

## 0.1 Rayleigh-Schrödinger perturbation theory

Consideriamo un operatore Hamiltoniano della forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad , \quad (1)$$

dove gli autovalori ed autovettori di  $H_0$  sono noti,

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu} E_{\mu}^{(0)} |\Phi_{\mu}\rangle \langle \Phi_{\mu}| \quad , \quad (2)$$

l'obiettivo della teoria perturbativa e' quello di porgere approssimazioni per gli autovalori ed autovettori di  $H$ ,

$$\hat{H}|\Psi_{\mu}\rangle = E_{\mu} |\Psi_{\mu}\rangle \quad , \quad (3)$$

che siano esatte fino ad un certo ordine in  $\lambda$ . Noi siamo in particolare interessati all'espressione dell'energia di stato fondamentale al secondo ordine perturbativo che, quando lo stato fondamentale e' non degenerare, e' data da

$$E_0 = E_0^{(0)} - \sum_{\mu > 0} \frac{|\langle \Psi_{\mu}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_{\mu}^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad . \quad (4)$$

[questo conto ti e' familiare?]

## 0.2 Moller-Plesset perturbation theory

L'equazione di Schrödinger per sistemi di molti elettroni non e' risolubile analiticamente. Il punto di partenza della soluzione dell'equazione di Schrodinger e' il metodo di Hartree-Fock, dove ad essere risolta e' l'equazione di Schrodinger per un operatore a un corpo determinato autoconsistentemente, detto operatore di Fock, e indicato come

$$\hat{F} = \sum_{p\sigma} f_p \hat{a}_{p\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{p\sigma} \quad (5)$$

[questa cosa ti torna?]

La teoria perturbativa di Moller-Plesset riscrive l'Hamiltoniano di Born-Oppenheimer come  $\hat{H}_0 + \hat{V}$ , dove

$$\hat{H}_0 = \left[ \hat{F} - \langle \Psi_{HF} | \hat{H} - \hat{F} | \Psi_{HF} \rangle \right] \quad (6)$$

e

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 \quad (7)$$

Nella teoria perturbativa di Moller-Plesset, l'energia di stato fondamentale prende la forma seguente

$$E_{MP2} = E_{HF} - \frac{1}{4} \sum_{abij} \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{f_a + f_b - f_i - f_j} \quad (8)$$

dove  $ab$  sono spin-orbitali virtuali, ed  $ij$  sono spin-orbitali occupati.

[ti consiglio questa lezione di un collaboratore di Sherrill, che e' molto completa ed accessibile

- <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/marshall-MBPT-2010.pdf>
- <https://www.youtube.com/watch?v=IYDpLyIWY1c>

Benche' semplice da comprendere e implementare, e computazionalmente leggera, la teoria perturbativa di Moller-Plesset e' notoriamente inaccurata e non convergente [vedi ad esempio questo paper che ne fa un'analisi profonda ed elegante, <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.481764>]

### 0.3 N-electron valence perturbation theory (NEVPT2)

La teoria NEVPT2 si basa sempre sulla teoria perturbativa al secondo ordine, ma non utilizza l'operatore di Fock per costruire  $\hat{H}_0$ . La teoria NEVPT2 divide gli orbitali molecolari in due gruppi. Il primo gruppo comprende gli orbitali di core e di valenza, e lo chiamiamo  $V$ . Il secondo gruppo comprende gli orbitali fuori dallo spazio di valenza, che vengono chiamati virtuali

Scriviamo l'Hamiltoniano come

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jctc.5b01225>

### 0.4 NEVPT2 on a quantum computer

Partiamo dalla consueta rappresentazione di  $H$ ,

$$\begin{aligned} H &= E_0 + \sum_{pq} h_{pq} E_{pq} + \sum_{pqrs} \frac{(pr|qs)}{2} E_{pqsr} \quad , \\ E_{pq} &= \sum_{\sigma} c_{p\sigma}^{\dagger} c_{q\sigma} \quad , \\ E_{pqsr} &= \sum_{\sigma\tau} c_{p\sigma}^{\dagger} c_{q\tau}^{\dagger} c_{s\tau} c_{r\sigma} \end{aligned} \quad (9)$$

Dividiamo la base in IAO e PAO, e definiamo i proiettori

$$\begin{aligned} P_{low} &= B_{low} [B_{low}^T S B_{low}]^{-1} B_{low}^T S \quad , \\ P_{high} &= B_{high} [B_{high}^T S B_{high}]^{-1} B_{high}^T S \quad , \end{aligned} \quad (10)$$

Eseguiamo un conto Hartree-Fock nella originaria, quindi nella base IAO. Definiamo

$$[F_{high}]_{pq} = P_{high} F P_{high} \quad . \quad (11)$$

Questa e' la proiezione dell'operatore di Fock sul sottospazio dei PAO. Diagonalizziamo l'operatore di Fock  $F_{high}$ , ed otterremo una base

$$C = (C_{low}, C_{high}) \quad (12)$$

in cui possiamo rappresentare l'Hamiltoniano come

$$H = H_{low} + F_{high} + [H_{low,high} + H_{high} - F_{high}] \equiv H_0 + V \quad (13)$$

Supponiamo di aver trovato lo stato fondamentale  $\Psi_0$  di  $H_{low}$ . Allora potremo definire l'operatore

$$W = [1 - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|]V \quad (14)$$

e l'energia NEVPT2 prende la forma

$$\Delta E = - \int_0^\infty d\tau \langle \Psi_0 | W^\dagger(\tau) W | \Psi_0 \rangle \quad (15)$$

Infatti,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | W^\dagger(\tau) W | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | V [1 - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|] e^{-\tau(H-E_0)} [1 - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|] V | \Psi_0 \rangle \\ &= [\langle \Psi_0 | V - v_0 \langle \Psi_0 |] [e^{-\tau(H-E_0)} V | \Psi_0 \rangle - v_0 | \Psi_0 \rangle] \\ &= \langle \Psi_0 | V e^{-\tau(H-E_0)} V | \Psi_0 \rangle - v_0^2 \\ &= \sum_{\mu>0} |\langle \Psi_0 | V | \Psi_\mu \rangle|^2 e^{-\tau(E_\mu - E_0)} \end{aligned} \quad (16)$$

con  $v_0 = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle$ . Quindi,

$$\begin{aligned} \Delta E &= - \sum_{\mu>0} |\langle \Psi_0 | V | \Psi_\mu \rangle|^2 \int_0^\infty d\tau e^{-\tau(E_\mu - E_0)} \\ &= - \sum_{\mu>0} \frac{|\langle \Psi_0 | V | \Psi_\mu \rangle|^2}{E_\mu - E_0} \end{aligned} \quad (17)$$

Questa formula e' importante: per calcolare il contributo dei PAOs all'energia, occorrono non solo lo stato fondamentale  $\Psi_0$  di  $H_{low} + F_{high}$  ma anche alcuni stati eccitati. Una volta trovati gli stati eccitati, dovremo prenderne l'overlap con  $V|\Psi_0\rangle$ , quindi dovremo anche calcolare l'azione della perturbazione  $V$  su  $\Psi_0$ . Cominciamo da quest'ultimo conto, perche' ci suggerira' quali stati eccitati saranno importanti nel calcolo dell'energia finale.

### 0.4.1 Azione della perturbazione

Calcoliamo ora, usando maiuscole/minuscole per orbitali high/low,

$$\begin{aligned}
V|\Psi_0\rangle &= [H_{low,high} + H_{high} - F_{high}]|\Psi_0\rangle = H_{low,high}|\Psi_0\rangle \\
&= \sum_{Pq} h_{Pq} E_{Pq} |\Psi_0\rangle \\
&+ \sum_{Prqs} \frac{(Pr|qs)}{2} E_{Pqsr} |\Psi_0\rangle + \sum_{prQs} \frac{(pr|Qs)}{2} E_{pQsr} |\Psi_0\rangle \\
&+ \sum_{PrQs} \frac{(Pr|Qs)}{2} E_{PQsr} |\Psi_0\rangle \\
&= \sum_{Pq} h_{Pq} E_{Pq} |\Psi_0\rangle + \sum_{Prqs} \frac{(Pr|qs) + (qs|Pr)}{2} E_{Pqsr} |\Psi_0\rangle \\
&+ \sum_{PrQs} \frac{(Pr|Qs)}{2} E_{PQsr} |\Psi_0\rangle \\
&= \sum_{P\sigma} c_{P\sigma}^\dagger \left[ \sum_q h_{Pq} c_{q\sigma} + \sum_{\tau qrs} \frac{(Pr|qs) + (qs|Pr)}{2} c_{q\tau}^\dagger c_{s\tau} c_{r\sigma} \right] |\Psi_0\rangle \\
&+ \sum_{PQ\sigma\tau} c_{P\sigma}^\dagger c_{Q\tau}^\dagger \left[ \sum_{rs} \frac{(Pr|Qs)}{2} c_{s\tau} c_{r\sigma} \right] |\Psi_0\rangle \\
&= \sum_{P\sigma} c_{P\sigma}^\dagger A_{P\sigma} |\Psi_0\rangle + \sum_{PQ\sigma\tau} c_{P\sigma}^\dagger c_{Q\tau}^\dagger B_{P\sigma,Q\tau} |\Psi_0\rangle
\end{aligned} \tag{18}$$

Quindi abbiamo stati IP ed IP+1 nell'espansione di  $V|\Psi_0\rangle$ . Si ha inoltre  $v_0 = 0$ .

$$\begin{aligned}
e^{-\tau(H_0-E_0)} V |\Psi_0\rangle &= \sum_{P\sigma} e^{-\tau f_P} c_{P\sigma}^\dagger e^{-\tau(H_{low}-E_0)} A_{P\sigma} |\Psi_0\rangle \\
&+ \sum_{PQ\sigma\tau} e^{-\tau(f_P+f_Q)} c_{P\sigma}^\dagger c_{Q\tau}^\dagger e^{-\tau(H_{low}-E_0)} B_{P\sigma,Q\tau} |\Psi_0\rangle
\end{aligned} \tag{19}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_0 | V e^{-\tau(H_0-E_0)} V |\Psi_0\rangle &= \sum_{P\sigma} e^{-\tau f_P} \langle \Psi_0 | A_{P\sigma}^\dagger e^{-\tau(H_{low}-E_0)} A_{P\sigma} |\Psi_0\rangle \\
&+ \sum_{PQ\sigma\tau} e^{-\tau(f_P+f_Q)} \langle \Psi_0 | B_{P\sigma,Q\tau}^\dagger e^{-\tau(H_{low}-E_0)} B_{P\sigma,Q\tau} |\Psi_0\rangle \\
&- \sum_{PQ\sigma\tau} e^{-\tau(f_P+f_Q)} \langle \Psi_0 | B_{Q\tau,P\sigma}^\dagger e^{-\tau(H_{low}-E_0)} B_{P\sigma,Q\tau} |\Psi_0\rangle
\end{aligned} \tag{20}$$

Per semplificare l'ultimo termine, osserviamo che

$$B_{P\sigma,Q\tau} = \sum_{rs} \frac{(Pr|Qs)}{2} c_{s\tau} c_{r\sigma} = - \sum_{rs} \frac{(Qr|Ps)}{2} c_{s\sigma} c_{r\tau} = -B_{Q\tau,P\sigma} \tag{21}$$

Questo ci porta a

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | V e^{-\tau(H_0 - E_0)} V | \Psi_0 \rangle &= \sum_{P\sigma} e^{-\tau f_P} \langle \Psi_0 | A_{P\sigma}^\dagger e^{-\tau(H_{low} - E_0)} A_{P\sigma} | \Psi_0 \rangle \\ &+ 2 \sum_{PQ\sigma\tau} e^{-\tau(f_P + f_Q)} \langle \Psi_0 | B_{P\sigma, Q\tau}^\dagger e^{-\tau(H_{low} - E_0)} B_{P\sigma, Q\tau} | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (22)$$

Ci servono gli stati eccitati di  $H_{low}$  nei settori ad  $N - 1$  ed  $N - 2$  particelle (una particella o due particelle vengono prese dagli IAO e promossa ai PAO. Questi stati eccitati vengono detti "stati con una buca" oppure "stati con due buche".

## 0.5 QSE, 1 hole

Cominciamo a calcolare gli stati eccitati ad una buca. Non vogliamo risolvere l'equazione di Schrödinger tantissime volte, ma connettere lo stato fondamentale ad  $N$  particelle  $\Psi_0$  trovato sul computer quantistico agli stati eccitati di interesse con degli operatori di eccitazione dalla struttura "semplice". In altre parole,

$$|\Psi_{\mu, N-1}\rangle = E_\mu |\Psi_0\rangle \quad (23)$$

Formuliamo un Ansatz per questo operatore di eccitazione, come combinazione lineare di operatori di distruzione,

$$E_\mu = \sum_{p\sigma} C_{p\sigma, \mu} c_{p\sigma} \quad (24)$$

Domanda: come si trovano i coefficienti di espansione  $C_{p\sigma, \mu}$ ? Con una tecnica chiamata "quantum subspace expansion". Gli stati

$$|\chi_{p\sigma}\rangle = c_{p\sigma} |\Psi_0\rangle \quad (25)$$

formano la base di un sottospazio dello spazio di Hilbert. L'equazione di Schrodinger puo' essere proiettata in questo sottospazio e trasformata in un'equazione agli autovalori. L'equazione di Schrodinger ha la forma seguente,

$$S_{pq}^\sigma = \langle \chi_{p\sigma} | \chi_{q\sigma} \rangle = \langle \Psi_0 | c_{p\sigma}^\dagger c_{q\sigma} | \Psi_0 \rangle \quad , \quad H_{pq}^\sigma = \langle \chi_{p\sigma} | H | \chi_{q\sigma} \rangle = \langle \Psi_0 | c_{p\sigma}^\dagger H c_{q\sigma} | \Psi_0 \rangle \quad , \quad (26)$$

con autostati

$$H^\sigma c_\mu^\sigma = E_\mu^\sigma S^\sigma c_\mu^\sigma \quad (27)$$

porta a

$$|\Phi_{\mu\sigma}\rangle = \sum_p c_{p\sigma} C_{p\mu}^\sigma |\Psi_0\rangle \quad (28)$$

e permette di valutare

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{\mu\sigma} | A_{P\sigma} | \Psi_0 \rangle &= \sum_p C_{p\mu}^\sigma \langle \Psi_0 | c_{p\sigma}^\dagger \left[ \sum_q h_{Pq} c_{q\sigma} + \sum_{\tau qrs} \frac{(Pr|qs) + (qs|Pr)}{2} c_{q\tau}^\dagger c_{s\tau} c_{r\sigma} \right] | \Psi_0 \rangle \\
&= \sum_{pq} C_{p\mu}^\sigma \rho_{pq}^\sigma h_{Pq} + \sum_{pqrs\tau} C_{p\mu}^\sigma \frac{(Pr|qs) + (qs|Pr)}{2} \rho_{pqrs}^{\sigma\tau}
\end{aligned} \tag{29}$$

## 0.6 QSE, 2 holes

Finiamo calcolando gli stati eccitati a due buche. L'approccio e' identico al caso precedente, solo ci sono piu' indici.

Similmente, per due eccitazioni,

$$S_{qp, sr}^{\sigma\tau} = \langle \Psi_0 | c_{p\sigma}^\dagger c_{q\tau}^\dagger c_{s\tau} c_{r\sigma} | \Psi_0 \rangle \quad , \quad H_{qp, sr}^{\sigma\tau} = \langle \Psi_0 | c_{p\sigma}^\dagger c_{q\tau}^\dagger H c_{s\tau} c_{r\sigma} | \Psi_0 \rangle \quad , \tag{30}$$

porta a

$$|\Phi_\mu^{\sigma\tau}\rangle = \sum_{pq} C_{qp, \mu}^{\sigma\tau} c_{q\tau} c_{p\sigma} | \Psi_0 \rangle \tag{31}$$

e quindi a

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_\mu^{\sigma\tau} | B_{P\sigma, Q\tau} | \Psi_0 \rangle &= \sum_{pqrs} C_{qp, \mu}^{\sigma\tau} \langle \Psi_0 | c_{p\sigma}^\dagger c_{q\tau}^\dagger c_{s\tau} c_{r\sigma} | \Psi_0 \rangle \frac{(Pr|Qs)}{2} \\
&= \sum_{pqrs} C_{qp, \mu}^{\sigma\tau} \frac{(Pr|Qs)}{2} \rho_{pqrs}^{\sigma\tau}
\end{aligned} \tag{32}$$