

РАСЧЕТ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ С ОРБИТАЛЬНО-ЗАВИСИМЫМ НЕАДИАБАТИЧЕСКИМ ОБМЕННЫМ ЯДРОМ

А. Н. Ипатов*

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
195251, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 29 сентября 2009 г.

Представлен метод расчета спектров возбужденных состояний молекул, основанный на учете нелокального обменного взаимодействия и частотной зависимости ядра в рамках теории функционала плотности. Предложенный подход отличается высокой устойчивостью решения и в сочетании с неадиабатическим (частотно-зависимым) ядром уравнения обеспечивает качественно корректное асимптотическое поведение энергий электронных возбуждений с переносом заряда.

1. ВВЕДЕНИЕ

Теоретические методы, основанные на теории функционала плотности (DFT), широко применяются для расчетов электронной структуры и физических свойств атомов, молекул, атомных кластеров, а также в физике твердого тела [1, 2]. Традиционные методы DFT, в частности, основанные на приближении локальной плотности (LDA) [1–4] или на обобщенном градиентном приближении (GGA) [1–6], используют приближенные эффективные функционалы для обменно-корреляционной энергии, зависящие от электронной плотности или в случае GGA от плотности и ее градиента. Возбужденные электронные состояния электронных систем также могут быть описаны в рамках зависящей от времени теории функционала плотности (TDDFT) [7–11], также использующей приближенные функционалы LDA или GGA. Однако, несмотря на достигнутый прогресс в этой области, ряд явлений, например, вандерваальсовское взаимодействие, по-прежнему не может быть аккуратно смоделирован в рамках традиционных методов DFT [12]. К таким явлениям также можно отнести электронные возбуждения с переносом заряда (charge transfer excitations, CT) [13–18]. В последнее время получили разви-

тие новые методы DFT, использующие функционалы, зависящие не только от электронной плотности, но и непосредственно от электронных орбиталей [3], так называемые орбитально-зависимые функционалы (ODF) [19–28]. В рамках теории, основанной на использовании ODF, удалось добиться качественно корректного описания низкоэнергетических возбужденных состояний [13, 29–34], используя так называемые гибридные функционалы, включающие нелокальный хартри-фоковский обменный оператор в формализм TDDFT [13, 30, 35, 36].

Следует отметить, что в то время как вычисление обменно-корреляционной (x_c) составляющей полной энергии системы для ODF не представляет трудности, при проведении расчетов в приближении среднего поля в рамках DFT, основанных на самосогласованном решении одночастичных уравнений Кона–Шема (KS) [37], требуется знание не только x_c -энергии, но и соответствующего эффективного x_c -потенциала, являющегося функциональной производной от x_c -энергии по отношению к электронной плотности системы [38–40]. Однако, поскольку при использовании функционала корреляционно-обменной энергии в виде ODF в общем случае функциональная зависимость орбиталей от электронной плотности *a priori* неизвестна, вычисление самосогласованного потенциала межэлектронного взаимодействия становится проблематичным.

*E-mail: andrei_ipatov@mail.ru

В случае учета только обменной части полной энергии ее функциональная зависимость от KS-орбиталей для электронной системы с замкнутыми оболочками имеет тот же вид, что и хартри-фоковская (HF) обменная энергия для полной многоэлектронной волновой функции в виде слэтеровского детерминанта. При этом нелокальный хартри-фоковский потенциал определяется путем варьирования обменной энергии системы относительно занятых электронных орбиталей, а локальный эффективный обменный KS-потенциал — относительно полной электронной плотности. Таким образом, различие между подходом, основанным на приближении Хартри–Фока, и методом DFT, использующим локальный обменный потенциал (EXX) [38–41], состоит в выборе функциональной производной, используемой для определения обменного оператора. При этом значения полных энергий системы, а также энергии и волновые функции занятых одночастичных HF- и KS-состояний различаются незначительно [42], в то время как спектры виртуальных состояний оказываются полностью различны [38, 41], что следует учитывать при расчетах оптического отклика системы [9, 11, 42]. Виртуальные HF-орбитали, имеющие в основном положительные энергии, сами по себе не имеют конкретного физического смысла, в то время как спектр незанятых KS-EXX-состояний включает в себя ридберговские серии одночастичных уровней [43–45], при этом обеспечивая качественно лучшее описание низкоэнергетических возбужденных состояний по сравнению с результатами расчетов с использованием локальных LDA- и GGA-функционалов [46].

Для вычисления функциональной производной от обменной ODF-энергии относительно электронной плотности широко и успешно используется метод оптимизированного эффективного потенциала (OEP) [38–40], в рамках которого локальный OEP-EXX-потенциал может быть численно реализован как на трехмерной пространственной сетке [38, 39] для отдельных атомов, так и на базисе гауссовых функций в случае многоатомных молекул [23, 27, 47–54]. Однако, как показали расчеты молекулярных спектров фотопоглощения [20, 21, 42], численные методы, основанные на TDDFT с применением OEP-EXX-потенциала и ядра, учитывающего нелокальное обменное взаимодействие между электронами (TDEXX), являются значительно более ресурсоемкими по сравнению со «стандартными» TDDFT-процедурами на основе LDA.

Кроме того, выяснилось, что двукратная процедура численного обращения функции отклика электронной системы может приводить к неустойчивости решения уравнения TDEXX [55, 56]. В то же время оказалось, что учет нелокального обменного межэлектронного взаимодействия в сочетании с частотно-зависимым (неадиабатическим) ядром [20, 21, 28, 42] обеспечивает качественно корректное описание возбужденных состояний с переносом заряда [31, 32, 57–59] по сравнению с результатами расчетов на основе LDA [13–18] и дает значения частот СТ-переходов, хорошо согласующиеся с результатами TDHF-расчетов [42]. Необходимость использования частотно-зависимого EXX-ядра для учета взаимодействия между фрагментами системы также проявилась при моделировании процессов фотодиссоциации молекул [32, 57]. Преимущество подхода, учитывающего нелокальность обменного взаимодействия при описании подобных процессов, может быть объяснено следующим образом. Электронное возбуждение с переносом заряда в рамках одночастичного приближения может быть упрощенно представлено как квантовый переход с заполненной орбитали ψ_a , преимущественно локализованной в одной пространственной области системы, в незанятое состояние ψ_b , локализованное в другой области. Когда интеграл перекрытия волновых функций начального и конечного состояний стремится к нулю, частота СТ-перехода Ω_{ST} в рамках традиционного TDDFT-подхода с использованием LDA- или GGA-функционалов, оказывается равной разности соответствующих одночастичных энергий. Таким образом, полученные расчетные значения частот не обеспечивают ожидаемой зависимости пропорциональной $1/R$ от расстояния между фрагментами, в то время как при учете нелокального обменного взаимодействия между электронами наблюдается правильное асимптотическое поведение $\Omega_{ST}(R)$ [28].

В представляемой работе рассматривается альтернативный подход к решению TDEXX-задачи, обеспечивающий высокую эффективность и устойчивость численного метода. В предложенном методе уравнение TDDFT решается относительно эффективного KS-потенциала вместо электронной плотности, что не требует ресурсоемкого обращения функции электронного отклика и в сочетании с частотно-зависимым EXX-ядром обеспечивает корректное описание возбужденных СТ-состояний. При этом в теоретической модели для простоты будут рассмотрены системы с замкнутыми электронными орбиталями.

Во второй части работы сравниваются два различных подхода к описанию электронного отклика системы, основанные на TDHF (RPAE) и на TDEXX с частотно-зависимым ядром. Проведенный анализ теоретически обосновывает практическую идентичность получаемых результатов при расчетах спектров возбужденных состояний в рамках обоих методов.

В тексте статьи используется атомная система единиц $\hbar = |e| = m_e = 1$. Индексы i, j, a, b, c, d обозначают занятые, а индексы s, t, u, v — свободные (виртуальные) одночастичные электронные состояния.

2. ЭФФЕКТИВНЫЙ ЛОКАЛЬНЫЙ ОРБИТАЛЬНО-ЗАВИСИМЫЙ ОБМЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И УРАВНЕНИЕ TDEXX

Рассмотрим систему, содержащую $q_{occ}N_{occ}$ электронов, где N_{occ} — число заполненных электронных оболочек, а q_{occ} — число заполнения в случае системы с замкнутыми оболочками равно двум. В рамках метода DFT, основанного на использовании эффективного локального обменного потенциала (EXX-OEP), электронная система описывается системой уравнений Кона–Шема с гамильтонианом $\hat{H}^{(KS)}$,

$$\hat{H}^{(KS)}\psi_\alpha(\mathbf{r}) \equiv \left(\hat{\mathbf{h}} + \hat{\nu}_x^{(KS)}\right)\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha^{(KS)}\psi_\alpha(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\hat{\mathbf{h}}^{(KS)} = -\frac{\Delta}{2} + U_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho^{(KS)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

где $U_{ext}(\mathbf{r})$ — внешний потенциал, включающий в себя также кулоновский потенциал положительного остова, $\rho^{(KS)}(\mathbf{r})$ — соответствующая плотность электронного заряда,

$$\rho^{(KS)}(\mathbf{r}) = q_{occ} \sum_a^{occ} \psi_\alpha^{(KS)}(\mathbf{r})\psi_\alpha^{(KS)}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$\{\psi^{(KS)}(\mathbf{r})\}$ — полный набор действительных ортонормированных KS-орбиталей, а $\hat{\nu}_x^{(KS)}(\mathbf{r}) = \nu_x(\mathbf{r})$ — локальный мультипликативный обменный потенциал, удовлетворяющий уравнению OEP–EXX [23, 38–41, 51]

$$\int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0)\nu_x(\mathbf{r}') = t(\mathbf{r}), \quad (3)$$

правая часть которого выражается через матричные элементы от нелокального хартри-фоковского обменного оператора

$$\hat{\nu}_x^{NL}\varphi(\mathbf{r}) = -\sum_a^{occ} \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_\alpha^{(KS)}(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_\alpha^{(KS)}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

как

$$t(\mathbf{r}) = 2q_{occ} \sum_a^{occ} \sum_s^{unocc} \frac{\psi_a^{(KS)}(\mathbf{r})\psi_s^{(KS)}(\mathbf{r})\langle\psi_a^{(KS)}|\nu_x^{(NL)}|\psi_s^{(KS)}\rangle}{\varepsilon_s^{(KS)} - \varepsilon_a^{(KS)}}. \quad (5)$$

Здесь $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0)$ — статическая KS-функция отклика электронной системы, записываемая в виде

$$\chi(r, r', 0) = 2q_{occ} \sum_a^{occ} \sum_s^{unocc} \frac{\psi_a^{(KS)}(\mathbf{r})\psi_s^{(KS)}(\mathbf{r})\psi_a^{(KS)}(\mathbf{r}')\psi_s^{(KS)}(\mathbf{r}')}{\varepsilon_s^{(KS)} - \varepsilon_a^{(KS)}}. \quad (6)$$

При этом потенциал, определяемый уравнением (3), удовлетворяет условию [38, 41]

$$\nu_x(r) = \frac{\delta E_x^{(KS)}}{\delta \rho^{(KS)}(\mathbf{r})}, \quad (7)$$

где $E_x^{(KS)}$ — обменная составляющая полной энергии системы

$$E_x^{(KS)} = -\frac{q_{occ}}{2} \sum_{ab}^{occ} \int \frac{\psi_a^{(KS)}(\mathbf{r})\psi_b^{(KS)}(\mathbf{r})\psi_a^{(KS)}(\mathbf{r}')\psi_b^{(KS)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (8)$$

Таблица 1. Отклонения от единичного значения для интегралов перекрытия хартри-фоковского детерминанта основного состояния и детерминантов, соответствующих локальному обменно-потенциалу ОЕР–ЕХХ и РВЕх [60] в единицах 10^{-3} , рассчитанные с использованием базиса pVTZ [51]

| Система | ОЕР–ЕХХ | РВЕх |
|-------------------------------|---------|------|
| Ne | 0.01 | 1.94 |
| H ₂ O | 0.12 | 2.72 |
| NH ₃ | 0.20 | 2.51 |
| CH ₄ | 0.36 | 1.83 |
| CO | 0.45 | 4.11 |
| C ₂ H ₄ | 0.69 | 3.19 |

и обеспечивает равенство одночастичных энергий высших занятых состояний $\varepsilon_{НОМО}^{(KS)} = \varepsilon_{НОМО}^{(HF)}$ [23, 40].

Как следует из табл. 1, определенный таким образом локальный эффективный обменный потенциал с высокой точностью обеспечивает выполнение условия

$$\langle \Phi^{(HF)} | \Psi^{(KS)} \rangle \approx 1 \quad (9)$$

для слэтеровских детерминантов

$$\Phi^{(HF)} = \frac{1}{\sqrt{N_{occ}}} \det \|\phi_i^{(HF)}\|,$$

$$\Psi^{(KS)} = \frac{1}{\sqrt{N_{occ}}} \det \|\psi_i^{(KS)}\|,$$

описывающих многоэлектронные волновые функции основного состояния рассматриваемой системы, где $\{\phi^{(HF)}(\mathbf{r})\}$ — соответствующий полный ортонормированный набор хартри-фоковских орбиталей, являющихся собственными функциями гамильтониана $\hat{\mathbf{H}}^{(HF)}$:

$$\hat{\mathbf{H}}^{(HF)} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \equiv \left(\hat{\mathbf{h}}^{(HF)} + \hat{v}_x^{NL} \right) \phi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha^{(HF)} \phi_\alpha(\mathbf{r}), \quad (10)$$

$$\hat{\mathbf{h}}^{(HF)} = -\frac{\Delta}{2} + U_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho^{(HF)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'.$$

Здесь, соответственно, $\rho^{(HF)}(\mathbf{r})$ — плотность электронного заряда,

$$\rho^{(HF)}(\mathbf{r}) = q_{occ} \sum_a^{occ} \phi_\alpha^{(HF)}(\mathbf{r}) \phi_\alpha^{(HF)}(\mathbf{r}), \quad (11)$$

а нелокальный обменный оператор определен на хартри-фоковском базисе

$$\hat{v}_x^{NL} \varphi(\mathbf{r}) = - \sum_a^{occ} \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_\alpha^{(HF)}(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_\alpha^{(HF)}(\mathbf{r}). \quad (12)$$

Для сравнения в табл. 1 приведены также значения для интегралов перекрытия, рассчитанные с использованием локального обменного потенциала в приближении РВЕх [60].

Соотношение (9) с высокой точностью обеспечивает выполнение условия равенства электронных плотностей, полученных в приближении Хартри–Фока и с использованием ОЕР–ЕХХ-потенциала (3)

$$\rho^{(HF)}(\mathbf{r}) \approx \rho^{(KS)}(\mathbf{r}). \quad (13)$$

При проведении большинства расчетов оптического отклика многоэлектронной системы в рамках метода теории функционала плотности традиционно используется основное уравнение TDDFT, в матричной форме в общем случае записываемое в виде [8, 9, 61, 62]

$$\left[\varepsilon^2 + \varepsilon^{1/2} \mathbf{K}(\omega) \varepsilon^{1/2} \right] \mathbf{F}^{(n)}(\omega) = \Omega_n^2 \mathbf{F}^{(n)}(\omega), \quad (14)$$

где $\varepsilon_{as,bt} = \delta_{as,bt} \varepsilon_{as}$ — диагональная матрица, а $\varepsilon_{as} = \varepsilon_s - \varepsilon_a$ — энергии одночастичных переходов. В предположении конечного числа функций N в базе $\{\psi^{(KS)}(\mathbf{r})\}$, $N = N_{occ} + N_{virt}$, размерность уравнения (14) определяется произведением числа занятых N_{occ} и виртуальных N_{virt} одночастичных состояний. Собственное число уравнения (14) Ω_n^2 равно квадрату энергии n -го возбужденного состояния, а матричные элементы соответствующего собственного вектора $\mathbf{F}^{(n)}$ определяют плотность дипольных возбуждений с частотой перехода Ω_n :

$$\vartheta(\mathbf{r}, \Omega_n) = q_{occ} \Omega_n^{-1/2} \sum_{as} \varepsilon_{as}^{1/2} F_{as}^{(n)} \Phi_{as}^{(KS)}(\mathbf{r}), \quad (15)$$

где $\Phi_{as}^{(KS)}(\mathbf{r}) = \psi_a^{(KS)}(\mathbf{r}) \psi_s^{(KS)}(\mathbf{r})$ — произведения волновых KS-функций занятых и виртуальных состояний. Матричные элементы оператора $\mathbf{K}(\omega)$ записываются как

$$K_{as,bt}(\omega) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Phi_{as}(\mathbf{r}) f_{ux}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \Phi_{bt}(\mathbf{r}') = 2 (q_{occ} \langle ab|st \rangle + \langle ab|f_x(\omega)|st \rangle), \quad (16)$$

где

$$\langle \alpha\beta|\mu\nu \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\psi_\alpha(\mathbf{r}) \psi_\mu(\mathbf{r}) \psi_\nu(\mathbf{r}') \psi_\beta(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

$$\langle \alpha\beta|f_x|\mu\nu \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_\alpha(\mathbf{r}) \times \psi_\mu(\mathbf{r}) f_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \psi_\nu(\mathbf{r}') \psi_\beta(\mathbf{r}'), \quad (17)$$

т.е. в случае учета только обменного взаимодействия между электронами ядро f_{ux} представляет собой сумму кулоновской и обменной составляющих, последняя из которых, $f_x(\omega)$, равна зависящей от частоты функциональной производной от обменного потенциала (7) по отношению к электронной плотности (2) [20, 21, 55].

В приближении ЕХХ обменная компонента ядра $f_x(\omega)$ может быть представлена в виде [20, 21, 63]

$$f_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''' \chi^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \times h_x(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \chi^{-1}(\mathbf{r}', \mathbf{r}', \omega), \quad (18)$$

где $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ — частотно-зависимая КС-функция отклика

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_a^{occ} \sum_s^{unocc} \Phi_{as}(\mathbf{r}) \Lambda_{as}(\omega) \Phi_{as}(\mathbf{r}'), \quad (19)$$

$$\Lambda_{as}(\omega) = \frac{2q_{occ} \varepsilon_{as}}{\omega^2 - \varepsilon_{as}^2},$$

а h_x — орбитально-зависимая функция, выражение для которой, согласно работам [20, 21, 28, 64], может, в свою очередь, быть записано в виде

$$h_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{a,b}^{occ} \sum_{st}^{unocc} \Phi_{as}(\mathbf{r}) \Lambda_{as}(\omega) \times X_{as,bt}(\omega) \Lambda_{bt}(\omega) \Phi_{bt}(\mathbf{r}'). \quad (20)$$

Как следует из соотношений (19), непосредственное вычисление обменной части ядра требует двукратного обращения функции отклика системы.

Альтернативное уравнение ТДЕХХ, непосредственно не содержащее функции отклика и не требующее ее обращения, может быть получено на основании теоремы Рунге–Гросса [7]. Исходное соотношение можно записать в виде

$$\int \left[\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \int d\mathbf{r}'' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) f_{ux}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \right] \times \delta\rho(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta U_{ext}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}', \quad (21)$$

где $\delta U_{ext}(\mathbf{r}, \omega)$ — возмущение внешнего потенциала. При этом для изменения электронной плотности системы $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$ выполняется равенство

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta u^{(KS)}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}', \quad (22)$$

где $\delta u^{(KS)}$ обозначает вариацию эффективного КС-потенциала гамильтониана (1), содержащего

внешний потенциал, кулоновскую и обменную компоненты, в результате воздействия внешнего возмущения δU_{ext} . После подстановки (18)–(20), (22) в уравнение (21) оно может быть переписано в виде

$$\sum_{as} \Phi_{as}(\mathbf{r}) \times \Lambda_{as} \left(V_{as} - \sum_{bt} [2q_{occ} \langle at|sb \rangle - X_{as,bt}(\omega)] \Lambda_{bt} V_{bt} \right) = \sum_{as} \Phi_{as}(\mathbf{r}) \Lambda_{as} U_{as}^{(ext)}, \quad (23)$$

где использованы обозначения

$$V_{as} = \int \Phi_{as}(\mathbf{r}) \delta u(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r} \equiv \langle \psi_a^{(KS)} | \delta u | \psi_s^{(KS)} \rangle,$$

$$U_{as}^{(ext)} = \int \Phi_{as}(\mathbf{r}) \delta U_{ext}(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r} \equiv \langle \psi_a^{(KS)} | \delta U_{ext} | \psi_s^{(KS)} \rangle. \quad (24)$$

Следует обратить внимание на то, что уравнение (23), в отличие от традиционного подхода (14)–(17), описывает линейный отклик на внешнее воздействие для эффективного КС-потенциала, а не для электронной плотности и, кроме того, содержит функцию $X(\omega)$, определенную согласно (20), вместо обменного ядра $f_x(\omega)$.

После введения обозначений для матричных элементов новых векторов $\mathbf{W}(\mathbf{r}, \omega)$ и $\mathbf{Z}(\omega)$,

$$\mathbf{W}_{as}(\mathbf{r}, \omega) = \Lambda_{as}(\omega) \varepsilon_{as}^{-1/2} \Phi_{as}(\mathbf{r}), \quad (25)$$

$$\mathbf{Z}_{as}(\omega) = \Lambda_{as}(\omega) \varepsilon_{as}^{-1/2} V_{as},$$

и кулоновской матрицы \mathbf{C} ,

$$C_{as,bt} = 2q_{occ} \langle at|sb \rangle, \quad (26)$$

уравнение (23) приобретает вид

$$\mathbf{W}^T \left((\omega^2 - \varepsilon^2) - \varepsilon^{1/2} [\mathbf{C} + \mathbf{X}(\omega)] \varepsilon^{1/2} \right) \mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{W}^T \varepsilon^{1/2} \mathbf{U}^{(ext)}(\omega). \quad (27)$$

В соответствии с методами теории линейного отклика (LR) [7, 10] энергии электронных возбуждений системы определяются как собственные числа уравнения

$$\left[\varepsilon^2 + \varepsilon^{1/2} (\mathbf{C} + \mathbf{X}(\omega)) \varepsilon^{1/2} \right] \mathbf{Z}^{(n)}(\omega) = \Omega_n^2 \mathbf{Z}^{(n)}(\omega) \quad (28)$$

по форме эквивалентного (14), однако, вместо обменной части матрицы \mathbf{K} содержащего матрицу \mathbf{X} .

Следует обратить внимание на то, что окончательное уравнение (28) получено из (27) в предположении линейной независимости функций $\mathbf{W}_{as}(\mathbf{r}, \omega)$, что, в общем случае, не так. Для корректного преобразования неоднородного уравнения (27) в уравнение TDDFT (28) необходимо осуществить проекцию исходного соотношения на линейно-независимое подмножество линейных комбинаций \mathbf{W} -векторов. Подробное обсуждение решения проблемы линейной зависимости произведений базисных одночастичных волновых KS-функций занятых и виртуальных состояний выходит за рамки данной статьи. Можно лишь отметить, что, как показали проведенные вычисления [28], проецирование (27) на линейно-независимое подмножество векторов не привело к практическому изменению результатов расчетов для низкоэнергетической части спектров возбужденных состояний молекул.

В рамках приближения линейно-независимых $\Phi_{as}(\mathbf{r})$ из уравнения (3), определяющего ОЕР-ЕХХ-потенциал $\nu_x(\mathbf{r})$, следует важное соотношение для матричных элементов оператора $\Delta\hat{V} = \hat{\nu}_x^{(NL)} - \hat{\nu}_x$ между любыми двумя занятым и виртуальным состояниями из множества $\{\psi_\alpha^{(KS)}(\mathbf{r})\}$:

$$\Delta V_{as} = \langle \psi_a^{(KS)} | \Delta\hat{V} | \psi_s^{(KS)} \rangle = 0, \quad (29)$$

которое на практике с учетом возможной линейной зависимости $\{\Phi_{as}\}$ выполняется как

$$\max |\Delta V_{as}| \ll \min\{|\Delta V_{ab}|, |\Delta V_{st}|\}, \forall a, b, s, t.$$

С учетом (29) выражение для матричных элементов функции $\mathbf{X}(\omega)$ согласно [21, 64] может быть представлено в виде суммы двух составляющих:

$$X_{as,bt}(\omega) = X_{as,bt}^{(1)}(\omega) + X_{as,bt}^{(2)}(\omega), \quad (30)$$

где

$$\begin{aligned} X_{as,bt}^{(1)} = & - \left(\left[1 + \frac{\omega^2}{\varepsilon_{as}\varepsilon_{bt}} \right] \langle bt|as \rangle + \right. \\ & \left. + \left[1 - \frac{\omega^2}{\varepsilon_{as}\varepsilon_{bt}} \right] \langle bt|sa \rangle \right), \quad (31) \\ X_{as,bt}^{(2)} = & \left[1 + \frac{\omega^2}{\varepsilon_{as}\varepsilon_{bt}} \right] (\delta_{ab}\Delta V_{st} - \delta_{st}\Delta V_{ab}), \end{aligned}$$

а слагаемыми, содержащими матричные элементы ΔV_{as} , можно без потери точности пренебречь. В окончательном виде получившееся уравнение TDEXX можно переписать в виде, идентичном (14),

$$\left[\varepsilon^2 + \varepsilon^{1/2} \mathbf{G}(\omega) \varepsilon^{1/2} \right] \mathbf{Z}^{(n)}(\omega) = \Omega_n^2 \mathbf{Z}^{(n)}(\omega), \quad (32)$$

где

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{C} + \mathbf{X}(\omega) = (\hat{\mathbf{1}} + \varepsilon^{-1}\omega^2\varepsilon^{-1}) [\Delta + \mathbf{A}] + (\hat{\mathbf{1}} - \varepsilon^{-1}\omega^2\varepsilon^{-1}) \mathbf{B}, \quad (33)$$

$\hat{\mathbf{1}} = \delta_{\alpha\beta}$ — единичная диагональная матрица, а составляющие матричные элементы, соответственно, равны

$$\begin{aligned} A_{as,bt} &= q_{occ} \langle ab|st \rangle - \langle as|bt \rangle \equiv \langle ab || st \rangle, \\ B_{as,bt} &= q_{occ} \langle at|sb \rangle - \langle as|tb \rangle \equiv \langle at || sb \rangle, \quad (34) \\ \Delta_{as,bt} &= \delta_{ab}\Delta V_{st} - \delta_{st}\Delta V_{ab}. \end{aligned}$$

3. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ TDHF-TDEXX

Рассмотрим два полных ортонормированных набора базисных функций $\{\psi^{(KS)}(\mathbf{r})\}$ и $\{\phi^{(HF)}(\mathbf{r})\}$, удовлетворяющих условию (9) и являющихся, соответственно, действительными собственными функциями гамильтонианов (1) и (10), для которых можно записать операторное соотношение

$$\hat{\mathbf{H}}^{(HF)} \approx \hat{\mathbf{H}}^{(KS)} + \Delta\hat{V}, \quad (35)$$

где, как и прежде, $\Delta\hat{V} = \hat{\nu}_x^{NL} - \hat{\nu}_x$. Представим для удобства каждое из множеств $\{\phi^{(HF)}(\mathbf{r})\}$ и $\{\psi^{(KS)}(\mathbf{r})\}$, содержащих равные конечные числа волновых функций N , в виде объединения соответствующих подмножеств занятых N_{occ} и виртуальных N_{virt} состояний,

$$\begin{aligned} \{\phi^{(HF)}(\mathbf{r})\} &= \{\phi_a^{(HF)}(\mathbf{r})\} \otimes \{\phi_s^{(HF)}(\mathbf{r})\}, \\ \{\psi^{(KS)}(\mathbf{r})\} &= \{\psi_b^{(KS)}(\mathbf{r})\} \otimes \{\psi_t^{(KS)}(\mathbf{r})\}, \end{aligned} \quad (36)$$

и рассмотрим линейное преобразование $\{\phi^{(HF)}(\mathbf{r})\} \rightarrow \{\psi^{(KS)}(\mathbf{r})\}$,

$$\psi_\alpha^{(KS)}(\mathbf{r}) = \sum_\beta U_{\alpha\beta} \phi_\beta^{(HF)}(\mathbf{r}), \quad (37)$$

которое в матричной форме может быть представлено как

$$\begin{pmatrix} \psi_a^{(KS)} \\ \psi_s^{(KS)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{ab} & \mathbf{U}_{at} \\ \mathbf{U}_{sb} & \mathbf{U}_{st} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_b^{(HF)} \\ \phi_t^{(HF)} \end{pmatrix}. \quad (38)$$

Из условия ортонормированности одночастичных базисных функций $\{\phi_\alpha^{(HF)}\}$ и $\{\psi_\beta^{(KS)}\}$ следует свойство матрицы преобразования

$$U_{\alpha\beta} = (U^{-1})_{\beta\alpha} = \langle \psi_\alpha^{(KS)} | \phi_\beta^{(HF)} \rangle \quad (39)$$

и формула (37) может быть дополнена обратным соотношением

$$\phi_\alpha^{(HF)}(\mathbf{r}) = \sum_\alpha U_{\beta\alpha} \psi_\beta^{(KS)}(\mathbf{r}). \quad (40)$$

При этом сами матричные элементы матрицы \mathbf{U} , в общем случае не симметричной, удовлетворяют условиям

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} U_{\alpha\mu} U_{\beta\mu} &= \delta_{\alpha\beta}, \\ \sum_{\alpha} U_{\alpha\mu} U_{\alpha\nu} &= \delta_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (41)$$

Следует подчеркнуть, что несмотря на то что нелокальный оператор $\hat{\nu}_x^{NL}$, входящий в гамильтониан (1), определен на базисе $\{\phi_{\alpha}^{(HF)}\}$, в то время как оператор $\Delta\hat{V} = \hat{\nu}_x^{NL} - \hat{\nu}_x$ в формуле (35) изначально определен на базисе $\{\psi_{\beta}^{(KS)}\}$, преобразование (35) является правомочным. Действительно, матричный элемент исходного оператора $\hat{\nu}_x^{NL}$ между двумя базисными функциями $\psi_{\alpha}^{(KS)}$ и $\psi_{\beta}^{(KS)}$ с учетом (37), (49) может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} \langle \alpha^{KS} | \nu_x^{NL} | \beta^{KS} \rangle &= - \sum_a^{occ} \langle \alpha^{KS} \beta^{KS} | a^{HF} a^{HF} \rangle = \\ &= \sum_{\mu\nu} \sum_a^{occ} U_{a\mu} U_{a\nu} \langle \alpha^{KS} \beta^{KS} | \mu^{KS} \nu^{KS} \rangle, \end{aligned} \quad (42)$$

где

$$\begin{aligned} \langle \alpha^{KS} \beta^{KS} | \mu^{KS} \nu^{KS} \rangle &= \\ &= \int \frac{\psi_{\alpha}^{(KS)}(\mathbf{r}') \psi_{\mu}^{(KS)}(\mathbf{r}') \psi_{\nu}^{(KS)}(\mathbf{r}) \psi_{\beta}^{(KS)}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

С учетом того, что из условия (9) следует соотношение

$$\max\{|U_{as}|, |U_{sa}|\} \ll \min\{|U_{ab}|, |U_{ba}|\} \forall a, b, s, t, \quad (43)$$

для матричного элемента (42), с помощью формул (41) можно записать

$$\begin{aligned} \langle \alpha^{KS} | \nu_x^{NL} | \beta^{KS} \rangle &= \\ &= - \sum_{\mu\nu} \sum_a^{occ} U_{a\mu} U_{a\nu} \langle \alpha^{KS} \beta^{KS} | \mu^{KS} \nu^{KS} \rangle \approx \\ &\approx \sum_{\mu\nu} \sum_{\gamma} U_{\gamma\mu} U_{\gamma\nu} \langle \alpha^{KS} \beta^{KS} | \mu^{KS} \nu^{KS} \rangle \approx \\ &\approx \sum_{bc}^{occ} \sum_{\gamma} U_{\gamma\mu} U_{\gamma\nu} \langle \alpha^{KS} \beta^{KS} | b^{KS} c^{KS} \rangle = \\ &= - \sum_{bc}^{occ} \delta_{bc} \langle \alpha^{KS} \beta^{KS} | b^{KS} c^{KS} \rangle = \\ &= - \sum_b^{occ} \langle \alpha^{KS} \beta^{KS} | b^{KS} c^{KS} \rangle. \end{aligned} \quad (44)$$

Другими словами, матричные элементы нелокального обменного оператора $\hat{\nu}_x^{NL}$ не зависят от того, на каком из одночастичных базисов, $\{\phi_{\alpha}^{(HF)}\}$ или $\{\psi_{\beta}^{(KS)}\}$, был определен оператор.

Матрица хартри-фоковского гамильтониана (10) на множестве собственных функций $\{\phi_{\alpha}^{(HF)}\}$ является диагональной:

$$\begin{aligned} (\phi_a^{(HF)}, \phi_s^{(HF)}) \hat{\mathbf{H}}^{(HF)} \begin{pmatrix} \phi_a^{(HF)} \\ \phi_s^{(HF)} \end{pmatrix} &= \\ &= \begin{pmatrix} \hat{1}\varepsilon_a^{(HF)} & 0 \\ 0 & \hat{1}\varepsilon_s^{(HF)} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (45)$$

С другой стороны, в предположении того, что локальный обменный потенциал $\nu_x(\mathbf{r})$ для любой пары занятого a и виртуального s состояний удовлетворяет условию (29) $\Delta V_{as} = \langle a | \Delta\hat{V} | s \rangle = 0$, тот же гамильтониан (10) на базисе $\{\psi_{\beta}^{(KS)}\}$ может быть представлен в матричном виде как

$$\begin{aligned} (\psi_a^{(KS)}, \psi_s^{(KS)}) \hat{\mathbf{H}}^{(HF)} \begin{pmatrix} \psi_a^{(KS)} \\ \psi_s^{(KS)} \end{pmatrix} &= \\ &= \begin{pmatrix} \varepsilon_a^{(KS)} + \Delta V_{ab} & 0 \\ 0 & \varepsilon_s^{(KS)} + \Delta V_{st} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (46)$$

где матричные элементы, соответствующие переходам между занятыми и виртуальными состояниями, равны нулю.

С учетом формул (37) и (45) выражение (46) может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \varepsilon_a^{(KS)} + \Delta V_{ab} & 0 \\ 0 & \varepsilon_s^{(KS)} + \Delta V_{st} \end{pmatrix} &= \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{ab} & \mathbf{U}_{at} \\ \mathbf{U}_{sb} & \mathbf{U}_{st} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_a^{(HF)} & 0 \\ 0 & \varepsilon_s^{(HF)} \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{ab} & \mathbf{U}_{at} \\ \mathbf{U}_{sb} & \mathbf{U}_{st} \end{pmatrix}^T, \end{aligned} \quad (47)$$

т.е. столбцы матрицы преобразования \mathbf{U} являются собственными векторами матрицы $\langle \psi_{\alpha}^{(KS)} | \hat{\mathbf{H}}^{(HF)} | \psi_{\beta}^{(KS)} \rangle$. При этом из выражений (29) и (41) также следует, что матричные элементы подматриц \mathbf{U}_{as} и \mathbf{U}_{sb} равны нулю, и соотношение (38) принимает вид

$$\begin{pmatrix} \psi_a^{(KS)} \\ \psi_s^{(KS)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{ab} & 0 \\ 0 & \mathbf{U}_{st} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_b^{(HF)} \\ \phi_t^{(HF)} \end{pmatrix}, \quad (48)$$

а условия нормировки (41), соответственно,

$$\begin{aligned} \sum_i^{occ} U_{ai}U_{bi} &= \delta_{ab}, \\ \sum_\nu^{unocc} U_{s\nu}U_{t\nu} &= \delta_{st}, \end{aligned} \quad (49)$$

что естественным образом согласуется с условием (9). В результате формула (47) принимает окончательный вид:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \varepsilon_a^{(KS)} + \Delta V_{ab} & 0 \\ 0 & \varepsilon_s^{(KS)} + \Delta V_{st} \end{pmatrix} &= \\ = \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{ab} & 0 \\ 0 & \mathbf{U}_{st} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_a^{(HF)} & 0 \\ 0 & \varepsilon_s^{(HF)} \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{ab} & 0 \\ 0 & \mathbf{U}_{st} \end{pmatrix}^T. \end{aligned} \quad (50)$$

В приближении TDHF (RPAE) [65] основное уравнение линейного отклика записывается в стандартном виде

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \varepsilon^{(HF)} + \mathbf{A}^{(HF)} & \mathbf{B}^{(HF)} \\ \mathbf{B}^{(HF)} & \varepsilon^{(HF)} + \mathbf{A}^{(HF)} \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} (\mathbf{X}^{(HF)})^{(n)} \\ (\mathbf{Y}^{(HF)})^{(n)} \end{pmatrix} &= \\ = \Omega_n^{(HF)} \begin{pmatrix} (\mathbf{X}^{(HF)})^{(n)} \\ -(\mathbf{Y}^{(HF)})^{(n)} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (51)$$

где $\varepsilon_{as} = \varepsilon_s - \varepsilon_a$, а матричные элементы компонент \mathbf{A} и \mathbf{B} определены в соответствии с соотношениями (34). Индекс «(HF)» у составляющих матричного уравнения означает, что все входящие матричные элементы получены с использованием $\{\phi^{(HF)}(\mathbf{r})\}$ одночастичного базиса, а компоненты n -го собственного вектора $\mathbf{X}^{(n)}$ и $\mathbf{Y}^{(n)}$, удовлетворяющие условию нормировки

$$\sum_{as} \left(X_{as}^{(n)} \right)^2 - \left(Y_{as}^{(n)} \right)^2 = 1 \quad (52)$$

аналогично формуле (15) определяют плотность возбуждений с частотой Ω_n

$$\begin{aligned} \vartheta(\mathbf{r}, \Omega_n) &= \\ = q_{occ} \sum_{as} \left(X_{as}^{(n)} + Y_{as}^{(n)} \right) \phi_a^{(HF)}(\mathbf{r}) \phi_s^{(HF)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (53)$$

Введя матрицу унитарного преобразования \mathbf{W}

$$W_{as,bt} = U_{ab}U_{st}, \quad (54)$$

матричные элементы которой, согласно (50), удовлетворяют соотношению

$$\mathbf{W} \left(\varepsilon^{(HF)} \right) \mathbf{W}^T = \left(\varepsilon^{(KS)} + \Delta \right), \quad (55)$$

т. е., иначе говоря, ее строки являются собственными векторами матрицы $\delta_{ab}\delta_{st}\varepsilon_{as}^{(KS)} + \delta_{ab}V_{st} - \delta_{st}V_{ab}$, можно преобразовать TDHF-матрицу, входящую в уравнение (51):

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \mathbf{W} & 0 \\ 0 & \mathbf{W} \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} \varepsilon^{(HF)} + \mathbf{A}^{(HF)} & \mathbf{B}^{(HF)} \\ \mathbf{B}^{(HF)} & \varepsilon^{(HF)} + \mathbf{A}^{(HF)} \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} \mathbf{W}^T & 0 \\ 0 & \mathbf{W}^T \end{pmatrix} &= \\ = \begin{pmatrix} \varepsilon^{(KS)} + \Delta + \mathbf{A}^{(KS)} & \mathbf{B}^{(KS)} \\ \mathbf{B}^{(KS)} & \varepsilon^{(KS)} + \Delta + \mathbf{A}^{(KS)} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (56)$$

где индекс «(KS)» у входящих в уравнение матриц означает, что их матричные элементы, соответственно, получены на основе одночастичного базиса $\{\psi^{(KS)}(\mathbf{r})\}$. При этом преобразованная матрица как результат унитарного преобразования имеет тот же набор собственных чисел, что и исходная матрица,

$$\Omega_n^{(KS)} = \Omega_n^{(HF)}, \quad n = 1 - N_{occ}, N_{unocc},$$

где $\Omega_n^{(KS)}$ определяются как собственные числа уравнения

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \varepsilon^{(KS)} + \Delta + \mathbf{A}^{(KS)} & \mathbf{B}^{(KS)} \\ \mathbf{B}^{(KS)} & \varepsilon^{(KS)} + \Delta + \mathbf{A}^{(KS)} \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} (\mathbf{X}^{(KS)})^{(n)} \\ (\mathbf{Y}^{(KS)})^{(n)} \end{pmatrix} &= \\ = \Omega_n^{(KS)} \begin{pmatrix} (\mathbf{X}^{(KS)})^{(n)} \\ -(\mathbf{Y}^{(KS)})^{(n)} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (57)$$

собственные векторы которого связаны с собственными векторами исходного уравнения (51) соотношением

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(HF)} \\ \mathbf{Y}^{(HF)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{W}^T & 0 \\ 0 & \mathbf{W}^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(KS)} \\ \mathbf{Y}^{(KS)} \end{pmatrix}. \quad (58)$$

Уравнение (57) можно также переписать в форме системы линейных матричных уравнений

$$\begin{aligned} (\varepsilon^{(KS)} + \Delta + \mathbf{A}^{(KS)}) \mathbf{X}^{(KS)} + \mathbf{B}^{(KS)} \mathbf{Y}^{(KS)} &= \\ &= \Omega \mathbf{X}^{(KS)}, \\ \mathbf{B}^{(KS)} \mathbf{X}^{(KS)} + (\varepsilon + \Delta + \mathbf{A}^{(KS)}) \mathbf{Y}^{(KS)} &= \\ &= -\Omega \mathbf{X}^{(KS)}, \end{aligned} \quad (59)$$

которая, в свою очередь, может быть преобразована к виду

$$\begin{aligned} (\varepsilon^{(KS)} + \Delta + \mathbf{A}^{(KS)} + \mathbf{B}^{(KS)}) \mathbf{Z} &= \\ &= \Omega^2 (\varepsilon^{(KS)} + \mathbf{Q})^{-1} \mathbf{Z}, \end{aligned} \quad (60)$$

где использованы обозначения

$$\begin{aligned} \mathbf{Z} &= \mathbf{X}^{(KS)} + \mathbf{Y}^{(KS)}, \\ \mathbf{Q} &= \Delta + \mathbf{A}^{(KS)} - \mathbf{B}^{(KS)}. \end{aligned} \quad (61)$$

Будем предполагать, что матричные элементы матрицы \mathbf{Q} удовлетворяют соотношению

$$\mathbf{Q} = \Delta + \mathbf{A} - \mathbf{B} \ll \varepsilon, \quad (62)$$

где для простоты индексы опущены, и в дальнейшем для всех матричных элементов подразумевается $\mathbf{A} \equiv \mathbf{A}^{(KS)}$, $\mathbf{B} \equiv \mathbf{B}^{(KS)}$, $\varepsilon \equiv \varepsilon^{(KS)}$. Полагая \mathbf{Q} малым возмущением, что, как показали расчеты, выполняется практически всегда, обратную матрицу в правой части уравнения (60) можно разложить в ряд и ограничиться первым членом разложения

$$(\varepsilon + \mathbf{Q})^{-1} \approx \varepsilon^{-1} - \varepsilon^{-1} \mathbf{Q} \varepsilon^{-1}. \quad (63)$$

После подстановки (62) в (61) и с учетом (63) уравнение (60) может быть приведено к виду, аналогичному (32):

$$\varepsilon^{1/2} (\varepsilon + \mathbf{K}(\Omega_n)) \varepsilon^{1/2} \mathbf{Z}^{(n)} = \Omega_n^2 \mathbf{Z}^{(n)}, \quad (64)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{K}(\omega) &= (\hat{1} + \varepsilon^{-1} \omega^2 \varepsilon^{-1}) [\Delta + \mathbf{A}] + \\ &+ (\hat{1} - \varepsilon^{-1} \omega^2 \varepsilon^{-1}) \mathbf{B}. \end{aligned} \quad (65)$$

Решение уравнения (60) может быть найдено без непосредственного привлечения разложения (63), основанного на предположении малости возмущения \mathbf{Q} (62), а с помощью метода итераций. На первом шаге находится нулевое приближение как решение исходного уравнения (60) при условии $\mathbf{Q} = 0$,

так называемое адиабатическое приближение, при котором ядро уравнения TDEXX полагается статическим:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{1/2} (\varepsilon + \mathbf{K}(0)) \varepsilon^{1/2} \mathbf{Z}_{(0)} &= \\ &= \varepsilon^{1/2} (\varepsilon + \Delta + \mathbf{A} + \mathbf{B}) \varepsilon^{1/2} \mathbf{Z}_{(0)} = \Omega_{(0)}^2 \mathbf{Z}_{(0)}. \end{aligned} \quad (66)$$

Результатом следующего шага итерации является «полуадиабатическое» решение

$$\varepsilon^{1/2} (\varepsilon + \mathbf{K}(\Omega_{(0)})) \varepsilon^{1/2} \mathbf{Z}_{(1)} = \Omega_{(1)}^2 \mathbf{Z}_{(1)}, \quad (67)$$

которое, как показали расчеты, в большинстве случаев обеспечивает даже лучшее согласие с результатами расчета TDHF (51), чем полностью согласованное по частоте решение «неадиабатического» уравнения (64), что объясняется, в частности, переоценкой возмущения, учитываемого как поправка первого порядка (63).

В заключение следует отметить, что уравнение (64) может быть записано в виде, аналогичном (51), (57), т. е. в виде уравнения относительно собственных амплитуд \mathbf{X} и \mathbf{Y} , удовлетворяющих условию нормировки (52):

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \varepsilon + \frac{1}{2} \mathbf{K}(\Omega_n) & \frac{1}{2} \mathbf{K}(\Omega_n) \\ \frac{1}{2} \mathbf{K}(\Omega_n) & \varepsilon + \frac{1}{2} \mathbf{K}(\Omega_n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(n)} \\ -\mathbf{Y}^{(n)} \end{pmatrix} &= \\ &= \Omega_n \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(n)} \\ -\mathbf{Y}^{(n)} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (68)$$

При этом матричные элементы собственных векторов уравнений (64) и (68) связаны соотношениями

$$\begin{aligned} X_{as}^{(n)} &= \frac{\varepsilon_{as}^{1/2}}{\Omega_n^{1/2}} \left(1 + \frac{\Omega_n}{\varepsilon_{as}} \right) Z_{as}^{(n)}, \\ Y_{as}^{(n)} &= \frac{\varepsilon_{as}^{1/2}}{\Omega_n^{1/2}} \left(1 - \frac{\Omega_n}{\varepsilon_{as}} \right) Z_{as}^{(n)}. \end{aligned} \quad (69)$$

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сначала рассмотрим асимптотическую зависимость частоты СТ-перехода с занятого (донорного) состояния a в незанятое (акцепторное) состояние s в приближении двухуровневой модели, т. е. пренебрегая взаимодействием с другими возбуждениями в системе. С ростом расстояния R между донором и акцептором интеграл перекрытия между их орбиталями стремится к нулю и частота перехода, как следует из уравнения (32), удовлетворяет соотношению

$$\Omega_{CT}^2 = \varepsilon_{as}^2 + \left(\varepsilon_{as} + \frac{\omega^2}{\varepsilon_{as}} \right) [\Delta_{as} - \langle as|as \rangle], \quad (70)$$

где

$$\Delta_{as} = \langle \psi_s^{(KS)} | \hat{\nu}_x^{NL} - \hat{\nu}_x | \psi_s^{(KS)} \rangle - \langle \psi_a^{(KS)} | \hat{\nu}_x^{NL} - \hat{\nu}_x | \psi_a^{(KS)} \rangle \quad (71)$$

соответствует обменной поправке, обеспечивающей неразрывность производной полной энергии системы относительно числа частиц [1, 2, 66], а обменный матричный элемент при больших R может быть аппроксимирован как $\langle as|as \rangle \approx 1/R$. При этом в случае, если исходное состояние a соответствует высшей по энергии занятой молекулярной орбитали (НОМО), для которой, как следует из (35), выполняется условие [1, 40],

$$\langle \psi_{НОМО}^{(KS)} | \hat{\nu}_x^{NL} | \psi_{НОМО}^{(KS)} \rangle = \langle \psi_{НОМО}^{(KS)} | \hat{\nu}_x | \psi_{НОМО}^{(KS)} \rangle,$$

матричный элемент (71) оказывается равным

$$\Delta_{as} = \langle \psi_s^{(KS)} | \hat{\nu}_x^{NL} - \hat{\nu}_x | \psi_s^{(KS)} \rangle.$$

В зависимости от значения частоты ω имеет смысл сравнить три различных случая, соответствующих адиабатическому (66), полуадиабатическому (67) и полностью самосогласованному (неадиабатическому) (64) приближениям.

В первом случае ($\omega = 0$) при $R \rightarrow \infty$ с учетом (62) в первом порядке разложения по степеням $(\Delta_{as} - \langle as|as \rangle)/\varepsilon_{as}$ частота перехода равна

$$\Omega_{CT}^{(0)} = \varepsilon_{as} \sqrt{1 + \frac{\Delta_{as} - \langle as|as \rangle}{\varepsilon_{as}}} \approx \varepsilon_{as} + \frac{\Delta_{as}}{2} - \frac{1}{2R}. \quad (72)$$

В результате подстановки (72) в исходное уравнение (70) для второго случая ($\omega = \Omega_{CT}^{(0)}$) получаем

$$\Omega_{CT}^{(1)} = \varepsilon_{as} + \Delta_{as} - \langle as|as \rangle = \varepsilon_{as} + \Delta_{as} - 1/R. \quad (73)$$

И в третьем, полностью самосогласованном, случае ($\omega = \Omega_{CT}$), соответственно,

$$\Omega_{CT} = \varepsilon_{as} \sqrt{\frac{\varepsilon_{as} + \Delta_{as} - \langle as|as \rangle}{\varepsilon_{as} - \Delta_{as} + \langle as|as \rangle}} \approx \varepsilon_{as} + \Delta_{as} - \frac{1}{R}. \quad (74)$$

Таким образом, в двух последних случаях частота СТ-перехода обнаруживает качественно корректную зависимость $\Omega_{CT}(R)$ [28, 58] и содержит составляющую, в рамках использованного приближения равную разности потенциала ионизации системы IP и сродства к электрону A [28]. Следует отметить, что поскольку матричный элемент (71) переоценивает разрыв функциональной производной полной

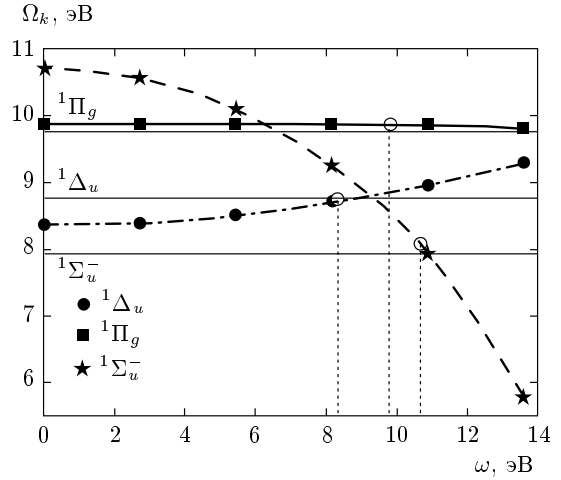


Рис. 1. Зависимости энергий трех возбужденных состояний молекулы N₂ от частоты ω . Пунктирными линиями показаны положения соответствующих адиабатических частот $\omega = \Omega^{(0)}$

энергии [40], величина $(\Delta_{as} - \langle as|as \rangle)/\varepsilon_{as}$ на практике оказывается не столь малой, чтобы разложение в ряд Тейлора в правой части (74) полностью сходилось в первом порядке, значение полностью неадиабатической частоты перехода несколько отличается от полуадиабатического случая (73) за счет слагаемых более высоких порядков. В то же время, как следует из (72), асимптотическая зависимость частоты $\Omega_{CT}^{(0)}(R)$ в адиабатическом приближении имеет качественно другой вид, порядка $-1/2R$, вместо ожидаемого, порядка $-1/R$, что наглядно демонстрирует важную роль частотно-зависимой обменной составляющей ядра при расчете молекулярных спектров в приближении TDEXX.

Важно обратить внимание на то, что предложенный в данной работе подход к расчету спектров возбужденных состояний справедлив не только для случая возбужденных СТ-состояний. На рис. 1 представлены зависимости от частоты ω как свободного параметра энергий трех низших возбужденных состояний молекулы азота, $1\Delta_u$, $1\Sigma_u^-$ и $1\Pi_g$, полученные в рамках TDEXX в полуадиабатическом приближении (73) с использованием базиса aug-cc-pVQZ [67, 68]. На том же графике для сравнения показаны значения соответствующих TDHF-частот. Как видно на рисунке, полученные значения $\Omega_k^{(1)}$ хорошо согласуются с результатами TDHF-расчета, показанными тонкими сплошными линиями, для всех трех переходов. Следует также отметить, что в рамках обсуждаемого теоретического подхода к описанию возбужденных состояний

Таблица 2. Частоты переходов (эВ) для трех возбужденных состояний молекулы N_2

| | $^1\Delta_u$ | $^1\Sigma_u^-$ | $^1\Pi_g$ |
|----------------------------------|--------------|----------------|-----------|
| TDHF | 8.76 | 7.94 | 9.76 |
| TDEXX($\omega = 0$) | 8.39 | 10.72 | 9.87 |
| TDEXX($\omega = \Omega^{(0)}$) | 8.74 | 8.01 | 9.87 |
| TDEXX($\omega = \Omega$) | 8.77 | 8.95 | 9.87 |
| EOM-CCSD | 10.54 | 10.09 | 9.27 |
| Эксперимент | 10.27 | 9.92 | 9.31 |

многоэлектронных систем, сочетающего в себе учет нелокального обменного взаимодействия и частотной зависимости TDDFT-ядра, не ставилась задача достижения полного согласия расчетных частот фотопоглощения с данными эксперимента, так как, в частности, не учитывались межэлектронные корреляции, оказывающие влияние на оптические свойства системы [7, 10, 11]. В табл. 2 для сравнения приведены результаты выполненных расчетов, а также данные, полученные в результате многоконфигурационных EOM-CCSD-расчетов [55, 69, 70], учитывающих как одночастичные, так и двухчастичные возбуждения в системе и соответствующие экспериментальные значения [55, 69] для частот переходов (в электронвольтах) для трех возбужденных состояний молекулы N_2 при межатомном расстоянии $R_{N-N} = 2.068$ ат. ед.

Как следует из табл. 2, значения энергий синглетных возбужденных состояний, полученные при расчетах с использованием TDEXX, хорошо согласуются с результатами TDHF. В то же время относительный сдвиг частоты, обусловленный учетом многочастичных корреляций в рамках EOM-CCSD, оказывается весьма значительным, что, в частности, объясняет заметное различие экспериментальных данных и результатов проведенных вычислений, учитывающих только лишь обменное взаимодействие и пренебрегающих многочастичными корреляционными эффектами.

Были также проведены расчеты СТ-возбуждений для трех систем, He_2 , $HeBe$ и C_2H_4 , как с использованием предложенного TDEXX-метода, так и в рамках стандартного TDDFT-подхода на основе локального PBE-функционала [60] и в приближении TDHF. Вычисления осуществлялись при помощи программного пакета Turbomole [71]. Для оценки

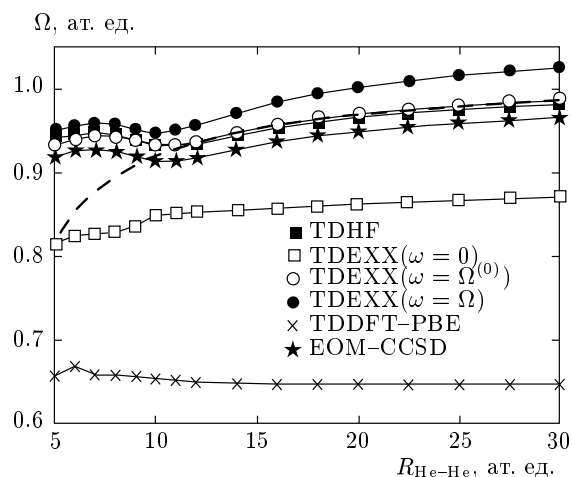


Рис. 2. Зависимости частоты СТ-перехода от расстояния между атомами в молекуле He_2 . Штриховой кривой показана асимптотика $\Omega(R) = IP - A - 1/R$

возможного вклада межэлектронных корреляций, не учитываемых в обменном взаимодействии, полученные результаты сравнивались с данными расчетов EOM CCSD [72], выполненных с помощью программного комплекса Molpro [73]. Были исследованы зависимости частот СТ-переходов от расстояния R между фрагментами донора и акцептора. Расчеты электронной конфигурации основного состояния с локальным обменным OEP-EXX-потенциалом (3) проводились по схеме, описанной в работе [51].

В двухатомной молекуле He_2 в силу ее симметрии нет выраженного СТ-перехода. Однако, как было показано в работах [14, 15], проблема возбужденных СТ-состояний имеет более общий характер, чем электронные переходы между разделенными фрагментами многоатомных молекул. В системе He_2 в качестве возбужденных состояний, обладающих свойствами СТ-переходов, могут рассматриваться дважды вырожденные по энергии линейные комбинации возбуждений из $1s$ -оболочки первого (второго) атома He в $2s$ -состояние второго (первого) атома [28]. При этом частоты обоих переходов с ростом расстояния R между атомами асимптотически стремятся к ожидаемому значению [31, 32, 42, 57, 58]

$$\Omega(R) \approx IP - A - 1/R, \tag{75}$$

где IP и A — соответственно потенциал ионизации и сродство к электрону атома гелия. Таким образом, в данном случае формулы (72)–(74) остаются применимыми с учетом того, что величины

ε_{as} , Δ_{as} и $\langle as|as \rangle$ идентичны для обеих пар занятых и виртуальных орбиталей. На рис. 2 представлены результаты зависимости частоты рассматриваемого перехода Ω_{CT} от расстояния между атомами $R_{\text{He-He}}$, полученные на основе различных теоретических подходов. Как и следовало ожидать, TDDFT-расчет с использованием локального PBE-функционала дал значительно заниженные значения для энергии СТ-возбуждения по сравнению с вычислениями, в которых учитывалось нелокальное обменное взаимодействие. Значения Ω_{CT} , полученные на основе TDDFT-PBE, при больших значениях R стремятся к разности одночастичных энергий ε_{as} и, как видно на рис. 2, не обеспечивают ожидаемой асимптотической зависимости (75). Частота перехода, рассчитанная в рамках представляемого TDEXX-подхода в адиабатическом приближении (66), при увеличении межатомного расстояния обнаружила зависимость от R , близкую к (72), т. е., как и ожидалось, значения $\Omega^{(0)}$ также существенно отличаются от результатов TDHF-расчета, подтверждая сделанное ранее предположение, что для корректного описания подобных возбужденных состояний при помощи методов теории функционала плотности необходимо учитывать не только нелокальный характер межэлектронного взаимодействия, но и частотную зависимость обменной составляющей ядра TDDFT (TDEXX) уравнения. В свою очередь, значения $\Omega^{(1)}(R)$, полученные в полуадиабатическом приближении (67), оказались очень близкими к результатам TDHF, которые, в свою очередь, оказались практически идентичными соответствующим решениям точного уравнения (57) с правильной асимптотической зависимостью (75), показанной на рисунке штриховой кривой. Полностью самосогласованный расчет, выполненный в соответствии с формулой (64), привел к несколько завышенным по сравнению с TDHF значениям частоты перехода, что объясняется отличным от нуля вкладом более высоких порядков разложения (74), однако также обеспечил правильную радиальную зависимость $\Omega(R)$ для больших R . Дополнительный вклад межэлектронных корреляций более высоких порядков, которые не учитываются в рамках TDEXX- и TDHF-подходов, можно оценить из представленных на том же графике данных EOM-CCSD-расчета. Как видно на рисунке, учет корреляционного взаимодействия в системе He_2 приводит к некоторому уменьшению энергии возбуждения, но при этом сохраняет правильный асимптотический характер ее радиальной зависимости.

В системе HeVe электронному СТ-возбуждению

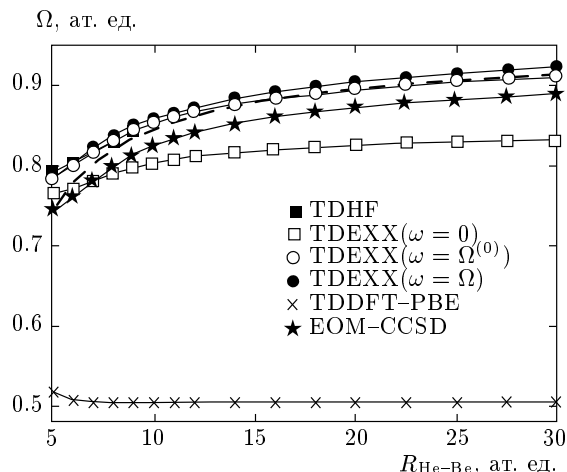


Рис. 3. Зависимости частоты СТ-перехода от расстояния между атомами в молекуле HeVe . Штриховой кривой показана асимптотика $\Omega(R) = \text{IP} - A - 1/R$

соответствует переход из начального $\text{He}(1s)$ в $\text{Ve}(2p_{x,y})$ -состояние. На рис. 3 представлены соответствующие зависимости $\Omega_{CT}(R)$, полученные с использованием тех же теоретических подходов, что и в предыдущем случае. Как и в ситуации с He_2 , использование локального функционала PBE значительно недооценивает частоту СТ-перехода, которая уже при сравнительно небольших значениях R достигает постоянного значения, равного разности соответствующих одночастичных энергий, и не зависит от межатомного расстояния при его дальнейшем увеличении. С другой стороны, результаты обоих неадиабатических расчетов, как $\Omega_{CT}^{(1)}(R)$ (67), так и $\Omega_{CT}(R)$ (64), оказываются близки к значениям, полученным в TDHF и путем точного решения уравнения (57). При этом, как и в случае He_2 , значения, полученные на основе полуадиабатического приближения, практически совпадают с данными TDHF, в то время, как неадиабатическая кривая (66) лежит существенно ниже и не обеспечивает нужной асимптотической зависимости, а многоконfigurационный расчет на основе EOM-CCSD подтвердил тот факт, что вклад межэлектронных корреляций более высоких порядков приводит к незначительному уменьшению частоты перехода. Следует отметить, что для системы HeVe расчетные кривые $\Omega_{CT}(R)$ приобретают зависимость, близкую к описываемому в рамках двухуровневой модели асимптотическому приближению (72)–(74) уже при существенно меньших значениях R , чем в случае He_2 , для которого ис-

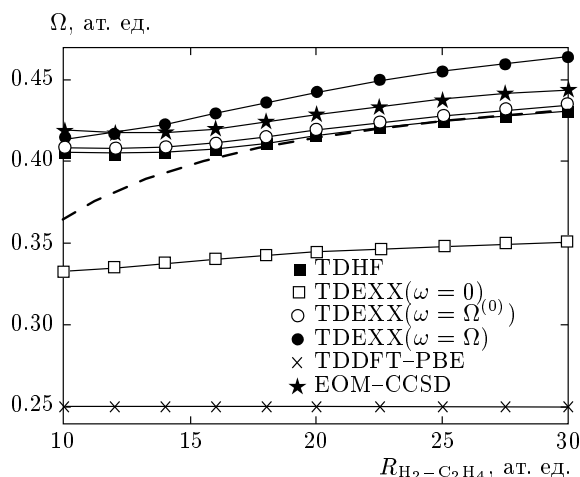


Рис. 4. Зависимости частоты СТ-перехода от расстояния между центрами масс фрагментов H_2 и C_2H_4 молекулы этилена. Штриховой кривой показана асимптотика $\Omega(R) = IP - A - 1/R$

следованное возбужденное состояние приобретало выраженные свойства СТ-перехода лишь начиная с $R \sim 12-15$ ат. ед., в то время как при меньших межатомных расстояниях оказывался существенным вклад в конечное состояние от других виртуальных одночастичных орбиталей.

В случае H_2C_4 была исследована зависимость частоты $\Omega_{CT}(R)$ для СТ-перехода между фрагментами димера $H_2 + C_2H_2$, соответствующего возбуждению из состояния НОМО π -орбитали ацетилена C_2H_2 в σ_u -состояние H_2 ЛУМО. На рис. 4 представлены графики $\Omega_{CT}(R)$, при построении которых учитывалось, что в результате взаимодействия с подсистемой H_2 снимается вырождение π -орбиталей ацетилена и состоянию НОМО соответствует та из орбиталей, которая ориентирована в плоскости молекулы [28]. На рисунке видно, что, как и в предыдущих случаях, наилучшее согласие с TDHF обеспечивается в полуadiaбатическом приближении TDEXX, однако, в отличие от случаев He_2 и $HeBe$, влияние многочастичных корреляций приводит к незначительному увеличению частоты СТ-перехода. При этом некоторое расхождение результатов TDEXX и TDHF обусловлено влиянием увеличившейся с ростом числа электронных состояний в системе погрешности выполнения условий (9) и (29) при определении ОЕР-ЕХХ потенциала (3).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен новый теоретический подход к расчету возбужденных состояний молекул, учитывающий нелокальность обменного взаимодействия в электронной системе и неadiaбатический характер ядра уравнения TDDFT в рамках формализма теории функционала плотности. Для обеспечения устойчивости решения задачи линейного отклика вместо традиционного уравнения для электронной плотности была предложена альтернативная форма уравнения относительно эффективного потенциала. Как показали расчеты, учет нелокального обменного взаимодействия между электронами в сочетании с использованием локального орбитально-зависимого эффективного обменного потенциала и частотно-зависимым ядром уравнения TDEXX обеспечивает хорошее согласие полученных результатов с данными TDHF (RPAE). Следует обратить внимание на то, что новый подход отличается от других методов теории линейного отклика тем, что основное уравнение TDEXX по своей структуре нелинейно. Однако при этом нелинейность уравнения, связанная с зависимостью его ядра от частоты, не приводит к появлению в результирующем спектре возбужденных состояний дополнительных мод, содержащих в себе двухчастичные возбуждения. Была аналитически исследована связь между подходами, основанными на методах теории многих тел и теории функционала плотности с орбитально-зависимым точным обменным потенциалом, в результате чего было показано, что собственные числа уравнений TDHF и TDEXX совпадают при условии правильного выбора частоты ядра уравнения TDEXX как параметра. Важная роль нелокального обмена проявилась при исследовании возбужденных состояний с переносом заряда, для которых волновые функции начального и конечного состояний системы практически не перекрываются. Новый подход продемонстрировал хорошее согласие с результатами расчетов TDHF и, в отличие от традиционных методов TDDFT, основанных на использовании локального обменного функционала, обеспечил правильную асимптотическую зависимость частоты перехода от расстояния между фрагментами молекулы. Таким образом, преимущество представленного метода состоит в возможности непосредственного учета нелокального межэлектронного взаимодействия, оставаясь при этом в рамках формализма функционала плотности, в сочетании с высокой численной эффективностью и сравнительной простотой реализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Deutsche Forschungsgemeinschaft. Автор благодарен администрации Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg за гостеприимство и хорошие условия работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Density Functional Methods in Physics*, ed. by R. M. Dreizler and J. da Providencia, Plenum Press, New York (1985), p. 265.
2. R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer, Heidelberg (1990), p. 302.
3. R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford (1989), p. 333.
4. W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, New York (2000), p. 306.
5. B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **98**, 5612 (1993).
6. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, ed. by J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das, Plenum Press, New York (1998), p. 412.
7. E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
8. M. E. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods*, ed. by D. P. Chong, World Scientific, Singapore (1995), Vol. I, p. 155.
9. A. Görling, *Phys. Rev. A* **55**, 2630 (1997).
10. *Time-Dependent Density Functional Theory, Lecture Notes in Physics*, Vol. 706, ed. by M. A. L. Marques, C. Ullrich, F. Nogueira et al., Springer, Heidelberg (2006), p. 628.
11. P. Eliot, F. Fuche, and K. Burke, *Excited States from Time-Dependent Density Functional Theory*, Vol. 26 of Reviews in Computational Chemistry, Wiley, New York (2009), p. 91.
12. M. Seidl, J. P. Perdew, and S. Kurth, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5070 (2000).
13. A. Dreuw, J. L. Weisman, and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **119**, 2943 (2003).
14. D. Tozer, *J. Chem. Phys.* **119**, 12697 (2003).
15. W. Hieringer and A. Görling, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 557 (2006).
16. W. Hieringer and A. Görling, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 234 (2006).
17. A. Dreuw and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 231 (2006).
18. M. J. G. Peach, P. Benfield, T. Helgaker et al., *J. Chem. Phys.* **128**, 044118 (2008).
19. S. Kümmel and L. Kronik, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 3 (2008).
20. A. Görling, *Int. J. Quantum Chem.* **69**, 265 (1998).
21. A. Görling, *Phys. Rev. A* **57**, 3433 (1998).
22. A. Görling, *Phys. Rev. A* **59**, 3359 (1999).
23. A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5459 (1999).
24. F. Della Sala and A. Görling, *J. Chem. Phys.* **118**, 10439 (2003).
25. I. Grabovsky, S. Hirata, S. Ivanov et al., *J. Chem. Phys.* **116**, 4415 (2002).
26. E. Engel and R. M. Dreizler, *J. Comp. Chem.* **20**, 23 (1999).
27. S. Ivanov, S. Hirata, and R. J. Barnett, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5455 (1999).
28. A. Heßelmann, A. Ipatov, and A. Görling, *Phys. Rev. A* **80**, 012507 (2009).
29. M. Casida, F. Gutierrez, J. Guan et al., *J. Chem. Phys.* **113**, 044118 (2000).
30. Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 (2004).
31. O. Gritzenko and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **121**, 655 (2004).
32. N. T. Maitra, *J. Chem. Phys.* **122**, 234104 (2005).
33. J. Neugebauer, O. Gritsenko, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **124**, 214102 (2006).
34. Q. Wu and T. Van Voorhis, *J. Chem. Teor. Comp.* **2**, 765 (2006).
35. M. J. G. Peach, T. Helgaker, P. Salek et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 558 (2006).
36. Y. Zhao and D. Z. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13126 (2006).
37. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
38. R. T. Sharp and G. K. Horton, *Phys. Rev.* **90**(2), 317 (1953).

39. J. D. Talman and W. F. Shadvick, *Phys. Rev. A* **14**(1), 36 (1976).
40. A. Görling and M. Levy, *Phys. Rev. A* **50**, 36 (1994).
41. A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5459 (1999).
42. V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **124**, 141103 (2006).
43. Y. H. Kim and A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 096402 (2002).
44. F. Della Sala and A. Görling, *J. Chem. Phys.* **115**, 5718 (2001).
45. F. Della Sala and A. Görling, *J. Chem. Phys.* **116**, 5374 (2002).
46. M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida et al., *J. Chem. Phys.* **108**, 4439 (1998).
47. J. B. Krieger, Y. Li, and G. I. Iafrate, *Phys. Rev. A* **46**, 5453 (1992).
48. E. J. Baerends and O. V. Gritsenko, *Phys. Rev. A* **64**, 042506 (2001).
49. S. Hammel, M. E. Casida, and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **116**, 8276 (2002).
50. S. Hirata, S. Ivanov, I. Grabovski et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 1635 (2001).
51. A. Heßelmann, A. Götz, F. Della Salla et al., *J. Chem. Phys.* **127**, 054102 (2007).
52. Q. Wu and W. Yang, *J. Theor. Comp. Chem.* **2**, 627 (2003).
53. S. Kümmel and J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 043004 (2003).
54. C. Kollmar and M. Filatov, *J. Chem. Phys.* **128**, 064101 (2008).
55. S. Hirata, S. Ivanov, I. Grabovski et al., *J. Chem. Phys.* **116**, 6468 (2002).
56. Y. Shigeta, K. Hirao, and S. Hirata, *Phys. Rev. A* **73**, 010502 (2006).
57. N. T. Maitra and D. G. Tempel, *J. Chem. Phys.* **125**, 184111 (2006).
58. A. Dreuw and M. Head-Gordon, *J. Chem. Rev.* **105**, 4009 (2005).
59. T. Gimon, A. Ipatov, A. Heßelmann et al., *J. Chem. Theor. Comp.* **5**, 781 (2009).
60. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerdorf, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
61. A. Görling, H. H. Heinze, S. P. Ruzankin et al., *J. Chem. Phys.* **110**, 2785 (1999).
62. F. Fuche, *J. Chem. Phys.* **114**, 5982 (2001).
63. Y. H. Kim and A. Görling, *Phys. Rev. B* **66**, 035144 (2002).
64. A. Görling, in *Time Dependent Density Functional Theory, Lecture Notes in Physics*, Vol. 706, ed. by M. A. L. Marques, C. Ullrich, F. Nogueira et al., Springer, Heidelberg (2006), p. 628.
65. A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill College (1971), p. 617.
66. J. Perdew, R. G. Parr, M. Levy et al., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
67. J. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
68. R. Kendall, J. T. H. Dunning, and R. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6769 (1992).
69. S. B. Shlomo and U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **92**, 3680 (1990).
70. J. Oddershede, N. E. Grüner, and G. H. F. Diercksen, *Chem. Phys.* **97**, 303 (1985).
71. R. Alrichs, M. Bär, M. Häser et al., *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165 (1989).
72. T. Korona and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **118**, 3006 (2003).
73. H.-J. Werner and P. J. Knowles, Molpro.2008.2, <http://www.molpro.net>.