

no cálculo DFT

$$\hat{H}_{KS} \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (1)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{xc}(r)$$

Representando  $\Psi_i$  numa base de orbitais atômicos  $\phi_i$

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}(r) \quad 2$$

Podemos substituir a equação de KS numa base de orbitais atômicos

$$\int dr \phi_i^* \hat{H} \Psi_i = \int dr \phi_i^* \epsilon_i \Psi_i$$

Usando '2'

$$\int dr \phi_i^* \hat{H} \sum c_{\mu i} \phi_{\mu} = \epsilon_i \int dr \phi_i^* \sum c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Se a soma é finita podemos trocar a ordem da soma e integral

$$\sum C_{\mu i} \int d\tau \phi_{\nu}^* \hat{H}_{KS} \phi_{\mu} = E_i \sum C_{\mu i} \int d\tau \phi_{\nu}^* \phi_{\mu}$$

$$F_{\nu\mu} = \int d\tau \phi_{\nu}^* \hat{H}_{KS} \phi_{\mu} \rightarrow \text{Elementos da matriz } F_{\text{HCK}}$$

$$S_{\nu\mu} = \int d\tau \phi_{\nu}^* \phi_{\mu} \rightarrow \text{Elementos da matriz de Sobreposição}$$

$$\sum C_{\mu i} F_{\nu\mu} = E_i \sum C_{\mu i} S_{\nu\mu}$$

Matricialmente

$$\boxed{FC_i = E_i SC_i}$$

Equação de autovalores generalizada.

A matriz  $C$  pode ser usada como ~~coeficiente~~  
a matriz de mudança de base para a  
base molecular de KS.

$$\text{Se } \Psi = \sum_r C_{\mu r} \phi_r$$

$$h_{ij}^{MO} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} h_{\mu\nu} C_{\nu j}$$

$$C_{\mu j} = \langle \phi_{\mu} | \Psi_j \rangle$$

$C.T @ h_{ao} @ C$  → multiplicação  
matricial.

A mudança de  $g$  para a base MO exige  
a transformação do tensor 4D para a nova  
base, usando a mesma matriz  $C$ .

$$g_{ijkl}^{MO} = \sum_{\mu\nu\sigma\tau} C_{\mu i} C_{\nu j} C_{\sigma k} C_{\tau l} g_{\mu\nu\sigma\tau}^{AO}$$



Dada a saída →

Para os termos de 1 elétron:

$$h_{ij}^{MO} = \sum C_{ui} h_{uv} C_{vq}$$
$$g_{ijkl}^{MO} = \sum_{p,q,r,s} C_{pi} C_{qj} g_{pqrs}^{AO} C_{rk} C_{sl}$$

A energia eletrônica do estado fundamental é dada quando os dois elétrons ocupam o mesmo orbital.

$$E = 2h_{00} + g_{0000}$$

Logo não podemos permitir a soma de elementos que pareça que o mesmo elétron está trocando de Spin ao trocar de orbital. Fazemos:

Por convenção:

$$\text{spin}(p, q) = \begin{cases} \alpha & \text{se } p \% 2 == 0 \\ \beta & \text{se } p \% 2 \neq 0 \end{cases}$$

Se ambos pares  $p \% 2 == q \% 2 == 0$

mesmo spin  $\alpha$

Se  $p \% 2 == q \% 2 == 1$  mesmo spin  $\beta$

Aspas para orbitais de Spin:

O hamiltoniano eletrônico típico da região da quantização não considera os termos de spin.

Para tratar a antisimetrização de elétrons com spin, usamos a base de spin orbitais.

$$\chi_p(\mathbf{x}) = \phi_i(r) \otimes \sigma \quad \mathbf{x} = (r, s)$$

$$\sigma \in (\alpha, \beta)$$

$\phi_i$  (orbitais KS por  $\alpha$ )

↓  
base de espaço e spin.

A partir daí podemos definir os integrais de 1 e dois elétrons introduzindo os termos de Spin.

$$h_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{x}) \hat{h} \chi_q(\mathbf{x})$$

$$g_{pqrs} = \iint \chi_p^1(\mathbf{x}_1) \chi_q^2(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_r^1(\mathbf{x}_1) \chi_s^2(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

Na prática

$$h_{pq} = \delta_{p\sigma, q\sigma} \int \phi_i^*(x) \hat{h}(x) \phi_j(x) dx$$

$$h_{pq} \neq 0 \text{ se } p\sigma = q\sigma$$

A troca de índice de  $p, q$  para  $i, j$  mostra a troca da base para orbitais espaciais puros.

Analogamente para a integral dupla

$$g_{pqrs} \neq 0 \text{ se } p\sigma = q\sigma \text{ e } r\sigma = s\sigma$$

Como consequência os termos que aparecem no Hamiltoniano para orbitais distintos tem sem

$$\sigma_p = \sigma_q \rightarrow \text{Para 1 elétron}$$

$$\sigma_p = \sigma_q \text{ e } \sigma_r = \sigma_s \rightarrow \text{Para 2 elétrons}$$



# Algoritmo VQE

→ Dado um Hamiltoniano escrito em termos dos operadores de Pauli, usa-se o VQE para encontrar a energia mínima

\* O hamiltoniano molecular é escrito como:

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

\* Os operadores  $a^\dagger$  e  $a$  podem ser escritos como combinações de operadores de Pauli através de Jordan-Wigner por ex.

$$a_p^\dagger = \frac{1}{2} (X_p - iY_p) \cdot \left( \prod_{g=0}^{p-1} Z_g \right)$$

$$a_p = \frac{1}{2} (X_p + iY_p) \cdot \left( \prod_{g=0}^{p-1} Z_g \right)$$

Na prática:

$$a_3^\dagger a_0^\dagger |0000\rangle = \left[ \frac{1}{2} (X_3 - iY_3) Z_2 Z_1 Z_0 \right] \cdot$$

$$\cdot \left[ \frac{1}{2} (X_0 - iY_0) Z_0 \right] = |11001\rangle$$

Ao aplicar os operadores e resolver as integrais, o hamiltoniano se torna:

$$H = \sum c_g P_g$$

onde  $P_g \in \{I, Z, X, Y, XZ, IZ, YZ, XZ, \dots\}$

O cálculo do valor esperado agora depende do valor esperado de  $P_j$ :

$$\langle H \rangle = \langle C_j P_j \rangle = C_j \langle P_j \rangle$$

O VQE usa um estado como ansatz, dependendo do sistema a ser minimizado, o próprio estado ansatz é dependente do parâmetro  $\theta$  a ser variado.

O valor esperado da energia no estado  $|\Psi(\theta)\rangle$ :

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

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

$$E(\theta) = \sum_j C_j \langle \Psi(\theta) | P_j | \Psi(\theta) \rangle$$

\* O ansatz é um estado  $|\Psi(\theta)\rangle$  que é na verdade um circuito dependente do parâmetro  $\theta$  e composto por portas de rotação e portas de entrelaçamento.

\* Além de variar o  $\theta$  é de buscar na esfera Bloch o estado  $|\Psi(\theta)\rangle$  que minimize  $E(\theta)$ .

\* Na prática  $\theta$  não é necessariamente 1 único parâmetro. Pode por exemplo, como no  $U3(\theta, \phi, \lambda)$  ser dependente de 3 parâmetros por q-bit.

Ex para o Ansatz "Efficient SU2" Para 2 q-bits

$$U3(\theta_0, \theta_1, \theta_2) \rightarrow \text{q-bit 0}$$

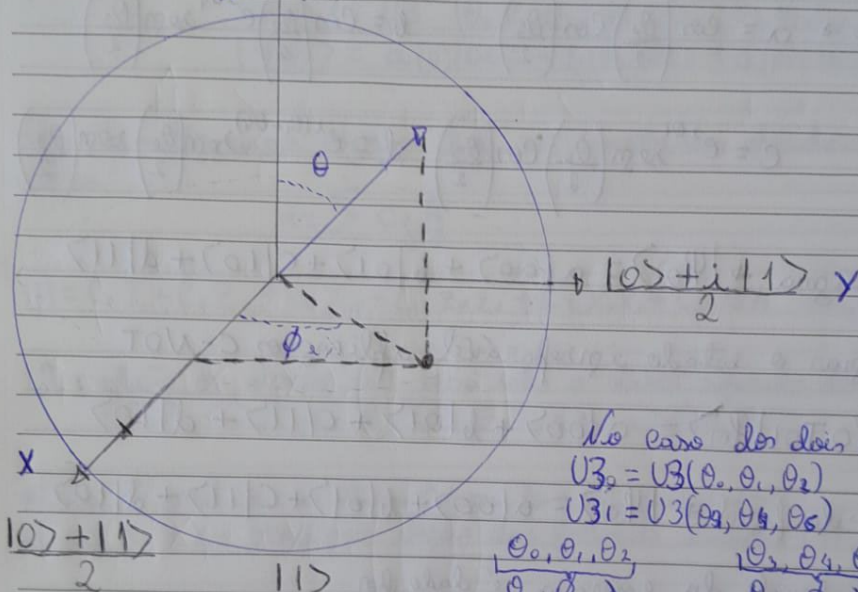
$$U3(\theta_3, \theta_4, \theta_5) \rightarrow \text{q-bit 1}$$



A matriz  $U_3(\theta, \phi, \lambda)$  mais geral é:

$$U_3(\theta, \phi, \lambda) = \begin{bmatrix} \cos(\theta/2) & -e^{i\lambda} \sin(\theta/2) \\ e^{i\phi} \sin(\theta/2) & e^{i(\phi+\lambda)} \cos(\theta/2) \end{bmatrix}$$

$Z \triangleq |0\rangle$



No caso dos dois q-bits:

$$U_{30} = U_3(\theta_0, \phi_0, \lambda_0)$$

$$U_{31} = U_3(\theta_1, \phi_1, \lambda_1)$$

$\theta_0, \phi_0, \lambda_0$   
 $\theta, \phi, \lambda$   
q-bit 1

$\theta_1, \phi_1, \lambda_1$   
 $\theta, \phi, \lambda$   
q-bit 2

O estado  $|\psi(0)\rangle$  para 2 q-bits

$|\psi(0)\rangle$  na verdade é  $|\psi(0_0 \dots 0_1)\rangle$

$$|\psi(0)\rangle = (U_{30} \otimes U_{31}) |00\rangle$$

$$|\psi(0)\rangle = U_{30} |0\rangle \otimes U_{31} |0\rangle$$

$$= \cos\left(\frac{\theta_0}{2}\right) |0\rangle + e^{i\phi_0} \sin\left(\frac{\theta_0}{2}\right) |1\rangle \otimes$$

$$\otimes \cos\left(\frac{\theta_1}{2}\right) |0\rangle + e^{i\phi_1} \sin\left(\frac{\theta_1}{2}\right) |1\rangle$$

$$|\Psi(0)\rangle = \cos\left(\frac{\theta_0}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_3}{2}\right) |00\rangle + \cos\left(\frac{\theta_0}{2}\right) e^{i\theta_4} \sin\left(\frac{\theta_3}{2}\right) |01\rangle + \\ + e^{i\theta_4} \sin\left(\frac{\theta_0}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_3}{2}\right) |10\rangle + e^{i(\theta_0+\theta_4)} \sin\left(\frac{\theta_0}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_3}{2}\right) |11\rangle$$

Designemos  $\rightarrow a = \cos\left(\frac{\theta_0}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_3}{2}\right)$   $b = \cos\left(\frac{\theta_0}{2}\right) e^{i\theta_4} \sin\left(\frac{\theta_3}{2}\right)$

$$c = e^{i\theta_4} \sin\left(\frac{\theta_0}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_3}{2}\right) \quad d = e^{i(\theta_0+\theta_4)} \sin\left(\frac{\theta_0}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_3}{2}\right)$$

Dessa forma  $\rightarrow |\Psi(0)\rangle = a|00\rangle + b|01\rangle + c|10\rangle + d|11\rangle$

Para tornar o estado inseparável aplicamos C-NOT

$$CNOT|\Psi(0)\rangle = a|00\rangle + b|01\rangle + c|11\rangle + d|10\rangle$$

Estado final  $\rightarrow |\Psi(0)\rangle = a|00\rangle + b|01\rangle + c|11\rangle + d|10\rangle$

O valor esperado da energia é dado por

$$E(0) = \langle \Psi'(0) | \hat{H} | \Psi'(0) \rangle \quad H = \sum_j c_j P_j$$

$$P_j = Z_0, Z_1, Z_0 Z_1, X_0 X_1, \dots$$

Resumo-se a calcular o valor esperado dos operadores de Pauli, e correlações.

\* Obs.: como o estado  $|\Psi'(0)\rangle$  é diagonal na base de  $Z$ , e está escrito nesta base, escrevemos  $X_n$  e  $Y_n$  em termos de como correlação de  $Z$ .

$$X = H Z H$$

$$Y = R_x(-\pi/2) Z R_x(\pi/2) \\ Y = S^\dagger H Z H S$$

Após a simplificação do circuito parametrizado:

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

Como foi mostrado anteriormente, o estado parametrizado é dado por:

$$|\psi(\theta)\rangle = U3^{(0)}(\theta_0, \theta_1, \theta_2) \otimes U3^{(1)}(\theta_3, \theta_4, \theta_5)$$

$$|\psi(\theta)\rangle = a(\theta)|00\rangle + b(\theta)|01\rangle + d(\theta)|10\rangle + c(\theta)|11\rangle$$

Um Hamiltoniano cosmo pode ser escrito via operadores de Pauli cosmo:

$$H = \sum c_i P_i$$

$$\hat{H} = C_0 I + C_1 Z_0 + C_2 Z_1 + C_3 Z_0 Z_1 + C_4 X_0 X_1 + C_5 Y_0 Y_1 \quad \rightarrow (2q\text{-bits})$$

A medição do diferencial recai sobre o valor esperado dos operadores  $\langle I \rangle, \langle Z_0 \rangle, \langle Z_1 \rangle, \langle Z_0 Z_1 \rangle, \langle X_0 X_1 \rangle, \langle Y_0 Y_1 \rangle$

\* Para 'Z' medimos diretamente na base computacional

\* Para  $X$  e  $Y$  medimos depois das portas de rotação ( $H, S^\dagger H$ )

→ Partimos agora para a ação do otimizador clássico.

O COBYLA é usado para poucos parâmetros

O otimizador recebe um valor de energia  $E(\theta)$  e decide um novo parâmetro baseado no primeiro cosmo por exemplo  $(\theta^1) = (\theta^0) + \delta\theta$

\* O otimizador para quando  $|E^{(k)} - E^{(k-1)}| < \epsilon$  (segundo  $\epsilon$  um valor previamente definido).