이용해 얻은 에너지와 상태가 불연속적이라는(양자화 되어있을 것이라는) 것을 알 수 있다. 그럼, 우리가 굳이 연속된 형태의 해밀토니안을 계속 가지고 갈 필요가 있을까? 상태가 양자화되어있다 라는건 중간중간 비어있는 상태가 있다는 뜻이고, 그럼 그 비어있는 상태에 대응되는 해밀토니안은 무시하고, 가능한 상태에 대응되는 해밀토니안만 가져갈 순 없을 까?? 라는 아이디어에서 해밀토니안을 양자화(quantize) 해볼 것이다.

우선 슈뢰딩거 방정식을 선형대수적인 관점에서 쳐다보면서, 고유치문제, 혹은 대각화 문제로서의 해석을 통해 해밀토니안을 고유상태들을 이용해 표현할 것이다(1st quantization). 그러면 각 고유상태들은 양자화되어있으므로, 해밀토니안을 양자화 할 수 있게 된다. 이후 각 상태가 어떻게 양자화되어있는지를 정의하여 해밀토니안을 표현한다.(2nd quantization)

1) First Quantization

우선 슈뢰딩거 방정식에서 변수 \mathbf{r}_i 에 대해 1차인 항과 2차인 항을 나눠서 써보자.

$$\text{where,} \quad \hat{H}_{el} = \hat{S} + \hat{D} \\ \hat{S} = -\sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}, \quad \hat{D} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

이제 여기서 \hat{S} , \hat{D} 를 고유상태들로 나타내보자.

1) single term

결국 여기서 풀어야 할건 아래의 슈뢰딩거 방정식이다.

$$\hat{S}|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle$$

\hat{S} 라는 operator를 어떤 상태에 가하게되면, 그 고유값은 "에너지"에 해당하는 물리량이다. 즉 고유값이 실수이므로 \hat{S} 라는 operator(혹은, 행렬)은 대칭 실수행렬(Hermitian 행렬)으로 생각할 수 있으므로, 각 고유상태를 첨가하여 만든 행렬 P 와 대각성분이 고유값인 행렬 E 를 통해 아래와같이 Eigenvalue Decomposition의 형태로 나타낼 수 있다.

$$\hat{S} = |\Psi\rangle E \langle\Psi|$$

$$\text{where, } |\Psi\rangle = [\psi_1 \quad \cdots \quad \psi_N], \quad E = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \epsilon_N \end{bmatrix}$$

$\epsilon = i$ 번째고유값, $\psi_i : E_i$ 라는 고유치에 대응되는 고유상태

이를 행렬의 성분표현으로 바꿔주게 되면 아래와같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \hat{S} &= |\Psi\rangle E \langle\Psi| \\ \begin{bmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{1N} & \cdots & S_{NN} \end{bmatrix} &= [\psi_1 \quad \cdots \quad \psi_N] \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \epsilon_N \end{bmatrix} [\psi_1 \quad \cdots \quad \psi_N]^\dagger \\ &= [\psi_1 \quad \cdots \quad \psi_N] \begin{bmatrix} E_{11} & \cdots & E_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ E_{N1} & \cdots & E_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1^\dagger \\ \vdots \\ \psi_N^\dagger \end{bmatrix} \\ &= \left[\left(\sum_{i=1}^N E_{i1} \psi_i \right), \quad \left(\sum_{i=1}^N E_{i2} \psi_i \right), \quad \cdots, \quad \left(\sum_{i=1}^N E_{iN} \psi_i \right) \right] \begin{bmatrix} \psi_1^\dagger \\ \vdots \\ \psi_N^\dagger \end{bmatrix} \\ &= \left(\sum_{i=1}^N E_{i1} \psi_i \right) \psi_1^\dagger + \left(\sum_{i=1}^N E_{i2} \psi_i \right) \psi_2^\dagger + \cdots + \left(\sum_{i=1}^N E_{iN} \psi_i \right) \psi_N^\dagger \\ &= \sum_{j=1}^N \left(\sum_{i=1}^N E_{ij} \psi_i \right) \psi_j^\dagger \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N E_{ij} \psi_i \psi_j^\dagger \\ &= \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N E_{pq} |\psi_p\rangle \langle\psi_q| \\ &\rightarrow S_{pq} = E_{pq} |\psi_p\rangle \langle\psi_q| \end{aligned}$$

2) Double term

2차항도 마찬가지로 통해 Eigenvalue Decomposition을 통해 operator를 나타낼 수 있을것이다.

$$\begin{aligned} \hat{D}|\phi\rangle &= \epsilon|\phi\rangle \\ \hat{D} &= |P'\rangle E \langle P'| \end{aligned}$$

$$\text{where, } |P'\rangle = [\phi_1 \quad \cdots \quad \phi_M], \quad E = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \epsilon_M \end{bmatrix}$$

$\epsilon_i = i$ 번째고유값, $\phi_i : E_i$ 라는 고유치에 대응되는 고유상태

$$\begin{bmatrix} D_{11} & \cdots & D_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{1M} & \cdots & D_{MM} \end{bmatrix} = [\phi_1 \quad \cdots \quad \phi_M] \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \epsilon_N \end{bmatrix} [\phi_1 \quad \cdots \quad \phi_M]^\dagger$$

$$\begin{aligned}
&= [\psi_1 \quad \dots \quad \psi_M] \begin{bmatrix} E_{11} & \dots & E_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ E_{N1} & \dots & E_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1^\dagger \\ \vdots \\ \psi_M^\dagger \end{bmatrix} \\
&= \left[\left(\sum_{i=1}^M E_{i1} \phi_i \right), \quad \left(\sum_{i=1}^M E_{i2} \phi_i \right), \quad \dots, \quad \left(\sum_{i=1}^M E_{iN} \phi_i \right) \right] \begin{bmatrix} \phi_1^\dagger \\ \vdots \\ \phi_M^\dagger \end{bmatrix} \\
&= \sum_{j=1}^M \left(\sum_{i=1}^M E_{ij} \phi_i \right) \phi_j^\dagger \\
&= \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^M E_{ij} \phi_i \phi_j^\dagger
\end{aligned}$$

근데 여기서 생각을 해보게되면, 결국 double term의 고유상태는, Single term의 고유상태 2개의 곱의꼴로 적을 수 있을것이다. (하나의 상태가 하나의 입자의 위치에 대응된다면, 2-body term은 두개의 입자가 필요하기 때문에,) 따라서 이를통해 표현하면 아래와같다.

$$\begin{aligned}
\phi_i &= \psi_p \psi_q, \quad \phi_j^\dagger = \phi_r \phi_s \\
D &= \sum_{p,q=1}^N \sum_{r,s=1}^N E_{pqrs} \psi_p \psi_q \psi_r^\dagger \psi_s^\dagger \\
&= \sum_{p,q,r,s=1}^N E_{pqrs} |\psi_p \psi_q\rangle \langle \psi_r \psi_s| \\
&\rightarrow D_{pqrs} = E_{pqrs} |\psi_p \psi_q\rangle \langle \psi_r \psi_s|
\end{aligned}$$

2) Second Quantization

$$\begin{cases} S_{pq} = E_{pq} |\psi_p\rangle \langle \psi_q| \\ D_{pqrs} = E_{pqrs} |\psi_p \psi_q\rangle \langle \psi_r \psi_s| \end{cases}$$

우리가 하고자했던것은 헤밀토니안을 고유상태로 나타내는것이였다. 고유상태는 양자화 되어있기때문에, 헤밀토니안도 따라서 양자화되게 된다.

이후. 2nd quantization 에서 할것은, 그래서 고유상태의 양자화를 어떻게 나타내냐! 이다. 그러기 위해선 고유상태 ψ_i 가 뭔지 정의해야한다.

systems of identical particles

여러 입자들이 모여서 만드는 System(ex. 분자)의 파동함수는 아래와같이 각 입자들의 좌표에 의존할것이다.

$$\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

여기서, 입자 1과 입자 2의 위치를 서로 바꿔준다고 해보자. 하지만, 그 둘은 결국 identical 한 입자이므로, 두 입자를 발견할 확률은 같을것이다.

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 = |\Psi(x_2, x_1, \dots, x_N)|^2$$

이러한 i 번째 입자와 j 번째 입자를 서로 바꿔주는 연산자 P_{ij} 를 정의하자.

$$P_{ij}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \Psi(x_2, x_1, \dots, x_N) = p\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

여기서 우리는 p 를 $+1$ 과 -1 로 생각할 수 있다. $+1$ 인경우가 입자가 symmetric한 boson 이고, -1 인경우가 입자가 anti-symmetric한 fermion 이라고 할 수 있다.

이러한 symmetry를 이용해서 fermion system의 파동함수를 표현해보자.

가장 간단한 접근은 아래와같이, 단일 입자의 파동함수의 곱으로 나타내는 것이다.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) \dots \phi_N(x_N)$$

위의 접근으로 아래와같은 2-particle 파동함수를 살펴보자.

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, x_2) &= \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) \\ \Psi(x_2, x_1) &= \phi_1(x_2)\phi_2(x_1)\end{aligned}$$

위에서 정의한대로, fermion system의 파동함수는 Antisymmetry가 있다. 따라서

$$P_{12}\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1) = \phi_1(x_2)\phi_2(x_1) = -\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)$$

일반적으로 위의 Antisymmetry를 만족하도록, system의 파동함수를 새롭게 정의하자.

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

이러한 표현을 일반적인 입자의 개수에서 적용하게되면 아래와같이 행렬식의 표현으로 정의할 수 있다.

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

이를 간단한 표현으로 아래와같이 나타내자.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N\rangle$$