



$$\sum_{j=1}^{\infty} n_j = N$$

$$F_{ij} = T_{ij} + V_{ij} + K_{ij} + J_{ij}$$

Τίτλος: Ενεργά δυναμικά στη θεωρία συναρτησιακών του πρώτου πίνακα πυκνότητας

$$0 \leq n_j \leq 1$$

Μπουσιάδη Σοφία

$$\int dx' \gamma(x, x') \varphi_j(x') = n_j \varphi_j(x)$$

Τριμελής επιτροπή:

Ν. Λαθιωτάκης (Ε.Ι.Ε)

Ι. Λελίδης (Ε.Κ.Π.Α)

Ι. Πετσαλάκης (Ε.Ι.Ε)

Περιεχόμενα

- Εισαγωγή στην θεωρία RDMFT
- LRDMFT- Αποτελέσματα
- Μη τοπικά δυναμικά στην RDMFT-Αποτελέσματα
- Επόμενα βήματα

Πίνακας πυκνότητας

$$\gamma(x_1, x_2 \dots x_N; x'_1, x'_2 \dots x'_N) = \Psi^*(x_1, x_2 \dots x_N) \Psi(x'_1, x'_2 \dots x'_N)$$

Reduced Density Matrix

$$\Gamma^p(x_1, \dots, x_p, x'_1, \dots, x'_p) = \binom{N}{p} \int dx_{p+1} \dots dx_N \Psi^*(x'_1, \dots, x'_p, x_{p+1}, \dots, x_N) \Psi(x_1, \dots, x_N)$$

Συσχέτιση N τάξεως και $N-1$ τάξεως πίνακα πυκνότητας

$$\Gamma^{(p-1)}(x_1, \dots, x_p; x'_1, \dots, x'_p) = \frac{p}{N-1+p} \int dx^p \Gamma^p(x_1, \dots, x_p; x'_1, \dots, x'_{p-1}, x_p)$$


Θεώρημα Gilbert

1-1 αντιστοίχιση μεταξύ της ground state κυματοσυνάρτησης Ψ_0 και του πρώτου πίνακα πυκνότητας



Όλα τα μεγέθη της θεμελιώδους κατάστασης είναι συναρτησιακά του πρώτου πίνακα πυκνότητας

Η διαγωνοποίηση του πρώτου πίνακα πυκνότητας δίνει:

$$\gamma(r, r') = \sum_i n_i \varphi_i(r) \varphi_i^*(r')$$


Occupation number Natural spinorbitals

Ο πρώτος πίνακας πυκνότητας συνδέεται με τον δεύτερο πίνακα πυκνότητας με τη σχέση

$$\Gamma^{(1)}(x_1, x'_1) = \frac{2}{N-1} \int \Gamma_2(x'_1 x_2, x_1 x_2) dx_2$$

Η ολική ενέργεια για συστήματα με αλληλεπιδράσεις Coulomb είναι συναρτησιακό του πρώτου και δεύτερου πίνακα πυκνότητας :

$$E = E_{kin} + E_{ext} + E_{int}$$

$$- \int dx dx' \delta(x - x') \frac{\nabla^2}{2} \gamma(x, x')$$

$$\int dx u_{ext} \gamma(x, x)$$

$$\int dx dx' \frac{\Gamma^{(2)}(x, x'; x, x')}{|x - x'|}$$

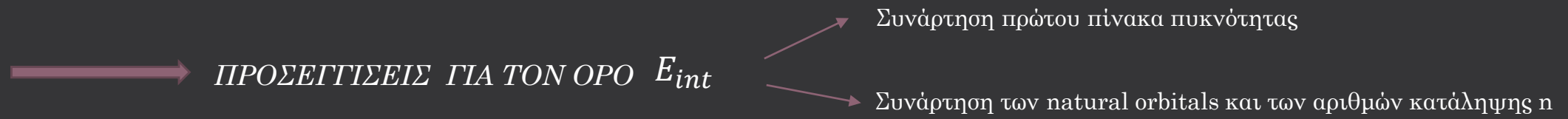
N representability problem \longrightarrow Η συνάρτηση $\Gamma^{(2)}$ πρέπει να αντιστοιχεί σε κάποια αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση Ψ .

Η εύρεση των συνθηκών που πρέπει να πληρεί ένας πίνακας πυκνότητας δεύτερης τάξης για να είναι N –representable είναι μερικώς γνωστές, αλλά και περίπλοκες.

Για τον $\Gamma^{(1)}$ όμως οι κατάλληλες συνθήκες βρίσκονται ευκολότερα και είναι οι

$$0 \leq n_j \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} n_j = N$$



ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

- Η κινητική ενέργεια γράφεται σαν explicit functional του πρώτου πίνακα πυκνότητας (1-RDM).
- Εισαγωγή κλασματικών αριθμών κατάληψης.
- Ο πίνακας πυκνότητας είναι ένα μη τοπικό μέγεθος και συνεπώς εμπεριέχει μεγαλύτερη πληροφορία συγκριτικά με την πυκνότητα.

MINIMIZATION

$$F = E - \mu \left(\sum_{j=1}^{\infty} n_j - N \right) - \sum_{j,k=1}^{\infty} \epsilon_{jk} \left(\int d^3 r \phi_j^*(r) \phi_k(r) - \delta_{jk} \right)$$

- ❖ Minimization ως προς natural occupation numbers ✓
- ❖ Minimization ως προς τα natural orbitals είναι αρκετά περίπλοκο και **δεν** καταλήγει σε εξισώσεις ιδιοτιμών-ιδιοενεργειών.



Αναγωγή του προβλήματος στην εύρεση ενός « ενεργού δυναμικού »

Το minimization ως προς τα τροχιακά πραγματοποιείται με αυτά που είναι ιδιοσυναρτήσεις μονοηλεκτρονικών εξισώσεων που εμπεριέχουν το ενεργό δυναμικό.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + u_{ext}(r) + u_{eff}(r) \right] \phi_j(r) = \epsilon_j \phi_j(r)$$

Τοπικό δυναμικό

PHYSICAL REVIEW A 90, 032511 (2014)Εύρεση φ

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + u_{ext}(r) + u_{eff}(r)\right]\phi_j(r) = \epsilon_j\phi_j(r)$$

Ενεργό απωστικό
δυναμικό από τα
εναπομείναντα
N-1 ηλεκτρόνια

Όμοια με τη μέθοδο OEP

$$\int d^3 r' \chi(r, r') u_{eff}(r') = b(r)$$

$$\chi(r, r') = \sum_{j \neq k} \phi_j^*(r) \phi_k(r) \phi_k^*(r') \phi_j(r') \frac{n_j - n_k}{\epsilon_j - \epsilon_k}$$

$$b(r) = \sum_{i \neq k} \frac{\langle \phi_j | F_{Hxc}^{(j)} - F_{Hxc}^{(k)} | \phi_k \rangle}{\epsilon_j - \epsilon_k} \phi_k^*(r) \phi_j(r)$$

Έκφραση για
 $u_{eff}(r)$

$$u(r) = \int d r' \frac{\rho_{rep}(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

+

$$\int d r \rho_{rep}(r) = N - 1 \quad (1)$$

$$\rho_{rep}(r) \geq 0 \quad (2)$$

ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επειδή η υλοποίηση της συνθήκης (2) συνήθως απαιτεί πολλά βήματα για να επιτευχθεί σύγκλιση γράφουμε την πυκνότητα ως

$$\rho_{rep}(r) = f^2(r)$$

Αυτόματη
ικανοποίηση της

$$\rho_{rep}(r) \geq 0$$

$$u(r) = \int d r' \frac{f^2(r')}{|r - r'|} \quad \int d r f^2(r) = N - 1$$

Ως βασική ποσότητα θεωρούμε την

$$G[u] = -\frac{1}{2} \int \int d r d r' u(r) \chi(r, r') u(r') + \int d r u(r) b(r)$$

μιας και έχει την ίδια συναρτησιακή παράγωγο με την έκφραση για την ενέργεια

Αναπτύσσοντας την f

$$f(x) = \sum_m f_m \xi_m(x)$$

Ελαχιστοποίηση της

$$G[f] = -\frac{1}{2} \sum_{m,l} f_m K_{m,l} f_l + \sum_m f_m B_m$$

Για την επίτευξη unconstrained minimization εισάγουμε τα constraints μέσα στην G .

Ρουτίνα ελαχιστοποίησης

Εισαγωγή παραγώγου στον κώδικα

$$\frac{\partial G[f]}{\partial f_n} = x \sum_m \frac{\partial G[f]}{\partial f_{k'}} - 3x^3 \sum_{\lambda} S_{n\lambda} f_{\lambda} \sum_m \frac{\partial G[f]}{\partial f_m} f_m$$

Διαδικασία

GAMESS : Υπολογισμός 1 electron και 2 electron integrals, initial guess for orbitals

Κατασκευή γενικευμένου πίνακα Fock και υπολογισμός ολικής ενέργειας

Αυτοσυνεπής κύκλος

Sequential
quadratic
Programming

Variation of occupation numbers

Κατασκευή πίνακα Fock και υπολογισμός ολικής ενέργειας

Effective orbital variation, λόγω νέων μοριακών τροχιακών

Κατασκευή πίνακα Fock και υπολογισμός ολικής ενέργειας

Πρόγραμμα
HIPPO

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Βάση: cc-pVTZ Συναρτησιακό (BB3)

	Exp. IP (eV)	Our method. IP (eV)	Diff.
He	24,59	24,62	-0,03
Be	9,32	8,93	0,39
Ne	21,6	22,34	-0,74
H₂	15,43	16,18	-0,75
H₂O	12,78	12,9	-0,12
NH₃	10,8	11,12	-0,32
CH₄	13,6	14,1	-0,5
C₂H₂	11,49	11,26	0,23
C₂H₄	10,68	10,59	0,09
CO₂	13,78	14,82	-1,04

Βάση: cc-pVTZ Συναρτησιακό Müller (BB0)

	Exp. IP (eV)	Our method. IP (eV)	Diff.
He	24,59	24,67	-0,08
Be	9,32	9,41	-0,09
Ne	21,6	21,76	-0,16
H₂	15,43	16,27	-0,84
H₂O	12,78	13,19	-0,41
NH₃	10,8	11,62	-0,82
CH₄	13,6	14,11	-0,51
C₂H₂	11,49	12,2	-0,71
C₂H₄	10,68	10,98	-0,3
CO₂	13,78	14,29	-0,51

$$\Delta = 100 \left(\frac{1}{N} \right) \sum_i \left| \frac{(x_i - x_i^{exp})}{x_i^{ref}} \right|$$

3,05

3,47

Βάση: cc-pVQZ

Συναρτησιακό Müller (BB0)

	Exp. IP (eV)	Our method. IP (eV)	Diff.
He	24,59	24,67	-0,08
Be	9,32	9,24	0,08
Ne	21,6	21,59	0,01
H2	15,43	16,13	-0,7
H2O	12,78	12,9	-0,12
NH3	10,8	11,6	-0,8
CH4	13,6	13,68	-0,08
C2H2	11,49	11,94	-0,45
C2H4	10,68	11,38	-0,7
CO2	13,78	14,15	-0,37

$$\Delta = 100 \left(\frac{1}{N} \right) \sum_i \left| \frac{(x_i - x_i^{exp})}{x_i^{ref}} \right|$$

2,78

NON LOCAL POTENTIALS for RDMFT

Η Local RDMFT αποτελεί μια 'υβριδική' προσέγγιση ανάμεσα στην DFT και την RDMFT.

Ένα τοπικό δυναμικό δεν αποτελεί καλή προσέγγιση για την full RDMFT.

Τα μη τοπικά δυναμικά τουναντίον αποτελούν μια καλή προσέγγιση.

ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗΣ NON LOCAL POTENTIAL

$$U_{eff}(r, r') = \sum_{\kappa\lambda} \frac{c_{\kappa}c_{\lambda}\chi_{\kappa}(r')\chi_{\lambda}(r)}{|r - r'|}$$

$$U_{eff}(r, r') = \sum_i \frac{c_i\phi_i(r')\phi_i(r)}{|r - r'|}$$

ΕΞΑΓΩΓΗ ΣΧΕΣΕΩΝ

Από τον κανόνα της αλυσίδας

$$\frac{\partial E}{\partial c_{\lambda\mu}} = \int \int d r d r' \frac{\partial E}{\partial U_{eff}(r, r')} \frac{\partial U_{eff}(r, r')}{\partial c_{\lambda\mu}}$$

Όπου

$$\frac{\partial E}{\partial U_{eff}(r, r')} = \sum_i \int d r'' \left[\frac{\partial E}{\partial \phi_i^*} \frac{\partial \phi_i^*}{\partial U_{eff}(r, r')} + \frac{\partial E}{\partial \phi_i} \frac{\partial \phi_i}{\partial U_{eff}(r, r')} \right]$$

Από τη θεωρία διαταραχών

$$\frac{\partial \phi_i^*}{\partial U_{eff}(r, r')} = \sum_{j \neq i} \frac{\phi_j(r) \phi_i^*(r') \phi_j^*(r'')}{\epsilon_i - \epsilon_j}$$

Αξιοποιώντας την
μονοηλεκτρονική
εξίσωση
Schrodinger

$$T^{ij} + V_{ext}^{ij} + V_H^{ij} = \epsilon_j \delta_{ij} - V_{eff}^{ij}$$

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

$$U_{eff}(r, r') = \sum_{\kappa\lambda} \frac{c_\kappa c_\lambda \chi_\kappa(r') \chi_\lambda(r)}{|r - r'|}$$



$$\sum_{\lambda\mu\nu} A_{\kappa\lambda\mu\nu} c_\lambda c_\mu c_\nu - \sum_{\lambda} B_\lambda c_\lambda = 0$$

Όπου

$$A_{\kappa\lambda\mu\nu} = 2 \sum_{i \neq j} Q_{\kappa\lambda}^{ij} Q_{\nu\mu}^{ij} \left(\frac{n_j - n_i}{\epsilon_i - \epsilon_j} \right)$$

$$B_\lambda = 2 \sum_{i \neq j} Q_{\kappa\lambda}^{ij} \frac{\langle j | F_{xc}^{(j)} - F_{xc}^{(i)} | i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j}$$

$$Q_{\kappa\lambda}^{ij} = \sum_{\tau\sigma} S_{\lambda\tau}^{\kappa\sigma} c_\tau^j c_\sigma^i$$

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ne

Effective orbitals	E	Diff	%
1	-128,7349565	0,246090325	96,5156234
5	-128,7362116	0,247345457	97,00788106
10	-128,737687	0,248820793	97,5865018

HF -128,4888662
 After occ. Num. -128,7334562
 Full minimization -128,7438408
 HF-full 0,2549746

He

Effective orbitals	E	Diff	%
1	-2,89095852	0,035798043	100,0000
5	-2,89095852	0,035798043	100,0000

HF -2,855160477
 After occ. Num. 2,8909585
 Full minimization -2,8909585
 HF-full 0,035798023

H₂

Effective orbitals	E	Diff	%
1	-1,174138006	0,045477051	99,41124572
10	-1,174229945	0,04556899	99,61222051

HF -1,128660955
 After occ. Num. -1,164377668
 Full minimization -1,17440734
 HF-full 0,045746385

H₂O

Effective orbitals	E	Diff	%
1	-76.3589803	0.332604144	82.6989114
5	-76,40440666	0,378030504	93,99375124
8	-76,40638996	0,380013807	94,48688087
10	-76,40648443	0,380108276	94,51036985

HF -76,02637615
 After occ. Num. -76,32642372
 Full minimization -76,428563
 HF-full 0,402186847

3η Μορφή

$$U_{eff}(r, r') = \sum_{\mu\lambda} \frac{c_{\lambda\mu} \phi_{\lambda}^*(r) \phi_{\mu}(r')}{|r - r'|}$$

$$\frac{\partial \phi_i^*}{\partial U_{eff}(r, r')} = \sum_{j \neq i} \frac{\phi_j(r) \phi_i^*(r') \phi_j^*(r'')}{\epsilon_i - \epsilon_j}$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_{\lambda\mu}} = \int \int d r d r' \frac{\partial E}{\partial U_{eff}(r, r')} \frac{\partial U_{eff}(r, r')}{\partial c_{\lambda\mu}}$$

$$(T + V_{ext} + V_H + V_{eff}) \phi_j(r'') = \epsilon_j \phi_j(r'')$$

$$T^{ij} + V_{ext}^{ij} + V_H^{ij} = \epsilon_j \delta_{ij} - V_{eff}^{ij}$$

$$\sum_{\lambda\mu} c_{\lambda\mu} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{n_i - n_j}{\epsilon_i - \epsilon_j} S_{\kappa j}^{i\nu} S_{\lambda j}^{i\mu} = \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{\epsilon_i - \epsilon_j} \langle j | F_{xc}^i - F_{xc}^j | i \rangle S_{\kappa j}^{i\nu}$$

ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ

RDMFT

Η ολική ενέργεια εκφράζεται σαν συνάρτηση των αριθμών κατάληψης και των των τροχιακών. Η ελαχιστοποίηση γίνεται ως προς αυτά τα μεγέθη, λαμβάνοντας υπ' όψη τις 1-RDM συνθήκες.

Πρόβλημα → Ελαχιστοποίηση ως προς τα τροχιακά.

LOCAL RDMFT

Αποτελεί τρόπο αντιμετώπισης του προβλήματος της ελαχιστοποίησης με την εισαγωγή μονοηλεκτρονικών εξισώσεων με τοπικό δυναμικό.

Εναλλακτικός τρόπος επίλυσης του προβλήματος για την αποφυγή υπολογιστικών εμποδίων με την γραφή της πυκνότητας ως $\rho(r)=f^2(r)$.

NON LOCAL POTENTIALS for RDMFT

Εισαγωγή, για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία, μη τοπικών δυναμικών για την ακριβέστερη περιγραφή συστημάτων.

RUNS

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ
ΚΩΔΙΚΑ



ΚΩΔΙΚΑΣ **HIPPO**



ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΥΠΟΔΟΜΗ Ε.Ι.Ε



N. ΛΑΘΙΩΤΑΚΗΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Συναρτησιακά

$$E_{xc} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} f(n_i, n_j) \int d^3 r d^3 r' \frac{\phi_i(r) \phi_i^*(r') \phi_j(r') \phi_j^*(r)}{|r - r'|}$$

Power $f(n_i, n_j) = n_i^\alpha n_j^\alpha$

Müller (BB0) $f(n_i, n_j) = \sqrt{n_i n_j}$

Hartree-Fock $f(n_i, n_j) = n_i n_j$

BBC3 $f(n_i, n_j) = \begin{cases} -\sqrt{n_i n_j} & i \neq j \quad i, j \text{ weakly occupied} \\ n_i n_j & i \neq j \quad i, j \text{ strongly occupied} \\ n_i^2 & i = j \\ \sqrt{n_i n_j} & \text{otherwise} \end{cases}$

ΜΕΘΟΔΟΣ ΟΕΡ

$$E_{\text{OEP}}[V] = E[\{\psi_i[V]\}].$$

$$V_{\text{xc}}^{\sigma, \text{OEP}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{OEP}}}{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})},$$

$$\begin{aligned} V_{\text{xc}}^{\sigma, \text{OEP}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\sigma'} \sum_{i=1}^{N^{\sigma'}} \int d\mathbf{r}' \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{OEP}}}{\psi_i^{\sigma'}(\mathbf{r}')} \frac{\psi_i^{\sigma'}(\mathbf{r}')}{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})} + \text{c.c.} \\ &= \sum_{\sigma'} \sum_{i=1}^{N^{\sigma'}} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \left[\frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{OEP}}}{\delta \psi_i^{\sigma'}(\mathbf{r}')} \frac{\delta \psi_i^{\sigma'}(\mathbf{r}')}{\delta V^{\sigma', \text{KS}}(\mathbf{r}'')} + \text{c.c.} \right] \frac{\delta V^{\sigma', \text{KS}}(\mathbf{r}'')}{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})}, \end{aligned}$$

- The first term is an orbital-dependent non-local (NL) operator that can be written

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{OEP}}}{\delta \psi_i^{\sigma'}(\mathbf{r}')} \equiv V_{i, \text{xc}}^{\sigma', \text{NL}}(\mathbf{r}') \psi_i^{\sigma'}(\mathbf{r}').$$

- The second term can be evaluated by perturbation theory,²

$$\frac{\delta \psi_i^{\sigma'}(\mathbf{r}')}{\delta V^{\sigma', \text{KS}}(\mathbf{r}'')} = G_0^{\sigma'}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \psi_i^{\sigma'}(\mathbf{r}''),$$

$$G_0^{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{j \neq i}^{\infty} \frac{\psi_j^{\sigma}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}')}{\epsilon_{\sigma i} - \epsilon_{\sigma j}}.$$

The last term is the inverse of a response function χ_0 given by

$$\chi_0^{\sigma, \text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta V^{\sigma, \text{KS}}(\mathbf{r}')} = \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) G_0^{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}'),$$

$$\sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d\mathbf{r}' \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}') \left[V_{\text{xc}}^{\sigma, \text{OEP}}(\mathbf{r}') - V_{i, \text{xc}}^{\sigma, \text{NL}}(\mathbf{r}') \right] G_0^{\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) + \text{c.c.} = 0.$$

BASIS SETS

Gaussian type

$$g_\nu(\mathbf{r}) = x^k y^m z^n e^{-\zeta_\nu \mathbf{r}^2} = x^k y^m z^n e^{-\zeta_\nu (x^2 + y^2 + z^2)}$$

$$l = k + m + n$$

Contracted Gaussians

$$G_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{N_\alpha} c_\nu g_\nu(\mathbf{r})$$

$l=0$



$$e^{-\zeta \mathbf{r}^2}$$

Triple Zeta : 3 Basis Functions για κάθε atomic orbital

$l=1$



$$x e^{-\zeta \mathbf{r}^2}$$

$$y e^{-\zeta \mathbf{r}^2}$$

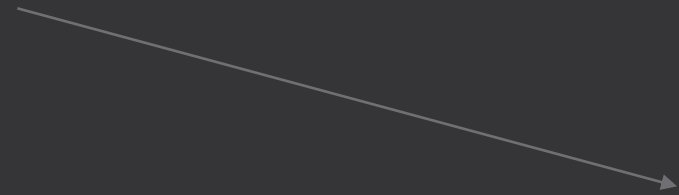
$$z e^{-\zeta \mathbf{r}^2}$$

Quadruple Zeta: 4 Basis Functions για κάθε atomic orbital

Minimization RDMFT



$$F^{(a)} \varphi_\alpha(r) = \sum_b \varepsilon_{ab} \varphi_b(r)$$



Τα συναρτησιακά του πρώτου πίνακα πυκνότητας δεν είναι αναλλοίωτα στους μοναδιαίους μετασχηματισμούς

Εξάρτηση του πίνακα Fock από τα τροχιακά