

# VU Research Portal

## Physical Meaning of Orbitals in Adiabatic Linear Response Time-Dependent Orbital Functional Theories

van Meer, R.

2015

### **document version**

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

### **citation for published version (APA)**

van Meer, R. (2015). *Physical Meaning of Orbitals in Adiabatic Linear Response Time-Dependent Orbital Functional Theories*.

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

### **E-mail address:**

[vuresearchportal.ub@vu.nl](mailto:vuresearchportal.ub@vu.nl)

# Samenvatting

Een belangrijk onderdeel van de theoretische chemie is het berekenen van potentiële energie curves. Deze curves kunnen berekend worden door oplossingen te vinden voor de elektronische Schrödingervergelijking voor meerdere sets van nucleaire coördinaten. Men is in staat om de golf functies en de bijbehorende energieën voor zowel de grond toestand als aangeslagen toestanden van systemen heel nauwkeurig te benaderen voor kleine moleculen. Het vinden van goede golf functies is echter niet mogelijk voor grotere systemen omdat de berekeningen steeds duurder worden naarmate het aantal elektronen in het systeem groeit. Om het berekenen van de golf functie te vermijden en toch nauwkeurige energieën te krijgen voor grotere systemen, kan men gebruik maken van het feit dat er een relatie is tussen de energie van de grondtoestand en de elektronische dichtheid van systemen. Deze relatie is niet exact bekend, dus worden er benaderingen gebruikt. In de praktijk is men in staat om met deze benaderde dichtheidsfunctionalen voor veel systemen nauwkeurige en computationeel goedkope resultaten te genereren. De curves voor de aangeslagen toestanden kan men goedkoop berekenen door gebruik te maken van de tijdsafhankelijke dichtheidsfunctionaal theorie. Ook deze methode wordt in veel onderzoeken met veel succes gebruikt. In **Hoofdstuk 2** wordt onderstreept dat deze methodes niet alleen vaak goede resultaten opleveren, maar dat de Kohn-Sham orbitalen die verkregen zijn met goede benaderingen ook een makkelijk te begrijpen fysisch beeld geven van ionizaties en excitaties binnen moleculen. Vanwege de benaderingen die men gebruikt voor zowel de grond als aangeslagen toestands- berekeningen zijn deze methodes niet voor alle systemen en toestanden te gebruiken. Systemen waarin bindingen ver uitgerekt zijn kunnen niet goed beschreven worden met deze methoden. Tevens is het onmogelijk om met de gangbare benaderingen de energie van aangeslagen toestanden te berekenen waarbij meer dan “1 elektron” van de grondtoestand geexciteerd wordt. Er is onderzoek gedaan naar het vermijden van deze restricties door andere benaderingen toe te passen. Dit onderzoek heeft echter nog geen praktische oplossingen opgeleverd. In plaats van binnen de dichtheidsfunctionaal theorie betere be-

## SAMENVATTING

naderingen te vinden kan men ook aan een theorie werken die meer benaderingsmogelijkheden heeft. De dichtheidsmatrix functionaal theorie gaat verder dan dichtheidsfunctionaal theorie en gebruikt de dichtheidsmatrix in plaats van de dichtheid van het elektronische systeem. De exacte relatie/functionaal voor de grondtoestands energie en de dichtheidsmatrix is bekend voor systemen met 2 elektronen. Men is in staat gebleken om benaderde functionalen te vinden die nauwkeurige resultaten geven voor bindingbreuken van meer-elektron systemen zoals  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{HF}$ . Het is ook mogelijk om de curves van de aangeslagen toestanden te berekenen. Het is echter gebleken dat de tijdsafhankelijke dichtheidsmatrix functionaal theorie niet in staat is om nauwkeurige resultaten te geven. Om wel in staat te zijn om deze curves te krijgen is er een extensie toegevoegd aan de dichtheidsmatrix functionaal theorie. Met de resulterende tijdsafhankelijk phase-including natural orbital (PINO) theorie is aangetoond dat men exacte excitatie energieën kan berekenen voor 2 elektron systemen. Naast de energieën die nodig zijn om een systeem aan te slaan is het ook belangrijk om te weten wat de relatieve absorptie-sterktes van excitaties van de grond toestand naar de aangeslagen toestanden zijn. Deze sterkte kan men relateren aan de oscillator sterkte van de excitaties. In **Hoofdstuk 3** wordt de formule voor de oscillator sterkte voor de PINO theorie afgeleid en toegepast op de 2 elektron  $\text{H}_2$  en  $\text{HeH}^+$  testsystemen. Tot dusver is de PINO theorie alleen op 2 elektron systemen toegepast. Het is belangrijk om te testen of deze theorie ook gebruikt kan worden om nauwkeurige aangeslagen toestand curves te genereren voor meer-elektron systemen. In **Hoofdstuk 4** wordt er een nieuwe functionaal gegenereerd die nauwkeurige energieën geeft voor quasi 2 elektron systemen ( $\text{LiH}$ ,  $\text{Li}_2$ ). De verdere analyse in dit hoofdstuk geeft aan dat de benaderde functionalen die eerder gebruikt zijn voor de grondtoestand niet gebruikt kunnen worden. Verder wordt er aangetoond dat het aannemelijk is dat toekomstige functionalen een lineaire bezettingsgetal afhankelijk ( $n_i$ ) zouden moeten hebben voor de compleet diagonale termen van de benaderde tweedichtheidsmatrix ( $\Gamma_{iii}$ ). De excitatie energieën worden goed beschreven voor de hiervoor beschreven systemen, de fysisch beschrijving van de excities is echter niet makkelijk te interpreteren omdat men exciteert naar een grote hoeveelheid natuurlijke orbitalen. In **Hoofdstuk 5** wordt voorgesteld om dit probleem te omzeilen door middel van een transformatie van de “virtuele” orbitalen naar zogeheten natural excitation orbitals (NEOs). De toepassing van de NEO transformatie bij het  $\text{H}_2$  systeem leidt tot het resultaat dat de NEOs heel erg lijken op praktisch exacte Kohn-Sham orbitalen. Aangezien we een exacte functionaal gebruiken voor dit systeem kan dit als een sterke bevestiging van de resultaten in **Hoofdstuk 2** gezien worden.