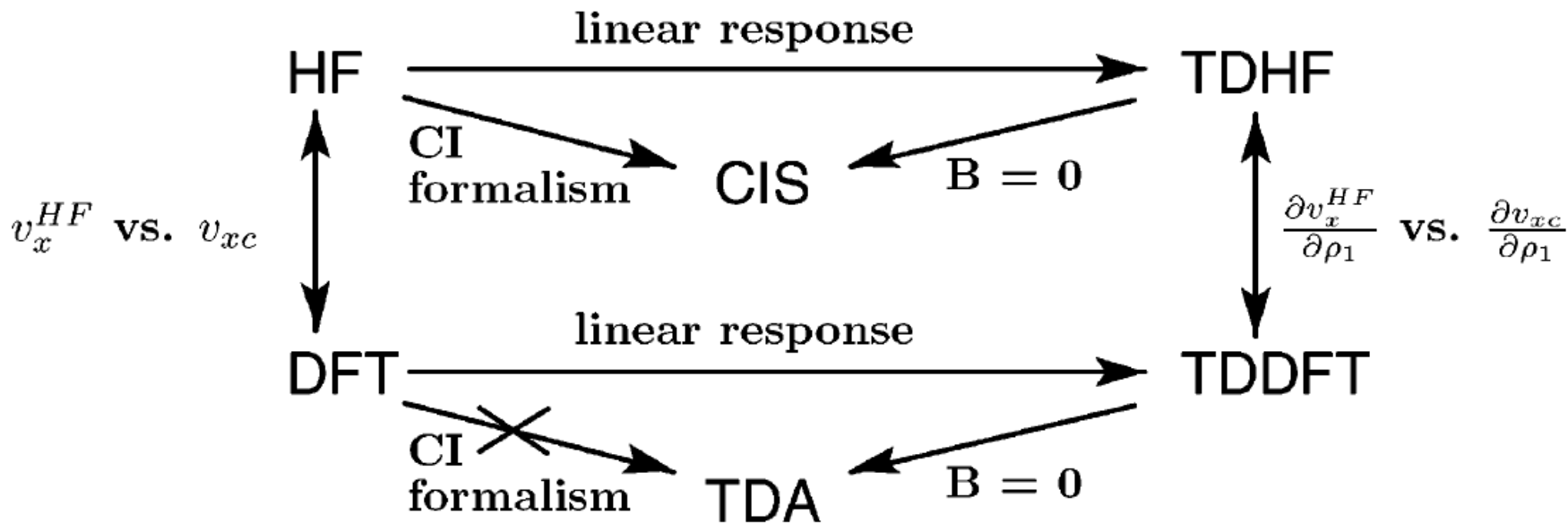


CIS、TDDFT计算的CT激发能 随CT距离的渐进行为的总结

Sobereva

2016-Feb-12



TDA是从TDDFT基础上近似而来的，并不是直接从DFT上推导出来的，尽管形式上是DFT+CI。后文的积分符号：

$$(ia | jb) = \iint \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_j^*(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Ψ 代表行列式而非CSF，后同！

CIS

$$\mathbf{H}_{\text{CIS}}\mathbf{X} = E_{\text{CIS}}\mathbf{X}$$

等价于 $(\mathbf{H}_{\text{CIS}} - E_{\text{HF}})\mathbf{X} = (E_{\text{CIS}} - E_{\text{HF}})\mathbf{X}$

故可写为求解激发能的形式

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \omega\mathbf{X}$$

对于自旋限制性计算：

$$\begin{aligned} A_{ia,jb} &= \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_j^b \rangle - E_{\text{HF}} \\ &= \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia | jb) - (ij | ab) \end{aligned}$$

i, j, k是占据轨道，a, b, c是空轨道

CIS激发能:

$$E_{\text{CIS}} - E_{\text{HF}} = \sum_{ia} (c_i^a)^2 (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + \sum_{ia,jb} c_i^a c_j^b (ia | jb) - (ij | ab)$$

如果只由一对轨道跃迁主导, $a=b$, $i=j$, 上式简化为 (相当于 $A_{ia,ia}$ 矩阵元)

$$E_{\text{CIS}} - E_{\text{HF}} = \underbrace{\varepsilon_a - \varepsilon_i}_{\text{轨道能量差}} + \underbrace{\overbrace{(ia | ia)}^{\text{交换积分}} - \overbrace{(ii | aa)}^{\text{库仑积分}}}_{\text{激子结合能}}$$

交换积分和库仑积分皆为正, 前者增加激发能, 后者降低激发能

可以看成, 对远距离CT, 占据轨道都在Donor, 空轨道都在Acceptor, 如果两个占据轨道有相同坐标, 就可算作库仑积分, 否则算作交换积分。由于库仑积分大于交换积分, 所以CIS激发能比两个轨道间的gap要小。而且交换积分衰减得比库仑积分快, 因此渐进行为由库仑积分主导。

交换积分 库仑积分

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia | jb) - (ij | ab)$$

TDHF

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix}$$

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia | jb) - (ij | ab)$$

$$B_{ia,jb} = (ia | bj) - (ib | aj)$$

TDDFT

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix}$$

$$(ia | f_{\text{XC}} | jb) = \int \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_1) \frac{\delta^2 E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \delta \rho(\mathbf{r}_2)} \varphi_j(\mathbf{r}_2) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

xc kernel

纯泛函的情况:

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia | jb) + (ia | f_{XC} | jb)$$
$$B_{ia,jb} = (ia | bj) + (ia | f_{XC} | bj)$$

杂化泛函, HF成分为 c_{HF} 的情况:

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia | jb) - c_{HF} (ij | ab) + (1 - c_{HF}) (ia | f_{XC} | jb)$$
$$B_{ia,jb} = (ia | bj) - c_{HF} (ib | aj) + (1 - c_{HF}) (ia | f_{XC} | bj)$$

来自对库仑项
部分的响应

来自对XC泛函部分的响应

如果明确考虑自旋的话 ($\sigma\tau$ 代表自旋标号)

$$A_{ia\sigma,jb\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\tau}) + (i_{\sigma} a_{\sigma} | j_{\tau} b_{\tau}) \\ - \delta_{\sigma\tau} c_{\text{HF}} (i_{\sigma} j_{\sigma} | a_{\tau} b_{\tau}) + (1 - c_{\text{HF}}) (i_{\sigma} a_{\sigma} | f_{\text{XC}} | j_{\tau} b_{\tau})$$

$$B_{ia,jb} = (i_{\sigma} a_{\sigma} | b_{\tau} j_{\tau}) - \delta_{\sigma\tau} c_{\text{HF}} (i_{\sigma} b_{\sigma} | a_{\tau} j_{\tau}) \\ + (1 - c_{\text{HF}}) (i_{\sigma} a_{\sigma} | f_{\text{XC}} | b_{\tau} j_{\tau})$$

TDA

对TDDFT可以做TDA近似，即省略掉TDDFT方程中的B矩阵，简化为 $\mathbf{AX}=\omega\mathbf{X}$ ，此时求解形式上相当于基于DFT轨道做CIS。

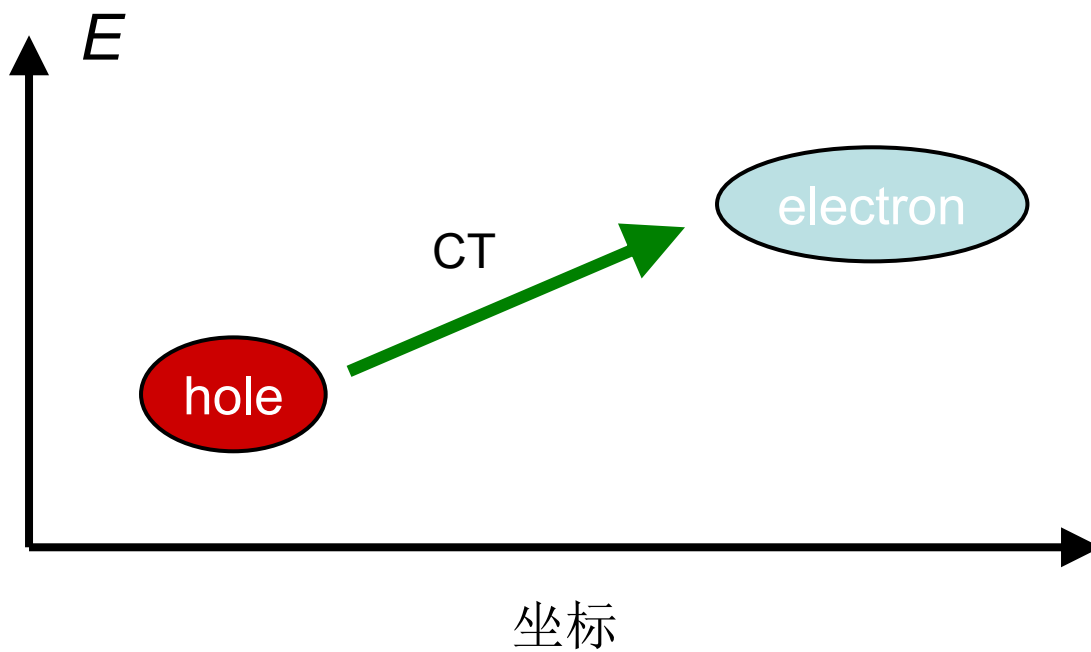
$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia | jb) - c_{\text{HF}}(ij | ab) + (1 - c_{\text{HF}})(ia | f_{\text{XC}} | jb)$$

只含单一轨道对跃迁时激发能可以类似CIS那样写为

$$E_{\text{TDA}} - E_{\text{DFT}} = \varepsilon_a - \varepsilon_i + \underbrace{(ia | ia) - c_{\text{HF}}(ii | aa) + (1 - c_{\text{HF}})(ia | f_{\text{XC}} | ia)}$$

激子结合能的这部分直接受HF比例影响

CT激发示意图



$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia | jb) - c_{\text{HF}}(ij | ab) + (1 - c_{\text{HF}})(ia | f_{\text{XC}} | jb)$$

为0，因为占据轨道和空轨道重叠很小

相当于给体上的占据轨道*i,j*乘积与受体空轨道*a,b*乘积的库仑积分，表现电子与空穴的库仑吸引，随1/*R*衰减

对XC泛函的响应。由于CT激发时*i*与*a*、*j*与*b*重叠都太小，所以这部分为0

同样因占据轨道-空轨道重叠太小，B矩阵的所有积分都很小，所以B对CT态没有贡献，TDDFT与TDA结果相同，TDHF与CIS结果相同

$$B_{ia,jb} = (ia | bj) - c_{\text{HF}}(ib | aj) + (1 - c_{\text{HF}})(ia | f_{\text{XC}} | bj)$$

R很大的CT激发，可忽略B矩阵，TDDFT(=TDA)激发能为

$$E_{i \rightarrow a} = \varepsilon_a - \varepsilon_i + (ia | ia) - c_{\text{HF}}(ii | aa) + (1 - c_{\text{HF}})(ia | f_{\text{XC}} | ia)$$
$$\approx \varepsilon_a - \varepsilon_i - c_{\text{HF}}(ii | aa)$$

此时泛函从HF比例上，以及算出的轨道能上影响CT结果

纯泛函，此时激发能就是gap!

$$E_{i \rightarrow a} = \varepsilon_a - \varepsilon_i$$

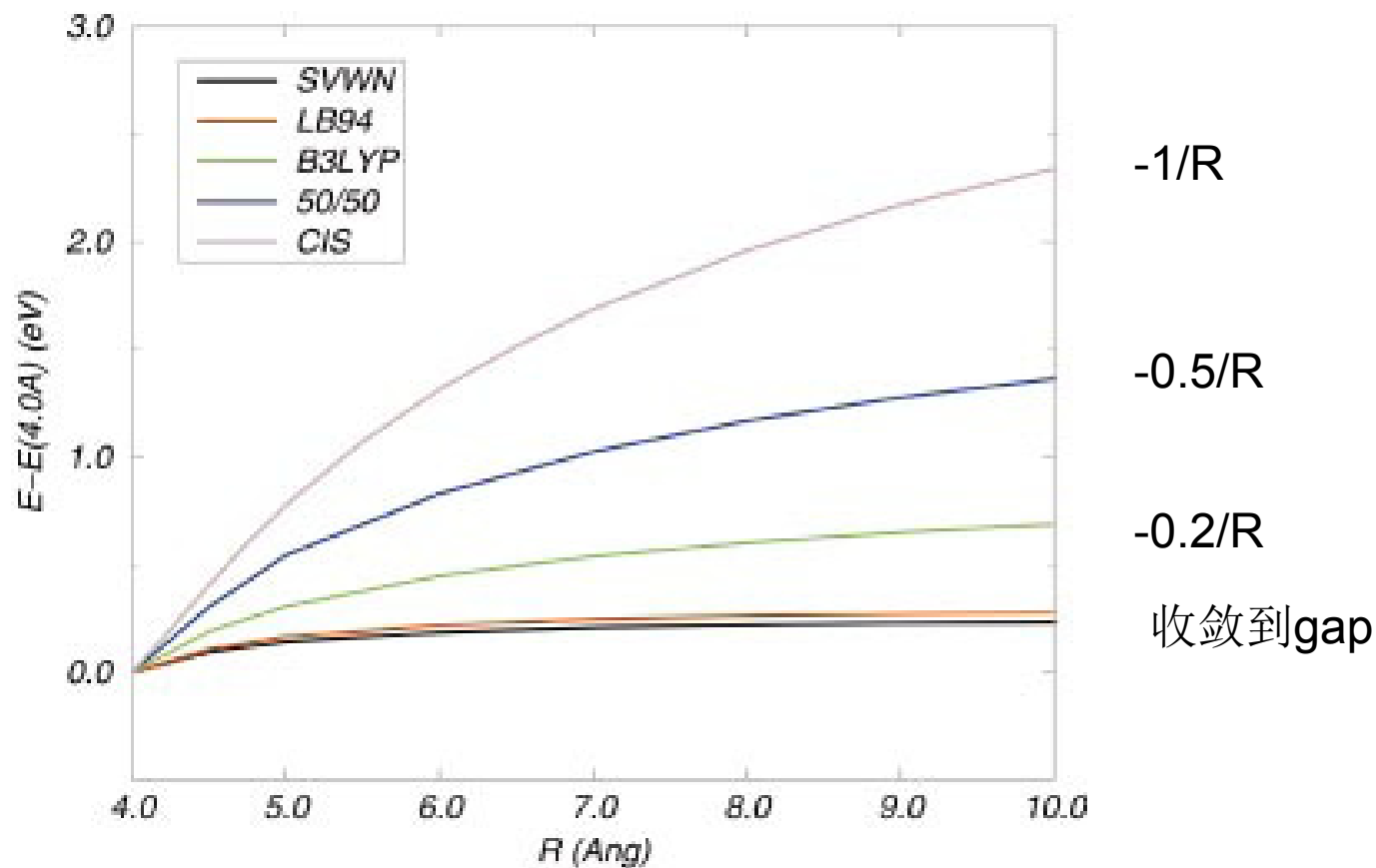
显然不合理，没有1/R行为。不管交换势本身是否满足1/r渐进行为（如满足1/r的LB94），只要结合TDDFT算激发能对于CT激发肯定不满足1/R

CIS:

$$E_{i \rightarrow a} = \varepsilon_a - \varepsilon_i - (ii | aa)$$

虽然渐进形式精确，但是由于轨道能和IP有偏差，特别是和EA有偏差，因此结果也不准

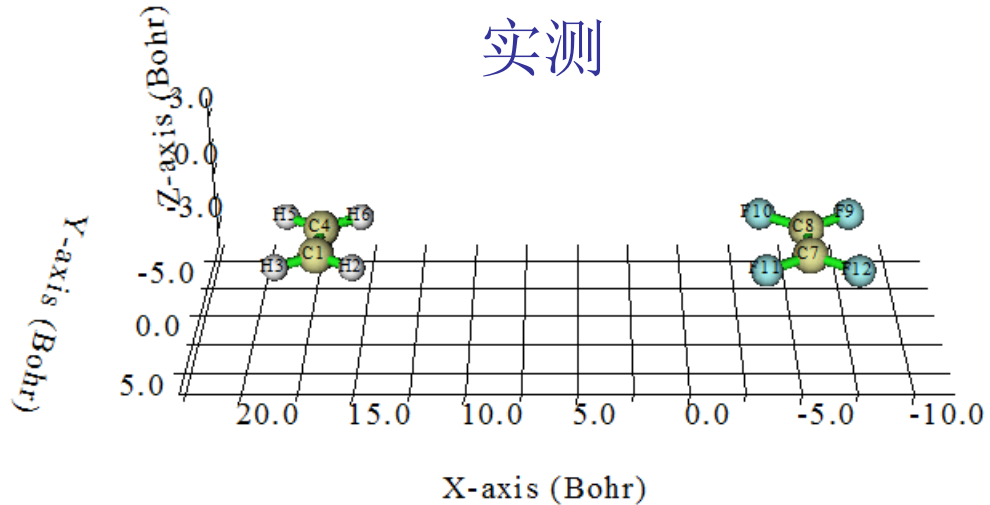
纯泛函TDDFT的CT激发能没法正确表现-1/R的渐进形式，R距离越大低估激发能越多。对于杂化泛函，表现的是 $-c_{\text{HF}}/R$ ，如BHandHLYP是 $-0.5/R$ ，比纯泛函强，但远程时还是低估。



Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange, JCP, 119, 2943 (2003)

此文如前证明了，只要是local形式的泛函，TDDFT时描述1/R就一定不可能

实测



SVWN/6-31G*优化两个片段，然后摆远了，计算激发能

```
Excited State 1: Singlet-A 5.2385 eV 236.68 nm f=0.0000 <S**2>=0.000  
32 -> 33 0.70711
```

```
Orb: 32 Ene(a.u./eV): -0.231489 -6.2991 Occ: 2.000000 Type: A+B  
Orb: 33 Ene(a.u./eV): -0.038977 -1.0606 Occ: 0.000000 Type: A+B
```

轨道能量差5.2385，正与激发能相符！

CIS与TDA激发能对比（单一轨道对主导时）

$$E_{i \rightarrow a} = \underbrace{\varepsilon_a - \varepsilon_i}_{\text{gap}} + \underbrace{(ia | ia)}_{\text{交换积分}} - c_{\text{HF}} \underbrace{(ii | aa)}_{\text{CIS靠HF交换势描述}} + (1 - c_{\text{HF}}) \underbrace{(ia | f_{\text{XC}} | ia)}_{\text{TDDFT靠XC势描述}}$$

CIS与TDA-DFT的结果异同：

- 1 算出来的gap不同
- 2 交换积分形式相同（当然实际结果不同因为轨道形状不同）
- 3 CIS直接用 $(ii|jj)$ 描述电子-空穴库仑吸引，纯泛函靠含XC核的积分来描述。只有CIS的这部分可以正确表现 $-1/R$ ，而纯泛函只要是局域的，因为 i 与 a 重叠太小积分，电子-空穴吸引肯定没法描述好

纯泛函在短距离CT或LE激发低估激发能，gap太小是主要原因之一。纯泛函在CT越远情况低估激发能越严重，是因为没有表现出 $-1/R$ 渐进行为。

Head-Gordon等人认为，纯泛函做TDDFT计算时，gap以外的其它乱七八糟项在LE、短程CT激发时会对gap进行修正，提升其数值，从而得到还凑合的激发能，但是长程CT的时候它们都因为电子-空穴重叠太小而消失了，起不到修正gap的作用，因此纯泛函TDDFT对CT结果颇糟。这种观点有一定道理但不全对，因为纯泛函本身就会明显低估gap。

总的来说对CT激发：

纯泛函TDDFT整体低估激发能，且渐进行为不对；CIS整体高估激发能，但渐进行为正确。所以，不光是算基态时应当用杂化泛函，从TDDFT与CIS结果对比上上看也应当用杂化泛函。

计算CT激发的特殊做法

虽然纯泛函结合TDDFT形式算很远距离CT不准，但是纯泛函用CDFT方式倒是可以准确计算这样的CT激发能，可以称为 Δ DFT方法，不过CT距离近的话CDFT就不好用了。

在某个很远CT距离，计算CIS与 Δ DFT的激发能能量差，再对CIS激发能曲线进行平移以修正其系统性高估，就得到了从远到近有正确 $-1/R$ 行为且定量较准确的激发能曲线了。