

VU Research Portal

Reduced Density Matrix inspired approaches to electronic structure theory

Mentel, L.M.

2015

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

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

citation for published version (APA)

Mentel, L. M. (2015). *Reduced Density Matrix inspired approaches to electronic structure theory*.

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

SAMENVATTING

Scheikunde kan gekarakteriseerd worden als een wetenschappelijke discipline die de samenstelling, structuur, eigenschappen en transformatie van materie bestudeert. Ondanks dat er maar 118 verschillende elementen ontdekt zijn, waarvan er slechts 98 natuurlijk op de aarde voorkomen, is het aantal mogelijke moleculen door combinaties van elementen overweldigend. Het onderzoek hoe moleculen worden gevormd, gesplitst en in elkaar kunnen veranderen is daarom eveneens een cruciaal onderdeel van scheikunde. De moleculaire veranderingen worden beschreven met behulp van chemische reacties. Tijdens deze reacties kunnen bestaande chemische bindingen herschikt of verbroken worden en nieuwe bindingen kunnen worden gevormd. De moderne beschrijving van chemische bindingen is leunt sterk op de concepten van elektronenstructuurtheorie, welke geworteld is in de quantum mechanica. Een quantum chemische beschrijving van de energetica van reacties kan beschouwd worden vanuit het perspectief van veranderingen in de elektronische energie door de herschikking van atomen. Variaties in de elektronische energie als functie van de geometrie van het systeem, zijn het gevolg van een delicaat evenwicht tussen verschillende fysische interacties tussen de elementaire deeltjes van het systeem. Alle wederzijdse fysische interacties tussen de kernen onderling, de elektronen onderling en tussen elektronen en kernen, hangen enkel af van de afstand tussen de deeltjes.

Ook al volgt de theorie van chemische binding uit quantum chemie, slechts een beperkt aantal van de beschikbare elektronenstructuurmethoden is in staat om de veranderingen in de energie nauwkeurig te voorspellen voor een breed van scala van afstanden als een chemische binding opgerekt wordt. Behalve de zeer kostbare FCI of volledige gekoppelde clusterexpansies, worden meestal multi-referentiemethoden gebruikt voor dit doel.

Ééndeeltjesgereduceerde dichtheidsmatrixfunctionaaltheorie (\uparrow RDMFT) wordt als een alternatieve aanpak in dit proefschrift gepresenteerd. In deze theorie wordt de energie uitgedrukt als een functionaal van de ééndeeltjesgereduceerde dichtheidsmatrix (\uparrow RDM). Benaderingen voor de onbekende elektron-elektron interactiepotentiaal worden ontwikkeld. Het grote voordeel van dichtheidsmatrixfunctionalen over dichtheidsfunctionalen is hun vermogen om chemische bindingen te beschrijven, omdat ze op een natuurlijke wijze zowel nietdynamische als dynamische correlatie omvatten. Zoals beschreven in hoofdstuk 4 zijn niet alle \uparrow RDMfunctionalen in staat de dissociatie van chemische bindingen nauwkeurig te beschrijven, maar er zijn veelbelovende voorbeelden die als leidraad kunnen dienen ter verbetering. Het meest voor de hand liggende voorbeeld is the Löwind-Shull functionaal: de exacte natuurlijke-orbitaal-functionaal voor twee-elektronssystemen gepresenteerd in sectie 4.4.1. Een uitbreiding van deze functionaal naar het breken van enkelelektronenpaarbindingen in N -elektron moleculen wordt gepresenteerd in hoofdstuk 5. De moleculen LiH, BeH⁺ en Li₂ worden als prototypen gebruikt. Aandacht ging uit

naar een juiste formulering in termen van niet enkel J en K integralen, maar ook in termen van de twee-elektron L integralen (K integralen met een andere verdeling van de complexe conjugatie van de orbitalen). Dit is cruciaal voor de berekening van responsfuncties. Nauwkeurige energiekrommen langs de gehele brekingscoördinaat zijn verkregen met uitgebouwde Löwdin-Shull ELS functionalen. Resultaten van FCI berekeningen zijn als nauwkeurigheidscriterium gebruikt.

In deel II worden de ontwikkelingen richting een rRDM functionaal gepresenteerd, welke in staat is intermoleculaire interacties te beschrijven. Hoofdstuk 7 onderzoekt de fouten in supermoleculaire berekeningen aan het heliumdimeer. In een volledige CI berekening zijn er twee fouten. De ene is de basissetsuperpositiefout (BSSE), de andere is de basissetconvergentiefout (BSCE). Beide fouten ontstaan door incompleetheid van de basisset. Deze twee fouten geven tegengestelde bijdragen aan de interactie-energieën. De BSCE is verreweg de grootste fout op korte afstand en rond het Van der Waals minimum hij is nog altijd groter dan de BSSE (maar ligt wel veel dichterbij de buurt). Enkel bij lange afstanden wordt de BSSE de grootste fout. Rond de Van der Waals put heffen de BSCE en de BSSE elkaar overwegend op. De voorgestelde aanbeveling is dus om geen correctie voor de BSSE mee te nemen in de berekening van de potentiaalenergiekromme van korte afstand tot zeker na het Van der Waals minimum. De BSSE correctie kan wel aanbevolen worden als een nauwkeurige beschrijving van de staart vereist is.

Hoofdstuk 8 geeft een op natuurlijke orbitalen NO gebaseerde analyse van de Van der Waals interactie in H_2 in zowel de singlet als de triplet toestand op lange afstand. Voor de triplet toestand van H_2 geeft de Van der Waals interactie een ondiep minimum op 7,8 Bohr, wier beschrijving slechts een configuratie interactie expansie van slechts 3 CSFs behoeft. De bijbehorende paardichtheid kan uitgedrukt worden in de NOs en ONs, echter, de resulterende functionaal bevat nietprimitieve termen. In het geval van de singlet toestand leidt de Van der Waals interactie niet tot een apart Van der Waals minimum, maar beïnvloedt de vorm van de interactiepotentiaal op afstanden tussen de 5 en 9 Bohr en onderscheidt zich duidelijk van chemische binding effecten. De Van der Waals interactie kan kwantitatief beschreven worden met slechts vier configuraties $(2\sigma_g)^2$, $(2\sigma_u)^2$, $(1\pi_u)^2$ en $(1\pi_g)^2$ naast de grondtoestandsconfiguraties, $(1\sigma_g)^2$ en $(1\sigma_u)^2$. De fysica van de dispersie-interactie vereist en verklaart de relatief bijzonder hoge positieve CI coëfficiënten van de dubbel aangeslagen configuraties $(2\sigma_u)^2$ en $(1\pi_g)^2$ (de bezettingsamplituden van de $2\sigma_u$ en $1\pi_{gx,y}$ NOs) op afstanden tussen de 5 en 9 Bohr. Deze hoge CI coëfficiënten zijn eerder opgemerkt door Cioslowski en Pernal [202]. We laten in sectie 8.5 dat zulke positieve bezettingsamplituden niet noodzakelijkerwijs tot het bestaan van bezettingsgetallen gelijk aan nul leiden bij zekere H-H afstanden.

In hoofdstuk 9 wordt een poging gedaan de beschrijving van de Van der Waals interactie in termen van RDMs uit te breiden naar systemen met meer dan twee elektronen. In sectie 9.1 wordt een gedetailleerde analyse van de FCI golf functie van het He_2 dimeer gegeven. Vervolgens wordt uit geselecteerde excitaties het dispersiestuk van de tweedeeltjesdichtheidsmatrix verkregen. Het blijkt dat de compleet andere fysica van de dispersie-interactie leidt tot een essentieel ander type uitwisseling-correlatie-orbitaalfunctie voor de dispersie-energie (niet- JK). Dit moet in het licht gezien worden van andere soorten nietdynamische correlatie,

zoals de links-rechts correlatie in een (dissociërende) binding, welke nauwkeurig beschreven kan worden met een NOfunctionaal die enkel van J en K integralen afhangt (J Kenkelfunctionaal, zie hoofdstuk 5). Het feit dat verschillende soorten correlaties andere NO integralen vereisen, wijst er op dat de functionalen tegelijk gebruikt kunnen worden zonder het gevaar op dubbeltelling. De algemene vorm van functionaal die in staat is de dispersie-interactie te beschrijven wordt gegeven in sectie 9.7. Er wordt tevens vastgesteld dat de vereisten voor de (primitieve) basisset voor vdWbinding minder hoog zijn dan voor andere soorten correlaties.

Een van de belangrijkste conclusies in hoofdstuk 9 is dat slechts bepaalde typen dubbelexcitaties belangrijk zijn voor de Van der Waals interactie. Het feit dat deze dubbelexcitaties makkelijk geïdentificeerd kunnen worden met behulp van de α RDM, heeft geleid tot een voorstel voor een procedure om de dispersie-energie te berekenen. Deze procedure kan gezien worden als een generalisatie van de procedure beschreven in hoofdstuk 9. De procedure is gebaseerd op de expansie van de golffunctie en bijbehorende α RDM in gelokaliseerde moleculaire orbitalen. Het voordeel is dat in zo'n basis de Van der Waals termen uit de α RDM geëxtraheerd kunnen worden en gebruikt kunnen worden om de bindingsenergie direct te berekenen. Het dimeer He_2 wordt gebruikt om aan te tonen dat deze aanpak in principe werkt. Ondanks dat deze resultaten veelbelovend zijn, dient de methode verder onderzocht te worden.