

Triplet振子强度不为零的问题

H2分子，虽然TDRKS和TDUKS解得的激发能相同，但振子强度相差很大：

TDUKS

```
=====
  State      Excitation Energy (Ry, eV)      Transition dipole x, y, z
(a.u.)      Oscillator strength(a.u.)
-----
---
  0          0.84091   11.4412  (-2.66311e-17,0)(-6.37217e-17,0)(6.66134e-16,0)
              2.51434e-31
  1          1.10732   15.0658  (-2.56404e-16,0)(-1.9949e-16,0) (-1.08678,0)
              0.871894
```

TDRKS

```
#singlet
  0          1.10732   15.0658  (-3.17215e-16,0)(2.19966e-16,0) (-0.768469,0)
              0.435947
#Triplet
  0          0.84091   11.4412  (5.40281e-16,0)(-3.98977e-16,0) (1.10812,0)
              0.688384
```

发现11.4412eV的这个三重激发态，用TDRKS和TDUKS得到的dipole和振子强度相差很大。理论上三重态的振子强度应该是零，因为自旋对称性不允许。TDRKS的结果符合该预期，单TDRKS算出的振子强度很大。

TDRKS的跃迁分析显示，这个三重态是HOMO->LUMO的跃迁，1a->2a, 1b->2b跃迁幅值X大小相等，符号相反。两个自旋的 $\sum_{cv} \langle c|r|v \rangle$ 相加之后再求模方，对振子强度的贡献为零。反观单态，1a->2a, 1b->2b跃迁幅值X大小相等，符号相同。

```
#ABACUS输出的跃迁分析
#TDUKS
-----
---
state      occupied orbital    virtual orbital      Excitation amplitude(X)
           Excitation rate   k-point
-----
---
          0             1b                2b                (-0.70633,0)
           0.498901      1
           1a                2a                (0.70633,0)
           0.498901      1
          1             1a                2a                (0.700394,-0)
           0.490551      1
           1b                2b                (0.700394,-0)
           0.490551      1
#TDRKS, triplet
          0             1                 2                (-0.998901,0)
           0.997803      1
#TDRKS, singlet
          0             1                 2                (0.990506,0)
           0.981103      1
```

S是三重态, $\langle S|r|0\rangle = \sum_{cvk} X_{cvk} \langle ck|r|vk\rangle$ 应该为零吗?

- 如果 $|0\rangle$ 的总自旋为0, $|S\rangle$ 的总自旋为1, 理论上这个跃迁矩阵元应该为零。
- 1a->2a, 1b->2b这两个激发都不涉及spin-flip, 但当它们的X系数反号时, 相当于“发生在上自旋子空间的spin-conserving激发”的幅值为正, “发生在下自旋子空间的spin-conserving激发”的幅值为负, 这就是所谓的三重态。所谓“三重”, 即“总自旋”为1, 应该是指上下自旋子空间内的激发幅值相差多少, 而不是激发后的电子态的总自旋 或激发过程中电子态总自旋的改变量 (后者只能为零, 除非考虑spin-flip)。

根据以上理解, 计算吸收谱时应该将singlet的幅值X除以 $\sqrt{2}$ (因为解方程时归一化维数减半) 再乘2 (有a->a, b->b两个spin channel), triplet直接不用考虑。

另外按如下方式修复原来多除了 N_k 的问题:

- 因为abacus系数定义自带 $1/\sqrt{N_k}$, 计算跃迁密度矩阵的函数内部除了 N_k , 保持不变。
- 计算dipole时乘回 N_k , 给dipole乘而不是给密度矩阵乘, 以减少计算量。这样振子强度会是修改前的 N_k^2 倍。
- 最后计算吸收谱时再除以 N_k , 对应公式中对k点的平均。

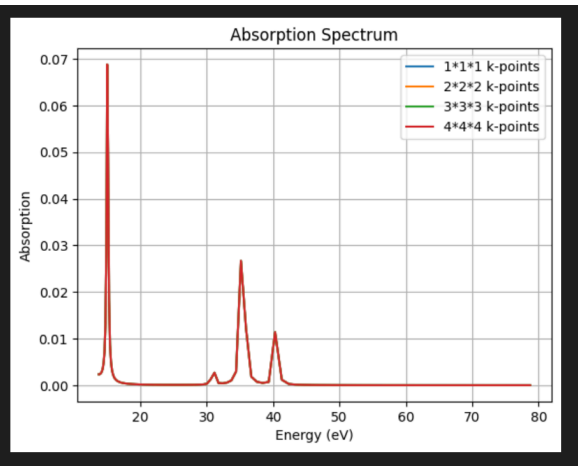
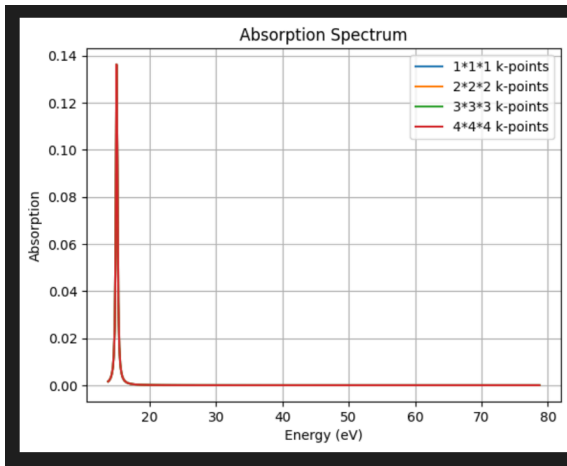
这样修改后, 重新分析吸收谱随k点的变化。

测试 (24.12.21)

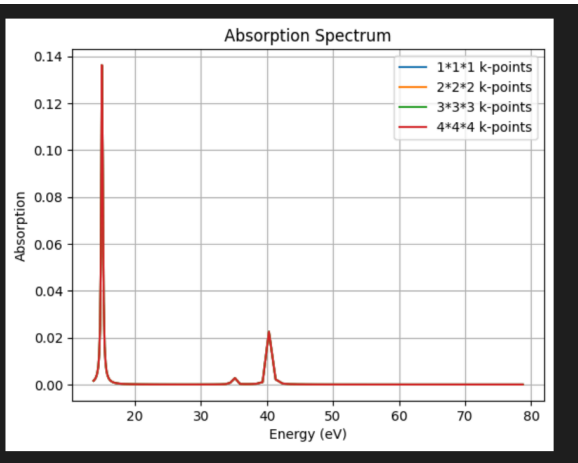
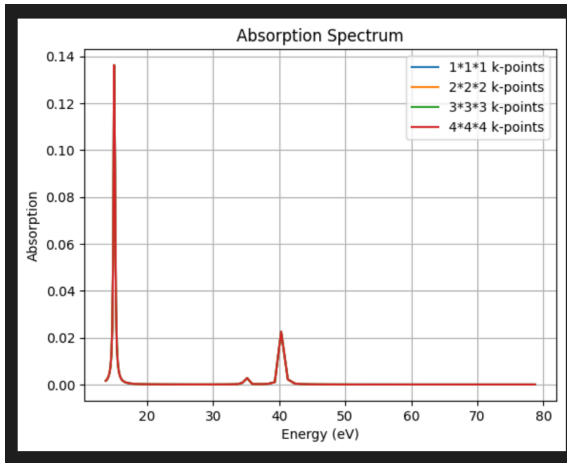
(以下结果全部使用速度矩阵计算吸收谱)

孤立H2分子 (A=10 Angstrom)

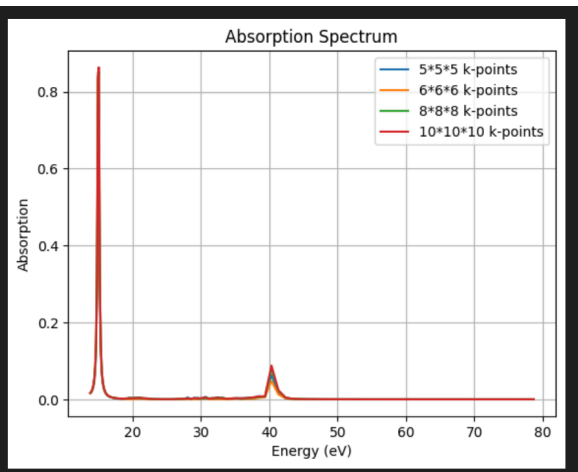
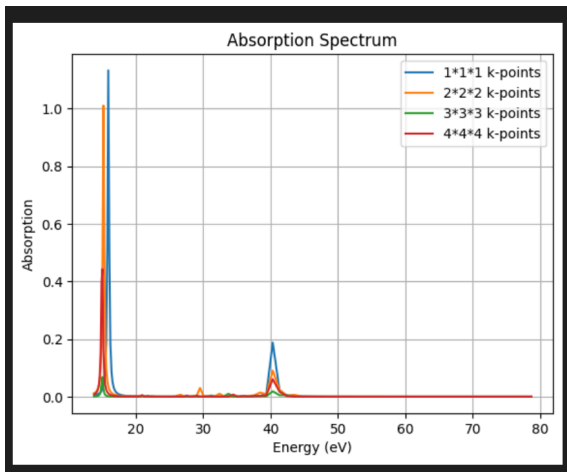
修改前, TDUKS (左) 和TDRKS (右) 的吸收谱 (乘以 N_k 之后), 强度不随k点改变, 但是RKS和UKS不一致。



修改后RKS和UKS的谱线一致了:

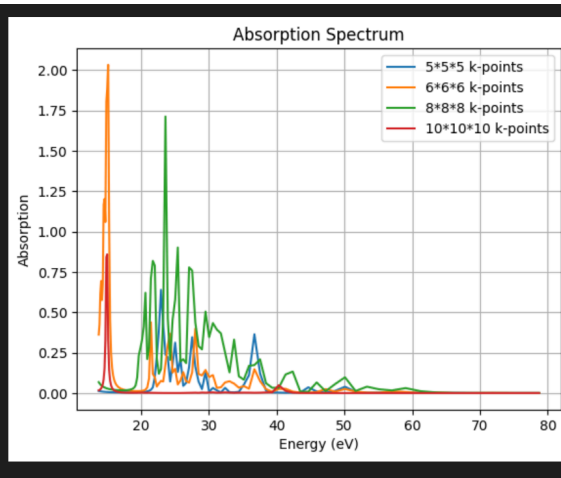
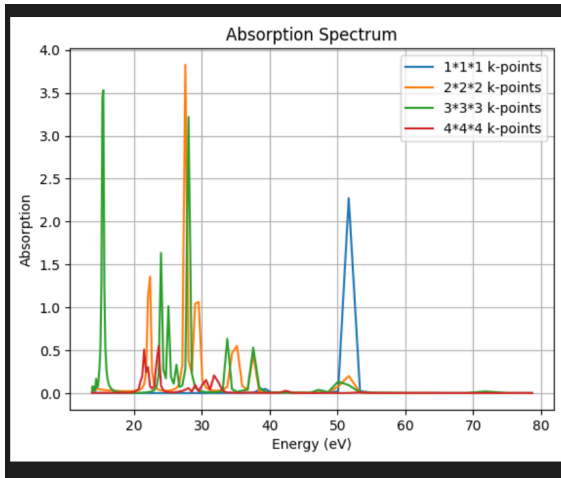


有相互作用的H2分子 (A=5 Angstrom)

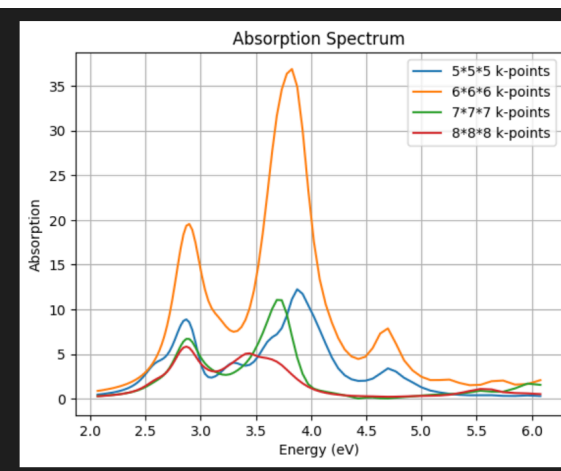
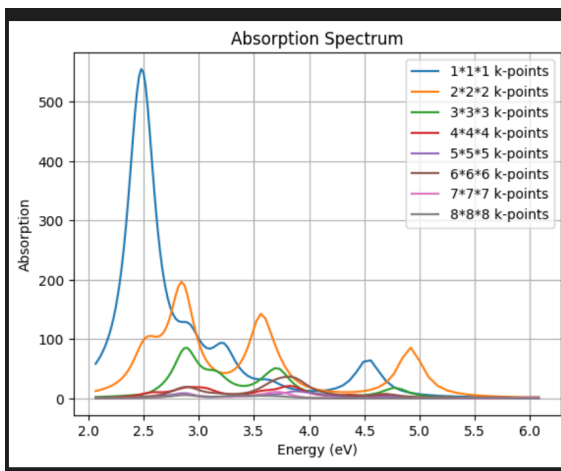


随k点增加, 不再完全一致, 但会趋于收敛。

有相互作用的H2分子 (A=2 Angstrom)



Si2



777, 888看上去有收敛的迹象, 999还没跑完。

ABACUS, LR-TDDFT, 多k点 vs. 扩胞 (24.12.23)

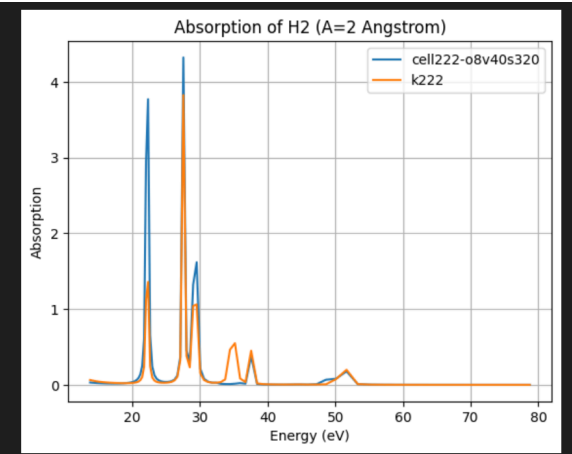
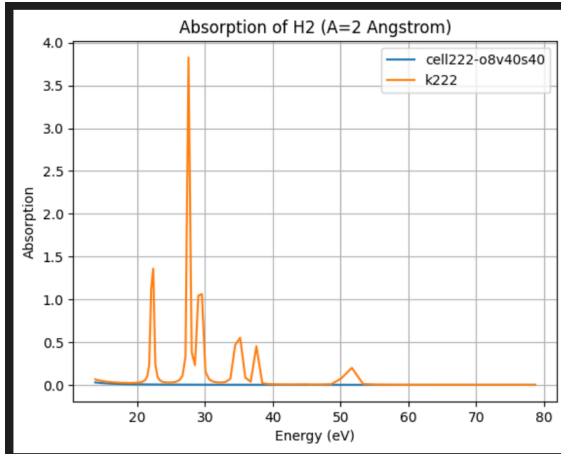
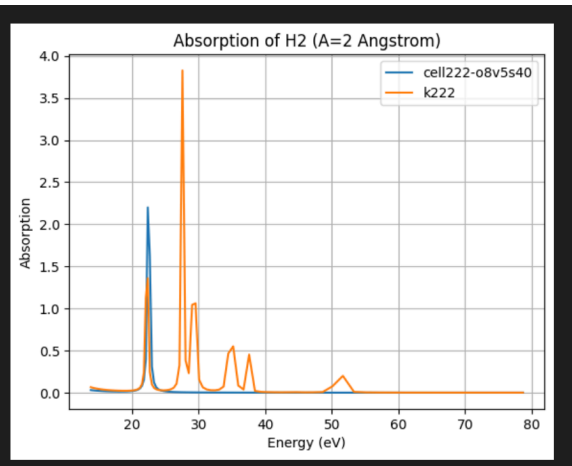
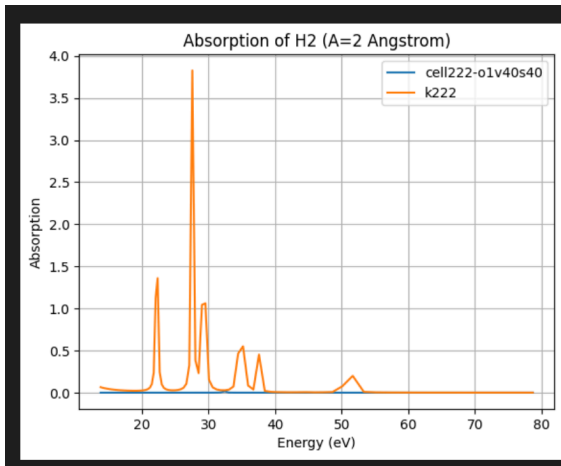
A=2 Angstrom

H2, 2 AA, k222和222扩胞+gamma点解得的基态能量一致 (注意后者要除以原胞数)

为了使矩阵维度于单k点一致, 激发态的nocc, nvirt取法有两种:

	nocc	nvirt	nk	dim	result
$2 \times 2 \times 2$ k-points (k222)	1	5	8	40	
$2 \times 2 \times 2$ cells	8	40	1	320	有个别本征值和k222一致
$2 \times 2 \times 2$ cells	1	40	1	40	无本征值和k222一致
$2 \times 2 \times 2$ cells	8	5	1	40	有一个本征值和k222一致

虽然本征值大多对不上, 但是吸收谱符合得还不错, 但扩胞的情况要把nocc, nvirt, nstate都乘8倍才行 (矩阵维度也比k222大了8倍), 其余情况都无法符合k222的吸收峰 (除了o8v5可以得到一个低能峰)。可见在LR-TDDFT计算中, 取多k点是比扩胞更划算的。(甚至k222还比扩胞多画出了一个峰)



和旻烨师兄讨论过时发现，H2在A=2 angstrom时变为金属：k222, $k=(0, 0, 0.5)$ 有两个占据轨道， $k=(0.5, 0.5, 0.5)$ 全是非占据轨道。aims和abacus的结果都是如此。之前得结果发现吸收谱随k点增加到 $10 \times 10 \times 10$ 还不收敛，可能是这个原因。

A=5 Angstrom

k=222, 每个k点都是一个占据轨道，没有出现金属性。

扩胞的吸收谱和k222符合得很好。

