

Orbital Functionals in Density-Matrix- and Current-Density- Functional Theory

Im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Nicole Helbig

Mai 2006

Erstgutachter: Prof. Dr. E.K.U. Gross

Zweitgutachter: Prof. Dr. K. Schotte

Datum der Disputation: 17. Juli 2006

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift mit dem Titel "*Orbital Functionals in Density-Matrix- and Current-Density-Functional Theory*" selbständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen oder anderen Quellen entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Berlin, den 23.05.2006

Zusammenfassung

Obwohl Dichtefunktionaltheorie (DFT) heute umfassend benutzt wird und sehr erfolgreich in der Berechnung diverser Observabler ist, stellt die korrekte Beschreibung stark korrelierter Systeme ein Problem dar. Der erste Teil der Arbeit gibt daher eine Einführung in die Theorie der reduzierten Dichtematrizen (RDMFT), eine mögliche, über DFT hinausgehende Beschreibung von Korrelation. In dieser Theorie wird die Ein-Teilchen reduzierte Dichtematrix (1-RDM) als grundlegende Variable benutzt. Unser Interesse gilt der Berechnung der fundamentalen Bandlücke, die sich in DFT als problematisch erweist. Zu diesem Zweck wird RDMFT auf nicht-ganzzahlige Teilchenzahlen M erweitert, indem das System als ein Ensemble aus einem N - und einem $(N + 1)$ -Teilchen-System aufgefasst wird (mit $N \leq M \leq N + 1$). Für jede feste Teilchenzahl M wird die Gesamtenergie bezüglich der Besetzungszahlen und der natürlichen Orbitale minimiert. Dies führt auf eine Gesamtenergie, die als Funktion der Teilchenzahl M gegeben ist. Die Ableitung dieser Funktion nach der Teilchenzahl weist eine Unstetigkeit bei ganzzahliger Teilchenzahl auf, die identisch mit der Lücke ist. Zusätzlich untersuchen wir die notwendigen und hinreichenden Bedingungen für die N -Darstellbarkeit der 1-RDM. Wir präsentieren numerische Ergebnisse für Alkaliatome, kleine Moleküle und periodische Systeme.

Ein weiteres Problem der DFT ist die nicht relativistische Beschreibung von Vielteilchensystemen in Magnetfeldern. Dazu ist es notwendig, den paramagnetischen Strom und die Spin-Magnetisierung als Variablen neben der Elektronendichte einzuführen. Es zeigt sich jedoch, dass Funktionale, die auf dem homogenen Elektronengas basieren, nur schwer auf Strom-Spin-Dichtefunktionaltheorie (CSDFT) übertragbar sind. Diese Funktionale zeigen Ableitungsunstetigkeiten als Funktion des externen Magnetfeldes immer dann, wenn ein neues Landau-Niveau besetzt wird, wodurch sie in der Praxis schwer einsetzbar sind. Die Besetzung von Landau-Niveaus ist intrinsisch ein Orbitaleffekt, was die Benutzung von Orbitalfunktionalen nahelegt. Wir haben eine CSDFT Version der Methode der optimierten effektiven Potentiale (OEP) entwickelt, die es erlaubt explizit orbitalabhängige Funktionale im Rahmen von CSDFT zu benutzen. Wir präsentieren die Ableitung der entsprechenden Gleichungen im zweiten Teil der Arbeit und zeigen Ergebnisse für einen Quantenpunkt im externen Magnetfeld.

Abstract

Density-Functional Theory (DFT), although widely used and very successful in the calculation of several observables, fails to correctly describe strongly correlated materials. In the first part of this work we, therefore, introduce reduced-density-matrix-functional theory (RDMFT) which is one possible way to treat electron correlation beyond DFT. Within this theory the one-body reduced density matrix (1-RDM) is used as the basic variable. Our main interest is the calculation of the fundamental gap which proves very problematic within DFT. In order to calculate the fundamental gap we generalize RDMFT to fractional particle numbers M by describing the system as an ensemble of an N and an $N + 1$ particle system (with $N \leq M \leq N + 1$). For each fixed particle number, M , the total energy is minimized with respect to the natural orbitals and their occupation numbers. This leads to the total energy as a function of M . The derivative of this function with respect to the particle number has a discontinuity at integer particle number which is identical to the gap. In addition, we investigate the necessary and sufficient conditions for the 1-RDM of a system with fractional particle number to be N -representable. Numerical results are presented for alkali atoms, small molecules, and periodic systems.

Another problem within DFT is the description of non-relativistic many-electron systems in the presence of magnetic fields. It requires the paramagnetic current density and the spin magnetization to be used as basic variables besides the electron density. However, electron-gas-based functionals of current-spin-density-functional Theory (CSDF) exhibit derivative discontinuities as a function of the magnetic field whenever a new Landau level is occupied, which makes them difficult to use in practice. Since the appearance of Landau levels is, intrinsically, an orbital effect it is appealing to use orbital-dependent functionals. We have developed a CSDF version of the optimized effective potential (OEP) method which allows for the use of explicitly orbital-dependent functionals in the context of CSDF. We present the derivation of corresponding equations and show results for a quantum dot in external magnetic fields in the second part of this thesis.

Contents

1	Introduction	1
I	Reduced Density Matrix Functional Theory	5
2	Theoretical Foundations	7
2.1	Natural Orbitals and Occupation Numbers	9
2.2	Gilbert Theorem	11
2.3	Total Energy as a functional of $\Gamma^{(1)}$	14
2.4	Orbital Functionals	15
2.5	Direct Minimization	17
2.6	Spin Dependent Formalism	18
3	Approximations for E_{xc}	21
3.1	Properties of the exact E_{xc}	21
3.2	Hartree-Fock approximation	24
3.3	The Müller functional	24
3.4	Corrections to the Müller functional	27
3.5	Functionals from tensor product expansion	30
4	The Fundamental Gap in RDMFT	33
4.1	The Discontinuity of the Chemical Potential	35
4.2	N -Representability for Fractional Particle Number	38
4.3	Numerical Treatment	44
4.3.1	Finite Open- and Closed-Shell Systems	45
4.3.2	Periodic Systems	48
4.4	Results for the Fundamental Gap	52
II	Current Density Functional Theory	57
5	Theoretical Foundations	59
5.1	Hohenberg-Kohn Theorem and Kohn-Sham System	60

5.2	Collinear Magnetism	65
5.3	Optimized Effective Potential Method in CSDFT	67
5.4	Approximation of Krieger, Li, and Iafrate	69
5.5	OEP Equations for Collinear Magnetism	71
5.6	Exact Exchange	72
6	Quantum Dot in an External Magnetic Field	75
6.1	Theoretical Description	75
6.2	Results for 2 electrons	78
6.3	Results for 6 electrons	81
7	Conclusions and Outlook	83
A	N-representability	89
B	Approximations for E_{xc} and their properties	95
	Bibliography	97

List of Figures

3.1	Ground-state energy of H_2 for Hartree-Fock, the Müller and the GU functionals	25
3.2	Ground-state energy of H_2 for the Müller functional, GU, BBC1, BBC2, and BBC3	27
3.3	Correlation energy of the homogeneous electron gas for BBC1 and BBC2	29
3.4	Correlation energy of the homogeneous electron gas for CHF and CGA.	30
3.5	Ground-state energy of H_2 for the CHF and CGA functionals	31
4.1	KS gap at the Γ point for Ge, GaAs, AlAs, GaN, and Si	34
4.2	Total energy for fractional total number of particles	36
4.3	Total energy of the Beryllium atom in the singlet	46
4.4	Total energy of the Carbon triplet and the Nitrogen quartet state . .	47
4.5	Convergence with respect to lattice cut-off	51
4.6	Chemical potential of LiH from the GU functional	53
4.7	Chemical potentials for the Li atom	53
4.8	Chemical potential for the LiH chain and solid Ne	54
5.1	Energy density of the homogeneous electron gas as a function of $1/B_0$	60
6.1	Densities and exchange potentials for a 2-electron quantum dot . . .	79
6.2	Exchange potentials for a 2-electron quantum dot	80
6.3	CSDFT vs. SDF'T for a 2-electron quantum dot	80
6.4	Energy and densities of a 6-electron quantum dot	81
6.5	Current densities and vector potentials of a 6-electron quantum dot .	82

List of Tables

4.1	Total energies of the first-row open-shell atoms	48
4.2	Total energy of LiH chain	52
4.3	The fundamental gap of atoms and small molecules	54
4.4	The fundamental gap of periodic systems	55
B.1	Properties of various approximations in RDMFT	96

