

Quasideeltjesbeschrijving in molecules via aangepaste Kohn-Sham vergelijkingen

Thomas Mertens

Promotoren: prof. dr. Dimitri Van Neck, prof. dr. Michel Waroquier
Begeleider: Matthias Degroote

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de ingenieurswetenschappen: toegepaste natuurkunde

Vakgroep Fysica en Sterrenkunde
Voorzitter: prof. dr. Dirk Ryckbosch
Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2010-2011



Quasideeltjesbeschrijving in molecules via aangepaste Kohn-Sham vergelijkingen

Thomas Mertens

Promotoren: prof. dr. Dimitri Van Neck, prof. dr. Michel Waroquier
Begeleider: Matthias Degroote

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de ingenieurswetenschappen: toegepaste natuurkunde

Vakgroep Fysica en Sterrenkunde
Voorzitter: prof. dr. Dirk Ryckbosch
Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2010-2011



Physics is mathematical not because we know so much about the physical world, but because we know so little; it is only its mathematical properties that we can discover.

-Bertrand Russell-

Voorwoord

Vooreerst wens ik professor Dimitri Van Neck te bedanken voor de vele tips en uitleg bij de (toch niet vanzelfsprekende) onderwerpen. Ook enorm bedankt voor steeds tijd te willen/kunnen vrijmaken als ik met een probleem zat.

Ook wens ik Matthias Degroote te bedanken voor de vele hulp bij het uitwerken van dit werk (zowel op theoretisch vlak als op praktisch vlak). Ik bedank jullie beiden ook voor het nauwgezet nalezen van dit (toch redelijk lijvige) werk.

Het uitwerken van deze thesis was een zeer uitdagende reis doorheen vele verschillende onderwerpen. Zowel theoretisch innovatieve onderdelen als programmeertechnische problemen waren allemaal onderdeel van dit werk. Ik bedank professor Van Neck om me de kans te geven deze reis te ondernemen.

Ik wil ook nog mijn 'collega-thesisstudenten' bedanken voor de toffe sfeer doorheen het voorbije jaar. De momenten wanneer de inspiratie en concentratie even verdwenen was, werden steeds mooi opgevuld. Bedankt hiervoor!

Nu ik het einde van dit werk nader (en dit voorwoord), komt ook de opleiding stilaan tot zijn einde. De voorbije vijf jaar ingenieursopleiding zijn voorbij gevlogen. Er zijn vele memorabele momenten geweest die ik nooit zal vergeten. Bedankt aan alle mensen die hiertoe hebben bijgedragen.

Ik zou ook mijn ouders willen bedanken om me de kans te geven een universitaire studie te volgen.

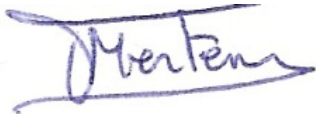
Tenslotte wens ik de lezer van dit werk veel plezier te wensen bij het doorgronden van de hier gepresenteerde onderwerpen. Het vraagt veel tijd en moeite om het volledig te begrijpen, maar dat maakt het ook des te interessanter!

Thomas Mertens, juni 2011

Toelating tot bruikleen

“De auteur geeft de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef te kopiëren voor persoonlijk gebruik.

Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze masterproef.”

A handwritten signature in blue ink that reads "Mertens". The signature is written in a cursive style and is enclosed within a hand-drawn rectangular border.

Thomas Mertens, juni 2011

Quasideeltjesbeschrijving in molecules via aangepaste Kohn-Sham vergelijkingen

door

Thomas MERTENS

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
MASTER IN DE INGENIEURSWETENSCHAPPEN: TOEGEPASTE NATUURKUNDE
Academiejaar 2010–2011

Promotoren: Prof. Dr. D. VAN NECK, Prof. Dr. M. WAROQUIER

Begeleider: Ir. M. DEGROOTE

Faculteit Ingenieurswetenschappen

Universiteit Gent

Vakgroep Fysica en Sterrenkunde

Voorzitter: Prof. Dr. D. RYCKBOSCH

Samenvatting

De huidige veeldeeltjesmethoden om moleculaire systemen te beschrijven (Hartree-Fock, Kohn-Sham dichtheidsfunctionaaltheorie, ...) zijn niet perfect. Dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) is bijvoorbeeld niet altijd even succesvol om correlaties te beschrijven in het veeldeeltjessysteem. De quasideeltjesaanpak kan hier een oplossing voor bieden. De voordelen van een beschrijving via eendeeltjesvergelijkingen worden hierbij gecombineerd met de DFT-methode. In deze thesis wordt verdergebouwd aan de ontwikkeling en toepassing van quasideeltjeseigenschappen in een moleculaire context. Meer specifiek worden veralgemeende Kohn-Sham vergelijkingen gebruikt om de energetische aspecten van verschillende diatomaire moleculen in de evenwichtsgeometrie te voorspellen. We zullen ontdekken dat de beschrijving niet vanzelfsprekend is, maar dat er wel degelijk de mogelijkheid bestaat om goede resultaten te bekomen.

Trefwoorden

QP-DFT, quasideeltjes, veeldeeltjesfysica, Kohn-Sham

Quasiparticle description in molecules by modified Kohn-Sham equations

Thomas Mertens

Supervisor(s): Dimitri Van Neck, Michel Waroquier, Matthias Degroote

Abstract—This article describes the use of quasiparticle properties in the description of diatomic molecules in their equilibrium configuration. The resulting method of QP-DFT is treated and applied to molecular systems. Using the FTDA-method as a benchmark, explicit candidates for models are derived and evaluated.

Keywords—QP-DFT, quasiparticles, many-body theory, Kohn-Sham

I. INTRODUCTION

THERE exist many different methods to calculate properties of molecular systems. Density Functional Theory (DFT) is one of the most successful methods applied. However, there are certain aspects which are not accurately described by DFT. Examples include the correlation energy of dissociation processes. The problem with DFT is that it uses semi-empirical functionals. The Kohn-Sham equations resulting from DFT provide a single-particle set of equations which have to be solved self-consistently. This is one of the main strengths of DFT: it uses simple equations instead of e.g. the computationally demanding post-Hartree-Fock methods. There is however a downside to the Kohn-Sham equations: the single-particle orbitals obtained do not have a clear physical interpretation (except for the HOMO and LUMO). In this sense, it is difficult to establish good functionals for these equations. In this article, we will utilize quasiparticle properties in the Landau-Migdal sense, to obtain a different set of self-consistent one-particle equations. These have a clear physical meaning and reduce to the Kohn-Sham equations in a specific limiting case. However, they also need the modeling of a specific quantity (as was the case in KS-DFT). In the past, these equations were already (successfully) applied to atomic systems [3] and to dissociation processes in (simple) diatomic molecules [2]. In this work, we extend this to (more general) diatomic molecules near the equilibrium geometry. Utilizing a post-Hartree-Fock method (FTDA), we will construct several models and evaluate their use. In particular, we will study eleven diatomic molecular systems to establish the different models.

II. QUASIPARTICLE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

We introduce quasiparticle properties via the propagator formalism [1]. The Green propagator of a many-body system can be represented in the Lehmann representation as follows [4]

$$G(\alpha, \beta; E) = \sum_n \frac{\mathcal{Z}_{n,\alpha}^+ \mathcal{Z}_{n,\beta}^{+\dagger}}{E - \epsilon_n^+ + i\eta} + \sum_n \frac{\mathcal{Z}_{n,\alpha}^- \mathcal{Z}_{n,\beta}^{-\dagger}}{E - \epsilon_n^- - i\eta} \quad (1)$$

with $\mathcal{Z}_{n,\alpha}^+ = \langle \psi_0^N | a_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle$ and $\mathcal{Z}_{n,\alpha}^- = \langle \psi_n^{N-1} | a_\alpha | \psi_0^N \rangle$. The propagator has simple poles at the excitation energies of the many-body system since $\epsilon_n^+ = E_n^{N+1} - E_0^N$ and $\epsilon_n^- = E_0^N - E_n^{N-1}$. The single-particle propagator contains all information characterizing the elementary excitations in the system. One can now split this propagator in two contributions: a quasiparticle propagator and the remaining background propagator. The quasiparticle propagator contains the single-particle properties remaining in the interacting system. It is the result of slowly enabling the interaction during which the independent-particle excitations will evolve into quasiparticle excitations, characterizing the bulk of the transition strength. As such, it contains valuable information of the system. In the Lehmann representation, the quasiparticle propagator can be written as

$$G_Q(\alpha, \beta; E) = \sum_{n=1}^N \frac{\mathcal{Z}_{Qn,\alpha}^+ \mathcal{Z}_{Qn,\beta}^{+\dagger}}{E - \epsilon_{Qn}^+ + i\Delta_{Qn}} + \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{\mathcal{Z}_{Qn,\alpha}^- \mathcal{Z}_{Qn,\beta}^{-\dagger}}{E - \epsilon_{Qn}^- - i\Delta_{Qn}} \quad (2)$$

where the sum in the first term contains only as many contributions as the number of particles. It differs from the single-particle propagator in two ways. Firstly, the transition strengths are smaller than unity: $\mathcal{Z}_{Qn,\alpha}^+ \mathcal{Z}_{Qn,\beta}^+ \leq 1$. Secondly, the quasiparticles have a finite width Δ_{Qn} . The quasiparticle orbitals \mathcal{Z}_{Qn} form a complete, nonorthogonal set. Returning to the one-particle propagator, one proceeds by defining the spectral function $[S(E)]$. The spectral function also contains all information of the many-body system. In particular, we define the first two moments of this function, which can be written as

$$[N] = \int_{-\infty}^{+\infty} [S(E)] dE = \mathbb{1}, \quad (3)$$

$$[M] = \int_{-\infty}^{+\infty} E [S(E)] dE = [H_0] + [V^{HF}], \quad (4)$$

with $V_{\alpha,\beta}^{HF} = \sum_{\epsilon\delta} \langle \alpha\epsilon | V | \beta\delta \rangle \langle \psi_0^N | a_\epsilon^\dagger a_\delta | \psi_0^N \rangle$. These quantities can also be split into quasiparticle and background contributions. The sumrules given above however provide a constraint for the quasiparticle-background separation.

Now consider the following generalized eigenvalue problem

$$M_Q u_j = \lambda_j N_Q u_j \quad , \quad u_m^\dagger N_Q u_n = \delta_{mn}. \quad (5)$$

If we define $\epsilon_{Qn} = \lambda_n$ and $\mathcal{Z}_{Qn} = N_Q u_n$, then this problem completely determines the quasiparticle properties of the system. Using the sumrules given above, we can rewrite this system as

$$([H_0] + [V_{HF}] - [M_B]) u_j = \lambda_j (\mathbb{1} - [N_B]) u_j. \quad (6)$$

If we now model the background contributions as a function of the density e.g. $[N_B] = [N_B] \{ [N^-] \}$ (which is in principle possible due to the Hohenberg-Kohn theorems), we see that this set of equations form a closed set if we write

$$[N^-] = \sum_{j=1}^N \mathcal{Z}_{Qj} \mathcal{Z}_{Qj}^\dagger + [N_B^-] \{ [N^-] \}. \quad (7)$$

Starting with the density $[N^-]$, we can determine the background contributions (using a predefined model). The quasiparticle equations are thus completely determined and we can solve them. This gives us the quasiparticle orbitals \mathcal{Z}_{Qj} . These can then be used to determine the density once again and close the self-consistent cycle.

One can prove that both the HF and the KS-DFT schemes are enclosed in this formalism. The QP-DFT scheme thus has the possibility to transcend both of these formalisms.

III. FTDA AS A REFERENCE FOR THE CONSTRUCTION OF THE MODELS

The difficult part is of course finding satisfactory models for the background objects. This was done using Faddeev-Tamm-Dancoff simulations on a set of eleven molecules. We determined all the spectral functions of each molecule. The FTDA-method generates however far

more excitation peaks than there are independent particles in the non-interacting system. Said otherwise, the single-particle excitation peaks with strength one evolve into a large number of excitation peaks with a combined strength of one. We thus need to determine the quasiparticle we can associate with such a peak. There is however no unique way to do this and we have followed several paths. As a starting point, we utilized the following trick to go from the full FTDA spectral function to a reduced averaged spectral function. If we insist that both spectral functions agree on several of their moments, then we can uniquely determine the reduced spectral function using a generalized eigenvalue problem. The full spectral function is characterized by energies E_ν and orbitals $\chi^{(\nu)}$. This last quantity is a vector. The reduced spectral function is characterized by energies λ_n and orbitals \mathcal{Z}_n . Then we require the following conditions

$$\sum_{\nu} (E_{\nu})^s \chi^{(\nu)} \chi^{(\nu)T} = \sum_n \lambda_n^s \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T, \quad s = 0 \dots 3. \quad (8)$$

Defining the quantity on the left side as M_s , we can construct the two following block matrices

$$\mathcal{N} = \begin{pmatrix} M_0 & M_1 \\ M_1 & M_2 \end{pmatrix}, \mathcal{M} = \begin{pmatrix} M_1 & M_2 \\ M_2 & M_3 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Then we solve the following generalized eigenvalue problem

$$\mathcal{M}x_n = \lambda_n \mathcal{N}x_n \quad (10)$$

with the x_n normalized as $x_n^T \mathcal{N} x_m = \delta_{nm}$. We define the \mathcal{Z}_n -column vectors as follows

$$\mathcal{Z}_n = (\mathcal{N}x_n)_1 \quad (11)$$

where the bold notation indicates that we only consider the first block of this vector. One can prove that this determines indeed the reduced spectral function obeying the applied constraints. One can also expand the problem to include negative moments. Also, we can exclude several excitation peaks of the FTDA spectral function which can be treated differently. Using this technique, we established several quasiparticle-background separation scenarios. To determine a relation between the background quantities and the density, we modeled the traces of both matrices. This however proved a hard problem: the background moments in the addition domain were very difficult to model.

IV. MODELS

A. Models obtained from the trace-relations

The quasiparticle equations were solved using the suggested models. These models gave results that were not good. There is also too much freedom left in the choice of the model. We could have anticipated this since the modeling only utilized the trace of both matrices, and even this proved difficult. It was however worth trying, since the model was very elegant and easy.

B. More complex models

The next step was to look for more complex models. We introduced free parameters in our model, which had to be matched to FTDA results. For this, we constructed a quadratic cost function which had to be minimized in the parameter space. We adapted the model utilized in [3] for our needs. The final model we used was the following

$$N_B^- = \sum_{i=1}^N C^2 \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F - \alpha)^2}{2\sigma^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T, \quad (12)$$

$$N_B = \sum_{i=1}^N C'^2 \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F - \beta)^2}{2\sigma'^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T, \quad (13)$$

$$M_B^- = A \sum_{i=1}^N \sqrt{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F)^2 + \Delta^2} C \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F - \alpha)^2}{2\sigma^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T, \quad (14)$$

$$M_B = B \sum_{i=1}^N \sqrt{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F)^2 + \Delta'^2} C' \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F - \beta)^2}{2\sigma'^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T. \quad (15)$$

The model contains ten free parameters which were all determined as to have the best congruence with the FTDA results. The resulting match between the results from the quasiparticle equations and the FTDA method are reasonably good. As a final test, we applied our model to molecules that were not in our testset: the CN^- anion and H_2O . The results of the quasiparticle method are quite good for both molecules, in spite of the fact that CN^- is not easy to simulate. The ground-state energies for CN^- for three different quasiparticle methods (A,B and C) are displayed in the following table in comparison with the FTDA and HF methods.

	CN ⁻	HF	FTDA	A	B	C
E ₀ [Hartree]		-92.30	-92.58	-92.51	-92.66	-92.45

In the following table, some results of the H_2O molecule are shown in comparison with other computational methods.

Method	Ionization energy [H]	E ₀ [H]
HF	-0.494	-76.027
CCSD(T)	-0.439	-76.241
FTDA	-0.447	-76.240
QP-DFT	-0.454	-76.203
Exp	-0.463	-

There is, however, still too much freedom in the choice of the model. It would be helpful were we to have more relations the model has to satisfy. This could be achieved by deriving the quasiparticle equations in a variational context. This is however a path that has not yet been fully explored.

V. CONCLUSION

We have established models for the quasiparticle equations in the case of molecules near their equilibrium geometry. Determining successful models proved quite difficult, but we succeeded in constructing several models that perform reasonably well. However, there still exists too much freedom in the choice of model. The variational formalism of the quasiparticle equations together with the propagator formalism could provide the necessary restrictions. In any case, the present work demonstrates the feasibility of the quasiparticle equations for molecular systems.

REFERENCES

- [1] D. Van Neck, S. Verdonck, G. Bonny, P.W. Ayers, M. Waroquier *Quasiparticle properties in a density-functional framework* Physical Review A74, 042504, 2006.
- [2] J. Haegeman, *Molecular dissociation with Quasiparticles*. Master's thesis, Ghent University, 2007.
- [3] G. Bonny, *Aanzet tot nieuwe klassen van dichtheidsfunctionalen voor elektronische systemen*, Master's thesis, Ghent University, 2005.
- [4] W.H. Dickhoff, D.V. Neck, *Many-Body Theory Exposed! Propagator Description of Quantum Mechanics in Many-Body Systems*. 2nd Edition, World Scientific, 2008.

Inhoudsopgave

I	Theoretische fundamenten en conventionele methoden	1
1	Introductie	2
1.1	Situering	2
1.2	Moleculaire fysica	3
1.3	Atomaire basissets	4
1.4	Symmetrieën in diatomaire moleculen	5
1.5	Overzicht	5
2	Veeldeeljestheorie	7
2.1	Inleiding	7
2.2	Greense functie theorie	7
2.2.1	Eendeeltespropagator	7
2.2.2	Spectrale functie	9
2.3	Uitbreiding en momenten	10
2.4	Grondtoestandsenergie	12
2.5	Perturbatie-expansie	13
2.5.1	Feynman-regels	14
2.5.2	Goldstone-diagrammen	14
2.6	Dyson-vergelijking	15
2.6.1	Schrödingerachtige vergelijking uit de Dyson-vergelijking	17
2.6.2	Matrixvergelijking uit de Dyson-vergelijking	19
2.7	Hartree-Fock benadering	21
2.8	Fragmentatie van Hartree-Fock pieken	23

3	Propagatorbenaderingen	25
3.1	Inleiding	25
3.2	Responsfunctie	25
3.3	Algebraic Diagrammatic Construction	26
3.3.1	Algemene principes	26
3.3.2	ADC regels	27
3.3.3	ADC(2)	28
3.3.4	Expansie van de algebraïsche vorm	29
3.3.5	Uniciteit	32
3.3.6	Systeemmatrix	33
3.4	RPA, TDA, FRPA en FTDA	34
3.4.1	RPA	34
3.4.2	TDA	35
3.4.3	FRPA	35
3.4.4	FTDA	37
3.5	Symmetrieën in de systeemmatrix	37
3.6	Evenwichtsgeometrie van de moleculen	38
3.7	Spectrale functies	40
3.7.1	H ₂	41
3.7.2	NaCl	42
3.7.3	Bespreking	43
3.7.4	Deeltje-gatkloof	44
4	Dichtheidsfunctionaaltheorie	45
4.1	Inleiding	45
4.2	Dichtheid en dichtheidsmatrices	45
4.3	Hohenberg-Kohn theorema's	46
4.3.1	Hohenberg-Kohn I	46
4.3.2	Hohenberg-Kohn II	47
4.3.3	Levy-Lieb constrained search	48
4.3.4	Verband tussen n -representabiliteit en Slaterdeterminanten	48
4.3.5	Uitbreiding tot niet-lokale potentialen	50
4.4	Kohn-Sham vergelijkingen	51
II	Quasideeltjestheorie en toepassingen	54
5	QP-DFT	55
5.1	Inleiding	55
5.2	Quasideeltjes	55

5.2.1	Fysische motivatie	55
5.2.2	Quasideeltjes via het propagatorformalisme	56
5.3	Quasideeltjesvergelijkingen	59
5.4	Verband met HF en KS-DFT	61
5.4.1	Hartree-Fock	61
5.4.2	Kohn-Sham DFT	62
5.5	Behoud van deeltjesaantal	63
6	Quasideeltje-achtergrondseparatie	64
6.1	Inleiding	64
6.2	Complicatie bij quasideeltje-achtergrondseparatie	64
6.3	Veralgemeend momentenprobleem	65
6.3.1	Vrijheidsgraden	66
6.3.2	Oplossing	66
6.4	Toepassing op de moleculaire systemen	70
6.4.1	Methode A	70
6.4.2	Methode B	73
6.4.3	Methode C	75
6.4.4	Methode D	75
6.4.5	Methode E	78
6.4.6	Methode F	79
6.5	Besluit	80
7	Modellen	81
7.1	Inleiding	81
7.2	Model op basis van de gevonden relatie tussen de sporen	81
7.2.1	Aanpassingen aan het model	82
7.3	Complexer model	83
7.3.1	Kostfunctie	84
7.3.2	Het eerste model herbekeken	85
7.3.3	Andere modellen	85
7.3.4	Resultaten voor de CN^- molecule	88
7.3.5	Resultaten voor de H_2O molecule	92
7.4	Conclusie	92
8	Conclusies	94

III	Bijlagen	96
A	Expliciete Afleiding van ADC(3)	97
A.1	Goldstone-diagram C1	98
A.2	Goldstone-diagram D1	100
A.3	Goldstone-diagram C2	102
A.4	Goldstone-diagram D2	103
B	Positief-definietheid van de \mathcal{N}-matrix	105
C	Numerieke implementatie	108
C.1	Inleiding	108
C.2	Quasideeltje-achtergrondseparatie	108
C.2.1	Algemene codefragmenten	108
C.2.2	Aanpassingen bij methode B	110
C.3	Quasideeltjesvergelijkingen	111
C.4	Optimalisatie-algoritme	115
C.4.1	Steepest Descent	116
C.4.2	Gebruikte optimalisatie	116
C.4.3	Numerieke implementatie	116
D	Resultaten QP-DFT	119
	Bibliografie	124

Deel I

Theoretische fundamenten en conventionele methoden

Introductie

1.1 Situering

Dit werk kadert binnen de moleculaire veeldeeltjesfysica. Voorspellingen omtrent de energetische aspecten van moleculen worden gemaakt via verschillende methoden. We onderscheiden twee grote klassen: Hartree-Fock (HF) methoden trachten via een gemiddeld-veld benadering een geschikte benadering te vinden voor het veeldeeltjessysteem. Het systeem wordt beschreven via een onafhankelijk deeltjesmodel (elektronen interageren met een gemiddeld veld, niet rechtstreeks met elkaar). Hierdoor is de uitwisselingsenergie perfect voorspeld, maar wordt geen correlatie meegenomen in het model. Dit is meestal slechts een eerste benadering waarna bijvoorbeeld post-Hartree-Fock methoden kunnen gebruikt worden. Deze stappen af van het idee dat de golffunctie een onafhankelijk deeltjeskarakter heeft en introduceren correlaties tussen de elektronen.

Dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) neemt een andere invalshoek. De kwantummechanische golffunctie wordt ingeruild voor de dichtheid. Een aantal theorema's verzekert dan dat alle observabelen uiteindelijk een functie moeten zijn van deze dichtheid. Om hiermee praktisch te rekenen, vormt men het probleem om tot een zelf-consistente set eendeeltjesvergelijkingen (Kohn-Sham vergelijkingen).

Beide methoden kennen hun voor- en nadelen. Post-Hartree-Fock methoden zijn bijvoorbeeld nauwkeurig maar zijn computationeel niet efficiënt waardoor de rekentijd snel oploopt en men beperkt is tot niet al te grote systemen. DFT wordt beschreven via eendeeltjesvergelijkingen die eenvoudig zelf-consistent zijn op te lossen. Ondanks het eendeeltjeskarakter wordt toch correlatie geïntroduceerd in het systeem. DFT heeft dus het potentieel een enorm sterke methode te zijn. Het nadeel hieraan is echter dat men de exacte DFT-functionaal niet kent (de theorema's geven enkel een existentiebewijs). Hierdoor is men gedwongen fysisch verantwoorde benaderingen te maken (via bijvoorbeeld een fitting aan een reeks testsystemen). Deze functionalen zijn nog steeds onderhevig aan een aantal problemen. Voorbeelden hiervan

zijn de correlatie-energie bij dissociatieprocessen, voorspelling van Van der Waalskrachten, ... In dit werk wordt een alternatieve route verder bestudeerd. Het is namelijk mogelijk de Kohn-Sham vergelijkingen in zekere zin aan te passen via het concept quasideeltjes. De weg hiertoe loopt in eerste instantie via het propagatorformalisme, waarbij we via somregels in staat zullen zijn een zelf-consistente set vergelijkingen op te schrijven. In een interagerend systeem is het moeilijk om nog echt over deeltjes te spreken. De Hartree-Fock methode doet dit wel en vormt dus een (grote) benadering voor het systeem. Quasideeltjes vertolken het idee dat er, ondanks dat men geen onafhankelijke deeltjes meer heeft, toch een overblijfsel is van deze deeltjes. Dit wordt ingezien indien men de interactie van het systeem langzaam aandraait. Hierdoor gaan de onafhankelijke deeltjes over in een interagerend systeem dat echter nog steeds een belangrijk onafhankelijk deeltjeskarakter zal hebben.

We zullen zien dat deze methode zeer ruim is en Hartree-Fock en Kohn-Sham DFT bevat als speciale limietsituaties. Deze methode is in het verleden reeds bestudeerd in zijn toepassingen op atomen enerzijds en in de dissociatielimiet van diatomaire moleculen anderzijds. In beide gevallen bleek de methode in staat te zijn de nadelen van KS-DFT te overkomen. De methode heeft echter in zekere zin een zelfde nadeel als KS-DFT: er is nood aan de kennis van een functionaal. Deze moet dan benaderd worden. In het huidige werk proberen we deze uitbreiding van DFT (vanaf nu QP-DFT genoemd) toe te passen op diatomaire moleculen nabij de evenwichtsgeometrie. We beperken ons hierbij niet tot enkel de eenvoudigste moleculen (zoals H_2) maar zullen ook verder gaan naar meer complexe diatomaire moleculen (zoals NaCl). Concreet zullen we een model moeten opstellen (net zoals voor de KS-DFT-functionalen) voor een aantal grootheden. Dit zullen we doen door een testset moleculen te beschouwen en uit de resultaten hiervoor een model te poneren. In deze thesis is geen rekening gehouden met spin-effecten, we gaan ervan uit dat iedere orbitaal dubbel bezet is door twee verschillende spintoestanden.

We hebben voor elf testmoleculen gekozen, die diatomair zijn en een singlet grondtoestand hebben (zodat ieder orbitaal dubbel bezet is). De gekozen moleculen zijn H_2 , Li_2 , LiH, F_2 , HF, LiF, N_2 , Cl_2 , NaCl, HCl en CO.

Tot slot zullen we dit model toepassen op twee moleculen die *niet* in de testset zijn opgenomen, namelijk CN^- en H_2O .

1.2 Moleculaire fysica

Het probleem dat gesteld wordt in de moleculaire fysica correspondeert met volgende moleculaire Hamiltoniaan (in atomaire eenheden)

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} + \sum_\alpha \frac{\hat{\mathbf{P}}_\alpha^2}{2M_\alpha} - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (1.1)$$

Dit probleem is ontzettend ingewikkeld om op te lossen. Een eerste benadering die men doorvoert is de zogenaamde *Born-Oppenheimer* benadering. Hierbij worden de vrijheidsgraden van de atoomkernen gescheiden van deze van de elektronen. De fysische verantwoording hiervoor is het gegeven dat nucleonbewegingen typisch veel trager verlopen dan elektronische bewegingen. Bij beweging van de kernen mag men dan aannemen dat de elektronen steeds in hun evenwicht blijven. De concrete gevolgen van de Born-Oppenheimer benadering is dat het probleem dat dient opgelost te worden, in twee delen verdeeld is. Een eerste probleem is het elektronisch probleem waarbij de Hamiltoniaan niet meer de termen bevat die uit enkel nucleonen bestaan. Eens dit probleem opgelost is, kan men dan het tweede probleem oplossen dat de dynamica van de atoomkernen oplevert. Dit leidt typisch tot vibrationele en rotatiene niveaus gesuperponeerd op het elektronisch energie-oppervlak. Op dit tweede probleem gaan we in dit werk niet in. We concentreren ons enkel op het elektronische probleem.

1.3 Atomaire basissets

Om in praktische berekeningen te werken met kwantumvergelijkingen zal men een geschikte basis moeten kiezen van de Hilbertruimte van fysische toestanden [1]. Omdat men in praktische toepassingen uiteraard niet de volledige Hilbertruimte kan meenemen, wordt een kleinere set gekozen als benadering voor de exacte basis. Deze worden dan gunstig gekozen opdat er niet al te veel fysica verloren gaat. Een typische keuze is deze van de atomaire orbitaal basisset. Hierbij worden de basisfuncties gekozen als atomaire orbitalen (benaderende oplossingen van de atomaire Hartree-Fock vergelijkingen) gecentreerd rond elk atoom dat in de molecule aanwezig is. Deze basisfuncties hebben het voordeel een fysisch verantwoorde startgok te zijn om de molecule mee te beschrijven. Een nadeel is dat deze basisfuncties automatisch niet orthogonaal zijn. In deze thesis is gebruik gemaakt van de zogenaamde cc-pVDZ basisset. Deze afkorting staat voor *correlation-consistent polarized valence double zeta*. We bespreken wat de verschillende bestanddelen hiervan betekenen.

Correlation-correlated houdt in dat deze basisset systematisch convergeert naar de limiet van een volledige basisset. Deze bijgevoegde orbitalen leveren ieder een bijdrage tot de correlatie-energie.

Polarized duidt op het feit dat er polarisatiefuncties aanwezig zijn. Deze hebben typisch een langere dracht (hoger orbitaal draaimoment) dan de bezette atomaire orbitalen in het systeem. Deze zijn nodig om (ladings)polarisatie-effecten beter te beschrijven. Een voorbeeld hiervan is de introductie van *p*-orbitalen voor waterstof in de binding met een andere molecule. De *p*-orbitalen zijn onbezette atomaire orbitalen van H, maar ze zijn nodig om de polarisatie langsheen de bindingsas beter te behandelen.

Valence houdt in dat er enkel gewerkt wordt met valentie-orbitalen.

De *double zeta* benaming tenslotte duidt op het feit dat de valentie-orbitalen beschreven worden door twee basisorbitalen. Dit biedt dus meer flexibiliteit in de chemisch actieve regio.

1.4 Symmetrieën in diatomaire moleculen

In deze sectie vermelden we expliciet de gevolgen van de keuze van een diatomaire molecule [2]. Dit zal de berekeningen aanzienlijk vereenvoudigen. In een diatomaire molecule commuteert \hat{L}_z met de moleculaire Hamiltoniaan \hat{H} . Dus de eigenfuncties van \hat{H} kunnen gelabeld worden met het m -kwantumgetal. \hat{L}^2 echter commuteert niet met de hamiltoniaan zodat l geen goed kwantumgetal meer is. Noteren we de operator die spiegelingen doorvoert ten opzichte van een vlak dat de internucleaire as bevat als \hat{A} , dan hebben we tevens volgende verbanden

$$[\hat{H}, \hat{A}] = 0, \quad (1.2)$$

$$\hat{L}_z \hat{A} = -\hat{A} \hat{L}_z. \quad (1.3)$$

Nu kunnen we eenvoudig aantonen dat de eigentoestanden van de Hamiltoniaan (minstens) dubbel ontaard zijn (met uitzondering van de toestand horende bij $m = 0$), namelijk de eigentoestanden bij $+m$ en bij $-m$. Laten we eerst \hat{L}_z inwerken op de toestand $\hat{A}|m\rangle$. Dan krijgen we

$$\hat{L}_z \hat{A}|m\rangle = -\hat{A} \hat{L}_z|m\rangle = -\hat{A} \hbar m|m\rangle \quad (1.4)$$

zodat $\hat{A}|m\rangle$ een eigentoestand is van \hat{L}_z met eigenwaarde $-\hbar m$. Dit houdt in dat $\hat{A}|m\rangle = |-m\rangle$. De operator \hat{A} zet dus toestanden horende bij $+m$ om naar toestanden horende bij $-m$ en omgekeerd. Stel nu dat $\hat{H}|m\rangle = E|m\rangle$. Dan volgt hieruit

$$\hat{H}|-m\rangle = \hat{H} \hat{A}|m\rangle = \hat{A} \hat{H}|m\rangle = \hat{A} E|m\rangle = E|-m\rangle \quad (1.5)$$

zodat we bekomen dat de toestanden inderdaad dubbel ontaard zijn: $+m$ en $-m$ toestanden hebben dezelfde energie. Merk op dat als $m = 0$ er geen dubbele ontaarding optreedt.

De keuze van diatomaire moleculen houdt dus in dat we handig van de symmetrie kunnen gebruik maken. De toestanden (orbitalen) kunnen gelabeld worden met het m -kwantumgetal en we moeten ons enkel concentreren op bijvoorbeeld de toestanden waarvoor geldt $m \geq 0$. De anderen volgen dan simpelweg uit symmetrie.

1.5 Overzicht

We geven een overzicht van deze thesis.

Hoofdstuk 2 bevat de nodige theorie omtrent veeldeeltjessystemen via het propagatorformalisme. Via de Greense propagator wordt de spectrale functie geïntroduceerd. Deze belangrijke grootheid zal nog dikwijls terugkeren in de volgende hoofdstukken. Enkele van de momenten van de spectrale functie worden aanschouwd en deze vormen de basis voor de quasideeltjestheorie. Er wordt ook ingegaan op de perturbatieve ontwikkeling van een veeldeeltjessysteem met introductie van de zelfenergie, de Dyson-vergelijking, ... In deze context wordt ook de Hartree-Fock benadering ingevoerd en er wordt een kort kwalitatief overzicht gegeven van

effecten in een interagerend systeem.

Hoofdstuk 3 gaat dieper in een aantal methoden die gebruikt worden om de zelfenergie te benaderen. In het bijzonder zullen we ADC bestuderen en de daarmee gekoppelde FTDA-methode. Het is namelijk deze methode die we gedurende heel de thesis zullen gebruiken als referentiemethode.

Hoofdstuk 4 bevat een inleiding tot dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT). Zonder te lang stil te staan bij de afleidingen worden toch de voornaamste resultaten vermeld (Hohenberg-Kohn theorema's, Kohn-Sham vergelijkingen, ...).

Vanaf hoofdstuk 5 worden de quasideeltjes geïntroduceerd. Hoofdstuk 5 zelf behandelt de theoretische concepten omtrent quasideeltjes en de quasideeltjesvergelijkingen (QP-DFT).

In hoofdstuk 6 wordt dan de splitsing tussen quasideeltje en achtergrond effectief doorgevoerd voor de FTDA-resultaten. Het hoofdstuk geeft een aantal methoden aan om de splitsing concreet door te voeren op de gegevens van een methode als FTDA. Dit is nodig om een model te kunnen voorstellen.

Hoofdstuk 7 bevat dan de verschillende modellen die we hebben voorgesteld, alsook de resultaten die de modellen leverden. Als finale test van de gevonden modellen, zullen we de quasideeltjesvergelijkingen toepassen op twee moleculen die niet in de testset opgenomen zijn (CN^- en H_2O).

Hoofdstuk 8 tenslotte vat de resultaten van dit werk nog eens samen.

Veeldeeltjestheorie

2.1 Inleiding

In dit hoofdstuk introduceren we de nodige begrippen uit de propagatorbeschrijving van veeldeeltjessystemen. We volgen in grote lijnen de behandeling uit [3]. We starten met de eendeeltjespropagator en de spectrale functie. Hieruit leiden we dan de momenten af van de spectrale functie en de somregels die hieraan gekoppeld zijn. Deze zullen in de quasideeltjesbeschrijving een belangrijke rol spelen. We gaan verder ook (kort) in op de perturbatieve ontwikkeling van een veeldeeltjessysteem en introduceren de Dyson-vergelijking in verschillende gedaanten. We eindigen met de Hartree-Fock benadering binnen dit kader te formuleren en beschrijven de fragmentatie-effecten die optreden in het volledig interagerend systeem.

2.2 Greense functie theorie

2.2.1 Eendeeltjespropagator

In een veeldeeltjessysteem definiëren we de eendeeltjespropagator als

$$G(\alpha, \beta; t, t') = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_0^N | \mathcal{T} [a_{\alpha_H}(t) a_{\beta_H}^\dagger(t')] | \psi_0^N \rangle \quad (2.1)$$

waarbij alle grootheden in het Heisenbergbeeld gegeven zijn en α en β indices zijn van een eendeeltjesbasis. \mathcal{T} duidt hier op de tijdsordenende operator die operatoren op latere tijdstippen links plaatst en een passend teken genereert afhankelijk van de pariteit van de permutatie om de fermionische operatoren in die volgorde te rangschikken. Er geldt dus in het bijzonder

$$\mathcal{T} [a_{\alpha_H}(t) a_{\beta_H}^\dagger(t')] = \theta(t - t') a_{\alpha_H}(t) a_{\beta_H}^\dagger(t') - \theta(t' - t) a_{\beta_H}^\dagger(t') a_{\alpha_H}(t). \quad (2.2)$$

Uitwerken van alle optredende grootheden met behulp van de definities van het Heisenbergbeeld toont aan dat de Greense propagator enkel functie is van het tijdsverschil $t - t'$. Hierdoor

kan men de uitdrukking Fourier-transformeren naar de energieruimte. Na enig rekenwerk vindt men zo dan de *Lehmann*-representatie van de Greense functie

$$G(\alpha, \beta; E) = \sum_n \frac{\langle \psi_0^N | a_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle \langle \psi_n^{N+1} | a_\beta^\dagger | \psi_0^N \rangle}{E - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} + \sum_n \frac{\langle \psi_0^N | a_\beta^\dagger | \psi_n^{N-1} \rangle \langle \psi_n^{N-1} | a_\alpha | \psi_0^N \rangle}{E - (E_0^N - E_n^{N-1}) - i\eta}. \quad (2.3)$$

De som over n loopt hier zowel over gebonden discrete toestanden als over continue toestanden. De Greense functie bestaat uit twee verschillende delen (afkomstig uit de tijdsordening $t > t'$ of omgekeerd). Het eerste deel is het additiegedeelte. Dit deel bevat polen bij de excitatie-energieën van het $(N + 1)$ -deeltjessysteem. Deze polen zijn infinitesimaal verschoven naar net onder de reële as. In de teller staat het product van twee transitieamplitudes: de amplitude van de overgang van de grondtoestand van het N -deeltjessysteem naar een $(N + 1)$ -deeltjessysteem via toevoeging van een deeltje met sp kwantumgetal β en de amplitude van de overgang van de geëxciteerde $(N + 1)$ -deeltjestoestand via verwijdering van een deeltje met sp kwantumgetal α naar de grondtoestand van het N -deeltjessysteem. Het tweede gedeelte van de Greense functie is het removalgedeelte met polen lichtjes boven de reële as. De factoren in de teller zijn opnieuw te interpreteren als overgangsamplitudes (deze keer naar het $(N - 1)$ -deeltjessysteem). Voor het vervolg noteren we nog

$$\mathcal{Z}_{n,\alpha}^+ = \langle \psi_0^N | a_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle, \quad (2.4)$$

$$\mathcal{Z}_{n,\alpha}^- = \langle \psi_n^{N-1} | a_\alpha | \psi_0^N \rangle. \quad (2.5)$$

Niet-interagerend systeem

Het is belangrijk even in te gaan op de vorm van de Greense functie indien we te maken hebben met een niet-interagerend systeem. Als men als sp basis de basis kiest die de Hamiltoniaan diagonaliseert, geldt simpelweg

$$\langle \psi_0^N | a_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle \langle \psi_n^{N+1} | a_\beta^\dagger | \psi_0^N \rangle = \delta_{\alpha,\beta} \theta(\epsilon_\alpha - \epsilon_F) \quad (2.6)$$

voor slechts één welbepaalde geëxciteerde toestand n . De geëxciteerde toestand moet immers de grondtoestand van N deeltjes zijn gecombineerd met een deeltje met sp kwantumgetal α . Dit levert dan voor de propagator

$$G^{(0)}(\alpha, \beta; E) = \delta_{\alpha,\beta} \left[\frac{\theta(\epsilon_\alpha - \epsilon_F)}{E - \epsilon_\alpha + i\eta} + \frac{\theta(\epsilon_F - \epsilon_\alpha)}{E - \epsilon_\alpha - i\eta} \right] \quad (2.7)$$

waar we de excitatie-energieën als ϵ_α hebben genoteerd.

Wat we ook nog onthouden is dat het aantal geëxciteerde $(N - 1)$ -deeltjestoestanden beperkt is: alle opties zijn uitgeput als we ieder deeltje afzonderlijk wegnemen. Dit levert precies N excitatiepieken in het removaldomein. Dit zullen we later in de Hartree-Fock benadering gebruiken.

Fermi-niveau

Voor het vervolg definiëren we nog de Fermi-niveaus in een veeldeeltjessysteem als volgt. In een niet-interagerend systeem heeft het hoogst bezette orbitaal energie ϵ_F^- . Het laagst onbezette orbitaal heeft dan energie ϵ_F^+ . Men definieert het Fermi-niveau als halfweg tussen deze twee niveaus

$$\epsilon_F = \frac{\epsilon_F^- + \epsilon_F^+}{2}. \quad (2.8)$$

De kleinste excitatie-energie die het systeem heeft is dan gelijk aan $\epsilon_F^+ - \epsilon_F^-$. Deze energie-afstand wordt ook nog de deeltje-gatkloof (*particle-hole gap*) genoemd.

In een interagerend systeem worden de twee energieën ϵ_F^- en ϵ_F^+ als volgt gedefinieerd

$$\epsilon_F^- = E_0^N - E_0^{N-1}, \quad (2.9)$$

$$\epsilon_F^+ = E_0^{N+1} - E_0^N. \quad (2.10)$$

2.2.2 Spectrale functie

Een equivalente grootheid die dezelfde informatie bevat als de eendeeltjespropagator is de spectrale functie. Deze kan gedefinieerd worden als volgt

$$S(\alpha; E) = \pm \frac{1}{\pi} \Im G(\alpha, \alpha; E) = \frac{1}{2\pi i} \text{sgn}(\epsilon_F - E) (G(\alpha, \alpha; E) - G(\alpha, \alpha; E)^*) \quad (2.11)$$

waarbij voor de eerste gelijkheid het plusteken geldt in het removaldomein en het minteken in het additiedomein. Gebruik makend van de Lehmann-representatie van de Greense propagator en de identiteiten van Sokhotsky-Plemelj

$$\frac{1}{x \pm i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (2.12)$$

kan de spectrale functie geschreven worden als

$$S(\alpha; E) = \sum_n \mathcal{Z}_{n,\alpha}^+ \mathcal{Z}_{n,\alpha}^{+*} \delta(E - \epsilon_n^+) + \sum_n \mathcal{Z}_{n,\alpha}^- \mathcal{Z}_{n,\alpha}^{-*} \delta(E - \epsilon_n^-) \quad (2.13)$$

waar we de transitieamplitudes hebben genoteerd als $\mathcal{Z}_{n,\alpha}^\pm$.

Experimentele bepaling

We merken nog op dat de spectrale functie experimenteel kan bepaald worden. Als men een reactie beschouwt van een systeem van N deeltjes, waar plots momentum gegeven wordt aan één deeltje zodat dit uit het systeem gestoten wordt, dan kan men de spectrale functie daadwerkelijk meten. Een gebruikte benadering is de *Plane Wave Impulse Approximation*. Deze houdt in dat het uittredend deeltje geen interactie meer vertoont met het overblijvende

$(N-1)$ -deeltjessysteem en dat alle momentum aan dit ene deeltje overgedragen wordt. Fermi's gouden regel is gegeven door

$$d\sigma \propto \sum_n \delta(\hbar\omega + E_i - E_f) |\langle \psi_f | \hat{\rho}(\mathbf{q}) | \psi_i \rangle|^2 \quad (2.14)$$

waar $\hat{\rho}(\mathbf{q})$ de interactie-operator is die een momentum \mathbf{q} levert aan een deeltje. In deze benadering wordt het matrixelement gegeven door

$$\langle \psi_f | \hat{\rho}(\mathbf{q}) | \psi_i \rangle \approx \langle \psi_n^{N-1} | a_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} | \psi_0^N \rangle. \quad (2.15)$$

waarbij \mathbf{p} het momentum voorstelt van het uittredend deeltje. Noteren we het verschil tussen het ingebrachte momentum \mathbf{q} en het uittredende momentum van het weggeschoten deeltje \mathbf{p} als $\mathbf{p}_{miss} = \mathbf{p} - \mathbf{q}$, dan krijgen we

$$d\sigma \propto \sum_n \delta(E_{miss} - E_0^N + E_n^{N-1}) |\langle \psi_n^{N-1} | a_{\mathbf{p}_{miss}} | \psi_0^N \rangle|^2 \quad (2.16)$$

$$= S_h(\mathbf{p}_{miss}; E_{miss}). \quad (2.17)$$

Met andere woorden, we meten direct de spectrale functie van het gebonden systeem. In geval van atomen en moleculen komen deze reacties overeen met $(e, 2e)$ -reacties.

2.3 Uitbreiding en momenten

De vorige definitie van de spectrale functie kan aanzien worden als de definitie van de diagonaalelementen van een matrix die we opnieuw de spectrale functie noemen.

$$[S(E)] = \sum_n \mathcal{Z}_n^+ \mathcal{Z}_n^{+\dagger} \delta(E - (E_n^{N+1} - E_0^N)) + \sum_n \mathcal{Z}_n^- \mathcal{Z}_n^{-\dagger} \delta(E - (E_0^N - E_n^{N-1})). \quad (2.18)$$

Hierbij zijn de $\mathcal{Z}_{n,\alpha}^+$ gegroepeerd in een vector \mathcal{Z}_n^+ en analoge betrekkingen voor de \mathcal{Z}_n^- vectoren. Deze matrix kan gebruikt worden om enkele van zijn momenten te definiëren. We bepalen het nulde en eerste moment als volgt [4][5]

$$[N] = \int_{-\infty}^{+\infty} [S(E)] dE, \quad (2.19)$$

$$[M] = \int_{-\infty}^{+\infty} E [S(E)] dE. \quad (2.20)$$

We kunnen deze matrixgrootheden nu herschrijven met behulp van de definitie van de spectrale functie. Voor het nulde orde moment vinden we zo

$$\begin{aligned} N_{\alpha\beta} &= \int_{-\infty}^{+\infty} [S(E)]_{\alpha\beta} dE = \sum_n \mathcal{Z}_{n,\alpha}^+ \mathcal{Z}_{n,\beta}^{+*} + \sum_n \mathcal{Z}_{n,\alpha}^- \mathcal{Z}_{n,\beta}^{-*} \\ &= \sum_n \langle \psi_0^N | a_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle \langle \psi_n^{N+1} | a_\beta^\dagger | \psi_0^N \rangle + \dots \\ &= \langle \psi_0^N | a_\alpha a_\beta^\dagger | \psi_0^N \rangle + \langle \psi_0^N | a_\beta^\dagger a_\alpha | \psi_0^N \rangle \\ &= \langle \psi_0^N | \{ a_\beta^\dagger, a_\alpha \} | \psi_0^N \rangle. \end{aligned} \quad (2.21)$$

In het bijzonder vinden we als we de integratie beperken tot het removaldomein volgende vorm

$$N_{\alpha\beta}^- = \int_{-\infty}^{\epsilon_F^-} [S(E)]_{\alpha\beta} dE = \langle \psi_0^N | a_\beta^\dagger a_\alpha | \psi_0^N \rangle. \quad (2.22)$$

Deze matrixgroottheid wordt de *dichtheidsmatrix* genoemd en speelt een enorm belangrijke rol in wat volgt. De diagonaalelementen van de dichtheidsmatrix worden de bezettingsgetallen genoemd en deze zijn bepaald door

$$n(\alpha) = \langle \psi_0^N | a_\alpha^\dagger a_\alpha | \psi_0^N \rangle. \quad (2.23)$$

Analoog definieert men het depletiegetal als

$$d(\alpha) = \langle \psi_0^N | a_\alpha a_\alpha^\dagger | \psi_0^N \rangle. \quad (2.24)$$

Wegens $\{a_\beta^\dagger, a_\alpha\} = \delta_{\alpha\beta}$ voldoen deze aan de relatie $n(\alpha) + d(\alpha) = 1$.

Het eerste orde moment kan herschreven worden als volgt

$$\begin{aligned} M_{\alpha\beta} &= \int_{-\infty}^{+\infty} E[S(E)]_{\alpha\beta} dE = \sum_n (E_n^{N+1} - E_0^N) \mathcal{Z}_{n,\alpha}^+ \mathcal{Z}_{n,\beta}^{+*} + \sum_n (E_0^N - E_n^{N-1}) \mathcal{Z}_{n,\alpha}^- \mathcal{Z}_{n,\beta}^{-*} \\ &= \sum_n (E_n^{N+1} - E_0^N) \langle \psi_0^N | a_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle \langle \psi_n^{N+1} | a_\beta^\dagger | \psi_0^N \rangle + \dots \\ &= \sum_n \langle \psi_0^N | a_\alpha \hat{H} | \psi_n^{N+1} \rangle \langle \psi_n^{N+1} | a_\beta^\dagger | \psi_0^N \rangle - \sum_n \langle \psi_0^N | \hat{H} a_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle \langle \psi_n^{N+1} | a_\beta^\dagger | \psi_0^N \rangle \\ &\quad + \dots \\ &= \langle \psi_0^N | a_\alpha \hat{H} a_\beta^\dagger | \psi_0^N \rangle - \langle \psi_0^N | \hat{H} a_\alpha a_\beta^\dagger | \psi_0^N \rangle + \langle \psi_0^N | a_\beta^\dagger a_\alpha \hat{H} | \psi_0^N \rangle - \langle \psi_0^N | a_\beta^\dagger \hat{H} a_\alpha | \psi_0^N \rangle \\ &= \langle \psi_0^N | \{a_\beta^\dagger, [a_\alpha, \hat{H}]\} | \psi_0^N \rangle. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Samenvattend hebben we dus volgende uitdrukkingen

$$N_{\alpha\beta} = \langle \psi_0^N | \{a_\beta^\dagger, a_\alpha\} | \psi_0^N \rangle, \quad (2.26)$$

$$M_{\alpha\beta} = \langle \psi_0^N | \{a_\beta^\dagger, [a_\alpha, \hat{H}]\} | \psi_0^N \rangle. \quad (2.27)$$

Deze laatste betrekkingen kunnen nu tenslotte nog herschreven worden tot wat men de *som-regels* noemt. Ter illustratie werken we deze berekening expliciet uit. Het nulde orde moment is eenvoudig: uit $\{a_\beta^\dagger, a_\alpha\} = \delta_{\alpha\beta}$ volgt direct

$$N_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.28)$$

Voor het eerste orde moment maken we gebruik van volgende twee identiteiten: de uitwerking van de Hamiltoniaan in tweede kwantisatie, en een uitdrukking voor de commutator van een annihilatieoperator met de Hamiltoniaan

$$\hat{H} = \sum_{\gamma\delta} \langle \gamma | \hat{H}_0 | \delta \rangle a_\gamma^\dagger a_\delta + \frac{1}{4} \sum_{\gamma\delta\epsilon\zeta} \langle \gamma\epsilon | \hat{V} | \delta\zeta \rangle a_\gamma^\dagger a_\epsilon^\dagger a_\zeta a_\delta, \quad (2.29)$$

$$[a_\alpha, \hat{H}] = \sum_\beta \langle \alpha | \hat{H}_0 | \beta \rangle a_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma\delta} \langle \alpha\beta | \hat{V} | \gamma\delta \rangle a_\beta^\dagger a_\delta a_\gamma. \quad (2.30)$$

Deze commutator kunnen we rechtstreeks substitueren in uitdrukking (2.27) en we vinden

$$M_{\alpha\beta} = \sum_{\epsilon} \langle \alpha | \hat{H}_0 | \epsilon \rangle \delta_{\beta\epsilon} + \frac{1}{2} \sum_{\epsilon\gamma\delta} \langle \alpha\epsilon | \hat{V} | \gamma\delta \rangle \langle \psi_0^N | \{ a_{\beta}^{\dagger}, a_{\epsilon}^{\dagger} a_{\delta} a_{\gamma} \} | \psi_0^N \rangle. \quad (2.31)$$

De anticommutator levert

$$\{ a_{\beta}^{\dagger}, a_{\epsilon}^{\dagger} a_{\delta} a_{\gamma} \} = \delta_{\beta\gamma} a_{\epsilon}^{\dagger} a_{\delta} - \delta_{\beta\delta} a_{\epsilon}^{\dagger} a_{\gamma}. \quad (2.32)$$

Tenslotte, gebruik makend van de antisymmetrie van het matrixelement van \hat{V} , verkrijgen we finaal

$$M_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{H}_0 | \beta \rangle + \sum_{\epsilon\delta} \langle \alpha\epsilon | \hat{V} | \beta\delta \rangle \langle \psi_0^N | a_{\epsilon}^{\dagger} a_{\delta} | \psi_0^N \rangle. \quad (2.33)$$

In een matrixgedaante worden de twee somregels dus gegeven door

$$[N] = \mathbf{1}, \quad (2.34)$$

$$[M] = [H_0] + [V^{HF}]. \quad (2.35)$$

waarbij we hebben genoteerd

$$V_{\alpha\beta}^{HF} = \sum_{\epsilon\delta} \langle \alpha\epsilon | \hat{V} | \beta\delta \rangle \langle \psi_0^N | a_{\epsilon}^{\dagger} a_{\delta} | \psi_0^N \rangle = \sum_{\epsilon\delta} \langle \alpha\epsilon | \hat{V} | \beta\delta \rangle N_{\delta\epsilon}^{-}. \quad (2.36)$$

Deze grootheid stelt de veralgemeende Hartree-Fock potentiaal voor (zie paragraaf 2.7).

2.4 Grondtoestandsenergie

Men kan aantonen dat de grondtoestandsenergie eveneens kan bepaald worden uit de kennis van de eendeeltjespropagator. Deze wordt gegeven door volgende uitdrukking

$$E_0^N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \langle \alpha | \hat{H}_0 | \beta \rangle N_{\beta\alpha}^{-} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha\alpha}^{-}. \quad (2.37)$$

Deze uitdrukking wordt de *Migdal-Galitskii* somregel genoemd. We schrijven deze nog in een matrixgedaante als volgt

$$E_0^N = \frac{1}{2} \text{Tr} ([H_0][N^{-}] + [M^{-}]). \quad (2.38)$$

Deze uitdrukking geeft aan hoe men de grondtoestandsenergie bepaalt, rechtstreeks uit de kennis van de eerste twee momenten van de spectrale functie. Deze uitdrukking zal verderop nog terugkomen.

2.5 Perturbatie-expansie

De kracht van het propagatorformalisme ligt in het feit dat er een perturbatiereeks voor beschikbaar is, waarbij iedere term kan weergegeven worden door een diagram (*Feynman-diagram*) resulterend uit een aantal regels (*Feynman-regels*) waarbij elk diagram een duidelijke fysische interpretatie heeft. We zullen nu op een schematische manier doorheen de afleiding gaan (voor meer details verwijzen we naar [3]). We schrijven vooreerst de Hamiltoniaan als een ongestoord deel \hat{H}_0 en een storing \hat{H}_1 (de interactieterm). Het is in termen van deze interactieterm dat we een perturbatiereeks zullen opstellen. Hiervoor is het handig om naar het interactiebeeld over te gaan. Men kan dan aantonen dat de eendeeltjespropagator voldoet aan volgende vergelijking

$$G(\alpha, \beta; t, t') = \lim_{T' \rightarrow -\infty(1-i\eta)} \lim_{T \rightarrow +\infty(1-i\eta)} -\frac{i}{\hbar} \frac{\langle \Phi_0^N | \mathcal{T} [\hat{U}_I(T, T') a_{\alpha_I}(t) a_{\beta_I}^\dagger(t')] | \Phi_0^N \rangle}{\langle \Phi_0^N | \hat{U}_I(T, T') | \Phi_0^N \rangle}. \quad (2.39)$$

Het is belangrijk op te merken dat de grondtoestandsgolffunctie $|\Phi_0^N\rangle$ hier de ongestoorde grondtoestand voorstelt (eigentoestand van \hat{H}_0) en dus exact kan bepaald worden. De evolutieoperator \hat{U}_I die hier optreedt is deze in het interactiebeeld. Het is voor deze operator dat er een perturbatiereeks bestaat die men dan in de uitdrukking van de Greense functie kan substitueren. De perturbatiereeks voor de interactiebeeld-evolutieoperator luidt [3]

$$\hat{U}_I(t, t_0) = \sum_{n=0}^{+\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \mathcal{T} [\hat{H}_1(t_1) \hat{H}_1(t_2) \dots \hat{H}_1(t_n)]. \quad (2.40)$$

Om nu verder te gaan is het nuttig te beschikken over een truc die direct de verschillende tijdsvolgordes in de tijdsgeordende producten in rekening brengt. Hiervoor bestaat het theorema van Wick. Voor het bewijs ervan verwijzen we opnieuw naar [3].¹

Theorema van Wick

$$\mathcal{T} [abc\dots xyz] = N [abc\dots xyz] + N [a^\bullet b^\bullet c\dots xyz] + N [ab^\bullet c^\bullet \dots xyz] + \dots + N [\text{volledige contracties}] \quad (2.41)$$

Gebruik makend van het theorema van Wick en van het feit dat de interactieterm een even aantal fermionische operatoren bevat, kan men inzien dat de noemer van uitdrukking (2.39) wegvalt ten opzichte van alle niet volledig geconnecteerde bijdragen uit de teller. Een zorgvuldige uitwerking levert dan finaal

$$G(\alpha, \beta; t, t') = -\frac{i}{\hbar} \sum_{m=0}^{+\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^m \frac{1}{m!} \int dt_1 \dots \int dt_m \langle \Phi_0^N | \mathcal{T} [\hat{H}_1(t_1) \dots \hat{H}_1(t_m) a_\alpha(t) a_\beta^\dagger(t')] | \Phi_0^N \rangle_{\text{geconnecteerd}}. \quad (2.42)$$

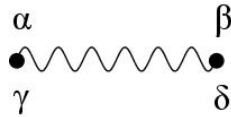
¹De zwarte cirkels duiden contracties aan.

Het is deze uitdrukking die diagrammatisch kan geschreven worden. Hiertoe formuleren we de correspondentieregels tussen de analytische en de diagrammatische vertolking (Feynman-regels). We formuleren deze direct in de energieruimte (deze volgen uit Fourier-transformeren van de Greense functie in de tijdruimte).

2.5.1 Feynman-regels

De Feynman-regels voor een m^e orde diagram zijn als volgt.

1. Teken alle topologisch verschillende en volledig geconnecteerde diagrammen met m interactielijnen V en $2m + 1$ ongestoorde propagatoren $G^{(0)}$.
2. Label externe punten met sp kwantumgetallen. Gebruik volgende correspondentie voor inwendige punten



Figuur 2.1: $\langle \alpha\beta | \hat{V} | \gamma\delta \rangle = (\alpha\beta | \hat{V} | \gamma\delta) - (\alpha\beta | \hat{V} | \delta\gamma)$



Figuur 2.2: $G^{(0)}(\mu, \nu; E)$

We noteren voor het vervolg ook nog $\langle \alpha\beta | \hat{V} | \gamma\delta \rangle$ als $V_{\alpha\beta[\gamma\delta]}$. Hierbij wordt ook aan iedere vertex energiebehoud opgelegd.

3. Sommeer en integreer over interne kwantumgetallen en energieën. Voor iedere gesloten lus integreert men over een contour in het bovenhalfvlak van het complexe vlak.
4. Zet een factor $(\frac{i}{2\pi})^m$ en $(-1)^F$ voorop waarbij F het aantal gesloten fermionlussen is.
5. Schrijf een factor $1/2$ voor ieder paar equivalente fermionlijnen. Hiermee worden lijnen (=ongestoorde propagatoren) bedoeld die starten en eindigen bij dezelfde interactielijn.

In geval van een externe potentiaal dient men hiervoor nog aparte regels op te stellen. Hiervoor wordt verwezen naar [3]. In appendix A zullen we deze regels nodig hebben.

2.5.2 Goldstone-diagrammen

Met het zicht op de ADC(3)-methode die in hoofdstuk 3 aan bod komt, voeren we nu nog een begrip in dat sterk gerelateerd is met het concept Feynman-diagram [8]. Als men Feynman-diagrammen in de tijdruimte bekijkt (de regels hiervoor werden hier niet besproken), dan ziet men in dat voor een m^e orde diagram van de zelfenergie er $m!$ mogelijke tijdsordeningen zijn (aangezien er m interactielijnen zijn en dus m mogelijke (interne!) tijdsvolgordes). In de correspondentieregels hierboven opgesteld is de tijdsvolgorde irrelevant. Een Goldstone-diagram heeft daarentegen wel een belangrijke tijdsvolgorde: als men voor een

Feynman-diagram de tijdsvolgorde vasthoudt, bekomt men een Goldstone-diagram. Ieder Feynman-diagram correspondeert zo met $m!$ Goldstone-diagrammen. De Feynman-regels voor Goldstone-diagrammen zijn nu lichtjes gewijzigd: als men de afleiding van de Greense functie in de Lehmann-representatie grondig naleest, ziet men in dat de tijdsvolgorde van een propagator zich vertaalt in de energieruimte als de opsplitsing van de propagator in een removal- en additiegedeelte. Door de tijdsvolgorde van alle ongestoorde propagatoren in een diagram nu vast te leggen, neemt men voor iedere propagator slechts één van de twee contributies (removal of additie). Sommatie over al deze diagrammen met alle mogelijke tijdsvolgordes leidt dan opnieuw tot een analytische uitdrukking waarbij iedere ongestoorde propagator zijn beide contributies bevat en correspondeert dus opnieuw met het Feynman-diagram.

De volgorde van de externe tijden bepaalt of men met het additiegedeelte of removalgedeelte van het gehele object te maken heeft. Met object bedoelen we hier de volledige Greense functie of de zelfenergie (die verderop wordt gedefinieerd).

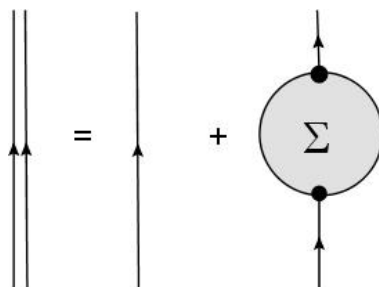
Merk op dat deze opsplitsing zuiver boekhoudkundig is, want uiteindelijk moet men toch sommeren over al deze diagrammen. We hebben dit onderwerp toch geïntroduceerd omdat dit in de behandeling van ADC(3) in [8] gebruikt wordt. Ook zullen we hiervan gebruik maken in appendix A als we de ADC(3)-objecten expliciet afleiden.

2.6 Dyson-vergelijking

Nu we over een perturbatiereeks beschikken voor de Greense propagator zou men kunnen denken dat we nu enkel een geschikte set diagrammen moeten kiezen en daarmee de propagator berekenen. Een eenvoudige beschouwing toont echter aan dat dit geen goede aanpak is: als men correcties op de Greense functie in hogere orde uitschrijft met behulp van de Feynman-regels ziet men snel in dat deze producten van ongestoorde Greense propagatoren zal bevatten. De som van de ongestoorde Greense functie en deze correcties kan dan onmogelijk een Lehmann-gedaante hebben (die de exacte propagator *moet* hebben). Er kan dan ook geen interpretatie in termen van excitatie-energieën en transitie-amplitudes gegeven worden. Er bestaat hier wel een uitweg uit: het probleem herschrijven totdat men verzekerd is dat de benaderende propagator de Lehmann-representatie heeft. Hiertoe introduceren we eerst de zelfenergie. Als men de verschillende diagrammen bekijkt, ziet men dat ieder diagram start en eindigt met een ongestoorde propagator. Hierdoor geïnspireerd kan men de exacte eendeeltjespropagator diagrammatisch opschrijven. Men voert de zogenaamde *zelfenergie* in om alle Feynman-diagrammen in 1 keer op te vangen, waarbij men de externe propagatoren amputeert. Analytisch kan men dit in matrixvorm opschrijven als volgt

$$[G(E)] = [G^{(0)}(E)] + [G^{(0)}(E)][\Sigma(E)][G^{(0)}(E)]. \quad (2.43)$$

Diagrammatisch komt dit neer op het resultaat uit figuur 2.3.



Figuur 2.3: Diagrammatische voorstelling van de exacte propagator in functie van de zelfenergie.

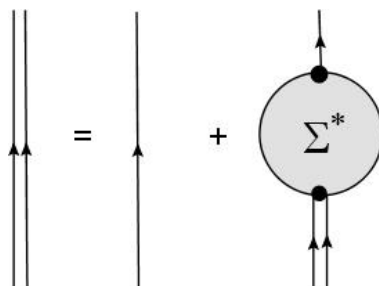
We gaan nu nog een stap verder en splitsen alle Feynman-diagrammen op in verschillende klassen. De opsplitsing gebeurt op basis van het feit of het diagram door 'doorknippen' van één ongestoorde propagator uiteenvalt in twee diagrammen die op zich ook Feynman-diagrammen zijn. Zulke diagrammen worden *reduciebel* genoemd. We definiëren nu de irreducibele zelfenergie als enkel die Feynman-diagrammen die niet reduciebel zijn. Analytisch houdt dit in dat

$$[G(E)] = [G^{(0)}(E)] + [G^{(0)}(E)][\Sigma^*(E)][G^{(0)}(E)] \quad (2.44)$$

$$+ [G^{(0)}(E)][\Sigma^*(E)][G^{(0)}(E)][\Sigma^*(E)][G^{(0)}(E)] + \dots \quad (2.45)$$

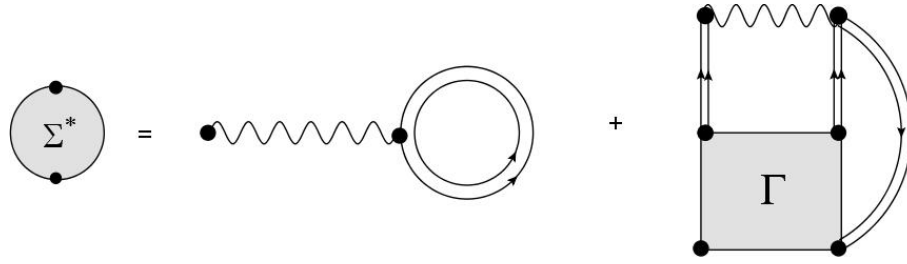
$$= [G^{(0)}(E)] + [G^{(0)}(E)][\Sigma^*(E)][G(E)] \quad (2.46)$$

waarbij we de irreducibele zelfenergie met een sterretje aanduiden. Diagrammatisch komt dit neer op figuur 2.4.



Figuur 2.4: Diagrammatische voorstelling van de exacte propagator in functie van de irreducibele zelfenergie.

Een exacte uitdrukking van de irreducibele zelfenergie kan afgeleid worden binnen de EOM-methode (dit valt buiten het bestek van deze thesis). Voor meer informatie verwijzen we naar [3]. Het resultaat kan diagrammatisch weergegeven worden door volgende figuur 2.5.



Figuur 2.5: Diagrammatische voorstelling van de irreducibele zelfenergie in functie van de propagatoren en de vertexfunctie Γ .

Γ stelt hierbij de (vierpunts)vertexfunctie voor. Analytisch correspondeert hiermee volgende uitdrukking²

$$\begin{aligned} \Sigma^*(\gamma, \delta; E) &= -\langle \gamma | \hat{U} | \delta \rangle - i \oint_{\mathcal{C}_\uparrow} \frac{dE'}{2\pi} \sum_{\mu\nu} \langle \gamma\mu | \hat{V} | \delta\nu \rangle G(\nu, \mu; E') \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{dE_1}{2\pi} \int \frac{dE_2}{2\pi} \sum_{\epsilon\mu\nu\zeta\rho\sigma} \langle \gamma\mu | \hat{V} | \epsilon\nu \rangle G(\epsilon, \zeta; E_1) G(\nu, \rho; E_2) \\ &G(\sigma, \mu; E_1 + E_2 - E) \langle \zeta\rho | \Gamma(E_1, E_2; E, E_1 + E_2 - E) | \delta\sigma \rangle. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Geschikte benaderingen kunnen nu gemaakt worden afhankelijk van de keuze voor Γ . Algemeen zien we dat de eerste twee termen energie-onafhankelijk zijn. Deze combinatie wordt de *statische* zelfenergie genoemd. De laatste term is wel energie-afhankelijk en wordt de *dynamische* zelfenergie genoemd. We noteren $[\Sigma^*(E)] = [\Sigma_s] + [\Sigma_d(E)]$. Deze laatste term heeft ook een Lehmann-representatie als som over enkelvoudige polen (eventueel samen in een vertakkingslijn) (in hoofdstuk 3 gaan we hier dieper op in). Dit betekent dat in de limiet voor $E \rightarrow \infty$ het dynamisch gedeelte verdwijnt. We noteren de statische bijdrage dan ook als $[\Sigma(\infty)]$. We vatten de notatie-conventies nog even samen

$$[\Sigma_s] = [\Sigma(\infty)] = [\Sigma^{HF}], \quad (2.48)$$

$$[\Sigma_d(E)] = [M(E)]. \quad (2.49)$$

Het statisch gedeelte wordt ook de Hartree-Fock zelfenergie genoemd zoals verderop aan bod komt. Om nu concreet de Dyson-vergelijking op te lossen bestaan verschillende technieken. We bespreken twee mogelijkheden in de volgende twee paragrafen.

2.6.1 Schrödingerachtige vergelijking uit de Dyson-vergelijking

We onderstellen volgende gedaantes voor de propagatoren

$$G_{\alpha\beta}(E) = \sum_n \frac{Z_{n,\alpha}^+ Z_{n,\beta}^{+*}}{E - \epsilon_n^+ + i\eta} + \dots, \quad G_{\alpha\beta}^{(0)}(E) = \delta_{\alpha\beta} \frac{\theta(\alpha - F)}{E - \epsilon_\alpha + i\eta} + \dots \quad (2.50)$$

²Merk op dat we in de diagrammatische weergave de hulppotentiaal \hat{U} niet tekenen (voor de eenvoud). In de analytische uitdrukkingen schrijven we deze wel.

Er geldt nu dat de polen van noch de ongestoorde propagator noch de irreducibele zelfenergie samenvallen met de polen van de exacte propagator. Vermenigvuldigen we dan de Dyson-vergelijking

$$G_{\alpha\beta}(E) = G_{\alpha\beta}^{(0)}(E) + \sum_{\kappa\lambda} G_{\alpha\lambda}^{(0)}(E) \Sigma_{\kappa\lambda}^*(E) G_{\lambda\beta}(E) \quad (2.51)$$

met $(E - \epsilon_m^+)$ en nemen we dan de limiet voor $E \rightarrow \epsilon_m^+$, dan komt er direct³

$$\mathcal{Z}_{m,\alpha}^+ = \sum_{\kappa\lambda} G_{\alpha\lambda}^{(0)}(\epsilon_m^+) \Sigma_{\kappa\lambda}^*(\epsilon_m^+) \mathcal{Z}_{m,\lambda}^+ \quad (2.52)$$

De ongestoorde propagator is diagonaal en mag buiten de som geplaatst worden. Zijn inverse wordt gegeven door $\epsilon_m^+ - \epsilon_\alpha$ (de infinitesimale term heeft enkel betekenis in de noemer). Vermenigvuldigen met deze inverse ongestoorde propagator levert dan na herschikken

$$\epsilon_\alpha \mathcal{Z}_{m,\alpha}^+ + \sum_{\lambda} \Sigma_{\alpha\lambda}^*(\epsilon_m^+) \mathcal{Z}_{m,\lambda}^+ = \epsilon_m^+ \mathcal{Z}_{m,\alpha}^+ \quad (2.53)$$

Deze vergelijking levert een Schrödingerachtige vergelijking ter bepaling van de transitieamplitudes (orbitalen). Let wel dat de potentiaal hier in het algemeen energie-afhankelijk is waardoor de vergelijking zelf-consistent dient opgelost te worden. We schrijven vergelijking (2.53) nu ook in een matrixgedaante als volgt

$$([H_0] + [\Sigma^*(\epsilon_n)]) \mathcal{Z}_n = \epsilon_n \mathcal{Z}_n \quad (2.54)$$

We zien hier nogmaals dat de zelfenergie dienst doet als energie-afhankelijke potentiaal. Deze techniek om uit de Dyson-vergelijking een dergelijke Schrödingervergelijking te halen wordt verderop nog enkele keren gebruikt en we zullen ernaar verwijzen als de *limietprocedure*. Uit deze limietprocedure kan ook de normering van de \mathcal{Z}_n -orbitalen afgeleid worden. Men toont aan dat geldt [6]

$$S_n = \mathcal{Z}_n^\dagger \mathcal{Z}_n = \sum_{\alpha} |\mathcal{Z}_{n,\alpha}|^2 = \left(1 + \sum_{\lambda\mu} \mathcal{Z}_{n,\lambda}^* \frac{\partial \Sigma_{\lambda\mu}^*(E)}{\partial E} \mathcal{Z}_{n,\mu} \right) \Bigg|_{E=\epsilon_n} \quad (2.55)$$

We kunnen dit in een matrixgedaante herschrijven als we noteren

$$\mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^\dagger = S_n [P_n] \quad (2.56)$$

waarbij $[P_n]$ een projectie-operator voorstelt. Hiermee kan men vergelijking (2.55) dan herschrijven als

$$S_n = \left(1 + \text{Tr} \left[\frac{\partial [\Sigma^*(E)]}{\partial E} S_n [P_n] \right] \right) \Bigg|_{E=\epsilon_n} \quad (2.57)$$

³We beschouwen hier ter illustratie een pool in het additiedomein. Dit vormt geen beperking.

Hieruit bekomt men dan tenslotte na oplossen naar S_n

$$S_n = \left(1 - \text{Tr} \left[\frac{\partial[\Sigma^*(E)]}{\partial E} [P_n] \right] \right)^{-1} \Bigg|_{E=\epsilon_n}. \quad (2.58)$$

Hieruit volgt direct dat als de zelfenergie onafhankelijk is van de energie, de orbitalen op één genormeerd zijn. Dit komt verder aan bod bij de Hartree-Fock benadering.

Naast deze vorm van de Dyson-vergelijking bestaat er nog een andere voorstelling, waarbij de oplossing zal neerkomen op een diagonalisatie van een hermitische matrix. Dit wordt besproken in volgende sectie.

2.6.2 Matrixvergelijking uit de Dyson-vergelijking

We leiden nu een alternatieve voorstelling af voor de Dyson-vergelijking, namelijk als een matrixdiagonalisatie. We volgen de uiteenzetting uit [7]. We schrijven opnieuw de irreducibele zelfenergie als een statisch gedeelte en een dynamisch gedeelte

$$[\Sigma^*(E)] = [\Sigma(\infty)] + [M(E)]. \quad (2.59)$$

We veronderstellen volgende vormen voor $[G^{(0)}(E)]$ en $[M(E)]$ (met weglating van de convergentiefactor in de noemer voor $[M(E)]$)

$$G_{\alpha\beta}^{(0)}(E) = \delta_{\alpha\beta} \frac{\theta(\alpha - F)}{E - \epsilon_\alpha + i\eta} + \dots, \quad M_{\alpha\beta}(E) = \sum_n \frac{m_{n,\alpha} m_{n,\beta}^*}{E - \omega_n}. \quad (2.60)$$

We schrijven nu de informatie uit de zelfenergie en de ongestoorde propagator in een matrix als volgt

$$\begin{pmatrix} [\epsilon] + [\Sigma(\infty)] & [m] \\ [m]^\dagger & [\omega] \end{pmatrix}. \quad (2.61)$$

Hierbij hebben we de amplitudes $m_{n,\alpha}$ uit de teller van $M_{\alpha\beta}(E)$ gegroepeerd in een matrix die als volgt gestructureerd is

$$[m] = \left(m_1 | m_2 | \dots | m_N \right) \quad (2.62)$$

waarbij m_i een kolomvector is bestaande uit de $m_{i\alpha}$ -amplitudes. Merk op dat de matrix $[m]$ geen vierkante matrix is: $[m]$ heeft evenveel kolommen als er polen zijn in de dynamische zelfenergie (of als de som over n uitstrekt). $[m]$ bevat evenveel rijen als de dimensie van de ongestoorde propagator. $[\omega]$ stelt de diagonaalmatrix voor met de polen van de dynamische zelfenergie op de diagonaal. De vorm (2.61) kunnen we nog opsplitsen in een additiegedeelte en removalgedeelte

$$\begin{pmatrix} [\epsilon] + [\Sigma(\infty)] & [m^+] & [m^-] \\ [m^+]^\dagger & [\omega^+] & 0 \\ [m^-]^\dagger & 0 & [\omega^-] \end{pmatrix}. \quad (2.63)$$

Er geldt dan dat de eigenwaarden en eigenvectoren van deze matrix gelijk zijn aan respectievelijk de transitieamplitudes en polen van de Greense functie zelf. Met andere woorden, we kunnen de Greense functie volledig bepalen uit de diagonalisatie van de geconstrueerde matrix (2.63).

Bewijs. Het eigenwaardevraagstuk heeft volgende vorm ⁴

$$\begin{pmatrix} \epsilon + \Sigma(\infty) & m \\ m^\dagger & \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ x \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} X \\ x \end{pmatrix}. \quad (2.64)$$

Uitschrijven van de twee matrixvergelijkingen die hieruit volgen geeft

$$(\epsilon + \Sigma(\infty))X + mx = EX, \quad (2.65)$$

$$m^\dagger X + \omega x = Ex. \quad (2.66)$$

De tweede matrixvergelijking kan geschreven worden in functie van x (vermits $E - \omega$ inverseerbaar is want diagonaal en de polen van de zelfenergie (ω_n) zijn verschillend ondersteld van de polen van de (voorlopig nog onbepaalde) Greense functie (E_n))

$$x = (E - \omega)^{-1}m^\dagger X. \quad (2.67)$$

Dit substitueren we in het eerste stel vergelijkingen en we bekommen

$$\left(\epsilon + \Sigma(\infty) + m(E - \omega)^{-1}m^\dagger \right) X = EX. \quad (2.68)$$

Voor de laatste matrix gebruiken we nu een spectraaldecompositie

$$(E - \omega)^{-1} = \sum_n \frac{1}{E - \omega_n} P_n \quad (2.69)$$

met P_n een projectiematrix bepaald door $[P_n]_{ij} = \delta_{ij}\delta_{in}$. Deze projector selecteert dus uit de m -matrices precies de n^e kolom uit (of de n^e rij bij m^\dagger). Dit geeft dan tenslotte

$$\left(\epsilon + \Sigma(\infty) + \underbrace{\sum_n \frac{m_n m_n^\dagger}{E - \omega_n}}_{M(E)} \right) X = EX. \quad (2.70)$$

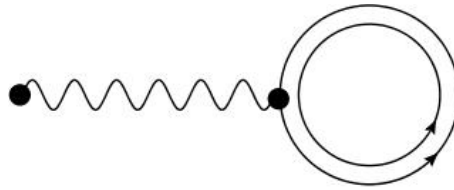
Deze laatste vergelijking is dus precies de Dyson-vergelijking (2.53) ter bepaling van de Dyson-amplitudes X en de polen E . \square

Merk hier wel op dat we enkel het eerste deel van de totale eigenvector (X, x) nodig hebben als Dyson-amplitude. Het volledige spectrum wordt wel gebruikt en een eigenwaarde waarvan de eigenvector geen component heeft in de eerste subruimte wordt verworpen.

⁴Voor het bewijs hebben we de vierkante haken die een matrix aanduiden laten vallen voor de notationale eenvoud.

2.7 Hartree-Fock benadering

De meest eenvoudige benadering die men kan doen voor de zelfenergie is $\Gamma = 0$ stellen in uitdrukking (2.47) corresponderend met figuur 2.5. Dit houdt in dat de zelfenergie energie-onafhankelijk wordt. Diagrammatisch komt dit neer op enkel de bijdrage uit figuur 2.6 tot de irreducibele zelfenergie.⁵



Figuur 2.6: Enige bijdrage van de (irreducibele) zelfenergie in de Hartree-Fock benadering.

De analytische vorm volgt uit vergelijking (2.47) en is gegeven door

$$\Sigma^{HF}(\alpha, \beta) = -\langle \alpha | \hat{U} | \beta \rangle + \sum_{\mu\nu} \langle \alpha\mu | \hat{V} | \beta\nu \rangle N_{\nu\mu}^{-,HF} \quad (2.71)$$

met

$$N_{\nu\mu}^{-,HF} = \sum_{n=1}^N \mathcal{Z}_{\nu}^{n-} \mathcal{Z}_{\mu}^{n-*} = \langle \psi_0^N | a_{\mu}^{\dagger} a_{\nu} | \psi_0^N \rangle. \quad (2.72)$$

Gebruik makend van de limietprocedure bekomen we

$$\sum_{\delta} \left[\langle \alpha | \hat{T} | \delta \rangle + \sum_{\mu\nu} \langle \alpha\mu | \hat{V} | \delta\nu \rangle N_{\nu\mu}^{-,HF} \right] \mathcal{Z}_{\delta}^n = \epsilon_n \mathcal{Z}_{\alpha}^n. \quad (2.73)$$

Het verschil met een 'gewone' Schrödingervergelijking is dat de potentiaal hier afhankelijk wordt van de amplitudes zelf. Het is dus een niet-lineair probleem dat best iteratief (zelf-consistent) opgelost wordt.

Deze vergelijking levert de bezette HF-orbitalen (die te identificeren zijn met de N laagste energie-niveaus). De Hartree-Fock benadering is in zekere zin speciaal omdat de zelfenergie niet afhangt van de energie. Dit zal verstrekken gevolgen hebben. Eens de oplossing gekend, ziet men dat vergelijking (2.73) een hermitisch eigenwaardeprobleem inhoudt. Dit impliceert dat de gevonden transitieamplitudes (HF-orbitalen) een orthonormaal stel vormen. Men kan nu een basistransformatie doorvoeren naar deze *Hartree-Fock basis* en verder werken in deze basis. De Hartree-Fock propagator wordt aldus een onafhankelijke-deeltjes propagator. Deze interpretatie vloeit ook voort uit de variationele formulering van Hartree-Fock, waarbij men extremeert naar de 'best mogelijke' Slaterdeterminant. Hier gaan we niet verder op in. We herschrijven nu vergelijking (2.73) in een matrixgedaante

$$([H_0] + [V^{HF}]) \mathcal{Z}^n = \epsilon_n \mathcal{Z}^n. \quad (2.74)$$

⁵Opnieuw is de hulppotentiaal \hat{U} weggelaten in de diagrammatische weergave.

Kijken we nu terug naar de somregel voor $[M]$ (2.35), dan zien we dat de Hartree-Fock orbitalen in feite eigenvectoren vormen van het eerste orde moment. De Migdal-Galitskii regel voor de grondtoestandsenergie levert dan

$$E_0^N = \frac{1}{2} \text{Tr} ([H_0][N^-, HF] + [M^-, HF]) = \frac{1}{2} \text{Tr} ([H_0][N^-, HF]) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \epsilon_n^- \quad (2.75)$$

waarbij enkel over de removaltoestanden gesommeerd wordt. De laatste gelijkheid geldt omdat het spoor van een matrix precies de som van de eigenwaarden is. Er geldt tevens dat

$$\text{Tr} ([M^{HF}][N^-, HF]) = \sum_{n=1}^N \epsilon_n^- \quad (2.76)$$

wat direct volgt als we het spoor bekijken in de Hartree-Fock basis. Opnieuw gebruik makend van de somregel $[M] = [H_0] + [V^{HF}]$ in de eerste term van de laatste gelijkheid in (2.75), kunnen we schrijven dat

$$E_0^N = \sum_{n=1}^N \epsilon_n^- - \frac{1}{2} \text{Tr} ([V^{HF}][N^-, HF]). \quad (2.77)$$

De totale grondtoestandsenergie is dus *niet* gelijk aan de som van de orbitaalenergieën. Gezien de interpretatie van de orbitaalenergieën als excitatie-energieën is dit niet merkwaardig in de propagatorcontext. Als men daarentegen het probleem variationeel bekijkt, is dit niet direct duidelijk. De tweede term wordt hierbij de *herschikkingsenergie* genoemd.

Een gevolg van de variationele formulering is het feit dat de Hartree-Fock energie steeds groter is dan de exacte grondtoestandsenergie.

In een dergelijke context is het ook eenvoudiger enkele varianten op de Hartree-Fock benadering in te voeren. We starten met een algemene overweging op basis van de symmetrie-eigenschappen van de moleculaire Hamiltoniaan. De Hamiltoniaan commuteert met de spin-operator \hat{S} . De Hartree-Fock orbitalen daarentegen hoeven deze symmetrie niet te respecteren. Als men deze spinsymmetrie oplegt bij het startpunt (alle HF-orbitalen worden gekarakteriseerd als spin-up of spin-down), dan bekomt men de zogenaamde *unrestricted Hartree-Fock* benadering (UHF).

Een verdere benadering is de *restricted Hartree-Fock* benadering (RHF). Nu stelt men bij ieder orbitaal de ruimtelijke gedeelten gelijk voor de spin-up en spin-down orbitalen. Dit levert direct een dubbele bezetting van ieder energieniveau. De Hartree-Fock vergelijkingen zelf worden nu ook lichtjes gewijzigd: de Hartree-term krijgt een relatieve factor twee ten opzichte van de Fock-term. De restricted Hartree-Fock benadering is zinvol voor moleculen met een singlet ($S = 0$) grondtoestand. In deze thesis is expliciet gekozen voor dergelijke moleculen. De vergelijkingen die we zullen opstellen gaan ook een dergelijke dubbele ontarding hebben: iedere ruimtelijke orbitaal is dubbel bezet.

Aangezien we steeds meer restricties opleggen van $\text{HF} \rightarrow \text{UHF} \rightarrow \text{RHF}$, zal de grondtoestand-energie steeds stijgen en verder liggen van de exacte grondtoestandsenergie. We respecteren daarentegen wel de exacte spinsymmetrie van de moleculaire Hamiltoniaan. Men moet dus van situatie tot situatie afwegen wat de geschikte keuze is. Zoals reeds vermeld, opteren we in deze thesis om de spinsymmetrie te eerbiedigen en we leggen dus op dat de ruimtelijke orbitalen dubbel bezet worden door de verschillende spinvrijheidsgraden.

We onthouden dat een veeldeeltjessysteem een eendeeltjesbasis heeft die op zich reeds een benaderende oplossing van het probleem vormt. In het vervolg van deze thesis gaan we ook steeds eerst een HF-berekening doen en dan verder werken in deze basis.

2.8 Fragmentatie van Hartree-Fock pieken

We schetsen nu kort wat er gebeurt als men voorbij de Hartree-Fock benadering gaat. Via een schematisch model [3] kan men inzien dat een excitatiepiek uit de spectrale functie (die sterkte één heeft in de HF-benadering) uiteenvalt in verschillende kleinere pieken. De som over al deze pieken blijft wel gelijk aan één. We kunnen zeggen dat de sterkte verspreid wordt over verschillende energieën als gevolg van de interactie tussen de deeltjes. Dit fenomeen wordt *fragmentatie* genoemd. Wanneer we in hoofdstuk 3 de spectrale functies zullen beschouwen in een methode die verder dan Hartree-Fock gaat, zullen we dit duidelijk zien. Ook de somregels van de spectrale functie zullen kunnen gecontroleerd worden.

Concreet geldt in een onafhankelijk deeltjesmodel dat $\langle \psi_0^N | a_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle$ gelijk is aan nul of één naargelang het niveau bezet is of onbezet (indien men werkt in de basis die \hat{H}_0 diagonaliseert) voor één welbepaalde n . In een interagerend systeem geldt dit niet. $\langle \psi_0^N | a_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle$ is verschillend van nul voor verscheidende n . Dit is de fragmentatie: een *sp* piek wordt verspreid over de energie-as bij aandraaien van de interactie. Er geldt nu echter ook

$$\begin{aligned} & \sum_n \langle \psi_0^N | a_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle \langle \psi_n^{N+1} | a_\alpha^\dagger | \psi_0^N \rangle + \sum_n \langle \psi_0^N | a_\alpha^\dagger | \psi_n^{N-1} \rangle \langle \psi_n^{N-1} | a_\alpha | \psi_0^N \rangle \\ &= \langle \psi_0^N | a_\alpha a_\alpha^\dagger + a_\alpha^\dagger a_\alpha | \psi_0^N \rangle \\ &= 1. \end{aligned} \tag{2.78}$$

Met andere woorden de excitatiepieken (gekaracteriseerd door n) die horen bij het *sp* kwantumgetal α voldoen aan het gegeven dat de som van de sterktes over alle mogelijk toestanden nog steeds gelijk is aan één.

Merk op dat

$$\sum_\alpha \langle \psi_0^N | a_\alpha | \psi_n^{N+1} \rangle \langle \psi_n^{N+1} | a_\alpha^\dagger | \psi_0^N \rangle = \sum_\alpha |\mathcal{Z}_{n,\alpha}|^2 \tag{2.79}$$

niet gelijk is aan één, maar gecorrigeerd wordt wegens de energie-afhankelijkheid van de zelf-energie zoals reeds vroeger afgeleid.

We eindigen dus met het resultaat dat de spectrale functie van een interagerend systeem pieken vertoont met sterkte kleiner dan één, maar deze pieken voldoen nog steeds aan somregels. We zullen dit concreet kunnen vaststellen in hoofdstuk 3 wanneer we de spectrale functies van enkele moleculen gaan bekijken.

Een verder kwalitatief inzicht dat men kan bekomen (opnieuw uit een schematisch model), is dat er een verschillend gedrag is tussen pieken dicht bij of ver van het Fermi-niveau. Men kan inzien dat rond het Fermi-niveau de piek nauwelijks gefragmenteerd is terwijl ver van het Fermi-niveau de pieken sterk uiteenvallen in kleinere fragmenten. Ook dit zullen we 'in de praktijk' kunnen zien in hoofdstuk 3.

Propagatorbenaderingen

3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk gaan we enkele propagatorbenaderingen nader toelichten. We starten met het invoeren van de zespuntsfunctie. Hiervan vertrekkende, gaan we de principes van *Algebraic Diagrammatic Construction* (ADC) toelichten zoals uiteengezet in [8]. Vervolgens gaan we in op RPA, TDA, FRPA en FTDA. De FTDA-methode is degene die we gebruiken in deze thesis. Deze blijkt equivalent te zijn aan ADC in derde orde (kortweg ADC(3)). Met deze FTDA-methode bespreken we vervolgens de spectrale functies die hieruit resulteren voor de verschillende moleculen. De FTDA-methode is een nauwkeurige methode die we dan ook als referentie zullen gebruiken wanneer we de quasideeltjesvergelijkingen zullen opstellen en modelleren in een volgend hoofdstuk.

3.2 Responsfunctie

Zoals reeds vroeger aangehaald is de zelfenergie te schrijven als een statisch gedeelte en een dynamisch gedeelte. De totale (irreducibele) zelfenergie kan nu geschreven worden als in figuur 3.1.

The diagram shows the equation for the irreducible self-energy Σ^* . On the left is a circle with two dots at the top and two at the bottom, labeled Σ^* . This is equal to a wavy line connected to a circle with two concentric loops inside. This is followed by a plus sign and a fraction $\frac{1}{4}$ multiplied by a shaded rectangular diagram labeled 'R'. The 'R' diagram has four vertices, each with a dot. The top and bottom edges are wavy lines, and the left and right edges are straight lines with arrows pointing upwards. Inside the rectangle, there are two diagonal lines forming an 'X' shape, with arrows pointing from the top-left to the bottom-right and from the top-right to the bottom-left.

Figuur 3.1: Weegave van de irreducibele zelfenergie in functie van het statisch diagram en de zes-puntsfunctie.

Hierbij is $[R(E)]$ de energie-afhankelijke zespuntsfunctie. Deze zespuntsfunctie start en eindigt op (geantisymmetriseerde) interactielijnen. Analytisch correspondeert hiermee volgende uitdrukking

$$\Sigma_{\alpha\beta}^*(E) = \Sigma_{\alpha\beta}^{HF} + \frac{1}{4} \sum_{\lambda\mu\nu,\epsilon\theta\sigma} V_{\alpha\nu[\lambda\mu]} R_{\lambda\mu\nu,\epsilon\theta\sigma} V_{\epsilon\theta[\beta\sigma]}. \quad (3.1)$$

Deze gedaante levert dus een andere vorm dan de vierpuntsvertexfunctie die we reeds vroeger hebben ingevoerd. Het voordeel van deze gedaante is dat we rechtstreeks interacties tussen $2p1h$ (en $2h1p$) toestanden kunnen invoeren via benaderingen van de responsfunctie. Men kan aantonen dat deze responsfunctie een Lehmann-representatie heeft

$$R_{\alpha\beta\gamma,\lambda\mu\nu} = \sum_n \frac{\chi_{n,\alpha\beta\gamma}\chi_{n,\lambda\mu\nu}}{E - \epsilon_n + i\eta} + \sum_n \frac{\chi_{n,\alpha\beta\gamma}\chi_{n,\lambda\mu\nu}}{E + \epsilon_n - i\eta}. \quad (3.2)$$

Het eerste deel stelt hier de $2p1h$ propagatie voor, het tweede deel de $2h1p$ propagatie. Uit vergelijkingen (3.1) en (3.2) volgt nu direct dat het dynamisch gedeelte van de zelfenergie ook een Lehmann-representatie heeft

$$M_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_n \frac{m_{n,\alpha} m_{n,\beta}^*}{\omega - \omega_n \pm i\eta} \quad (3.3)$$

waarbij dan geldt

$$m_{n,\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu\nu} V_{\alpha\nu[\lambda\mu]} \chi_{n,\lambda\mu\nu} \quad , \quad \omega_n = \epsilon_n. \quad (3.4)$$

Deze vaststelling is belangrijk voor de existentie van de ADC-methode die we nu gaan bespreken. We merken tenslotte nog op dat we de voorgaande vergelijking matricieel kunnen herschrijven als

$$M_{\alpha\beta}(\omega) = m_{\alpha}^{\dagger} (\omega \mathbf{1} - [\Omega])^{-1} m_{\beta} \quad (3.5)$$

waarbij we de amplitudes uit de teller hebben gebundeld tot een vector

$$m_{\alpha} = \begin{pmatrix} m_{1\alpha} \\ \vdots \\ m_{N\alpha} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

De matrix $[\Omega]$ is een diagonaalmatrix die de ω_n bevat. Voor notationele eenvoud hebben we de infinitesimale term laten vallen.

3.3 Algebraic Diagrammatic Construction

3.3.1 Algemene principes

Net zoals Hartree-Fock is ADC (Algebraic Diagrammatic Construction) een methode die een benadering van de zelfenergie inhoudt [8][9]. De n^e orde benadering wordt ADC(n) genoemd.

ADC(n) start met het statisch diagram en voert dan een benadering in voor het dynamisch diagram op een speciale manier en wel zodat alle diagrammen tot op n^e orde inbegrepen zijn. De methode gaat echter verder en neemt ook hogere orde diagrammen mee die via de constructieprocedure automatisch worden gegenereerd. Uiteraard worden hiermee niet alle hogere orde diagrammen gegenereerd: het betreft slechts een partiële sommatie.

Uit de mastervergelijking (2.47) volgt dat het statisch gedeelte van de zelfenergie gegeven wordt door

$$\Sigma_{s,\gamma\delta} = -\langle \gamma | \hat{U} | \delta \rangle + \sum_{\mu\nu} V_{\gamma\mu[\delta\nu]} \frac{1}{2\pi i} \oint_{C^\uparrow} dEG(\nu, \mu; E). \quad (3.7)$$

Als we nu het dynamisch gedeelte poneren, dan verkrijgen we een Greense functie via de Dyson-vergelijking, waarna het statisch gedeelte van de zelfenergie volgt via de hierboven gegeven vergelijking. Hieruit kunnen we dan opnieuw de Greense functie bepalen enzovoort. Aldus wordt er een zelf-consistente cyclus gegenereerd. De hulppotentiaal \hat{U} wordt hier gekozen als de Hartree-Fock gemiddeld veld potentiaal. Als eendeeltjesbasis wordt eveneens de Hartree-Fock basis gekozen.

We formuleren nu de regels voor de constructie van de ADC(3) dynamische zelfenergie. We vertrekken van uitdrukking (3.5) voor $[M(E)]$ en voeren volgende transformatie door met $[Y]$ een unitaire matrix

$$U_p = [Y]m_p \quad (3.8)$$

$$[K] + [C] = [Y][\Omega][Y]^\dagger \quad (3.9)$$

waarbij $[\Omega]$ de diagonaalmatrix met polen van de zelfenergie voorstelt. Dit levert dan

$$M_{pq}(\omega) = U_p^\dagger (\omega \mathbb{1} - [K] - [C])^{-1} U_q. \quad (3.10)$$

Deze transformatie zorgt ervoor dat de middelste matrix nu niet meer diagonaal is. De vraag rijst nu hoe we $[Y]$ moeten kiezen en of deze uniek zal zijn. Deze vraag wordt verderop beantwoord. Voorlopig hebben we wel reeds de existentie van deze vorm bepaald. Dit vormt het eerste principe van ADC(n).

Voor verder gebruik voeren we nog de volgende notaties in: $[M]$ kan opgesplitst worden in een additie- en een removalgedeelte. Deze twee delen stemmen overeen met de tijdsvolgorde van de externe tijden t en t' . We stellen $[M] = [M^I] + [M^{II}]$ waar $[M^I]$ het additiegedeelte aanduidt en $[M^{II}]$ het removalgedeelte.

Ook volgen we de conventie dat $U_{q,jkl}$ gebonden is aan $k < l$. Dit is handig om de voorfactor $\frac{1}{4}$ uit uitdrukking (3.1) te doen verdwijnen.

3.3.2 ADC regels

Opmerking vooraf Met $[M]$ wordt hier $[M^I]$ of $[M^{II}]$ bedoeld.

1. De dynamische zelfenergie wordt bepaald door volgende algebraïsche vorm

$$M_{pq}(\omega) = U_p^\dagger(\omega\mathbb{1} - [K] - [C])^{-1}U_q. \quad (3.11)$$

Hierbij is U_q een constante vector van koppelingsamplitudes, en zijn $[K]$ en $[C]$ constante hermitische matrices.¹

Om dan deze grootheden expliciet op te stellen, gebruikt men een perturbatiereeks.

2. De U_q -koppelingsamplitudes en de $[C]$ -matrix worden bepaald uit een perturbatie-expansie in de perturbatie \hat{V} (precies zoals bij de expansie in Feynman-diagrammen)

$$U_p = U_p^{(1)} + U_p^{(2)} + \dots, \quad (3.12)$$

$$[C] = [C^{(1)}] + [C^{(2)}] + \dots. \quad (3.13)$$

De $[K]$ -matrix is diagonaal en bevat de nulde orde (HF) energieën. De $[C]$ -matrix en U_q -vector worden bepaald door te voldoen aan volgende regel.

3. Men maakt benaderingen voor $[M]$ door de algebraïsche vorm (3.11) te expanderen in de perturbatie en te eisen dat alle Feynman-diagrammen tot op orde n optreden in de expansie. Zo heeft men de ADC(n) benadering gemaakt.

$$M_{pq}(\omega, n) = U_p^\dagger(n)(\omega\mathbb{1} - [K] - [C(n)])^{-1}U_q(n). \quad (3.14)$$

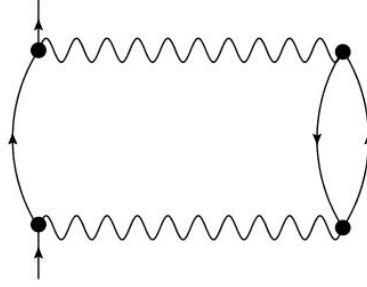
Concreet houdt dit in dat men de Feynman-diagrammen tot n^e orde optekent, de analytische uitdrukkingen opschrijft en hieruit de verschillende termen in de perturbatiereeksen voor U_q en $[C]$ identificeert. Een concreet voorbeeld (zie volgende paragraaf) maakt dit duidelijk.

4. De ruimte waarin de matrices $[K],[C]$ en de vectoren U_q bepaald zijn is beperkt tot de $(m+1)p - mh$ ruimte met m gaande van 1 tot $\lfloor n/2 \rfloor$ (voor $[M^I]$ is dit de $(m+1)h - mp$ ruimte). Op de diepere reden van deze regel wordt hier niet ingegaan. Voor meer informatie wordt verwezen naar [8].

3.3.3 ADC(2)

Ter illustratie van de regels werken we ADC(2) uit. We beperken ons enkel tot $[M^I]$, dus enkel tot het Goldstone-diagram waar $t > t'$. Volgens het voorschrift tekenen we alle (tijdsgeordende) Feynman-diagrammen tot op tweede orde. Dit houdt enkel het volgende diagram in (figuur 3.2).

¹Met constant wordt energie-onafhankelijk bedoeld.



Figuur 3.2: Enige tweede-orde tijdsgoordende diagram van de zelfenergie.

De analytische uitdrukking is bepaald door [3]

$$M_{pq}(\omega) = \sum_{j,k < l} \frac{V_{pj[kl]} V_{qj[kl]}^*}{\omega + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l} \quad (3.15)$$

waarbij j een gattoestand voorstelt en k en l deeltjestoestanden. Merk dus op dat we enkel de bijdrage tot $[M^I]$ hebben beschouwd. Deze uitdrukking kan eenvoudig in de ADC-vorm gegoten worden door volgende keuze voor de koppelingsamplitudes en de $[C]$ en $[K]$ matrices

$$U_{p,jkl} = U_{p,jkl}^{(1)} = V_{pj[kl]}^* \quad (3.16)$$

$$C_{jkl,j'k'l'} = 0, \quad (3.17)$$

$$K_{jkl,jkl} = -\epsilon_j + \epsilon_k + \epsilon_l. \quad (3.18)$$

3.3.4 Expansie van de algebraïsche vorm

In de vorige paragraaf hebben we de objecten in ADC(2) opgesteld. Nu gaan we iets dieper in op de algemene expansie van de algebraïsche vorm. De n^e orde benadering van de algebraïsche vorm is te schrijven als

$$M_{pq}(\omega, n) = U_p^\dagger(n) (\omega \mathbb{1} - [K] - [C(n)])^{-1} U_q(n). \quad (3.19)$$

Hierbij worden de verschillende bestanddelen via een perturbatiereeks bepaald

$$U_p = U_p^{(1)} + U_p^{(2)} + \dots, \quad (3.20)$$

$$[C] = [C^{(1)}] + [C^{(2)}] + \dots. \quad (3.21)$$

Hierbij is dus de orde in de perturbatie \hat{V} aangeduid in het superscript. Als we nu de substitutie doen $\hat{V} \rightarrow \lambda \hat{V}$, dan kunnen we een perturbatiereeks opstellen in λ waarbij dan op het einde $\lambda \rightarrow 1$ geïmpliceerd wordt. De expansiereksen in U_q en $[C]$ worden nu

$$U_p = \lambda U_p^{(1)} + \lambda^2 U_p^{(2)} + \dots, \quad (3.22)$$

$$[C] = \lambda [C^{(1)}] + \lambda^2 [C^{(2)}] + \dots. \quad (3.23)$$

Om de vorm (3.19) nu te expanderen in λ is de middelste factor de meest problematische. Onderstel een gegeven matrix $A(\lambda)$.² Een Taylorontwikkeling van A^{-1} rond $\lambda = 0$ levert dan

$$A^{-1}(\lambda) = A^{-1}(0) + \lambda \frac{d(A^{-1})}{d\lambda}(0) + \frac{\lambda^2 \frac{d^2(A^{-1})}{d\lambda^2}(0)}{2!} + \mathcal{O}(\lambda^3). \quad (3.24)$$

Er geldt tevens³

$$(AA^{-1})' = AA^{-1'} + A'A^{-1} = \mathbf{1}' = 0. \quad (3.25)$$

Hieruit volgt rechtstreeks

$$A^{-1'} = -A^{-1}A'A^{-1}. \quad (3.26)$$

In dit geval is $A = (\omega\mathbf{1} - [K] - [C])$ dus $A'(0) = -[C^{(1)}]$. Dit levert als eerste orde term

$$(\omega\mathbf{1} - [K])^{-1}[C^{(1)}](\omega\mathbf{1} - [K])^{-1}. \quad (3.27)$$

Analoog geldt voor de tweede orde afgeleide (via afleiden van (3.26))

$$A^{-1''} = 2A^{-1}A'A^{-1}A'A^{-1} - A^{-1}A''A^{-1}. \quad (3.28)$$

Er geldt nu dat

$$A''(0) = -2[C^{(2)}]. \quad (3.29)$$

Dit geeft dan volgende tweede orde contributie in (3.24)

$$(\omega\mathbf{1} - [K])^{-1}[C^{(1)}](\omega\mathbf{1} - [K])^{-1}[C^{(1)}](\omega\mathbf{1} - [K])^{-1} + (\omega\mathbf{1} - [K])^{-1}[C^{(2)}](\omega\mathbf{1} - [K])^{-1}. \quad (3.30)$$

We zien dus dat in hogere orde ook lagere orde constructies in $[C^{(1)}]$ wel degelijk voorkomen.

We beschouwen nu als voorbeeld ADC(2). Hiervoor moet de vorm geëxpandeerd worden tot op tweede orde in de perturbatie. Gezien de amplitudes U_q starten op eerste orde, is de enige mogelijkheid deze waarbij $[C]$ de nulmatrix is. In de vorige paragraaf hebben we expliciet aangetoond dat dit inderdaad zo is. Dit leidt tot volgende vorm

$$M_{pq}(\omega, 2) = U_p^\dagger(2)(\omega\mathbf{1} - [K] - [C(2)])^{-1}U_q(2) = U_p^{(1)\dagger}(\omega\mathbf{1} - [K])^{-1}U_q^{(1)} \quad (3.31)$$

Dit stelt slechts één diagram voor: namelijk enkel het tweede orde diagram. ADC(2) introduceert dus niets nieuws ten opzichte van het tweede orde diagram. Vanaf ADC(3) zal dit echter wel zo zijn.

In de algebraïsche vorm zijn er drie contributies die samen de orde van de vorm bepalen: U_p^\dagger , $[C]$ en U_q zijn alledrie als een perturbatiereeks te schrijven. De totale orde van de algebraïsche vorm is dan de som van de ordes van de drie bijdragen. Om de totale derde orde bijdrage

²In deze redenering worden voor notationale eenvoud de vierkante haken die een matrix aanduiden weggelaten.

³Een ' symbool betekent afleiden naar λ .

te bepalen, heeft men dan volgende combinaties van de ordes van de drie factoren: (1,0,1), (2,0,1), (1,0,2) en (1,1,1). We zien dat de U_q amplitudes tot tweede orde nodig zijn, en de $[C]$ -matrix tot eerste orde. Er geldt dus

$$U_p(3) = U_p^{(1)} + U_p^{(2)}, \quad (3.32)$$

$$[C(3)] = [C^{(1)}]. \quad (3.33)$$

De eerste combinatie (1,0,1) van de verschillende ordes is de ADC(2)-expansie. De drie andere bijdragen zijn volwaardige derde orde bijdragen. De totale derde orde dynamische ADC(3) zelf-energie is dan

$$\begin{aligned} M_{pq}(\omega, 3) &= U_p^\dagger(3)(\omega\mathbb{1} - [K] - [C(3)])^{-1}U_q(3) \\ &= U_p^{(1)\dagger}(\omega\mathbb{1} - [K])^{-1}U_q^{(1)} + U_p^{(2)\dagger}(\omega\mathbb{1} - [K])^{-1}U_q^{(1)} \\ &\quad + U_p^{(1)\dagger}(\omega\mathbb{1} - [K])^{-1}U_q^{(2)} + U_p^{(1)\dagger}(\omega\mathbb{1} - [K])^{-1}[C^{(1)}](\omega\mathbb{1} - [K])^{-1}U_q^{(1)} + \mathcal{O}(4). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Hierbij hebben we de Taylorontwikkeling van de middelste factor doorgevoerd om alle termen van tweede en derde orde expliciet weer te geven. Omdat nu de $[C]$ -matrix niet de nulmatrix is, zullen er wel degelijk hogere orde termen bestaan in de Taylorontwikkeling. Al deze hogere orde diagrammen zullen opgesteld zijn met de $[C^{(1)}]$ -matrix. Dit zijn diagrammen die niet nodig zijn om de objecten U_q en $[C]$ vast te leggen, maar deze worden wel meegevoerd in de dynamische zelfenergie. Het is dus vanaf derde orde dat de ADC-constructie niet-triviale resultaten zal opleveren. De termen die expliciet weergegeven zijn in (3.34) moeten geïdentificeerd worden met de Feynman- (of Goldstone-) diagrammen tot op derde orde. ADC(3) levert dus een oneindige partiële sommatie aan diagrammen.

De algemene procedure om de U_q en $[C]$ objecten te bepalen is dus als volgt.

1. Schrijf alle Feynman-diagrammen tot op n^e orde op.
2. Identificeer de U_q en $[C]$ objecten uit de resulterende analytische uitdrukkingen van de Feynman-diagrammen.

We vermelden hier de resultaten voor de verschillende objecten in ADC(3) voor $[M^I]$

$$U_{p,jkl} = U_{p,jkl}^{(1)} + U_{p,jkl}^{(2)}, \quad (3.35)$$

$$U_{p,jkl}^{(1)} = V_{pj[kl]}^*, \quad (3.36)$$

$$U_{p,jkl}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{u,v} \gamma_{kluv} V_{pj[uv]}^* + \sum_{r,v} \gamma_{krvj} V_{pr[vl]}^* - (k \leftrightarrow l) \quad (3.37)$$

en

$$C_{jkl,j'k'l'} = C_{jkl,j'k'l'}^{(1)} = \delta_{j,j'} V_{kl[k'l']} - \delta_{k,k'} V_{j'l[jl']} - \delta_{l,l'} V_{j'k[jk']} + (k \leftrightarrow l). \quad (3.38)$$

Voor $[M^{II}]$ zijn analoge uitdrukkingen op te stellen. We verwijzen naar de bijlage (appendix A) waar de definitie van het object γ_{kluv} gegeven wordt en waar deze relaties (uitgebreid) worden afgeleid.

3.3.5 Uniciteit

We gaan nu even in op de uniciteit van de ADC-benadering. We bekijken de situatie enkel op ADC(3)-niveau. We hebben hierboven reeds opgemerkt dat de matrix $[C]$ geen diagonale matrix is, maar dat $[C] + [K]$ kan gediagonaliseerd worden waarna de existentie van de ADC-methode volgde. De diagonale gedaante is een unieke mathematische vorm. Om de uniciteit van de ADC-vorm te duiden, gaan we eerst eens over naar deze diagonale vorm. Het doel is de niet-diagonale bijdragen van de matrix $[C]$ in de amplitudes U_q op te nemen. Van de verschillende termen in derde orde (3.34) is er één term die niet diagonaal is, namelijk

$$U_p^{(1)\dagger}(\omega\mathbf{1} - [K])^{-1}[C^{(1)}](\omega\mathbf{1} - [K])^{-1}U_q^{(1)}. \quad (3.39)$$

Splitsen we $[C]$ op in zijn diagonaal deel ($[C']$) en de rest ($[C'']$), en werken we het matrix-product expliciet uit, dan krijgen we voor het niet-diagonaal deel⁴

$$U_p^{(1)\dagger}(\omega\mathbf{1} - [K])^{-1}[C''](\omega\mathbf{1} - [K])^{-1}U_q^{(1)} = \sum_{jkl,j'k'l'} \frac{1}{4} \frac{V_{pj[kl]}C_{jkl,j'k'l'}V_{qj'[k'l']}^*}{(\omega + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l)(\omega + \epsilon_{j'} - \epsilon_{k'} - \epsilon_{l'})} \quad (3.40)$$

waarbij de tilde boven het somteken aanduidt dat $(j, k, l) \neq (j', k', l')$ omdat de matrix $[C'']$ geen diagonaalelementen heeft. We voeren nu een partieelbreukontwikkeling uit op deze vorm

$$\frac{1}{(\omega + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l)(\omega + \epsilon_{j'} - \epsilon_{k'} - \epsilon_{l'})} = \frac{1}{(\omega + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l)(\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'} - \epsilon_{l'} - \epsilon_j + \epsilon_k + \epsilon_l)} - \frac{1}{(\omega + \epsilon_{j'} - \epsilon_{k'} - \epsilon_{l'})(\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'} - \epsilon_{l'} - \epsilon_j + \epsilon_k + \epsilon_l)}. \quad (3.41)$$

De eerste term hiervan geeft

$$\sum_{jkl,j'k'l'} \frac{1}{4} \frac{V_{pj[kl]}C_{jkl,j'k'l'}\tilde{V}_{qj'[k'l']}^*}{(\omega + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l)(\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'} - \epsilon_{l'} - \epsilon_j + \epsilon_k + \epsilon_l)} \quad (3.42)$$

$$= \sum_{jkl} \frac{1}{2} \frac{V_{pj[kl]}}{\omega + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l} \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{j'k'l'} \frac{C_{jkl,j'k'l'}V_{qj'[k'l']}^*}{\epsilon_{j'} - \epsilon_{k'} - \epsilon_{l'} - \epsilon_j + \epsilon_k + \epsilon_l}}_{\tilde{U}_{q,jkl}^{(2)}}. \quad (3.43)$$

Deze laatste som (inclusief de factor $\frac{1}{2}$) noemen we $\tilde{U}_{q,jkl}^{(2)}$. De tweede term van de partieelbreukontwikkeling geeft iets analogoos. We kunnen resumerend de totale vorm (3.39) nu

⁴De factor $\frac{1}{4}$ is afkomstig van het feit dat we de sommaties niet beperken tot $k < l$ en $k' < l'$.

schrijven als

$$U_p^{(1)\dagger}(\omega\mathbb{1} - [K])^{-2}[C']U_q^{(1)} + \tilde{U}_p^{(2)\dagger}(\omega\mathbb{1} - [K])^{-1}U_q^{(1)} + U_p^{(1)\dagger}(\omega\mathbb{1} - [K])^{-1}\tilde{U}_q^{(2)}. \quad (3.44)$$

Geschikt herdefiniëren van de U_q en $[C]$ matrices leidt tot een diagonale $[C]$ -matrix

$$U_q(\mathfrak{z}) = U_q^{(1)} + U_q^{(2)} + \tilde{U}_q^{(2)}, \quad (3.45)$$

$$[C(\mathfrak{z})] = [C']. \quad (3.46)$$

De derde orde expansie van de algebraïsche vorm $M_{pq}(\omega, \mathfrak{z})$ met deze objecten leidt dan precies opnieuw tot (3.34).

Meer algemeen geldt dat we de niet-diagonale bijdragen van $[C]$ kunnen transfereren naar de U_q -koppelingsamplitudes (zoals hier dus is aangetoond voor $\text{ADC}(\mathfrak{z})$). In de omgekeerde richting geldt dit niet: we kunnen niet contributies van de U_q -amplitudes zoals bepaald op ADC -niveau naar de $[C]$ -matrix opschuiven.

Zo hebben we het resultaat dat de ADC -voorstelling de matrix $[C]$ in zekere zin maximaal *niet-diagonaal* maakt en dus een specifieke (unieke) mathematische gedaante voorstelt.

3.3.6 Systeemmatrix

We gaan nu in op hoe men, startend van de $\text{ADC}(n)$ -objecten, de Dyson-vergelijking kan oplossen via diagonalisatie van een matrix zoals uiteengezet in hoofdstuk 2.

Beschouw volgende matrix

$$[K] + [C]. \quad (3.47)$$

De eigenwaarden zijn de polen van de dynamische zelfenergie. De eigenvectoren X_n zijn gerelateerd met de amplitudes van de zelfenergie volgens

$$m_{n,p} = U_p^\dagger X_n. \quad (3.48)$$

Er geldt nu dat oplossen van de Dyson-vergelijking equivalent is met diagonalisatie van volgende systeemmatrix

$$\begin{pmatrix} [\epsilon] + [\Sigma(\infty)] & U^{I\dagger} & U^{II\dagger} \\ U^I & [K^I] + [C^I] & 0 \\ U^{II} & 0 & [K^{II}] + [C^{II}] \end{pmatrix}. \quad (3.49)$$

Dit kan worden ingezien als men deze matrix afzonderlijk diagonaliseert in de $2p1h$ ruimte en de $2h1p$ ruimte. Dit leidt direct tot de matrixvoorstelling van de Dyson-vergelijking uit paragraaf 2.6.2.

Concreet diagonaliseert men dus bovenstaande matrix. Dit levert de verschillende componenten van de Greense functie. Deze worden dan gesubstitueerd in uitdrukking (3.7) om zo de statische zelfenergie te bepalen. Het resultaat hiervan wordt opnieuw in bovenstaande matrix geplaatst zodat we een zelf-consistente oplossingsmethode nodig hebben (iteratief op te lossen).

3.4 RPA, TDA, FRPA en FTDA

In deze sectie gaan we dieper in op de FRPA-methode en op de hieruit afgeleide FTDA (deze hebben we gebruikt in dit werk) [10][11][12][13]. Alvorens hierop in te gaan dienen we eerst iets te zeggen over de RPA en TDA methoden.

3.4.1 RPA

Om de *Random Phase Approximation* (RPA) in te voeren, gaan we eerst de polarisatiepropagator invoeren [3]. De polarisatiepropagator wordt in de energieruimte bepaald door volgende Lehmann-representatie

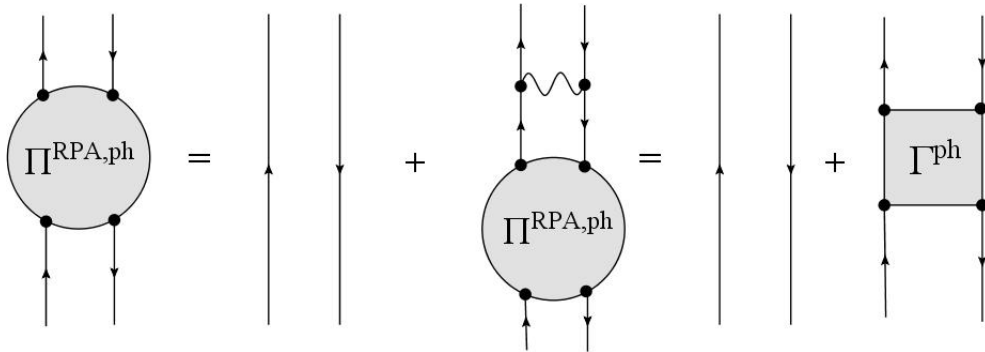
$$\Pi_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{ph}(E) = \sum_n \frac{\langle \psi_0^N | a_\beta^\dagger a_\alpha | \psi_n^N \rangle \langle \psi_n^N | a_\gamma^\dagger a_\delta | \psi_0^N \rangle}{E - (E_n^N - E_0^N) + i\eta} - \sum_n \frac{\langle \psi_0^N | a_\gamma^\dagger a_\delta | \psi_n^N \rangle \langle \psi_n^N | a_\beta^\dagger a_\alpha | \psi_0^N \rangle}{E + (E_n^N - E_0^N) - i\eta}. \quad (3.50)$$

Deze propagator bevat in zijn polen informatie over excitatie-energieën, deze keer van het N -deeltjessysteem. We noteren nu de matrixelementen in de teller als $\mathcal{X}_{n,\alpha\beta}$ voor de eerste term en als $\mathcal{Y}_{n,\alpha\beta}$ voor de tweede term. De propagator voldoet aan onderstaande Bethe-Salpeter-achtige vergelijking

$$\Pi_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{ph}(E) = \Pi_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{ph(0)}(E) + \sum_{\lambda,\mu} \Pi_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{ph(0)}(E) V_{\alpha\mu[\beta\lambda]} \Pi_{\lambda\mu,\gamma\delta}^{ph}(E) \quad (3.51)$$

$$= \Pi_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{ph(0)}(E) + \Pi_{\alpha\beta,\alpha\beta}^{ph(0)}(E) \Gamma_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{ph} \Pi_{\gamma\delta,\gamma\delta}^{ph(0)}(E). \quad (3.52)$$

Diagrammatisch komt dit neer op volgende propagatorvergelijking



Figuur 3.3: Bethe-Salpetervergelijking voor de polarisatiepropagator.

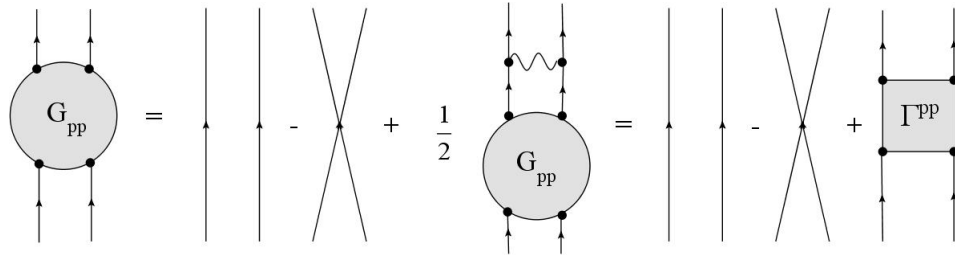
De hele deeltje-gat interactie is dus samengenomen in de (vierpunts)interactie Γ^{ph} . Opnieuw gebruik makend van een limietprocedure en van de Lehmann-representatie kan men dan de RPA-vergelijkingen bekomen [3]

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{X} \\ \mathcal{Y} \end{pmatrix} = \epsilon^{ph} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{X} \\ \mathcal{Y} \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

waarbij $A_{ph,p'h'} = \delta_{pp'}\delta_{hh'}(\epsilon_p - \epsilon_h) + V_{ph'[hp']}$ en $B_{ph,p'h'} = V_{pp'[hh']}$.

Tweedeeltjesinteractie

Alvorens aan te vatten met de volgende methode, voeren we nog een object in : de tweedeeltjespropagator. Deze heeft een analoge definitie als de polarisatiepropagator (met excitaties in het $(N \pm 2)$ -systeem. We geven enkel de diagrammatische inhoud van deze propagator.



Figuur 3.4: Bethe-Salpetervergelijking voor de tweedeeltjespropagator.

We zien hier opnieuw een Γ -blok opduiken dat de effectieve interactie vertolkt tussen twee deeltjes die in het medium propageren.

3.4.2 TDA

In de zogenaamde *Tamm-Dancoff* benadering (TDA) maakt men een verdere benadering bij de RPA methode. De RPA-methode heeft als probleem namelijk dat het eigenwaardeprobleem niet hermitisch is, waardoor er geen garantie is dat reële eigenwaarden zullen optreden. Dit is inderdaad het geval bij uitwerking van een schematisch model [3]. In de TDA-benadering stelt men de achterwaarts propagerende termen gelijk aan 0. Dit impliceert dat de \mathcal{Y}_n -amplitudes allen nul zijn. Hierdoor kan het eigenwaardeprobleem herschreven worden als een hermitisch eigenwaardeprobleem. Het grote nadeel van TDA is dat deze methode faalt wanneer collectieve modes een rol spelen: bijvoorbeeld in geval van het elektrongas voorspelt RPA op een correcte manier de plasmonpool, terwijl TDA hier de mist in gaat. Een ander nadeel is dat TDA de somregels schendt [3].

3.4.3 FRPA

Nu gaan we in op de *Faddeev Random Phase Approximation* (FRPA) [10][11]. Deze methode vormt een benadering voor de irreducibele zelfenergie waar $2p1h$ en $2h1p$ excitaties expliciet worden in rekening gebracht. Ze maakt gebruik van de hierboven besproken RPA-benadering voor de behandeling van de $1p1h$ -excitatie. We starten met de zespuntsfunctie $[R(E)]$. Voor deze vinden we nu een benadering die de $2p1h$ excitatie en $2h1p$ excitatie meeneemt. We gaan hier in op het eerste deel: R^{2p1h} . We mogen hier inderdaad de splitsing $2p1h/2h1p$ van bij de start maken omdat we in de limietprocedure toch steeds slechts één van de twee

bijdragen zullen overhouden.

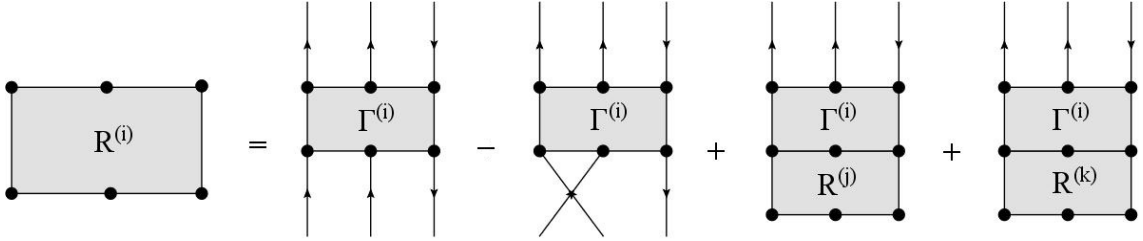
We maken gebruik van de Faddeev-techniek [14] om de propagator R^{2p1h} te splitsen in drie delen. De reden dat we dit doen is om dubbele tellingen te vermijden.

$$R_{\alpha\beta\gamma,\lambda\mu\nu}^{2p1h}(E) = G_{\alpha\beta\gamma,\lambda\mu\nu}^{(0)+}(E) + G_{\alpha\beta\gamma,\mu\lambda\nu}^{(0)+}(E) + \sum_{i=1,2,3} R_{\alpha\beta\gamma,\lambda\mu\nu}^{(i)}(E). \quad (3.54)$$

Hierbij is

$$G_{\alpha\beta\gamma,\lambda\mu\nu}^{(0)+}(E) = \frac{\delta_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\nu}\delta_{\gamma\mu}}{E - (\epsilon_{\alpha} + \epsilon_{\beta} - \epsilon_{\gamma}) + i\eta} \quad (3.55)$$

de ongestoorde $2p1h$ -propagator (enkel de eerste term hiervan). α en β stellen hier deeltjesindexen voor en γ een gatindex. De $R^{(i)}$ zijn propagatoren die eindigen met een RPA-interactie (dus een Γ -blok) tussen lijnen j en k . Het is op dit gebied dat de Γ -blokken van de RPA en de pp -propagator hier nodig zijn. Het $R^{(i)}$ -blok kan nu bepaald worden via volgend diagram



Figuur 3.5: Diagrammatische weergave van het $R^{(i)}$ -blok in de gebruikte benadering.

Dit stemt overeen met volgende Bethe-Salpetervergelijking

$$R_{\alpha\beta\gamma,\lambda\mu\nu}^{(i)}(E) = \sum_{\zeta\eta\theta} \left[G_{\alpha\beta\gamma,\zeta\eta\theta}^{(0)+\Gamma^{(i)}}(E) \right] \quad (3.56)$$

$$\left\{ G_{\zeta\eta\theta,\lambda\mu\nu}^{(0)+}(E) - G_{\zeta\eta\theta,\mu\lambda\nu}^{(0)+}(E) + R_{\zeta\eta\theta,\lambda\mu\nu}^{(j)}(E) + R_{\zeta\eta\theta,\lambda\mu\nu}^{(k)}(E) \right\}.$$

Aangezien $[G^{(0)+}(E)]$, $[R(E)]$ en $[\Gamma(E)]$ een Lehmann-representatie hebben, kan men opnieuw via een limietprocedure uit deze vergelijking een eigenwaardeprobleem destilleren. De oplossingen van het eigenwaardeprobleem zijn precies de polen en de amplitudes van de zesfunctie $R(E)$. Dit eigenwaardeprobleem is echter niet hermitisch. We gaan hier niet verder op in en voor meer details verwijzen we naar [10].

Wat we wel opmerken is dat de RPA-benadering in de vergelijkingen ingebed zit omwille van het Γ -blok dat een RPA-vertex voorstelt.

Eens nu dit eigenwaardeprobleem is opgelost, kennen we de responsfunctie en dus de zelf-energie. Om dan de Greense functie uiteindelijk te bekomen, kunnen we gebruik maken van de equivalente matrixdiagonalisatie met volgende systeemmatrix

$$\begin{pmatrix} [\epsilon] & U & U \\ U^\dagger & [\epsilon^{Fd}] & 0 \\ U^\dagger & 0 & [\epsilon^{Fd}] \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

waarbij $[\epsilon]$ de matrix van Hartree-Fock energieën voorstelt, U de koppelingsamplitudes en $[\epsilon^{Fd}]$ de resulterende diagonaalmatrix van de energieën van de responsfunctie (fononen) voor het $2p1h$ en $2h1p$ gedeelte apart. We zien dus de gelijkenis met ADC(3) opduiken. Om nu helemaal de link te leggen, moeten we nog een laatste propagatorbenadering introduceren.

3.4.4 FTDA

Als laatste methode beschouwen we nu de *Faddeev Tamm Dancoff Approximation* (FTDA). Deze laatste benadering bestaat erin de FRPA-procedure uit vorige sectie over te nemen, maar op de plaatsen waar de RPA-benadering gemaakt wordt (Γ -blokken), deze te vervangen door TDA-blokken. Als men dan concreet de gedaante van het Faddeev-eigenwaardeprobleem opschrijft (dat de ϵ^{Fd} zal bepalen), kan men aantonen [10] dat het resultaat precies overeenstemt met de ADC(3)-methode van de vorige sectie. Het is deze FTDA-methode die we gaan gebruiken als referentie doorheen het vervolg van deze thesis.

3.5 Symmetrieën in de systeemmatrix

We hebben in het vorige hoofdstuk afgeleid dat de Dyson-vergelijking equivalent is met een matrixdiagonalisatie in een hogere dimensie (afhankelijk van het aantal polen van de spectrale functie). Om nu de berekeningen te versnellen, opteren we in deze thesis om enkel diatomaire moleculen te gebruiken. Deze moleculen vertonen invariantie onder rotatie om de bindingsas en dit zal aanleiding geven tot een blokdiagonaalvorm van de Dyson-matrix. We beperken de bespreking tot de ADC(3)-systeemmatrix.

Er geldt dat het totale m -kwantumgetal van de $2p1h$ of $2h1p$ toestand dezelfde moet zijn. Dit levert een blokdiagonaalvorm op voor de $([C] + [K])$ -matrix. Dezelfde redenering kan ook gedaan worden voor de U -koppelingsamplitudes: het m -kwantumgetal van de bra en de ket (van de $1p1h$ enerzijds en de $2h1p$ of $2p1h$ ruimte anderzijds) dient dezelfde te zijn.

Dit alles impliceert dat de matrixvorm in blokdiagonaalblokken uiteenvalt. We tonen dit concreet voor de H_2 molecule. Hier geldt voor de toestanden in de gebruikte basis dat $m = 0$ of $m = \pm 1$. De systeemmatrix ziet er dus als volgt uit (waarbij we $[K] + [C] = B$ en $[\epsilon] + [\Sigma(\infty)] = A$ hebben genoteerd)

$$\left(\begin{array}{ccc|ccccc} A_{m=0} & 0 & 0 & U_{m=0}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_{m=-1} & 0 & 0 & U_{m=-1}^\dagger & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_{m=1} & 0 & 0 & U_{m=1}^\dagger & 0 & 0 \\ \hline U_{m=0} & 0 & 0 & B_{m=0} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & U_{m=-1} & 0 & 0 & B_{m=-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & U_{m=1} & 0 & 0 & B_{m=1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{m=-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{m=2} \end{array} \right). \quad (3.58)$$

Merk op dat er in de $([K] + [C])$ -matrix wel degelijk een gedeelte bij $m = \pm 2$ hoort. De $2p1h$ indices kunnen namelijk sommeren tot $m = \pm 2$ -toestanden. Nochtans is er geen bijdrage tot de spectrale functie van dit gedeelte. Dit komt omdat de koppelvectoren bij dit deel steeds 0 zijn (een sp toestand heeft $m = -1, 0, 1$ en kan dus niet gelijk zijn aan $m = \pm 2$), wat inhoudt dat de eigenvectoren enkel componenten hebben buiten de $1p1h$ bijdrage en dus geen bijdrage tot de Greense functie en de spectrale functie leveren.

We kunnen nu in de blokmatrix de blokken herschikken en zo de volledige scheiding van de verschillende symmetrieën duidelijk maken.

$$\begin{pmatrix} A_{m=0} & U_{m=0}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ U_{m=0} & B_{m=0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_{m=-1} & U_{m=-1}^\dagger & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & U_{m=-1} & B_{m=-1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{m=1} & U_{m=1}^\dagger & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & U_{m=1} & B_{m=1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{m=-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{m=2} \end{pmatrix}. \quad (3.59)$$

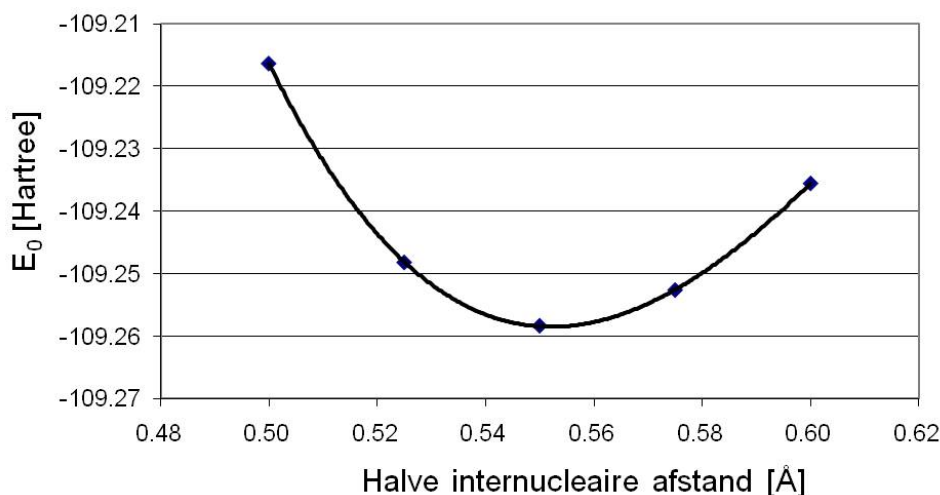
We kunnen met andere woorden de diagonalisatie van deze matrix uitvoeren per deelmatrix (per symmetrie) en dan de eigenwaarden (polen van de Greense functie) aanduiden met het m -kwantumgetal. We merken ook nog op dat de matrices voor $+m$ en $-m$ volledig dezelfde zijn en dus tot dezelfde eigenwaarden zullen leiden. Dus we kunnen ons dus ook beperken tot slechts één van deze twee kwantumgetallen. Van de eigenvectoren die we aldus bekomen, behouden we enkel het gedeelte dat in het $1p1h$ gebied ligt. Uit het voorbeeld van H_2 zien we dan duidelijk dat de eigenwaarden corresponderend met de $m = \pm 2$ blokken inderdaad eigenvectoren zullen hebben die niet in het $1p1h$ gebied vallen.

We merken tenslotte nog op dat we in deze sectie enkel het *orbitaal* impulsmoment hebben beschouwd. Een analoge redenering kan opgebouwd worden voor de spinprojectie en leidt tot een verdere blokdiagonalisatie van de systeemmatrix.

3.6 Evenwichtsgeometrie van de moleculen

Ons doel is het bestuderen van moleculen rond hun evenwichtsgeometrie. We moeten dus vooreerst deze configuratie vinden. Omdat we met eenvoudige diatomaire moleculen werken is er slechts één vrijheidsgraad: de internucleaire afstand. We variëren manueel deze afstand tussen de twee atomen en voeren per geometrie een HF en FTDA berekening uit. Als startpunt nemen we een cc-pVDZ basisset (zoals in hoofdstuk 1 reeds vermeld). Voor de HF-berekening gebruiken we het pakket Gaussian03 [15]. Deze methode transformeert de basisfuncties uit de cc-pVDZ set tot lineaire combinaties die de juiste symmetrie hebben en de energie minimaliseren. Tenslotte gebruiken we deze output als input voor de finale FTDA-

berekening. De evenwichtsgeometrie wordt dan bepaald op FTDA-niveau. Deze procedure herhalen we voor elk van de elf moleculen. Het evenwicht is bepaald door de minimale totale grondtoestandsenergie. Deze is de som van twee bijdragen die apart bepaald worden (als gevolg van de Born-Oppenheimer benadering). De eerste bijdrage is de elektronische energie. Wanneer men enkel deze energie beschouwt, vertoont deze een stijgend verloop in functie van de internucleaire afstand. De tweede bijdrage is de nucleaire repulsie-energie. Deze heeft (uiteraard) een dalend verloop in functie van de internucleaire afstand. Men verwacht dan inderdaad ergens een extremum voor de afstand. Het is in dit extremum (minimum hier) dat de totale energie minimaal is en de evenwichtsgeometrie van de molecule bereikt is. Dit verloop is bijvoorbeeld voor N_2 weergegeven in figuur 3.6.



Figuur 3.6: Totale FTDA-grondtoestandsenergie als functie van de halve bindingsafstand voor de N_2 -molecule. De uitgevoerde derdegraadsfit is $y = -55.11x^3 + 103.93x^2 - 64.367x - 96.127$.

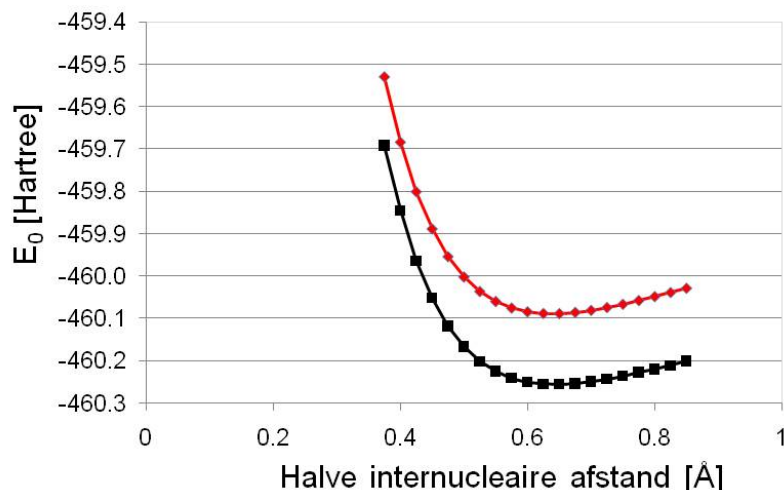
Op basis van de resulterende figuur fitten we een derdegraadskromme en berekenen we nog een laatste keer de grondtoestandsenergie bij het minimum van deze derdegraadskromme. Zoals de figuur toont, is een derdegraadskromme inderdaad in staat om de energiecure op een gepaste manier te volgen (de fit is goed). De gevonden evenwichtsgeometrie kan vergeleken worden met het experiment en levert een indicatie op de nauwkeurigheid van de gekozen FTDA benadering. In tabel (3.1) staan de experimentele evenwichtsafstanden en de FTDA-afstanden (allen in Ångström uitgedrukt). Ook wordt de procentuele afwijking vermeld (een positieve afwijking betekent dat de FTDA-afstand groter is dan de experimentele afstand en een negatieve afwijking betekent het tegengestelde). We merken op dat alle resultaten tot maximaal 4.12 procent afwijken van het experiment en FTDA dus wel degelijk (althans voor de geometrie) een goede benadering levert.⁵

⁵Alle experimentele resultaten in deze thesis zijn overgenomen uit [16].

Afstand[Å]	H ₂	LiH	Li ₂	CO	N ₂	HF	F ₂	LiF	HCl	Cl ₂	NaCl
Exp	0.74	1.60	2.67	1.13	1.10	0.92	1.41	1.56	1.28	1.99	2.36
HF	0.75	1.62	2.81	1.11	1.08	0.90	1.35	1.58	1.28	2.01	2.40
FTDA	0.76	1.61	2.75	1.13	1.10	0.92	1.41	1.59	1.29	2.07	2.44
% deviatie	2.56	0.94	2.69	0.09	0.58	-0.11	0.14	1.28	1.02	4.12	3.35

Tabel 3.1: Vergelijking experimentele evenwichtsgeometrie, HF evenwichtsgeometrie en FTDA evenwichtsgeometrie. De procentuele afwijkingen van de FTDA-resultaten ten opzichte van de experimentele resultaten zijn ook weergegeven.

We kunnen ook het energieverval tussen Hartree-Fock en FTDA eens bekijken. Dit is weergegeven in figuur 3.7 voor HCl.



Figuur 3.7: Hartree-Fock energie (rood) versus FTDA energie (zwart) voor HCl.

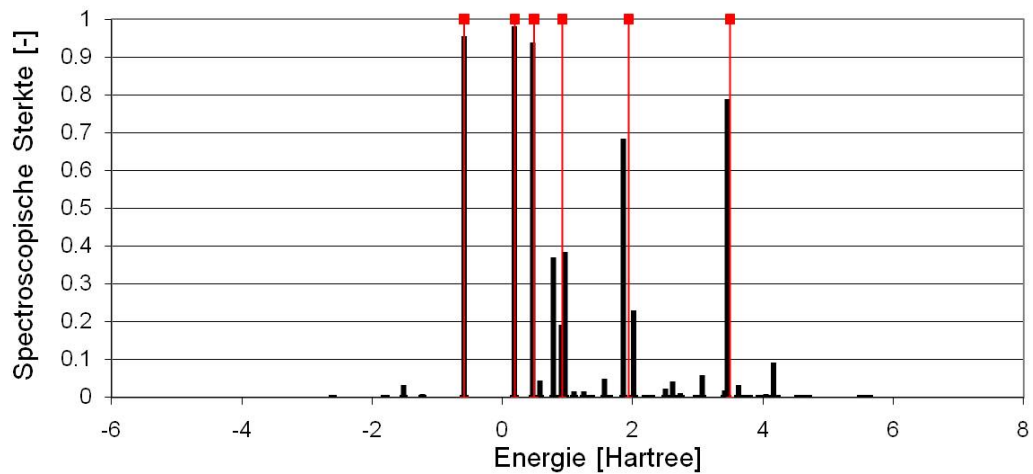
We merken op dat de FTDA-energie steeds lager ligt dan de HF-energie. Dit hoort inderdaad zo, aangezien FTDA een post-Hartree-Fock methode is. De energie verlaagt dus gezien het variationeel karakter van het probleem. De verschillen zijn van de orde 0.2 Hartree. Er treedt ook een klein verschil in evenwichtsafstand op.

3.7 Spectrale functies

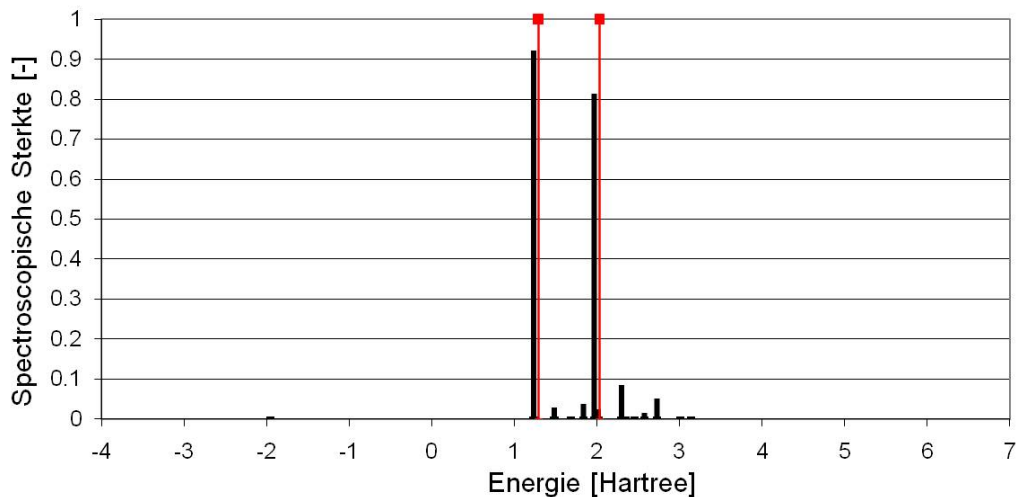
Nu we de evenwichtsconfiguratie van de moleculen hebben gevonden, gaan we bij deze geometrie nu de volledige spectrale functies bepalen op FTDA-niveau. Hiertoe lossen we de zelfconsistente cyclus op waaruit dan de excitatie-energieën en amplitudes kunnen bepaald worden. Dan hebben we alle ingrediënten om de spectrale functie te bepalen. We geven hier uiteraard niet de resultaten van alle elf moleculen. We bespreken enkel H₂ en NaCl als representanten. Alle andere moleculen geven analoge resultaten.

3.7.1 H₂

In figuren 3.8 en 3.9 staan de spectrale functies afgebeeld van de H₂ molecule horende bij $m = 0$ en bij $m = \pm 1$. Bemerkt dus (zoals eerder vermeld) dat er geen bijdrage van $m = \pm 2$ toestanden is in het geval van H₂ (in tegenstelling tot alle andere moleculen die we hier bestudeerden). Merk op dat alle *sp* spectrale functies horende bij $m = 0$ zijn samengenomen.



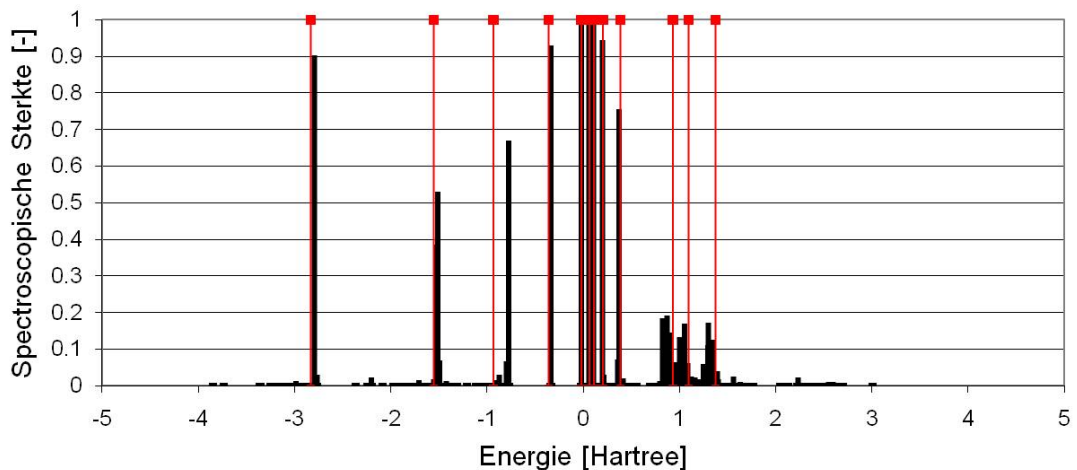
Figuur 3.8: Spectroscopische sterkte in functie van energie bij H₂ voor het geval $m = 0$. In het rood staat de HF spectrale functie afgebeeld. In het zwart staat de FTDA-spectrale functie afgebeeld.



Figuur 3.9: Spectroscopische sterkte in functie van energie bij H₂ voor het geval $m = \pm 1$. In het rood staat de HF spectrale functie afgebeeld. In het zwart staat de FTDA-spectrale functie afgebeeld.

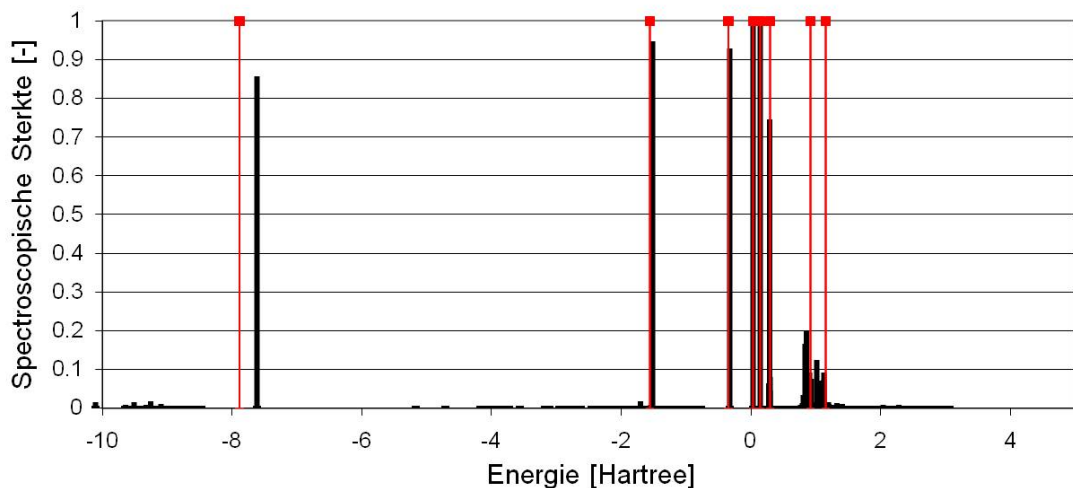
3.7.2 NaCl

In figuur 3.10 staat de spectrale functie horende bij $m = 0$ afgebeeld voor NaCl. Hierbij zijn opnieuw alle eendeeltjes-spectrale functies samengeteld horende bij $m = 0$.

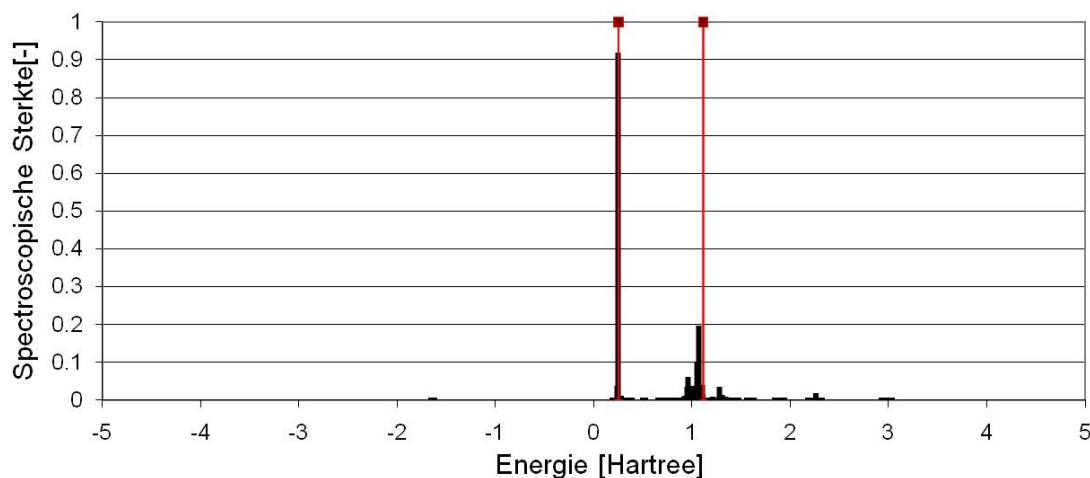


Figuur 3.10: Spectroscopische sterkte in functie van energie bij NaCl voor het geval $m = 0$. In het rood staat de HF spectrale functie afgebeeld. In het zwart staat de FTDA-spectrale functie afgebeeld.

In figuren 3.11 en 3.12 staan tenslotte de spectrale functies horende bij $m = \pm 1$ en $m = \pm 2$ respectievelijk.



Figuur 3.11: Spectroscopische sterkte in functie van energie bij NaCl voor het geval $m = \pm 1$. In het rood staat de HF spectrale functie afgebeeld. In het zwart staat de FTDA-spectrale functie afgebeeld.



Figuur 3.12: Spectroscopische sterkte in functie van energie bij NaCl voor het geval $m = \pm 2$. In het rood staat de HF spectrale functie afgebeeld. In het zwart staat de FTDA-spectrale functie afgebeeld.

3.7.3 Bespreking

Vooreerst een opmerking over het aantal pieken in de FTDA spectrale functie. Het aantal pieken is (in de orde van) het aantal eigenwaarden horende bij de matrix gevormd uit de sp bijdragen, $1p2h$ bijdragen en $2p1h$ bijdragen. Het sp gedeelte heeft hierbij dezelfde dimensie als de basisgrootte of het aantal HF-eigenwaarden. We merken enkele kwalitatieve aspecten op van het overgaan van het niet-interagerend systeem (HF) naar het volledig interagerend systeem (FTDA). Ten eerste zien we duidelijk dat pieken die rond het Fermi-niveau liggen (dat dichtbij 0 Hartree ligt in deze gevallen) nauwelijks gefragmenteerd worden. Dit is inderdaad zoals theoretisch voorspeld in paragraaf 2.8. We merken tevens op dat verder gelegen pieken sterk gefragmenteerd worden. Men kan ook zien dat sommige HF-pieken dicht bij elkaar liggen. De FTDA-pieken worden dus verwacht contributies te krijgen van verschillende HF-pieken. Dit zullen we in een volgend hoofdstuk verder bekijken en zal een complicatie tweebrengen (waar we dan ook een oplossing voor dienen te vinden). Ter controle kan men verifiëren dat de geïntegreerde spectrale functie (dus een sommatie van al de sterktes) in het removaldomein precies gelijk is aan het aantal elektronen van het systeem.⁶ In het additiedomein is dit gelijk aan de grootte van de basisset verminderd met het aantal elektronen. Dus bij overgang van HF naar FTDA is de gesommeerde spectrale functie behouden en de individuele pieken worden uitgespreid over vele kleine piekjes. Merk op dat wanneer we hier vermelden 'aantal elektronen' we steeds bedoelen de helft van het echte aantal aangezien elk orbitaal dubbel bezet is door twee verschillende spin-toestanden. Voor bijvoorbeeld H_2 kan men dan door sommeren van de FTDA-resultaten in het removaldomein zien dat de totale

⁶In feite de helft van het aantal elektronen, aangezien we onderstellen dat iedere orbitaal dubbel bezet is.

sterkte daar 1 is. In het additiedomein bedraagt deze 5 en in totaal bekomt men dan sterkte 6 voor de pieken horende bij $m = 0$. Merk op dat het additie- en removaldomein apart aan de sommatieregels voldoen. Bij $m = \pm 1$ hebben we een totale gesommeerde sterkte van 2. In totaal geeft dit $6+2+2 = 10$ wat precies overeenstemt met de Hartree-Fock totale sterkte. Dit levert een handige snelle controle op de bekomen resultaten.

3.7.4 Deeltje-gatkloof

Een volgend aspect dat we uit de spectrale functie kunnen bekijken is het energieverval tussen de laagste deeltjestoestand en de hoogste gattoestand. In geval van de gefragmenteerde pieken, bepalen we deze door de piek die adiabatisch uit de HF-pieken ontstaan is. (Een piek met grote sterkte die relatief dicht bij de geassocieerde HF-piek ligt). Voor alle testmoleculen geeft dit het volgende resultaat (tabel 3.2) waarbij we opmerken dat deze afstand steeds afneemt ten opzichte van het niet-interagerend systeem.

ph energiekloof [Hartree]	Hartree-Fock	FTDA
H ₂	0.780	0.771
LiH	0.301	0.282
Li ₂	0.186	0.167
CO	0.703	0.633
N ₂	0.777	0.753
HF	0.813	0.752
F ₂	0.757	0.619
LiF	0.459	0.415
HCl	0.617	0.576
Cl ₂	0.466	0.402
NaCl	0.325	0.301

Tabel 3.2: Deeltje-gat energiekloof in Hartree bij de verschillende moleculen voor Hartree-Fock en FTDA.

Enige voorzichtigheid met dergelijke uitspraken is toch geboden, aangezien het additiedomein sterk gevoelig is aan de keuze van de basisset. Deze keuze heeft dan een invloed op de energie van de laagst onbezette orbitaal.

Dichtheidsfunctionaaltheorie

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk willen we een overzicht geven van de belangrijkste principes van dichtheidsfunctionaaltheorie (Density Functional Theory, DFT). Dit vooral omwille van het feit dat de bestudeerde QP-DFT de tekortkomingen van DFT zou kunnen overstijgen. Maar hierover later meer. DFT is gestoeld op het principe dat niet alleen de golf functie maar ook de dichtheid kan dienen als object dat alle informatie over het fysisch systeem bevat [1][4][17][18].

4.2 Dichtheid en dichtheidsmatrices

Omdat de dichtheid een centrale rol speelt, gaan we even in op hoe de dichtheid precies gedefinieerd wordt. Men definieert de eendeeltjesdichtheid in een N -deeltjessysteem als volgt

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (4.1)$$

Als men hier de verwachte waarde van neemt, geeft dit de kans om een elektron (maakt niet uit welk) te detecteren op positie \mathbf{r} . Concreet geldt dan ¹

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi \rangle \quad (4.2)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_n \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (4.3)$$

$$= N \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_n \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (4.4)$$

¹Voor de eenvoud hebben we de spin-afhankelijkheid weggelaten. Er dient in feite ook een som over de spins genomen te worden.

Gezien de operator hier een som over het aantal deeltjes is van een eendeeltjesoperator, kunnen we deze in tweede kwantisatie bekijken²

$$\hat{\rho}_{II}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha\beta} \langle \alpha | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \beta \rangle a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta} = a_{\mathbf{r}}^{\dagger} a_{\mathbf{r}}. \quad (4.5)$$

Hierbij is gewerkt in de coördinatenbasis. De dichtheid heeft ook hier een intuïtief duidelijke werking: hij telt het aantal deeltjes op positie \mathbf{r} . In een eindige basis (waar we in het vervolg in werken), wordt de \mathbf{r} -index (die continu is) vervangen door een discrete index. Men kan ook starten van de dichtheidsoperator $\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi|$. Deze is gerelateerd met de eendeeltjesdichtheid door het spoor te nemen over $N - 1$ deeltjes (en te vermenigvuldigen met een factor N)

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_i | \{N \text{Tr}_{2\dots N} |\psi_0^N\rangle \langle \psi_0^N| \} | \mathbf{r}_j \rangle &= N \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 \dots \int d\mathbf{r}_n \psi^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \psi(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \\ &= \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Dit is dus precies de dichtheidsmatrix. Diagonaalelementen hiervan geven opnieuw de eendeeltjesdichtheid. Tenslotte kan de dichtheidsmatrix ook bepaald worden zoals gedefinieerd in hoofdstuk 2 als

$$N_{\alpha\beta}^- = \langle \psi_0^N | a_{\beta}^{\dagger} a_{\alpha} | \psi_0^N \rangle. \quad (4.7)$$

Deze bevat dus precies de eendeeltjesdichtheden als diagonaalelementen. Voor het formuleren van de Hohenberg-Kohn theorema's zal vooral de eendeeltjesdichtheid $\rho(\mathbf{r})$ belang hebben. In de komende onderdelen werken we in de coördinatenruimte.

4.3 Hohenberg-Kohn theorema's

De formele ontwikkeling van DFT is tot stand gebracht door Hohenberg en Kohn in 1964 [19]. We schrijven de totale moleculaire Hamiltoniaan als volgt³

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}. \quad (4.8)$$

Hierbij is \hat{T} de kinetische energie, \hat{V} de externe potentiaal en \hat{W} de (Coulomb) tweedeeltjesinteractie. Er geldt nu dat voor een N -elektronsysteem de eerste en de laatste term *universeel* zijn, ze zijn onafhankelijk van het concrete Coulomb-systeem dat men beschouwt. Men groepeert deze in de grootheid $\hat{F} = \hat{T} + \hat{W}$.

4.3.1 Hohenberg-Kohn I

Een veeldeeltjessysteem in de grondtoestand kan volledig gekarakteriseerd worden door de eendeeltjesdichtheid. Meer nauwkeurig gezegd bestaat er een één-één relatie tussen volgende grootheden

$$\psi_0 \Leftrightarrow V(\mathbf{r}) \Leftrightarrow \rho_0(\mathbf{r}). \quad (4.9)$$

²Het subscript maakt hier een onderscheid tussen de dichtheid in eerste en in tweede kwantisatie.

³De operatoren worden in tweede kwantisatie gegeven.

Dit theorema kan bewezen worden via een bewijs uit het ongerijmde.

Intuïtieve aanpak

Volgend argument geldt enkel voor een Coulomb-systeem. Als we intuïtief kijken naar een moleculair systeem en ons afvragen of kennis van de dichtheid zou kunnen leiden tot alle observabelen, kan men inzien dat dit inderdaad zo is. Singulariteiten in de dichtheid geven namelijk de locatie \mathbf{R}_k van de atoomkernen aan. De helling van de dichtheid rond dergelijke punten geeft aan wat de lading is van de kern (Z). Dit laatste resultaat staat bekend onder de naam *theorema van Kato* en concreet geldt de volgende formule [17]

$$Z_k = -\frac{a_0}{2\rho(\mathbf{r})} \left. \frac{d\rho(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \right|_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_k} \quad (4.10)$$

waarbij a_0 de Bohrse straal voorstelt. Tenslotte bepaalt men het aantal elektronen door de dichtheid te integreren over de gehele ruimte. Hiermee is volledig de moleculaire Hamiltoniaan gekend en kan het probleem (in principe) opgelost worden.

4.3.2 Hohenberg-Kohn II

De functionaal $\langle \psi\{\rho\} | \hat{T} + \hat{V} + \hat{W} | \psi\{\rho\} \rangle$ bereikt een absoluut minimum op de grondtoestandsdichtheid.

Er geldt dus $\langle \psi\{\rho\} | \hat{H} | \psi\{\rho\} \rangle = E\{\rho\} \geq E_0$. Dit levert een manier om het veeldeeltjessysteem op te lossen: minimaliseer de vorige functionaal waarbij men alle dichtheden afloopt. Hier treedt nu een moeilijk punt op: om de stelling te bewijzen gaat men ervan uit dat de dichtheid (waarover geminimaliseerd wordt) steeds kan geassocieerd worden aan een potentiaal. Zulke dichtheden worden *v-representabel* genoemd. Er zijn echter geen voorwaarden gekend waaraan *v-representabele* grootheden moeten voldoen. De minimalisatie dient dus uitgevoerd te worden binnen de verzameling van de *v-representabele* grootheden.

Men schrijft dan

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} [E\{\rho\}] - \mu \left(\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right) = 0. \quad (4.11)$$

Dit leidt dan rechtstreeks tot

$$\frac{\delta E\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta\rho} = \frac{\delta F_{HK}\{\rho\}}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu \quad (4.12)$$

waarbij we de universele functionaal in deze Hohenberg-Kohn formulering als $F_{HK}\{\rho\}$ hebben genoteerd. De laatste grootheid μ doet hier dienst als chemische potentiaal en ontstaat als Lagrange-multiplicator om deeltjesaantal op te leggen. Dit theorema is feitelijk een vertolking van het variationeel principe toegepast op een beschrijving met de dichtheid.

4.3.3 Levy-Lieb constrained search

Er bestaat een omweg rond het probleem van v -representabele grootheden. Hierbij wordt het tweede Hohenberg-Kohn theorema vervangen door volgende redenering. We vertrekken van het variationeel principe gekend uit de traditionele formulering van de kwantummechanica via de golffunctie

$$E_0 = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{F} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (4.13)$$

Nu splitst men de minimalisatie op in twee delen. Eerst minimaliseert men voor alle golffuncties aanleiding gevend tot een vaste dichtheid. Vervolgens minimaliseert men dan over de dichtheden. De eerste stap vertelt ons echter dat de dichtheden waarover geminimaliseerd wordt, *moeten* gevormd kunnen worden uit een antisymmetrische golffunctie. Zulke dichtheden worden *n-representabel* genoemd en hiervoor zijn de beperkingen wel gekend. We hebben dus

$$E_0 = \min_{\rho} \left[\min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{F} + \hat{V} | \psi \rangle \right] \quad (4.14)$$

$$= \min_{\rho} \left[\min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \right]. \quad (4.15)$$

Men herdefinieert nu de universele functionaal als volgt

$$F\{\rho\} = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle. \quad (4.16)$$

Hierdoor is de volledige minimalisatie herschreven als

$$E_0 = \min_{\rho} \left[F\{\rho\} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \right]. \quad (4.17)$$

Dit is precies dezelfde vorm als de minimalisatie-procedure bij HK-II. Nu geldt echter dat de minimalisatie gebeurt over n -representabele grootheden. De voorwaarden die aan dergelijke dichtheden gekoppeld zijn, zijn de volgende

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad , \quad \rho(\mathbf{r}) > 0 \quad \text{en} \quad \int d\mathbf{r} \left| \nabla \rho(\mathbf{r})^{1/2} \right|^2 < \infty. \quad (4.18)$$

Hoewel deze theorema's zeer belangrijk zijn op theoretisch vlak, zeggen ze niets over het juiste verband tussen de golffunctie en de dichtheid. Dus in de praktijk moet men een stap verder gaan.

4.3.4 Verband tussen n -representabiliteit en Slaterdeterminanten

Het is nu belangrijk te vermelden dat een dichtheid die aan bovenstaande voorwaarden (4.18) voldoet, steeds kan gegenereerd worden door een Slaterdeterminant (geantisymmetriseerde productgolffunctie)[20][21]. We gaan dit eerst bewijzen in een ééndimensionaal systeem en veralgemenen dan naar een driedimensionaal systeem. We volgen de behandeling uit [22] en

[20].

We merken eerst nog op dat voor een Slaterdeterminant met orbitalen ϕ_k met $k = 1 \dots N$ geldt

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(\mathbf{r})|^2. \quad (4.19)$$

Eén dimensie

In een ééndimensionaal systeem, kan dit eenvoudig worden aangetoond als volgt: neem de dichtheid $\rho(x)$. Construeer de functie $f'(x) = \frac{2\pi}{N}\rho(x)$. De functie $f(x)$ zelf wordt dan bepaald door

$$f(x) = \frac{2\pi}{N} \int_{-\infty}^x dx' \rho(x') \quad (4.20)$$

en is een monotoon stijgende functie. De ondergrens is gelijk aan $-\infty$ gekozen, zodat geldt

$$f(-\infty) = 0 \quad , \quad f(+\infty) = 2\pi. \quad (4.21)$$

Dan zijn de orbitalen $\phi_k(x) = \sqrt{\frac{\rho(x)}{N}} \exp(ikf(x))$ met $k = 1 \dots N$ een geschikte set die de dichtheid $\rho(x)$ genereren. Inderdaad

$$\sum_{k=1}^N |\phi_k(x)|^2 = \rho(x) \sum_{k=1}^N \frac{1}{N} = \rho(x). \quad (4.22)$$

De orbitalen vormen ook een orthonormale set aangezien

$$\int \phi_k(x) \phi_{k'}^*(x) dx = \frac{1}{N} \int \rho(x) \exp [i(k - k')f(x)] dx \quad (4.23)$$

$$= \frac{1}{N} \int \frac{N}{2\pi} f'(x) \exp [i(k - k')f(x)] dx \quad (4.24)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp [i(k - k')f] df \quad (4.25)$$

$$= \delta_{kk'} \quad (4.26)$$

waarbij op de derde lijn de randwaarden van de functie $f(x)$ (4.21) gebruikt zijn.

Drie dimensies

We veralgemenen dit nu naar drie dimensies.

Gegeven een dichtheid $\rho(\mathbf{r})$. Er bestaan dan N orthonormale orbitalen met volgende eigenschap

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(\mathbf{r})|^2. \quad (4.27)$$

Bewijs. Construeer eerst een 'gereduceerde' dichtheid $\bar{\rho}(x)$ gegeven door⁴

$$\bar{\rho}(x) = \int dydz \rho(\mathbf{r}). \quad (4.28)$$

Definieer nu opnieuw een fasefunctie f als volgt⁵

$$f'(x) = \frac{2\pi}{N} \bar{\rho}(x). \quad (4.29)$$

We construeren dan opnieuw N functies $\phi_k(\mathbf{r})$ gegeven door

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\rho(\mathbf{r})}{N}} \exp(ikf(x)). \quad (4.30)$$

Er volgt nu direct dat deze functies de dichtheid genereren

$$\sum_{k=1}^N |\phi_k(\mathbf{r})|^2 = \rho(\mathbf{r}) \quad (4.31)$$

en dat deze een orthonormale set vormen

$$\int \phi_k(\mathbf{r}) \phi_{k'}^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \int \rho(\mathbf{r}) \exp [i(k - k')f(x)] d\mathbf{r} \quad (4.32)$$

$$= \frac{1}{N} \int \exp [i(k - k')f(x)] dx \left[\int \int dydz \rho(\mathbf{r}) \right] \quad (4.33)$$

$$= \frac{1}{N} \int \exp [i(k - k')f(x)] \bar{\rho}(x) dx \quad (4.34)$$

$$= \frac{1}{N} \int \frac{N}{2\pi} f'(x) \exp [i(k - k')f(x)] dx \quad (4.35)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp [i(k - k')f] df \quad (4.36)$$

$$= \delta_{kk'}. \quad (4.37)$$

Hierbij zijn opnieuw analoge eigenschappen gebruikt als bij het bewijs in één dimensie. \square

4.3.5 Uitbreiding tot niet-lokale potentialen

Men toont aan dat voor niet-lokale potentialen kennis van de eendeeltjesdichtheid onvoldoende is om het systeem vast te leggen. In dit geval dient men de gehele dichtheidsmatrix $[N^-]$ voor te schrijven.

⁴Er is hier arbitrair gekozen om x een speciale rol te geven.

⁵De integratieconstante wordt opnieuw dezelfde gekozen.

4.4 Kohn-Sham vergelijkingen

Veronderstel nu dat we naast het interagerend systeem ook een niet-interagerend systeem invoeren met een potentiaal $v_{eff}(\mathbf{r})$ die zodanig gekozen is dat de dichtheid van dit laatste systeem precies overeenstemt met de dichtheid van het interagerend systeem. Deze gedachtegang leidt tot de formulering van de Kohn-Sham vergelijkingen. Wegens HK-I kan men met de resulterende grondtoestandsgolffunctie van het niet-interagerend systeem steeds een potentiaal vinden die deze genereert. Dus hiermee is de existentie aangetoond. Dus resumerend: met een gegeven dichtheid kan men steeds een niet-interagerende Hamiltoniaan construeren die deze dichtheid genereert.

Onderstel nu dat de dichtheid beschreven wordt door een stel van N eendeeltjesorbitalen ϕ_i zodat geldt

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4.38)$$

Beschouw dan nu de energiefunctiaal

$$E\{\rho\} = T\{\rho\} + W\{\rho\} + V\{\rho\}. \quad (4.39)$$

We herschrijven deze nu in functie van de eendeeltjesorbitalen als volgt

$$E\{\rho\} = T_s\{\rho\} + J\{\rho\} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \underbrace{(T\{\rho\} - T_s\{\rho\} + W\{\rho\} - J\{\rho\})}_{E_{xc}\{\rho\}}. \quad (4.40)$$

We hebben hierbij de niet-interagerende kinetische energie-functiaal als $T_s\{\rho\}$ genoteerd. Deze is gegeven door volgende uitdrukking

$$T_s\{\rho\} = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}). \quad (4.41)$$

De term $J\{\rho\}$ stelt hierbij de Hartree-bijdrage tot de energie voor gegeven door

$$J\{\rho\} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (4.42)$$

De laatste term in (4.40) wordt de *uitwisselings-correlatie* energie genoemd. Deze energiebijdrage is uiteraard ongekend en deze moet (gedeeltelijk fenomenologisch) bepaald worden.

Wegens HK-II wordt deze energie extremaal (minimaal) voor de grondtoestandsdichtheid. Er is echter nog een restrictie aan de vrijheid van de eendeeltjesorbitalen, ze moeten namelijk genormeerd zijn op één. Past men dan nu het variationeel principe toe op de eendeeltjesorbitalen, dan heeft men

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} \left[E\{\rho\} - \sum_j \epsilon_j \left\{ \int d\mathbf{r} \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) - 1 \right\} \right] = 0 \quad , \quad i = 1 \dots N. \quad (4.43)$$

Hierbij is direct een unitaire transformatie gebeurd (zoals bij de variationele afleiding van de Hartree-Fock vergelijkingen). Functioneel afleiden van de energiefunctonaal levert dan direct

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\phi_i(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \quad (4.44)$$

Bemerk dat de Hartree-term een factor twee is toegenomen wegens functioneel afleiden van een kwadratische term. De laatste term in deze vergelijking is de *uitwisselings-correlatie* potentiaal en is gedefinieerd als

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}\{\rho\}}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \quad (4.45)$$

Men kan nu vergelijking (4.44) zien als een set eendeeltjesvergelijkingen waarin de golffunctie van een deeltje bepaald wordt door het oplossen van een Schrödingervergelijking in een *effectieve* potentiaal

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4.46)$$

waarbij

$$v_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (4.47)$$

de zogenaamde *Hartree-potentiaal* voorstelt.

We eindigen dus met volgende vergelijkingen

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}), \quad (4.48)$$

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (4.49)$$

Deze set eendeeltjesvergelijkingen worden de *Kohn-Sham vergelijkingen* genoemd. Ze vragen (net zoals de Hartree-Fock vergelijkingen) een zelf-consistente oplossingsmethode. Deze vergelijkingen staan geformuleerd in de coördinatenruimte. Voor verder gebruik, vermelden we ze nog in een discrete ruimte in matrixgedaante (met voor de hand liggende notaties)

$$([T] + [V] + [V_H] + [V_{xc}])\phi = \epsilon\phi. \quad (4.50)$$

De grondtoestandsenergie wordt gegeven door volgende uitdrukkingen

$$E_0 = T_s[\rho_0] + \int v(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho_0] \quad (4.51)$$

$$= \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho_0] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.52)$$

De tweede uitdrukking wordt hierbij verkregen door de Kohn-Sham vergelijkingen toe te passen. We introduceren nu nog de uitwisselings-correlatie-energiedichtheid $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ via

$$E_{xc} = \int d\mathbf{r}\epsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}). \quad (4.53)$$

Als we opnieuw gebruik maken van een matrixnotatie (die opnieuw verderop nuttig zal blijken), krijgen we

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \text{Tr}([V_H][N^-]) + E_{xc}[\rho_0] - \text{Tr}([V_{xc}][N^-]) \quad (4.54)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \frac{1}{2} \text{Tr}([H_0][N^-]) + E_{xc}[\rho_0] - \frac{1}{2} \text{Tr}([V_{xc}][N^-]) \quad (4.55)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \frac{1}{2} \text{Tr}([H_0][N^-]) + \text{Tr}([\epsilon_{xc}][N^-]) - \frac{1}{2} \text{Tr}([V_{xc}][N^-]). \quad (4.56)$$

We zullen in het hoofdstuk over QP-DFT deze uitdrukking kunnen terugvinden in een geschikte limiet.

Deel II

Quasideeltjestheorie en
toepassingen

QP-DFT

5.1 Inleiding

In dit hoofdstuk gaan we de fundamenteën van de quasideeltjestheorie beschrijven. We starten met quasideeltjes in te voeren via het propagatorformalisme. Dit zal dan leiden tot de quasideeltjesvergelijkingen. Deze overkoepelen Hartree-Fock en Kohn-Sham benaderingen zoals we verderop zullen ontdekken. Ook zal kort worden ingegaan op de oplossing van deze vergelijkingen via iteratieve procedures.

5.2 Quasideeltjes

5.2.1 Fysische motivatie

We starten met quasideeltjes op fysische gronden in te voeren [23]. Men kan een quasideeltjes zien als de compositie van een deeltje en een omringende mantel van andere deeltjes. Deze laatste worden door interacties gebonden aan (of afgestoten van) het eerste deeltje. Het geheel (deeltje en omringende mantel) gedraagt zich dan nog steeds als een deeltje, dat echter andere eigenschappen zal hebben als het originele deeltje. Een eerste voorbeeld van een quasideeltje is een quasi-ion in een klassieke vloeistof. Door elektrostatische interacties zal een ion een mantel van ionen (met tegengestelde lading) rond zich hebben. Dit geheel gedraagt zich dan als een aparte entiteit. Andere voorbeelden zijn quasi-elektronen in een elektronengas. Hierbij worden naburige elektronen afgestoten door een ingebracht elektron. Dit leidt tot de bepaling van een quasi-elektron als een elektron omringd door een leegte van elektronen. Een laatste voorbeeld dat we vermelden is een elektron in een metaal. De interacties met de roosterionen resulteren in een effectieve massa van het elektron

$$\epsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_{eff}^*}. \quad (5.1)$$

Uit deze voorbeelden kunnen we enkele eigenschappen van quasideeltjes halen. Ten eerste zijn de eigenschappen verschillend van een deeltje: het quasideeltje wordt gekarakteriseerd door een *effectieve massa*. Ook vertoont het quasideeltje interacties met andere quasideeltjes die kunnen aanleiding geven tot de vernietiging van het originele quasideeltje. Het wordt dus gekarakteriseerd door een *eindige levensduur*. De omringende mantel levert een energiebijdrage tot het quasideeltje. Men kan dan de *zelfenergie* van het deeltje bepalen als

$$\epsilon_{zelf} = \epsilon_{QP} - \epsilon_{naakt}. \quad (5.2)$$

Deze zelfenergie ontstaat dus als gevolg van de interactie van het systeem met het deeltje. Het naakte deeltje wordt aangekleed tot het quasideeltje. We moeten ook opletten bij het sommeren van de eigenschappen over alle quasideeltjes: de omringende wolken van verschillende quasideeltjes overlappen namelijk en dit geeft aanleiding tot dubbele tellingen. Het systeem kan met andere woorden niet gezien worden als de samenstelling van een aantal quasideeltjes. Omwille van deze beperking is het aangewezen slechts enkele quasideeltjes op een bepaald tijdstip te bestuderen (weinig in vergelijking met het totaal aantal deeltjes). Men omzeilt dit probleem door in een systeem één deeltje toe te voegen en vervolgens te bestuderen hoe dit deeltje zal interageren in het systeem en zich zal gedragen als een quasideeltje. In de veeldeeltjestheorie worden quasideeltjes dan gedefinieerd als de elementaire excitaties in een veeldeeltjessysteem. Nu we de fysische noodzaak van quasideeltjes duidelijk hebben gemaakt, gaan we nu formeler te werk.

5.2.2 Quasideeltjes via het propagatorformalisme

Landau-Migdal quasideeltjes

We kunnen quasideeltjes invoeren via het Landau-Migdal beeld [24][25][26]. Bij aandraaien van de interactie van het systeem (dus overgang van \hat{H}_0 tot $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$) zullen de eendeeltjesenergieën adiabatisch overgaan in wat we de quasideeltjes gaan noemen. Deze zijn een overblijfsel van het eendeeltjessysteem. Deze quasideeltjestoestanden zullen kunnen worden geïdentificeerd met de excitatie-energieën in het interagerend systeem. Zo zien we direct vanwaar de benaming quasideeltjes komt: het zijn geen echte deeltjes (hiervoor is het onafhankelijk deeltjesmodel nodig) maar ze leunen hier wel dichtbij.

Propagatorformulering

We kunnen de quasideeltjes direct bestuderen in het propagatorformalisme [5]. Hiertoe bestuderen we eerst de structuur van de zelfenergie. In het algemeen is deze een complexe grootte. We onderstellen nu dat de zelfenergie een discrete poolstructuur heeft (dus een som van enkelvoudige pooltermen). Dit is voor een realistisch eindig Fermi-systeem niet het

geval. Maar omdat we in de praktijk steeds in een *eindige* basis werken, zullen de integralen over continue toestanden steeds herleid worden tot sommen waardoor de discrete poolstructuur opnieuw tevoorschijn komt. Deze onderstelling zal verstrekkende gevolgen hebben, maar hierover verder meer.

Diagonale benadering

Om de concepten te illustreren, maken we een diagonale benadering van de zelfenergie. We onderstellen dat de zelfenergie diagonaal is in de Hartree-Fock basis. Dit vereenvoudigt de Dyson-vergelijking tot een simpele algebraïsche vergelijking die we rechtstreeks kunnen oplossen. We onderstellen ook dat we eerst zijn overgegaan tot de *sp* basis van de Hartree-Fock toestanden (steeds mogelijk). De Dyson-vergelijking luidt nu

$$G(\alpha; E) = G^{HF}(\alpha; E) + G(\alpha; E)\Sigma(\alpha; E)G^{HF}(\alpha; E) \quad (5.3)$$

met de eenvoudige oplossing

$$G(\alpha; E) = \frac{1}{\frac{1}{G^{HF}(\alpha; E)} - \Sigma(\alpha; E)} = \frac{1}{E - \epsilon_\alpha - \Sigma(\alpha; E)} \quad (5.4)$$

waarbij we de inverse van de HF-propagator hebben gebruikt. De discrete polen van de propagator (dus de excitatie-energieën van het systeem) worden dan bepaald uit volgende niet-lineaire vergelijking

$$E_n = \epsilon_\alpha + \Sigma(\alpha; E_n). \quad (5.5)$$

Hierbij heeft de zelfenergie nog steeds een imaginaire bijdrage. Uit de identiteiten van Sokhotsky-Plemelj zien we opnieuw dat het imaginair gedeelte Diracpieken inhoudt op de polen van de zelfenergie. Maar we hebben in hoofdstuk 2 de uitspraak gedaan dat de polen van de zelfenergie *niet* samenvallen met de polen van de propagator (dus de oplossingen E_n van vergelijking (5.5)). Dus het imaginair gedeelte van de zelfenergie is steeds nul bij de oplossingen E_n . De oplossingen zijn dus reëel!

De Greense functie wordt dan een som van discrete enkelvoudige reële polen. De spectrale functie wordt hierdoor een reeks Dirac-pieken.

Onderstel nu dat de zelfenergie ook een continu deel bevat. De hele redenering kan hernomen worden en leidt tot de conclusie dat de polen van de Greense functie nu complex worden. De zelfenergie heeft nu een niet-triviaal imaginair stuk. Het is dus handig dit in twee delen te splitsen: $\Sigma(\alpha; E) = \Re\Sigma(\alpha; E) + i\Im\Sigma(\alpha; E)$. Het imaginair deel bevat nu een reeks Diracpieken, maar ook een niet-triviaal deel dat ontstaat uit het continue deel. De spectrale functie wordt nu gegeven door

$$S(\alpha; E) = \frac{1}{\pi} |\Im G(\alpha; E)| = \frac{\frac{1}{\pi} |\Im\Sigma(\alpha; E)|}{(E - \epsilon_\alpha - \Re\Sigma(\alpha; E))^2 + (\Im\Sigma(\alpha; E))^2}. \quad (5.6)$$

De spectrale functie wordt nu een continue functie van de energie E . Deze zal een piek hebben bij bepaalde waarden en rond deze energieën een bepaalde distributie vertonen. We noteren het maximum van de spectrale functie als $E_{QP}(\alpha)$. Dus bij een vaste α kunnen we de locatie van het maximum van de spectrale functie identificeren met de energie van het quasideeltje. Let wel dat voor kwantumgetallen α verder van het Fermi-niveau de quasideeltjes niet meer zonder problemen kunnen bepaald worden. Er kunnen meerdere extrema optreden bijvoorbeeld. De identificatie van quasideeltjes is daar dus niet meer vanzelfsprekend.

We kunnen de hierboven gevonden betrekking verder uitwerken en uiteindelijk, na afsplitsing van een traag variërend gedeelte, komen tot een Breit-Wigner distributie van de quasideeltjes spectrale functie rondom de quasideeltjesenergie.

De Greense propagator die hiermee overeenkomt is de quasideeltjespropagator en bevat gereduceerde sterktes en complexwaardige polen.

We maken nu (hierdoor geïnspireerd) volgende ansatz voor de quasideeltjespropagator

$$G_Q(\alpha, \beta; E) = \sum_{j=1}^N \frac{Z_{Qj,\alpha} Z_{Qj,\beta}^*}{E - \epsilon_{Qj} - iw_{Qj}} + \sum_{j=N+1}^{\infty} \frac{Z_{Qj,\alpha} Z_{Qj,\beta}^*}{E - \epsilon_{Qj} + iw_{Qj}} \quad (5.7)$$

waar de Z_{Qj} de quasideeltjesorbitalen vormen. Het getal $w_{Qj} > 0$ is de breedte van de quasideeltjestoestand en ϵ_{Qj} de energie van deze toestand. Merk op dat het gedeelte van de quasideeltjespropagator in het removaldomein een som is van N termen, met N het aantal elektronen in het systeem. De reden hiervoor is opnieuw de adiabatische overgang: het niet-interagerend systeem heeft N removaltoestanden (corresponderend met het verwijderen van telkens één elektron uit het systeem) en deze gaan over in N quasideeltjes-removaltoestanden. Net zoals bij de eendeeltjespropagator bevat deze propagator polen corresponderend met geëxciteerde toestanden van het $(N-1)$ -systeem ($\Im E > 0$) en polen overeenstemmend met geëxciteerde toestanden in het $(N+1)$ -systeem ($\Im E < 0$). Deze quasideeltjesorbitalen vormen dankzij de één-één correspondentie met het niet-interagerend geval een complete basis, die niet noodzakelijk orthonormaal is. De sterktes van de toestanden voldoen aan $Z_{Qj}^\dagger Z_{Qj} \leq 1$ gezien de energie-afhankelijkheid van de zelfenergie in het interagerend systeem.

Wat overblijft van de totale Greense propagator wordt het achtergrondgedeelte genoemd (dat op zich ook een som is van een additie- en een removalgedeelte).

$$[G] = [G_Q] + [G_B]. \quad (5.8)$$

We gaan nu verder met het quasideeltjesgedeelte en bepalen de spectrale functie (in matrix-gedaante)

$$[S_Q(E)] = \frac{1}{\pi} |\Im[G_Q(E)]| = \sum_{j=1}^{\infty} Z_{Qj} Z_{Qj}^\dagger L_{w_{Qj}}(E - \epsilon_{Qj}). \quad (5.9)$$

Hierbij is $L_\Delta(x) = \frac{\Delta/\pi}{x^2 + \Delta^2}$ de Breit-Wigner distributie. Deze is genormeerd op één en heeft als gemiddelde waarde $x = 0$. Gebruik makend van deze twee gegevens over de Breit-Wigner

curve en van de volgende (voor de hand liggende) definities voor de momenten horende bij de quasideeltjes bekomen we (zoals opnieuw intuïtief te verwachten)

$$[N_Q] = \int [S_Q(E)] dE = \sum_{j=1}^{\infty} \mathcal{Z}_{Qj} \mathcal{Z}_{Qj}^{\dagger}, \quad (5.10)$$

$$[M_Q] = \int E[S_Q(E)] dE = \sum_{j=1}^{\infty} \epsilon_{Qj} \mathcal{Z}_{Qj} \mathcal{Z}_{Qj}^{\dagger}. \quad (5.11)$$

De restrictie van de sommen tot $j = 1 \rightarrow N$ en $j = N+1 \rightarrow \infty$ levert dan de quasideeltjesmomenten respectievelijk in het removal- en additiedomein. Belangrijk om op te merken is dat deze twee momenten onafhankelijk zijn van de breedte van de quasideeltjespiek. Hierboven hebben we gezien dat het quasideeltjesconcept verder van het Fermi-niveau niet meer eenduidig is: we hebben dus een zekere vrijheid in de keuze van de quasideeltjes. Nu blijkt dat als we een specifieke keuze maken, dit minder invloed zal uitoefenen op de eerste twee momenten dan verwacht. Dit zal verderop nuttig blijken te zijn, wanneer we werken met enkel deze twee momenten. De concrete opsplitsing is dus voor deze momenten niet zo belangrijk.

5.3 Quasideeltjesvergelijkingen

We trachten nu vergelijkingen op te stellen om de quasideeltjesorbitalen \mathcal{Z}_{Qn} en de quasideeltjesenergieën ϵ_{Qn} te bepalen [5]. Deze zijn gekoppeld aan de quasideeltjesdichtheidsmatrices volgens

$$[N_Q] = \sum_n \mathcal{Z}_{Qn} \mathcal{Z}_{Qn}^{\dagger}, \quad (5.12)$$

$$[M_Q] = \sum_n \epsilon_{Qn} \mathcal{Z}_{Qn} \mathcal{Z}_{Qn}^{\dagger}. \quad (5.13)$$

De vraag die we ons nu stellen is of we, uitgaande van de matrices $[N_Q]$ en $[M_Q]$, de onbekenden \mathcal{Z}_{Qn} en ϵ_{Qn} kunnen bepalen. Dit blijkt inderdaad te kunnen, en de vergelijkingen die we hiervoor dienen op te lossen worden de quasideeltjesvergelijkingen genoemd.¹

De quasideeltjesorbitalen kunnen bepaald worden uit volgend veralgemeend eigenwaardeprobleem

$$M_Q u_j = \lambda_j N_Q u_j \quad (5.14)$$

met de u_j eigenvectoren genormeerd volgens de N_Q -metriek: $u_j^{\dagger} N_Q u_k = \delta_{jk}$ en met $\mathcal{Z}_{Qi} = N_Q u_i$ en $\epsilon_{Qi} = \lambda_i$.

¹In het volgende gedeelte worden opnieuw voor notationale eenvoud de vierkante haken die een matrix aanduiden weggelaten.

Bewijs. N_Q is als dichtheidsmatrix een positief definitie matrix (zonder eigenwaarde 0!), dus er bestaat een unieke positieve vierkantswortel $N_Q^{1/2}$. Stellen we dan $V_j = N_Q^{1/2} u_j$ dan kan het veralgemeend eigenwaardeprobleem herschreven worden als

$$M_Q N_Q^{-1/2} V_j = \lambda_j N_Q^{1/2} V_j \quad (5.15)$$

of

$$N_Q^{-1/2} M_Q N_Q^{-1/2} V_j = \lambda_j V_j. \quad (5.16)$$

De matrix M_Q is hermitisch zodat

$$(N_Q^{-1/2} M_Q N_Q^{-1/2})^\dagger = N_Q^{-1/2 \dagger} M_Q N_Q^{-1/2 \dagger} = N_Q^{-1/2} M_Q N_Q^{-1/2} \quad (5.17)$$

waarbij tevens de hermiticiteit van N_Q is gebruikt.

Dus de matrix $N_Q^{-1/2} M_Q N_Q^{-1/2}$ is ook hermitisch waardoor het veralgemeend eigenwaardeprobleem herleid is tot een hermitisch eigenwaardeprobleem. Er geldt dus dat de V_j -vectoren automatisch een orthonormaal stel vormen: $V_i^\dagger V_j = u_i^\dagger N_Q u_j = \delta_{ij}$, wat de speciale normering van de u_j -vectoren inhoudt. Als eigenvectoren van een hermitische operator vormen de V_j -vectoren een complete basis van de Hilbertruimte, waardoor de resolutie van de identiteit inhoudt dat

$$N_Q = N_Q^{1/2} \sum_n V_n V_n^\dagger N_Q^{1/2} = \sum_n N_Q u_n u_n^\dagger N_Q = \sum_n \mathcal{Z}_{Qn} \mathcal{Z}_{Qn}^\dagger. \quad (5.18)$$

De hermitische matrix $N_Q^{-1/2} M_Q N_Q^{-1/2}$ heeft als spectrale decompositie $\sum_n \lambda_n V_n V_n^\dagger$. Hieruit kunnen we dan M_Q bepalen als

$$M_Q = N_Q^{1/2} \sum_n \lambda_n V_n V_n^\dagger N_Q^{1/2} = \sum_n \epsilon_{Qn} N_Q u_n u_n^\dagger N_Q = \sum_n \epsilon_{Qn} \mathcal{Z}_{Qn} \mathcal{Z}_{Qn}^\dagger. \quad (5.19)$$

Uit deze verbanden zien we dat de oplossing van het veralgemeend eigenwaardenprobleem direct de quasideeltjesorbitalen en de quasideeltjesenergieën levert. \square

De matrices $[N_Q]$ en $[M_Q]$ zijn echter niet gekend. We weten echter wel dat de quasideeltjeachtergrondseparatie gebonden is aan volgende betrekkingen

$$[N_Q] + [N_B] = \mathbf{1} \quad , \quad [M_Q] + [M_B] = [H_0] + [V^{HF}]. \quad (5.20)$$

Als we nu een model vinden om de achtergrondgrootheden uit te drukken als functie van de totale dichtheid $[N^-]$ (dit is in principe mogelijk volgens de Hohenberg-Kohn theorema's), dan hebben we een zelf-consistente methode bepaald om het systeem op te lossen: de dichtheidsmatrix bepaalt de achtergrondgrootheden waardoor het veralgemeend eigenwaardeprobleem bepaald is. Oplossen levert dan de quasideeltjesorbitalen die $[N_Q]$ en uiteindelijk $[N^-]$ bepalen. Dit vervolledigt de zelf-consistente cyclus.

De vergelijking die dus dient opgelost te worden, is

$$([H_0] + [V^{HF}] - [M_B] \{[N^-]\}) u_j = \lambda_j (\mathbf{1} - [N_B] \{[N^-]\}) u_j \quad (5.21)$$

samen met

$$[N^-] = \sum_{j=1}^N \mathcal{Z}_{Q_j} \mathcal{Z}_{Q_j}^\dagger + [N_B^-] \{[N^-]\}. \quad (5.22)$$

Belangrijk om te realiseren is dat de quasideeltjesorbitalen geen orthonormale set vormen. Ze vormen wel een complete set gezien hun adiabatisch karakter.

Deze vergelijking stelt in een eindige basis een matrixvergelijking voor. Ze combineert de eigenschappen van quasideeltjes (die fysisch zeer belangrijk zijn) met de algemene principes van DFT. Als combinatie van deze twee werelden is de methode dus ook in staat de sterke punten van beide te gebruiken om tot een goede beschrijving van moleculen te komen. We noemen dit formalisme QP-DFT.

We bepalen nu nog de grondtoestandsenergie gebruik makend van de Migdal-Galitskii somregel (2.38)

$$E_0^N = \frac{1}{2} \text{Tr} \left([H_0][N_Q^-] + [H_0][N_B^-] + [M_Q^-] + [M_B^-] \right) \quad (5.23)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \mathcal{Z}_{Q_n}^\dagger ([H_0] + \epsilon_{Q_n}) \mathcal{Z}_{Q_n} + \frac{1}{2} \text{Tr} \left([H_0][N_B^-] \{[N^-]\} + [M_B^-] \{[N^-]\} \right). \quad (5.24)$$

We leggen nu de link tussen QP-DFT en de meer gebruikelijke veeldeeltjestechnieken (Hartree-Fock en Kohn-Sham-DFT).

5.4 Verband met HF en KS-DFT

Om de kracht van het QP-DFT formalisme te duiden, tonen we nu aan dat zowel HF als Kohn-Sham-DFT *vervat* zijn in QP-DFT. Een geschikte keuze van het quasideeltjesmodel leidt rechtstreeks tot de Hartree-Fock vergelijkingen en de Kohn-Sham vergelijkingen.

5.4.1 Hartree-Fock

Stelt men simpelweg $[N_B] = [M_B] = 0$, dan vereenvoudigt (5.21) tot de Hartree-Fock vergelijkingen. Er zijn hier dus enkel quasideeltjes (geen achtergrondgrootheden). De dichtheidsmatrix is nu

$$[N^-] = \sum_{j=1}^N \mathcal{Z}_{Q_j} \mathcal{Z}_{Q_j}^\dagger \quad (5.25)$$

en wordt enkel door quasideeltjesorbitalen bepaald. De quasideeltjesorbitalen zijn hier dan automatisch orthonormaal $\mathcal{Z}_{Q_i}^\dagger \mathcal{Z}_{Q_j} = \delta_{ij}$ en de orbitalen worden geïdentificeerd met de

Hartree-Fock orbitalen. De totale energie wordt tenslotte gegeven door

$$E_0^N = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left(Z_{Qj}^\dagger [H_0] Z_{Qj} + \epsilon_{Qj} \right) \quad (5.26)$$

$$= \frac{1}{2} \text{Tr} ([H_0][N^{\cdot, HF}]) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \epsilon_{Qj} \quad (5.27)$$

wat precies overeenstemt met de Hartree-Fock grondtoestandsenergie.

5.4.2 Kohn-Sham DFT

We kiezen opnieuw $[N_B] = 0$. Dit impliceert weerom dat de quasideeltjesorbitalen een ortho-normale set vormen. Om de identificatie verder te maken, splitsen we de Hartree-Fock term op in aparte Hartree (direct) en Fock (exchange) delen. Identificatie van het eigenwaardeprobleem met de KS-vergelijkingen vraagt dan dat $[M_B] = [V_F] - [V_{xc}]$. Om nu verder het additie- en removalgedeelte hieruit te halen, bekijken we de KS-grondtoestandsenergie

$$\begin{aligned} E_0^N &= \sum_{j=1}^N \phi_{KS,j}^\dagger \left([H_0] + \frac{1}{2}[V_H] \right) \phi_{KS,j} + E_{xc} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left(\phi_{KS,j}^\dagger [H_0] \phi_{KS,j} + \epsilon_{KS,j} \right) + E_{xc} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \phi_{KS,j}^\dagger ([V_{xc}] \phi_{KS,j} \end{aligned} \quad (5.28)$$

waar we in de laatste gelijkheid uitdrukten dat de $\phi_{KS,j}$ -orbitalen oplossingen zijn van de KS-vergelijkingen. Nu kunnen we het spoor van $[M_B^-]$ direct aflezen als

$$\text{Tr}([M_B^-]) = \sum_{j=1}^N \phi_{KS,j}^\dagger (2[\epsilon_{xc}] - [V_{xc}]) \phi_{KS,j}. \quad (5.29)$$

Als we dan tenslotte kiezen

$$[M_B^-] = [P] (2[\epsilon_{xc}] - [V_{xc}]) [P], \quad (5.30)$$

$$[M_B^+] = [V_F] - [V_{xc}] - [M_B^-] \quad (5.31)$$

met $[P]$ de projector op bezette quasideeltjesorbitalen

$$[P] = \sum_{j=1}^N \phi_{KS,j} \phi_{KS,j}^\dagger \quad (5.32)$$

dan zien we dat we voldoen aan alle nodige voorwaarden. Deze keuze van de achtergrond-grootheden stemt dus overeen met KS-DFT. Merk op dat de keuze voor $[N_B]$ en $[M_B]$ merkwaardig is: geen achtergrondsterkte maar wel een eerste orde moment! Dit verklaart waarom het niet eenvoudig is een interpretatie aan de individuele Kohn-Sham orbitalen te geven.

Samenvattend kunnen we zeggen dat QP-DFT ruimer is dan zowel HF als KS-DFT en dus potentieel een zeer sterke methode is. Het probleem blijft echter de achtergrondgrootheden modelleren wat een niet-evidente zaak is.

5.5 Behoud van deeltjesaantal

Omdat de oplossing van de quasideeltjesvergelijkingen iteratief gebeurt, wordt de nieuwe dichtheidsmatrix steeds bepaald uit het gebruikte model met de oude dichtheidsmatrix als input. Dit impliceert dat gedurende de iteraties deeltjesaantal niet behouden hoeft te zijn. Concreet geldt volgende formule

$$[N_k^-] = \sum_{j=1}^N \mathcal{Z}_{Qj} \mathcal{Z}_{Qj}^\dagger + [N_B^-] \{[N_{k-1}^-]\}. \quad (5.33)$$

Het spoor van de dichtheidsmatrix moet steeds gelijk zijn aan het deeltjesaantal. Zoals vermeld zal dit zonder ingrijpen niet het geval zijn. Een oplossing hiervoor is het herschalen van de gevonden quasideeltjesorbitalen. Stellen we $\mathcal{Z}_{Qj} \rightarrow a\mathcal{Z}_{Qj}$ met a de schaalfactor, dan eisen we het volgende

$$\text{Tr}([N_k^-]) = N = a^2 \sum_{j=1}^N \mathcal{Z}_{Qj}^\dagger \mathcal{Z}_{Qj} + \text{Tr}([N_B^-] \{[N_{k-1}^-]\}). \quad (5.34)$$

Dit leidt tot de bepaling van a als

$$a = \sqrt{\frac{N - \text{Tr}([N_B^-] \{[N_{k-1}^-]\})}{\sum_{j=1}^N \mathcal{Z}_{Qj}^\dagger \mathcal{Z}_{Qj}}}. \quad (5.35)$$

Tijdens de iteraties dienen we dus de schaalfactor te bepalen en zo de quasideeltjesorbitalen te herschalen.

Merk tenslotte nog op dat er mathematisch geen reden is om aan te nemen dat de quasideeltjesvergelijkingen zullen convergeren naar een oplossing met het opgelegd aantal deeltjes. Ook is het mogelijk (en dit is opgetreden) dat er 'convergentie' optreedt waarbij de orbitalen steeds herschaald worden, maar waarbij de herschaalde orbitalen tijdens de volgende iteratie aanleiding geven tot opnieuw de initiële orbitalen (vóór de eerste herschaling). Dit is dus geen echte oplossing van de vergelijkingen.

We concluderen dat we wensen dat de schaalfactor bij convergentie één wordt aangezien dit overeenstemt met een *fysische* oplossing. Als dit niet zo is, is het mogelijk dat het gekozen model simpelweg niet fysisch is.

Men kan nu tevens de vraag stellen of het nodig is *alle* quasideeltjesorbitalen te herschalen. Om het deeltjesaantal op te leggen is het voldoende de bezette orbitalen te herschalen. Bij convergentie zal $a = 1$ (dat wensen we) en zal het er niet meer toe doen welke orbitalen herschaald werden. De conclusie is dat het voldoende is de bezette orbitalen te herschalen, maar het doet er niet toe of men de onbezette al dan niet mee herschaalt.

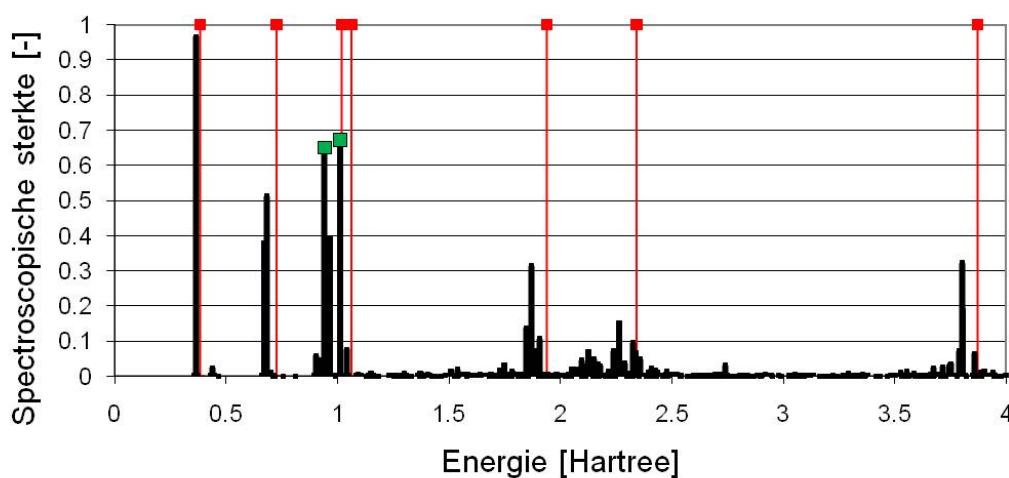
Quasideeltje-achtergrondseparatie

6.1 Inleiding

In dit hoofdstuk gaan we in op de precieze opsplitsing in quasideeltjes en achtergrond. Deze keuze is zeker niet uniek. De FTDA-methode levert als spectrale functie een groot aantal pieken. Hieruit dienen we dan een beperkt aantal quasideeltjestoestanden uit te filteren. We karakteriseren iedere piek door een energiepositie en een sterkte (de breedte van de quasideeltjespiek wordt niet gebruikt want ze is irrelevant voor de eerste twee momenten waarmee de quasideeltjesvergelijkingen werken). Eens we uit de FTDA-resultaten de quasideeltjes en de achtergrond geïdentificeerd hebben, kunnen we proberen hier een model aan op te leggen dat deze resultaten zou kunnen reproduceren. Als dit niet zou lukken, zijn de resultaten uit dit hoofdstuk nog steeds van belang aangezien we dan een methode voor handen hebben om uit een resultaat van FTDA een set quasideeltjestoestanden te destilleren, die dan kan vergeleken worden met de oplossingen van de quasideeltjesvergelijkingen (deze gebruiken dan een model dat *niet* op basis van FTDA-resultaten is opgesteld).

6.2 Complicatie bij quasideeltje-achtergrondseparatie

In [27] is de quasideeltje-achtergrondseparatie doorgevoerd door een diagonale benadering te gebruiken: de Greense functie (en dus de spectrale functie) worden diagonaal ondersteld in de Hartree-Fock toestanden. De verantwoording voor deze benadering is het feit dat voor atomen de excitatie-energieën redelijk verspreid liggen. We testen nu of deze benadering hier ook zou kunnen opgaan. In figuur 6.1 staat de spectrale functie horende bij $m = 0$ van CO in het additiedomein.



Figuur 6.1: Spectrale functie van CO in het additiedomein bij $m = 0$. Rood: Hartree-Fock spectrale functie. Zwart: FTDA-spectrale functie. Groen: twee FTDA-pieken die verder gaan bestudeerd worden.

De twee FTDA-pieken die in het groen staan aangeduid, bekijken we nu nader. In onderstaande tabel staat de amplitude van de HF-pieken (de twee HF-pieken die het dichtst bij deze FTDA-pieken liggen) in de FTDA-piek.¹

		Amplitude HF-piek 1	Amplitude HF-piek 2	
FTDA-piek 1	...	0.975	-0.211	...
FTDA-piek 2	...	0.501	0.864	...

Tabel 6.1: Aandeel HF-pieken in bepaalde FTDA-pieken.

We zien duidelijk dat de tweede FTDA-piek een sterke opmenging krijgt van beide Hartree-Fock pieken. Een diagonale benadering lijkt dan ook hier niet aangewezen. Dus alhoewel de benadering in de meeste gevallen plausibel is, zullen er toch ook situaties zijn waarin ze niet opgaat. Omdat nu de matrices niet meer diagonaal zijn, wordt het probleem mathematisch complexer. Een algemene behandeling van dit probleem wordt gegeven in volgende paragraaf.

6.3 Veralgemeend momentenprobleem

We trachten nu de spectrale functie tot een kleiner aantal pieken te reduceren. Dit houdt vanzelfsprekend een verlies aan informatie in. We hopen hiermee direct tot een natuurlijke opsplitsing in quasideeltjes en achtergrond te komen; in die zin dat een aantal pieken bijna

¹De sterktes van de FTDA-pieken zijn hier op één genormeerd (om de verschillende pieken te kunnen vergelijken).

alle sterkte zullen dragen en de anderen zwak worden. Er zijn natuurlijk oneindig veel manieren om deze reductie uit te voeren. We gebruiken de volgende methode.

Vooreerst kiezen we een domein (additie of removal) en passen de hierna volgende constructie op dit domein toe. Daarna herhalen we de hele procedure voor het andere domein.

We eisen dat de oorspronkelijke spectrale functie en de geconstrueerde gemiddelde spectrale functie dezelfde momenten hebben tot op orde $2k - 1$. Dus gegeven een set energieën en vectoren (E_ν, χ_ν) met $\nu = 1 \dots D$ en de χ vectoren behorend tot een M -dimensionale vectorruimte (met $M \ll D$), is gevraagd een set $(\lambda_n, \mathcal{Z}_n)$ met $n = 1 \dots I$ te vinden zodat

$$\sum_{\nu=1}^D (E_\nu)^s \chi_\nu \chi_\nu^T = \sum_{n=1}^I \lambda_n^s \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T, \quad \forall s = 0 \dots 2k - 1 \quad (6.1)$$

waarbij de \mathcal{Z}_n dus ook in een M -dimensionale vectorruimte leven. De grootheid in het linkerlid, die direct kan berekend worden uit de gegevens, wordt als M_s genoteerd in het vervolg. Merk op dat dit probleem zeer gelijkaardig is aan het opstellen van de quasideeltjesvergelijkingen.

6.3.1 Vrijheidsgraden

We kijken nu eerst wat de parameter I moet zijn, zuiver via een vergelijking van het aantal vrijheidsgraden. De M_s matrices worden bepaald door de originele distributie en zijn symmetrische $M \times M$ matrices die dus $M(M + 1)/2$ vrijheidsgraden bevatten. Als we tot en met orde $2k - 1$ beschouwen, hebben we in totaal dus $2kM(M + 1)/2 = kM(M + 1)$ vrijheidsgraden. De kleinere set bevat I eigenwaarden en IM componenten van eigenvectoren, wat samen $I(M + 1)$ vrijheidsgraden oplevert. Samen komt dit neer op $I = kM$ om exact evenveel voorwaarden op te leggen als er vrijheidsgraden zijn.

6.3.2 Oplossing

Dit algemeen probleem kan opgelost worden door een veralgemeend eigenwaardeprobleem op te lossen. Definiëren we eerst de volgende blokmatrices (ieder blok is een $M \times M$ -matrix)

$$\mathcal{N} = \begin{pmatrix} M_0 & M_1 & M_2 & \dots & M_{k-1} \\ M_1 & M_2 & M_3 & \dots & M_k \\ M_2 & M_3 & M_4 & \dots & M_{k+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{k-1} & M_k & M_{k+1} & \dots & M_{2k-2} \end{pmatrix} \text{ en } \mathcal{M} = \begin{pmatrix} M_1 & M_2 & M_3 & \dots & M_k \\ M_2 & M_3 & M_4 & \dots & M_{k+1} \\ M_3 & M_4 & M_5 & \dots & M_{k+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ M_k & M_{k+1} & M_{k+2} & \dots & M_{2k-1} \end{pmatrix}. \quad (6.2)$$

Beschouw het veralgemeend eigenwaardeprobleem

$$\mathcal{M}x_n = \lambda_n \mathcal{N}x_n \quad (6.3)$$

met de x_n genormeerd als $x_n^T \mathcal{N} x_m = \delta_{nm}$. We definiëren de \mathcal{Z}_n -kolomvectoren als volgt

$$\mathcal{Z}_n = (\mathcal{N} x_n)_1 \quad (6.4)$$

waarbij we dus de totale vector $\mathcal{N} x_n$ (die in de kM -dimensionale vectorruimte leeft) beperken tot zijn eerste blok. We spreken af om blokken te noteren met vetgedrukte indices. De vetgedrukte subscriptnotatie betekent hier dus het eerste blok, dus de eerste M componenten van $\mathcal{N} x_n$. Alzo bepaalt men dus een set eigenwaarden λ_n en een set M -dimensionale vectoren \mathcal{Z}_n waarbij $n = 1 \dots kM$. Deze objecten bepalen nu precies de gezochte gereduceerde spectrale functie.

Bewijs. De \mathcal{N} -matrix is positief definit (dit wordt bewezen in appendix B). Dit laat toe zijn positieve vierkantswortel $\mathcal{N}^{1/2}$ te bepalen. De matrix \mathcal{N} is strikt positief definit, zodat ook de inverse van zijn vierkantswortel $\mathcal{N}^{-1/2}$ een zinvolle betekenis heeft. Vermenigvuldigen we het veralgemeend eigenwaardeprobleem (6.3) links met deze inverse vierkantswortel $\mathcal{N}^{-1/2}$, dan bekomen we

$$\mathcal{N}^{-1/2} \mathcal{M} \mathcal{N}^{-1/2} \mathcal{N}^{1/2} x_n = \lambda_n \mathcal{N}^{1/2} x_n. \quad (6.5)$$

Noteren we $\mathcal{N}^{1/2} x_n$ als y_n , dan hebben we het probleem omgevormd naar een gewoon eigenwaardeprobleem van een hermitische matrix. De eigenvectoren y_n kunnen dus orthonormaal gekozen worden (volgens de standaardmetriek) wat de speciale normering van de x_n inhoudt. Tevens hebben we de spectrale decompositie van de te diagonaliseren matrix. Deze twee relaties leiden tot volgende verbanden

$$\sum_n y_n y_n^T = \mathbf{1}_{kM \times kM}, \quad (6.6)$$

$$\mathcal{N}^{-1/2} \mathcal{M} \mathcal{N}^{-1/2} = \sum_n \lambda_n y_n y_n^T. \quad (6.7)$$

Opnieuw gebruik makend van de definitie van de y_n -vectoren, bekomen we

$$\mathcal{N} = \mathcal{N}^{1/2} \mathcal{N}^{1/2} = \mathcal{N}^{1/2} \sum_n y_n y_n^T \mathcal{N}^{1/2} = \sum_n (\mathcal{N} x_n) (\mathcal{N} x_n)^T, \quad (6.8)$$

$$\mathcal{M} = \mathcal{N}^{1/2} \sum_n \lambda_n y_n y_n^T \mathcal{N}^{1/2} = \sum_n \lambda_n (\mathcal{N} x_n) (\mathcal{N} x_n)^T. \quad (6.9)$$

Wanneer we nu gebruik maken van de specifieke blokconstructie van de \mathcal{N} en \mathcal{M} matrices, kunnen we afleiden dat

$$(\mathcal{M} x_n)_i = (\mathcal{N} x_n)_{i+1} = \lambda_n (\mathcal{N} x_n)_i \quad (6.10)$$

waarbij i een blokindex voorstelt. Herhaaldelijk toepassen levert dan

$$(\mathcal{N} x_n)_i = \lambda_n^{i-1} (\mathcal{N} x_n)_1. \quad (6.11)$$

Er geldt voor de blokken in de \mathcal{N} en \mathcal{M} matrices volgend verband met de M_s -matrices

$$\mathcal{N}_{\mathbf{i},\mathbf{j}} = M_{i+j-2}, \quad (6.12)$$

$$\mathcal{M}_{\mathbf{i},\mathbf{j}} = M_{i+j-1}. \quad (6.13)$$

Beschouwen we dan de diagonaalblokken van de blokmatrices, dan zien we dat \mathcal{N} alle even ordes in s bevat en \mathcal{M} alle oneven ordes. Kieszen we dan i van 0 tot k , dan hebben we

$$\mathcal{N}_{\mathbf{i},\mathbf{i}} = M_{2i-2} \quad \text{en} \quad \mathcal{M}_{\mathbf{i},\mathbf{i}} = M_{2i-1}. \quad (6.14)$$

Hieruit volgt dan finaal

$$M_{2i-2} = \mathcal{N}_{\mathbf{i},\mathbf{i}} = \sum_n (\mathcal{N}x_n)_{\mathbf{i}} (\mathcal{N}x_n)_{\mathbf{i}}^T \quad (6.15)$$

$$= \sum_n \lambda_n^{2i-2} (\mathcal{N}x_n)_{\mathbf{1}} (\mathcal{N}x_n)_{\mathbf{1}}^T = \sum_n \lambda_n^{2i-2} \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T \quad (6.16)$$

en

$$M_{2i-1} = \mathcal{M}_{\mathbf{i},\mathbf{i}} = \sum_n \lambda_n (\mathcal{N}x_n)_{\mathbf{i}} (\mathcal{N}x_n)_{\mathbf{i}}^T \quad (6.17)$$

$$= \sum_n \lambda_n^{2i-1} (\mathcal{N}x_n)_{\mathbf{1}} (\mathcal{N}x_n)_{\mathbf{1}}^T = \sum_n \lambda_n^{2i-1} \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T. \quad (6.18)$$

Hierbij loopt i van 0 tot k , met andere woorden de momenten van orde 0 tot $2k-1$ (de M_s -matrices) worden gelijkgesteld aan de momenten van orde 0 tot $2k-1$ geconstrueerd via het eigenwaardeprobleem. Met andere woorden, als we het eigenwaardeprobleem oplossen, verkrijgen we direct de gezochte set $(\lambda_n, \mathcal{Z}_n)$. \square

Uitbreiding tot negatieve momenten

Men kan ook negatieve momenten opleggen door bijvoorbeeld de tweede blokindex van $\mathcal{N}x_n$ te gebruiken om de \mathcal{Z}_n -vectoren mee te construeren. Dit zorgt ervoor dat alle momenten over twee eenheden worden 'achteruitgeschoven' (hiermee wordt bedoeld dat bijvoorbeeld het derde orde moment een eerste orde moment wordt en een eerste orde moment wordt een -1^e orde moment). Meer algemeen geldt dat de k^e blokindex aanleiding geeft tot een verschuiving van de momenten over $2k$ eenheden naar lagere momenten. Ter illustratie (en anticiperend op de toepassingen verderop) werken we expliciet uit wat er gebeurt als we de 2^e blokindex van $\mathcal{N}x_n$ identificeren als \mathcal{Z}_n -vector. De blokmatrices construeren we nu als volgt

$$\mathcal{N} = \begin{pmatrix} M_{-2} & M_{-1} & \dots & M_{k-3} \\ M_{-1} & M_0 & \dots & M_{k-2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{k-3} & M_{k-2} & \dots & M_{2k-4} \end{pmatrix} \quad \text{en} \quad \mathcal{M} = \begin{pmatrix} M_{-1} & M_0 & \dots & M_{k-2} \\ M_0 & M_1 & \dots & M_{k-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{k-2} & M_{k-1} & \dots & M_{2k-3} \end{pmatrix}. \quad (6.19)$$

met andere woorden, we gebruiken de momenten -2 tot $2k - 3$ (de momenten zijn twee eenheden omlaag geschoven). Gebruik makend van dezelfde iteraties, heeft men volgend verband

$$(\mathcal{N}x_n)_i = \lambda_n^{i-2}(\mathcal{N}x_n)_2. \quad (6.20)$$

Er geldt nu

$$\mathcal{N}_{i,j} = M_{i+j-4}, \quad (6.21)$$

$$\mathcal{M}_{i,j} = M_{i+j-3}. \quad (6.22)$$

Tenslotte bekomt men dan voor $i = 0 \dots k$ volgende verbanden

$$M_{2i-4} = \mathcal{N}_{i,i} = \sum_n (\mathcal{N}x_n)_i (\mathcal{N}x_n)_i^T \quad (6.23)$$

$$= \sum_n \lambda_n^{2i-4} (\mathcal{N}x_n)_2 (\mathcal{N}x_n)_2^T = \sum_n \lambda_n^{2i-4} \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T, \quad (6.24)$$

$$M_{2i-3} = \mathcal{M}_{i,i} = \sum_n \lambda_n (\mathcal{N}x_n)_i (\mathcal{N}x_n)_i^T \quad (6.25)$$

$$= \sum_n \lambda_n^{2i-3} (\mathcal{N}x_n)_2 (\mathcal{N}x_n)_2^T = \sum_n \lambda_n^{2i-3} \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T. \quad (6.26)$$

Met andere woorden, indien we de tweede blokindex van de eigenvector als \mathcal{Z}_n identificeren en we construeren de blokmatrices toepasselijk, dan is het tevens mogelijk negatieve momenten op te leggen.

Opmerking

Het is merkwaardig dat we steeds met twee eenheden moeten schuiven, het is bijvoorbeeld niet vanzelfsprekend om op deze manier de momenten te laten starten bij -1 .

Refereren ten opzichte van het Fermi-niveau

We kunnen de momenten ook opleggen ten opzichte van het Fermi-niveau. Dit houdt volgende substituties in in de vorige uitdrukkingen

$$\sum_{n=1}^I \lambda_n^s \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T \rightarrow \sum_{n=1}^I (\lambda_n - \epsilon_F)^s \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T. \quad (6.27)$$

Een dergelijke vorm zorgt voor meer stabiliteit bij de negatieve momenten (zodat namelijk de pool nooit wordt bereikt). Op positieve momenten heeft dit geen invloed. Onderstel dat we alle positieve momenten van orde 0 tot orde N hebben opgelegd, waarbij we *niet* refereren

naar het Fermi-niveau, dan hebben we voor $0 < P < N$ volgende gelijkheden

$$\sum_{n=1}^I (\lambda_n - \epsilon_F)^P \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T = \dots + A \epsilon_F^q \sum_{n=1}^I (\lambda_n)^{P-q} \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T + \dots \quad (6.28)$$

$$= \dots + A \epsilon_F^q \sum_{\nu=1}^D (E_\nu)^{P-q} \chi_\nu \chi_\nu^T + \dots \quad (6.29)$$

$$= \sum_{\nu=1}^D (E_\nu - \epsilon_F)^P \chi_\nu \chi_\nu^T \quad (6.30)$$

waarbij A een combinatorische factor voorstelt en q een willekeurige macht in het binomium van Newton. Met andere woorden, refereren naar het Fermi-niveau levert voor positieve momenten dezelfde oplossing $(\lambda_n, \mathcal{Z}_n)$ als deze die men verkrijgt als men niet naar het Fermi-niveau refereert .

6.4 Toepassing op de moleculaire systemen

Nu we hebben uiteengezet hoe men in theorie overgaat van de volledige spectrale functie tot een gemiddelde spectrale functie, gaan we dit toepassen op de verschillende moleculen en verschillende keuzes van momenten die we opleggen met elkaar vergelijken. We moeten verder ook nog steeds verduidelijken hoe we nu precies de quasideeltjes gaan identificeren uit de gemiddelde spectrale functie.

6.4.1 Methode A

Algemeenheden

Als eerste (en meest voor de hand liggende) keuze, leggen we de momenten nul tot en met drie op. We dienen dus volgend systeem van matrixvergelijkingen op te lossen naar de 'gemiddelde' spectrale functie gekenmerkt door \mathcal{Z}_n en λ

$$\sum_{\nu=1}^D \chi_\nu \chi_\nu^T = \sum_{n=1}^I \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T, \quad (6.31)$$

$$\sum_{\nu=1}^D (E_\nu) \chi_\nu \chi_\nu^T = \sum_{n=1}^I \lambda_n \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T, \quad (6.32)$$

$$\sum_{\nu=1}^D (E_\nu)^2 \chi_\nu \chi_\nu^T = \sum_{n=1}^I \lambda_n^2 \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T, \quad (6.33)$$

$$\sum_{\nu=1}^D (E_\nu)^3 \chi_\nu \chi_\nu^T = \sum_{n=1}^I \lambda_n^3 \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T. \quad (6.34)$$

Gebruik makend van het algoritme uiteengezet in de vorige sectie, kunnen we dus mathematisch komen tot de gemiddelde spectrale functie. We isoleren nu uit deze spectrale functie de

N sterkste pieken (met N het corresponderend aantal HF-pieken in hetzelfde domein). Deze kiezen we nu als quasideeltjes en de overige pieken worden dan de achtergrondpieken. Gezien we hier alle eigenwaarden van de blokmatrix als excitatie-energieën beschouwen en één blok de dimensie van de basisset heeft (dus ook het totaal aantal HF pieken), eindigen we met het dubbele van het totaal aantal HF-pieken. Hiervan kiezen we er een even groot aantal uit als het aantal HF-pieken in het beschouwde domein. Bij al deze beschouwingen dienen we steeds bij een vast m -kwantumgetal te werken.

Een voorbeeldje maakt dit duidelijk.

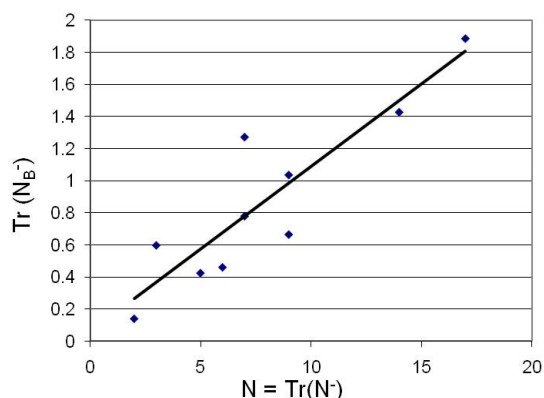
Beschouw de molecule HF. Als grootte van de basisset is hier voor 19 basisfuncties gekozen (cc-pVDZ basis). Uit de Hartree-Fock vergelijkingen resulteren hier 19 Hartree-Fock pieken uit. HF heeft 10 elektronen in totaal. Gezien we steeds werken met dubbel ontaarde orbitalen (in de spin) zijn er dus 5 ruimtelijke orbitalen die bezet zijn. Van de 19 Hartree-Fock pieken zijn er 9 die horen bij $m = 0$, 4 pieken bij $m = \pm 1$ en 1 piek bij $m = \pm 2$. Als we dan $m = 0$ beschouwen, dan zullen er 18 gemiddelde pieken optreden. Om nu hieruit het aantal QP-pieken te halen, merken we op dat de 5 bezette ruimtelijke orbitalen bestaan uit 3 bezette $m = 0$ orbitalen, 1 bezette $m = +1$ orbitaal en 1 bezette $m = -1$ orbitaal. Er zijn dus 3 quasideeltjes in het removal domein en dus 3 van de 18 pieken zijn quasideeltjespieken. De overige 15 worden achtergrondpieken. In het additiedomein hebben we analoog 18 gemiddelde pieken waarvan er nu 6 als quasideeltjespieken moeten gekozen worden (6 van de 9 $m = 0$ Hartree-Fock pieken liggen in het additiedomein). Hier blijven dus 12 achtergrondpieken over.

Voor informatie omtrent de numerieke implementatie wordt verwezen naar appendix C.2.1.

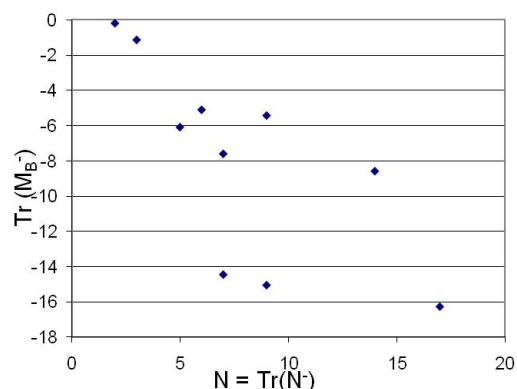
Resultaten

Wanneer we deze methode op alle 10 de testmoleculen toepassen (H_2 gaf numerieke problemen, dus is buiten de testset gelaten) en vervolgens de quasideeltje-achtergrondseparatie zo doorvoeren, hebben we een maat voor het aandeel aan achtergrond per molecule. Sommeren over deze achtergrondpieken levert dan het spoor van het nulde achtergrondmoment en een energiegewogen som levert het spoor van het eerste achtergrondmoment. Hierbij dienen we ons steeds te beperken tot ofwel het removal- ofwel het additiedomein. In het removaldomein verkrijgen we zo volgende figuren voor het spoor van $[N_B^-]$ en $[M_B^-]$ in functie van het spoor van $[N^-]$.²

²In de figuren van dit hoofdstuk zijn steeds de vierkante haken van een matrix weggelaten.

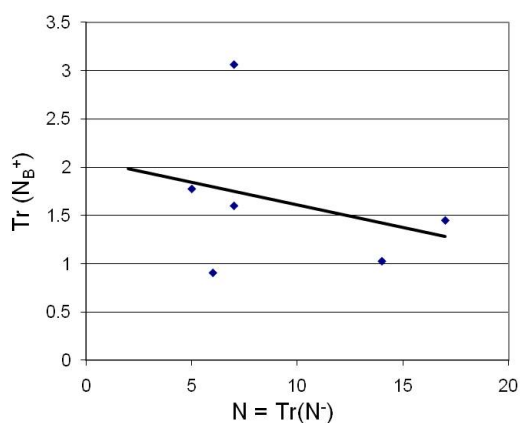


Figuur 6.2

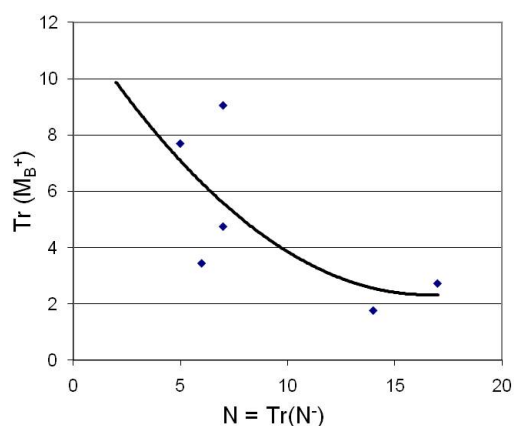


Figuur 6.3

Het nulde orde moment heeft een sterke lineaire correlatie. De gefitte trendlijn in figuur 6.2 is gegeven door $y = 0.1027x + 0.0593$ met een correlatiecoëfficiënt $R^2 = 0.8057$. Een fit is echter niet direct af te lezen uit het eerste orde moment. Alle datapunten liggen redelijk verspreid. Deze methode lijkt dus niet direct iets bruikbaar te leveren. Desondanks bekijken we nog wat de methode oplevert in het additiedomein. Dit is weergegeven in figuren 6.4 en 6.5.



Figuur 6.4



Figuur 6.5

De gefitte trendlijn van het nulde orde moment is gegeven door $y = -0.047x + 2.0768$ met een correlatiecoëfficiënt $R^2 = 0.0892$. Voor het eerste orde moment is een parabolische fit meer aangewezen met fit $y = 0.0357x^2 - 1.1812x + 12.0990$ en $R^2 = 0.4718$. Bij deze figuur zijn niet alle moleculen weergegeven. De reden hiervoor is dat de punten nu enorm verspreid liggen in het vlak en er geen goed verband uit zal voortvloeien. Deze methode is dus niet geschikt en we gaan verder met een volgende methode. We merken nog op dat de problemen in het additiedomein geen uniek verschijnsel zijn, maar een plaag eigen aan *alle* methoden die we nog zullen bestuderen. Een reden hiervoor is de sterke basisafhankelijkheid van de

spectrale functie in dit additiedomein.

6.4.2 Methode B

Nu gaan we lichtjes anders te werk. Omdat we echt wensen dat de methode sterke pieken behoudt als quasideeltjes, leggen we nu een externe voorwaarde op. We halen eerst alle pieken uit de spectrale functie met sterkte groter dan $1/2$. Vervolgens passen we de vorige methode (momenten nul tot en met drie) toe op de resterende spectrale functie en tenslotte zetten we de verwijderde pieken er terug bij. Opnieuw identificeren we de N sterkste pieken als quasideeltjes en de rest als achtergrond. Op te merken valt dat de methode in totaal nog steeds de momenten goed oplegt. Analytisch komt dit dus neer op het volgende

$$\sum_{\nu=1}^D (E_{\nu})^s \chi_{\nu} \chi_{\nu}^T = \sum_{sterkte > 1/2} (E_{\nu})^s \chi_{\nu} \chi_{\nu}^T + \sum_{n=1}^I \lambda_n^s \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T. \quad (6.35)$$

Met andere woorden, de totale spectrale functie wordt vervangen door de gemiddelde spectrale functie en de delen met sterkte groter dan $1/2$. Om dan opnieuw de \mathcal{Z}_n en λ_n variabelen te bepalen, gaat men dan eenvoudig als volgt te werk

$$\sum_{n=1}^I \lambda_n^s \mathcal{Z}_n \mathcal{Z}_n^T = \sum_{\nu=1}^D (E_{\nu})^s \chi_{\nu} \chi_{\nu}^T - \sum_{sterkte > 1/2} (E_{\nu})^s \chi_{\nu} \chi_{\nu}^T = \sum_{sterkte < 1/2} (E_{\nu})^s \chi_{\nu} \chi_{\nu}^T. \quad (6.36)$$

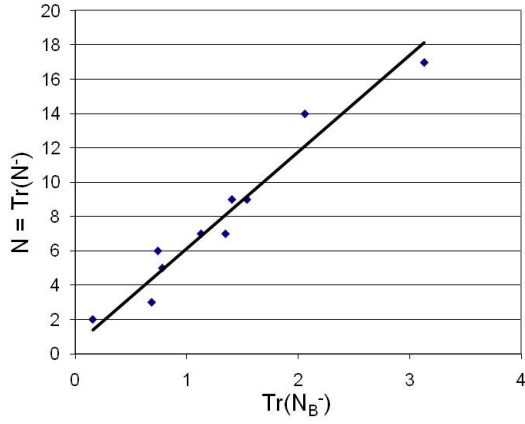
Merk op dat de resulterende spectrale functie deze keer een niet te voorspellen aantal pieken telt, aangezien we niet op voorhand weten hoeveel pieken een sterkte groter dan $1/2$ zullen hebben. Nu zijn we echter wel zeker dat sterke pieken de juiste energie zullen hebben.

In de code is dit eenvoudig aan te passen zoals uitgelegd in appendix C.2.2.

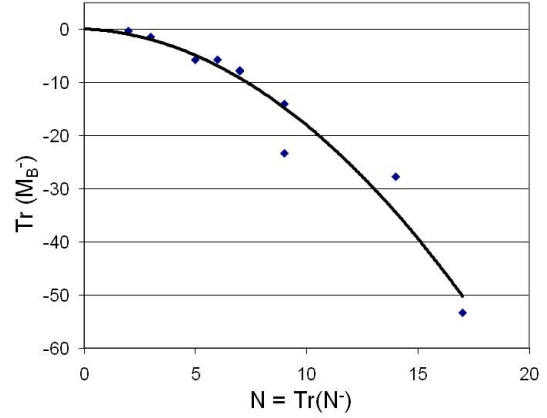
Resultaten

Deze methode doet het beter dan de vorige. In figuren 6.6 en 6.7 is het spoor van respectievelijk het nulde en eerste orde achtergrondmoment in het removaldomein te zien in functie van het spoor van de dichtheidsmatrix.³

³Let op de afwisselende grootheden in de horizontale en verticale as. Deze keuze is gemaakt op basis van welke fit het minste problemen opleverde.

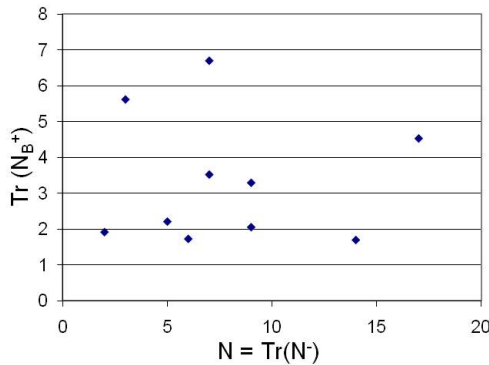


Figuur 6.6

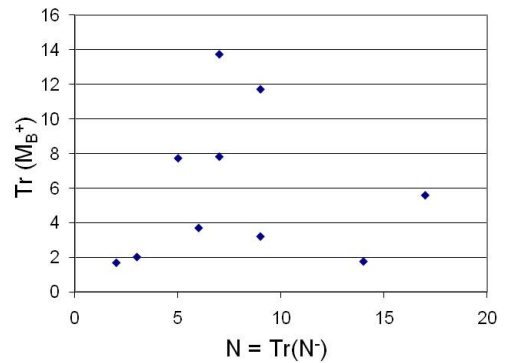


Figuur 6.7

De trendlijn van het nulde orde moment is gegeven door $y = 5.6280x + 0.5000$ met correlatiecoëfficiënt $R^2 = 0.9463$. Een lineaire fit levert dus opnieuw een grote correlatie. Voor het eerste orde moment is gewerkt met een parabolische fit gegeven door $y = -0.1637x^2 - 0.1782x + 0.1300$ met correlatiecoëfficiënt $R^2 = 0.9430$. Er is een merkwaardig goede overeenkomst via deze parabolische fit! Beide trendlijnen waren echter gebonden aan een opgelegde fysische randvoorwaarde: voor $\text{Tr}([N^-]) = 1/2$ moet de achtergrond verdwijnen. Dit komt overeen met een één-elektronsysteem (want elke orbitaal is dubbel bezet). Een dergelijk systeem heeft geen correlatie en is een zuiver onafhankelijk deeltjessysteem. Deze voorwaarde verlaagt vanzelfsprekend de correlatiecoëfficiënt maar in dit geval bleek dit slechts een minimale daling te zijn. Merk op dat we deze randvoorwaarde niet in het vorige model hebben opgelegd omdat, zelfs zonder deze voorwaarde, de fit niet goed bleek te zijn. Maar opnieuw levert het additiedomein problemen zoals te zien in figuren 6.8 en 6.9.



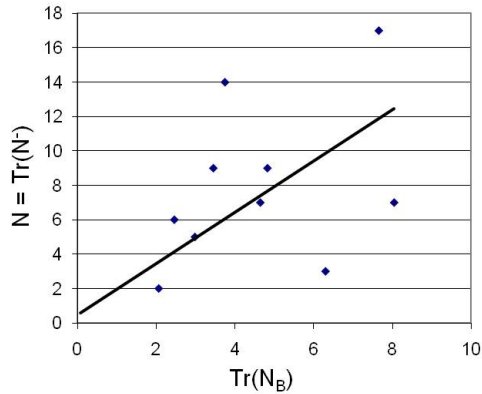
Figuur 6.8



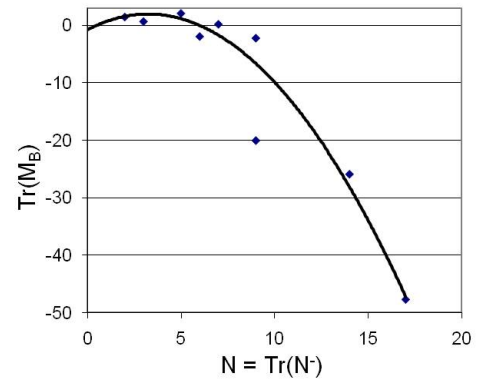
Figuur 6.9

We merken op dat het in feite het *totale* achtergrondmoment is dat moet gemodelleerd worden

(en dus niet het additiedomein afzonderlijk). Dit geeft dan weer betere resultaten voor het eerste orde moment. (figuren 6.10 en 6.11)



Figuur 6.10



Figuur 6.11

Nu is het nulde orde moment niet geschikt om mee te werken. Om toch iets te doen, fitten we een rechte doorheen de datapunten (met opnieuw de fysische randvoorwaarde). Dit geeft volgende fit: $y = 1.4844x + 0.5000$ met een zeer slechte correlatiecoëfficiënt $R^2 = 0.0499$. Het eerste orde moment is gefit met een parabool $y = -0.2593x^2 + 1.6769x - 0.7736$ met goede correlatie $R^2 = 0.8965$.

Resumerend doet dit model het beter dan het vorige, alhoewel het dus nog helemaal niet optimaal is.

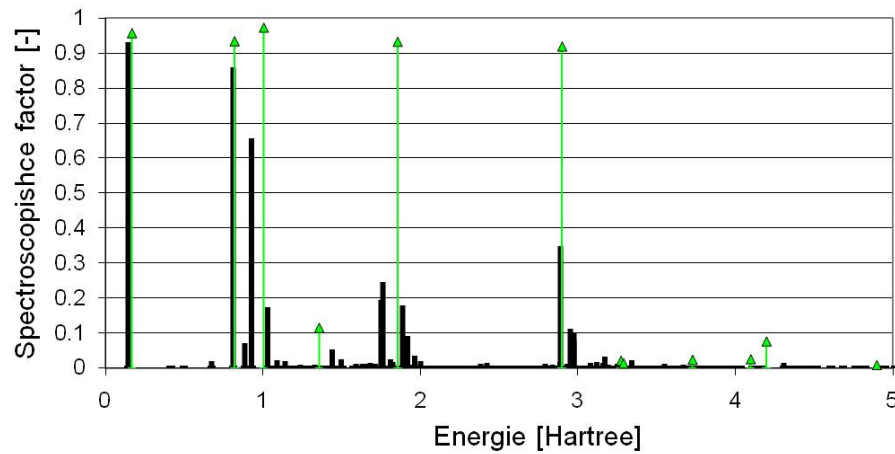
6.4.3 Methode C

Een volgende methode die we hebben geprobeerd hield in om het criterium, dat de pieken die we er op voorhand uithalen een sterkte moeten hebben groter dan $1/2$, niet meer te gebruiken. We selecteren gewoonweg de N sterkste kiezen en halen deze er uit. Voor de rest is deze methode dezelfde als methode B. Deze methode leverde echter geen meerwaarde aan de resultaten (opnieuw problemen in het additiegebied). Zonder expliciet de resultaten hiervan te vermelden gaan we dus verder met alternatieve strategieën. De volgende methoden gaan in op de verschillende uitbreidingen die we kunnen opleggen aan de gehanteerde procedure.

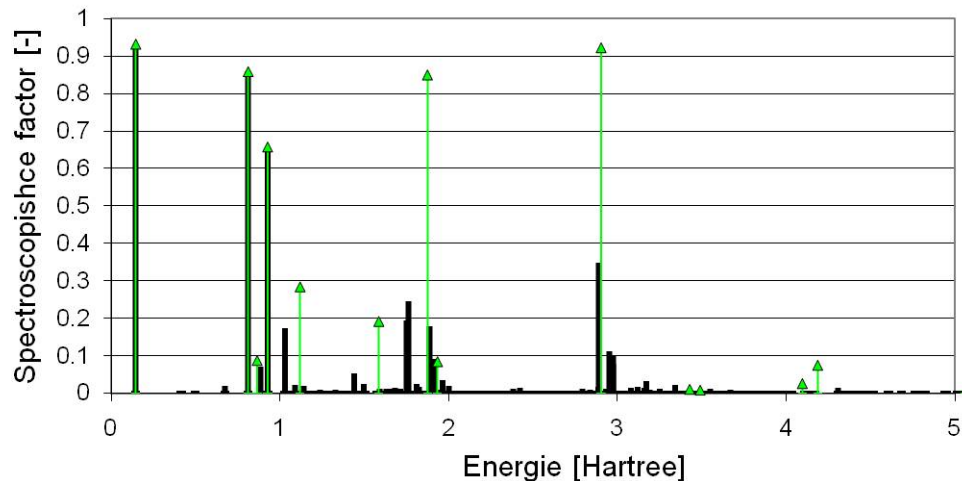
6.4.4 Methode D

De methode is uitbreidbaar tot negatieve momenten (zoals hierboven uitgelegd). We kijken dan wat er gebeurt als we de momenten $-2, -1, 0$ en 1 laten overeenstemmen. In de plaats van direct de sporen van de matrices te vergelijken zoals hierboven, zetten we eerst de resulterende gemiddelde spectrale functies in een figuur en bekijken we of deze wel de gewenste eigenschappen heeft. Hiertoe vergelijken we ze met de gemiddelde spectrale functies uit de

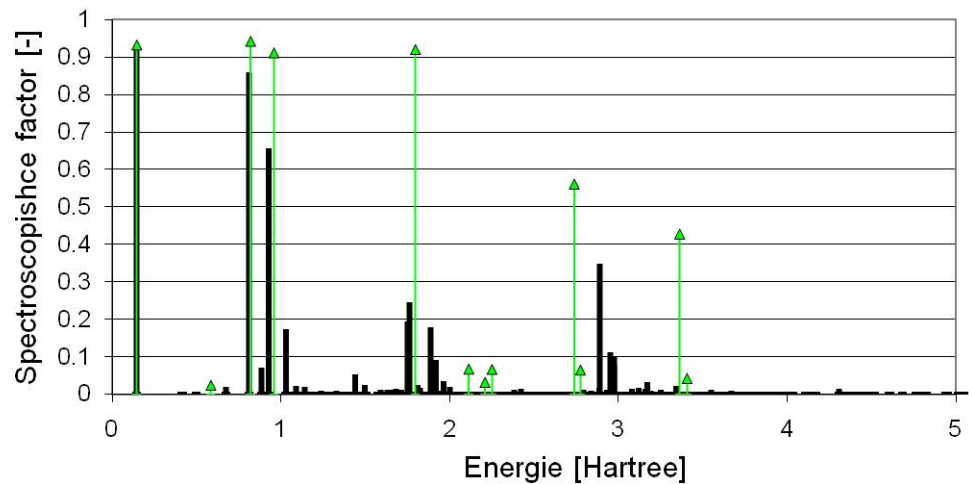
methoden A en B. Aangezien we nu met negatieve momenten werken, is het van belang te weten of we al dan niet de momenten ten opzichte van het Fermi-niveau refereren. Ter illustratie worden de resultaten weergegeven voor de molecule N_2 in het additiedomein. De resulterende spectrale functies via verschillende methoden zijn weergegeven in figuren 6.12, 6.13, 6.14 en 6.15.



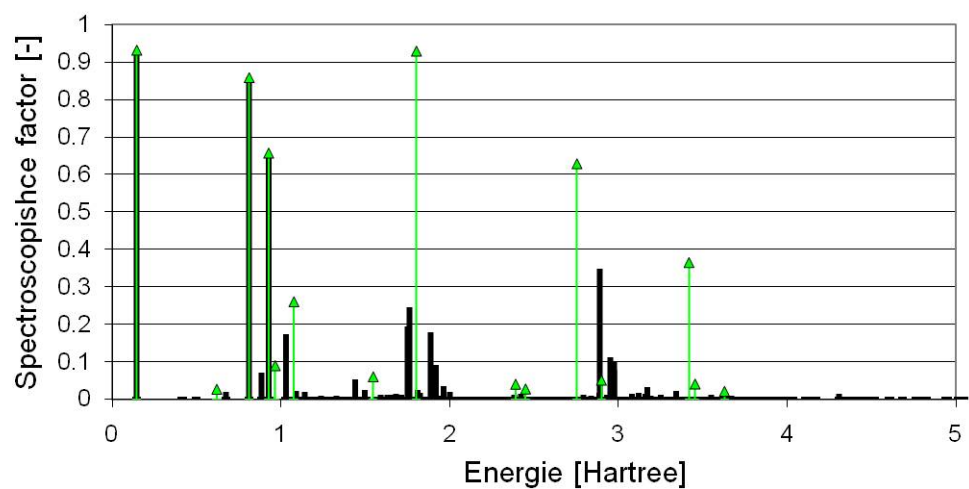
Figuur 6.12: Zwart: FTDA spectrale functie. Groen: Gemiddelde spectrale functie bij de momenten 0, 1, 2 en 3 (Methode A).



Figuur 6.13: Zwart: FTDA spectrale functie. Groen: Gemiddelde spectrale functie bij de momenten 0, 1, 2 en 3 met de aparte behandeling van de pieken met sterkte groter dan 1/2 (Methode B). Zoals vermeld speelt het hier geen rol of men al dan niet naar het Fermi-niveau refereert.



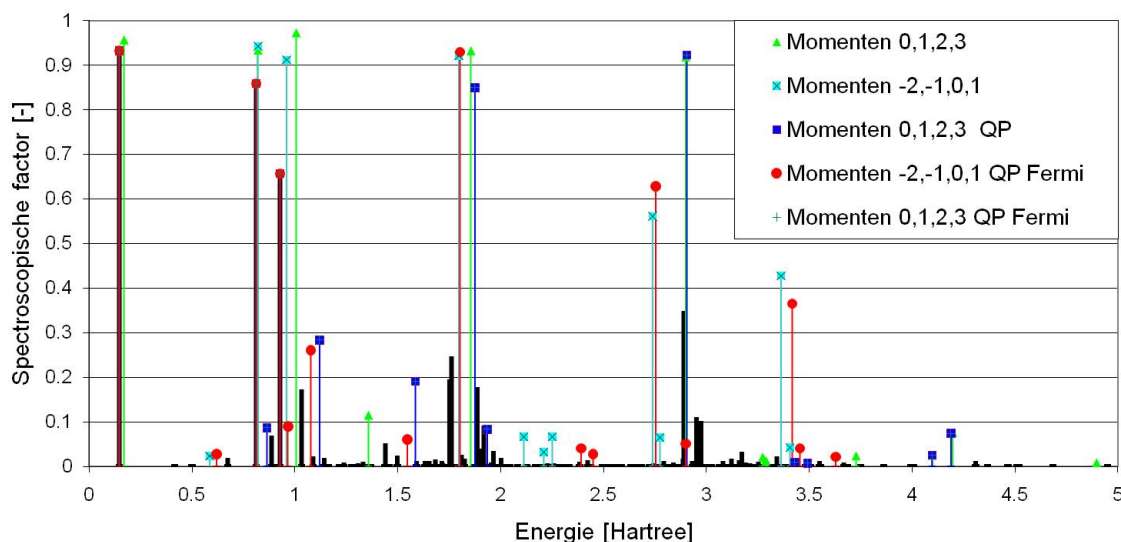
Figuur 6.14: Zwart: FTDA spectrale functie. Groen: Gemiddelde spectrale functie bij de momenten -2, -1, 0 en 1.



Figuur 6.15: Zwart: FTDA spectrale functie. Groen: Gemiddelde spectrale functie bij de momenten -2, -1, 0 en 1 gerefereerd ten opzichte van het Fermi-niveau met een aparte behandeling van de pieken die sterker zijn dan $1/2$.

Teneinde de methoden goed te kunnen vergelijken, zijn de verschillende methoden samengezet in figuur 6.16. De notatie **QP** betekent dat de methode de excitatie-pieken met sterkte groter dan $1/2$ apart behandelt. De notatie **Fermi** houdt in dat de methode refereert naar het Fermi-niveau. Merk op dat we tevens eens positieve momenten ten opzichte van het Fermi-niveau gerefereerd hebben en dat deze dezelfde resultaten geven dan wanneer we ze niet refereren

ten opzichte van het Fermi-niveau.



Figuur 6.16: Zwart: FTDA spectrale functie. De verschillende markeringen overlappen de hierboven weergegeven spectrale functies.

We kunnen nu enkele kwalitatieve verschillen opmerken tussen de verschillende methoden. Positieve momenten concentreren op pieken ver weg van het Fermi-niveau (zodat de gemiddelde pieken dichtbij de corresponderende FTDA-pieken liggen). De reden hiervoor is dat deze momenten sterker gewogen worden als hun pieken verder van het Fermi-niveau liggen. Negatieve momenten concentreren daarentegen op pieken dichtbij het Fermi-niveau wegens een analoge redenering.

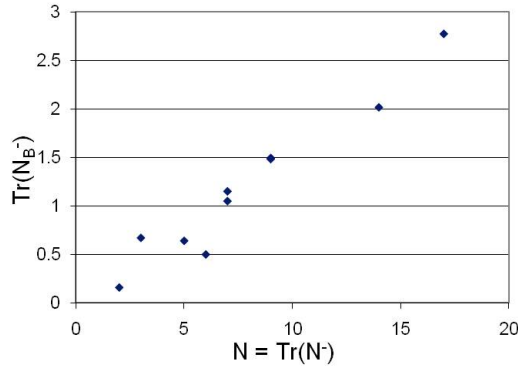
Omdat we de pieken met sterkte groter dan $1/2$ er direct uithalen en omdat deze dicht bij het Fermi-niveau liggen, lijkt het ons beter te concentreren op verder gelegen pieken (positieve momenten). Hierdoor worden zowel de pieken dichtbij het Fermi-niveau (via de aparte behandeling) en de pieken verder gelegen (via de sterkere weging) goed behandeld. Vandaar dat we dan ook opteren om te werken met positieve momenten in plaats van negatieve momenten.

6.4.5 Methode E

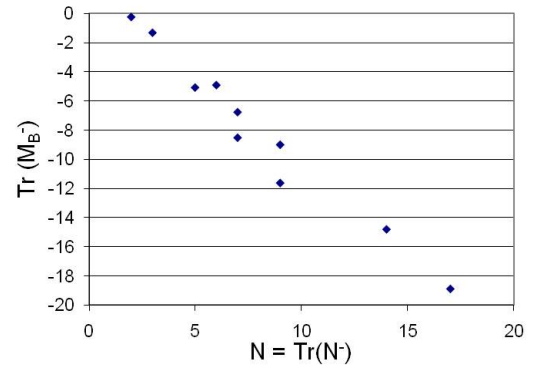
Omdat we nog steeds niet de gewenste resultaten hebben bekomen, proberen we nu meer momenten op te leggen. We trachten de positieve en negatieve momenten te combineren en leggen de momenten van orde $-2, -1, 0, 1, 2$ en 3 op. Dit levert dan klaarblijkelijk ook meer achtergrondpieken op. De code dient hiervoor minstens aangepast te worden (voornamelijk de dimensies van de matrixgrootheden aanpassen en de juiste ordes opgeven voor de FTDA-momenten). We kijken eerst wat het resultaat is als we de pieken met sterkte groter dan $1/2$ er niet op voorhand uithalen. In een volgende stap (methode F) bekijken we wat er gebeurt

als we dit wel doen.

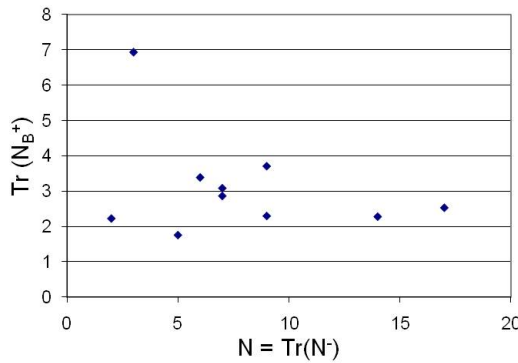
De resultaten van methode E zijn te zien in figuren 6.17, 6.18, 6.19 en 6.20.



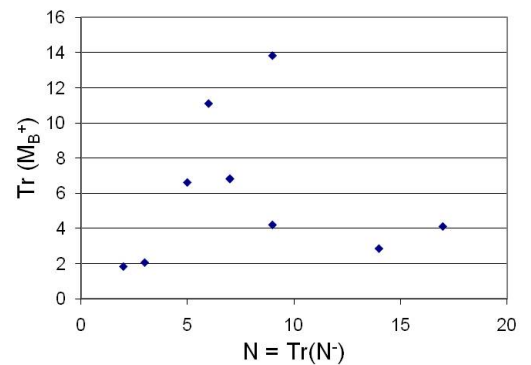
Figuur 6.17



Figuur 6.18



Figuur 6.19

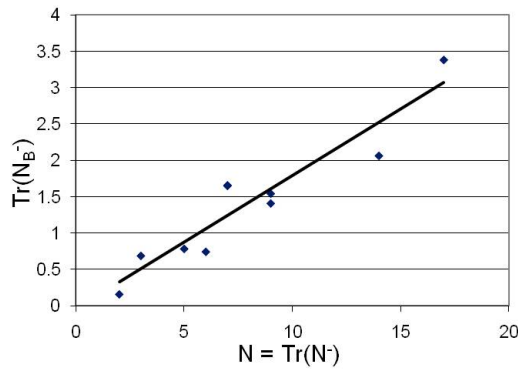


Figuur 6.20

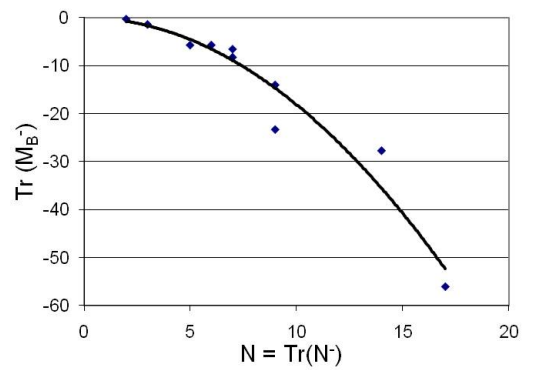
Zoals te zien is in de figuren, is er geen direct verband af te lezen voor de achtergrondmomenten in het additiedomein.

6.4.6 Methode F

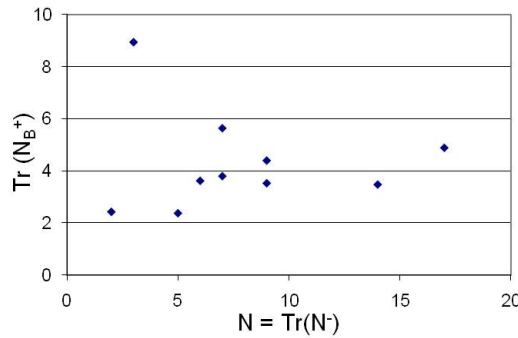
Nu halen we opnieuw eerst de pieken uit het spectrum met sterkte groter dan $1/2$. Daarna passen we methode E toe, we zetten de verwijderde pieken terug bij de resulterende gemiddelde spectrale functie en identificeren tenslotte de N sterkste pieken met de quasideeltjes en de rest met de achtergrond. De resultaten van deze procedure zijn te zien in figuren 6.21, 6.22, 6.23 en 6.24.



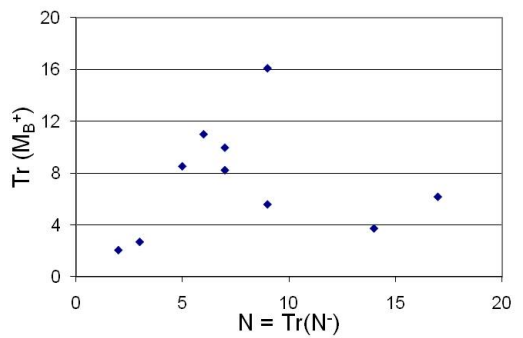
Figuur 6.21



Figuur 6.22



Figuur 6.23



Figuur 6.24

Opnieuw levert het removaldomein geen directe problemen op. Een lineaire fit voor het nulde orde moment met $y = 0.1826x - 0.0383$ en $R^2 = 0.8836$ levert een goede overeenkomst. Een parabolische fit voor het eerste orde moment $y = -0.1811x^2 + 0.0051x - 0.0465$ met $R^2 = 0.9396$ geeft ook een goede correlatie. In het additiedomein is opnieuw niet direct een verband af te lezen.

6.5 Besluit

We concluderen dat de verbanden tussen de sporen niet optimaal zijn. Voor het vervolg kiezen we methode B als de beste methode. In het volgende hoofdstuk gaan we de verbanden tussen de sporen bij deze methode uitbreiden naar een quasideeltjesmodel en vervolgens kijken we of deze methode goede resultaten oplevert.

Modellen

7.1 Inleiding

In dit hoofdstuk gaan we gebruik maken van wat we in het vorig hoofdstuk hebben geleerd omtrent de verbanden tussen de dichtheid en de achtergrondgrootheden. Op basis hiervan zullen we een model poneren waarmee we de quasideeltjesvergelijkingen zullen oplossen. We kijken ook eens verder naar andere modellen die geïnspireerd zijn op vroegere modellen [18]. Alle modellen zullen geëvalueerd worden. Een geschikt model vinden zal geen evidente zaak blijken te zijn.

7.2 Model op basis van de gevonden relatie tussen de sporen

Uit de verbanden die we tussen de sporen van de matrices hebben vastgesteld (via methode B), proberen we nu verbanden tussen de matrices zelf te bekomen. We starten met volgende voor de hand liggende veralgemening (N duidt de grootte van de basis aan).

$$\begin{aligned} \text{Tr}([N_B^-]) &= 0,178 \text{Tr}([N^-]) - 0,089 \\ \Rightarrow N_B^- &= 0,178 [N^-] - 0,089 \mathbf{1}/N, \end{aligned} \quad (7.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Tr}([N_B]) &= 0,674 \text{Tr}([N^-]) - 0,337 \\ \Rightarrow N_B &= 0,674 [N^-] - 0,337 \mathbf{1}/N, \end{aligned} \quad (7.2)$$

$$\begin{aligned} \text{Tr}([M_B^-]) &= -0,164 \text{Tr}([N^-])^2 - 0,178 \text{Tr}([N^-]) + 0,130 \\ \Rightarrow M_B^- &= -0,164 \text{Tr}([N^-])[N^-] - 0,178 [N^-] + 0,130 \mathbf{1}/N, \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Tr}([M_B]) &= -0,259 \text{Tr}([N^-])^2 + 1,677 \text{Tr}([N^-]) - 0,774 \\ \Rightarrow M_B &= -0,259 \text{Tr}([N^-])[N^-] + 1,677 [N^-] - 0,774 \mathbf{1}/N. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Gebruik makend van dit model kunnen we dan de quasideeltjesvergelijkingen oplossen en kijken of het voorgesteld model stand houdt.

De eigenlijke implementatie van de quasideeltjesvergelijkingen staat uitgewerkt in appendix C.3. We merken op dat we eerst starten met een HF-berekening (via Gaussian03). De HF-basis wordt dan gebruikt om de quasideeltjesvergelijkingen in te formuleren. Een voordeel van deze basis is dat deze orthonormaal is, wat complicaties met de formulering van de quasideeltjesvergelijkingen in niet-orthogonale basissen omzeilt [4].

Evaluatie van dit model toont aan dat er serieuze problemen zijn. Dit heeft te maken met het feit dat het model negatieve dichtheden aan de achtergrond toekent voor de onbezette HF-niveaus. Dit is te zien in de vorige vergelijkingen: als startgok is vertrokken van de HF-oplossing; dit impliceert dat de dichtheidsmatrix diagonaal is met een aantal ééntjes en nullen (voor de bezette respectievelijk onbezette orbitalen). Waar er een nul staat, levert het model in de volgende iteratie een negatieve bijdrage tot de achtergrond, wat problemen oplevert. Er is dan verder geëxperimenteerd met eenvoudige aanpassingen aan dit model.

7.2.1 Aanpassingen aan het model

Als eerste aanpassing is gekozen om de tweede term in het model voor $[N_B]$ en $[N_B^-]$ te veranderen. Deze was voorheen evenredig met de eenheidsmatrix. Nu verkiezen we de getallen op de bezette posities te verhogen, en een nul te plaatsen op de andere plaatsen zodat het vermelde probleem met de negatieve dichtheden niet meer zou optreden. Dit levert opnieuw slechte resultaten op: de onbezette niveaus vertonen geen gereduceerde sterkte meer doorheen de iteraties. Dit is logisch aangezien $[N_B]$ steeds op nul gehouden wordt doorheen de iteraties voor deze toestanden.

Een verdere aanpassing is bijvoorbeeld de eenheidsmatrix vervangen door volgende matrix

$$\begin{pmatrix} A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 & 0 \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & X & 0 \\ 0 & 0 & 0 & X \end{pmatrix} \quad (7.5)$$

waarbij het spoor in overeenstemming is met de relaties gevonden tussen de sporen. De voorwaarde is dus dat $N_{occ}A + N_{unocc}X = \text{Tr}$, waarbij Tr het spoor voorstelt dat vastgelegd is. Zo kunnen we steeds X positief kiezen (wat nodig is om een positieve achtergrondbijdrage te verkrijgen) en tevens X voldoende klein kiezen (zodat de achtergrond wel degelijk achtergrond is). We hebben voor H_2 deze methode gebruikt bij verschillende keuzes van X en de eerste ionisatie-energieën bestudeerd die uit dit model resulteren. De resultaten zijn te zien in onderstaande tabel 7.1.

X	0.0	0.001	0.01	0.04	0.05	0.1	Exp
Energie HOMO [Hartree]	-2.90	-2.81	-2.09	-0.88	-0.68	-23.16	-0.57

Tabel 7.1: Energie van de hoogst bezette orbitaal (in Hartree) bij verschillende keuzes van de parameter X .

Het moge duidelijk zijn dat de resultaten sterk schommelen afhankelijk van de gemaakte keuze. Op basis hiervan zouden we dan bijvoorbeeld een geschikte keuze kunnen maken. Dit hebben we geprobeerd, maar er blijken dan problemen op te treden bij andere moleculen.

Een andere poging die we ondernomen hebben, is een globale herschaling van alle achtergrondgrootheden. Dit levert een extra parameter die gefit kan worden aan FTDA-resultaten (of experimenten). Opnieuw blijkt dit problematisch te zijn voor andere waarden of moleculen.

De eindconclusie is dat dit model te veel vrijheidsgraden bevat: we kunnen door geschikte keuze van de parameters een te groot bereik van resultaten afdaan. Ook sleutelen aan het model lijkt niet te werken. We concluderen dat het model, hoewel elegant door zijn eenvoud, te eenvoudig is. In volgende paragraaf gooien we het over een andere boeg en poneren we onmiddellijk een complexer model. De resultaten bekomen in vorig hoofdstuk over de quasideeltje-achtergrondseparatie blijven echter hun nut hebben.

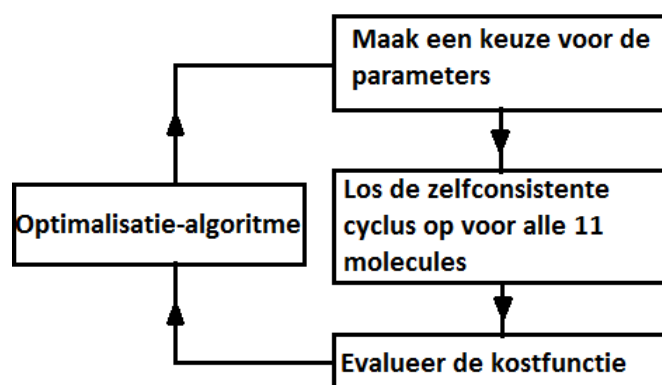
We laten dit pad echter nog niet volledig achterwege. We komen hier later nog op terug.

7.3 Complexer model

Omdat het model dat we in vorig onderdeel hebben besproken geen goede resultaten geeft, gaan we nu iets anders proberen. We gaan namelijk een model voor de te modelleren grootheden poneren waarin een aantal *vrije parameters* voorkomen. Deze dienen dan bepaald te worden zodat er maximale overeenkomst is met de FTDA-resultaten. De quasideeltjesvergelijkingen geven quasideeltjesorbitalen en -energieën als uitkomst. De FTDA-methode genereert veel meer energiepieken dan de quasideeltjesmethode. We moeten dus op een of andere manier van de FTDA-resultaten een overgang kunnen maken naar een aantal spectrale pieken met een deeltjeskarakter. Dit is precies wat we in het vorig hoofdstuk hebben verwezenlijkt! De relaties tussen de sporen van de grootheden blijkt dan wel niet te werken, maar de splitsing in quasideeltje en achtergrond heeft nog steeds zijn nut. We gebruiken methode B uit het vorig hoofdstuk om concreet de overgang te maken tussen FTDA en quasideeltjesexcitatie. We kunnen nu rechtstreeks de FTDA-resultaten (via de quasideeltje-achtergrondseparatie) en de resultaten uit de quasideeltjesvergelijkingen vergelijken.

Concreet dient hiervoor een soort van *kostfunctie* geconstrueerd te worden die afweegt hoe

goed een bepaalde keuze van de vrije parameters is in vergelijking met andere resultaten (en in vergelijking met Hartree-Fock en FTDA). We hebben gekozen voor een kwadratische kostfunctie. Deze dient dan geminimaliseerd te worden in functie van de verschillende vrije parameters. Dit minimalisatieproces is een redelijk complex probleem, aangezien ieder 'punt' van de kostfunctie het resultaat is van de oplossingen van de quasideeltjesvergelijkingen (dus van een iteratieve procedure). Schematisch doorlopen we dus volgende cyclus.



7.3.1 Kostfunctie

Voor de kostfunctie kunnen we verscheidene keuzes maken. De op het eerste zicht voor de hand liggende keuze is simpelweg een som van kwadratische afwijkingen van alle quasideeltjesniveaus ten opzichte van de excitatiepieken bepaald uit FTDA of uit experimenten. Hierbij wensen we ook dat de grondtoestandsenergie goed voorspeld wordt, dus ook deze moet opgenomen worden in de kostfunctie.

Tenslotte willen we dat er minimale afwijking is van deeltjesaantal (zoals besproken in paragraaf 5.5). Dit wordt vertolkt door een schalingsfactor voor de quasideeltjesorbitalen die zeer dicht bij één ligt. Omdat we meer nadruk wensen te leggen op pieken dichtbij het Fermi-niveau, geven we een energie-afhankelijke wegingsfactor mee. Ook willen we de *relatieve* afwijkingen beschouwen waardoor we best herschalen tot een dimensieloze kostfunctie.

Schematisch hebben we dan volgende kostfunctie

$$S = \sum_{\text{moleculen}} \left\{ \sum_{QP} \frac{(E_{QP} - E_{exc,ref})^2}{E_{exc,ref}^2} e^{\frac{E_{exc,ref}}{\sigma}} + C \frac{(E_0 - E_{0,ref})^2}{E_{0,ref}^2} + (\text{schalingsfactor}-1)^2 \right\}. \quad (7.6)$$

We hebben hier nu nog de vrijheid om de wegingsfactor σ vrij te kiezen. σ verkleinen resulteert in meer nadruk op de juiste fit van de hoogst bezette orbitalen. σ vergroten egaliseert de fit zodat alle orbitalen evenwaardig worden behandeld. Er is ook een voorcoëfficiënt C geïntroduceerd. Deze zorgt ervoor dat we het gewicht van de grondtoestandsenergie toch nog kunnen vergroten in vergelijking met de excitatie-energieën om ervoor te zorgen dat de

grondtoestandsenergie een belangrijke term is in de kostfunctie.

In de uiteindelijke kostfunctie hebben we gekozen voor volgende parameterwaarden

$$\sigma = 1, \quad (7.7)$$

$$C = 10. \quad (7.8)$$

Het gewicht van de orbitalen is dus sterk energie-afhankelijk en afwijkingen van de grondtoestandsenergie worden een factor tien belangrijker gemaakt dan afwijkingen van de orbitalen als men de exponentiële weging niet in acht neemt.

Om de minimalisatie van de kostfunctie uit te voeren hebben we geopteerd voor een eenvoudigere variant op de *steepest descent* methode. Informatie hierover en over de numerieke implementatie wordt gegeven in appendix C.4.

7.3.2 Het eerste model herbekeken

We komen nu nog even terug op het eerste model. Nu we de code hebben om een model te optimaliseren naar een aantal vrije parameters, zouden we eens kunnen kijken naar het eerste model waar we een aantal parameters in introduceren. We starten opnieuw van het lineair verband voor de nulde orde momenten en een kwadratisch verband voor het totaal eerste orde achtergrondmoment. Het removalgedeelte van dit eerste orde moment stellen we voorlopig gelijk aan nul. Dit geeft namelijk enkel een bijdrage aan de grondtoestandsenergie en we bekijken eerst of een dergelijk model de quasideeltjesorbitalen goed kan voorspellen. In een volgende stap zouden we dan kunnen terugkomen en een beter model voor $[M_B^-]$ voorstellen. We hebben dus volgend model

$$[N_B^-] = A[N^-] + B \mathbf{1}, \quad (7.9)$$

$$[N_B] = C[N^-] + D \mathbf{1}, \quad (7.10)$$

$$[M_B] = E \text{Tr}([N^-])[N^-] + F[N^-] + G \mathbf{1}, \quad (7.11)$$

$$[M_B^-] = 0. \quad (7.12)$$

Als startwaarde voor deze parameters kiezen we de waarden die we eerder gevonden hadden via de fit.

Na optimalisatie blijkt de kost zeer hoog te liggen. We vinden bijvoorbeeld voor de ionisatie-energie van NaCl -0.72 Hartree. Dit is sterk in tegenspraak met het experiment (-0.34 Hartree). We kunnen hieruit concluderen dat we ofwel in een 'slecht' lokaal minimum zijn terecht gekomen ofwel dat het model niet deugt. Gezien de reeds eerder gevonden problemen met dit model, laten we deze route voor wat ze is en besluiten we dat dit model niet werkt.

7.3.3 Andere modellen

In [18] zijn goede resultaten bekomen voor atomen in de configuratieruimte gebruikmakend van een model met volgende eigenschappen.

$[N_B]$ is bepaald als de dichtheid van de quasideeltjesorbitalen vermenigvuldigd met een exponentieel dalende voorfactor die pieken dichtbij het Fermi-niveau prefereert. Verder gelegen pieken krijgen dus nauwelijks een achtergrondbijdrage.

$[M_B]$ werd bepaald gebruikmakend van eenzelfde model met voorvermenigvuldiging van een vierkantswortel die toeneemt voor pieken ver van het Fermi-niveau. Het model werd echter opgesteld in de configuratieruimte. Aangezien dit model goede resultaten leverde, poneren we als startpunt een soortgelijk model

$$[N_B^-] = \sum_{i=1}^N C \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F)^2}{2\sigma^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T, \quad (7.13)$$

$$[N_B] = \sum_{i=1}^N C' \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F)^2}{2\sigma'^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T, \quad (7.14)$$

$$[M_B^-] = \sum_{i=1}^N \sqrt{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F)^2 + \Delta^2} C \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F)^2}{2\sigma^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T, \quad (7.15)$$

$$[M_B] = \sum_{i=1}^N \sqrt{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F)^2 + \Delta'^2} C' \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F)^2}{2\sigma'^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T. \quad (7.16)$$

Merk op dat we enkel gebruik maken van de *bezette* quasideeltjesorbitalen om het model te construeren. Dit model bevat zes vrije parameters C , C' , σ , σ' , Δ en Δ' . Dit geeft aanleiding tot een kostfunctie die dient geminimaliseerd te worden in zes verschillende dimensies. De concrete resultaten hiervan vermelden we niet en we gaan direct het model verfijnen. Dit gebeurde stapsgewijs (het model complexer maken via introductie van extra parameters). Uiteindelijk eindigen we met volgend model met tien vrije parameters

$$[N_B^-] = \sum_{i=1}^N C^2 \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F - \alpha)^2}{2\sigma^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T, \quad (7.17)$$

$$[N_B] = \sum_{i=1}^N C'^2 \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F - \beta)^2}{2\sigma'^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T, \quad (7.18)$$

$$[M_B^-] = A \sum_{i=1}^N \sqrt{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F)^2 + \Delta^2} C \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F - \alpha)^2}{2\sigma^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T, \quad (7.19)$$

$$[M_B] = B \sum_{i=1}^N \sqrt{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F)^2 + \Delta'^2} C' \exp \left[-\frac{(\epsilon_{Qi} - \epsilon_F - \beta)^2}{2\sigma'^2} \right] \mathcal{Z}_{Qi} \mathcal{Z}_{Qi}^T \quad (7.20)$$

in functie van de tien parameters C , C' , σ , σ' , Δ , Δ' , α , β , A en B . Nog op te merken is dat we in het model voor de nulde orde momenten de parameters C en C' hebben vervangen door hun kwadraat om positieve dichtheden te garanderen.¹ De parameters worden opnieuw bepaald door minimalisatie van de kostfunctie. In dit geval was de minimalisatie

¹Simulaties toonden namelijk aan dat het optimum soms gevonden werd voor een *negatieve* C .

computationeel niet meer triviaal (maar nog steeds doenbaar). Tot op zekere hoogte zijn meer vrije parameters voordelig, aangezien het toelaat flexibeler om te springen met de gegeven data. Er is echter ook een nadeel aan verbonden: minimalisatie in tien dimensies is niet vanzelfsprekend. De gebruikte methode zoekt een *lokaal* minimum. Het hyperoppervlak dat afgescand wordt bevat jammer genoeg enorm veel lokale minima. Dit impliceert dat we vele simulaties moeten doen (met verschillende startsituaties) en dan uiteindelijk de optimale hieruit selecteren. Dit is degene met minimale kostfunctie. Merk nog op dat de kostfunctie slechts een *subjectieve* visie is op welke aspecten van de gesimuleerde systemen belangrijker zijn dan andere. Het is met andere woorden nog steeds belangrijk om, ondanks een gunstige kost, de individuele data te bekijken en te oordelen of het gevonden minimum goed is.

We hebben verscheidene modellen geanalyseerd waarbij we telkens de kostfunctie of de startgok voor de parameters lichtjes hebben aangepast. Uit al deze simulaties hebben we de drie beste geselecteerd. Deze duiden we aan met QP-DFT A, QP-DFT B en QP-DFT C. In onderstaande tabellen 7.2 en 7.3 staan de resultaten van deze drie quasideeltjesmethoden in vergelijkingen met Hartree-Fock en FTDA. Enkel de eerste ionisatie-energie en de grondtoestandsenergie zijn gegeven. De volledige data van deze modellen zijn opgenomen in appendix D waarbij ook de afwijkingen van deeltjesaantal zijn opgenomen.

E_0	HF	FTDA	QP-DFT A	QP-DFT B	QP-DFT C
H ₂	-1.129	-1.161	-1.163	-1.158	-1.160
Li ₂	-14.870	-14.896	-14.842	-14.792	-14.870
LiH	-7.984	-8.012	-7.999	-8.058	-8.000
LiF	-106.945	-107.148	-107.031	-106.981	-106.950
F ₂	-198.685	-199.082	-199.153	-199.445	-199.113
HF	-100.019	-100.224	-100.252	-100.404	-100.228
HCl	-460.089	-460.256	-460.734	-461.030	-460.479
Cl ₂	-918.960	-919.176	-919.898	-919.703	-919.372
CO	-112.749	-113.037	-113.003	-113.144	-112.979
N ₂	-108.953	-109.258	-109.206	-109.361	-109.175
NaCl	-621.434	-621.513	-622.067	-620.066	-621.790

Tabel 7.2: Grondtoestandsenergie van de testset moleculen.

Ionisatie-energie	HF	FTDA	QP-DFT A	QP-DFT B	QP-DFT C
H ₂	-0.586	-0.588	-0.539	-0.540	-0.543
Li ₂	-0.179	-0.176	-0.171	-0.171	-0.175
LiH	-0.300	-0.285	-0.285	-0.283	-0.289
LiF	-0.462	-0.418	-0.439	-0.438	-0.445
F ₂	-0.663	-0.569	-0.618	-0.616	-0.624
HF	-0.629	-0.577	-0.580	-0.579	-0.584
HCl	-0.471	-0.451	-0.434	-0.434	-0.440
Cl ₂	-0.453	-0.418	-0.428	-0.429	-0.435
CO	-0.549	-0.503	-0.506	-0.504	-0.512
N ₂	-0.605	-0.608	-0.559	-0.558	-0.564
NaCl	-0.344	-0.321	-0.323	-0.322	-0.329

Tabel 7.3: Eerste ionisatie-energieën van de testset moleculen.

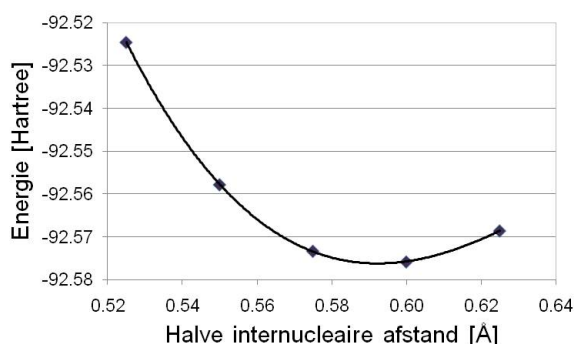
Als finale test van de opgestelde modellen zouden we nu nog moleculen moeten bekijken die niet zijn opgenomen in de testset van elf moleculen. We hebben gekozen voor het cyanide anion CN^- en H_2O . Merk op dat H_2O geen diatomaire molecule is. Deze restrictie was opgelegd bij het bepalen van de FTDA-resultaten. Nu we echter over een volledig quasideeltjesmodel beschikken, is dit model ook in staat voorspellingen te doen voor moleculen met een willekeurige geometrie.

7.3.4 Resultaten voor de CN^- molecule

Als laatste onderdeel van dit hoofdstuk (en van deze thesis), gaan we het gevonden model gebruiken om de ionisatie-energieën en de grondtoestandsenergie van CN^- te voorspellen. Hiertoe moeten we met deze molecule doorheen de logica gaan van ongeveer deze hele thesis. Ter oprissing doen we dit dan ook vrij uitvoerig.

Evenwichtsgeometrie

We starten met de bepaling van de evenwichtsgeometrie op FTDA-niveau (figuur 7.1).

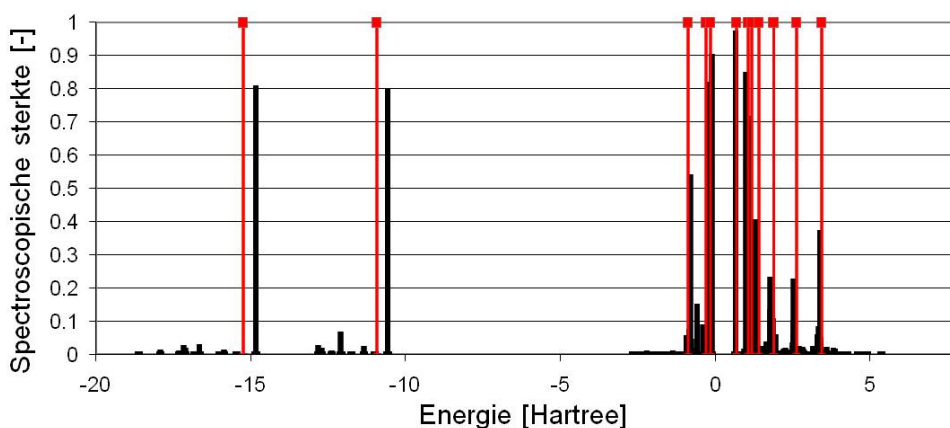


Figuur 7.1: Totale grondtoestandsenergie als functie van de halve internucleaire afstand voor het cyanide anion. De gefitte trendlijn is $y = -42.536 x^3 + 84.120 x^2 - 54.881 x - 80.742$.

Het minimum wordt hierbij gevonden voor $R/2 = 0.592288 \text{ \AA}$. Dit leidt tot een bindingsafstand van 1.185 \AA . Vergelijking met het experimentele resultaat 1.177 \AA toont aan dat dit inderdaad een redelijk goede voorspelling is. De voorspelling van deze afstand volgens DFT-B3LYP is 1.184 \AA wat ook zeer dicht bij de FTDA-berekening aansluit.

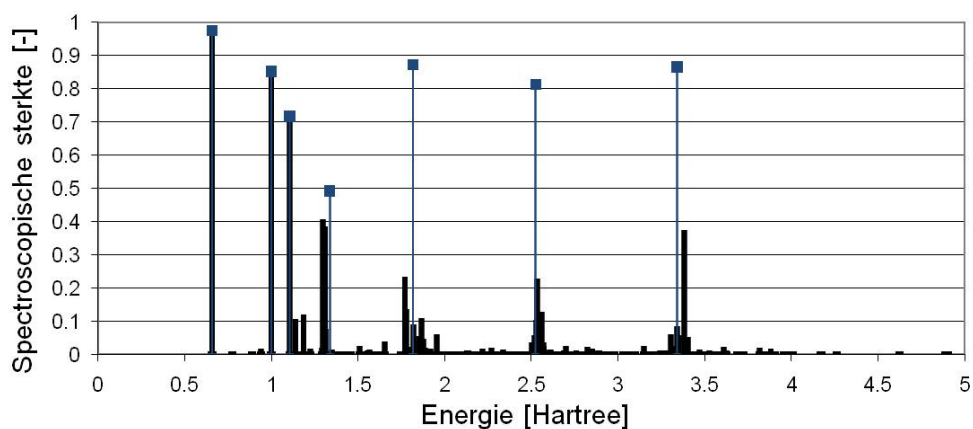
FTDA spectrale functie en quasideeltje-achtergrondseparatie

De volgende stap die we moeten zetten, is de bepaling van de FTDA spectrale functie. Ter illustratie is het resultaat voor $m = 0$ weergegeven in figuur 7.2.



Figuur 7.2: Spectrale functie van CN^- voor $m = 0$. Rood: Hartree-Fock spectrale functie. Zwart: FTDA spectrale functie.

Vervolgens maken we de quasideeltje-achtergrondseparatie volgens methode B uit hoofdstuk 6. Het resultaat voor het additiedomein bij $m = 0$ is weergegeven in figuur 7.3.



Figuur 7.3: Spectrale functie van CN^- voor $m = 0$ in het additiedomein. Zwart: FTDA spectrale functie. Blauw: geassocieerde quasideeltjespieken.

We zien opnieuw dat de quasideeltjes de gefragmenteerde sterkte bundelen in een eendeeltjespiek met een sterkte kleiner dan één. Dit is precies zoals we in hoofdstuk 5 quasideeltjes hebben gekarakteriseerd. Nu hebben we de energiepieken waarmee we de resultaten van het gevonden model mee kunnen vergelijken. De volgende stap is uiteraard dan het model zelf gebruiken om de quasideeltjesvergelijkingen op te lossen.

QP-DFT

Tenslotte moeten we dan de quasideeltjesvergelijkingen oplossen met de gekozen modellen. We gebruiken de modellen A,B en C zoals die ook in appendix D gegeven zijn. De resultaten zijn te zien in onderstaande tabel 7.4.

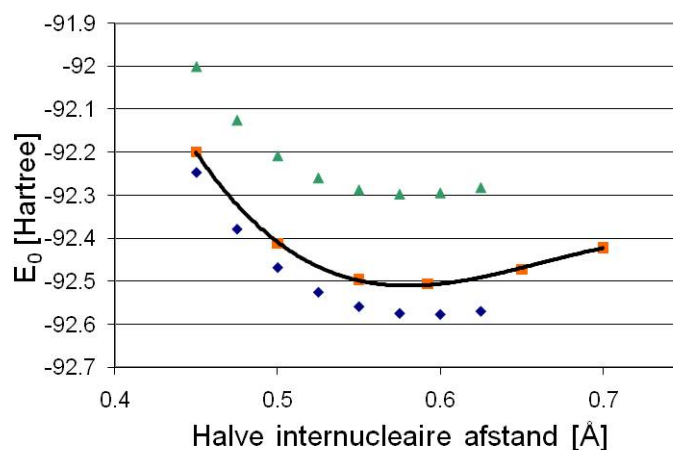
CN^-	HF	FTDA	QP-DFT A	QP-DFT B	QP-DFT C
niveaus	-15.252	-14.838	-15.249	-15.247	-15.253
	-10.933	-10.579	-10.931	-10.929	-10.931
	-0.884	-0.799	-0.753	-0.745	-0.741
	-0.311	-0.239	-0.244	-0.244	-0.245
	-0.157	-0.107	-0.112	-0.112	-0.115
	-0.155	-0.149	-0.111	-0.112	-0.115
	-0.155	-0.149	-0.111	-0.112	-0.115
E_0	-92.298	-92.576	-92.506	-92.661	-92.449

Tabel 7.4: Resultaten van de verschillende quasideeltjesmethoden ten opzichte van de Hartree-Fock en FTDA methoden. Enkel de ionisatie-energieën en grondtoestandsenergie zijn vermeld.

We zien dat de gebruikte methoden redelijk goede resultaten geven. De grondtoestandsenergie

van de quasideeltjesmethoden ligt dicht bij de FTDA-waarde dan de HF grondtoestandsenergie. Er blijven wel ook minder goede overeenkomsten: de eerste ionisatie-energieën zijn bijvoorbeeld systematisch lager dan de FTDA- en HF-waarden. Als we de overeenkomst voor CN^- vergelijken met de overeenkomst voor de elf testmoleculen, concluderen we dat deze ongeveer even goed zijn. Met andere woorden, de CN^- molecule doet het niet speciaal beter of slechter dan de moleculen die gebruikt zijn om het model in de eerste plaats op te stellen.

Tot slot kijken we ook nog eens naar geometrieën van de molecule rond zijn evenwichtspunt. De resultaten voor verschillende methoden zijn te zien in figuur 7.4.



Figuur 7.4: Totale grondtoestandsenergie van CN^- in functie van de halve internucleaire afstand. Groene symbolen: Hartree-Fock resultaten. Blauwe symbolen: FTDA resultaten. Oranje symbolen: Quasideeltjesmethode A.

We zien hier duidelijk dat voor deze configuraties, de quasideeltjesmethode een beter resultaat geeft dan de Hartree-Fock procedure.

Als we de evenwichtsconfiguratie zoeken bij de quasideeltjesmethode, vinden we (met een derdegraadsfit) een internucleaire afstand van 1.16 Å. In onderstaande tabel 7.5 worden de internucleaire afstanden bij evenwicht getoond voor de verschillende methoden.

CN^-	HF	FTDA	DFT-B3LYP	QP-DFT A	Exp
Internucleaire afstand [Å]	1.156	1.185	1.184	1.160	1.177

Tabel 7.5: Evenwichtsgeometrie van CN^- met verschillende methoden.

We moeten tenslotte nog vermelden dat het cyanide anion geen gemakkelijk te simuleren molecule is: resultaten die weergegeven zijn in [16] vertonen een grote spreiding (voornamelijk de KS-DFT-methoden).

7.3.5 Resultaten voor de H₂O molecule

Voor H₂O hebben we (zoals vermeld) geen corresponderende FTDA-berekening uitgevoerd. Als geometrie hebben we de evenwichtsconfiguratie gekozen. De OH bindingsafstand bedraagt 0.953 Å. De H-O-H bindingshoek is 104.3°.

We hebben de resultaten enkel met quasideeltjesmethode A bepaald. De resultaten in vergelijking met de Hartree-Fock resultaten zijn weergegeven in onderstaande tabel 7.6.

H ₂ O	HF	QP-DFT A
niveaus	-20.548	-20.544
	-1.342	-1.208
	-0.706	-0.632
	-0.568	-0.517
	-0.494	-0.454
E_0	-76.027	-76.203

Tabel 7.6: Resultaten van de H₂O molecule.

Tenslotte staan hieronder in tabel 7.7 de eerste ionisatie-energie en de grondtoestandsenergie voor verschillende computationele methoden.

Methode	HOMO-energie	E_0
HF	-0.494	-76.027
CCSD(T)	-0.439	-76.241
FTDA	-0.447	-76.240
QP-DFT	-0.454	-76.203
Exp	-0.463	-

Tabel 7.7: Vergelijking resultaten van de H₂O molecule met andere methoden.

Als we de resultaten bekijken, zien we dat de quasideeltjesmethode de experimentele ionisatie-energie goed benadert. Ook wordt de grondtoestandsenergie goed voorspeld (als we dit bijvoorbeeld vergelijken met de CCSD(T)-methode).

7.4 Conclusie

Als slot van dit hoofdstuk concluderen we dat het niet vanzelfsprekend is een werkend model voor te stellen. De quasideeltjesmodellen uit de laatste paragraaf doen het redelijk goed (over het algemeen beter dan Hartree-Fock), maar ze zijn niet optimaal. Er is nog veel ruimte om te sleutelen aan het model (bijvoorbeeld meer vrije parameters introduceren). Maar we concluderen dat de gevonden modellen in zekere zin nog *te* vrij zijn: het zou

handig zijn om meer verbanden te vinden waaraan de voorgestelde modellen moeten voldoen. Deze verbanden zouden kunnen geleverd worden via een variationele formulering van de quasideeltjesvergelijkingen. Voorlopig echter is deze route nog niet volledig verkend.

Conclusies

In dit werk hebben we voortgebouwd aan een beschrijving via quasideeltjes binnen de dichtheidsfunctionaaltheorie. QP-DFT is een formalisme dat traditionele KS-DFT overstijgt. Bij de Kohn-Sham vergelijkingen wordt fysische betekenis gegeven aan de resulterende eendeeltjesorbitalen terwijl deze in principe niet fysisch zijn. QP-DFT omvat HF en KS-DFT als speciale gevallen. Als men de Kohn-Sham vergelijkingen wil reproduceren dient een onfysische keuze gemaakt te worden voor de achtergrondgrootheden. Dit verklaart het onfysisch karakter van de Kohn-Sham orbitalen. QP-DFT gaat verder en de eendeeltjesorbitalen krijgen een duidelijke fysische betekenis als quasideeltjesorbitalen.

De vergelijkingen moeten echter (aangezien ze een DFT-methode vormen) aangevuld worden met een functionaal die niet exact gekend is. Hierin ligt (net zoals in KS-DFT) het zwakke punt: men is aangewezen op modellen om de functionaal op te stellen. Ofwel maakt men optimaal gebruik van reeds gekende DFT-functionalen ofwel modelleert men de functionaal via een testset van moleculen. In dit werk is voor de tweede optie gekozen. We hebben elf diatomaire moleculen gekozen (met een singlet grondtoestand). Bij elk van deze moleculen is de evenwichtsconfiguratie en de spectrale functie bepaald op FTDA-niveau. Deze post-Hartree-Fock methode genereert echter veel meer excitatiepieken dan er Hartree-Fock pieken zijn. De volgende stap is dan uit deze spectrale functie de bijdrage van de quasideeltjes destilleren. Hiervoor is geen eenduidige manier beschikbaar. De quasideeltjes moeten de bulk van de excitatiesterkte dragen en evolueren op adiabatische manier uit het niet-interagerend systeem. We hebben in deze thesis enkele methoden gebruikt om een set eendeeltjespieken (quasideeltjes) uit de spectrale functie te halen. De overige excitatiepieken worden dan geïdentificeerd met de achtergrond. Op basis van deze quasideeltje-achtergrondseparatie hebben we dan getracht modellen op te stellen. Een eerste route ging via een mogelijk verband tussen de sporen van de achtergrondmatrices en de dichtheidsmatrix. Dit was echter niet vanzelfsprekend en de resulterende quasideeltjesvergelijkingen gaven geen goede resultaten. Een tweede route die we bewandeld hebben, was een grondigere aanpak van het probleem:

door introductie van een model met vrije parameters werd een kostfunctie geminimaliseerd om zo een optimaal model te bekomen. Het uiteindelijk model had tien vrije parameters en vertoonde een grote gelijkens met de modellen geconstrueerd in [18]. Met behulp van een dergelijk model zijn de quasideeltjesvergelijkingen opnieuw opgelost en de resultaten waren deze keer redelijk goed.

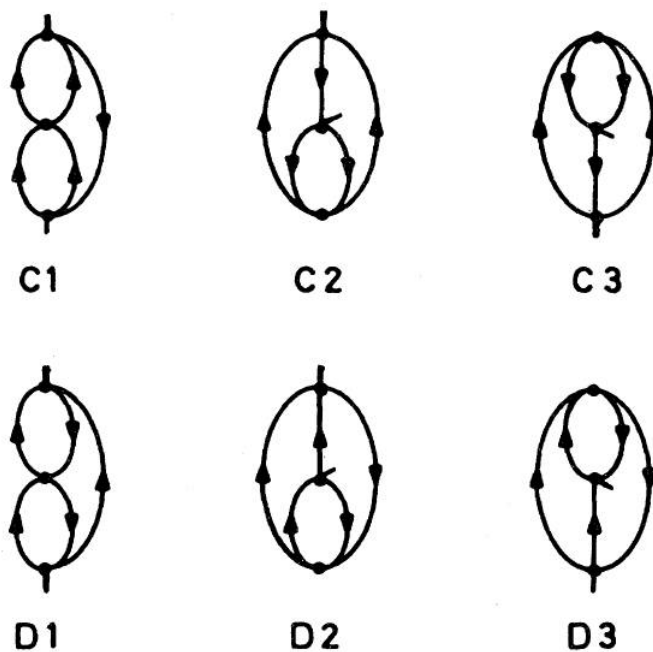
Er is echter nog steeds ruimte voor verbetering. Het grote nadeel aan deze modellen is dat het gekozen verband redelijk *ad hoc* geponeerd is. Een betere aanpak zou dan erin bestaan meer verbanden af te leiden voor de te modelleren matrices. Een mogelijke manier hiervoor is de quasideeltjesvergelijkingen af te leiden binnen een variationele context. Deze gedachtegang moet echter nog verder verkend worden. Er is verder onderzoek nodig om een dergelijk verband effectief op te stellen en hier werkende modellen uit af te leiden. Met deze vooruitblik eindigen we dan ook dit werk.

Deel III

Bijlagen

Expliciete Afleiding van ADC(3)

In deze appendix geven we de expliciete afleiding van de ADC(3)-objecten. We beperken ons tot $[M^I(E)]$. Om de $[C]$ -matrix en de U_q -vectoren tot op derde orde te berekenen, dienen we de algebraïsche vorm te ontwikkelen tot derde orde in de perturbatie en te identificeren met de Goldstone-diagrammen tot op derde orde. We beperken ons tot de afleiding voor het voorwaarts propagerend gedeelte $[M^I(E)]$. De zes mogelijke Goldstone-diagrammen zijn weergegeven in figuur A.1.



Figuur A.1: Zes Goldstone-diagrammen bij $[M^I(E)]$. Een vertex stelt hier een interactielijn \hat{V} voor. De figuur is rechtstreeks overgenomen uit [8].

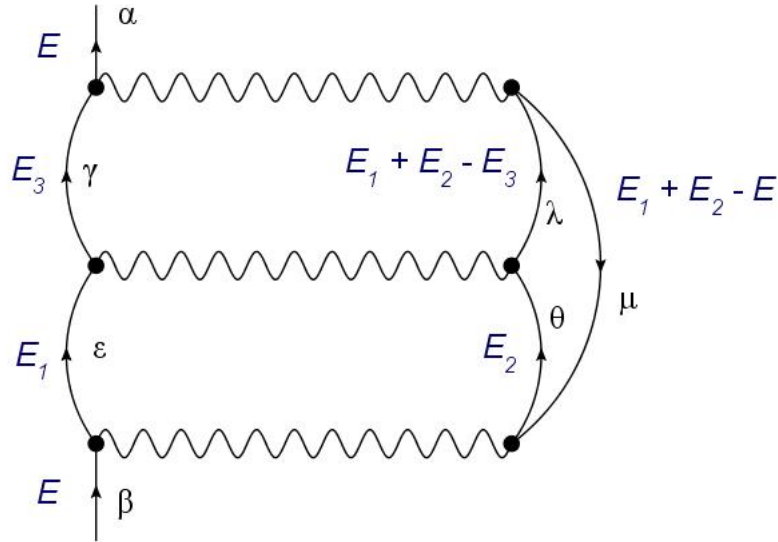
We hebben slechts vier van de zes mogelijke Goldstone-diagrammen nodig om de ADC(3)-

objecten te bepalen. Deze worden aangeduid met C1, C2, D1 en D2 (overeenkomstig de notaties in [8]). Diagrammen C1 en D1 zullen volstaan om de $[C]$ matrix te bepalen. Diagrammen C2 en D2 worden dan gebruikt om de U_q -koppelingsamplitudes te bepalen. We noteren voor het vervolg $G^{(0)I}$ als de ongestoorde propagator die vooruit propageert (additiegedeelte in de energieruimte) en $G^{(0)II}$ als de ongestoorde propagator die achteruit propageert (removalgedeelte in de energieruimte).

In wat volgt vertalen we de diagrammen uit figuur A.1 naar onze conventies.

A.1 Goldstone-diagram C1

Het eerste diagram is weergegeven als onderstaand Goldstone-diagram



Figuur A.2

De analytische uitdrukking horend bij dit diagram is

$$\sum_{\epsilon, \gamma, \mu, \lambda, \theta} \int \int \int dE_1 dE_2 dE_3 \left(\frac{i}{2\pi} \right)^3 (-1) \left(\frac{1}{2} \right)^2 G^{(0)I}(\epsilon, E_1) G^{(0)I}(\theta, E_2) G^{(0)I}(\gamma, E_3) G^{(0)I}(\lambda, E_1 + E_2 - E_3) G^{(0)II}(\mu, E_1 + E_2 - E) \langle \alpha\mu | \hat{V} | \gamma\lambda \rangle \langle \gamma\lambda | \hat{V} | \epsilon\theta \rangle \langle \epsilon\theta | \hat{V} | \beta\mu \rangle. \quad (\text{A.1})$$

Er zijn drie factoren afhankelijk van E_1 . Deze integraal eerst apart uitrekenen geeft¹

$$\begin{aligned}
& \int dE_1 G^{(0)I}(\epsilon, E_1) G^{(0)I}(\lambda, E_1 + E_2 - E_3) G^{(0)II}(\mu, E_1 + E_2 - E) \\
&= \int dE_1 \frac{\Theta(\epsilon - F)\Theta(F - \mu)\Theta(\lambda - F)}{(E_1 - \epsilon_\epsilon + i\eta)(E_1 + E_2 - E - \epsilon_\mu - i\eta)(E_1 + E_2 - E_3 - \epsilon_\lambda + i\eta)} \\
&= 2\pi i \frac{\Theta(\epsilon - F)\Theta(F - \mu)\Theta(\lambda - F)}{(E - E_2 + \epsilon_\mu - \epsilon_\epsilon + i\eta)(E - E_3 - \epsilon_\lambda + \epsilon_\mu + i\eta)}. \tag{A.2}
\end{aligned}$$

Nu berekenen we de integraal over E_2

$$\begin{aligned}
& \int dE_2 \frac{\Theta(\theta - F)}{E_2 - \epsilon_\theta + i\eta} \frac{1}{E - E_2 - \epsilon_\epsilon + \epsilon_\mu + i\eta} \\
&= -2\pi i \frac{\Theta(\theta - F)}{E - \epsilon_\epsilon + \epsilon_\mu - \epsilon_\theta + i\eta}.
\end{aligned}$$

Tenslotte geeft de integraal over E_3

$$\begin{aligned}
& \int dE_3 \frac{\Theta(\gamma - F)}{E_3 - \epsilon_\gamma + i\eta} \frac{1}{E - E_3 - \epsilon_\lambda + \epsilon_\mu + i\eta} \\
&= -2\pi i \frac{\Theta(\gamma - F)}{E - \epsilon_\lambda + \epsilon_\mu - \epsilon_\gamma + i\eta}.
\end{aligned}$$

De voorfactoren van alle berekeningen geven

$$\left(\frac{i}{2\pi}\right)^3 (-1) \left(\frac{1}{2}\right)^2 (-1) (-1) (2\pi i)^3 = \frac{1}{4}. \tag{A.3}$$

zodat we uiteindelijk voor het gehele Goldstone-diagram verkrijgen

$$\frac{1}{4} \sum_{\gamma, \lambda, \mu, \theta, \epsilon} \frac{\Theta(\epsilon - F)\Theta(F - \mu)\Theta(\lambda - F)\Theta(\gamma - F)\Theta(\theta - F) \langle \alpha\mu | V | \gamma\lambda \rangle \langle \gamma\lambda | V | \epsilon\theta \rangle \langle \epsilon\theta | V | \beta\mu \rangle}{(E - \epsilon_\epsilon + \epsilon_\mu - \epsilon_\theta)(E - \epsilon_\lambda + \epsilon_\mu - \epsilon_\gamma)}. \tag{A.4}$$

Om deze uitdrukking nu te identificeren met die uit [8], maken we de overgangen $\mu \rightarrow j$, $\gamma \rightarrow k$, $\lambda \rightarrow l$, $\epsilon \rightarrow k'$ en $\theta \rightarrow l'$ en noteren we $\langle \gamma\lambda | V | \epsilon\theta \rangle = V_{\gamma\lambda[\epsilon\theta]}$. We schrijven ook een extra som over j' en includeren een Kronecker-delta zodat $j' = j$. We eindigen dan met volgende uitdrukking

$$\frac{1}{4} \sum_{j, k, l, j', k', l'} \delta_{j, j'} \frac{\Theta(k' - F)\Theta(F - j)\Theta(l - F)\Theta(k - F)\Theta(l' - F) V_{\alpha j[kl]} V_{kl[k'l']} V_{k'l'[\beta j']}}{(E - \epsilon_{k'} + \epsilon_{j'} - \epsilon_{l'})(E - \epsilon_l + \epsilon_j - \epsilon_k)}. \tag{A.5}$$

Om nu de vorm uit [8] hier in te herkennen dienen we de sommaties te beperken tot $k < l$

¹In deze bijlage wordt de Heaviside stapfunctie aangeduid met Θ in plaats van θ om verwarring met de index θ te vermijden.

en $k' < l'$. We splitsen hiertoe de sommatie in vier delen

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{4} \sum_{j,k < l, j', k' < l'} \delta_{j,j'} \frac{\Theta(k' - F)\Theta(F - j)\Theta(l - F)\Theta(k - F)\Theta(l' - F)V_{\alpha j[kl]}V_{kl[k'l']}V_{k'l'[\beta j']}}{(E - \epsilon_{k'} + \epsilon_j - \epsilon_{l'})(E - \epsilon_l + \epsilon_j - \epsilon_k)} \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{j,k > l, j', k' < l'} \delta_{j,j'} \frac{\Theta(k' - F)\Theta(F - j)\Theta(l - F)\Theta(k - F)\Theta(l' - F)V_{\alpha j[kl]}V_{kl[k'l']}V_{k'l'[\beta j']}}{(E - \epsilon_{k'} + \epsilon_{j'} - \epsilon_{l'})(E - \epsilon_l + \epsilon_j - \epsilon_k)} \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{j,k < l, j', k' > l'} \delta_{j,j'} \frac{\Theta(k' - F)\Theta(F - j)\Theta(l - F)\Theta(k - F)\Theta(l' - F)V_{\alpha j[kl]}V_{kl[k'l']}V_{k'l'[\beta j']}}{(E - \epsilon_{k'} + \epsilon_{j'} - \epsilon_{l'})(E - \epsilon_l + \epsilon_j - \epsilon_k)} \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{j,k > l, j', k' > l'} \delta_{j,j'} \frac{\Theta(k' - F)\Theta(F - j)\Theta(l - F)\Theta(k - F)\Theta(l' - F)V_{\alpha j[kl]}V_{kl[k'l']}V_{k'l'[\beta j']}}{(E - \epsilon_{k'} + \epsilon_{j'} - \epsilon_{l'})(E - \epsilon_l + \epsilon_j - \epsilon_k)}.
 \end{aligned}$$

Men ziet gemakkelijk in dat alle vier de termen gelijk zijn (uit substituties $k \leftrightarrow l$ of $k' \leftrightarrow l'$), waardoor het eindresultaat wordt (na complexe toevoeging van één V -matrixelement)

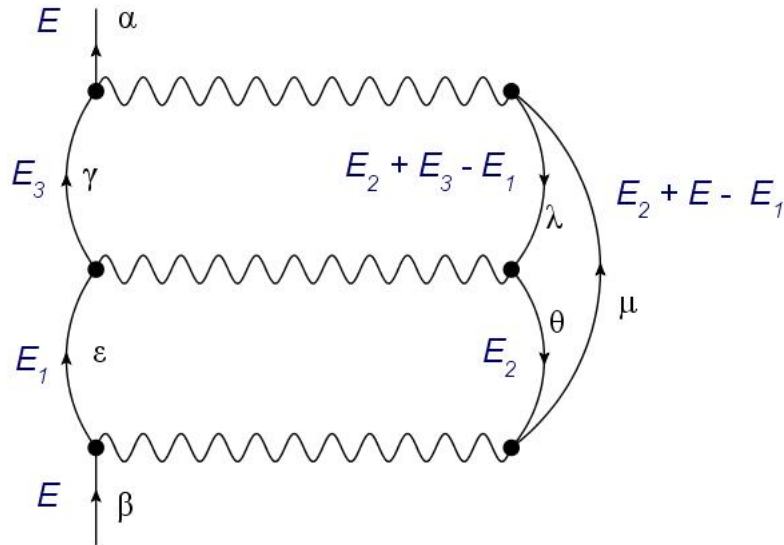
$$\sum_{j,k < l, j', k' < l'} \delta_{j,j'} \frac{\Theta(k' - F)\Theta(F - j)\Theta(l - F)\Theta(k - F)\Theta(l' - F)V_{\alpha j[kl]}V_{kl[k'l']}V_{\beta j'[k'l']}^*}{(E - \epsilon_{k'} + \epsilon_{j'} - \epsilon_{l'})(E - \epsilon_l + \epsilon_j - \epsilon_k)}. \quad (\text{A.6})$$

Herschrijven en vooropstellen dat k, k', l en l' deeltjetoestanden zijn en j en j' gattoestanden (wat neerkomt op de Heaviside-functies impliciet aanwezig te onderstellen), levert dan finaal

$$\sum_{j,k < l, j', k' < l'} \underbrace{V_{\alpha j[kl]}}_{U_{\alpha, jkl}^*} \underbrace{\frac{1}{E - \epsilon_k + \epsilon_j - \epsilon_l}}_{(\omega \mathbb{1} - [K])_{jkl}^{-1}} \underbrace{\delta_{j,j'} V_{kl[k'l']}}_{C_{jkl, j'k'l'}} \underbrace{\frac{1}{E - \epsilon_{l'} + \epsilon_{j'} - \epsilon_{k'}}}_{(\omega \mathbb{1} - [K])_{j'l'k'l'}^{-1}} \underbrace{V_{\beta j'[k'l']}^*}_{U_{\beta, j'k'l'}}. \quad (\text{A.7})$$

A.2 Goldstone-diagram D1

Het tweede Goldstone-diagram ziet er als volgt uit



Figuur A.3

Hiermee correspondeert volgende analytische uitdrukking

$$\sum_{\epsilon, \gamma, \mu, \lambda, \theta} \int \int \int dE_1 dE_2 dE_3 \left(\frac{i}{2\pi} \right)^3 (-1) G^{(0)I}(\epsilon, E_1) G^{(0)II}(\theta, E_2) G^{(0)I}(\gamma, E_3) G^{(0)II}(\lambda, E_2 + E_3 - E_1) G^{(0)I}(\mu, E + E_2 - E_1) \langle \alpha\lambda | \hat{V} | \gamma\mu \rangle \langle \gamma\theta | \hat{V} | \epsilon\lambda \rangle \langle \epsilon\mu | \hat{V} | \beta\theta \rangle. \quad (\text{A.8})$$

Er zijn opnieuw drie factoren afhankelijk van E_1 . Deze integraal eerst uitrekenen geeft

$$\int dE_1 \frac{\Theta(\epsilon - F)\Theta(F - \lambda)\Theta(\mu - F)}{(E_1 - \epsilon_\epsilon + i\eta)(E_1 - E_2 - E_3 + \epsilon_\lambda + i\eta)(E_1 - E_2 - E + \epsilon_\mu - i\eta)} = 2\pi i \frac{\Theta(\epsilon - F)\Theta(F - \lambda)\Theta(\mu - F)}{(E + E_2 - \epsilon_\mu - \epsilon_\epsilon + i\eta)(E - E_3 + \epsilon_\lambda - \epsilon_\mu + i\eta)}. \quad (\text{A.9})$$

Nu berekenen we de integraal over E_2

$$\int dE_2 \frac{\Theta(F - \theta)}{E_2 - \epsilon_\theta - i\eta} \frac{1}{E + E_2 - \epsilon_\epsilon - \epsilon_\mu + i\eta} = 2\pi i \frac{\Theta(F - \theta)}{E - \epsilon_\epsilon - \epsilon_\mu + \epsilon_\theta + i\eta}. \quad (\text{A.10})$$

Tenslotte geeft de integraal over E_3

$$\int dE_3 \frac{\Theta(\gamma - F)}{E_3 - \epsilon_\gamma + i\eta} \frac{-1}{E_3 - E - \epsilon_\lambda + \epsilon_\mu - i\eta} = -2\pi i \frac{\Theta(\gamma - F)}{E + \epsilon_\lambda - \epsilon_\mu - \epsilon_\gamma + i\eta}. \quad (\text{A.11})$$

De voorfactoren van alle berekeningen geven

$$\left(\frac{i}{2\pi} \right)^3 (-1) (-1) (2\pi i)^3 = -1. \quad (\text{A.12})$$

We krijgen dus

$$- \sum_{j, k, l, j', k', l'} \delta_{l, l'} \frac{\Theta(k' - F)\Theta(F - j)\Theta(l - F)\Theta(k - F)\Theta(F - j') V_{\alpha j[kl]} V_{k j'[k'j]} V_{\beta j'[k'l']}}{(E - \epsilon_{k'} + \epsilon_{j'} - \epsilon_{l'}) (E - \epsilon_l + \epsilon_j - \epsilon_k)}. \quad (\text{A.13})$$

Als we dit opnieuw opschrijven als som van vier termen met alle wisselingen van $k \leftrightarrow l$ en $k' \leftrightarrow l'$, dan zien we eenvoudig dat de eerste term een bijdrage $-\delta_{l, l'} V_{k j'[k'j]}$ oplevert. De term met zowel k en l als k' en l' omgewisseld geeft een bijdrage $-\delta_{k, k'} V_{l j'[l'j]}$. De twee andere termen leveren na een enkele omwisseling van l met k of l' met k' een extra minteken zodat we uiteindelijk als bijdrage tot $[C]$ krijgen

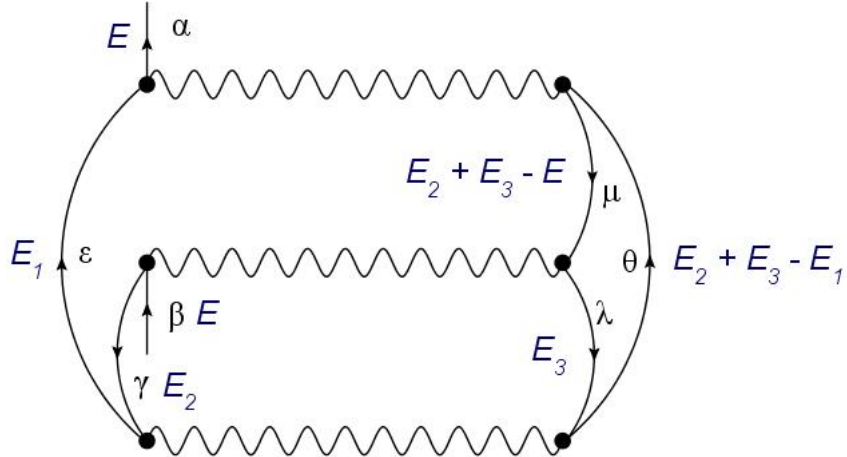
$$\begin{aligned} C_{jkl, j'k'l'} &= -\delta_{k, k'} V_{l j'[l'j]} - \delta_{l, l'} V_{k j'[k'j]} + \delta_{l, k'} V_{k j'[l'j]} + \delta_{k, l'} V_{l j'[k'j]} \\ &= -\delta_{k, k'} V_{l j'[l'j]} - \delta_{l, l'} V_{k j'[k'j]} + (k \leftrightarrow l). \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Beide bijdragen samenleggen levert (na omkeren van sommige argumenten in de \hat{V} -matrix-elementen) precies uitdrukking (3.38) (uitdrukking (42c) uit [8]), namelijk

$$\boxed{C_{jkl, j'k'l'} = \delta_{j, j'} V_{kl[k'l']} - \delta_{k, k'} V_{j'l[j'l']} - \delta_{l, l'} V_{j'k[jk']} + (k \leftrightarrow l)}. \quad (\text{A.15})$$

A.3 Goldstone-diagram C2

Als we twee andere diagrammen in derde orde beschouwen, dan kunnen we de tweede orde expansie van de U_q -vectoren bepalen. Het eerste diagram dat we beschouwen is het volgende



Figuur A.4

De analytische uitdrukking hierbij is gegeven door

$$\sum_{\epsilon, \gamma, \mu, \lambda, \theta} \int \int \int dE_1 dE_2 dE_3 \left(\frac{i}{2\pi} \right)^3 (-1) \left(\frac{1}{2} \right)^2 G^{(0)I}(\epsilon, E_1) G^{(0)II}(\gamma, E_2) G^{(0)II}(\lambda, E_3) \\ G^{(0)I}(\theta, E_2 + E_3 - E_1) G^{(0)II}(\mu, E_2 + E_3 - E) \langle \alpha\mu | \hat{V} | \epsilon\theta \rangle \langle \epsilon\theta | \hat{V} | \gamma\lambda \rangle \langle \gamma\lambda | \hat{V} | \beta\mu \rangle. \quad (\text{A.16})$$

De integraal over E_1 geeft

$$\int dE_1 \frac{-\Theta(\epsilon - F)\Theta(\theta - F)}{(E_1 - \epsilon + i\eta)(E_1 - E_2 - E_3 + \epsilon\theta - i\eta)} \\ = 2\pi i \frac{-\Theta(\epsilon - F)\Theta(\theta - F)}{(E_2 + E_3 - \epsilon\theta - \epsilon + i\eta)}.$$

Vervolgens integreren naar E_2 levert

$$\int dE_2 \frac{\Theta(F - \gamma)}{(E_2 - \epsilon_\gamma - i\eta)} \frac{\Theta(F - \mu)}{(E_2 + E_3 - E - \epsilon_\mu - i\eta)(E_2 + E_3 - \epsilon\theta - \epsilon + i\eta)} \\ = -2\pi i \frac{\Theta(F - \gamma)\Theta(F - \mu)}{(-E_3 + \epsilon\theta + \epsilon - \epsilon_\gamma - i\eta)(-E + \epsilon\theta + \epsilon - \epsilon_\mu - i\eta)}.$$

Tenslotte integreren naar E_3 geeft

$$\int dE_3 \frac{\Theta(F - \lambda)}{(E_3 - \epsilon_\lambda - i\eta)} \frac{-1}{(E_3 - \epsilon\theta - \epsilon + \epsilon_\gamma + i\eta)} \\ = 2\pi i \frac{\Theta(F - \lambda)}{(\epsilon\theta + \epsilon - \epsilon_\gamma - \epsilon_\lambda)}.$$

De voorfactoren van alle tussenstappen geven

$$\left(\frac{i}{2\pi}\right)^3 (-1) \left(\frac{1}{2}\right)^2 (-1)(-1)^2 (2\pi i)^3 = -\frac{1}{4} \quad (\text{A.17})$$

zodat we uiteindelijk voor het gehele Goldstone-diagram verkrijgen (na de gekende substituties en notatieveranderingen)²

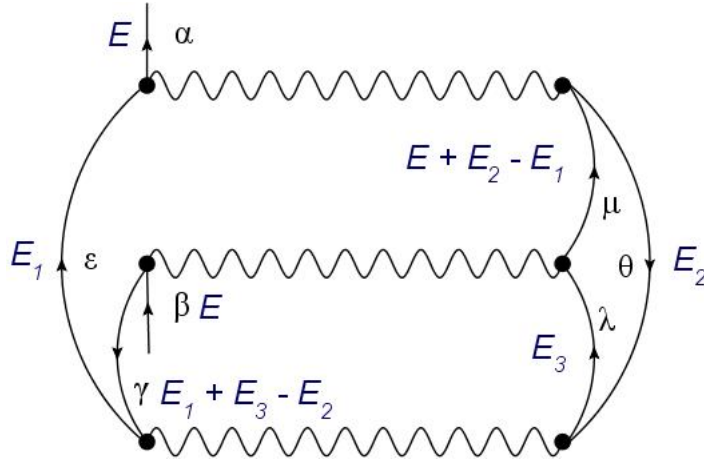
$$-\frac{1}{4} \sum_{j,k,l,u,v} \frac{\Theta(k-F)\Theta(F-j)\Theta(F-v)\Theta(F-u)\Theta(l-F)V_{\alpha j[kl]}V_{kl[uv]}V_{\beta j[uv]}^*}{(E-\epsilon_l-\epsilon_k+\epsilon_j)(\epsilon_k+\epsilon_l-\epsilon_u-\epsilon_v)}. \quad (\text{A.18})$$

De som beperken tot $k < l$ geeft zoals vroeger een extra factor twee (het sommand is invariant onder de verwisseling $k \leftrightarrow l$). Tenslotte nog herschikken levert dan direct een bijdrage tot $U^{(2)}$

$$-\frac{1}{2} \sum_{j,k < l} \underbrace{V_{\alpha j[kl]}^*}_{U_{\alpha,jkl}^*} \underbrace{\frac{1}{(E-\epsilon_l-\epsilon_k+\epsilon_j)}}_{(\omega\mathbb{1}-[K]_{jkl})^{-1}} \sum_{u,v} \underbrace{\frac{V_{kl[uv]}}{(\epsilon_k+\epsilon_l-\epsilon_u-\epsilon_v)}}_{\gamma_{kluv}} V_{\beta j[uv]}^*. \quad (\text{A.19})$$

A.4 Goldstone-diagram D2

Het laatste diagram dat we beschouwen is het volgende



Figuur A.5

Dit diagram levert volgende analytische uitdrukking

$$\sum_{\epsilon,\gamma,\mu,\lambda,\theta} \int \int \int dE_1 dE_2 dE_3 \left(\frac{i}{2\pi}\right)^3 (-1) G^{(0)I}(\epsilon, E_1) G^{(0)II}(\theta, E_2) G^{(0)I}(\lambda, E_3) G^{(0)II}(\gamma, E_1 + E_3 - E_2) G^{(0)I}(\mu, E_2 + E - E_1) \langle \alpha\theta | \hat{V} | \epsilon\mu \rangle \langle \epsilon\lambda | \hat{V} | \gamma\theta \rangle \langle \gamma\mu | \hat{V} | \beta\lambda \rangle. \quad (\text{A.20})$$

²Deze keer hebben we u en v gebruikt als sommatievariabelen in de plaats van k' en l' . Ook is geen Kronecker delta geïntroduceerd.

Integreren over E_1 levert

$$\begin{aligned} & \int dE_1 \frac{\Theta(\epsilon - F)\Theta(F - \gamma)\Theta(\mu - F)}{(E_1 - \epsilon_\epsilon + i\eta)(E_1 - E_2 + E_3 - \epsilon_\gamma - i\eta)(E + E_2 - E_1 - \epsilon_\mu + i\eta)} \\ &= -2\pi i \frac{\Theta(\epsilon - F)\Theta(F - \gamma)\Theta(\mu - F)}{(E_3 - E_2 + \epsilon_\epsilon - \epsilon_\gamma - i\eta)(E_2 + E - \epsilon_\epsilon - \epsilon_\mu + i\eta)}. \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Vervolgens integreren we over E_3 en krijgen

$$\begin{aligned} & \int dE_3 \frac{\Theta(\lambda - F)}{(E_3 - \epsilon_\lambda + i\eta)(E_3 - E_2 + \epsilon_\epsilon - \epsilon_\gamma - i\eta)} \\ &= -2\pi i \frac{\Theta(\lambda - F)}{(-E_2 + \epsilon_\lambda + \epsilon_\epsilon - \epsilon_\gamma - i\eta)}. \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Tenslotte integreren we over E_2 om te bekomen

$$\begin{aligned} & \int dE_2 \frac{-\Theta(F - \theta)}{(E_2 - \epsilon_\theta - i\eta)(E_2 - \epsilon_\lambda - \epsilon_\epsilon + \epsilon_\gamma + i\eta)(E_2 + E - \epsilon_\epsilon - \epsilon_\mu + i\eta)} \\ &= 2\pi i \frac{\Theta(F - \theta)}{(-\epsilon_\theta + \epsilon_\lambda + \epsilon_\epsilon - \epsilon_\gamma)(E + \epsilon_\theta - \epsilon_\epsilon - \epsilon_\mu + i\eta)}. \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

De voorfactoren van alle tussenstappen geven

$$\left(\frac{i}{2\pi}\right)^3 (-1)(-1)^2 (2\pi i)^3 = 1. \quad (\text{A.24})$$

zodat we uiteindelijk voor het gehele diagram verkrijgen (na de gekende substituties en notatieveranderingen)

$$\sum_{j,k,l,v,r} \frac{\Theta(k - F)\Theta(F - j)\Theta(F - v)\Theta(r - F)\Theta(l - F)V_{\alpha j[kl]}V_{kr[vj]}V_{\beta r[vl]}^*}{(E - \epsilon_l - \epsilon_k + \epsilon_j)(\epsilon_k + \epsilon_r - \epsilon_v - \epsilon_j)}. \quad (\text{A.25})$$

Tenslotte nog herschikken levert dan

$$\sum_{j,k,l} \underbrace{V_{\alpha j[kl]}}_{U_{\alpha,jkl}^*} \underbrace{\frac{1}{(E - \epsilon_l - \epsilon_k + \epsilon_j)}}_{(\omega \mathbb{1} - [K]_{jkl})^{-1}} \sum_{r,v} \underbrace{\frac{V_{kr[vj]}}{(\epsilon_k + \epsilon_r - \epsilon_v - \epsilon_j)}}_{\gamma_{krvj}} V_{\beta r[vl]}^*. \quad (\text{A.26})$$

De som beperken tot $k < l$ geeft een tweede term waarbij een extra minteken optreedt door de verwisseling van k en l . De bijdrage tot $U^{(2)}$ wordt dan

$$\sum_{r,v} \gamma_{krvj} V_{\beta r[vl]}^* - (k \leftrightarrow l). \quad (\text{A.27})$$

Alles samennemen levert dan tenslotte uitdrukking (3.37) (uitdrukking (44b) uit [8])

$$\boxed{U_{\beta,jkl}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{u,v} \gamma_{kluv} V_{\beta j[uv]}^* + \sum_{r,v} \gamma_{krvj} V_{\beta r[vl]}^* - (k \leftrightarrow l)}. \quad (\text{A.28})$$

Positief-definietheid van de \mathcal{N} -matrix

Beschouw volgende matrix

$$\mathcal{N} = \begin{pmatrix} M_0 & M_1 & M_2 & \dots & M_{k-1} \\ M_1 & M_2 & M_3 & \dots & M_k \\ M_2 & M_3 & M_4 & \dots & M_{k+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{k-1} & M_k & M_{k+1} & \dots & M_{2k-2} \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

met

$$M_s = \sum_i \lambda_i^s \chi_i \chi_i^T. \quad (\text{B.2})$$

Ieder M_i -blok is hierbij een $M \times M$ matrix.

Er geldt dan dat deze matrix positief definit is.

Bewijs. Beschouw de blokvector

$$\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ \vdots \\ u_k \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

waarmee we $u^T \mathcal{N} u$ vormen. Indien \mathcal{N} positief definit is, dient deze vorm positief te zijn. Uitwerken levert

$$u^T \mathcal{N} u = \begin{pmatrix} u_1^T & \dots & u_k^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sum_i M_i u_{i+1} \\ \sum_i M_{i+1} u_{i+1} \\ \vdots \\ \sum_i M_{i+k-1} u_{i+1} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.4})$$

Na invullen van uitdrukking (B.2) voor M_i wordt dit

$$\sum_{i=0}^{k-1} \sum_j \lambda_j^i (u_1^T \chi_j) (\chi_j^T u_{i+1}) + \sum_{i=0}^{k-1} \sum_j \lambda_j^{i+1} (u_2^T \chi_j) (\chi_j^T u_{i+1}) + \dots \quad (\text{B.5})$$

Tenslotte kunnen we dit herschrijven door gelijke machten in λ te groeperen

$$\sum_j (u_1^T \chi_j) (\chi_j^T u_1) + 2\lambda_j (u_1^T \chi_j) (\chi_j^T u_2) + 2\lambda_j^2 (u_1^T \chi_j) (\chi_j^T u_3) + \lambda_j^2 (u_2^T \chi_j)^2 + \dots \quad (\text{B.6})$$

Het sommand kan nu geïdentificeerd worden met volgende kwadratische uitdrukking

$$\begin{aligned} (u_1^T \chi_j) (\chi_j^T u_1) + 2\lambda_j (u_1^T \chi_j) (\chi_j^T u_2) + 2\lambda_j^2 (u_1^T \chi_j) (\chi_j^T u_3) + \lambda_j^2 (u_2^T \chi_j)^2 + \dots \\ = ((u_1^T \chi_j) + \lambda_j (u_2^T \chi_j) + \lambda_j^2 (u_3^T \chi_j) + \dots)^2. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Als kwadraat van een uitdrukking is dit zeker positief, dus de som over j hiervan is positief, dus de \mathcal{N} -matrix is positief definit en het is zinvol om hiervan een vierkantwortel te bepalen. \square

Opmerking

De som is nul als en slechts als elke term nul is. Dit impliceert dat voor alle j

$$(u_1^T \chi_j) + \lambda_j (u_2^T \chi_j) + \lambda_j^2 (u_3^T \chi_j) + \dots = 0. \quad (\text{B.8})$$

Dit kan men vectorieel schrijven als

$$(u_1 \ u_2 \ \dots \ u_k)^T \begin{pmatrix} \chi_j \\ \lambda_j \chi_j \\ \vdots \\ \lambda_j^{k-1} \chi_j \end{pmatrix} = 0, \quad \forall j. \quad (\text{B.9})$$

We noteren voor het vervolg

$$\mathcal{U} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_k \end{pmatrix}, \quad \bar{\chi}_j = \begin{pmatrix} \chi_j \\ \lambda_j \chi_j \\ \vdots \\ \lambda_j^{k-1} \chi_j \end{pmatrix}. \quad (\text{B.10})$$

De χ_j bevatten een basis voor de M -dimensionale vectorruimte (waarin de vectoren χ_j zelf leven). Dit hoeft echter niet te betekenen dat $\bar{\chi}_j$ een basis bevat voor de kM -dimensionale vectorruimte! Dit impliceert dat het verdwijnen van het scalair product in (B.9) niet automatisch inhoudt dat de \mathcal{U} -vector nul moet zijn.

Neem als voorbeeld $k = 2$. We kiezen ook slechts twee termen in de som over j . Als vectoren nemen we

$$\chi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.11})$$

Dit leidt tot volgende \mathcal{N} -matrix

$$\mathcal{N} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \lambda_1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \lambda_2 \\ \lambda_1 & 0 & \lambda_1^2 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \lambda_2^2 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.12})$$

Deze matrix bevat twee maal de eigenwaarde nul en is dus niet strikt positief definit.

Als we echter in de situatie komen die in ons geval relevant is, namelijk waarbij de maximale waarde van j veel groter wordt dan kM , dan ziet men dat het steeds onwaarschijnlijker wordt dat de $\bar{\chi}_j$ -vectoren *geen* basis vormen voor de kM -dimensionale vectorruimte. In ons geval geldt er dus (indien de χ_j -vectoren voldoende 'braaf' zijn) dat de \mathcal{N} -matrix *strikt* positief definit is.

Opmerking

Het bewijs is hier geleverd voor het geval van enkel positieve momenten. In geval van negatieve momenten wordt ieder blok in de blokmatrix vervangen door een blok met een lager moment (in even stappen). Dit leidt tot de vervanging $\lambda_i \rightarrow \lambda_i^{1-2p}$ waarbij het laagste-orde moment dat is opgelegd het moment van orde $-2p$ is. Men ziet gemakkelijk in dat de logica van de voorgaande redenering geldig blijft, precies omdat we even machten van λ_i beschouwen. Ook hier zien we met andere woorden dat doorschuiven over een oneven aantal ordes voor problemen zorgt.

Numerieke implementatie

C.1 Inleiding

Voor de numerieke implementatie is gebruik gemaakt van C++ als programmeertaal. We behandelen in deze bijlage de essentie van de verschillende algoritmes gebruikt in de verschillende onderdelen van deze thesis.

C.2 Quasideeltje-achtergrondseparatie

C.2.1 Algemene codefragmenten

In deze sectie gaan we dieper in op de numerieke implementatie gebruikt om de quasideeltje-achtergrondseparatie door te voeren, zoals gebruikt in hoofdstuk 6. De eerste stap is de constructie van de \mathcal{N} en \mathcal{M} blokmatrixes. De code is hieronder weergegeven.

```
for (int i = start; i < eind; ++i)
{
    for (int alpha = 0; alpha < m; ++alpha)
    {
        for (int beta = 0; beta < m; ++beta)
        {
            N[alpha][beta] += matrix[i][alpha]*matrix[i][beta];
            M[alpha][beta] += eig[i]*matrix[i][alpha]*matrix[i][beta];
        }
        for (int beta = m; beta < 2*m; ++beta)
        {
            N[alpha][beta] += eig[i]*matrix[i][alpha]*matrix[i][beta-m];
            M[alpha][beta] += eig[i]*eig[i]*matrix[i][alpha]*matrix[i][beta-m];
        }
    }
}
for (int alpha = m; alpha < 2*m; ++alpha)
```

```

{
  for (int beta = 0; beta < m; ++beta)
  {
    N[alpha][beta] += eig[i]*matrix[i][alpha-m]*matrix[i][beta];
    M[alpha][beta] += eig[i]*eig[i]*matrix[i][alpha-m]*matrix[i][beta];
  }
  for (int beta = m; beta < 2*m; ++beta)
  {
    N[alpha][beta] += eig[i]*eig[i]*matrix[i][alpha-m]*matrix[i][beta-m];
    M[alpha][beta] += eig[i]*eig[i]*eig[i]*matrix[i][alpha-m]*matrix[i][beta-m];
  }
}
}

```

Vervolgens bepalen we $\mathcal{N}^{1/2}$ en $\mathcal{N}^{-1/2}$ via de spectrale decompositie.

```

...
dsyev(&vec,&uplo , &d, N[0], &d, eg, work, &lwork, &INFO);
...
for (int a = 0; a < 2*m ; ++a)
{
  for (int b = 0 ; b < 2*m ; ++b)
  {
    for (int i = 0 ; i < 2*m; ++i)
    {
      invsqN[a][b] += 1/(sqrt(eg[i]))*N[i][a]*N[i][b];
      sqN[a][b] += sqrt(eg[i])*N[i][a]*N[i][b];
    }
  }
}
}

```

Met deze matrices bepalen we de te diagonaliseren matrix. De diagonalisatie en opstelling van de Z en λ variabelen gebeurt via volgend fragment

```

...
dsyev(&vec,&uplo , &d, B[0], &d, lam, work, &lwork, &INFO);
...

for (int i = 0 ; i < 2*m ; ++i)
{
  for (int alpha = 0 ; alpha < m ; ++alpha)
  {
    for (int beta = 0 ; beta < 2*m ; ++beta)
    {
      Z[i][alpha] += sqN[alpha][beta]*B[i][beta];
    }
  }
}

```

```
    }
}
```

waarbij `lam` de eigenwaarden bevat en `Z` de uiteindelijke vectoren van de gemiddelde spectrale functie (`i` geeft de eigenvector aan en `alpha` de component van de eigenvector). `B` bevat de orthonormale eigenvectoren die resulteren uit het eigenwaardeprobleem. Ten slotte worden de sterktes bepaald via volgend fragment.

```
for (int i = 0 ; i < 2*m ; ++i)
{
    cout << lam[i] << '\t';
    double strength = 0.0;
    for (int j = 0 ; j < m ; ++j)
    {
        strength += Z[i][j]*Z[i][j];
    }
    cout << strength << endl;
}
```

C.2.2 Aanpassingen bij methode B

In methode B worden de pieken met sterkte groter dan $1/2$ er op voorhand uitgehaald. Dit gebeurt via volgend fragment

```
for (int k = 0 ; k < NH; ++k)
{
    double max = 0.0;
    int maxindex = 0;
    for (int i = start; i < eind; ++i)
    {
        if (strength[i-start] > max)
        {
            bool gotit = false;
            for (int j = 0 ; j < k ; ++j)
            {
                if (i == QPindex[j])
                    gotit = true;
            }
            if (gotit==false)
            {
                max = strength[i-start];
                maxindex = i;
            }
        }
    }
}
```

```

    }
    if (max > 0.5)
        QPindex[k] = maxindex;
    else
        {
            restrict = NH-k;
            k=NH;
        }
}

```

In de constructie-lus van de gegeven momenten voeren we dan nog volgende `if`-lus toe.

```

// VWE: i moet verschillen van de QPindexen
bool gotit = false;
for (int j = 0 ; j < NH-restrict ; ++j)
{
    if (i == QPindex[j])
    {
        gotit = true;
    }
}

if (gotit == false)
{
    //Nu mag de index bijdragen tot de constructie van de FTDA-momenten
    ...
}

```

C.3 Quasideeltjesvergelijkingen

In deze sectie gaan we in op de implementatie in C++ van de quasideeltjesvergelijkingen. In wat volgt is de parameter `basesize` gebruikt voor het aantal toestanden in de basis aan te duiden (dus in de `cc-pVDZ`-basis en daaruit dan ook de `HF`-basis). De parameter `Nocc` duidt het aantal bezette orbitalen aan (weerom is ieder orbitaal dubbel bezet, dus in feite is deze parameter gelijk aan de helft van het aantal elektronen). De hoofdlus ziet er als volgt uit

```

QP *F = new QP();
F->solve();
double oldie = F->getE0();
double newie = F->getE0();
double err = abs(newie-oldie);

int counter = 0;
while((abs(err) > 1e-6)&&(counter<1000))
{

```

```

F->solve();
oldie = newie;
newie = F->getE0();
err = newie - oldie;
cout << "Energy is" << endl;
cout << newie << endl;
cout << "Error is" << endl;
cout << err << endl;
counter++;
}

```

Deze lus blijft lopen tot er zelf-consistentie is opgetreden of het aantal iteraties te hoog wordt. Merk op dat om zelf-consistentie na te gaan, we enkel de grondtoestandsenergie evalueren. De `solve`-methode berekent de eigenlijke quasideeltjesorbitalen en -energieën. De rest van deze bijlage gaat in op hoe deze methode precies werkt.

De parameter `Z` is een dubbele lijst (matrix) die in zijn kolommen alle orbitalen bevat: `Z[k][i]` duidt bijvoorbeeld de i^e component aan van de k^e eigenvector (=quasideeltjesorbitaal). Deze componenten zijn bepaald ten opzichte van de Hartree-Fock basis. Voor de iteratieve procedure moeten we een startgok opgeven. We kiezen hiervoor de HF-oplossing, die bepaald is door de `Z`-matrix als eenheidsmatrix te kiezen.

```

for (int a = 0 ; a < basesize ; ++a)
{
  Z[a][a] = 1.0;
}

```

De dichtheidsmatrix $[N^-]$ wordt met `N` aangeduid en wordt via volgend fragment bepaald

```

for (int a=0 ; a < basesize ; ++a)
{
  for (int b=0 ; b < basesize ; ++b)
  {
    for (int j=0 ; j < Nocc ; ++j)
    {
      N[a][b] += Z[j][a]*Z[j][b];
    }
    N[a][b] += NBmin[a][b];
  }
}

```

Vervolgens wordt het gekozen model gebruikt om alle achtergrondgrootheden te updaten

```

NBmin[i][j] += param[0]*param[0]
*exp(-(qpen[k]-fermi-param[8])*(qpen[k]-fermi-param[8]))/(2*param[1]*param[1]))*Z[k][i]*Z[k][j];
NB[i][j] += param[2]*param[2]

```

```

*exp(-(qpen[k]-fermi-param[9])*(qpen[k]-fermi-param[9])/(2*param[3]*param[3]))*Z[k][i]*Z[k][j];
MB[i][j] += param[7]*sqrt((qpen[k]-fermi)*(qpen[k]-fermi)+param[4]*param[4])*param[2]
*exp(-(qpen[k]-fermi-param[9])*(qpen[k]-fermi-param[9])/(2*param[3]*param[3]))*Z[k][i]*Z[k][j];
MBmin[i][j] += param[6]*sqrt((qpen[k]-fermi)*(qpen[k]-fermi)+param[5]*param[5])*param[0]
*exp(-(qpen[k]-fermi-param[8])*(qpen[k]-fermi-param[8])/(2*param[1]*param[1]))*Z[k][i]*Z[k][j];

```

Hierbij lopen i en j over de gehele basis terwijl k enkel over de bezette orbitalen loopt. De opstelling van de HF-potentiaal (in functie van de dichtheidsmatrix) wordt gedaan via volgend fragment

```

...
VHF[i][j] += (2*V->getElement(i,b,j,a)-V->getElement(i,b,a,j))*N[a][b];
...

```

Het object V bevat hier alle matrixelementen van de Coulomb-potentiaal in de Hartree-Fock basis. Deze zijn gekend omdat, zoals reeds vermeld, we eerst een Gaussian03-berekening doen om de HF-toestanden te bepalen. Let hierbij op het feit dat het direct gedeelte een factor twee groter is dan het exchange gedeelte. Dit vloeit automatisch voort als men de restricted Hartree-Fock formulering nader bekijkt.

Met deze bepaling voor de achtergrondgrootheden worden de quasideeltjesobjecten bepaald

```

...
NQ[i][j] = (i==j) - NB[i][j];
MQ[i][j] = H0->getElement(i,j) + VHF[i][j] - MB[i][j];
...

```

waarbij i en j de hele basisgrootte afgaan. $H0$ is hierbij een object dat de matrixelementen van de kinetische energie bevat (opnieuw in de Hartree-Fock basis). Met deze quasideeltjesgrootheden kunnen nu de eigenlijke quasideeltjesvergelijkingen opgelost worden. Hiertoe dienen we eerst de vierkantswortel van NQ te bepalen. Dit gebeurt via een spectrale decompositie

```

...
dsyev(&vec,&uplo , &d, NQ[0], &d, eig, work, &lwork, &INFO);
...

for (int a = 0; a < basesize ; ++a)
{
    for (int b = 0 ; b < basesize ; ++b)
    {
        for (int i = 0 ; i < basesize; ++i)
        {
            minsqrtNQ[a][b] += 1/(sqrt(eig[i]))*NQ[i][a]*NQ[i][b];
            sqrtNQ[a][b] += (sqrt(eig[i]))*NQ[i][a]*NQ[i][b];
        }
    }
}

```

Vervolgens wordt het matrixproduct bepaald (via een intermediaire `temp`-matrix)

```
...
temp[a][b] += MQ[a][c]*minsqrtNQ[c][b];
...
final[a][b] += minsqrtNQ[a][c]*temp[c][b];
...
```

Tenslotte wordt dan de resulterende matrix gediagonaliseerd. De eigenwaarden worden geïdentificeerd met de quasideeltjesenergieën, en de eigenvectoren met de quasideeltjesorbitalen.

```
dsyev(&vec,&uplo , &d, final[0], &d, eg, work, &lwork, &INFO);
...
qpen[i] = eg[i];
...
Z[i][a] += sqrtNQ[a][b]*final[i][b];
...
```

Het Fermi-niveau dat in het model optreedt, wordt nu bepaald halfweg tussen de hoogst bezette en laagst onbezette quasideeltjesorbitaal

```
fermi = (eg[Nocc-1]+eg[Nocc])/2;
```

De orbitalen worden nu nog herschaald om deeltjesaantal op te leggen

```
g1 = 0.0;
g2 = 0.0;
for (int a=0 ; a < basesize ; ++a)
{
    for (int j=0 ; j < Nocc ; ++j)
    {
        g1 += Z[j][a]*Z[j][a];
    }
    g2 += NBmin[a][a] ;
}
for (int a=0 ; a < basesize ; ++a)
{
    for (int j=0 ; j < Nocc ; ++j)
    {
        Z[j][a] = Z[j][a]*sqrt((Nocc - g2)/g1);
    }
}
}
```

Nu wordt nog finaal de energie van de grondtoestand bepaald via volgend fragment

```

EO = 0.0;
double EB = 0.0;
for (int j=0 ; j < Nocc ; ++j)
{
    for (int a=0 ; a < basesize ; ++a)
    {
        for (int b=0 ; b < basesize ; ++b)
        {
            EO += (Z[j][a]*(H0->getElement(a,b))*Z[j][b]);
        }
    }
}
for (int j=0 ; j < Nocc ; ++j)
{
    for (int a=0 ; a < basesize ; ++a)
    {
        EO += eg[j]*Z[j][a]*Z[j][a];
    }
}
for (int a=0 ; a < basesize ; ++a)
{
    for (int b=0 ; b < basesize ; ++b)
    {
        EB += (H0->getElement(a,b)*NBmin[b][a]);
    }
}
for (int a=0 ; a < basesize ; ++a)
{
    EB += (MBmin[a][a]);
}
EO += EB;

```

Hierbij is de grondtoestandsenergie afkomstig van de achtergrond apart berekend om deze apart te kunnen bekijken en vergelijken met het aandeel energie gedragen door de quasideeltjes. Merk ook nog op dat er hier een globale factor twee extra voorkomt in vergelijking met uitdrukking (5.24). De reden hiervoor is de dubbele bezetting van iedere orbitaal.

C.4 Optimalisatie-algoritme

Zoals in hoofdstuk 7 vermeld, hebben we gebruik gemaakt van een optimalisatie-procedure om een lokaal minimum te vinden van een kostfunctie. We hebben niet getracht een bijzonder snelle manier te gebruiken; het enige wat we hebben beoogd is een stabiele procedure. De gebruikte methode is een primitievere manier van de gekende steepest-descent methode. We

leggen eerst nog eens kort uit hoe de steepest descent methode werkt.

C.4.1 Steepest Descent

Deze methode is vrij eenvoudig. Als men een functie wil minimaliseren is het voldoende te bewegen volgens de negatieve gradiënt. Het volstaat dus numeriek de functie te evalueren in punten op een afstand dx_i langs alle coördinaatrichtingen. Dit levert dan de gradiënt op waaruit de richting waarin we moeten bewegen gekend is. Vervolgens loopt men in die richting tot de functie niet meer daalt. Daar herhaalt men opnieuw de procedure om de gradiënt te bepalen. Uiteindelijk belandt men zo in een lokaal minimum van de functie.

C.4.2 Gebruikte optimalisatie

Zoals vermeld is een eenvoudigere manier gebruikt. We evalueren de functie op een afstand dx_i langs alle coördinaatrichtingen (zowel positief als negatief) en kiezen hieruit het minimum en bewegen in die coördinaatrichting. Deze methode is ook gegarandeerd te convergeren naar een lokaal minimum. Het moge duidelijk zijn dat deze methode minder snel convergeert dan de steepest descent methode. De reden dat we toch hiervoor geopteerd hebben is de volgende.

De parameters die we moeten variëren zijn allen van een andere origine (wegingsfactoren, breedtes in exponentieel gedempte functies, etc.). Dit houdt in dat ze allen een andere gevoeligheid hebben voor een kleine fluctuatie. Omdat we nu discreet werken, moeten de dx_i goed gekozen worden afhankelijk van de parameter. Als men ze slecht kiest, is men niet gegarandeerd dat de negatieve gradiëntrichting de functie doet dalen (infinitesimaal geldt dit uiteraard wel). Dit probleem zou echter wel snel verholpen kunnen worden. Maar omdat de rekentijd van deze primitieve procedure niet aanzienlijk groot was, zagen we geen reden om iets wat werkt te veranderen.

C.4.3 Numerieke implementatie

We gaan nu in op de numerieke implementatie. Deze was niet zo eenvoudig aangezien we alle moleculen automatisch willen meenemen.

Het commando

```
system("./script");
```

voert een BASH-script uit dat de verschillende folders van alle moleculen afgaat en per molecule de quasideeltjesprocedure aanroept. Het is niet leerrijk om verder in te gaan op dit scriptje aangezien het een zuiver 'administratieve' taak heeft. De hoofdflus ziet er als volgt uit

```
system("./script");  
CostFunction*C = new CostFunction();  
Scan*S = new Scan(eps);
```

```
//cout << C->getCost() << endl;
while(S->getEn() < C->getCost())
{
    Run*R = new Run(S->getDir(), C->getCost(), eps);
    delete R;
    system("./script");
    delete C;
    CostFunction*C = new CostFunction();
    cout << "KOST" << endl;
    cout << C->getCost() << endl;
    delete S;
    Scan*S = new Scan(eps);
}

```

De functie `CostFunction` bepaalt een object dat de kostfunctie inhoudt. Met het commando `getCost` halen we dan de numerieke kost uit de kostfunctie in de huidige configuratie.

De functie `Scan` voert een scan uit rond het beschouwde punt. Ze kijkt dus in een omgeving van het punt naar alle waarden er omheen. Dit gebeurt via volgend codefragment

```
for (int i = 0; i < 2*npar; ++i)
{
    E[i] = 0.0;
    system("rm param.dat");
    ofstream myfile;
    myfile.open ("param.dat");
    for (int j = 0 ; j < npar; ++j)
    {
        myfile << param[j] + eps[j]*(floor(i/2)==j)*((i%2)*2-1)<< "\n";
    }
    myfile.close();

    //Expliciete bepaling QP-energieen bij alle moleculen
    system("./script");

    //Determine costfunction
    C = new CostFunction();
    E[i] = C->getCost();
}

```

De `for`-lus gaat hierbij alle coördinaatrichtingen af waarbij er slechts één parameter veranderd wordt. Met die verandering wordt dan opnieuw het script aangeroepen dat de eigenlijke quasideeltjesvergelijkingen oplost. Vervolgens wordt van al deze richtingen de richting uitgekozen die de minimale kost inhoudt. Deze worden geëxtraheerd via de `getEn` en `getDir` methoden (met voor de hand liggende output).

Eens de minimale richting bepaald is, lopen we vervolgens in die richting totdat de kost niet

meer daalt. Dit wordt gedaan in de Run-code. De essentie van de code zit vervat in volgend fragment

```
while (newie <= oldie)
{
    oldie = newie;
    system("rm param.dat");
    ofstream myfile;
    myfile.open ("param.dat");
    for (int j = 0 ; j < npar; ++j)
    {
        myfile << param[j] + eps[j]*counter*(floor(dir/2)==j)*((dir%2)*2-1)<< "\n";
    }
    myfile.close();

    //Expliciete bepaling QP-energieen bij alle moleculen
    system("./script");

    //Determine costfunction
    C = new CostFunction();
    newie = C->getCost();
    cout << "KOST BIJ RUN" << endl;
    cout << C->getCost() << endl;
    counter++;
}
```

De code spreekt hier voor zich.

De externe `while`-lus blijft aangeroepen worden totdat de minimale kost die rondom het beschouwde punt ligt, niet meer kleiner is dan de kost van het punt zelf. Dit betekent dat we (in de huidige resolutie van de parameters) een lokaal minimum gevonden hebben. Vervolgens worden alle parameterstappen gedeeld door twee en wordt de hele procedure opnieuw aangeroepen. Dit wordt herhaald tot we een vijftal keer de stapgrootte gehalveerd hebben.

Zo hebben we (in een gewenste resolutie) een lokaal minimum gevonden.

Het is wel belangrijk te realiseren dat dit minimum niet globaal is, dus het is nodig een aantal verschillende startwaarden te beschouwen en te kijken of ze al dan niet in hetzelfde minimum belanden. Indien er verscheidene minima optreden, moeten we de minimale kiezen. Hierbij dienen we tevens op te letten, aangezien dit betekent dat we absoluut niet zeker zijn dat we het juiste minimum gevonden hebben.

D

Resultaten QP-DFT

In deze bijlage geven we expliciet de resultaten van enkele QP-DFT methoden die vrij goed presteren. We tonen hier de resultaten van drie modellen die elk via een iets andere kostminimalisatie bepaald zijn. Alle drie de methoden gebruiken wel hetzelfde model, maar de referentietoestand is anders. Methode A gebruikt de FTDA-resultaten als referentie (behalve voor H_2 waar de experimentele ionisatie-energie gebruikt werd). Methode B gebruikt alle FTDA-resultaten als referentie. Methode C gebruikt de FTDA-resultaten als referentie, behalve de eerste ionisatie-energieën. Deze werden uit experimenten gehaald. De waarden bekomen met de verschillende methoden zijn deze bij optimale keuze van de verschillende parameters. Deze parameterwaarden zijn te zien in onderstaande tabel D.1.

	C	σ	C'	σ'	Δ	Δ'	A	B	α	β
Methode A	-0.18	0.45	-0.14	0.90	0.00	-0.40	1.79	1.16	0.14	-0.54
Methode B	0.37	0.20	0.14	0.91	0.20	-0.12	-11.10	-1.12	0.12	-0.87
Methode C	-0.18	0.80	-0.17	0.60	0.00	0.23	1.54	1.08	0.25	-0.71

Tabel D.1: Optimale parameterwaarden voor de drie methoden.

In onderstaande tabel D.2 staan de ionisatie-energieën en grondtoestandsenergie van alle moleculen getabelleerd bij de verschillende methoden. Alle gegeven resultaten zijn in Hartree uitgedrukt. In de eerste kolom staan de resultaten van een Hartree-Fock berekening. De tweede kolom bevat de resultaten van een FTDA-berekening na gebruik van methode B uit hoofdstuk 6 om quasideeltjespieken te identificeren uit de volledige spectrale functie. De overige kolommen bevatten de drie QP-DFT methoden. Al deze methoden doen het beter dan Hartree-Fock wat betreft de kost van de gekozen kostfunctie.

	HF	FTDA	QP-DFT A	QP-DFT B	QP-DFT C
H ₂					
niveaus	-0.586	-0.588	-0.539	-0.540	-0.543
E_0	-1.129	-1.161	-1.163	-1.158	-1.160
Li ₂					
niveaus	-2.449	-2.358	-2.406	-2.378	-2.444
	-2.449	-2.358	-2.40573	-2.378	-2.444
	-0.179	-0.176	-0.171	-0.171	-0.175
E_0	-14.870	-14.896	-14.842	-14.792	-14.870
LiH					
niveaus	-2.452	-2.420	-2.405	-2.379	-2.446
	-0.300	-0.285	-0.285	-0.283	-0.289
E_0	-7.984	-8.012	-7.999	-8.058	-8.000
LiF					
niveaus	-26.112	-25.636	-26.109	-26.110	-26.111
	-2.447	-2.428	-2.391	-2.351	-2.434
	-1.370	-1.240	-1.239	-1.223	-1.230
	-0.486	-0.440	-0.460	-0.458	-0.466
	-0.462	-0.418	-0.439	-0.438	-0.445
	-0.462	-0.418	-0.439	-0.438	-0.445
E_0	-106.945	-107.148	-107.031	-106.981	-106.950
F ₂					
niveaus	-26.433	-25.899	-26.426	-26.420	-26.428
	-26.433	-25.898	-26.425	-26.420	-26.427
	-1.767	-1.574	-1.637	-1.606	-1.652
	-1.500	-1.388	-1.368	-1.353	-1.363
	-0.806	-0.686	-0.742	-0.741	-0.744
	-0.806	-0.686	-0.742	-0.741	-0.744
	-0.743	-0.756	-0.687	-0.687	-0.691
	-0.663	-0.569	-0.618	-0.616	-0.624
	-0.663	-0.569	-0.618	-0.616	-0.624
E_0	-198.685	-199.082	-199.153	-199.445	-199.113
HF					
niveaus	-25.278	-25.789	-26.272	-26.266	-26.273
	-1.584	-1.511	-1.450	-1.427	-1.454
	-0.748	-0.721	-0.681	-0.681	-0.683
	-0.629	-0.577	-0.580	-0.579	-0.584
	-0.629	-0.577	-0.580	-0.579	-0.584
E_0	-100.019	-100.224	-100.252	-100.404	-100.228

	HF	FTDA	QP-DFT A	QP-DFT B	QP-DFT C
HCl					
niveaus	-104.844	-104.430	-104.800	-104.782	-104.820
	-10.569	-10.373	-10.553	-10.546	-10.561
	-8.037	-7.770	-8.018	-8.009	-8.027
	-8.033	-7.766	-8.014	-8.006	-8.023
	-8.033	-7.766	-8.014	-8.006	-8.023
	-1.111	-0.997	-0.994	-0.989	-0.985
	-0.618	-0.599	-0.561	-0.560	-0.565
	-0.471	-0.451	-0.434	-0.434	-0.440
	-0.471	-0.451	-0.434	-0.434	-0.440
E_0	-460.089	-460.256	-460.734	-461.030	-460.479
Cl ₂					
niveaus	-104.899	-104.472	-104.870	-104.887	-104.889
	-104.899	-104.472	-104.870	-104.887	-104.889
	-10.622	-10.390	-10.611	-10.618	-10.619
	-10.622	-10.334	-10.611	-10.618	-10.619
	-8.090	-7.801	-8.07711	-8.085	-8.086
	-8.090	-7.800	-8.077	-8.085	-8.086
	-8.085	-7.797	-8.072	-8.080	-8.081
	-8.085	-7.797	-8.072	-8.080	-8.081
	-8.085	-7.797	-8.072	-8.080	-8.081
	-8.085	-7.797	-8.072	-8.080	-8.081
	-1.201	-1.031	-1.083	-1.079	-1.075
	-1.026	-0.932	-0.925	-0.925	-0.920
	-0.582	-0.567	-0.540	-0.539	-0.546
	-0.560	-0.509	-0.521	-0.522	-0.527
	-0.560	-0.509	-0.521	-0.522	-0.527
	-0.453	-0.418	-0.428	-0.429	-0.435
	-0.453	-0.418	-0.428	-0.429	-0.435
E_0	-918.960	-919.176	-919.898	-919.703	-919.372
CO					
niveaus	-20.669	-20.235	-20.666	-20.662	-20.668
	-11.367	-11.041	-11.361	-11.355	-11.363
	-1.523	-1.391	-1.390	-1.3662	-1.391
	-0.802	-0.732	-0.725	-0.725	-0.725
	-0.634	-0.614	-0.582	-0.581	-0.586
	-0.634	-0.614	-0.582	-0.581	-0.586
	-0.549	-0.503	-0.506	-0.504	-0.512
E_0	-112.749	-113.037	-113.003	-113.144	-112.979

	HF	FTDA	QP-DFT A	QP-DFT B	QP-DFT C
N ₂					
niveaus	-15.689	-15.286	-15.684	-15.679	-15.686
	-15.685	-15.283	-15.681	-15.676	-15.683
	-1.466	-1.311	-1.334	-1.316	-1.330
	-0.776	-0.691	-0.705	-0.705	-0.706
	-0.626	-0.565	-0.575	-0.574	-0.580
	-0.605	-0.608	-0.559	-0.558	-0.564
	-0.605	-0.608	-0.559	-0.558	-0.564
E_0	-108.953	-109.258	-109.206	-109.361	-109.175
NaCl					
niveaus	-104.696	-104.279	-104.639	-104.757	-104.66
	-40.513	-40.425	-40.579	-40.702	-40.586
	-10.420	-10.217	-10.394	-10.431	-10.402
	-7.887	-7.613	-7.857	-7.904	-7.866
	-7.886	-7.612	-7.856	-7.903	-7.865
	-7.886	-7.612	-7.856	-7.903	-7.865
	-2.832	-2.794	-2.851	-2.887	-2.875
	-1.555	-1.516	-1.462	-1.497	-1.472
	-1.555	-1.516	-1.462	-1.497	-1.472
	-1.554	-1.512	-1.460	-1.495	-1.470
	-0.932	-0.775	-0.832	-0.829	-0.828
	-0.360	-0.337	-0.338	-0.337	-0.343
	-0.344	-0.321	-0.323	-0.322	-0.329
	-0.344	-0.321	-0.323	-0.322	-0.329
E_0	-621.434	-621.513	-622.067	-620.066	-621.790

Tabel D.2: Resultaten quasideeltjesmethoden voor de testset moleculen.

In onderstaande tabel D.3 zijn de schalingsfactoren zoals gedefinieerd in hoofdstuk 5 opgenomen.

	QP-DFT A	QP-DFT B	QP-DFT C
H ₂	1.002	1.005	1.000
Li ₂	0.999	0.991	0.998
LiH	0.999	0.990	0.998
LiF	1.001	0.998	1.000
F ₂	1.003	1.005	1.002
HF	1.003	1.005	1.002
HCl	1.001	1.002	1.001
Cl ₂	1.001	1.000	1.000
N ₂	1.002	1.004	1.002
NaCl	1.001	0.998	1.001

Tabel D.3: Schalingsfactor bij de quasideeltjesmethoden.

De schalingsfactoren liggen zeer dicht bij één zodat we mogen besluiten dat de gevonden oplossingen inderdaad fysisch zijn.

Bibliografie

- [1] V. Van Speybroeck. *Simulations and Modeling for the Nanoscale*. cursusnota's Universiteit Gent, 2010-2011.
- [2] B.H. Bransden, C.J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Pearson Education Limited, 2003.
- [3] W.H. Dickhoff, D.V. Neck. *Many-Body Theory Exposed! Propagator Description of Quantum Mechanics in Many-Body Systems. 2nd Edition*. World Scientific, 2008.
- [4] J. Haegeman. *Het QP-DFT-formalisme toegepast op moleculaire dissociatie*. Master thesis, Universiteit Gent, 2007.
- [5] D.V. Neck, S. Verdonck, G. Bonny, P.W. Ayers, M. Waroquier. *Quasiparticle properties in a density-functional framework*. Phys. Rev. A 74. 042501, 2006.
- [6] D.V. Neck. *lesnota's bij de cursus Veeldeeltjesfysica*. Universiteit Gent, 2009-2010.
- [7] D.V. Neck. *Single-Particle Characteristics in Atomic Nuclei*. Doctoraatsthesis. Universiteit Gent. 1991-1992.
- [8] J. Schirmer, L.S. Cederbaum, O. Walter. *New approach to the one-particle Green's function for finite Fermi systems*. Phys. Rev. A. Vol. 28, no.3, September 1983.
- [9] A.B. Trofimov, I.L. Krivdina, J. Weller, J. Schirmer. *Algebraic-diagrammatic construction propagator approach to molecular response properties*. Elsevier, Chemical Physics, 329 ,July 2006.
- [10] M. Degroote, D.V. Neck, C. Barbieri. *Faddeev Random Phase Approximation for Molecules*, arXiv:1010.1090v1 [physics.comp-ph] , 2010.

- [11] C. Barbieri, D.V. Neck, M. Degroote. *Accuracy of the Faddeev Random Phase Approximation for Light Atoms*. arXiv:1004.2607v1 [physics.chem-ph], 2010.
- [12] C. Barbieri, W. H. Dickhoff. *Faddeev treatment of long-range correlations and the one-hole spectral function of ^{16}O* . Phys. Rev. C. Vol. 65, 064313, 2002.
- [13] G. A. Rijsdijk, W. J. W. Geurts, K. Allaart, W. H. Dickhoff. *Hole spectral function and two-particle-one-hole response propagator*. Phys. Rev. C. Vol. 53, no. 1, January 1996.
- [14] L. D. Faddeev. *Mathematical Aspects of the Three-Body Problem in the Quantum Scattering Theory*. Israel Program for Scientific Translations, 1965.
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. *Gaussian 03*, Revision D.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [16] National Institute of Standards and Technology. *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase*, <http://cccbdb.nist.gov/>, April 2010.
- [17] K. Capelle. *A Bird's-eye view of Density-Functional Theory*, arXiv:cond-mat/0211443v5 [cond-mat.mtrl-sci], 2006.
- [18] G. Bonny. *Aanzet tot nieuwe klassen van dichtheidsfunctionalen voor elektronische systemen*. Master thesis, Universiteit Gent, 2005.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev. B, 136(3):864-871, 1964.
- [20] J.E. Harriman. *Orthonormal orbitals for the representation of an arbitrary density*. Phys. Rev. A, Vol. 24,no.2, August 1981.
- [21] T.L. Gilbert. *Hohenberg-Kohn theorem for non-local external potentials*. Phys. Rev. B, Vol. 12,no.6, September 1975.

-
- [22] H. Toffoli. lecture notes for *Summer School on modeling using Density Functional Theory*, <http://nanodft09.iyte.edu.tr/pdf/HT-L2.pdf>.
- [23] R.D. Mattuck. *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*. Second edition. McGraw-Hill, 1976.
- [24] L.D. Landau. *Theory of the Fermi liquid*. Soviet Phys. JETP, 3:920-925, 1957.
- [25] A.B. Migdal. *Theory of Finite Fermi Systems, and Applications to Atomic Nuclei*. Interscience monographs and texts in physics and astronomy. Interscience Publishers, 1967.
- [26] L. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical Physics: part 2*, Pergamon Press, 1980.
- [27] S. Verdonck, D. Van Neck, P.W. Ayers, M. Waroquier. *Characterization of the electron propagator with a GW-like self-energy in closed-shell atoms*. Physical Review A 74, 062503, 2006.

