



Uniwersytet Jagielloński

Wydział Chemii

praca magisterska

Implementacja metody TDDFT
uwzględniająca w przybliżony sposób wpływ
konfiguracji podwójnie wzbudzonych na
energie wzbudzeń

Radosław Stanisław Włodarczyk

Praca wykonana w Zakładzie Metod Obliczeniowych Chemii
pod kierunkiem dr Grzegorza Mazura

2008

*Serdecznie dziękuję Panu dr Grzegorzowi Mazurowi
za olbrzymią wyrozumiałość, nieocenioną pomoc,
a przede wszystkim za zarażenie zapałem do pracy naukowej.
Dziękuję także Panu dr hab. Jackowi Korchowcowi
za udostępnienie komputera do przeprowadzenia obliczeń.*

Spis treści

Rozdział 1. Wstęp	2
Rozdział 2. TDDFT	4
2.1. Podstawy formalizmu	4
2.2. Jądro korelacyjno-wymienne	13
2.3. Wybrane warianty TDDFT	14
2.4. Dressed TDDFT	15
2.5. Ograniczenia Dressed TDDFT	18
Rozdział 3. Implementacja metody TDDFT	19
3.1. Implementacja TDA-TDDFT	19
3.2. Implementacja RPA-TDDFT	22
3.3. Automatyczna generacja kodu	23
3.4. Wydajność	27
3.5. Implementacja Dressed TDA-TDDFT	30
Rozdział 4. Obliczenia dla wybranych polienów liniowych	31
4.1. Wstęp	31
4.2. Obliczenia	37
4.3. Wyniki i dyskusja	39
Rozdział 5. Podsumowanie	41
Bibliografia	43
Dodatek A. Eliminacja wspólnych podwyrażeń	46
Streszczenie	50
Abstract	51

Rozdział 1

Wstęp

Opis właściwości elektronowych stanów wzbudzonych stanowi istotny czynnik rozwoju wielu działów współczesnej chemii i biochemii. Nieodzowne jest posiadanie dokładnych, a zarazem praktycznie stosowalnych, modeli i metod obliczeniowych, umożliwiających badania teoretyczne oraz interpretację danych doświadczalnych.

Możliwość badania stanów wzbudzonych dają niektóre z metod obliczeniowych opartych na funkcji falowej [1]. Uwzględnienie korelacji kulombowskiej jest jednak bardzo kosztowne i wykonywanie obliczeń staje się utrudnione bardzo szybko ze wzrostem układu. Poszukiwanie bardziej wydajnych metod stało się koniecznością wraz z nadejściem ery badań dużych układów biologicznych.

W 1964 roku Hohenberg i Kohn [2] dowiedli, że do pełnego opisu stanu podstawowego wystarczy znajomość rozkładu gęstości elektronowej w tym stanie. Ponadto sformułowali zasadę wariacyjną wskazującą kierunek poszukiwań optymalnej gęstości stanu podstawowego. Ich twierdzenia stanowią podstawę rozwoju metod obliczeniowych opartych na gęstości elektronowej.

Rok później Kohn i Sham [3] zaproponowali praktyczny schemat obliczeniowy w ramach Density Functional Theory (DFT). Pozwala on szybko przeprowadzać dość dokładne obliczenia dla stanów podstawowych.¹ Efektywnie umożliwia to obliczenia niektórych energii wzbudzeń, jednak metoda ich wyznaczania, tak zwana Δ -DFT, jest rzadko stosowana.

¹ stan podstawowy oznacza energetycznie najniższy leżący stan o danej symetrii

Sukces DFT dla stanów podstawowych zachęcił do poszukiwania pokrewnych metod opisujących stany wzbudzone. Między innymi Runge oraz Gross rozważali, oparty na tej metodzie, zależny od czasu opis eksperymentów rozproszeniowych. Przeprowadzona przez nich próba generalizacji DFT zaowocowała przełomową publikacją z 1984 roku [4]. Zawarte w niej twierdzenie jest odpowiednikiem twierdzenia Hohenberga-Kohna dla zależnego od czasu równania Schrödingera [5].

Bazująca na twierdzeniu Runge-Grossa metoda Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT) wyprowadzona została przez zastosowanie rachunku zaburzeń, przy wykorzystaniu formalizmu Kohna-Shama. Pozwala ona niskim kosztem obliczeniowym uzyskać opis stanów wzbudzonych przy dobrym uwzględnieniu korelacji elektronowej. Dzięki temu stosować ją można nawet do stosunkowo dużych układów.

Niniejsza praca ma dwa cele. Pierwszym z nich jest opracowanie wydajnej implementacji TDDFT oraz rozszerzenia TDDFT, metody Dressed TDDFT (DTDDFT). Drugim celem jest zbadanie stosowalności i dokładności DTDDFT dla wybranych związków chemicznych.

Rozdział 2

TDDFT

Time-Dependent DFT oparte jest na rachunku zaburzeń zależnych od czasu. Zaburzenie działające na dowolny układ wywołuje jego reakcję, a zachodzące zmiany można opisać za pomocą funkcji odpowiedzi. W szczególności, gdy zjawisko to dotyczy zaburzenia gęstości elektronowej układu znajdującego się w stanie podstawowym, miarą zaburzenia jest funkcja odpowiedzi gęstości stanu podstawowego.

Stosowany w formalizmie TDDFT rachunek zaburzeń może być w ogólności rozwinięty do dowolnego rzędu. Akronim TDDFT utożsamiany jest jednak z teorią opartą na rachunku zaburzeń pierwszego rzędu. Przedstawione w niniejszej pracy podstawy teoretyczne tej metody bazują na pracach E.K.U. Grossa *et al* [5–7].

2.1. Podstawy formalizmu

Celem przytoczonego wyprowadzenia jest uzyskanie wyrażenia na energie wzbudzeń Ω rzeczywistego układu. Przyjmuję, że przejście układu do stanu wzbudzonego może zachodzić w efekcie oddziaływania z zaburzeniem zewnętrznym, np. w postaci fali elektromagnetycznej. Zaburzenie to wyraża się poprzez zmianę potencjału zewnętrznego, w jakim znajduje się układ. Funkcja odpowiedzi gęstości elektronowej stanu podstawowego na zmianę potencjału zewnętrznego jest zdefiniowana jako

$$\chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{\delta\rho_{\sigma}(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t')} \quad (2.1)$$

gdzie $\delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t')$ oznacza infinitesimalną zmianę potencjału zewnętrznego, natomiast $\delta\rho_{\sigma}(\mathbf{r}, t)$ to odpowiedź gęstości na zaburzenie. Ponieważ energie wzbudzeń układu dane są przez bieguny $\chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$, dlatego też głównym celem staje się badanie ciągłości tej funkcji.

By otrzymać rozwiązanie oparte na DFT, należy rozważyć układ cząstek Kohna-Shama (KS), których gęstość reprodukuje gęstość stanu podstawowego. Z definicji cząstki te znajdują się w efektywnym potencjale Kohna-Shama $V_{\sigma'}^{KS}$, który zdefiniowany jest jako

$$V_{\sigma'}^{KS}(\mathbf{r}, t) = V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}, t) + V^H(\mathbf{r}, t) + V_{\sigma'}^{xc}(\mathbf{r}, t) \quad (2.2)$$

gdzie $V_{\sigma'}^{ext}$ to potencjał zewnętrzny pochodzący od dodatniego ładunku jąder atomowych, V^H jest potencjałem odpychania cząstka-cząstka, a potencjał korelacyjno-wymienny $V_{\sigma'}^{xc}$ odpowiada za wszystkie pozostałe oddziaływania wielociałowe.

Korzystając z reguły łańcucha dla pochodnych funkcjonalnych [8], rów. (2.1) można przekształcić do postaci

$$\chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{\delta\rho_{\sigma}(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t')} = \sum_{\sigma''} \iint \frac{\delta\rho_{\sigma}(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{\sigma''}^{KS}(\mathbf{r}'', t'')} \frac{\delta V_{\sigma''}^{KS}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t')} d\mathbf{r}'' dt'' \quad (2.3)$$

Występujący w powyższym równaniu element $\delta\rho(\mathbf{r}, t)/\delta V_{\sigma''}^{KS}(\mathbf{r}'', t'')$ opisuje liniową odpowiedź gęstości na infinitesimalną zmianę efektywnego potencjału Kohna-Shama

$$\chi_{\sigma\sigma''}^s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}'', t'') = \frac{\delta\rho_{\sigma}(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{\sigma''}^{KS}(\mathbf{r}'', t'')} \quad (2.4)$$

Jest to definicja funkcji liniowej odpowiedzi gęstości *nieoddziałujących* cząstek Kohna-Shama.

Uwzględnienie zależności (2.2) pozwala jawnie zapisać drugi z członów występujących pod całką w rów. (2.3) jako

$$\frac{\delta V_{\sigma''}^{KS}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t')} = \frac{\delta V_{\sigma''}^{ext}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t')} + \frac{\delta V^H(\mathbf{r}'', t'')}{\delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t')} + \frac{\delta V_{\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t')} \quad (2.5)$$

Wykonanie w otrzymanym równaniu różniczkowania funkcjonalnego, przy uwzględnieniu zależności (2.1), prowadzi do

$$\begin{aligned} \frac{\delta V_{\sigma''}^{KS}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t')} &= \delta_{\sigma''\sigma'} \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \delta(t'' - t') + \\ &+ \sum_{\sigma'''} \iint \left[\frac{\delta(t'' - t''')}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'''}| + \frac{\delta V_{\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta\rho_{\sigma'''}(\mathbf{r}''', t''')} \right] \chi_{\sigma'''\sigma'}(\mathbf{r}''', t''', \mathbf{r}', t') d\mathbf{r}''' dt''' \quad (2.6) \end{aligned}$$

Równanie na funkcję odpowiedzi układu na zaburzenie zewnętrzne (2.3) przyjmuje ostateczną, ścisłą w ramach rozważania odpowiedzi liniowej, samouzgodnioną postać po wstawieniu rów. (2.6) oraz (2.4)

$$\begin{aligned} \chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') &= \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') + \\ &+ \sum_{\sigma''\sigma'''} \iiint \chi_{\sigma\sigma''}^s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}'', t'') \left[\frac{\delta(t'' - t''')}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'''}| + f_{\sigma''\sigma'''}^{xc}(\mathbf{r}'', t'', \mathbf{r}''', t''') \right] \times \\ &\times \chi_{\sigma'''\sigma'}(\mathbf{r}''', t''', \mathbf{r}', t') d\mathbf{r}'' dt'' d\mathbf{r}''' dt''' \quad (2.7) \end{aligned}$$

gdzie wprowadzone jądro korelacyjno-wymienne

$$f_{\sigma''\sigma'''}^{xc}(\mathbf{r}'', t'', \mathbf{r}''', t''') = \frac{\delta V_{\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}'', t'')}{\delta \rho_{\sigma'''}(\mathbf{r}''', t''')} \quad (2.8)$$

jest zdefiniowane jako pochodna funkcjonalna potencjału korelacyjno-wymiennego względem gęstości elektronowej.

Wymnożenie obu stron równania (2.7) przez $\delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t')$, a następnie wysumowanie po σ' i wyciągnięcie po zmiennej \mathbf{r}' , prowadzi do

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' &= \\ &= \left[\sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' \right] + \\ &+ \sum_{\sigma''\sigma'''} \iiint \chi_{\sigma\sigma''}^s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}'', t'') \left[\frac{\delta(t'' - t''')}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'''}| + f_{\sigma''\sigma'''}^{xc}(\mathbf{r}'', t'', \mathbf{r}''', t''') \right] \times \\ &\times \left[\sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma'''\sigma'}(\mathbf{r}''', t''', \mathbf{r}', t') \delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' \right] d\mathbf{r}'' dt'' d\mathbf{r}''' dt''' \quad (2.9) \end{aligned}$$

Występujący w tym równaniu człon

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' &= \\ &= \sum_{\sigma'} \int \frac{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t')} \delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' \equiv \delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}, t) \quad (2.10) \end{aligned}$$

jest definicją różniczki gęstości jako funkcjonału potencjału zewnętrznego.

Równanie (2.9) przyjmuje zatem postać

$$\begin{aligned} \delta\rho_\sigma(\mathbf{r}, t) = & \left[\sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' \right] + \\ & + \sum_{\sigma'\sigma''} \iiint \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \left[\frac{\delta(t' - t'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma'\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', t', \mathbf{r}'', t'') \right] \times \\ & \times \delta\rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'', t) d\mathbf{r}' dt' d\mathbf{r}'' dt'' \quad (2.11) \end{aligned}$$

Wykonanie transformacji Fouriera pozwala zapisać

$$\begin{aligned} \delta\rho_\sigma(\mathbf{r}, \omega) = & \left[\sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \right] + \\ & + \sum_{\sigma'\sigma''} \iint \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \left[\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma'\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right] \delta\rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \quad (2.12) \end{aligned}$$

Równanie to wiąże odpowiedź gęstości rzeczywistego układu $\delta\rho$ z funkcją odpowiedzi układu cząstek Kohna-Shama χ^s . Jest to istotne, gdyż bieguny funkcji odpowiedzi χ^s są znane.

Dalsze przekształcenie równania (2.12) pozwala otrzymać całkową postać równania na liniową odpowiedź gęstości.

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' = \\ = \sum_{\sigma''} \int \left[\delta_{\sigma\sigma''} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') - \sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma'\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right) d\mathbf{r}' \right] \delta\rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}'' \quad (2.13) \end{aligned}$$

Funkcję odpowiedzi gęstości cząstek Kohna-Shama χ^s można przedstawić w bazie niezaburzonych orbitali KS ϕ . Niech indeksy r, s, t, u oznaczają dowolne orbitale KS, i oraz j zajęte orbitale KS, natomiast a i b wirtualne orbitale KS. Jeżeli $\omega_{r\sigma} = \epsilon_{r\sigma} - \epsilon_{s\sigma}$ oznacza różnicę energii orbitalnych, a n_r oraz n_s to odpowiadające liczby obsadzeń, wtedy

$$\chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{sr} (n_{s\sigma} - n_{r\sigma}) \frac{\phi_{s\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{r\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{s\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{r\sigma}^*(\mathbf{r}')}{\omega - \omega_{r\sigma} + i\eta} \quad (2.14)$$

Z równania na $\chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ wynika, że opisywana funkcja odpowiedzi układu cząstek KS ma bieguny dla $\omega = \omega_{r\sigma}$.

Energie wzbudzeń rzeczywistego układu Ω są w ogólności różne od energii wzbudzeń

układu cząstek Kohna-Shama ($\Omega \neq \omega_{rs\sigma}$). Zatem dla rzeczywistych energii wzbudzeń $\omega \rightarrow \Omega$ lewa strona równania (2.13) pozostaje określona. Z drugiej strony, funkcja liniowej odpowiedzi gęstości rzeczywistego układu, a więc także $\delta\rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega)$, ma bieguny dla energii wzbudzeń $\omega = \Omega$. Dlatego operator całkowy, występujący po prawej stronie równania (2.13)

$$\sum_{\sigma''} \int \left[\delta_{\sigma\sigma''} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') - \sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma'\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right) d\mathbf{r}' \right] d\mathbf{r}'' \quad (2.15)$$

działający na $\delta\rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega)$, nie może być odwracalny dla $\omega \rightarrow \Omega$. Inaczej mówiąc, wartości własne tego operatora muszą się zerować dla $\omega = \Omega$. Wystarczy zatem znaleźć ω dla których spełniony jest warunek

$$\sum_{\sigma''} \int \left[\delta_{\sigma\sigma''} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') - \sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma'\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right) d\mathbf{r}' \right] \xi_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}'' = 0 \quad (2.16)$$

lub inaczej

$$\sum_{\sigma'\sigma''} \iint \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma'\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right) \xi_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' = \\ = \xi_{\sigma}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.17)$$

Otrzymane równanie całkowe jest bardzo trudne to rozwiązania. By uzyskać rozwiązanie w bazie niezaburzonych orbitali Kohna-Shama, należy wstawić jawną postać $\chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ z rów. (2.14). Otrzymuje się wtedy zależność

$$\sum_{sr} (n_{s\sigma} - n_{r\sigma}) \frac{\phi_{s\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{r\sigma}(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{rs\sigma} + i\eta} \zeta_{rs\sigma}(\omega) = \xi_{\sigma}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.18)$$

gdzie

$$\zeta_{rs\sigma}(\omega) = \\ = \sum_{\sigma''} \iint \phi_{r\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{s\sigma}(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right) \xi_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \quad (2.19)$$

Wstawienie $\xi_\sigma(\mathbf{r}, \omega)$ z równania (2.18) do (2.19) daje postać równania macierzowego

$$\sum_{\sigma'} \sum_{ut} \frac{M_{rs\sigma tu\sigma'}(\omega)}{\omega - \omega_{tu\sigma'} + i\eta} \zeta_{tu\sigma'}(\omega) = \zeta_{rs\sigma}(\omega) \quad (2.20)$$

gdzie

$$M_{rs\sigma tu\sigma'}(\omega) = (n_{u\sigma'} - n_{t\sigma'}) \times \\ \times \iint \phi_{r\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{s\sigma}(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma\sigma'}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right) \phi_{t\sigma'}(\mathbf{r}'') \phi_{u\sigma'}^*(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \quad (2.21)$$

W ten sposób skomplikowane równanie całkowe (2.17) przekształcone zostało do formy równania macierzowego.

Równanie (2.20) da się przeformułować do postaci zagadnienia własnego na energie wzbudzeń Ω . Jeżeli $\omega = \Omega$, to

$$\sum_{\sigma'} \sum_{ut} \frac{M_{rs\sigma tu\sigma'}(\Omega)}{\Omega - \omega_{tu\sigma'} + i\eta} \zeta_{tu\sigma'}(\Omega) = \zeta_{rs\sigma}(\Omega) \quad (2.22)$$

Wstawienie nowej zmiennej $\beta_{tu\sigma'} = \zeta_{tu\sigma'}(\Omega)/(\Omega - \omega_{tu\sigma'})$

$$\sum_{\sigma'} \sum_{ut} M_{rs\sigma tu\sigma'}(\Omega) \beta_{tu\sigma'} = (\Omega - \omega_{rs\sigma}) \beta_{rs\sigma} \quad (2.23)$$

i proste przekształcenie doprowadzają do ostatecznej postaci uogólnionego zagadnienia własnego

$$\sum_{\sigma'} \sum_{ut} (M_{rs\sigma tu\sigma'}(\Omega) + \delta_{su} \delta_{rt} \delta_{\sigma\sigma'} \omega_{rs\sigma}) \beta_{tu\sigma'} = \Omega \beta_{rs\sigma} \quad (2.24)$$

Rozwiązanie otrzymanego zagadnienia jest przeprowadzane w praktyce przy ograniczeniu rozwinięcia zastosowanego w rów. (2.14) do sumy skończonej.

Istnieje wygodniejsza postać rozwiązania (2.24). Aby ją uzyskać, należy w równaniu (2.12) skorzystać z odpowiedzi gęstości wyrażonej przez [5]

$$\delta\rho_\sigma(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{ia} [\gamma_{ia\sigma}(\omega) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) + \gamma_{ai\sigma}(\omega) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})] \quad (2.25)$$

By zachować przejrzystość wyprowadzenia rozważam poszczególne elementy równania (2.12)

$$\begin{aligned} \delta\rho_\sigma(\mathbf{r}, \omega) = & \left[\sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \right] + \\ & + \sum_{\sigma'\sigma''} \iint \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \left[\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma'\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right] \delta\rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \end{aligned}$$

Wstawienie jawnej postaci funkcji odpowiedzi gęstości cząstek Kohna-Shama $\chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ do pierwszego z elementów sumy występującej po prawej stronie prowadzi do

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' = \\ = \sum_{\sigma'} \int \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{sr} (n_{s\sigma} - n_{r\sigma}) \frac{\phi_{s\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{r\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{s\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{r\sigma}^*(\mathbf{r}')}{\omega - \omega_{rs\sigma} + i\eta} \delta V_{\sigma'}^{ext}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' = \\ = \sum_{sr} (n_{s\sigma} - n_{r\sigma}) \frac{\phi_{s\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{r\sigma}(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{rs\sigma} + i\eta} \delta V_{rs\sigma}^{ext} \quad (2.26) \end{aligned}$$

gdzie

$$\delta V_{rs\sigma}^{ext} = \int \phi_{r\sigma}^*(\mathbf{r}') \delta V_{\sigma}^{ext}(\mathbf{r}', \omega) \phi_{s\sigma}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.27)$$

Dokładnie w ten sam sposób przekształcam drugi element sumy

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma'\sigma''} \iint \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \left[\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma'\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right] \delta\rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' = \\ = \sum_{\sigma''} \sum_{sr} (n_{s\sigma} - n_{r\sigma}) \frac{\phi_{s\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{r\sigma}(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{rs\sigma} + i\eta} \iint \phi_{s\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{r\sigma}^*(\mathbf{r}') \times \\ \times \left[\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right] \delta\rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \quad (2.28) \end{aligned}$$

W otrzymanym równaniu w miejsce $\delta\rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega)$ należy dokonać podstawienia korzystając z rów. (2.25)

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma'\sigma''} \iint \chi_{\sigma\sigma'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \left[\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma'\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right] \delta\rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' = \\ = \sum_{sr} (n_{s\sigma} - n_{r\sigma}) \frac{\phi_{s\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{r\sigma}(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{rs\sigma} + i\eta} \sum_{jb} \sum_{\sigma''} K_{rs\sigma b j \sigma''} \gamma_{b j \sigma''}(\omega) + K_{rs\sigma j b \sigma''} \gamma_{j b \sigma''}(\omega) \quad (2.29) \end{aligned}$$

gdzie element macierzy $K_{rs\sigma bj\sigma''}$, zwanej macierzą sprzęgającą, jest zdefiniowany analogicznie do $M_{rs\sigma tu\sigma'}$ z rów. (2.21)

$$\begin{aligned} K_{rs\sigma bj\sigma''} &= \\ &= \iint \phi_{r\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{s\sigma}(\mathbf{r}') \left[\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{\sigma\sigma''}^{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right] \phi_{b\sigma''}(\mathbf{r}'') \phi_{j\sigma''}^*(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \quad (2.30) \end{aligned}$$

Zatem równanie (2.12) przyjmuje postać

$$\begin{aligned} \sum_{ia} [\gamma_{ia\sigma}(\omega) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) + \gamma_{ai\sigma}(\omega) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})] &= \\ &= \sum_{sr} (n_{s\sigma} - n_{r\sigma}) \frac{\phi_{s\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{r\sigma}(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{rs\sigma} + i\eta} \times \\ &\times \left(\delta V_{rs\sigma}^{ext} + \sum_{jb} \sum_{\sigma''} K_{rs\sigma bj\sigma''} \gamma_{bj\sigma''}(\omega) + K_{rs\sigma jb\sigma''} \gamma_{jb\sigma''}(\omega) \right) \quad (2.31) \end{aligned}$$

Podwójna suma \sum_{sr} , występująca po prawej stronie równania, rozciąga się po parze dowolnych orbitali Kohna-Shama. Orbitale te mogą być zajęte bądź wirtualne. Oznacza to, że w tej sumie zawarte są cztery kombinacje grup orbitali: zajęty-zajęty, zajęty-wirtualny, wirtualny-zajęty oraz wirtualny-wirtualny. Ze względu na człon $(n_{s\sigma} - n_{r\sigma})$ niezerowy wkład dają tylko kombinacje zajęty-wirtualny oraz wirtualny-zajęty. Równanie (2.31) można zatem przepisać następująco

$$\begin{aligned} \sum_{ia} [\gamma_{ia\sigma}(\omega) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) + \gamma_{ai\sigma}(\omega) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})] &= \\ &= \sum_{ia} (n_{i\sigma} - n_{a\sigma}) \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{ai\sigma} + i\eta} \times \\ &\times \left(\delta V_{ai\sigma}^{ext} + \sum_{jb} \sum_{\sigma''} K_{ai\sigma bj\sigma''} \gamma_{bj\sigma''}(\omega) + K_{ai\sigma jb\sigma''} \gamma_{jb\sigma''}(\omega) \right) + \\ &+ \sum_{ia} (n_{a\sigma} - n_{i\sigma}) \frac{\phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{ia\sigma} + i\eta} \times \\ &\times \left(\delta V_{ia\sigma}^{ext} + \sum_{jb} \sum_{\sigma''} K_{ia\sigma bj\sigma''} \gamma_{bj\sigma''}(\omega) + K_{ia\sigma jb\sigma''} \gamma_{jb\sigma''}(\omega) \right) \quad (2.32) \end{aligned}$$

Jest to suma dwóch sprzężonych względem siebie równań

$$\begin{aligned}
\sum_{ia} \gamma_{ia\sigma}(\omega) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) &= \\
&= \sum_{ia} (n_{a\sigma} - n_{i\sigma}) \frac{\phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{ia\sigma} + i\eta} \times \\
&\times \left(\delta V_{ia\sigma}^{ext} + \sum_{jb} \sum_{\sigma''} K_{ia\sigma bj\sigma''} \gamma_{bj\sigma''}(\omega) + K_{ia\sigma jb\sigma''} \gamma_{jb\sigma''}(\omega) \right) \quad (2.33)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{ia} \gamma_{ai\sigma}(\omega) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) &= \\
&= \sum_{ia} (n_{i\sigma} - n_{a\sigma}) \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{ai\sigma} + i\eta} \times \\
&\times \left(\delta V_{ai\sigma}^{ext} + \sum_{jb} \sum_{\sigma''} K_{ai\sigma bj\sigma''} \gamma_{bj\sigma''}(\omega) + K_{ai\sigma jb\sigma''} \gamma_{jb\sigma''}(\omega) \right) \quad (2.34)
\end{aligned}$$

które po prostych przekształceniach dają

$$\begin{aligned}
-\sum_{ia} \frac{\phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})}{\omega + \omega_{ai\sigma} + i\eta} \delta V_{ia\sigma}^{ext} &= \\
&= \sum_{ia} \frac{\phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})}{\omega + \omega_{ai\sigma} + i\eta} \times \\
&\times \left(\sum_{jb} \sum_{\sigma''} (\delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\sigma''} \omega_{ai\sigma} + K_{ia\sigma jb\sigma''} + \omega) \gamma_{jb\sigma''}(\omega) + K_{ia\sigma bj\sigma''} \gamma_{bj\sigma''}(\omega) \right) \quad (2.35)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\sum_{ia} \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{ai\sigma} + i\eta} \delta V_{ai\sigma}^{ext} &= \\
&= \sum_{ia} \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r})}{\omega - \omega_{ai\sigma} + i\eta} \times \\
&\times \left(\sum_{jb} \sum_{\sigma''} (\delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\sigma''} \omega_{ai\sigma} + K_{ai\sigma bj\sigma''} - \omega) \gamma_{bj\sigma''}(\omega) + K_{ai\sigma jb\sigma''} \gamma_{jb\sigma''}(\omega) \right) \quad (2.36)
\end{aligned}$$

Równości te są spełnione, gdy dla każdej kombinacji ia

$$\begin{aligned}
 -\delta V_{ia\sigma}^{ext} &= \\
 &= \sum_{jb} \sum_{\sigma''} (\delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\sigma''} \omega_{ai\sigma} + K_{ia\sigma j b \sigma''} + \omega) \gamma_{j b \sigma''}(\omega) + K_{ia\sigma b j \sigma''} \gamma_{j b \sigma''}(\omega) \quad (2.37)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -\delta V_{ai\sigma}^{ext} &= \\
 &= \sum_{jb} \sum_{\sigma''} (\delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\sigma''} \omega_{ai\sigma} + K_{ai\sigma b j \sigma''} - \omega) \gamma_{j b \sigma''}(\omega) + K_{ai\sigma j b \sigma''} \gamma_{j b \sigma''}(\omega) \quad (2.38)
 \end{aligned}$$

Otrzymane równania można przedstawić w postaci macierzowej [9]

$$\left[\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\delta V \\ -\delta V^* \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

gdzie

- $A_{ai\sigma b j \sigma'} = \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\sigma'} \omega_{ai\sigma} + K_{ai\sigma b j \sigma'}$
- $B_{ai\sigma b j \sigma'} = K_{ai\sigma j b \sigma'}$
- $X_{b j \sigma'} = \gamma_{b j \sigma'}$
- $Y_{b j \sigma'} = \gamma_{j b \sigma'}$

W granicy nieskończenie małego zaburzenia otrzymujemy zatem

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

Ograniczenie się do rzeczywistych orbitali Kohna-Shama pozwala ostatecznie zapisać

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Takie sformułowanie uogólnionego zagadnienia własnego nazywane jest postacią macierzową Casidy [10]. Energie wzbudzeń dane są przez wartości własne, natomiast struktura stanów wzbudzonych opisana jest przez wektory własne.

2.2. Jądro korelacyjno-wymienne

Zdefiniowane w równaniu (2.8) jądro korelacyjno-wymienne jest skomplikowanym funkcyjną gęstości. Znajomość dokładnej postaci f_{xc} pozwoliłaby na odnalezienie dokładnych energii wzbudzeń ω . Jednak występująca zależność f_{xc} od częstotliwości

stanowi poważne utrudnienie w rozwiązaniu równania (2.41). Zastosowanie przybliżenia adiabatycznego [11]

$$f_{xc}^A(r, r') \approx f_{xc}(r, r', \omega) \quad (2.42)$$

umożliwia rozprzęgnięcie równania (2.41) i otrzymanie w efekcie zagadnienia własnego.

Ponadto w praktyce stosowane jest przybliżenie lokalne, w którym dodatkowo zakładamy

$$f_{xc}(r, \omega) \approx \delta(r - r') f_{xc}(r, r', \omega) \quad (2.43)$$

Zastosowanie obu przybliżeń równocześnie oznacza, że jądro korelacyjno-wymienne jest zależne jedynie od gęstości elektronowej n , na poziomie GGA, gradientu gęstości w danym punkcie przestrzeni. Przybliżenie to jest często określane mianem Adiabatic Local Density Approximation (ALDA).

2.3. Wybrane warianty TDDFT

Postać macierzowa zagadnienia własnego opisanego równaniem (2.41) jest określana mianem wariantu Random Phase Approximation (RPA), czy też sformułowaniem macierzowym Casidy. To właśnie równanie w tym kształcie jest standardowo stosowane do obliczeń stanów wzbudzonych metodą TDDFT. Ponieważ większość obliczeń TDDFT wykonywanych jest w przybliżeniu RPA, więc określenie “metoda TDDFT” rozumiane jest jako “metoda RPA-TDDFT”. Dla uproszczenia, dalsze rozważania w tym rozdziale prowadzone są dla układów zamkniętopowłokowych.

Rozważając pojedyncze, izolowane wzbudzenie z orbitalu zajętego i na wirtualny orbital a , uzyskujemy przybliżenie Small Matrix Approximation (SMA) [7]. Energia wzbudzenia w tym przybliżeniu wyraża się wzorem

$$\omega^{SMA} = \sqrt{\omega_{ai} (\omega_{ai} + 2\langle ai | f_{HXC}^A | ai \rangle)} \quad (2.44)$$

Możliwe jest także zaniedbanie sprzęgania konfiguracji pojedynczo wzbudzonych poprzez konfiguracje wzbudzone podwójnie. Taki wariant przybliżenia nazywany jest Tamm-Dancoff Approximation TDDFT (TDA-TDDFT) [12]. Wtedy w równaniu (2.41) zaniedbywana jest macierz B , a przez to całe zagadnienie własne zostaje uproszczone do postaci

$$AX = \omega X \quad (2.45)$$

Rozważanie w ramach TDA-TDDFT pojedynczego izolowanego wzbudzenia z orbitalu zajętego i na wirtualny orbital a nazywane jest przybliżeniem Single-Pole Approximation (SPA). Energia wzbudzenia opisanego w ramach tego przybliżenia wyraża

się wzorem

$$\omega^{SPA} = \omega_{ai} + 2\langle ai|f_H|ai\rangle + 2\langle ai|f_{XC}^A(\omega_q)|ai\rangle \quad (2.46)$$

Do tego samego rezultatu prowadzi ograniczenie się do pierwszego elementu rozwinięcia w szereg Taylora wyrażenia na energię w przybliżeniu SMA. Szczegółowa analiza stosowalności przybliżenia SPA opisana jest w publikacjach [13, 14].

Spośród opisanych wariantów TDDFT, w praktyce obliczeniowej stosowane są RPA-TDDFT oraz TDA-TDDFT. Warianty SMA oraz SPA używane są przede wszystkim do rozważań modelowych.

2.4. Dressed TDDFT

Istotnym ograniczeniem metody TDDFT jest nieprawidłowy opis stanów zawierających domieszkę konfiguracji podwójnie wzbudzonych [15]. Jednym z proponowanych rozszerzeń poprawiających ten stan rzeczy jest Dressed TDDFT. W niniejszej pracy przedstawione są jedynie robocze równania tej metody, której podstawy zostały opisane w publikacji [15].

Rozważmy prosty układ modelowy, którego bazę stanowią dwa niezdegenerowane stany oznaczane przez Φ_q oraz Φ_D . Hamiltonian takiego układu zdefiniowany jest następująco

$$H = \begin{pmatrix} H_{qq} & H_{qD} \\ H_{qD}^* & H_{DD} \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

Diagonalizacja prowadzi do uzyskania energii stanów Ψ_1 oraz Ψ_2

$$\Psi_1 = m\Phi_q + \sqrt{1 - m^2}\Phi_D \quad (2.48)$$

$$\Psi_2 = \sqrt{1 - m^2}\Phi_q - m\Phi_D \quad (2.49)$$

gdzie $0 < m < 1$ jest współczynnikiem określającym stopień mieszania konfiguracji.

Przekształcając zagadnienie własne dane przez (2.47) otrzymujemy równanie

$$(H_{qq} - E)(H_{DD} - E) = |H_{qD}|^2 \quad (2.50)$$

które umożliwia sformułowanie diagonalizacji hamiltonianu w postaci samouzgodnionej. Zależnie od postaci równania oraz od startowej energii otrzymuje się w procesie iteracyjnym jedno z dwóch rozwiązań: o niższej lub wyższej energii. Niższa energia jest wyznaczana przez iteracyjne rozwiązanie równania

$$E = H_{qq} + \frac{|H_{qD}|^2}{E - H_{DD}} \quad (2.51)$$

pod warunkiem, że proces iteracji rozpoczniemy od wartości $E < H_{DD}$.

W przypadku braku oddziaływania między stanami Φ_q i Φ_D równanie (2.51) upraszcza się do postaci $E = H_{qq}$. W miarę wzrostu oddziaływania między stanami coraz istotniejszy staje się element $|H_{qD}|^2$. Idąc dalej tą ścieżką równanie (2.51) można zinterpretować jako wyrażenie na energię stanu Φ_q poprawioną o oddziaływanie ze stanem Φ_D . Im większe sprzężenie między stanami bazy, tym większa wartość $|H_{qD}|^2$, a co za tym idzie tym większy wpływ poprawki. Zeruje się ona przy braku oddziaływań pomiędzy stanami bazy. Jest to rozwiązanie ściśle.

Dotychczasowe rozważania są prawdziwe dla dowolnych dwóch stanów, w szczególności dla dwóch dowolnych konfiguracji. Niech Φ_q oznacza konfigurację pojedynczo wzbudzoną, Φ_D konfigurację dwukrotnie wzbudzoną. Wtedy człon hamiltonianu H_{qD} oznacza sprzężenie między tymi konfiguracjami.

Na potrzeby rozważań dotyczących stanów wzbudzonych wygodnie jest odnosić wszelkie wartości do energii stanu podstawowego. Niech ω oznacza energię wzbudzenia ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego. Wtedy $E = H_{00} + \omega$, a wzór (2.51) można przekształcić do

$$\omega = (H_{qq} - H_{00}) + \frac{|H_{qD}|^2}{\omega - (H_{DD} - H_{00})} \quad (2.52)$$

Wariant SPA-TDDFT daje dokładne wyniki obliczeń w przypadku braku oddziaływań między konfiguracjami wzbudzonymi pojedynczo. Rozważany model może być zatem zastosowany do SPA-TDDFT bez dalszych przybliżeń. Otrzymana energia wzbudzenia w takim układzie wynosi, zgodnie ze wzorem (2.46)

$$\omega^{SPA} = H_{qq} - H_{00} = \omega_q + 2\langle q | f_{HXC}^A | q \rangle \quad (2.53)$$

Na podkreślenie zasługuje, iż na wartość energii wzbudzenia (2.53) nie wpływa obecność konfiguracji podwójnie wzbudzonej. *A posteriori* można podjąć próbę uwzględnienia sprzężenia konfiguracji wzbudzonej pojedynczo Φ_q z konfiguracją Φ_D wzbudzoną podwójnie. Wstawienie (2.53) do równania (2.52) daje

$$\omega = \omega_q + 2\langle q | f_{HXC}^A | q \rangle + \frac{|H_{qD}|^2}{\omega - (H_{DD} - H_{00})} \quad (2.54)$$

Na tak wyrażoną energię wzbudzenia ω składają się trzy wielkości: energia konfiguracji pojedynczo wzbudzonej ω_q , człon zależny od adiabatycznego jądra korelacyjno-wymennego f_{HXC}^A oraz zależna od częstotliwości poprawka wynikająca z oddziaływania konfiguracji wzbudzonej pojedynczo z konfiguracją podwójnie wzbudzoną.

Jądro korelacyjno-wymienne wyznacza różnicę pomiędzy energią wzbudzenia układu cząstek Kohna-Shama a energią wzbudzenia układu rzeczywistego (rozd. 2.1). W przypadku stanów zawierających domieszkę konfiguracji podwójnie wzbudzonej, adiabaticzne jądro korelacyjno-wymienne nie wystarcza i konieczne staje się zdefiniowanie poprawionego f_{HXC}

$$2\langle q|f_{HXC}(\omega)|q\rangle = 2\langle q|f_{HXC}^A|q\rangle + \frac{|H_{qD}|^2}{\omega - (H_{DD} - H_{00})} \quad (2.55)$$

gdzie $\langle q|f_{HXC}(\omega)|q\rangle$ oznacza zmodyfikowane, zależne od częstotliwości (nieadiabaticzne), jądro korelacyjno-wymienne.

Równanie (2.54) przybiera zatem ostateczną postać

$$\omega = \omega_q + 2\langle q|f_{HXC}(\omega)|q\rangle \quad (2.56)$$

W ten sposób uwzględniono oddziaływanie konfiguracji wzbudzonej podwójnie na energię wzbudzenia uzyskaną metodą SPA.

Przedstawione powyżej podejście ma ograniczoną stosowność, ze względu na założone przybliżenie SPA-TDDFT, którego używa się jedynie do rozważań modelowych. W przeciwieństwie do niego, wariant TDA-TDDFT używany jest do obliczeń na realnych układach. Dlatego też warto rozważyć aplikację poprawki do tego wariantu.

Niech

$$|q\rangle = \sum_i c_i |q_i\rangle \quad (2.57)$$

będzie stanem wzbudzonym, w przybliżeniu TDA-TDDFT danym przez kombinację liniową konfiguracji pojedynczo wzbudzonych. Uwzględnienie oddziaływania konfiguracji pojedynczo wzbudzonych $|q_i\rangle$ z konfiguracją podwójnie wzbudzoną $|q_D\rangle$ da poprawioną energię stanu $|q\rangle$

$$\omega = \omega_q + \sum_{ij} \frac{\langle q_i|H|q_D\rangle \langle q_D|H|q_j\rangle}{\omega - \omega_q} \quad (2.58)$$

Identyfikacja odpowiadających sobie elementów macierzy jądra korelacyjno-wymiennego oraz elementów macierzy rozważanego hamiltonianu, prowadzi do wyrażenia na nieadiabaticzne jądro korelacyjno-wymienne w przybliżeniu Dressed TDA-TDDFT (DTDA-TDDFT)

$$2\langle q_i|f_{HXC}(\omega)|q_j\rangle = 2\langle q_i|f_{HXC}^A|q_j\rangle + \frac{\langle q_i|H|q_D\rangle \langle q_D|H|q_j\rangle}{\omega - \omega_q} \quad (2.59)$$

2.5. Ograniczenia Dressed TDDFT

Wariant TDA daje pełne informacje o energiach wzbudzeń z ograniczeniem do uwzględniania jedynie konfiguracji wzbudzonych pojedynczo. Wariant RPA uwzględnia ponadto sprzężenia pomiędzy konfiguracjami wzbudzonymi pojedynczo za pośrednictwem odpowiednich konfiguracji wzbudzonych podwójnie (elementy macierzy B zagadnienia własnego (2.41)). Bezpośrednie uwzględnienie proponowanej przez Maitrę *et al.* [15] poprawki prowadziłyby do przeszacowania wpływu konfiguracji wzbudzonych podwójnie. Formalnie przyczyną tego jest, pojawiająca się w wariacie RPA-TDDFT, nieliniowa zależność energii wzbudzeń od jądra korelacyjno-wymiennej. Jest to zasadnicza różnica w stosunku do wariantów SPA oraz TDA. Dlatego nie jest możliwe zastosowanie w wariacie RPA poprawki w rozważanej postaci.

Problem ten łatwo można zilustrować analizując przybliżenie SMA-TDDFT. Analogiczne w stosunku do poprzednich przypadków postępowanie, a więc wstawienie równania na energię (2.44)

$$\omega^{SMA} = H_{qq} - H_{00} = \sqrt{\omega_q (\omega_q + 2\langle q|f_{HXC}^A|q\rangle)}$$

do rów. (2.52)

$$\omega = \sqrt{\omega_q (\omega_q + 2\langle q|f_{HXC}|q\rangle)} + \frac{|H_{qD}|^2}{\omega - (H_{DD} - H_{00})} \quad (2.60)$$

nie pozwala na uzyskanie poprawki do funkcjonału korelacyjno-wymiennej w rozważanej postaci.

Implementacja metody TDDFT

Programistyczna część niniejszej pracy, a więc implementacja metody TDDFT, została wykonana jako rozszerzenie pakietu `nedoida` [16]. Projekt `nedoida`, rozwijany w Zakładzie Metod Obliczeniowych Chemii UJ, ma na celu utworzeniu samodzielnego pakietu bibliotek umożliwiających wykonywanie obliczeń kwantowomechanicznych.

3.1. Implementacja TDA-TDDFT

Pracę programistyczną rozpoczęto od implementacji przybliżenia Tamma-Dancoffa opisanego w rozdziale (2.3). Jest to wariant stosowany do praktycznych obliczeń, przy czym rozwiązywane zagadnienie własne ma stosunkowo prostą postać

$$AX = \omega X$$

Formalnie macierz $A_{ai,bj}$ jest czteroindeksowa, co oznacza rozmiar rzędu $N_{occ}^2 N_{virt}^2$, gdzie N_{occ} i N_{virt} oznaczają odpowiednio: liczbę orbitali zajętych i wirtualnych. Ze względu na duży rozmiar, zarówno jawne wyliczenie elementów macierzy, jak i tym bardziej jej diagonalizacja, są w praktyce wykonalne tylko dla niewielkich układów.

Wyznaczenie wszystkich wartości własnych nie jest jednak konieczne, gdyż w obliczeniach TDDFT liczy się stosunkowo niewiele najniższych energii wzbudzeń. Potrzeba zatem metody, która jest w stanie wyznaczyć pewną liczbę najniższych wartości

własnych bez konieczności przechowywania wszystkich elementów macierzy. Takimi możliwościami charakteryzują się algorytmy iteracyjne.

Kluczową cechą iteracyjnych metod poszukiwania wartości własnych jest fakt, że nie wymagają znajomości macierzy, a potrzebują jedynie możliwości obliczenia jej iloczynu z pewnym wektorem próbnym, czyli

$$\sigma_{ai} = \sum_{bj} A_{ai,bj} X_{bj} \quad (3.1)$$

gdzie X_{bj} jest wektorem próbnym. Przez wstawienie definicji A z rów. (2.39)

$$A_{ai,bj} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i) + (ai|jb) + (ai|f_{xc}|jb) - c_{HF}(ab|ji)$$

otrzymuje się iloczyn σ_{ai} zapisany w bazie orbitali molekularnych

$$\sigma_{ai} = (\epsilon_a - \epsilon_i) X_{ai} + \sum_{bj} ((ai|bj) + (ai|f_{xc}|bj) - c_{HF}(ab|ji)) X_{bj} \quad (3.2)$$

Taka postać σ_{ai} jest niewygodna do prowadzenia obliczeń. Do wyliczenia każdej całki dwuelektronowej konieczne jest wyznaczenie całek dwuelektronowych w bazie AO, a następnie ich transformacja do bazy MO. Taka transformacja limituje szybkość obliczeń, gdyż jej złożoność jest rzędu N^5 , gdzie N jest liczbą orbitali. Dalsze przekształcenia sumy

$$\begin{aligned} & \sum_{bj} ((ai|bj) + (ai|f_{xc}|bj) - c_{HF}(ab|ji)) X_{bj} = \\ & = \sum_{bj} \sum_{\mu\nu} \sum_{\kappa\lambda} C_{\mu a} C_{\nu i} C_{\kappa b} C_{\lambda j} ((\mu\nu|\kappa\lambda) + (\mu\nu|f_{xc}|\kappa\lambda) - c_{HF}(\mu\kappa|\lambda\nu)) X_{bj} = \\ & = \sum_{\mu\nu} \sum_{\kappa\lambda} C_{\mu a} C_{\nu i} ((\mu\nu|\kappa\lambda) + (\mu\nu|f_{xc}|\kappa\lambda) - c_{HF}(\mu\kappa|\lambda\nu)) \sum_{bj} C_{\kappa b} C_{\lambda j} X_{bj} \quad (3.3) \end{aligned}$$

umożliwiają jednak zwiększenie efektywności obliczeń przez zastosowanie innego algorytmu.

Wygodne jest wprowadzenie *macierzy pseudogęstości*, której element zdefiniowany jest analogicznie do elementu macierzy gęstości:

$$\tilde{P}_{\kappa\lambda} = \sum_{bj} C_{\kappa b} C_{\lambda j} X_{bj} \quad (3.4)$$

Wtedy

$$\begin{aligned}
\sum_{bj} ((ai|bj) + (ai|f_{xc}|bj) - c_{HF}(ab|ji)) X_{bj} &= \\
&= \sum_{\mu\nu} \sum_{\kappa\lambda} C_{\mu a} C_{\nu i} ((\mu\nu|\kappa\lambda) - c_{HF}(\mu\kappa|\lambda\nu) + (\mu\nu|f_{xc}|\kappa\lambda)) \tilde{P}_{\kappa\lambda} = \\
&= \sum_{\mu\nu} C_{\mu a} C_{\nu i} \sum_{\kappa\lambda} ((\mu\nu|\kappa\lambda) - c_{HF}(\mu\kappa|\lambda\nu)) \tilde{P}_{\kappa\lambda} + (\mu|f_{xc}|\tilde{\rho}|\nu) \equiv \\
&\equiv \sum_{\mu\nu} C_{\mu a} C_{\nu i} \tilde{F}_{\mu\nu} \quad (3.5)
\end{aligned}$$

Wprowadzony element $\tilde{\rho}$ jest zdefiniowany analogicznie do gęstości

$$\tilde{\rho} = \text{Tr}(\tilde{P}S) \quad (3.6)$$

gdzie S jest macierzą całek nakładania, a \tilde{P} to poprzednio wprowadzona macierz pseudogęstości. Analogicznie, $\tilde{\rho}$ to *pseudogęstość*, a \tilde{F} to *pseudo macierz Focka*, nazywana tak ze względu na postać bardzo zbliżoną do macierzy operatora Focka.

Ostatecznie

$$\sigma_{ai} = (\epsilon_a - \epsilon_i) X_{ai} + \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu a} \tilde{F}_{\mu\nu} \quad (3.7)$$

Zastosowanie pseudo macierzy Focka umożliwia efektywne wykonywanie obliczeń, gdyż transformacja tak liczonych całek do bazy orbitali molekularnych charakteryzuje się złożonością N^3 .

Kulombowska i wymienna części macierzy \tilde{F} jest obliczana w sposób analogiczny do tych części macierzy Focka. Dlatego też używany jest istniejący kod, stosowany w trakcie samouzgodnionego wyznaczania postaci orbitali molekularnych. Drobnych zmian wymaga jedynie uwzględnienie niesymetryczności macierzy pseudogęstości \tilde{P} wprowadzonej w miejsce symetrycznej macierzy gęstości P . Wymaga to nieznacznych modyfikacji obliczeń macierzy wymiennej. Modyfikacje te zostały już wcześniej wykonane na potrzeby zaimplementowanych obliczeń CIS.

Istotnie nowym elementem programu jest obliczanie elementów macierzowych jądra korelacyjno-wymiennej. Analogicznie jak w przypadku macierzy potencjału korelacyjno-wymiennej są one obliczane przez całkowanie numeryczne. Wykorzystywana jest kwadratura¹ użyta do całkowania potencjału korelacyjno-wymiennej w uprzednio wykonanych obliczeniach SCF.

Analogicznie jak w CIS, diagonalizacja macierzy sprzęgającej w TDA-TDDFT wy-

¹ wykonywana w fizycznej, trójwymiarowej przestrzeni; jest iloczynem odpowiednich kwadratur jednowymiarowych

konywana jest iteracyjnym algorytmem Davidsona-Liu [17]. Kluczową cechą tej metody jest możliwość równoczesnego obliczania zadanej liczby najmniejszych wartości własnych i odpowiadających im wektorów własnych.

Wstępny wybór wektorów startowych odbywa się na podstawie energii diagonalnych. W ustalonej w ten sposób podprzestrzeni przeprowadzana jest wstępna diagonalizacja. Wektory własne odpowiadające najmniejszym wartościom własnym używane są następnie jako wektory startowe dla procedury Davidsona-Liu.

Opracowując implementację TDA-TDDFT wykorzystałem duże podobieństwo tej metody do CIS. Efektem jest jednolita implementacja obu metod, efektywnie wykorzystująca wszystkie ich podobieństwa poprzez identyfikację wspólnego zestawu abstrakcji i eliminację nadmiarowości z kodu.

3.2. Implementacja RPA-TDDFT

Wariant RPA wymaga rozwiązania niehermitowskiego zagadnienia własnego przedstawionego w rów. (2.41)

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$$

Rozwiązanie go bezpośrednio wymagałoby istotnej modyfikacji procedury diagonalizacji, gdyż standardowy algorytm Davidsona-Liu przeznaczony jest do diagonalizacji macierzy symetrycznych.

Jednym z rozwiązań jest symetryzacja zagadnienia własnego przy pomocy transformacji unitarnej

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Po takiej transformacji zagadnienie własne przyjmuje postać symetryczną

$$\Omega F = \omega^2 F \tag{3.8}$$

gdzie

- $\Omega = -S^{-\frac{1}{2}}(A + B)S^{-\frac{1}{2}}$
- $F = S^{\frac{1}{2}}(X + Y)$
- $S = -(A - B)^{-1}$

To podejście ma ograniczenia związane z koniecznością obliczenia $S^{-\frac{1}{2}}$. Dla funkcjonałów niehybrydowych ($A - B$) jest macierzą diagonalną

$$(A - B)_{ai,bj} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i)$$

więc

$$S_{ai,bj}^{-\frac{1}{2}} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_i - \epsilon_a)^{\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

Jednak w przypadku funkcjonałów hybrydowych ($A - B$) zawiera człony pozadiagonalne

$$(A - B)_{ai,bj} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) - c_{HF}((ab|ji) - (aj|bi)) \quad (3.10)$$

co w praktyce uniemożliwia obliczenie $S^{-\frac{1}{2}}$. Oznacza to, że dla funkcjonałów hybrydowych konieczne jest zastosowanie algorytmu diagonalizacji dla macierzy niesymetrycznych. Zagadnienia tego nie podjęto w niniejszej pracy.

Zsymetryzowane równania RPA-TDDFT są bardzo podobne do równań TDA-DFT, dlatego wykorzystywany jest kod implementujący przybliżenie TDA. Wszystkie różnice pomiędzy wariantami da się uwzględnić przez prostą modyfikację macierzy pseudogęstości i elementów diagonalnych Ω .

3.3. Automatyczna generacja kodu

Do przeprowadzenia obliczeń metodą TDDFT konieczne jest obliczenie jądra korelacyjno-wymennego zdefiniowanego w rów. (2.8). Wymaga to policzenia wartości drugich pochodnych energii względem gęstości elektronowej i gradientu gęstości oraz odpowiednich pochodnych mieszanych (tab. 3.1). Liczba funkcjonałów stosowanych do obliczeń jest duża, a ich postać jest zazwyczaj złożona, więc wyprowadzenie wzorów na analityczną postać pochodnych staje się czasochłonne. Późniejsze przenoszenie wzorów do kodu źródłowego dodatkowo stwarza możliwość popełnienia trudnych do zdiagnozowania błędów.

Tabela 3.1. Liczba unikalnych funkcjonalnych pochodnych funkcjonału korelacyjno-wymennego koniecznych do wyliczenia dla różnych typów obliczeń

Typ obliczeń	Liczba pochodnych	
	LDA	GGA
stan podstawowy (DFT)	1 $\left(\frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho_\sigma}\right)$	3 $\left(\frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho_\sigma}, \frac{\partial E_{xc}}{\partial \gamma_{\sigma\tau}}\right)$
stan wzbudzony (TDDFT)	2 $\left(\frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial \rho_\sigma \partial \rho_\tau}\right)$	9 $\left(\frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial \rho_\sigma \partial \rho_\tau}, \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial \rho_\sigma \partial \gamma_{\sigma\tau}}, \dots\right)$
razem	3	12

Problemy te można rozwiązać przez zastosowanie programu do automatycznej generacji kodu. Spośród istniejących implementacji dostępne są jedynie: zmodyfikowana wersja `dfauto` [18], zaimplementowana na potrzeby “Density Functional Repository”, oraz pakiet `cclib` [19].

`Dfauto` oparta jest na komputerowym systemie obliczeń symbolicznych Maple [20]. Niestety, implementacja ta nie daje możliwości samodzielnego definiowania kolejnych funkcjonałów. Ponadto wydaje się zawierać błędy uniemożliwiające uzyskanie poprawnych wyników dla funkcjonałów gradientowych.

`Cclib` jest nowym projektem i znajduje się w fazie rozwoju. Pakiet ten zbudowany został na bazie systemu algebry komputerowej Maxima [21]. Maxima charakteryzuje się dużą złożonością obsługi, co utrudnia poszerzanie projektu o nowe funkcjonały. Ponadto nie jest do końca jasne z jakich powodów autorzy programu do automatycznej generacji kodu dołączyli do niego szereg funkcjonałów wyprowadzonych ręcznie. Dodatkowy brak jasnych uregulowań prawnych dotyczących licencji, na której oparta jest dystrybucja pakietu `cclib`, skłonił do poszukiwania innego rozwiązania.

Aby mieć pełną swobodę w implementowaniu potrzebnych funkcjonałów, podjęto próbę wykonania własnego narzędzia do automatycznej generacji kodu. Rdzeń takiego pakietu stanowi system algebry komputerowej (CAS), którego zadaniem jest wyznaczenie analitycznej postaci pochodnych funkcjonałów. Spośród bezpłatnie dostępnych programów CAS największe możliwości daje pakiet Maxima. Jego minusem jest dość duża złożoność obsługi. Niestety Maxima posiada możliwość generowania kodu wynikowego jedynie w języku Fortran. Stwarza to dodatkowy kłopot, gdyż programistyczna część pracy magisterskiej realizowana jest w języku C++.

Alternatywę stanowi system Yacas [22]. Pakiet ten jest mniej skomplikowany zarówno w budowie jak i w obsłudze. Ponadto Yacas doskonale wpasowuje się w bibliotekę `nedoida` dzięki wbudowanej generacji kodu wynikowego bezpośrednio w języku C++. Te zalety zdecydowały, pakiet Yacas został wybrany do roli systemu CAS.

Niestety, procedura generacji kodu wbudowana w pakiet Yacas jest nieadekwatna do tak złożonego problemu. Kompilacja otrzymywanego kodu C++ jest zbyt czasochłonna. Rozmiar otrzymywanych wyrażeń przekracza możliwości optymalizacji używanych kompilatorów, a otrzymywany kod wynikowy jest bardzo nieefektywny.

Zwiększenie efektywności kodu uzyskano na drodze eliminacji wspólnych podwyrażeń (CSE). Procedurę rozpoczyna wstępna transformacja złożonego wyrażenia do ciągu prostszych wyrażeń. Podwyrażenia występujące w takim ciągu więcej niż jeden raz są z niego wyciągane, a następnie wyliczane jednokrotnie. Tak przetransformowany kod daje w krótszym czasie wynik identyczny względem kodu pierwotnego. Przedsta-

wiona procedura wykonywana jest rekurencyjnie, gdyż powstałe wyrażenie również może zawierać powtarzające się podwyrażenia.

Proces ten jest przeprowadzany standardowo w trakcie kompilacji, jednak kompilatory stosują algorytm dla mało złożonych wyrażeń. Dlatego też konieczna stała się rozszerzenie generatora kodu o funkcję eliminującą wspólne podwyrażenia jeszcze przed dostarczeniem złożonego kodu do kompilatora. Procedura ta ma miejsce na poziomie wyrażeń wygenerowanych w Yacasiu.

Szkic algorytmu

- Powtarzaj
 - Znajdź w wyrażeniu E wszystkie proste podwyrażenia i zachowaj w L
 - Usuń z L podwyrażenia występujące tylko raz
 - Jeżeli L pusta, wyjdź z pętli
 - Skompresuj L (usuń kopie)
 - Przyporządkuj unikalne identyfikatory elementom L , zachowaj pary w S
 - Zamień w E podwyrażenia z S na odpowiadające im identyfikatory
- Wygeneruj instrukcje przypisania dla par należących do S
- Wygeneruj kod dla wyrażenia E

Zastosowanie powyższego algorytmu w znaczący sposób zwiększyło efektywność generatora kodu. Otrzymywane pliki implementujące funkcjonały są do ponad pięciu razy mniejsze, a sama struktura kodu jest znacznie uproszczona. Dzięki temu czas kompilacji został skrócony dramatycznie.

Korzystając z opisanego mechanizmu generacji kodu zaimplementowano do tej pory następujące funkcjonały:

- korelacyjne
 - VWN3 [23], VWN5 [23], VWN5RPA [23], LYP [24], PBE [25], PW91 [26], PW92 [27]
- wymienne
 - Slater [28, 29], Becke88 [30], Becke3 [31], PW91 [26], mPW91 [32], PBE [25], revPBE [33]
- korelacyjno-wymienne
 - kombinacje powyższych, w szczególności: SVWN, SLYP, BLYP, PW91 [26], PBE [25], B3LYP [31], PBE0 [34]

Przykład procedury generacji kodu na podstawie jednego z najprostszych funkcjonałów, funkcjonału wymiennego PBE [25]

$$E_X^{PBE} = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma} e_X F_X \quad (3.11)$$

gdzie

$$e_X = -\frac{3k_F}{4\pi} \quad (3.12)$$

$$F_X = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (3.13)$$

$$s = \frac{\sqrt{\gamma_{\sigma\sigma}}}{2k_F\rho_\sigma} \quad (3.14)$$

$$k_F = (3\pi^2\rho_\sigma)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.15)$$

Na poziomie przybliżenia GGA (Generalized Gradient Approximation) [35] funkcjonal korelacyjno-wymienny jest funkcją gęstości spinowej ρ_σ i niezmiennika gradientu gęstości spinowej

$$\gamma_{\sigma\tau} = \nabla\rho_\sigma\nabla\rho_\tau \quad (3.16)$$

gdzie σ, τ oznaczają spin.

W opartym na Yacacie systemie generacji kodu definicja funkcjonału korelacyjno-wymiennego PBE (3.11) jest zapisywana następująco

```
mu := 0.2195149727645171;
kF(rho) := (3 * Pi^2 * rho)^(1/3);
eX(rho) := -3/4 * kF(rho) / Pi;
S(rho,gamma) :=
    1/2 * Sqrt(gamma) / (kF(rho) * rho + Tiny);
FX(s, kp) := 1 + kp - kp / (1 + (mu*s^2)/kp);
XPBE(rhoa, rhob, gammaaa, gammaab, gammabb) := [
    Local(kp);
    kp := 0.804;
    rhoa * eX(2*rhoa) * FX(S(2*rhoa, 4*gammaaa), kp) +
    rhob * eX(2*rhob) * FX(S(2*rhob, 4*gammabb), kp);
];
```

Uruchomienie procedury generacji kodu następuje w trakcie kompilacji pakietu nie-doida. Dla każdego zdefiniowanego funkcjonału generowane są odpowiednie pochodne, które wraz z funkcjonałem zostają automatycznie poddane procesowi eliminacji wspólnych podwyrażeń, a następnie zapisane w postaci kodu C++ przy pomocy wbudowanego generatora kodu Yacasa.

3.4. Wydajność

Formalnie obliczenie iloczynu macierzy sprzęgającej i wektora próbnego (rów. (3.1)) skaluje się sześciennie, ze względu na złożoność obliczeniową transformacji z bazy orbitali atomowych do bazy orbitali molekularnych. W praktycznych zastosowaniach skalowanie jest lepsze. Wynika to z faktu, że współczynnik przy członie sześciennym jest bardzo mały i tego rzędu skalowanie pojawi się dopiero dla bardzo dużych układów.

Dla wykonywanych w praktyce obliczeń TDDFT większość czasu zajmują trzy elementy: obliczenie jądra korelacyjno-wymiennego, jądra kulombowskiego oraz części wymiany Focka. Obliczenia jądra kulombowskiego oraz części fockowskiej charakteryzują się złożonością tego samego rzędu, inną niż dla jądra korelacyjno-wymiennego.

Optymalizacja procedury całkowania jądra korelacyjno-wymiennego została wykonana przez analogię do odpowiedniego kodu implementującego całkowanie potencjału korelacyjno-wymiennego. Kluczowym dla wydajności obliczeń czynnikiem jest *prescreening*² na etapie konstrukcji kwadratury. Dzięki wykorzystaniu algorytmu z pracy [36], proces całkowania skaluje się liniowo ze wzrostem rozmiaru układu. Ponadto *prescreening* na poziomie bloku punktów i na poziomie pojedynczych punktów kwadratury, jakkolwiek nie zmienia postaci skalowania, znacznie skraca czas prowadzonych obliczeń.

Obliczenia jądra kulombowskiego i, w przypadku zastosowania funkcjonału hybrydowego, części fockowskiej charakteryzują się złożonością identyczną jak generacja macierzy Focka. Dzięki zastosowaniu *prescreeningu* opartego na nierówności Schwartza, w granicy dużych układów można oczekiwać skalowania kwadratowego. W praktyce, już dla niezbyt dużych układów można oczekiwać złożoności rzędu $\mathcal{O}(N^{2.3})$, gdzie N jest liczbą orbitali.

Skalowanie metody TDDFT sprawdzono przeprowadzając obliczenia dla szeregu polienów³ i oligotiofenów. Wszystkie obliczenia wykonano przy użyciu funkcjonału PBE0, używając uprzednio zoptymalizowanych geometrii stanu podstawowego. Obliczenia dla polienów przeprowadzono w bazie 6-311G**, natomiast dla oligotiofenów w bazie 6-31G**. Dane o rozmiarach badanych układów przedstawione są w tab. 3.2 i tab. 3.3. Porównanie czasu pojedynczej iteracji metody Davidsona dla obliczeń pierwszego stanu wzbudzonego przedstawiono na rys. 3.1 i rys. 3.2.

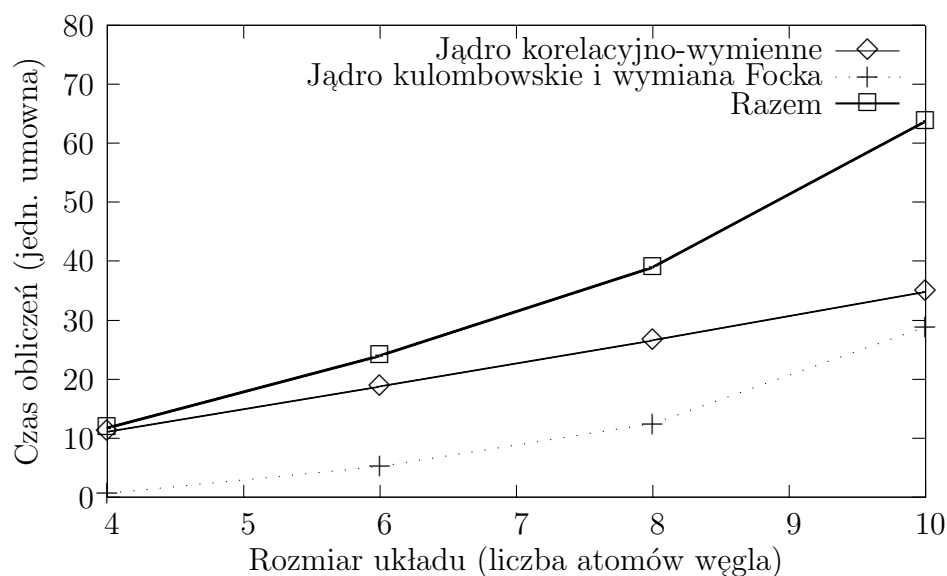
Ze względu na coraz powszechniejsze stosowanie klastrów i komputerów wieloprocesorowych, istotne znaczenie dla szybkości działania programu ma zrównoleglenie kodu. Zaimplementowany algorytm obliczeń został zrównoleglony przy użyciu modelu Single

² Prescreening to ogólne określenie metody zwiększania wydajności algorytmów obliczeniowych. Polega ono na oszacowaniu z góry obliczanej wartości i pominięciu obliczeń, jeżeli oszacowana wartość jest mniejsza od pewnej założonej wartości progowej. Prescreening oczywiście ma sens jedynie wtedy, gdy dostępna jest metoda szacowania znacząco tańsza obliczeniowo od pełnego algorytmu.

³ Dokładna charakterystyka badanych w niniejszej pracy polienów jest przedstawiona w rozdz. 4.

Tabela 3.2. Podstawowe informacje o rozmiarze obliczeń dla szeregu polienów w bazie 6-311G**

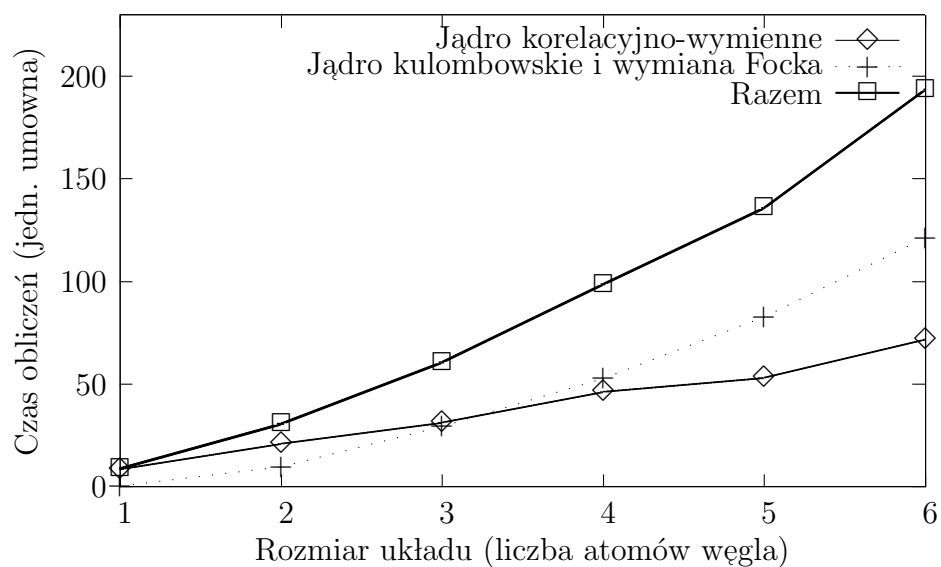
Cząsteczka	Liczba			
	at. węgla	atomów	powłok	orbitali
butadien	4	10	44	108
heksatrien	6	14	62	156
oktatetraen	8	18	80	204
dekapentaen	10	22	98	252



Rysunek 3.1. Czas pojedynczej iteracji metody Davidsona dla obliczeń pierwszego stanu wzbudzonego dla szeregu polienów. Obliczenia PBE0 w bazie 6-311G**.

Tabela 3.3. Podstawowe informacje o rozmiarze obliczeń dla szeregu oligotiofenów w bazie 6-31G**

Cząsteczka	Liczba			
	pierścieni	atomów	powłok	orbitali
tiofen	1	9	33	94
bitiofen	2	16	60	178
tertiofen	3	23	87	262
quatertiofen	4	30	114	346
quintetiofen	5	37	141	430
seksitiofen	6	44	168	514



Rysunek 3.2. Czas pojedynczej iteracji metody Davidsona dla obliczeń pierwszego stanu wzbudzonego dla szeregu polienów. Obliczenia PBE0 w bazie 6-31G**.

Process Multiple Data (SPMD). Wykorzystano w tym celu standard Message Passing Interface (MPI) [37].

3.5. Implementacja Dressed TDA-TDDFT

Implementacja metody Dressed TDA-TDDFT została wykonana jako modyfikacja metody TDA-TDDFT. Zaimplementowany algorytm jest następujący.

Najpierw przeprowadzane są standardowe obliczenia TDA-TDDFT. Następnie wyszukiwane są konfiguracje podwójnie wzbudzone o energii zbliżonej do obliczonych energii wzbudzeń. Brane pod uwagę są tylko te konfiguracje podwójnie wzbudzone, które, zgodnie z regułami Slatera-Condon [38], mogą oddziaływać z danym wzbudzeniem. Energie konfiguracji podwójnie wzbudzonych szacowane są z odpowiednich energii orbitalnych. Elementy poprawki wyrażone są przez całki zgodnie z regułami Slatera-Condon. Wartości całek obliczane są przy użyciu orbitali Kohna-Shama. Wartość ω jest szacowana jako energia odpowiedniego wzbudzenia.

W następnym kroku przeprowadzane są ponowne obliczenia TDA-TDDFT, przy czym tym razem używając zmodyfikowanego jądra korelacyjno-wymiennego. Uzyskiwane energie wzbudzeń są używane do szacowania wartości ω w kolejnym kroku. Powyższa procedura wykonywana jest iteracyjnie, aż do uzbieżnienia wszystkich energii wzbudzeń.

W celu przyspieszenia obliczeń wyszukiwanie konfiguracji podwójnie wzbudzonych jest wykonywane tylko raz na początku obliczeń. Wyniki wyszukiwania są zapamiętywane i używane we wszystkich następnych krokach. Ponadto wektory wzbudzeń z poprzedniego kroku są wykorzystywane jako wektory startowe dla procedury Davidsona-Liu w kolejnym kroku.

Obliczenia dla wybranych polienów liniowych

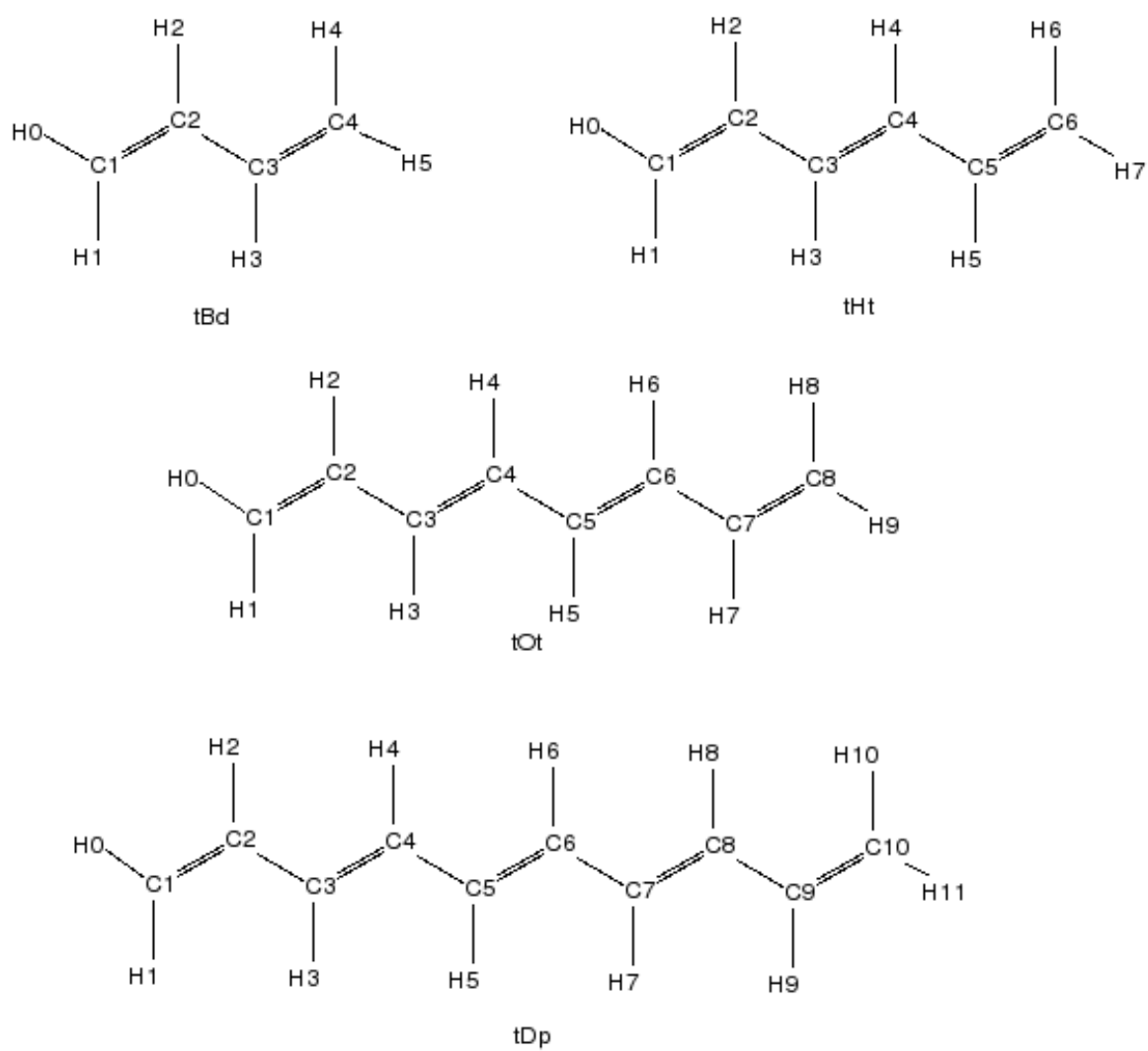
4.1. Wstęp

Łańcuchy polienowe wchodzą jako chromofory w skład wielu związków o znaczeniu biologicznym, takich jak: pigmenty, witaminy czy układy antenowe. Ze względu na rolę tych cząsteczek, istotne staje się zagadnienie fotofizyki polienów [39], w tym poznanie kwantowomechanicznego opisu najniższych singletowych stanów wzbudzonych, 1^1B_u oraz 2^1A_g . Dlatego też opis wzbudzeń elektronowych krótkich łańcuchów polienowych od lat stanowi cel wielu opracowań eksperymentalnych, teoretycznych i obliczeniowych [39–55].

Złożona struktura wzbudzeń elektronowych i niewielki rozmiar cząsteczek czynią z krótkich łańcuchów polienowych doskonały obiekt do testowania nowych metod obliczeniowych.

W niniejszej pracy skoncentrowano się na badaniu energii wertykalnych wzbudzeń elektronowych s-trans-buta-1,3-dieniu (butadienu),¹ 2(s-trans),4(s-trans)--heksa-1,3(E),5-trieniu (heksatrienu), 2(s-trans),6(s-trans)-okta-1,3(E),5(E),7-tetraenu (oktatetraenu) oraz 2(s-trans),8(s-trans)-deka-1,3(E),5(E),7(E),9-pentaenu (dekapentaenu). Wzory strukturalne tych cząsteczek przedstawione są na rys. 4.1.

¹ W nawiasach podane są skrócone nazwy, używane w dalszej części tekstu.



Rysunek 4.1. Wzory strukturalne wybranych polienów

Dla wszystkich tych cząsteczek symetria stanu podstawowego to A_g , natomiast dwa najniższe singletowe stany wzbudzone mają symetrię B_u oraz A_g . Stan 1^1B_u ma charakter jonowy [56] i zdominowany jest przez konfigurację pojedynczo wzbudzoną ($HOMO$) \rightarrow ($LUMO$). Kowalencyjny stan 2^1A_g zawiera dominujący wkład podwójnie wzbudzonej konfiguracji ($HOMO$)² \rightarrow ($LUMO$)² [53]. Przejściem dozwolonym jest $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$, natomiast wzbudzenie $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ jest zabronione przez symetrię.

Przez lata kontrowersje budziło ustalenie samej kolejności stanów 1^1B_u i 2^1A_g . Początkowo uważano, że najniżej leżącym singletowym stanem wzbudzonym polienów jest 1^1B_u . Eksperymenty przeprowadzone w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku wskazały jednak na znaczną różnicę w zdolności do luminescencji pomiędzy heksa-1,3,5-trienem (brak fluorescencji) [41], a okta-1,3,5,7-tetraenem (obecność fluorescencji) [57]. Zjawisko to zasugerowało, że w szeregu homologicznym polienów zmianie ulega kolejność najniższych stanów wzbudzonych [58,59]. Stanowisko to było stopniowo potwierdzane przez eksperymenty i wyliczenia teoretyczne [41,43,52–55,57–60].

Również silnie skorelowane metody oparte na funkcji falowej, jak Active Space with Second-order Perturbation Theory (CASPT2) [54,60] czy Multireference Møller-Plesset (MRMP) [53], potwierdziły zmianę kolejności stanów 1^1B_u i 2^1A_g występującą od pewnej długości łańcucha polienowego. Dla butadienu najniżej leżącym stanem wzbudzonym jest 1^1B_u , dla heksatrienu stany te mają bardzo zbliżone energie, a począwszy od oktatetraenu następuje inwersja i najniższym energetycznie stanem wzbudzonym staje się 2^1A_g . Otrzymywane tymi metodami wyniki są na tyle dokładne, że można je traktować jako referencyjne w przypadku braku wiarygodnych danych eksperymentalnych. Doświadczalne energie wzbudzeń wertykalnych oraz wybrane wyniki obliczeń przedstawiono w tab. 4.1.

W przypadku MRMP jedynie dla cząsteczki butadienu została użyta odpowiednio duża baza i spora przestrzeń aktywna. Równolegle zbadany został wpływ doboru bazy i przestrzeni aktywnej na otrzymywane wyniki. Obliczenia dla większych układów zostały wykonane w mniejszych bazach prawdopodobnie ze względu na zbyt wysokie koszty obliczeniowe. Uzyskane tak wyniki są mniej dokładne niż dla butadienu. Uwzględnienie korekty na efekt bazy, a więc pewnego rodzaju ekstrapolacja wyników, pozwoliło na lepszą reprodukcję danych doświadczalnych. Ekstrapolowane wyniki obliczeń MPRP szeregu homologicznego polienów z dość dobrą dokładnością reprodukuja energie wzbudzeń wertykalnych wyznaczone eksperymentalnie oraz obliczone CASPT2.

Badania wykonane różnymi metodami Coupled-Cluster (CC) [55] potwierdzają kolejność stanów i zachodzącą inwersję. Nie dają jednak energii zbliżonych do eksperymentalnych ze względu na konieczność stosowania zbyt małych baz.

Tabela 4.1. Wyniki referencyjne

Wzbudzenie	CASSCF ^a	CASPT2 ^b	MRMP ^c	ekstr. MRMP ^d	Eksperyment
Butadien					
1 ¹ B _u	7.73	6.23	6.21	–	5.92 ^e
2 ¹ A _g	6.67	6.27	6.31	–	–
Heksatrien					
1 ¹ B _u	7.06	5.01	5.37	5.10	5.13 ^f
2 ¹ A _g	5.64	5.20	5.34	5.09	5.21 ^g
Oktatetraen					
1 ¹ B _u	6.62	4.42	4.81	4.66	4.41 ^h
2 ¹ A _g	5.16	4.38	4.72	4.47	–
Dekapentaen					
1 ¹ B _u	6.37	–	3.97	4.05	4.02 ⁱ
2 ¹ A _g	4.32	–	3.95	3.65	3.48 ^j

^a [53]^b [54, 60]^c [53]^d [53]^e [49]^f [45, 46]^g [61]^h [50]ⁱ [47]^j [47]

Spośród silnie skorelowanych metod opartych na funkcji falowej w chwili obecnej znane są wyniki CASPT2, MRMP i CC. Obliczenia CC dla wszystkich cząsteczek udało się przeprowadzić w nieadekwatnie małych bazach, dokładne obliczenia CASPT2 dostępne są tylko do oktatetraenu włącznie, natomiast dobre wyniki MRMP dla większych cząsteczek otrzymano dopiero po ekstrapolacji wyników.

Ograniczenia tych metod wynikają ze złego skalowania kosztów obliczeniowych ze wzrostem układu. Wydłużenie łańcucha zwiększa nie tylko liczbę kombinowanych orbitali atomowych czy też korelowanych elektronów. Powiększenie podukładu π -elektronowego wymusza zwiększenie przestrzeni aktywnej dla przejść $\pi \rightarrow \pi^*$. Pomniejszenie bazy staje się zatem koniecznością. Powoduje jednak spadek jakości wyników. Dużo lepiej skalują się obliczenia TDDFT.

Jednak dla cząsteczek polienów TDDFT nie reprodukuje dobrze energii stanów 1^1B_u i 2^1A_g . Energia 1^1B_u jest systematycznie zaniżana, natomiast energia 2^1A_g systematycznie zawyżana (tab. 4.2). Nie jest obserwowana inwersja stanów wraz ze wzrostem długości łańcucha [39, 62].

Stan 1^1B_u ma charakter jonowy, w dużym stopniu podobny do stanu z przeniesieniem ładunku (Charge-Transfer, CT). TDDFT nie opisuje dobrze stanów o charakterze Charge-Transfer i w pełnym TDDFT (wariant RPA) energia takich stanów jest zaniżana. Zastosowanie przybliżenia TDA-TDDFT w dużym stopniu poprawia otrzymywane wyniki [56, 62]. W niniejszym opracowaniu wszystkie obliczenia TDDFT wykonywane są w wariacie TDA.

Obliczenia CASSCF dla wszystkich badanych polienów potwierdziły znaczący udział konfiguracji dwukrotnie wzbudzonej $(HOMO)^2 \rightarrow (LUMO)^2$ ($1b_g^2 \rightarrow 2a_u^2$) w funkcji falowej stanu 2^1A_g [53]. Niestety, TDDFT nie opisuje dobrze stanów zawierających znaczący wkład konfiguracji dwukrotnie wzbudzonych (rozdz. 2.4) [15]. Dla badanych cząsteczek konfiguracja $(HOMO)^2 \rightarrow (LUMO)^2$ ma wyższą energię, niż konfiguracje pojedynczo wzbudzone wchodzące w skład stanu 2^1A_g (tab. 4.3). Na tej podstawie można przypuszczać, że uwzględnienie oddziaływania między tymi konfiguracjami efektywnie obniżyłoby energię stanu.

Przeprowadzenie obliczeń wariantem TDA-TDDFT poprawia energię stanu 1^1B_u . Uzyskanie bardziej dokładnego wyniku dla stanu 2^1A_g wymaga polepszenia opisu stanów zawierających znaczny wkład dwukrotnie wzbudzonych konfiguracji.

Stan 2^1A_g uzyskany w TDDFT to kombinacja złożona głównie z dwóch konfiguracji pojedynczo wzbudzonych: $1b_g \rightarrow 2b_g$ oraz $1a_u \rightarrow 2a_u$. Tymczasem, jak było to już wspomniane, obliczenia CASSCF wskazują na istotny udział konfiguracji dwukrotnie wzbudzonej $1b_g^2 \rightarrow 2a_u^2$.

Grupa Cave'a [63] na dwukonfiguracyjnym układzie $1b_g \rightarrow 2b_g$ i $1a_u \rightarrow 2a_u$ spraw-

Tabela 4.2. Błędy systematyczne TDDFT. Porównanie wertykalnych energii wzbudzeń $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$ i $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ (eV) otrzymanych metodą B3LYP/TDDFT z wartościami eksperymentalnymi.

Wzbudzenie	B3LYP ^a		Eksperyment
	TDA	RPA	
Butadien ^b			
1^1B_u	5.90	5.59	5.92 ^c
2^1A_g	6.48	6.46	–
Heksatrien ^d			
1^1B_u	5.06	4.64	5.13 ^e
2^1A_g	5.66	5.65	5.21 ^f
Oktatetraen ^g			
1^1B_u	4.39	3.98	4.41 ^h
2^1A_g	4.83	4.83	–
Dekapentaen ⁱ			
1^1B_u	3.90	3.52	4.02 ^j
2^1A_g	4.22	4.21	3.48 ^k

^a [62]

^b baza 6-311(2+,2+)G**

^c [49]

^d baza 6-31++G**

^e [45,46]

^f [61]

^g baza 6-31++G**

^h [50]

ⁱ baza 6-31++G**

^j [47]

^k [47]

Tabela 4.3. Energie diagonalne najniżej leżących podwójnie wzbudzonych konfiguracji oraz energie stanów 2^1A_g otrzymane metodą TDA-TDDFT. Wszystkie wyniki w eV.

Cząsteczka	B3LYP/6-311++G**		PBE0/6-311++G**	
	$(HOMO)^2 \rightarrow (LUMO)^2$	2^1A_g	$(HOMO)^2 \rightarrow (LUMO)^2$	2^1A_g
butadien	10.93	6.56	11.76	6.77
heksatrien	8.83	5.69	9.57	5.90
oktatetraen	7.52	4.86	8.19	5.06
dekapentaen ^a	6.67	4.29	7.29	4.48

^a baza 6-311G**

dziła oddziaływanie z konfiguracją dwukrotnie wzbudzoną $1b_g^2 \rightarrow 2a_u^2$. Do oszacowania oddziaływania między orbitalami Kohna-Shama wzięte zostały odpowiednie elementy macierzy hamiltonianu metody Restricted Hartree-Fock (RHF). Konsekwentnie, energię konfiguracji podwójnie wzbudzonej zaczerpnięto z energii orbitalnych orbitali RHF. Wyniki dla butadienu i heksatrienu uzyskane tak przybliżoną metodą okazały się nadzwyczaj trafne i zachęciły do wykonania pełnej implementacji metody.

4.2. Obliczenia

Obliczenia TDA-TDDFT oraz DTDA-TDDFT dla cząsteczek: butadienu, heksatrienu, oktatetraenu oraz dekapentaenu przeprowadzono przy użyciu hybrydowych funkcjonałów B3LYP oraz PBE0, w bazach 6-311++G** i 6-311G**.

Funkcjonał PBE0 zastosowano ze względu na bardzo dobry opis stanów wzbudzonych niewielkich cząsteczek [34, 64]. Funkcjonału B3LYP użyto w celu sprawdzenia zależności wyników od zastosowanego funkcjonału.

Baza 6-311++G** dla małych cząsteczek organicznych stanowi praktycznie limit bazy dla funkcjonału PBE0 [64]. Bazę 6-311G** wybrano w celu sprawdzenia stabilności metody względem stosowanej bazy funkcyjnej.

Wszystkie obliczenia wykonano dla geometrii zoptymalizowanych przy zastosowaniu metody B3LYP/6-31G**. Obliczenia TDDFT wykonano przy użyciu pakietu *nedo* [16], poszerzonego o implementację TDDFT uwzględniającą wpływ konfiguracji wzbudzonych podwójnie. Szczegółowy opis implementacji został zawarty w rozdz. 3.

Samouzgodniona procedura obliczeń DTDA-TDDFT, zgodnie z oczekiwaniami, jest szybko zbieżna. We wszystkich przypadkach wystarczyło zaledwie kilka iteracji aby uzyskać zbieżność na poziomie 10^{-3} eV. Przebieg samouzgodnienia zilustrowano w tab. 4.4 i 4.5.

Tabela 4.4. Analiza zbieżności DTDA-TDDFT dla cząsteczki butadienu (PBE0/6-311++G**)

Iteracja	Energia stanu 2^1A_g (eV)	Zmiana energii (eV)
0	6.77195	–
1	6.29538	-0.47657
2	6.33953	+0.04415
3	6.33579	-0.00374
4	6.33611	+0.00032

Tabela 4.5. Analiza zbieżności DTDA-TDDFT dla cząsteczki heksatrienu (PBE0/6-311++G**)

Iteracja	Energia stanu 2^1A_g (eV)	Zmiana energii (eV)
0	5.90104	–
1	5.09251	-0.80853
2	5.23950	+0.14699
3	5.21688	-0.02262
4	5.22046	+0.00358
5	5.21990	-0.00056

4.3. Wyniki i dyskusja

Obliczenia dla wszystkich cząsteczek z wyjątkiem dekapentaenu przeprowadzono w bazie 6-311++G**. W przypadku dekapentaenu w bazie orbitali atomowych występują silne zależności liniowe. Ich usunięcie jest możliwe i stanowi jedno z zagadnień przewidzianych do realizacji w niedalekiej przyszłości. Jednak w obecnej wersji programu niemożliwe jest uzbieźnienie obliczeń SCF dekapentaenu w bazie 6-311++G**, co z kolei nie daje możliwości przeprowadzenia obliczeń TDDFT. Przy czym, jakkolwiek dla butadienu różnica wyników otrzymanych przy i bez użycia funkcji dyfuzyjnych wynosi nawet 0.5 eV, to dla oktatekraenu spada już poniżej 0.15 eV. Świadczy to o coraz szybszym wysycaniu bazy wraz ze wzrostem rozmiaru cząsteczki. Można zatem oczekiwać, że energie wertykalnych wzbudzeń otrzymane w bazie 6-311G** są bardzo bliskie rezultatom dla bazy 6-311++G**. Rezultaty przeprowadzonych obliczeń zostały zebrane w tabeli 4.6.

Przeprowadzenie obliczeń DTDA-TDDFT, zgodnie z oczekiwaniami, nie wpływa na energię stanu 1^1B_u . Natomiast uwzględnienie poprawek od konfiguracji dwukrotnie wzbudzonych zmienia energię stanu 2^1A_g o od -0.4 eV do -0.8 eV. Ponadto wykonanie obliczeń DTDA-TDDFT zaciera istniejącą dla TDA-TDDFT zależność energii stanu 2^1A_g od zastosowanej bazy, co świadczy o stabilności DTDA-TDDFT względem zmiany bazy.

Energie doświadczalne (obliczenia CASPT2 gdy brak danych doświadczalnych) są bardzo dobrze reprodukowane. Stan 1^1B_u o charakterze jonowym jest prawidłowo opisywany dzięki zastosowaniu przybliżenia TDA-TDDFT. Uwzględnienie oddziaływania konfiguracji pojedynczo wzbudzonych z konfiguracjami podwójnie wzbudzonymi poprawia opis stanu 2^1A_g . Porównanie wyników DTDA-TDDFT z rezultatami uzyskanymi przy zastosowaniu innych metod (tab. 4.1) zamieszczono w tabeli 4.7

Otrzymane wyniki potwierdziły skuteczność zaimplementowanej metody DTDA-TDDFT dla nisko leżących stanów wzbudzonych polienów liniowych.

Tabela 4.6. Energie wzbudzeń wertykalnych (eV) nisko leżących stanów singletowych wybranych polienów. Obliczenia TDA-TDDFT oraz DTDA-TDDFT wykonano w bazie 6-311++G** (wyniki w nawiasie w bazie 6-311G**) przy użyciu pakietu niedoia. Geometrię uprzednio zoptymalizowano metodą B3LYP/6-31G**.

Wzbudzenie	B3LYP		PBE0	
	TDA	DTDA	TDA	DTDA
Butadien				
1^1B_u	6.02 (6.44)	6.02 (6.44)	6.13 (6.50)	6.13 (6.50)
2^1A_g	6.56 (7.03)	6.06 (6.16)	6.77 (7.23)	6.34 (6.46)
Heksatrien				
1^1B_u	5.08 (5.30)	5.08 (5.30)	5.16 (5.35)	5.16 (5.35)
2^1A_g	5.69 (5.84)	4.92 (4.91)	5.90 (6.05)	5.22 (5.22)
Oktatetraen				
1^1B_u	4.41 (4.55)	4.41(4.55)	4.48 (4.60)	4.48 (4.60)
2^1A_g	4.86 (4.94)	4.07(4.06)	5.06 (5.13)	4.36 (4.36)
Dekapentaen ^a				
1^1B_u	– (4.01)	– (4.01)	– (4.06)	– (4.06)
2^1A_g	– (4.29)	– (3.48)	– (4.48)	– (3.77)

^a Obliczeń dla bazy 6-311++G** nie udało się uzbieżnić ze względu na silne zależności liniowe w bazie orbitali atomowych

Tabela 4.7. Różnice (eV) pomiędzy wynikami DTDA-TDDFT (PBE0/6-311++G**), a: TDA-TDDFT, CASPT2, ekstrapolowanym MRMP oraz danymi eksperymentalnymi (tab. 4.1). W nawiasach odpowiednie wartości dla B3LYP/6-311++G**

Wzbudzenie	Δ_{DFT}	Δ_{CASPT2}	Δ_{MRMP}	$\Delta_{Eksp.}$
Butadien				
1^1B_u	0.00 (0.00)	-0.10 (-0.21)	-0.08 (-0.19) ^a	0.21 (0.10)
2^1A_g	-0.43 (-0.50)	0.07 (-0.21)	0.03 (-0.25) ^b	– (–)
Heksatrien				
1^1B_u	0.00 (0.00)	0.15 (0.07)	0.06 (-0.02)	0.03 (-0.05)
2^1A_g	-0.68 (-0.77)	0.02 (-0.28)	0.13 (-0.17)	0.01 (-0.29)
Oktatetraen				
1^1B_u	0.00 (0.00)	0.06 (-0.01)	-0.18 (-0.25)	0.07 (0.00)
2^1A_g	-0.70 (-0.79)	-0.02 (-0.31)	-0.11 (-0.40)	– (–)
Dekapentaen ^c				
1^1B_u	0.00 (0.00)	– (–)	0.01 (-0.04)	0.04 (-0.01)
2^1A_g	-0.71 (-0.81)	– (–)	0.12 (-0.17)	0.29 (0.00)

^a MRMP bez ekstrapolacji

^b MRMP bez ekstrapolacji

^c Rezultaty dla bazy 6-311G**

Podsumowanie

Niniejsza praca miała dwa zasadnicze cele. Pierwszym z nich było opracowanie wydajnej implementacji TDDFT oraz rozszerzenia TDDFT, metody Dressed TDDFT (DTDDFT). Drugim celem było zbadanie stosowalności i dokładności obliczeń metodą DTDDFT dla wybranych polienów.

W ramach pracy wykonano implementację metody TDDFT (czyli wariantu RPA-TDDFT) i TDA-TDDFT dla układów zamkniętopowłokowych. Dla wariantu TDA możliwe są obliczenia przy użyciu hybrydowych jąder korelacyjno-wymiennych, natomiast dla wariantu RPA ograniczono się jedynie do jąder LDA i GGA. Zastosowanie podejścia obiektowego i wykorzystanie istniejącego kodu pozwoliło na stworzenie czytelnej, łatwej do rozszerzania i wydajnej implementacji. Algorytm obliczeń został zrównoleglony przy wykorzystaniu modelu Single Process Multiple Data (SPMD). Wprowadzenie automatycznej generacji kodu znacząco ułatwiło i przyspieszyło implementację nowych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych na potrzeby obliczeń DFT i TDDFT. Ponadto w ramach pracy zaimplementowano rozszerzenie metody TDA-TDDFT, Dressed TDA-TDDFT (DTDA-TDDFT), mającej na celu poprawienie dokładności obliczeń energii stanów o dużym udziale konfiguracji podwójnie wzbudzonych.

Realizując drugi cel pracy, wykonano obliczenia TDA-TDDFT i DTDA-TDDFT energii nisko leżących elektronowych stanów wzbudzonych w cząsteczkach s-trans-but-1,3-dienu (butadienu), 2(s-trans),4(s-trans)-heksa-1,3(E),5-trienu (heksatrienu), 2(s-trans),6(s-trans)-okta-1,3(E),5(E),7-tetraenu (oktatetraenu) oraz 2(s-trans),8(s-

-trans)-deka-1,3(E),5(E),7(E),9-pentaenu (dekapentaenu). W przeciwieństwie do RPA-TDDFT i TDA-TDDFT, DTDA-TDDFT poprawnie reprodukuje kolejność wzbudzeń we wszystkich badanych układach. Wartości energii wzbudzeń otrzymanych z obliczeń DTDA-TDDFT są bardzo zbliżone do wyników CASPT2, przy czym DTDA-TDDFT charakteryzuje się znacznie mniejszym kosztem obliczeniowym. Otrzymane wyniki potwierdzają, że DTDA-TDDFT znacząco poprawia dokładność obliczeń energii stanów o dużym udziale konfiguracji podwójnie wzbudzonych. Wykonane obliczenia potwierdziły też, że, w ramach TDDFT, opis nisko leżących stanów wzbudzonych w polienach wymaga uwzględnienia konfiguracji podwójnie wzbudzonych.

Bibliografia

- [1] Helgaker, T.; Jorgensen, P. and Olsen, J., *Molecular Electronic Structure Theory*, John Wiley and Sons, ltd, 2000.
- [2] Hohenberg, P. and Kohn, W., *Phys Rev*, 1964, **136**(3B), 864–871.
- [3] Kohn, W. and Sham, L. J., *Phys Rev A*, 1965, **140**(4), 1133 – 1138.
- [4] Runge, E. and Gross, E. K. U., *Phys Rev Lett*, 1984, **52**, 997.
- [5] Marques, M. and Gross, E., *Ann Rev Phys Chem*, 2004, **55**, 427.
- [6] Petersilka, M.; Gossmann, U. J. and Gross, E. K. U., *Phys Rev Lett*, 1996, **76**, 1212–1215.
- [7] Grabo, T.; Petersilka, M. and Gross, E., *J Mol Struc (Theochem)*, 2000, **501–502**, 353–367.
- [8] Nalewajski, R. F., *Podstawy i Metody Chemii Kwantowej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
- [9] Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E. and Frisch, M. J., *J Chem Phys*, 1998, **109**, 8218.
- [10] Casida, M. In *Recent developments and applications in density functional theory*, Seminario, J., Ed.; Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [11] Bauernschmitt, R. and Ahlrichs, R., *Chem Phys Lett*, 1996, **256**, 454.
- [12] Hirata, S. and Head-Gordon, M., *Chem Phys Lett*, 1999, **314**, 291–299.
- [13] Gonze, X. and Scheffler, M., *Phys Rev Lett*, 1999, **82**, 4416.
- [14] Appel, H.; Gross, E. K. U. and Burke, K., *Phys Rev Lett*, 2003, **90**(4), 043005.
- [15] Maitra, N. T.; Zhang, F.; Cave, R. J. and Burke, K., *J Chem Phys*, 2004, **120**(13), 5932.
- [16] Mazur, G.; Makowski, M.; Piskorz, W.; Ćwiklik, Ł.; Sterzel, M.; Radoń, M.; Jagoda-Ćwiklik, B.; Kulig, W. and Błażewicz, D., *Niedoida 0.3*, 2007.
- [17] Leininger, M. L.; Sherrill, C. D.; Allen, W. D. and III, H. F. S., *J Comp Chem*, 2001, **22**(13), 1574–1589.
- [18] Strange, R.; Manby, F. and Knowles, P., *Comp Phys Comm*, 2001, **136**, 310.
- [19] Sałek, P. and Hesselmann, A., *J Comp Chem*, 2007, **28**(16), 2569–2575.
- [20] Maple <http://www.maplesoft.com/>, ?
- [21] Maxima <http://maxima.sourceforge.net/>, ?

- [22] Yacas <http://yacas.sourceforge.net/>, ?
- [23] Vosko, S.; Wilk, L. and Nusair, M., *Can J Phys*, 1980, **58**, 1200.
- [24] Lee, C.; Yang, W. and Parr, R. G., *Phys Rev B*, 1988, **37**(2), 785.
- [25] Perdew, J. P.; Burke, K. and Ernzerhof, M., *Phys Rev Lett*, 1996, **77**, 3865.
- [26] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J. and Fiolhais, C., *Phys Rev B*, 1992, **46**(11), 6671.
- [27] Perdew, J. P. and Wang, Y., *Phys Rev B*, 1992, **45**(23), 13244.
- [28] Dirac, P. A. M., *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, **26**, 376.
- [29] Bloch, F., *Zeitschrift für Physik*, 1929, **57**, 545.
- [30] Becke, A. D., *Phys Rev A*, 1988, **38**(6), 3098–3100.
- [31] Becke, A. D., *J Chem Phys*, 1993, **98**, 5648.
- [32] Adamo, C. and Barone, V., *J Chem Phys*, 1998, **108**, 664.
- [33] Zhang, Y. and Yang, W., *Phys Rev Lett*, 1998, **80**, 890.
- [34] Adamo, C. and Barone, V., *J Chem Phys*, 1999, **110**, 6158–6170.
- [35] Langreth, D. C. and Perdew, J. P., *Phys Rev B*, 1980, **21**, 5469.
- [36] Perez-Jorda, J. M. and Yang, W., *Chem Phys Lett*, 1995, **241**, 469–476.
- [37] MPI-2: Extensions to the message-passing interface
<http://www-unix.mcs.anl.gov/mpi/mpi-standard/mpi-report-2.0/mpi2-report.htm>,
?
- [38] Piela, L., *Idee Chemii Kwantowej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
- [39] Catalán, J. and de Paz, J. L. G., *J Chem Phys*, 2006, **124**, 034306.
- [40] Mulliken, R. S., *J Chem Phys*, 1939, **7**, 364.
- [41] Gavin, R. M.; Risemberg, S. and Rice, S. A., *J Chem Phys*, 1973, **58**, 3160.
- [42] Mosher, O. A.; Flicker, W. M. and Kuppermann, A., *J Chem Phys*, 1973.
- [43] R. M. Gavin, J. and Rice, S. A., *J Chem Phys*, 1974, **60**, 3231.
- [44] McDiarmid, R., *J Chem Phys*, 1976, **64**, 514.
- [45] Flicker, W. M.; Mosher, O. A. and Kuppermann, A., *Chem Phys Lett*, 1977, **45**, 492.
- [46] Kuppermann, A.; Flicker, W. M. and Mosher, O. A., *Chem Rev*, 1979, **79**, 77–96.
- [47] D’Amico, K. L.; Manos, C. and Christensen, R. L., *J Am Chem Soc*, 1980, **102**(6), 1777.
- [48] Doering, J. P. and McDiarmid, R., *J Chem Phys*, 1980, **73**, 3617.
- [49] Doering, J. P. and McDiarmid, R., *J Chem Phys*, 1981, **75**, 2477.
- [50] Heimbrook, L. A.; Kohler, B. E. and Levy, I. J., *J Chem Phys*, 1984, **81**, 1592.
- [51] Leopold, D. G.; Pendley, R. D.; Roebber, J. L.; Hemley, R. J. and Vaida, V., *J Chem Phys*, 1984, **81**, 1592.
- [52] Beljonne, D.; Shuai, Z.; Serrano-Andrés, L. and Brédas, J. L., *Chem Phys Lett*, 1997, **279**, 1.
- [53] Nakayama, K.; Nakano, H. and Hirao, K., *Int J Quantum Chem*, 1998, **66**(2), 157–175.
- [54] Serrano-Andrés, L.; Merchán, M. and Nebot-Gil, I., *J Chem Phys*, 1993, **98**(4), 3151.

-
- [55] Cronstrand, P.; Christiansen, O.; Norman, P. and Agren, H., *Phys Chem Chem Phys*, 2001, **3**(13), 2567.
- [56] Wang, Y.-L. and Wu, G.-S., *Int J Quantum Chem*, 2008, **108**, 430–439.
- [57] R. M. Gavin, J.; Weisman, C.; McVey, J. K. and Rice, S. A., *J Chem Phys*, 1978, **68**, 522.
- [58] Hudson, B. S. and Kohler, B. E., *Chem Phys Lett*, 1972, **14**(3), 299.
- [59] Hudson, B. and Kohler, B. E., *Ann Rev Phys Chem*, 1974, **25**, 437.
- [60] Serrano-Andres, L.; Lindh, R.; Roos, B. O. and Merchan, M., *J Phys Chem*, 1993, **97**, 9360.
- [61] Fujii, T.; Kamata, A.; Shimizu, M.; Adachi, Y. and Maeda, S., *Chem Phys Lett*, 1985, **115**, 369–372.
- [62] Hsu, C.-P.; Hirata, S. and Head-Gordon, M., *J Phys Chem A*, 2001, **105**(2), 451–458.
- [63] Cave, R. J.; Zhang, F.; Maitra, N. T. and Burke, K., *Chem Phys Lett*, 2004, **389**, 39–42.
- [64] Ciofini, I. and Adamo, C., *J Phys Chem*, 2007, **111**, 5549–5556.

Eliminacja wspólnych podwyrażeń

Poniżej przedstawiono implementację w systemie algebry symbolicznej yacas algorytmu eliminacji wspólnych podwyrażeń (CSE) stworzoną na potrzeby automatycznej generacji kodu służącego do obliczania wartości funkcjonałów korelacyjno-wymiennych i wartości ich pochodnych.

```
// For an expression e return a list of all simple subexpressions
Function("fcs", {e})
[
  Local(r);
  r := {};

  If(Not IsAtom(e),
  [
    Local(p, l);
    l := Listify(e);

    If(ExpressionDepth(e)=2, //<4,
    [
      r := {l};
    ],
```



```

    [
      ForEach(p, l) [
        Local(x);
        x := fcs(p);
        If(x != {},
          [
            r := Concat(r, x);
          ]);
      ];
    ]);
  ]);
r;
];

// For a list of (listified) expressions return list of unique
// expressions which are present more than once in the original
// list
Function("rcs", {cs})
[
  Local(r);
  r := {};
  ForEach(s, cs) [
    If(Count(cs, s) > 1,
      [
        Push(r, s);
      ]);
  ];
  RemoveDuplicates(r);
];

// For a list of (listified) expressions return list of
// pairs (unique_id, expression)
Function("bcs", {l})
[
  Local(r);
  r := {};
  ForEach(i, l) [

```

```
        Push(r, {UniqueConstant(), i});
    ];
    r;
];

// Given a list of pairs (identifier, listified_subexpression), replace
// all occurrences of subexpression in expression e with the corresponding
// identifier
Function("scs", {sl, e})
[
    Local(r);
    r := e;
    ForEach(i, sl) [
        r := Subst(UnList(i[2]), i[1])r;
    ];
    r;
];

// Generate list of assignments from the list of pairs
// (identifier, listified_expression)
Function("acs", {sl})
[
    Local(r);
    r := {};
    ForEach(i, sl) [
        Local(a);
        a := {:=, i[1], UnList(i[2]) };
        Push(r, UnList(a));
    ];
    r;
];

// Generate list of strings with declarations and initializations
// representing the assignments in al
Function("dcs", {al})
[
    Local(r);
```

```

r := {};
ForEach(i, al) [
    Push(r, "const double " : CForm(i) : ";");
];
r;
];

// For an expression e:
// - find all simple subexpressions present more than once
// - generate unique ids for for each of them
// - substitute them with the ids
// - return substituted list of substitutions and substituted id
Function("gcs", {e})
[
    Local(re);
    re := e;
    Local(csl);
    csl := {};

    Local(t);
    t := {};

    Until(Length(t) = 0) [
        t := bcs(rcs(fcs(re)));
        If(Length(t) != 0,
            [
                re := scs(t, re);
                csl := Concat(csl, t);
            ]
        );
    ];
    { re, csl };
];
];

```

Streszczenie

Niniejsza praca miała dwa zasadnicze cele. Pierwszym z nich było opracowanie wydajnej implementacji TDDFT oraz rozszerzenia TDDFT, metody Dressed TDDFT (DTDDFT). Drugim celem było zbadanie stosowności i dokładności obliczeń metodą DTDDFT dla wybranych polienów liniowych.

W ramach pracy wykonana została czytelna, łatwa do rozszerzania i wydajna implementacja metody RPA-TDDFT oraz TDA-TDDFT dla układów zamkniętopowłokowych. Wprowadzono także mechanizm automatycznej generacji kodu funkcjonałów korelacyjno-wymiennych. Algorytm obliczeń został zrównoleglony. Ponadto, w ramach pracy zaimplementowano metodę DTDA-TDDFT, mającą na celu poprawienie dokładności obliczeń energii stanów o dużym udziale konfiguracji podwójnie wzbudzonych.

Realizując drugi cel pracy, wykonano obliczenia TDA-TDDFT i DTDA-TDDFT energii nisko leżących elektronowych stanów wzbudzonych w cząsteczkach butadienu, heksatrienu, oktatetraenu oraz dekapentaenu. Pokazano, że w przeciwieństwie do RPA-TDDFT i TDA-TDDFT, DTDA-TDDFT poprawnie reprodukuje kolejność nisko leżących wzbudzeń we wszystkich badanych układach. Wartości energii wzbudzeń otrzymanych z obliczeń DTDA-TDDFT są bardzo zbliżone do wyników CASPT2, przy czym DTDA-TDDFT charakteryzuje się znacznie mniejszym kosztem obliczeniowym.

Słowa kluczowe

stany wzbudzone, TDDFT, polieny liniowe

Abstract

The aim of the thesis was twofold. The first of the objectives was to design an efficient implementation of the TDDFT method and its extension, the Dressed TDDFT (DTDDFT) method. The other objective was to study the applicability and accuracy of DTDDFT for selected linear polyenes.

A readable, easily extensible and efficient computational scheme of the RPA-TDDFT and TDA-TDDFT methods for closed-shell systems was designed and implemented. A facility for automatic code generation for the purpose of the exchange-correlation kernel calculations was implemented. Additionally, the DTDDFT method was implemented. The method aims at improving the accuracy of excitation energy calculations for states having significant admixture of doubly-excited configurations.

Moreover, TDA-TDDFT and DTDA-TDDFT calculations for low-lying excited states in butadiene, hexatriene, octatetraene and decapentaene were performed. It was shown that, contrary to RPA-TDDFT and TDA-TDDFT, DTDA-TDDFT correctly reproduces low-lying excited states ordering in all studied systems. Excitation energy values obtained from the DTDA-TDDFT calculations are very close to their CASPT2 counterparts, at the significantly lower computational cost of the DTDA-TDDFT method.

Key words

excited states, TDDFT, linear polyenes