

HI-VQE: Handover Iterative Variational Quantum Eigensolver for Efficient Quantum Chemistry Calculations

Aidan Pellow-Jarman Shane McFarthing Doo Hyung Kang Pilsun Yoo
Eyuel E. Elala Rowan Pellow-Jarman Prataphorn Nakliang Jaewan Kim
June-Koo Kevin Rhee

Qunova Computing, Inc.
Daejeon, Republic of Korea

March 18, 2025

1 Introduction

• Ground-State Energy

배터리개발분야, 혹은 신약개발분야, 혹은 반도체분야 등 화학반응을 사용하는 분야에 있어서 분자의 바닥 상태 에너지를 계산하는것은 매우 중요한 일중 하나이다.

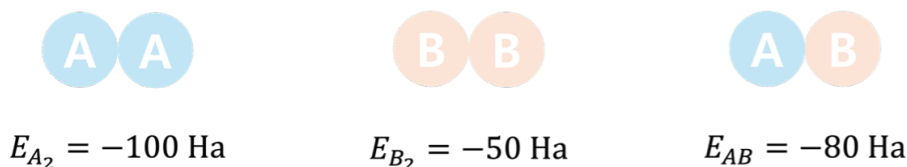


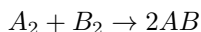
Figure 1: 바닥상태 에너지 예시

위와같이 A_2 분자의 바닥상태 에너지는 -100 Ha, B_2 분자의 바닥상태 에너지는 -50 Ha, AB 분자의 바닥상태 에너지는 -80 Ha 정도인 상황을 보자. 여기서 Ha 는 아래와같은 에너지단위이다:

$$1 \text{ Ha} = m_e R_y^2 \quad \text{where} \quad m_e : \text{mass of Electron}, \quad R_b : \text{Bohr Radius}$$

이런 상황에서, 어떤 진공 박스에 A_2 분자 1 개와 B_2 분자 1 개를 넣었다고 해보자. 여기서, 우리는 일반적으로 시스템은 더 안정화된다는 경향이 있다는 물리적인 직관을 갖고 있다. 즉, 어떤 시스템이 있으면, 그 에너지는 더욱 낮아지려고할것이다.

그런데 여기서, A_2 , B_2 가 각각 단분자로 존재한다고 하면 그 시스템이 갖는 에너지는 -150 Ha 일것이다. 그런데, A 와 B 가 만나서 AB 를 만들면, 하나의 AB 분자가 갖는 에너지는 -80 Ha 가 된다. 따라서 그 시스템이 갖는 에너지는 -160 Ha 일것이고, 에너지가 더 낮아지므로 이렇게 되는것이 더 안정적인 상태이다. 즉, 박스안에 두 A_2 , B_2 분자를 넣었을때 아마 두 분자는 결합하여 2 개의 AB 분자가 될것이다.



더 일반적으로 제약분야와같은 상황을 생각할때, 어떤 약을 투여했을때, 그 약이 어떤 부위에 작용할것인가, 또 붙어서 어떤 반응을 작용할것인가 등의 현상이 가장 중요한 고민사항 일것이다. 이는 물리학자의 시선에서 에

너지의 관점으로 바라보면, 이러한 작용들이 결국 전체 계의 에너지가 낮아지는 방향으로 진행될것임을 알 수 있고, 따라서 바닥상태 에너지의 계산을 통해 이러한 작용들을 이해할 수 있을것이라는 기대를 가질 수 있다.

이러한 논리는 분명 엄밀하지 않다. 단순히 바닥상태 에너지만을 이용해서 화학 반응을 계산할 수 있는것은 아니다. 하지만 그럼에도 바닥상태 에너지가 그 반응에 있어 중요한 물리량 중 하나라는것을 직관적으로는 이해할 수 있을것이다. 더 엄밀하게는, Gibbs 자유에너지를 계산해야하는데, 이 계산에는 바닥상태에너지가 필요하다. 또한 특히 배터리 분야에서 생각한다면, 최근의 배터리 분야의 최대목적은 배터리의 소형화이다. 이는 1) 산업적인 측면에서 배터리의 물리적인 크기를 줄이는것은 경제적인 이점이 있고, 2) 리튬, 혹은 배터리에 사용되는 코발트 등 희토류 원소들은 그 자체로 최근 전쟁의 원인이 될정도로 지구상에 매우 한정적인 재료이다. 그러한 재료를 덜 사용하고 같은 성능을 낸다 라는것은 환경적인 이유에서도 큰 이점이 될 수 있다. 이러한 맥락에서 중요한것이 바로“에너지 밀도”이다. 즉, 부피당, 혹은 리튬이온 하나당 얼마만큼의 에너지를 저장할 수 있는가가 매우 중요한 상황인데, 이 에너지 밀도의 계산에서 화합물들의 바닥상태에너지의 계산이 필요하다.

HIVQE 의 등장배경

지금까지의 이야기를 통해 바닥상태 에너지 계산은 현대산업에 있어서 매우 중요한 계산이라는것을 이해할 수 있었다. 그럼 그 바닥상태 에너지는 어떻게 계산한다는가? 중요한 이야기일것이어서 쉽게 쉬웠으면 좋게 명확하게 이야기하지도 않았을것이다.

1) Analytic Solution

결국 바닥상태 에너지라는것은 그 시스템이 갖는 가장 낮은 에너지일것이고, 이는 분자이므로 이문제의 물리는 양자역학으로밖에 해결할수 없었겠으며, 이러한 시스템의 에너지를 계산하는 문제는 단순하게 아래와같이 슈뢰딩거 방정식을 해결하여 얻을 수 있다.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \longrightarrow \begin{cases} |\Psi\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle \\ E_n = \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle \end{cases}$$

근데 이게 쉽나 하면 절대로 쉽지않다. 일단 해밀토니안에 따라 달라지겠지만, 물리학에서의 에너지는 보통 어떤 위치나 운동량과 같은 Canonical 한 물리량의 제곱에 해당하는 항으로 주어지게 되고, 보통 그렇기 때문에 슈뢰딩거방정식은 비선형 미분방정식이 된다. 분자도 아니고, 원자를 보자. 원자중에서 가장 간단한 원자는 수소원자일것이고 수소원자에서 위에서 파동함수와 에너지를 계산해보면, 아래와같다.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right)$$

$$Y_l^m(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

$$E_n = - \left(\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2}$$

위의 표현에서 n=1 일때를 찾아본다면, 수소원자의 바닥상태와 바닥상태 에너지를 얻을 수 있을것이다. 수리물리학을 잘 공부했다면, 이렇게 표현되는것 자체는 복잡하긴 해도 받아들일 수 있을것이다. 하지만 말하고자 하는 내용은 아주 복잡하다는것이다. 실제로, 이렇게 슈뢰딩거 방정식을 풀어 해를 얻는것이 가능한것은, 수소, 혹은 수소와같이 최외곽 전자가 하나인 원자뿐이다. 거기다 이건 단순히“원자”의 이야기이다. 우리가 결국 풀고자 하는 문제는 분자에 관한 문제이다. 분자에 대해서도 마찬가지로 이러한

해석적인 방법으로는 해결할 수 없다. 그래서 이러한 문제를 해결하기 위해, 물리학자들은 많은 방식을 시도하였고, 그중의 한가지 방식을 소개하겠다. 그 방식이 이후 VQE 에도 사용될것이다.

2) Variational Method

우리가 마주하고 있는 문제는 아래와같은 슈뢰딩거방정식이다.

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

그런데 여기서 $|\Psi\rangle$ 를 구하는 것이 어려워 E 를 구할 수 없었다. 그래서 이렇게 시도를 해보는것이다. $|\Psi\rangle$ 를 우리가 어떤 파라미터를 포함한 형태로 임의로 구성하는것이다. 이때는, 풀고자하는 시스템의 파동함수와 유사한 파동함수를 택할수도 있고, 혹은 임의의 Hilbert 공간의 함수를 표현할 수 있는 complete 한 (현실적으로는 Complete 할것이라고 기대되는) 함수를 이용해서 표현할 수 있다.

어떻게든 함수를 파라미터를 포함한 형태로 표현하게되면,

$$E(\theta) = \langle \Psi(\theta) | \hat{H} | \Psi(\theta) \rangle$$

에너지를 계산할 수 있고, 그 에너지는 파라미터에 대해 Explicit 하게 표현이 된다. 그렇게되면 그 파라미터에 대해서 최적화 하여 우리가 구성한 함수 내에서 표현될 수 있는 가장 낮은 에너지를 계산할 수 있다. 이제 여기서 한가지 논리를 생각해볼 수 있다.

* **그 에너지가 과연 합리적인가? 그렇게 계산하는게 무슨 의미인가?**

이에 대한 논리를 주는 것이 Variational Principle 이다.

Definition: Variation Principle

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_{\text{ground}}$$

즉, 어떻게 상태를 구성하여 기대값을 측정하더라도 그 기대값의 계산결과는 항상 E_{ground} 보다 크다.

proof.

Observable 인 \hat{H} 연산자는 Hermitian 이다. Hermitian 연산자는 언제나 orthonormal 한 basis 를 가진다. 즉, 아래의 고유치 방정식을 만들 수 있고,

$$\hat{H}|e_i\rangle = E_i|e_i\rangle, \quad \langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}$$

그 Hilbert space 에 존재하는 임의의 상태를 basis 를 이용하여 아래와같이 표현할 수 있다.

$$|\Psi_{\text{arbitrary}}\rangle = \sum_i c_i |e_i\rangle \quad (1)$$

그리고 각 고유상태는 정규화 되어있다고 하자.

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

위에서 정의한 임의의 상태를 이용해 해밀토니안의 기대값, 즉 에너지를 계산해보면 아래와같다.

$$\begin{aligned}
E_\Psi &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\
&= \left\langle \sum_i c_i e_i \left| \hat{H} \right| \sum_j c_j e_j \right\rangle \\
&= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle e_i | \hat{H} | e_j \rangle \\
&= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle e_i | E_j e_j \rangle \\
&= \sum_i \sum_j c_i^* c_j E_j \langle e_i | e_j \rangle \\
&= \sum_i c_i^* c_i E_i \\
&= \sum_i |c_i|^2 E_i
\end{aligned} \tag{2}$$

즉,

$$E_\Psi = \sum_i |c_i|^2 E_i$$

임의의 상태는 고유상태에 대한 선형결합으로 표현될것이다. 그리고 그 상태의 에너지를 계산해보게되면, 각 고유상태에 대응되는 에너지와 그 선형계수의 제곱의 가중치합을 갖고 얻을 수 있다.

편의상 인덱스를 아래와같이 주자.

$$E_0 (= E_{\text{ground}}) < E_1 < E_2 < \dots$$

각 에너지는 각 고유상태에 대응되는 에너지이므로, 그럼 바닥상태는 자연스럽게 아래와같이 표현할 수 있을것이다.

$$|\Psi_{\text{ground}}\rangle = c_0 |e_0\rangle = 1 \cdot |e_0\rangle$$

이 내용을 가지고 아래의 식을 쳐다보자.

$$|\Psi_{\text{arbitrary}}\rangle = \sum_i c_i |e_i\rangle$$

$$E_\Psi = \sum_i |c_i|^2 E_i$$

바닥상태인 상태는” 유일 (unique)” 하게 아래의 조건을 만족한다.

$$c_0 = 1, \quad c_1 = 0, \quad c_2 = 0, \quad \dots, \quad c_i = 0 \quad (i \neq 0)$$

0 이 아닌 인덱스에 대한 에너지가 아래와같이 약속했으므로,

$$E_0 (= E_{\text{ground}}) < E_1 < E_2 < \dots$$

따라서 그 외의 조건에서 일반적인 상태에 대한 에너지는 바닥상태에너지보다 크게된다.

$$E_{\Psi} = \sum_i |c_i|^2 E_i \geq E_0$$

즉, Variational Method 를 통해 계산된 에너지는 바닥상태 에너지를 Lower Bound 로 가지게 된다. 즉, Variational Method 를 통해 계산된 에너지를 계속해서 에너지가 낮아지는 방향으로 최적화를 진행하게 되면, 결국 다다르게 되는 에너지는 특정 basis 에서 해밀토니안이 가질 수 있는 Ground-state energy 가 되게 된다.

이러한 Variational Method 에대한 간단한 예제가 있고 이것에 대해 이해해보자.

Variational Method 예제 (Quantum Harmonic Oscillator)

Quantum Harmonic Oscillator 시스템에서의 해밀토니안은 아래와 같다.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

사실 이거 풀수 있긴한데, 풀 줄 모른다고 해보자. 그럼 우리의 논리대로라면, 그 모르는 파동함수를 우리가 잘 아는 어떤 함수의 꼴로 구성해야할것이다. 이” 잘 아는” 함수로 Gaussian 을 사용해 보자.

$$\psi(x) = A e^{-bx^2}$$

이때 A 는 정규화 조건을 통해 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} 1 &= |\psi(x)|^2 \\ &= |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} A e^{-2bx^2} dx \\ &= |A|^2 \sqrt{\frac{\pi}{2b}} \\ &\rightarrow A = \left(\frac{2b}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \end{aligned}$$

그럼이제 파동함수는 아래와같이 쓸 수 있다.

$$\psi(b, x) = \left(\frac{2b}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-bx^2}$$

그리고 이 상태에서 앞선 논리대로 임의의 파동함수 (양자상태) 에 대해서 기댓값을 측정하여, 에너지를 파라미터 b 에 대해 Explicit 하게 표현해보자.

$$\begin{aligned} E(b) &= \langle H \rangle \\ &= \langle T \rangle + \langle V \rangle \\ &= \langle \psi | T | \psi \rangle + \langle \psi | V | \psi \rangle \\ &= \frac{\hbar^2 b}{2m} + \frac{m \omega^2}{8b} \end{aligned}$$

이제 저 파동함수를 통해 기술되는 에너지의 최솟값을 얻기위해 b 에 대해 미분하자 (최적화 과정).

$$\begin{aligned}\frac{d}{db}E &= \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8b^2} \\ \implies b_0 &= \frac{m\omega}{2\hbar}\end{aligned}$$

따라서 최적화된 파라미터를 에너지에 대입하면, 우리의 시험 파동함수 (Ansatz) 를 통해 기술되는 에너지의 최솟값을 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned}E(b_0) &= \frac{1}{2}\hbar\omega \\ \text{cf, } E_{Analytic} &= \frac{1}{2}\hbar\omega\end{aligned}$$

이경우는 우리가 파동함수의 형태를 ”우연히” 잘 잡아서 Exact 한 해와 같은 형태로 기술된다. 이때, 저 함수의 형태를 어떤식으로 잡던지 저 값보다 작은 값은 얻을 수 없다 (due to Variational Principle) 다른 시스템에서도 이처럼, 파동함수를 잘 기술하면 바닥상태 에너지에 가까운 에너지를 얻을 수있다. 이런식으로 에너지를 계산하는것이 Variational Method 이다.

자 그런데, 일반적으로, 파동함수를 단순히 Gaussian 하나만으로 만들지는 않을것이다. 예를들어 N 개의 함수의 선형결합이라고 해보자. 그러면, 이방식으로 문제를 진행하려면 결국 $\langle H \rangle$ 를 계산해야한다. 그리고 이때 총 적분해야할 항은 N^2 개가 되게된다. 우리가 결국 풀고자하는 분자의 시스템에서의 해밀토니안은 쿨롱퍼텐셜항에 의해 $\frac{1}{r}$ 항이 생기게되고, 당연히 적분구간은 0∞ 이다. 이때 저 0 이라는 구간때문에, 에너지가 발산해버리게되어서, 일반적으로는 적분이 안되고 수학적인 트릭들을 사용해야하는데, 이때 이러한 적분이 코스트가 크다. 또, 일반적으로 저 N 개를 택할때 몇억, 몇십억개의 basis 를 사용하게되어 실질적으로 계산이 어렵다. 따라서 이를 해결하기 위해 저 적분계산을 좀 쉽게 할수있는 방법이 없을까? 에대한 맥락에서 저 적분계산을 양자컴퓨터에서 돌려보자 라는 아이디어를 적용한 방식이 바로 VQE(Variational Quantum Eigensolver) 이다.

3) VQE(Variational Quantum Eigensolver)

이 섹션만 해도 하고싶은, 해야할 이야기가 산더미처럼 있지만, 이 노트에서 정리하고싶은 내용이 VQE 는 아니기때문에 여기는 간단한 스토리정도만 요약해보겠다.([1] 참고.) 2) Variational Method 에서 3)VQE 로 넘어가는 과정에서, 그럼 우리가 해야할것은 결국 $\langle \psi | H | \psi \rangle$ 를 파라미터화된 형태로 구성하고, 양자컴퓨터에서 계산하는 방법을 찾는것이다. 이과정을 크게 파트별로 i) hamiltonian 의 구성, ii) Ansatz 의 구성, iii) $\langle \psi | H | \psi \rangle$ 의 계산 의 순서로 이해해보자.

i) H (hamiltonian)

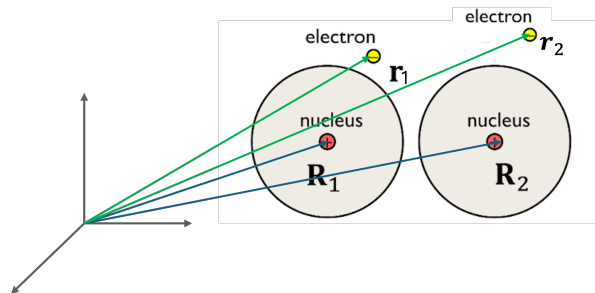


Figure 2: 원자에서의 좌표 모식도

그림 2 와 같은 시스템을 보자. 여기서 고려 할 수 있는 해밀토니안의 항은 아래와 같다.

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

그리고 각 항을 표현하면 아래와같이 표현된다.

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I,i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

우선 여기에 a) Born-Oppenheimer 근사를 적용한다.

Definition: Born-oppenheimer Approximation

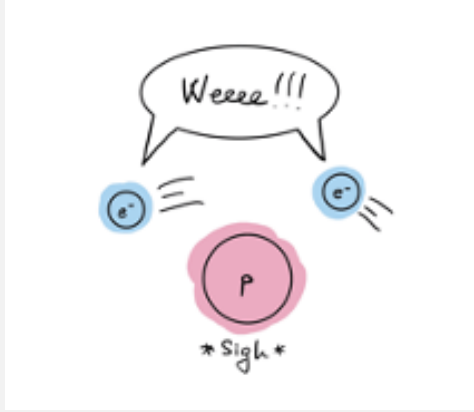


Figure: BO approximation diagram

핵의 움직임이 전자에 비해 충분히 느려 핵의 움직임을 무시할 수 있다.

→ \mathbf{R}_I : Constant

→ $\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = 0$

→ $\sum_{I,J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$: Constant

(고유치 문제에서 상수는 고유벡터에 영향을 주지 않으므로 무시 하고 나중에 고려)

이러한 근사방식은 분자계산에서 매우 합리적으로 받아들여지고 있고 이러한 근사를 적용하게되면 해밀토니안은 아래와 같이 적을 수 있다.

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_I \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \text{Const.} \xrightarrow{\text{neglect! (in now)}}$$

이 표현을 무차원변수로 만들어 주기 위해 b) atomic units 으로 표현하자.

$$\text{Let. } r = \lambda r', \quad R = \lambda R'$$

여기서 λ 를 Bohr Radius 로 잡게되면,

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} (= \text{Bohr Radius})$$

해밀토니안을 아래와같이 정리할 수있다.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \nabla_{r'_i}^2 - \sum_I \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_I|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} \frac{1}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|} \\ &= \left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2} \right) \left[-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r'_i}^2 - \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \end{aligned}$$

이러한 해밀토니안으로 구성되는 슈뢰딩거방정식을 생각해보면 아래와같고.

$$\begin{aligned}\hat{H}|\psi\rangle &= \left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2}\right) \left[-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] |\psi\rangle \\ &= E|\psi\rangle\end{aligned}$$

따라서 상수항을 에너지항으로 넘기면 아래와같이 정리할 수있다.

$$\left[-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] |\psi\rangle = \left(\frac{16\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2}{m_e e^4} \right) E |\psi\rangle$$

여기서 우변의 저 새로운 에너지를 단위 (or Atomic Unit) 에너지 라고 한다.

$$\left(\frac{16\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2}{m_e e^4} \right) E[J] = E[Hartree]$$

$\left(\frac{16\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2}{m_e e^4} \right)$ 는 계산해보면 $1/E$ 의 차원을 가지므로 우변 또한 무차원 변수로 표현되게 된다.

여기에 우리가 풀 시스템이 전자 (Fermion) 로 구성되어있고, 그 시스템이 오비탈에 의해 양자화 되어있다는 사실에 착안하여, 생성/소멸 연산자를 정의하여 아래와같이 Second Quantized 된 형태로 표현할 수있다.

$$\hat{H} = \sum_{p,q} h_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} h_{pqrs} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_r \hat{a}_s$$

그리고 여기에 각 생성/소멸 연산자를 파울리 연산자로 표현하는 Mapping(Jordan-Wigner, parity,...) 을 사용하여 아래와같이 파울리 연산자 (정확히는 파울리 스트링) 의 형태로 표현할 수 있다.

$$\hat{H} = \sum_a \omega_a P_a, \quad \text{where} \quad P_a = \hat{p}_0 \otimes \hat{p}_1 \otimes \cdots \otimes \hat{p}_N, \quad \hat{p}_i \in \{I, X, Y, Z\}$$

긴 과정을 거쳤지만, 결국 우리가 한것은 r 이라는 변수로 표현되었던 해밀토니안을, 파울리 연산자를 통해 표현하였고, 이 해밀토니안이 이후 계산에서 사용될것이다.

ii) Ansatz

결국 여기서 해야할것은, 파라미터를 통해 표현된 양자상태 특히 VQE 에서는 양자회로를 만들어야한다. 그러기위해 생각할수 있는 두가지의 방법이 있을것이다.

첫째는, 정말로 양자컴퓨터에서 임의의 양자상태를 만드는것이다. 따라서 이는 Hardware-Efficient 한 방법일것이다.

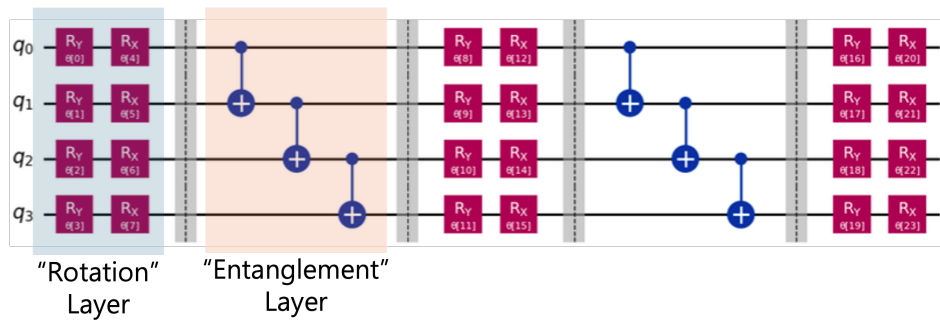


Figure 3: twolocal Circuit

임의의 single qubit 의 양자상태는 두개의 Rotation Gate 를 통해 만들 수 있다는점에 착안하여, 두개의 Rotation Gate 로 이루어진 Rotation Layer 와 Multi qubits 시스템이 갖는 특징인 Entanglement 를 CNOT 게이트로 구성된 Entanglement Layer 를 번갈아여 구성하여 임의의 양자상태를 Rotation Gate 의 각도를 파라미터로하여 표현하도록 하는 Ansatz 이다. 이러한 Ansatz 를 twolocal 혹은 Efficient SU2 라고 한다.

둘째로는 문제에 조금더 특화된 Ansatz 가 있을것이다. 기존의 양자화학계산인 FCI 에서의 계산 방법에 착안하여 분자가 가질 수 있는 여러 Configuration 들에 대응되는 Slater Determinant 를 basis 로 양자상태를 표현한다. 이때 각 Configuration 은 어떤 기준상태로부터의 Excitation 으로 기술 될 수 있으며, 따라서 각 Configuration 은 생성/소멸 연산자로 표현될 수 있다. 이렇게 문제에 맞는 헤밀토니안을 구성하고, 이를 파울리 게이트로써 Mapping 하게되면, 헤밀토니안에 잘 맞는 Ansatz 를 구성할 수있으며, 이러한 형태의 Ansatz 를 UCCSD Ansatz 라고 한다.

iii) 에너지 계산

우리가 계산해야할 것은, $\langle \psi | H | \psi \rangle$ 이고, ii, iii 과정을 통해 임의의 파라미터화 된 양자상태 (Ansatz) 와 헤밀토니안을 구성하였다. 우리가 가진 헤밀토니안의 형태는 $\hat{H} = \sum_a \omega_a P_a$ 와 같고, 따라서 식을 아래와같이 정리 할 수있다.

$$\begin{aligned}\langle \psi | H | \psi \rangle &= \langle \psi | \sum_a \omega_a P_a | \psi \rangle \\ &= \sum_a \omega_a \langle \psi | P_a | \psi \rangle\end{aligned}$$

여기서 하나의 P_a 에 대해서는 양자회로의 Projective Measurement 를 통해 그 기댓값을 계산하는것이 가능하다. 따라서, Classical Optimizer 를 통해서 계산된 값이 작아지도록 최적화 하면, 그 계산된 에너지가 VQE 를 통해 계산된 에너지가 되고, 그 결과가 바닥상태에너지와 가까울 것이다.

$$E_{VQE} = \min_{\theta} E(\theta) = \min_{\theta} \sum_a \omega_a \langle \psi(\theta) | P_a | \psi(\theta) \rangle$$

이런식으로 계산이 되는것이 VQE 알고리즘이다. 정말로 기존의 Variational Method 에서 기댓값 계산 (에너지 계산) 부분만 양자컴퓨터로 바꿔치기 한 이야기 이다. 이때, 각 양자컴퓨터에서 필요한 큐비트 수는 시스템의 스핀오비탈수와 같고, 따라서 QPE 에 비해 필요한 큐비트가 적어 지금의 NISQ 시대에서도 효과적으로 사용할 수 있을것이라고 기대받고있고 많은 연구가 이루어지고있다. 하지만 현재 이 방식에도 보완할 점이 있다. 우선, 에너지의 계산이 최적화과정에 의존한다는점이다. 최적화가 제대로 되지 않으면 (실제로 제대로 잘 되지 않는다.) 에너지가 실제 이론값과 많은 차이를 보인다. 그리고, 위의 계산과정에서 보이는것처럼, 파울리스트링의 개수만큼 회로의 측정이 필요하다. 이는 시스템이 커질때마다 크게 증가하게된다.

	H_2	LiH	H_2O	Co-O(single)	Co=O(Double)	LiCoO2((6,6),12)
# of Pauli string	15	631	1086	1545	2869	15017

이러한 특성들은 VQE 를 실제 분자들에 적용하기 힘들게 만들기 때문에, 이를 해결하기위한 방법들이 연구가 되고있다. 지금부터 소개할 HI-VQE 도 마찬가지로 이를 해결하기 위한 방법으로써 제시되었다.

2 Method

HIVQE 는 양자화학 계산중 하나인 SCI 로 부터 아이디어를 얻은 알고리즘이며, 이 SCI 는 FCI 의 단점을 보완하기위해 제안된 알고리즘이다. 따라서 HIVQE 를 이해하기 위해서는 FCI 등, 기존의 양자화학 계산은 어떻게 진행되는지 이해해야 수월할것이다. 따라서 그러한 내용을 먼저 다뤄보자.

2.1 How to Express $|\psi\rangle$?

FCI 던 VQE 던 뭐든 계산하고자 하는것은 $\langle\psi|H|\psi\rangle$ 이다. 이것을 얼마나 정확히, 그리고 효율적으로 계산할 수있는가가 여러 알고리즘들의 목적이 될것이다. 그리고 여기서 hamiltonian H 는 이미 알려져 있으니, 계산을 위해서는 우리가 보고자 하는 분자의 파동함수를 어떻게 기술하는지 알아야할것이다. 우리는 양자역학에서 배웠듯이, " 원자" 에 대해서는 n, l, m 등의 양자수들로 표현되는 오비탈들의 결합으로 표현된다는것을 알고 있다. 이러한 오비탈의 경우는 이해가 되온바가 있기때문에, 원자에 대해서는 파동함수를 표현할 수 있다. 하지만 분자의 경우는 그렇지 않다. 여러 원자가 모여 분자를 형성하며 각 원자들의 오비탈이 섞여서 원자와는 다른 구조를 이루게 되고, 따라서 이는 우리가 이해하기 힘들다. 그래서 분자의 파동함수를 어떻게 표현할것인가? 에 대한 논의를 이 섹션에서 정리해볼것이다. 이 논리의 흐름은 N 차원 공간 S 에서 N 개의 직교벡터 $\{b_i\}$ 를 찾으면, 그 벡터집합 $\{b_i\}$ 은 공간 S 의 직교 basis 가 됨을 이용해서, 분자 파동함수가 있을 공간을 잘 정의하고, basis 를 잘 찾는 과정이 될것이다.

2.1.1 Fermionic System

우리는 지금 분자를 다루고 있고, hamiltonian 의 형태를 보면 알 수있듯이, 전자의 좌표, 성질 등에 의존하는 시스템을 다루고있다. 이 전자들은 어떤 대칭성을 갖고있으며, 이 대칭성은 우리가 파동함수를 다루는데에 있어서 중요한 열쇠가 될것이다.

전자는, Identical particle 이다. 그리고, 이러한 Identical 한 입자가 갖는 성질은 이름 그대로 모든 입자들이 모두 똑같아서 구별 불가능 (indistinguishable) 하다는 것이다. 그렇다는것은, 두개의 Identical 한 입자가 있을때, 그 두개의 입자의 위치를 맞바꾸더라도, 우리가 보는 현상은 똑같아야 한다는것이다. 이를 조금더 수식적으로 이해해보자. i, j 번째 입자의 위치를 맞바꾸는 연산자인 \mathbb{P}_{ij} 연산자를 생각해보며 아래의 시스템을 보자.

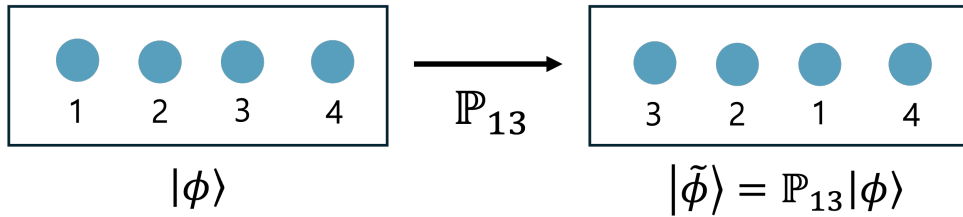


Figure 4: System of Identical Particles

$|\tilde{\phi}\rangle$ 와 $|\phi\rangle$ 는 Identical particle 이므로 물리적으로 같은 현상을 기술해야한다. 즉, 같은 확률분포를 가져야 한다. 따라서 아래와같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned}\mathbb{P}_{ij}|\phi\rangle &= |\tilde{\phi}\rangle \\ &= \lambda|\phi\rangle, \quad (\lambda \in \mathbb{C})\end{aligned}$$

즉, λ 는 $|\phi\rangle$ 의 basis 에서 \mathbb{P}_{ij} 의 고유값이 된다.

여기서 $|\tilde{\phi}\rangle$ 에 대해서 같은 인덱스의 \mathbb{P}_{ij} 연산자를 가한다면, Identical particle 의 정의에 의해 $|\phi\rangle$ 와 같아

야한다.

$$\mathbb{P}_{13}|\tilde{\phi}\rangle = |\phi\rangle$$

즉, 아래와같이 정리할 수 있고,

$$\mathbb{P}_{13}^2|\phi\rangle = |\phi\rangle$$

여기에 위의 \mathbb{P}_{ij} 의 고유값에 대한 표현을 대입하면 아래와같이 정리할 수있다.

$$\lambda^2|\phi\rangle = |\phi\rangle$$

$$\longrightarrow \lambda^2 = 1$$

$$\longrightarrow \lambda = \pm 1$$

정리해보면, Identical particle 로 이루어진 시스템에 대해서 두 입자의 위치를 서로 교환하는것은 실제 물리적인 현상은 완전히 같지만, 그 파동함수의 위상은 달라질 수 있고, 그때의 위상이 +1 인 경우와 -1 인 경우가 있다. 이때 이 위상이 +1 인 입자를 Boson 이라고하고, -1 인 입자를 Fermion 이라고 한다.

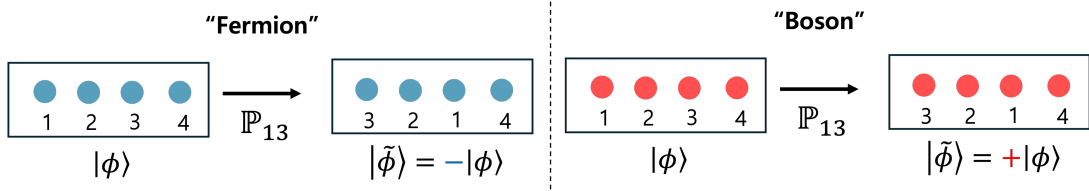


Figure 5: Bosons and Fermions

우리가 다루는 시스템은 전자로 이루어져 있다고했고, 전자는 대표적인 Fermion 이다. 즉, 우리가 구성해야 할 파동함수는 전자에대한 정보 (위치, 스핀,...) 들로 기술이 될텐데, 여기서 두 입자의 index 를 바꾸는것에 대해서 시스템은 반대칭성을 가져야 한다는것을 알 수 있다.

$$\Psi_{fermion}(\dots, r_i, \dots, r_j, \dots) = -\Psi_{fermion}(\dots, r_j, \dots, r_i, \dots)$$

2.1.2 Slater Determinant

이제 우리가 다룰것은 구체적으로 분자의 파동함수를 기술하고자 하는것이다. 그래서 어떤 형태일지 좀 구성을 해보자. N-전자 파동함수에 대해서는 아래와같이 쓸 수 있다.

$$\Psi = \Psi(r_1, \dots, r_i, \dots, r_N)$$

아래한 다변수함수를 다룰때, 물리학자들이 많이 하는접근은 모든 변수가 서로 독립인 상황을 보는것이다. 물리적인상황으로는 각 전자들의 상호작용을 무시한다면, 아래와같이 적을 수 있다. (이러한 꼴로 표현하는것을 Product 라고한다.)

$$\Psi(r_1, \dots, r_i, \dots, r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_N)$$

그런데 이러한 표현은 임의의 ϕ_i 에 대해 입자들에 교환에 대해서 대칭이나 반대칭성을 부여하지 않는다. 따라서 이러한 형태는 Identical particle 시스템을 다루기에는 적합하지 않다. 임의의 ϕ_i 에 대해서도 대칭성을 부여하기 위해서는 아래와같이 표현할 수 있다.

i) $N = 2$

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) + \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)], \quad (\text{bosonic System})$$

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)], \quad (\text{Fermionic System})$$

ii) $N = 3$

$$\begin{aligned} \Psi(r_1, r_2, r_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} & [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\phi_3(r_3) + \phi_1(r_1)\phi_2(r_3)\phi_3(r_2) \\ & + \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)\phi_3(r_3) + \phi_1(r_2)\phi_2(r_3)\phi_3(r_1) \\ & + \phi_1(r_3)\phi_2(r_1)\phi_3(r_2) + \phi_1(r_3)\phi_2(r_2)\phi_3(r_1)] \quad (\text{bosonic System}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi(r_1, r_2, r_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} & [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\phi_3(r_3) - \phi_1(r_1)\phi_2(r_3)\phi_3(r_2) \\ & - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)\phi_3(r_3) + \phi_1(r_2)\phi_2(r_3)\phi_3(r_1) \\ & + \phi_1(r_3)\phi_2(r_1)\phi_3(r_2) - \phi_1(r_3)\phi_2(r_2)\phi_3(r_1)] \quad (\text{Fermionic System}) \end{aligned}$$

우리가 볼것은 Fermionic System 이지만, 저 특성을 확인하기 위해 bosonic System 도 같이 적었다. Fermionic System 의 파동함수에는 저렇게 -부호가 생기고, 이는 두 입자의 교환에 의해 생기는 위상이며, 이는 r 에 붙어있는 인덱스들의 순열/역순열의 부호와 같다. 반대로 Boson 에서는 입자교환에서 위상이 생기지 않기때문에, 모든 부호가 + 이다. 이러한 표현에서 N 개 전자 (Fermion) 에 대한 임의의 표현을 적어보면 아래와같다.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{pmatrix}$$

(Cf. Boson 에서는 Det 대신 perm 를 통해 기술할 수 있다.)

이렇게 행렬식의 꼴로 적으면, 시스템이 갖는 대칭성을 잘 부여할 수 있다는것을 이해했다. 이러한 꼴이 이제 Slater Determinant 로 이어질것이다. Slater Determinant 를 구성하기 위해서는 지금까지는 임의의 함수로 부여한 저 ϕ 라는 친구가 어떤 꼴인지를 잘 정의하면 된다. ϕ_i 라는 의미는 지금까지 i 번째 전자를 기술하기 위한 함수였다. 즉, i 번째 전자가 어떤 확률분포를 갖는지에 대한 정보, 즉 i 번째 전자의 파동함수에 대한 정보가 포함되어있어야한다. 이러한 맥락에서 우리가 다루는 시스템은 지금까지는” 원자” 이고, 그 원자에서 어떤 전자들이 특정한 확률분포를 가지는것을 기술하기에 논리적으로 합당한것은 바로” 오비탈” 이다. 그래서 지금부터는 저 둘의 인덱스를 따로 부여하자.

$$\phi_a(r_i)$$

이제부터는 이렇게 쓰고, 이는 i 번째 전자가 a 오비탈을 점유한 상황을 나타낸다. 이거를 기반으로 아까 그 행렬식꼴을 다시쓴다면 아래와같다.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1) & \phi_b(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_M(\mathbf{r}_1) \\ \phi_a(\mathbf{r}_2) & \phi_b(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_M(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_a(\mathbf{r}_N) & \phi_b(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_M(\mathbf{r}_N) \end{pmatrix}$$

여기서, a, b, c 는 반드시 연속이지 않아도 된다. 이거에대한 이야기는 조금더 뒤에 다루겠지만, M 개의 오비탈이 있고, N 개의 전자가 있다고할때, 일반적으로 M 이 N 보다 크다. 그래서 그 오비탈들에게 1,2,3 이렇게 index 를 준다고 했을때, 분명 전자가 점유되지 않은 오비탈도 존재하게되고, 그 빈 오비탈은 고려되지 않기때

문이다.

이제 마지막 논리 이다. 그럼 저 오비탈이라고 한 ϕ 가 우리가 흔히 아는 1s, 2s, 2p 뭐 그런 오비탈들이냐? 하면 반은 맞고 반은 틀리다. 그렇게 파동함수를 기술하게되면, 예를들어 전자가 두개인 시스템을 다시 돌아가 보자.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2)$$

라고했는데, 여기서 r_i 라고하는것은 엄밀하게는 스핀까지 포함해야한다. 따라서 아래와같이 쓸 수 있다.

$$r_i = x_i s_i$$

x_i : Spatial coordinate of i-th Electron

$$s_i : \text{Spin coordinate of i-th Electron} \in \left\{ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}$$

따라서

$$\begin{aligned} \Psi(r_1, r_2) &= \Psi(x_1, s_1, x_2, s_2) \\ &= \psi(x_1, x_2) \chi(s_1, s_2) \end{aligned}$$

와 같이 써지게 되고, 앞선 행렬식에서 ϕ 를 흔히 아는 오비탈로 택하면, 이는 공간 Part 만을 다루는것이므로, 아래와같이 기술된다.

$$\Psi(x_1, s_1, x_2, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) - \phi_1(r_2) \phi_2(r_1)] \chi(s_1, s_2)$$

이때, $\frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) - \phi_1(r_2) \phi_2(r_1)]$ 파트는 앞서 정의하기를 언제 Anti-Symmetry 하도록 구성을 하였나. 따라서 전체 파동함수가 Anti-Symmetry 이려면 $\chi(s_1, s_2)$ 이 파트는 Symmetry 여야만 한다. 하지만, $\chi(s_1, s_2)$ 는 두개의 스핀의 덧셈이므로, 두전자의 스핀좌표가 같다면 스핀의 덧셈규칙에 의해 Singlet 상태또한 하나의 스핀상태가 되게 된다. 여기서 Singlet 상태는 두 스핀의 교환에 대해서 Anti-Symmetry 하므로, 이 경우에는 전체 파동함수 (공간 + 스핀) 이 입자의 교환에 대해 대칭인 함수가 된다. 따라서, 이렇게 기술하는 것은, 올바르게 시스템의 반대칭성을 기술할 수 없게된다. 그래서 ϕ 는 아래와같이 Spatial-part 와 Spin-part 를 모두 기술하는 소위 스핀오비탈로써 택하게 된다.

$$\phi_a(r_i) = \psi(x_i) \chi(s_i)$$

이렇게 기술하게되면, 행렬식으로 표현된 파동함수가 전체 시스템을 기술하는 파동함수가 되어, spin 과는 상관 없이 시스템의 반대칭성을 만족할 수 있다.

이렇게 각 전자의 spin-orbital 파동함수를 이용하여, Anti-Symmetry 를 만족하기 위해 행렬식의 꼴로 전체 시스템의 파동함수를 적은 꼴을 “Slater Determinant” 라고 한다. 이 Determinant 가 시스템이 만족해야할 성질들을 만족하는지 Check 해보자.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1) & \phi_b(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_M(\mathbf{r}_1) \\ \phi_a(\mathbf{r}_2) & \phi_b(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_M(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_a(\mathbf{r}_N) & \phi_b(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_M(\mathbf{r}_N) \end{pmatrix}$$

i) Anti-Symmetry

두 입자의 교환은 행렬식의 관점에서 r 의 인덱스를 서로 맞바꾸는 것이고, 이는 행렬식에서 두개의 행을

바꾸는것과 같다. 그리고, 선형대수의 지식을 써먹어보면, 행렬식에서 두 행을 맞바꾸는것은 전체 행렬식에 - 부호를 붙히게 된다.

ii) Pauli exclusive Principle

파울리의 배타원리는, 한 오비탈에 같은 스핀전자가 두개 점유하는 경우는 물리적으로 옳지 않다 라는 내용이다. 이거를 우리의 상황에 맞게 조금 언어를 바꿔보면, 한 스핀오비탈을 두개의 전자가 점유하는 것은 물리적으로 옳지 않다. 라고 해석하면 된다. 한 스핀오비탈을 두개의 전자가 점유하는것? 이건 ϕ 에 달려있는 index 가 같은열이 있다는 소리이다. 그리고 마찬가지로 선형대수의 지식을 끌어오면, 두 열이 같으면, 행렬식은 0 이된다. 즉, 파울리의 배타원리를 위배하도록 파동함수를 작성하면, 자동으로 파동함수는 0 이된다.

이제 이러한 Slater Determinant 를 일일이 적을 수 없으니 아래와같이 표현한다.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1) & \phi_b(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_M(\mathbf{r}_1) \\ \phi_a(\mathbf{r}_2) & \phi_b(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_M(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_a(\mathbf{r}_N) & \phi_b(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_M(\mathbf{r}_N) \end{pmatrix}$$

$$\equiv |\phi_a \phi_b \dots \phi_M\rangle$$

즉, 각 전자들이 점유한 오비탈을 통해 Determinant 를 표현할 수 있다.

2.1.3 Occupation number Representation

Slater Determinant 의 표현을 지금은 “어떤 전자가” 어떤 오비탈을 점유했는가를 통해 표현하고 있는데, 사실 모든 전자는 Identical 하므로, 이를 “어떤 오비탈”이 전자가 점유 되었나 안되었나 만을 표기하면 될 것이라는 맥락에서 이렇게 표현을 바꿔보자는 것이다. 이렇게 하면, 이전의 표현 $|\phi_a \phi_b \dots \phi_M\rangle$ 에서는 두 ϕ 를 바꾸는것이, 결국 전자 두개를 교환하는것 이므로, 상태 자체에서 Anti Symmetry 를 갖게된다. 하지만 미리 스포를 하자면, 이후의 설명에서는 모든 전자를 정말로 Identical 하게 보아, 상태에서는 전자의 교환이 정의 될 수 없고, 이러한 교환을 operator 로써 표현하여, 이 operator 에 Anti Symmetry 를 부여하여 시스템을 다루게 될것이다. 이후 헤밀토니안도 이 basis 에 맞춰 생성/소멸 연산자를 정의하여 헤밀토니안을 그 연산자를 통해 표현할것이다. 이러한 과정을 Second Quantization 이라고 한다.

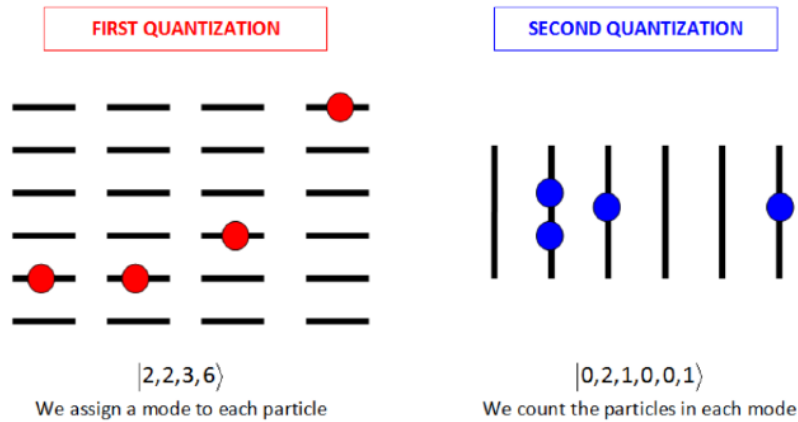


Figure 6: Second Quantization diagram

그러기 위하여 아래와같이 number operator 를 정의하자.

$$\hat{n}_i : \text{number operator}$$

여기서의 인덱스 i 는 오비탈에 대응되는 인덱스 이다. 이 연산자의 형태는 이후 설명할것이고, 지금은 저 연산자의 역할을 이해해보자. 이 연산자의 역할은 어떤 Slater Determinant 에 가해졌을때 i 오비탈에 전자가 점유되었나 점유되지 않았나를 고윳값으로 반환한다. 즉, 아래와같이 표현된다.

$$\hat{n}_i|\Phi\rangle = n_i|\Phi\rangle, \quad n_i \in \{0, 1\}$$

그러면, 임의의 Slater Determinant 를 number operator 의 고윳값을 통해 표현하면, 그 표현안에 전자에 대한 index 를 없앨 수 있다. 이부분은 구체적인 예시가 있는것이 이해하기 편할것 같아서 아래와같은 상황을 생각해보자.

오비탈은 총 4 개 이고, 각 index 는 순서로 a,b,c,d 라고 하자.

그리고 전자는 2 개이고, a 오비탈과 c 오비탈을 점유하고 있다고 해보자.

그렇다면, 기존의 Notation 으로는 아래와같이 표기할 수 있다.

$$|\Phi\rangle = |\phi_a\phi_c\rangle$$

이러한 $|\Phi\rangle$ 에 대해서 이제 앞서 말했던것처럼 오비탈을 기준으로 표현하기 위해서, number operator \hat{n}_i 의 고윳값을 생각해보자. \hat{n}_i 의 i 는 오비탈에 대한 index 이므로, $i \in \{a, b, c, d\}$ 일것이다. 이때 전자가 점유되어 있는 오비탈에 대해서는 \hat{n}_i 의 고윳값이 1 일것이고, 전자가 점유되어있지 않은 오비탈에 대해서는 \hat{n}_i 의 고윳값이 0 일것이다. 즉,

$$\begin{aligned} \hat{n}_a|\phi_a\phi_c\rangle &= 1|\phi_a\phi_c\rangle, & \hat{n}_b|\phi_a\phi_c\rangle &= 0 \\ \hat{n}_c|\phi_a\phi_c\rangle &= 1|\phi_a\phi_c\rangle, & \hat{n}_d|\phi_a\phi_c\rangle &= 0 \end{aligned}$$

그래서 이를 아래와같이 표현할 수 있다.

$$|\Phi\rangle = |\phi_a\phi_c\rangle = |1010\rangle$$

오른쪽과 같이 표현하는것을 Occupation number Representation 이라고하고, 이러한 표현은 이후 Second Quantized hamiltonian 과 계산할때 좀더 간편하게 계산할 수 있다. 자 그러면, 이런 의문이 들 수 있다. $|1010\rangle$ 이 표현은 이제 더이상 Anti Symmetric 하지 않은것인가? 왜냐면 이제 저기서는 전자를 교환한다는 아이디어를 적용할 수가 없는 표현이기 때문이다. 이 의문을 해결하기 위해서는 number operator 의 형태를 살펴보는것이 좋을것 같다.

$$\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$$

이는 잘 아는 생성/소멸 연산자를 통해 기술되어있다. 이를 잠깐 Review 해보자면 아래와같이 Occupation number Representation 으로 표현된 오비탈에 대해 아래와같은 연산을 수행한다.

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger|0\rangle &= |1\rangle_i, & \hat{a}_i^\dagger|1\rangle_i &= 0 \\ \hat{a}_i|0\rangle_i &= 0, & \hat{a}_i|1\rangle_i &= |0\rangle_i \end{aligned}$$

생성연산자는 전자가 점유되어있지 않은 오비탈에 대해 전자를 생성하고, 이미 전자가 점유된 오비탈에 생성 연산자를 가하면 0 이된다. 반대로, 소멸연산자는 전자가 점유되어있는 오비탈에 대해 전자를 없애고, 이미 점유되어있지 않은 오비탈에 소멸연산자를 가하면 0 이된다. 그렇다면, 이제 어떤 Slater Determinant 를 생성

연산자를 통해 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} |\Phi\rangle &= |1010\rangle = \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_c^\dagger |0000\rangle \\ &= \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_c^\dagger | \rangle \end{aligned}$$

$|0000\rangle$ 는 전자가 하나도 없는 Vacuum State 로 $| \rangle$ 와같이 표기할 수 있다. 여기까지는 납득이 될텐데. 문제가 있다.

$$\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_c^\dagger | \rangle \quad =? \quad \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_a^\dagger | \rangle$$

양 쪽의 표현 모두 a,c 오비탈에 전자를 생성하기때문에 $|1010\rangle$ 과 같은 상태를 만들것이다. 그럼 저 두 표현이 같은가? 하면 그렇지 않다. 왜냐면 저 생성연산자는 아래와같은 Anti-commute relation 을 만족한다. (소멸 연산자가 만족하는 관계식 또한 적었다.)

$$\begin{aligned} \{\hat{a}_p^\dagger, \hat{a}_q^\dagger\} &= 0 \\ \{\hat{a}_p, \hat{a}_q\} &= 0 \\ \{\hat{a}_p^\dagger, \hat{a}_q\} &= \delta_{pq} \end{aligned}$$

즉, 아래와같다.

$$\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_c^\dagger | \rangle = -\hat{a}_c^\dagger \hat{a}_a^\dagger | \rangle$$

그렇다. 원래 System 이 가지고 있던 저 Anti-Symmetry 를 저 연산자를 통해 표현한것이다. 그래서 하나의 순서를 기준으로 부호를 정의하자. 이는 결국 다른 Slater Determinant 들간에도 parity 를 유지하기 때문에, 임의로 잡아도 되지만, 가장 왼쪽부터 앞의 오비탈 index 가 되도록 정렬하자. 이러한 Anti-Symmetry 에 인 해 생성/소멸 연산자가 가할때는 어떤 Parity 가 생기게 된다. 예를들어 $|1010\rangle$ 여기에 b 오비탈에 생성을 가 하는경우와 d 오비탈에 생성을 가하는 경우를 살펴보자.

i) b 오비탈에 생성

$$\begin{aligned} |\tilde{\Phi}\rangle &= \hat{a}_b^\dagger |1010\rangle \\ &= \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_c^\dagger | \rangle \end{aligned}$$

그런데 우리는 여기서 두가지를 고려해야한다. 우선, 옳은 Parity 를 부여하기 위해서, 연산자들의 Index 를 오름차순으로 배열해야한다. 그리고, 연산자의 순서를 바꿀때에는 Anti-Commute Relation 을 고려 해야한다. 이를 만족시키기 위해서는 첫번째인 \hat{a}_b^\dagger 와 두번째에 있는 \hat{a}_a^\dagger 의 위치를 바꿔주어야 할것이다. 그리고 한번의 위치교환에서는 -1 의 부호가 생긴다 따라서 아래와같이 정리된다.

$$\begin{aligned} |\tilde{\Phi}\rangle &= \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_c^\dagger | \rangle \\ &= -\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_c^\dagger | \rangle \\ &= -|1110\rangle \end{aligned}$$

즉, -1 의 부호가 생기면서 전자가 생성된다.

ii) d 오비탈에 생성

$$\begin{aligned} |\tilde{\Phi}\rangle &= \hat{a}_d^\dagger |1010\rangle \\ &= \hat{a}_d^\dagger \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_c^\dagger | \rangle \end{aligned}$$

i) 에서와 마찬가지로 정리를 해보자.

$$\begin{aligned} |\tilde{\Phi}\rangle &= \hat{a}_d^\dagger \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_c^\dagger | \rangle \\ &= -\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_d^\dagger \hat{a}_c^\dagger | \rangle \\ &= \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_d^\dagger | \rangle \\ &= |1011\rangle \end{aligned}$$

이 경우에는 두번의 교환이 일어나 -부호가 사라져 + 부호가 되게 된다.

이를 일반적으로 표현하면 총 전자는 N 개이고, 총 스핀오비탈은 M 개가 있고, index 는 a,b,...,M 순서로 있다고 할때, 임의의 i 번째 오비탈에 연산자를 가하는 상황을, 생성/소멸 연산자의 Anti-commute relation 을 고려하면 아래와같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger |n_1 n_2, \dots, 0_i, \dots, n_M\rangle &= p_i |n_1 n_2, \dots, 1_i, \dots, n_M\rangle \\ \hat{a}_i^\dagger |n_1 n_2, \dots, 1_i, \dots, n_M\rangle &= 0 \\ \hat{a}_i |n_1 n_2, \dots, 1_i, \dots, n_M\rangle &= p_i |n_1 n_2, \dots, 0_i, \dots, n_M\rangle \\ \hat{a}_i |n_1 n_2, \dots, 0_i, \dots, n_M\rangle &= 0 \end{aligned}$$

교환에 의해 생기는 Parity 를 p_i 라고 할때. 이는 아래와같이 정의된다.

$$p_i = (-1)^{\sum_{j=a}^i n_j}$$

$n = j$ 를 가지고 Parity 를 세는 이유는, 상태를 연산자로서 표현할때, $n_j = 1$ 일때만, j 번째 오비탈의 점유 상태가 생성연산자로 표현될것이다. 그리고, 우리가 실제 연산을 가할 i 번째 오비탈에 대한 생성연산자를 오른쪽순으로 배열하려면, i 번째 전에있는 생성연산자들과 교환을 총 $\sum_{j=a}^i n_j$ 해야하므로, 이와같은 Parity 가 생긴다.

이처럼, 작용하는 orbital 에 따라 부호가 만들어 질 수 있다. 따라서 이러한 상황도 생각해 볼 수 있다. $|1011\rangle$ 로 바꾸는 상황을 생각할때 ii) 경우 처럼 만들수도 있지만, $|1001\rangle$ 에 대해 c 오비탈에대한 생성연산자를 가하더라도 $|1011\rangle$ 상태가 만들어지겠지만, $|1001\rangle$ 를 표현하기 위한 맨 앞의 a 오비탈에 대응되는 생성연산자와 가해줄 c 오비탈에 대응되는 생성연산자와의 교환에 의해 -1 의 부호가 생겨 이경우는 $-|1011\rangle$ 이 되게 된다. 즉, 이렇게 생성/소멸 연산자를 다룰때에는 부호를 고려해주어야 한다는것을 주의해야한다.

그럼 이제 number operator 에 대해서 엄밀하게 이야기 해볼 수 있고, 그 정의는 아래와 같다.

$$\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$$

이제 왜 이 형태가 왜 number operator 의 역할을 수행하는지 느낌이 올것이다. 연산자는 오른쪽에 있는게 먼저 작용하니, 우선 i 오비탈에 소멸연산자를 가한다. 이때, Slater Determinant 의 i 번째 오비탈이 전자가 점유되어있지 않다면, 그상태는 0 이될것이고, 이는 i 번째 오비탈이 비어있는 경우이므로, number operator 을

가했을때 0 이 된다는것은 합리적이다. 만약, Slater Determinant 의 i 번째 오비탈이 전자가 점유되어있다면, i 번째 오비탈은 1 상태 일것이고 이 상태를 0 으로 바꾼다. 이때도 마찬가지로 앞서 얘기한 Parity 가 생길것이다.

$$\begin{aligned}\hat{n}_i|n_1n_2,\dots,1_i,\dots,n_M\rangle &= \hat{a}_i^\dagger\hat{a}_i|n_1n_2,\dots,1_i,\dots,n_M\rangle \\ &= \hat{a}_i^\dagger p_i|n_1n_2,\dots,0_i,\dots,n_M\rangle\end{aligned}$$

p_i 는 Scalar 이므로 앞으로 뺄 수있고, i 번째 오비탈에 다시 생성연산자가 걸리므로 아래와같이 정리된다.

$$\begin{aligned}\hat{n}_i|n_1n_2,\dots,1_i,\dots,n_M\rangle &= p_i\hat{a}_i^\dagger|n_1n_2,\dots,0_i,\dots,n_M\rangle \\ &= (p_i)^2|n_1n_2,\dots,1_i,\dots,n_M\rangle \\ &= (1)|n_1n_2,\dots,1_i,\dots,n_M\rangle\end{aligned}$$

즉, $n_i = 1$ 일때, 다시말해 i 번째 오비탈이 점유해있을때만 고윳값이 1 이되고, 그렇지 않은경우 0 이된다.

$$\hat{n}_i|\Phi\rangle = |\Phi\rangle, \quad (\text{i-th orbital : occupied})$$

$$\hat{n}_i|\Phi\rangle = 0, \quad (\text{i-th orbital : unoccupied})$$

그리고, 이러한 연산은 정확히 i 번째 오비탈의 점유상태를 확인하고자했던 number operator 의 목적에 부합한다.

2.1.4 Construct Molecular Wave Function

자 이제 거의 다 왔다. 다시 우리가 하고자했던것을 되돌아보면 전체 시스템에 대해서 $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ 를 계산하고자 했던것이였고, 여기서 $|\Psi\rangle$ 를 기술하기위해 지금까지 여러 논리들을 이어왔었다. 잠시 Notation 을 정리하고 가자.

$|\Psi\rangle$: 전체 시스템 (분자) 의 파동함수

$|\Phi\rangle$: Slater Determinant

이제 분자의 시스템에 대해서 다뤄보자. 간단하게 H2 의 시스템부터 가보자.

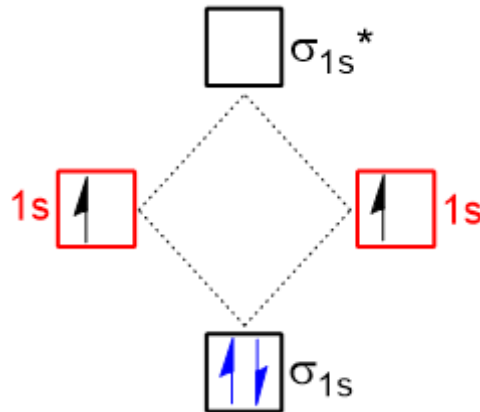


Figure 7: H2 Molecular orbital diagram

위의 그림이 잘 알려져있는 H2 의 분자에서 오비탈이 어떤식으로 생성되는지를 보여주는 모식도 이다. 빨간색으로 표시된것이 결합 전의 두개의 H 원자에 대한 오비탈의 모식도이다. 두 원자가 1s 오비탈을 각각 가지고 있을거고, 각 오비탈에는 전자 1 개를 가지고 있다. 그 두 원자가 결합하여 분자를 형성하며, 두개의 1s 오비탈은 파울리의 배타원리에 의해 같은 에너지를 가질 수 없으므로 Split 된다. 좀더 디테일하게는, 전자들의 스핀상태에 의해 에너지가 Split 되며, σ_{1s} 로 표시된 결합 오비탈이 Singlet 을 나타내며, σ_{1s}^* 로 표시된 반결합 오비탈이 Triplet 을 나타내게 된다. 그래서 반결합성 오비탈이 에너지가 더 높으므로, 그림에도 더 높게 그려져있다. 이런식으로 가게될거라는건 정성적으로 이해하지만, 사실 σ_{1s} 의 함수의 형태가 어떤식인지는 알 수 없다. 그래서 시스템의 파동함수를 $\sigma_{1s}, \sigma_{1s}^*$ 를 통해서 기술 할 수 없고, 다른방식을 통해 기술해야하며, 그 방식이 바로 Slater Determinant 를 이용하는것이다.

가장 단순한 접근은 Slater Determinant 자체를 분자의 파동함수로서 사용하는것이다. 하지만 하나의 시스템에서 Slater Determinant 은 하나가 아니다. 시스템이 M 개의 스핀오비탈과 N 개의 전자를 갖고있다면, M 개의 오비탈중 전자가 점유된 N 개를 택하는 경우의수인 $\binom{M}{N}$ 개의 Slater Determinant 가 생기게 된다. 여기서 M 개의 오비탈중 N 개의 전자가 점유된 하나의 그 상황을 Configuration 이라고 하고, 그에 대응되는 Slater Determinant 를 앞서 정의한대로 쓸 수 있다. 여기서 각 Slater Determinant 는 각 원자의 Spatial Part 에 대응될 1s 오비탈의 파동함수와 Spin Part 에 대응될 Y_m^l 으로 그 형태를 적을 수 있고, 따라서 각 Determinant 에 대해 $\langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle$ 를 계산 할 수 있다. 모든 Slater Determinant 중, $\langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle$ 값이 가장 작은 상태가 우리가 보고자 하는 바닥상태에 가장 가까운 상태일것이므로, 그 상태를 분자의 파동함수로 사용할 수도 있고, 이러한 계산방법을 Hartree-Fock 계산 이라고 한다. 하지만 이런 Hartree-Fock (HF) 계산은 정말 단순히 두개의 원자 오비탈만을 가지고 기술하는것이므로, 정확하지는 않다. 그래서 이러한 HF 계산보다 조금더 정밀한 계산을 필요로하고, 그러한 계산을 post-HF 계산이라고한다. 이후 다루게될 모든 양자계산들은 이러한 Slater Determinant 를 이용한 post-HF 계산이다. 그래서 이러한 Slater Determinant 를 가지고 전체 분자의 파동함수를 어떻게 기술할것인가? 가 관건인데, 여기에는 두가지 논리가 있다. 둘다 논리적으로 틀리지는 않지만, 두번째의 경우가 조금더 엄밀하다는 느낌이 있다.

i) Linear Algebra Ver.

ii) Exterior Algebra Ver.

N 개의 전자로 이루어진 시스템에 대해서, 각 전자의 정보 (위치, 스핀,...) 들의 좌표로 기술되는 함수로 구성되는 Hilbert Space \mathcal{H}_N 이 있을것이고, 우리가 다루는 파동함수는 그러한 \mathcal{H}_N 에서 기술될것이다. 그리고 \mathcal{H}_N 은 전자 한개에 대한 Hilbert space \mathcal{H}_1 의 N 번의 텐서곱으로 표현될것이다.

$$\mathcal{H}_N = (\mathcal{H}_1)^{\otimes N}$$

여기서,

$$\mathcal{H}_1 = L^2(\mathbb{R}^3 \times \{\uparrow, \downarrow\})$$

$L^2(\{b\}) : \{b\}$ 를 basis 로 구성된 공간에서 제곱적분 가능한 함수의 공간

\mathbb{R}^3 : 전자 하나의 위치를 기술하기 위한 basis 집합

$\{\uparrow, \downarrow\}$: 전자 하나의 스핀을 기술하기 위한 basis 집합

그리고 이러한 $L^2(\mathbb{R}^3 \times \{\uparrow, \downarrow\})$ 공간은 Spin orbital 로 구성된 집합이 Span 한다 라는것이 알려져있다. (이부분 아직 모르겠음., Sturm-Liouville 정리..?) 무한하면 Complete 하다 인데, 무한개가 있을 수 있나? Virtual 을 생각하는건가?? 일단 넘어가자. 아무튼 아래와 같이 정리 할 수 있고

$$\mathcal{H}_1^{(M)} := \text{span}\{\varphi_1, \dots, \varphi_M\} \subset \mathcal{H}_1$$

따라서 전체 시스템의 Hilbert space 는 아래와같이 쓸 수 있다

$$\mathcal{H}_N^{(M)} := \left(\mathcal{H}_1^{(M)} \right)^{\otimes N}$$

하지만 이러한 표현은 Fermion 의 Anti-Symmetry 가 고려되지 않은 공간이다. 이러한 Anti-Symmetry 를 만족하는 어떤 subspace \mathcal{H}_N^{anti} 에 우리가 구성하고자 하는 파동함수가 있을것이다.

$$|\Psi\rangle \in \mathcal{H}_N^{anti} \subset \mathcal{H}_N$$

이러한 \mathcal{H}_N^{anti} 를 수학적으로 아래와같이 구성할 수 있다.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_N^{anti} &= \bigwedge^N \mathcal{H}_1 \\ &= \mathcal{H}_1 \wedge \mathcal{H}_1 \wedge \cdots \wedge \mathcal{H}_1 \end{aligned}$$

여기서,

$$\mathcal{A} := \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in S_N} (-1)^{\text{sgn}(\pi)} \hat{P}_\pi$$

2.2 FCI(Full Configuration Interaction)

FCI 에 관한 이야기를 다뤄보자. 그중에 FCI 는 모든 계산방법중 $\langle \psi | H | \psi \rangle$ 를 가장 “정확히” 계산하기 위한 계산방법이다. 이 계산방식은 다른 양자화학 계산들의 기준값이 된다. (그니까 FCI 와 비교했을때 이만큼의 차이가 난다. 이런식으로) 그러한 FCI 의 계산방법에 대해 이해해보자. 해밀토니안은 이미 Spin-orbital basis 로 Second Quantization 의 형태로 구성되어 있다. 따라서 계산방법 (알고리즘) 의 정확도는, 상태를 얼마나 정확히 표현할것인가에 따르게된다. 어떤 상태를 표현할 때 해당 상태가 있는 공간의 모든 basis 의 선형결합을 통해 표현하는것이 가장 정확하다. 그리고, 앞의 내용을 통해 Anti-Symmetric Hilbert Space 는 Slater Determinant 집합이 span 한다는것을 이해했다. 따라서, 분자의 파동함수는 다음과 같이 모든 Slater Determinant 를 basis 로 표현하는것이 가장 정확한 표현이다.

$$|\Psi\rangle = \sum_I c_I |\Phi_I\rangle$$

그리고 분자의 에너지계산에 이러한 모든 basis 를 사용하여 표현된 파동함수를 사용하여 하는 계산이 바로 FCI 이다.

자그럼 여기서 basis 의 갯수? 혹은 저 함수가 표현되는 공간? 에 관한 이야기를 잠깐 하고 실제 에너지 계산방법으로 넘어가보자.

2.2.1 Symmetric Space

일단 이름이 썩 마음에 들지는 않지만, 이 논문에서 사용한 용어가”Symmetric Space” 이니 그대로 따라가보자. 일단 Slater Determinant 를 Occupation number 표현으로 아래와같이 Binary String 으로 표현된다는 것은 앞선 섹션에서 이야기하였다. (N : 전자수, M : spin orbital 수)

$$\Phi_i = |n_1 n_2, \dots n_M\rangle, \quad n_i \in \{0, 1\}$$

$$\sum_{i=0}^M n_i = N$$

이때, H₂ 분자에서의 FCI 계산을 보자. H₂ 분자는 총 스핀오비탈 4 개, 전자 2 개인 시스템이다. 따라서 비트스트링은 총 4 개의 길이 일텐데, 그럼 이 계산에서 아래와같이 0000 ~ 1111 까지 모든 비트스트링에 대응되는 Slater Determinant 를 고려해야할까?

2.3 SCI

2.4 HIVQE