

1 Achtergrond

In de kwantumchemie hebben we als doel de N elektronen in een systeem (bijvoorbeeld een molecuul) te beschrijven. Als bouwstenen voor deze beschrijving gebruiken we *orbitalen* $|\chi_p\rangle$, $p \in [K]$ met $K \geq N$. Dit zijn de toestanden waarin enkele elektronen zich kunnen bevinden. De gehele toestand van alle elektronen die afzonderlijk de orbitalen $|\chi_{p_1}\rangle, \dots, |\chi_{p_N}\rangle$ bezetten, wordt volgens de wetten der kwantummechanica niet beschreven door het eenvoudige tensorproduct $|\chi_{p_1}\rangle \otimes \dots \otimes |\chi_{p_N}\rangle$, maar door het volledig geantisymmetriseerde product,

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} (-1)^{P(\pi)} \pi\{|\chi_{p_1}\rangle \otimes \dots \otimes |\chi_{p_N}\rangle\} \quad (1)$$

waarbij π een permutatie is van de N elektronen en $P(\pi)$ de pariteit van de permutatie aanduidt. Als gevolg hiervan geldt dat $|\Psi\rangle = 0$ als $|\chi_{p_i}\rangle = |\chi_{p_j}\rangle$ voor minstens een paar i, j . Met andere woorden: twee elektronen in hetzelfde systeem kunnen zich niet in dezelfde orbitaal bevinden (dit is het *Pauli-uitsluitingsprincipe*). Een geantisymmetriseerd product zoals in vgl. ?? noteren we als $|\chi_{p_1}\chi_{p_2} \dots \chi_{p_N}\rangle$. Merk op dat $|\dots \chi_p \dots \chi_q \dots\rangle = -|\dots \chi_q \dots \chi_p \dots\rangle$ voor elke p, q .

In deze formulering is het nuttig om de zogeten *vernietigingsoperatoren* a_p , en hun hermites geconjugeerden, de *creatie-operatoren* a_p^\dagger , te definiëren. De creatie-operator a_p^\dagger creëert, wanneer deze op een N -elektrontoestand $|\Psi\rangle$ werkt, een nieuw elektron in $|\Psi\rangle$ dat de orbitaal $|\chi_p\rangle$ bezet:

$$a_p^\dagger |\chi_q \chi_r \dots\rangle = |\chi_p \chi_q \chi_r \dots\rangle$$

als $|\chi_p\rangle$ al bezet wordt in $|\Psi\rangle$, is de resulterende toestand 0:

$$a_p^\dagger |\chi_q \chi_r \dots \chi_p \dots\rangle = 0$$

De vernietigingsoperator a_p doet het omgekeerde, en haalt een elektron dat de orbitaal $|\chi_p\rangle$ bezet weg als deze de meest linker orbitaal in $|\Psi\rangle$ is:

$$a_p |\chi_p \chi_q \chi_r \dots\rangle = |\chi_q \chi_r \dots\rangle$$

Als de orbitaal $|\chi_p\rangle$ niet aan de linkerkant staat, moeten we deze verplaatsen door hem herhaaldelijk, tegen een minteken, te verwisselen met de linkerbuur. Anders gezegd:

$$a_p |\chi_q \chi_r \dots \chi_p \dots\rangle = \Gamma^p |\chi_q \chi_r \dots\rangle$$

waarbij $\Gamma^p = 1$ als $|\chi_p\rangle$ op een oneven plek (beginnend bij 1) bezet staat, en $\Gamma^p = -1$ bij een even plek. Als $|\chi_p\rangle$ niet bezet wordt in $|\Psi\rangle$, dan geldt $a_p|\Psi\rangle = 0$.

Ten gevolge hiervan gelden de volgende anticommutatierelaties:

$$\{a_p, a_q\} = \{a_p^\dagger, a_q^\dagger\} = 0; \quad \{a_p^\dagger, a_q\} = \delta_{pq}$$

2 Probleemstelling

We beschouwen een elektronstructuurhamiltoniaan in een orthogonale basis (d.w.z. $\langle \chi_p | \chi_q \rangle = \delta_{pq}$),

$$H = \underbrace{\sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q}_{O_1} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{pqrs} g_{pqrs} a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q}_{O_2}$$

waarbij h_{pq} en g_{pqrs} respectievelijk de een- en twee-elektronintegralen (van te voren klassiek berekende waarden) zijn.

Nu kunnen we schrijven

$$a_p^\dagger a_q = \frac{1}{N-1} \sum_t a_p^\dagger a_t^\dagger a_t a_q$$

en als we definiëren

$$k_{pqrs} := \frac{1}{2} \left(\frac{h_{pq}\delta_{rs} + \delta_{pq}h_{rs}}{N-1} \right)$$

dan hebben we

$$\begin{aligned} O_1 &= \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q = \sum_{pqt} \frac{1}{N-1} h_{pq} a_p^\dagger a_t^\dagger a_t a_q = \sum_{pqrs} \frac{1}{N-1} h_{pq} \delta_{rs} a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q \\ &= \sum_{pqrs} k_{pqrs} a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q. \end{aligned}$$

Definieer nu de tensor

$$G_{pqrs} := k_{pqrs} + \frac{1}{2} g_{pqrs}$$

en zie dat

$$H = \sum_{pqrs} G_{pqrs} a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q;$$

de een- en twee-elektrontermen zijn nu in een enkel object samengebracht.

Welnu, aangezien $G_{pqrs} = G_{qpsr}^*$ (dit volgt uit de definitie van h_{pq} en g_{pqrs} , die we nu achterwege laten), is de matrix

$$F_{(pr)(qs)} := G_{pqrs}$$

hermites, wanneer we de indices pr en qs samen nemen. We kunnen nu een eigendecompositie nemen: $F = U\Lambda U^\dagger$, of in indices uitgeschreven,

$$F_{(pr)(qs)} = \sum_{tu} \lambda_{(tu)} U_{(pr)}^{(tu)} U_{(qs)}^{*(tu)}$$

waarbij U een unitaire matrix is. In deze representatie vinden we

$$H = \sum_{pqrs} \sum_{tu} \lambda_{(tu)} U_{(pr)}^{(tu)} U_{(qs)}^{*(tu)} a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q.$$

Het idee voor een adiabatisch algoritme is nu als volgt. Sorteer de eigenwaarden op absolute waarde, en veronderstel dat we de grondtoestand $|\Psi_0\rangle$ kennen voor een afgekakte hamiltoniaan \tilde{H} waarbij we slechts de k (absoluut) grootste eigenwaarden $\lambda_{(tu)}$ meenemen. We kunnen nu een betere benadering voor de grondtoestand van H vinden door adiabatisch de volgende eigenwaarde λ “aan te zetten”:

$$\tilde{H}'(t) = \tilde{H} + K(t)$$

waarbij

$$K(t) = \lambda A(t) \sum_{pqrs} U_{(pr)} U_{(qs)}^* a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q$$

en $A(t)$ een stijgende functie is zodanig dat voor een evolutieduur T

$$A(0) = 0, \quad A(T) = 1.$$

Zo kunnen we telkens een enkele eigenwaarde “aanzetten” en adiabatisch evolueren tot we genoeg precisie hebben bereikt.

Om de duur T te bepalen waarvoor we na een adiabatische evolutie “dicht genoeg” bij de juiste grondtoestand aankomen, hebben we drie gegevens nodig [?]:

- een bovengrens voor $\max_{t \in [0, T]} \left\| \frac{d}{dt} K(t) \right\|$, met $\|\cdot\|$ de operatornorm;
- een bovengrens voor $\max_{t \in [0, T]} \left\| \frac{d^2}{dt^2} K(t) \right\|$;
- een ondergrens voor $\min_{t \in [0, T]} |E'_1(t) - E'_0(t)|$, waarbij $E'_0(t)$ en $E'_1(t)$ de grondenergie respectievelijk eerste excitatie-energie van $\tilde{H}'(t)$ zijn.

De eerste twee gegevens zijn relatief eenvoudig uit te drukken, aangezien

$$\begin{aligned} \left\| \frac{d}{dt} K(t) \right\| &= |\lambda| \cdot \left| \frac{d}{dt} A(t) \right| \cdot \left\| \sum_{pqrs} U_{(pr)} U_{(qs)}^* a_p^\dagger a_r^\dagger a_s a_q \right\| \\ &= |\lambda| \cdot \left| \frac{d}{dt} A(t) \right| \cdot \left\| \sum_{pr} U_{(pr)} a_p^\dagger a_r^\dagger \right\|^2 \\ &= |\lambda| \cdot \left| \frac{d}{dt} A(t) \right| \cdot \left\| \sum_{p, r > p} (U_{(pr)} - U_{(rp)}) a_p^\dagger a_r^\dagger \right\|^2 \\ &= |\lambda| \cdot \left| \frac{d}{dt} A(t) \right| \cdot \frac{1}{2} \sum_{pr} (U_{(pr)} - U_{(rp)})^2 \\ &\leq 2|\lambda| \cdot \left| \frac{d}{dt} A(t) \right|, \end{aligned}$$

waarbij we gebruik hebben gemaakt van de orthogonaliteit van de basis en het feit dat de $U_{(pr)}$ de elementen van een eenheidsvector vormen. Met andere woorden, de eerste twee gegevens worden slechts bepaald door de functie die we kiezen voor $A(t)$.

Van het derde gegeven proberen we de afhankelijkheid van $K(t)$ nu te achterhalen.

Uiteraard kunnen we in plaats van een eigendecompositie ook een SVD of een Cholesky-decompositie gebruiken. Een andere optie zou zijn om de weg van tensorhypercontractie te bewandelen [?, ?]

3 Vragen

1. Welke technieken zijn er bekend om een schatting te maken (d.w.z. een ondergrens te geven) van het gat tussen de grondtoestand en de eerste aangeslagen toestand van een hamiltoniaan?
2. Aan wat voor eisen moet een hamiltoniaan voldoen om gebruik te kunnen maken van dergelijke technieken?
3. Wat kan theorie van hermitese matrices ons vertellen over de eigenwaarden van een som van twee matrices, en hoe kunnen we dat in dit scenario gebruiken om het gat af te schatten?

Referenties

- [1] A. Ambainis en O. Regev (2018), *An elementary proof of the quantum adiabatic theorem*
- [2] J. Lee et al. (2020), *Even more efficient quantum computations of chemistry through tensor hypercontraction*
- [3] E.G. Hohenstein et al (2012), *Tensor hypercontraction density fitting. I. Quartic scaling second- and third-order Møller-Plesset perturbation theory*