

# "Молекулярное моделирование с помощью VQE"

Карякин Александр Владимирович

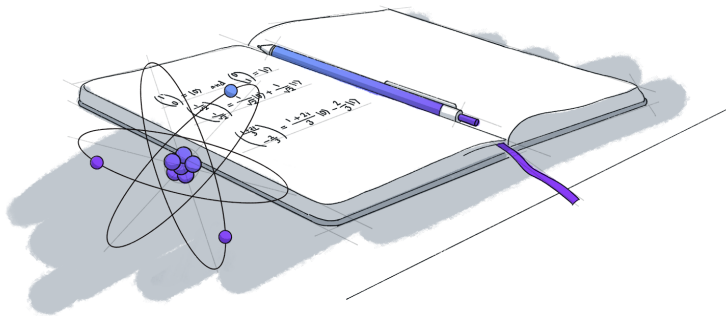
Исмагилов Нияз Салаватович, Лежнев Константин Эдуардович

Saint Petersburg State University

22 December 2022

# О проекте

Проект посвящен молекулярному моделированию - широко используемой и быстро развивающейся области науки. Данная область требует высоких знаний в квантовой физике и квантовой химии, понимание которых, безусловно, не обходится без математики, а для успешной реализации методов требуются вычисления на квантовых компьютерах.



## О проекте

Моделируя молекулы, мы можем сильно увеличить производительность программ, связанных с вычислением характеристик для молекул, учесть все их особенности. Многие задачи квантовой механики сводятся к решению СЛАУ или поиску собственных чисел, как в рассматриваемой мною задаче. Главная задача моего проекта - познакомиться с таким инструментом, как квантовые вычисления, и как он помогает решать определенную прикладную задачу, с которой несомненно тоже требуется разобраться.

# Анализ предметной области

## Definition

Молекулярная орбиталь  $\varphi$  - волновая функция, описывающая поведение электрона в молекуле. Атомная орбиталь  $\chi$  определяется также. МО будем индексировать латинскими буквами, АО - греческими.

Модель, которая рассматривается и берется за основу последующих рассуждений, заключается в том, что молекулярная орбиталь представляется в виде линейной комбинации атомных:

$$\varphi_i^\sigma = \sum_{\mu} C_{i\mu}^\sigma \cdot \chi_{\mu}$$

Коэффициенты  $C_{i\mu}^\sigma$  - независимые друг от друга переменные, где  $\sigma$  обозначает или  $\alpha$  - spin-up МО, или  $\beta$  - spin-down МО, и именно их мы и должны найти. Они записываются в матрицы  $C^\alpha$ ,  $C^\beta$ .

## Анализ предметной области

Поскольку  $\chi$  выступают как базисные функции, можно записать соответствующую матрицу Грама  $S$ , где

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r} \chi_\nu(\vec{r}) \chi_\mu(\vec{r}) \neq \delta_{\nu\mu}$$

При этом соответствующие по спину молекулярные орбитальные ортогональны, это можно записать с помощью интеграла или через матрицу  $S$ :

$$\int d\vec{r} \varphi_i^\sigma(\vec{r}) \varphi_j^\sigma(\vec{r}) = \delta_{ij}, \quad (C^\sigma)^T S C^\sigma = \mathbf{1}$$

Последние два уравнения являются условиями, определяющими состояние рассматриваемой системы. К ним мы вернемся в дальнейшем.

# Про плотность электрона

## Definition

$\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})$  - плотность электрона. За  $N_\sigma$  обозначим число электронов  $\sigma$ -спина. Слагаемые можно найти, например, так:

$$\rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\varphi_i^\sigma(\vec{r})|^2 = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^\sigma C_{\nu i}^\sigma \chi_\mu(\vec{r}) \chi_\nu(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\sigma \chi_\mu(\vec{r}) \chi_\nu(\vec{r}).$$

Здесь мы определили  $P_{\mu\nu}^\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} C_{\mu i}^\sigma C_{\nu i}^\sigma$ . Тогда нетрудно заметить, что соответствующая матрица  $P^\sigma = C^\sigma (C^\sigma)^T$  и тогда определим  $P = P^\alpha + P^\beta$  - общая матрица плотности.

## Полная энергия. Формула

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{a}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left( P_{\mu\lambda}^{\alpha} P_{\nu\sigma}^{\alpha} + P_{\mu\lambda}^{\beta} P_{\nu\sigma}^{\beta} \right) (\mu\nu | \lambda\sigma) + b \int f(\vec{r}) d\vec{r},$$

где интеграл отталкивания электронов

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \chi_{\mu}(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(\vec{r}) \chi_{\sigma}(\vec{r})$$

Именно ее минимизацией мы и занимаемся в условиях задачи. Для этого мы используем метод множителей Лагранжа.

$$L = E - \sum_{ij, \sigma \in \alpha, \beta} \varepsilon_{ij}^{\sigma} \left( \int d\vec{r} \varphi_i^{\sigma}(\vec{r}) \varphi_j^{\sigma}(\vec{r}) - \delta_{ij} \right)$$

## Частные производные слагаемых с множителями Лагранжа $\varepsilon_{ij}^\sigma$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial C_{\theta k}^\sigma} \sum_{ij} \varepsilon_{ij}^\sigma \left[ \int d\vec{r} \varphi_i^\sigma(\vec{r}) \varphi_j^\sigma(\vec{r}) - \delta_{ij} \right] &= \sum_{ij} \varepsilon_{ij}^\sigma \frac{\partial}{\partial C_{\theta k}^\sigma} \sum_{\eta\zeta} [C_{\eta i}^\sigma S_{\eta\zeta} C_{\zeta j}^\sigma - \delta_{ij}] = \\ \sum_{ij} \varepsilon_{ij}^\sigma \sum_{\eta\zeta} [\delta_{\eta\theta} \delta_{ki} C_{\zeta j}^\sigma + C_{\eta j}^\sigma \delta_{\zeta\theta} \delta_{kj}] S_{\eta\zeta} &= \sum_{\eta} \sum_i \varepsilon_{ki}^\sigma C_{\eta i}^\sigma S_{\theta\eta} + \sum_{\eta} \sum_i \varepsilon_{ik}^\sigma C_{\eta i}^\sigma S_{\eta\theta} \end{aligned}$$

### Замечание

Понятно, что при дифференцировании по  $C^\alpha$  слагаемые с  $\varepsilon^\beta$  обнулятся.



## Частные производные полной энергии

Заметим, что она зависит только от электронной плотности и записана через нее, а не через коэффициенты  $C$ . Поэтому посчитаем

$$\frac{\partial}{\partial C_{\theta k}^{\sigma}} = \sum_{\eta \zeta} \frac{\partial P_{\eta \zeta}^{\sigma}}{\partial C_{\theta k}^{\sigma}} \frac{\partial}{\partial P_{\eta \zeta}^{\sigma}}$$

$$\frac{\partial P_{\eta \zeta}^{\sigma}}{\partial C_{\theta k}^{\sigma}} = \frac{\partial \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} C_{\eta i}^{\sigma} C_{\zeta i}}{\partial C_{\theta k}^{\sigma}} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \delta_{\theta \eta} \delta_{k i} C_{\zeta i}^{\sigma} + \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \delta_{\theta \zeta} \delta_{k i} C_{\eta i}^{\sigma} = \delta_{\theta \eta} C_{\zeta k}^{\sigma} + \delta_{\theta \zeta} C_{\eta k}^{\sigma}$$

Введем обозначение  $F_{\eta \zeta}^{\sigma} = \frac{\partial E}{\partial P_{\eta \zeta}^{\sigma}}$  - элементы матрицы Кона-Шема.

Тогда производные энергии можно записать как:

$$\frac{\partial E}{\partial C_{\theta k}^{\sigma}} = \sum_{\eta \zeta} \frac{\partial P_{\eta \zeta}^{\sigma}}{\partial C_{\theta k}^{\sigma}} \frac{\partial E}{\partial P_{\eta \zeta}^{\sigma}} = \sum_{\eta \zeta} [\delta_{\theta \eta} C_{\zeta k}^{\sigma} + \delta_{\theta \zeta} C_{\eta k}^{\sigma}] F_{\eta \zeta}^{\sigma}$$

## Матрица Кона-Шема, $E^H$

Будем по отдельности рассматривать каждое слагаемое в формуле полной энергии и дифференцировать.  $E^H = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}$  - энергия взаимодействия электронов со всеми ядрами + свободная энергия.

$$H_{\mu\nu} = \int dr \chi_\mu(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_N \frac{Z_N}{r_N} \right) \chi_\nu(\vec{r})$$

Рассмотрим выражение в скобках - оно известно как гамильтониан.  $-\frac{1}{2} \nabla^2$ , где  $\nabla^2$  - оператор Лапласа, - отвечает за свободную частицу.  $Z_N$  - заряд ядра,  $r_N$  - расстояние между электроном и ядром.

$$\frac{\partial E^H}{\partial P_{\eta\zeta}^\sigma} = \frac{\partial \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}}{\partial P_{\eta\zeta}^\sigma} = H_{\eta\zeta}$$

### Замечание

Напоминаю, что  $P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta$ , поэтому единственное слагаемое с ненулевой производной после раскрытия скобок -  $P_{\eta\zeta}^\sigma H_{\eta\zeta}$

## Матрица Кона-Шема, $E^J$

$E^J = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma)$  - отвечает за взаимодействие электронов друг с другом. В этот и следующий раз для удобства возьмем  $\sigma = \alpha$  и заранее распишем

$$P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} = P_{\mu\nu}^{\alpha} P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\alpha} P_{\lambda\sigma}^{\beta} + P_{\mu\nu}^{\beta} P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} P_{\lambda\sigma}^{\beta}$$

$$\frac{\partial E^J}{\partial P_{\eta\zeta}^{\alpha}} = \frac{1}{2} \left( \sum_{\mu\nu} (\mu\nu | \eta\zeta) (P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta}) + \sum_{\lambda\delta} (\eta\zeta | \lambda\sigma) (P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta}) \right)$$

Заметим, что  $\mu\nu$ , как и  $\lambda\delta$ , пробегают все индексы. Более того,  $(\mu\nu | \eta\zeta) = (\eta\zeta | \mu\nu)$  - можно менять интегралы местами. Значит суммы совершенно идентичны, поэтому итоговое выражение трансформируется в:

$$\frac{\partial E^J}{\partial P_{\eta\zeta}^{\alpha}} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (\mu\nu | \eta\zeta) = J_{\eta\zeta}$$

$J$  известна как кулоновская матрица.

## Матрица Кона-Шема, $E^K$

$E^K = -\frac{a}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left( P_{\mu\lambda}^\alpha P_{\nu\sigma}^\alpha + P_{\mu\lambda}^\beta P_{\nu\sigma}^\beta \right) (\mu\nu | \lambda\sigma)$  - отвечает за спиновое взаимодействие и является модельным членом, то есть задает параметры модели, некие законы, по которым она существует

$$\frac{\partial E^K}{\partial P_{\eta\zeta}^\sigma} = -\frac{a}{2} \left( \sum_{\nu\sigma} (\eta\nu | \zeta\sigma) P_{\nu\sigma}^\sigma + \sum_{\lambda\mu} (\mu\eta | \lambda\zeta) P_{\mu\lambda}^\sigma \right)$$

Заметим, что опять от переименования ничего не зависит, поэтому сделаем одну сумму с индексами  $\mu\nu$ . Более того, очевидно, что внутри одной половинки интеграла отталкивания можно менять индексы местами. Значит суммы совершенно идентичны, поэтому итоговое выражение трансформируется в:

$$\frac{\partial E^K}{\partial P_{\eta\zeta}^\sigma} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\sigma (\mu\eta | \nu\zeta) = -K_{\eta\zeta}^\sigma$$

$K$  известна как матрица обмена со спином  $\sigma$ .

## $E^X C$ и итог про Матрицу Кона-Шема

$E^{XC} = b \int f(\vec{r}) d\vec{r}$ , отвечающая за корреляционное взаимодействие - тоже является параметром рассматриваемой модели. Ее производную мы запишем как  $bK_{\eta\zeta}^{XC;\sigma}$  и не будем вдаваться в подробности ее вычисления.

Итого мы получаем, что  $F_{\eta\zeta}^\sigma = H_{\eta\zeta} + J_{\eta\zeta} - K_{\eta\zeta}^\sigma + bK_{\eta\zeta}^{XC;\sigma}$  - заметьте, что она симметричная. Тогда вернемся к нашей частной производной лагранжиана:

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial C_{\theta k}^\sigma} &= \sum_{\eta\zeta} [\delta_{\theta\eta} C_{\zeta k}^\sigma + \delta_{\theta\zeta} C_{\eta k}^\sigma] F_{\eta\zeta}^\sigma - \sum_{\eta} \sum_i \varepsilon_{ki}^\sigma C_{\eta i}^\sigma S_{\theta\eta} - \sum_{\eta} \sum_i \varepsilon_{ik}^\sigma C_{\eta i}^\sigma S_{\eta\theta} = \\ &= 2 \sum_{\mu} F_{\theta\mu}^\sigma C_{\mu k}^\sigma - 2 \sum_{\mu} \sum_i \varepsilon_{ik}^\sigma S_{\mu\theta} C_{\mu i}^\sigma, \text{ значит по методу Лагранжа это} \\ &\text{должно равняться нулю, то есть } \sum_{\mu} F_{\theta\mu}^\sigma C_{\mu k}^\sigma = \sum_{\mu} \sum_i \varepsilon_{ik}^\sigma S_{\mu\theta} C_{\mu i}^\sigma, \text{ что} \\ &\text{записывается в матричной форме как} \end{aligned}$$

$$F^\sigma C^\sigma = S C^\sigma E^\sigma$$

## Инвариантность плотности.

Орбитали бывают свободные и занятые. Утверждается, что все свободные не входят в матрицу плотности, а все занятые входят, а значит если доказать, что повернув занятые, плотность не изменится, то такой же факт будет верен для свободных. Рассмотрим какое-то ортогональное преобразование  $U$

$$\varphi_i^{\alpha'} = \sum_k^{N_\sigma} \varphi_k^\alpha U_{ki} \iff C_{\mu i}^{\alpha'} = \sum_k^{N_\sigma} C_{\mu k}^\alpha U_{ki} \iff C^{\alpha'} = C^\alpha U$$

Тогда для матрицы плотности верно, что:

$$P^{\alpha'} = C^{\alpha'} (C^{\alpha'})^T = C^\alpha U U^T (C^\alpha)^T = C^\alpha (C^\alpha)^T = P^\alpha$$

## Причесывание формулы

Начнем с того, что матрица  $E$  - симметричная, поэтому ее можно диагонализировать, причем ее собственные числа будут вещественные.

$$E_{ij}^{\alpha} \rightarrow E_{ij}^{\alpha'} = \sum_{kl} U_{ki}^{\alpha} E_{kl}^{\alpha} U_{lj}^{\alpha} = \delta_{ij} \varepsilon_i^k,$$

где  $\varepsilon^{\alpha}$  - собственные числа.

Рассмотрим тогда, как ортогональное образование действует на  $C^{\alpha}$ :  $C^{\alpha} = C^{\alpha'} (U^{\alpha})^T$ , и тогда равенство преобразуется как:

$$F^{\alpha} C^{\alpha'} (U^{\alpha})^T = S C^{\alpha'} (U^{\alpha})^T E^{\alpha}$$

Домножим на  $U^{\alpha}$  справа:

$$F^{\alpha} C^{\alpha'} = S C^{\alpha'} E^{\alpha'}$$

И матрица  $E^{\alpha'}$  уже диагональна. Выберем такую форму  $U$ , чтобы *occupied* – *virtual* (занято-свободные) и *virtual* – *occupied* (свободно-занятые) блоки занулены.

$$U = \begin{pmatrix} U_{oo} & U_{ov} \\ U_{vo} & U_{vV} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{oo} & 0 \\ 0 & U_{vv} \end{pmatrix}$$

## Финальная формула

$$\begin{cases} \mathbf{F}^u \mathbf{C}^u = \mathbf{S} \mathbf{C}^u \mathbf{E}^u \\ \mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \mathbf{E}^\beta \end{cases}$$

Тогда можно выбрать такие условия системы, что матрицы плотности spin-up и spin-down равны, поэтому сложив два условия, получим центральное уравнение:

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{E}$$

Научимся его решать. Выберем такую матрицу перехода  $X$ , что  $X^T S X = 1$ . Тогда в базисе  $X$  все запишется, как  $F^* C^* = C^* E^*$ , где  $C^* = C X$  и  $F^* = X^T F X$ , а  $E^* = X^T E X$  - все еще диагональная. Такое уравнение решается так, что столбцы матрицы  $C^*$  - собственные векторы  $F$ , а  $E$  - матрица с соответствующими собственными числами. Осталось научиться искать минимальное собственное число и соответствующие векторы матрицы Кона-Шема. Это мы и будем делать с помощью VQE.



## VQE - причины и математическое обоснование

Пояснения к VQE-методу появятся в финальной редакции отчета, но мы его используем, потому что занося параметры модели молекулы, мы сразу можем получить гамильтониан и остальные члены матрицы Кона-Шема, после чего найти минимальное собственное число благодаря следующему наблюдению:

$$A|\psi_i\rangle = \lambda_i |\psi_i\rangle$$

Матрица  $H$  эрмитова, что означает следующее:

$$H = H^\dagger$$

Помимо этого, мы про нее знаем замечательные свойства - собственные числа вещественны, а также существует ортонормированный базис из собственных векторов. Из последнего следует не менее приятное утверждение ниже - просто на каждом базисном векторе получается верхнее тождество:

$$H = \sum_{i=1}^N \lambda_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

## Математическое пояснение VQE

Более того, подсчет квантового компьютера матрицы  $H$  на векторе выглядит, как

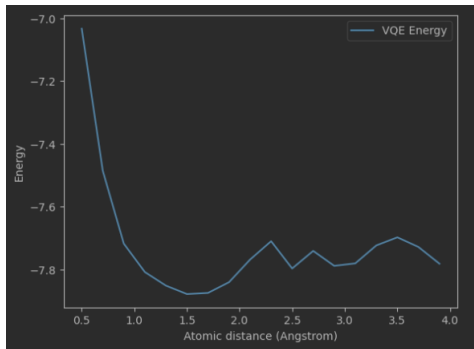
$$\begin{aligned}\langle H \rangle_\psi \equiv \langle \psi | H | \psi \rangle &= \left\langle \psi \left| \left( \sum_{i=1}^N \lambda_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \right) \right| \psi \right\rangle = \sum_{i=1}^N \lambda_i \langle \psi | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \lambda_i |\langle \psi_i | \psi \rangle|^2\end{aligned}$$

Заметим, что  $|\langle \psi_i | \psi \rangle|^2 \geq 0$  - в точности веса с суммой один, потому что у всех квантовых векторов норма 1, а это ее квадрат в ортонормированном базисе из собственных векторов. Тогда верна следующая оценка

$$\lambda_{\min} \leq \langle H \rangle_\psi = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \lambda_i |\langle \psi_i | \psi \rangle|^2$$

# Поиск энергии для молекулы $LiH$ : Вывод программы и график

```
Interatomic Distance: 1.1 VQE Result: -7.80874
Interatomic Distance: 1.3 VQE Result: -7.85195
Interatomic Distance: 1.5 VQE Result: -7.87880
Interatomic Distance: 1.7 VQE Result: -7.87523
Interatomic Distance: 1.9 VQE Result: -7.84111
Interatomic Distance: 2.1 VQE Result: -7.76904
Interatomic Distance: 2.3 VQE Result: -7.71043
Interatomic Distance: 2.5 VQE Result: -7.79737
Interatomic Distance: 2.7 VQE Result: -7.74129
Interatomic Distance: 2.9 VQE Result: -7.78899
Interatomic Distance: 3.1 VQE Result: -7.78103
Interatomic Distance: 3.3 VQE Result: -7.72385
Interatomic Distance: 3.5 VQE Result: -7.69804
Interatomic Distance: 3.7 VQE Result: -7.72876
Interatomic Distance: 3.9 VQE Result: -7.78211
All energies have been calculated
```



# Вывод программы для молекулы $H_2$

```
Interatomic Distance: 0.27 VQE Result: -1.13604
Interatomic Distance: 0.28 VQE Result: -1.13600
Interatomic Distance: 0.28 VQE Result: -1.13595
Interatomic Distance: 0.28 VQE Result: -1.13591
Interatomic Distance: 0.28 VQE Result: -1.13586
Interatomic Distance: 0.28 VQE Result: -1.13582
Interatomic Distance: 0.29 VQE Result: -1.13577
Interatomic Distance: 0.29 VQE Result: -1.13572
Interatomic Distance: 0.29 VQE Result: -1.13567
Interatomic Distance: 0.29 VQE Result: -1.13562
Interatomic Distance: 0.29 VQE Result: -1.13557
Interatomic Distance: 0.3 VQE Result: -1.13551
Interatomic Distance: 0.3 VQE Result: -1.13546
All energies have been calculated
```

# Проблемы при выполнении

- Устаревшая документация - многие ссылки на документацию удалены, один и тот же класс в новой и старой версии по-разному определены.
- Много квантовой физики, квантовой химии и сложной математики.

# Заключение

Я научился:

- Эффективно разбираться с документацией на английском языке
- Ознакомился с квантовыми схемами и вычислениями, алгоритмами оптимизации
- Визуализацией квантовых схем с помощью matplotlib и написанием кода на платформе Jupyter

Перспективы проекта:

- Использование более продвинутых солверов для более точного подсчета энергии
- Расчет энергии молекулы метана с учетом гибридизации - позволяет оценить скорость реакции получения углерода путем катализации, конкретного практического процесса.

## An Overview of Self-Consistent Field Calculations Within Finite Basis Sets Qiskit